KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

PERVAPORASYON KATALİTİK MEMBRAN REAKTÖRDE YAKIT BİYOKATKILARININ ÜRETİMİ

DERYA ÜNLÜ

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

PERVAPORASYON KATALİTİK MEMBRAN REAKTÖRDE YAKIT BİYOKATKILARININ ÜRETİMİ

DERYA ÜNLÜ

Prof. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU Danışman,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Prof. Dr. Sevil VELİ Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Doç. Dr. Nezahat BOZ Jüri Üyesi,	Gazi Üniversitesi	.....
Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ Jüri Üyesi,	Yalova Üniversitesi	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 13.10.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Petrol türevli yakıtların kaçınılmaz tükenişi, son yıllarda biyoyakıtlara ve yakıt biyokatkı maddelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Bu biyoyakıtların ve yakıt biyokatkı maddelerinin yenilikçi, çevre dostu prosesler ile üretimi de oldukça önemlidir. Bu doğrultuda reaksiyon ve ayırmanın eş zamanlı gerçekleştirildiği membran reaktörler, çevre dostu ve ekonomik prosesler olarak ön plana çıkmaktadırlar. Ulusal ve uluslar arası literatürde rastlanmayan ve ilk kez bu doktora tez çalışmasında pervaporasyon katalitik membran reaktörde üretilen yakıt biyokatkı maddeleri etil levulinat ve triasetin sentezi çalışmalarımda destek ve yardımlarını esirgemeden bilgi ve tecrübeleriyle her konuda beni yönlendiren, bana her zaman vakit ayıran ve benim birçok konuda gelişmeme yardımcı olan, huzurlu çalışma ortamı ve imkanlar sağlayan değerli Tez Danışmanı Hocam Sayın Prof. Dr. Nilüfer Durmaz Hilmioğlu'na içtenlikle teşekkür ederim.

Bilgi ve tavsiyeleri ile bu çalışmaya çok büyük katkı sağlayan Doç. Dr. Oğuzhan İlgen ve Prof. Dr. Sevil Veli'ye,

Çalışmalarım boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, aynı laboratuarı, ofisi paylaştığım çok sevgili çalışma arkadaşım Arş. Gör. Dr. Filiz Uğur Nigiz'e,

Becerisi, sevecenliği, çalışkanlığı ile membran grubu ekibimize katılan bir öğrenciden ziyade kız kardeşim olan, desteğini her zaman hissettiğim çok sevgili Aynur Hacıoğlu'na,

Zor zamanlarım dediğim her durumda bana huzurlu hissettiren, yeri geldiğinde çalışma ortamımda bana eşlik eden ve her zaman yanımda olmalarını istediğim çok değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Emel Engintepe ve Arş. Gör. Gülşen Kurt'a,

Biyodizel analizlerinde yardımlarını esirgemeyen çok sevgili çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Emine Emel Çakırca ve Arş. Gör. Melike İmge Şenoymak Tarakçı'ya,

Deneysel çalışmalarım sırasında gerekli madde ve cihaz kullanımında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli bölüm hocalarıma ve sevgili araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Hayatıma Kocaeli Üniversitesi ile giren, laboratuvara her geldiğinde beni deney yaparken bulan ve bitmedi mi artık bu deneyler diye ne kadar çok çalıştığımı her seferinde vurgulayan, beni anlayan, yanımda olan, çok sevdiğim, pek sevgili Bilgisayar Mühendisi arkadaşım Arş. Gör. Fidan Kaya Gülağız'a,

Bitmek bilmeyen sorularıma sıkılmadan, sabırla yanıt veren, desteklerini her zaman hissettiğim sevgili Elektrik Mühendisi arkadaşlarım Arş. Gör. Alkım Çapar ve Dr. İbrahim Gürsu Tekdemir'e,

Tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 2014/076),

Tez çalışmamı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (Proje No: 114M147),

Hayatım boyunca bana her zaman sabır gösteren, bugünlere gelmem için ellerinden gelenin en iyisini yapmaya çalışan, beni istediğim her şeyi başarabileceğime inandıran ve zorlukları aşmamda her zaman yardımcı olan, benden maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, haklarını teşekkürle asla ödeyemeyeceğim çok sevgili ailem, annem Fatma Ünlü, babam İsmail Ünlü ve biricik kardeşim Onur Ünlü'ye,

Sonsuz teşekkürler...

Eylül-2017 Derya ÜNLÜ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ xii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xv
GİRİŞ 1
1. ETİL LEVULİNAT SENTEZİ 5
2. TRİASETİN SENTEZİ 9
3. REAKTİF MEMBRAN AYIRMA SİSTEMLERİ 14
3.1. Membran Reaktörler 15
3.1.1. Membran reaktör konfigürasyonları 16
3.2. Pervaporasyon 17
3.3. Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör 25
3.4. Katalitik Membran 29
4. MALZEME VE YÖNTEM 33
4.1. Malzeme 33
4.1.1. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar 33
4.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar 38
4.2. Yöntem 40
4.2.1. Pervaporasyon ile ayırma için saf membranların hazırlanması 40
4.2.1.1. Hidroksietil selüloz membranın hazırlanması 40
4.2.1.2. Kitosan membranın hazırlanması 40
4.2.1.3. Polivinil alkol membranın hazırlanması 41
4.2.2. Sorpsiyon deneyleri 42
4.2.3. Pervaporasyon ile ayırma 42
4.2.4. Katalizörlerin hazırlanması 43
4.2.4.1.Zirkonyum oksit (ZrO_2) destekli tungstosilisik asit katalizörünün hazırlanması 43
4.2.4.2. Sülfatlanmış zirkonyum (SO_4^{-2}/ZrO_2) katalizörünün hazırlanması 44
4.2.5. Katalizör karakterizasyonu 44
4.2.6. Katalitik membran hazırlama 44
4.2.6.1. Katalitik kompozit membran hazırlama 44
4.2.6.2. Homojen katalizörlü fonksiyonel katalitik membran hazırlama 45
4.2.6.3. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik kompozit membran hazırlama 46
4.2.7. Membran karakterizasyonu 47
4.2.8. Kesikli reaktör deneyleri 47
4.2.9. PVCMR'de esterleşme reaksiyonları 49
4.2.10. Biyodizel üretimi 49

4.2.11. Etil levulinatın ve biyodizele katkı maddesi olarak eklendiğinde yakıt karakterizasyonu 50
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 51
5.1. TSA Yüklü Katalitik Kompozit HEC Membran ile Etil Levulinat Sentezi 51
5.1.1. Membran karakterizasyonu 51
5.1.2. HEC membranın sorpsiyon davranışı 54
5.1.3. Saf HEC membranın ayırma performansı 55
5.1.4. Kesikli reaktör ve PVCMR'de etil levulinat sentezi 58
5.1.4.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi 59
5.1.4.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 59
5.1.4.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 63
5.1.4.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 67
5.1.4.5. TSA yüklü katalitik kompozit HEC membranın tekrar kullanılabilirliği 71
5.2. TSA/ZrO_2 Yüklü Katalitik Kompozit HEC Membran ile Etil Levulinat Sentezi 73
5.2.1. Membran karakterizasyonu 73
5.2.2. Kesikli reaktör ve PVCMR'de etil levulinat sentezi 75
5.2.2.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi 75
5.2.2.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 76
5.2.2.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansınaetkisi 80
5.2.2.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 84
5.2.2.5. TSA/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membranın tekrar kullanılabilirliği 88
5.3. SO_4^{-2}/ZrO_2 Yüklü Katalitik Kompozit HEC Membran ile Etil Levulinat Sentezi 89
5.3.1. Membran karakterizasyonu 89
5.3.2. Kesikli reaktör ve PVCMR'de etil levulinat sentezi 92
5.3.2.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi 92
5.3.2.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 93
5.3.2.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 98
5.3.2.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 101
5.3.2.5. SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membranın tekrar kullanılabilirliği 105
5.4. Kesikli Reaktörde Kinetik Model Çalışması 106
5.4.1. Kesikli reaktörde en iyi performansı sergileyen katalitik membranın belirlenmesi 106
5.4.2. SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membran ile kesikli reaktörde kinetik model çalışması 109
5.5. Kitosan/Sülfosüksinik Asit Fonksiyonel Katalitik Membran ile Etil Levulinat Sentezi 112

5.5.1. Membran karakterizasyonu 112
5.5.2. Kitosan/SSA fonksiyonel membranın sorpsiyon davranışı 115
5.5.3. Kitosan/SSA fonksiyonel membranın ayırma performansı 115
5.5.3.1. Besleme konsantrasyonunun membranın ayırma performansına etkisi 115
5.5.3.2. Operasyon sıcaklığının membranın ayırma performansına etkisi 117
5.5.3.3. SSA miktarının membranın ayırma performansına etkisi 118
5.5.4. Kesikli reaktör ve PVCMR'de etil levulinat sentezi 119
5.5.4.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi 119
5.5.4.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 120
5.5.4.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 123
5.5.4.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 127
5.5.4.5. SSA yüklü katalitik kitosan membranın tekrar kullanılabilirliği 131
5.5.4.6 SSA yüklü katalitik kitosan membran ile PVCMR'de kinetik model çalışması 132
5.6. Etil Levulinat Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması 138
5.7. Biyodizel Sentezi 139
5.8. Etil Levulinatın Yakıt Analizi Sonuçları 140
5.9. Fosfomolibdik Asit Yüklü Katalitik Kompozit PVA Membran ile Gliserol ile Asetik Asitin Esterleşme Reaksiyonu 145
5.9.1. Membran karakterizasyonu 145
5.9.2. PVA membranın sorpsiyon davranışı 148
5.9.3. Kesikli reaktör ve PVCMR'de gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu 148
5.9.3.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi 149
5.9.3.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 150
5.9.3.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 154
5.9.3.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 157
5.9.3.5. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın tekrar kullanılabilirliği 160
5.9.3.6. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran ile kesikli reaktörde kinetik model çalışması 161
5.9.3.7. Literatür ile Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması 165
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 168
KAYNAKLAR 172
EKLER 183
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 188
ÖZGEÇMİŞ 190

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Etil levulinat sentez reaksiyonu 5
Şekil 1.2. Etil levulinatın üretim şeması 6
Şekil 2.1. Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu 11
Şekil 3.1. Membran reaktördeki membran konfigürasyonları 16
Şekil 3.2. Pervaporasyon temelli hibrit sistemler ve uygulamaları..... 19
Şekil 3.3. Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi..... 19
Şekil 3.4. Vakumlu pervaporasyon (a), taşıyıcı gazlı pervaporasyon (b) termopervaporasyon (c) 22
Şekil 3.5. Eş zamanlı esterleşme ve su ayırma prosesinin şematik gösterimi (a) pervaporasyon membran reaktör (PVMR) (b) pervaporasyon katalitik membran reaktör (PVCMR)..... 26
Şekil 3.6. Katalitik membranda reaksiyon mekanizması..... 32
Şekil 4.1. Membran çözeltisi hazırlama düzeneği 33
Şekil 4.2. Kesikli reaktör düzeneği 34
Şekil 4.3. Pervaporasyon/ Pervaporasyon katalitik membran reaktör ünitesi..... 35
Şekil 4.4. Otomatik büret 36
Şekil 4.5. Gaz kromatografi cihazı..... 37
Şekil 4.6. Karl Fischer su tayin cihazı 38
Şekil 4.7. Saf HEC membran 40
Şekil 4.8. Sülfosüksinik asit ile çapraz bağlanmış kitosan membran 41
Şekil 4.9. Farklı kitosan-SSA etkileşimleri..... 41
Şekil 4.10. Saf Polivinil alkol membran 42
Şekil 4.11. Katalitik kompozit membranlar (a) TSA, (b) TSA/ZrO_2, (c) SO_4^{-2}/ZrO_2 45
Şekil 4.12. Fonksiyonel katalitik membran, sülfosüksinik asit yüklü kitosan 46
Şekil 4.13. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran 46
Şekil 5.1. FTIR analizi (a) çapraz bağlanmamış HEC (b) çapraz bağlanmış HEC 51
Şekil 5.2. TSA yüklü katalitik membranın FTIR analizi 52
Şekil 5.3. TSA yüklü HEC katalitik membranın TGA eğrisi 52
Şekil 5.4. Saf HEC membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri 53
Şekil 5.5. TSA kaplı katalitik HEC membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri..... 54
Şekil 5.6. Farklı çapraz bağlama metotlarında HEC membranın su sorpsiyon kapasitesi 55
Şekil 5.7. Etil alkol-su karışımlarının sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı akı (a) ve seçicilik (b) değişimi..... 56
Şekil 5.8. Etil alkol-su karışımlarının farklı sıcaklıklarda konsantrasyona bağlı akı (a) ve seçicilik (b) değişimi..... 57
Şekil 5.9. Reaksiyon süresinin levulinik asit dönüşümüne etkisi (T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=3)..... 59

Şekil 5.10. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) 60
Şekil 5.11. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve bileşen akıları (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar 61
Şekil 5.12. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar 62
Şekil 5.13. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)..... 63
Şekil 5.14. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (70^{o}C, M=1)..... 64
Şekil 5.15. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları 65
Şekil 5.16. Farklı katalizör miktarlarında seçicilik değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları 66
Şekil 5.17. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri(70^{o}C, M=1)..... 67
Şekil 5.18. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, T=70^{o}C) 68
Şekil 5.19. Farklı molar besleme oranı ile elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları 69
Şekil 5.20. Farklı molar besleme oranlarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları 70
Şekil 5.21. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C) 71
Şekil 5.22. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği (T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)..... 72
Şekil 5.23. TSA/ZrO_2 yüklü katalitik membranın FTIR analizi 73
Şekil 5.24. TSA/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranın TGA eğrisi 74
Şekil 5.25. Zirkonyum oksit destekli TSA katalizörü ile kaplı katalitik membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri 74
Şekil 5.26. Reaksiyon süresinin levulinik asit dönüşümüne etkisi (T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)..... 76
Şekil 5.27. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)..... 77
Şekil 5.28. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve bileşen akıları (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar 78
Şekil 5.29. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar 79
Şekil 5.30. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)..... 80

Şekil 5.31. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (70^{o}C, M=1) 81
Şekil 5.32. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları 82
Şekil 5.33. Farklı katalizör miktarlarında seçicilik değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları 83
Şekil 5.34. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (70^{o}C, M=1)..... 84
Şekil 5.35. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, T=70^{o}C) 85
Şekil 5.36. Farklı molar besleme oranı ile elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları 86
Şekil 5.37. Farklı molar besleme oranlarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları 87
Şekil 5.38. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C) 88
Şekil 5.39. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği (T=70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)..... 89
Şekil 5.40. SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membranın FTIR analizi..... 90
Şekil 5.41. SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranın TGA eğrisi 91
Şekil 5.42. Sülfatlanmış zirkonyum oksit kaplı katalitik membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri 92
Şekil 5.43. Reaksiyon süresinin levulinik asit dönüşümüne etkisi (T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)..... 93
Şekil 5.44. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) 94
Şekil 5.45. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve bileşen akıları (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar 95
Şekil 5.46. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar 96
Şekil 5.47. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)..... 97
Şekil 5.48. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (70^{o}C, M=1) 98
Şekil 5.49. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları 99
Şekil 5.50. Farklı katalizör miktarlarında seçicilik değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları 100
Şekil 5.51. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (70^{o}C, M=1)..... 101

Şekil 5.52. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, T=70^{o}C) 102
Şekil 5.53. Farklı molar besleme oranı ile elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları 103
Şekil 5.54. Farklı molar besleme oranlarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları 104
Şekil 5.55. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C) 105
Şekil 5.56. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği (T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) 106
Şekil 5.57. Katalitik membran tipinin levulinik asit dönüşümüne etkisi 107
Şekil 5.58. Farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabitleri 111
Şekil 5.59. Aktivasyon enerjisini ve exponansiyel faktörünü belirlemek için Arrhenius grafiği 112
Şekil 5.60. Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membranın FTIR analizi 113
Şekil 5.61. Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membranın TGA eğrisi 114
Şekil 5.62. Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri 115
Şekil 5.63. Toplam akı ve su seçiciliğine besleme konsantrasyonunun etkisi 116
Şekil 5.64. Toplam akı ve su seçiciliğine operasyon sıcaklığının etkisi 117
Şekil 5.65. Toplam akı ve su seçiciliğine SSA miktarının etkisi 118
Şekil 5.66. Reaksiyon süresinin levulinik asit dönüşümüne etkisi (T=70^{o}C, 2 mmol SSA yüklü membran, M=1 119
Şekil 5.67. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (2 mmol SSA yüklü membran, M=1) 120
Şekil 5.68. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve bileşen akıları (2 mmol SSA yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar 121
Şekil 5.69. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında seçicilik değerleri (2 mmol SSA yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar 122
Şekil 5.70. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (2 mmol SSA yüklü membran, M=1) 123
Şekil 5.71. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (70^{o}C, M=1) 124
Şekil 5.72. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0.5 mmol (b) 1 mmol (c) 2 mmol (d) tüm katalizör miktarları 125
Şekil 5.73. Farklı katalizör miktarlarında seçicilik değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0.5 mmol (b) 1 mmol (c) 2 mmol (d) tüm katalizör miktarları 126
Şekil 5.74. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (70^{o}C, M=1) 127

Şekil 5.75. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (2 mmol SSA yüklü membran, T=70^{o}C) 128
Şekil 5.76. Farklı molar besleme oranı ile elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (2 mmol SSA yüklü membran, 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları 129
Şekil 5.77. Farklı molar besleme oranlarında seçicilik değerleri (2 mmol SSA; 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları 130
Şekil 5.78. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (2 mmol SSA yüklü membran; 70^{o}C) 130
Şekil 5.79. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği (T=70°C, 2 mmol SSA katalizör yüklü membran, M=1) 131
Şekil 5.80. 50^{o}C'deki reaksiyon hız sabiti 134
Şekil 5.81. 60^{o}C'deki reaksiyon hız sabiti 135
Şekil 5.82. 70^{o}C'deki reaksiyon hız sabiti 135
Şekil 5.83. Aktivasyon enerjisini ve exponansiyel faktörünü belirlemek için Arrhenius grafiği 136
Şekil 5.84. Deneysel ve model dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (T=50^{o}C, 2 mmol SSA yüklü membran, M=1) 137
Şekil 5.85. Deneysel ve model dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (T=60^{o}C, 2 mmol SSA yüklü membran, M=1) 137
Şekil 5.86. Deneysel ve model dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (T=70^{o}C, 2 mmol SSA yüklü membran, M=1) 138
Şekil 5.87. Biyodizel sentez aşamaları 140
Şekil 5.88. Katkısız biyodizel ve etil levulinat katkılı biyodizel 140
Şekil 5.89. FTIR analizi (a) Saf PVA membran (b) Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran 145
Şekil 5.90. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın TGA eğrisi 146
Şekil 5.91. Saf PVA membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri 147
Şekil 5.92. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri 147
Şekil 5.93. Reaksiyon süresinin gliserol dönüşümüne ve MAG, DAG ve TAG seçiciliğine etkisi (T =75°C, %5 fosfomolibdik asit yüklü katalitikPVA membran, M=3). 149
Şekil 5.94. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (%5 katalizör yüklü membran, M=3) 151
Şekil 5.95. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (%5 katalizör yüklü membran, M=3) 153
Şekil 5.96. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (75^{o}C, M=3) 154
Şekil 5.97. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (75^{o}C, M=3) 157
Şekil 5.98. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (%5 katalizör yüklü membran, T=75^{o}C) 158
Şekil 5.99. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (%5 katalizör yüklü membran, T=75^{o}C) 160

Şekil 5.100. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği (T=65°C, %5 katalizör yüklü membran, M=3) 161
Şekil 5.101. Yalancı birinci dereceden reaksiyon için farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabitleri 163
Şekil 5.102. Yalancı ikinci dereceden reaksiyon için farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabitleri 164
Şekil 5.103. Aktivasyon enerjisini ve exponansiyel faktörünü belirlemek için Arrhenius grafiği 165

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Pervaporasyon sistemlerinin endüstriyel üreticileri 18
Tablo 4.1. GC çalışma şartları 37
Tablo 4.2. Kesikli reaktör deneyleri reaksiyon koşulları 48
Tablo 5.1. HEC membranın levulinik asit-su karışımlarını ayırma performansı 58
Tablo 5.2. Asidik bölge konsantrasyonu, asit kapasitesi ve TOF değeri 108
Tablo 5.3. Farklı sıcaklıklarda esterleşme reaksiyonunun hız sabitleri ve R^2 değerleri 110
Tablo 5.4. Farklı sıcaklıklarda esterleşme reaksiyonunun hız sabitleri ve R^2 değerleri 136
Tablo 5.5. Dönüşüm değerlerinin literatür ile karşılaştırılması 138
Tablo 5.6. Yakıt analizi test sonuçları 141
Tablo 5.7. Sıcaklığın MAG, DAG ve TAG seçiciliğine etkisi (%5 katalizör yüklü membran, M=3) 152
Tablo 5.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen akı ve seçicilik değerleri (%5 katalizör yüklü membran, M=3) (a) 65^{o}C (b) 75^{o}C (c) 85^{o}C 153
Tablo 5.9. Katalizör miktarının MAG, DAG ve TAG seçiciliğine etkisi (75^{o}C, M=3) 155
Tablo 5.10. Farklı katalizör miktarlarında elde edilen akı ve seçicilik değerleri (75^{o}C, M=3) (a) %5 (b) %10 c) %15 156
Tablo 5.11. Molar besleme oranın MAG, DAG ve TAG seçiciliğine etkisi (%5 katalizör yüklü membran, T=75^{o}C) 159
Tablo 5.12. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen akı ve seçicilik değerleri (%5 katalizör yüklü membran, T=75^{o}C) 159
Tablo 5.13. Önerilen iki modelden elde edilen reaksiyon hız sabiti (k) ve R^2 değerleri 164
Tablo 5.14. Literatür ile deneysel sonuçların karşılaştırılması 166

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Seçicilik
A	: Membran alanı, (cm^2)
β	: Zenginleştirme faktörü
C	: Konsantrasyon, (mol/l)
D	: Difüzivite
D_i	: i bileşeninin difüzyon katsayısı, (cm^2/h)
J_i	: i bileşeninin akısı, (g/cm^2.h)
k	: Reaksiyon hzı sabiti
μ	: Kimyasal potansiyel
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)
P	: Geçirgenlik
p	: Basınç, (Pa)
Q	: Asit kapasitesi değeri, (meq/g)
r	: Reaksiyon hızı
S	: Sorpsiyon, (cm^2)
t	: Zaman, (h)
T	: Sıcaklık, (^oC)
υ	: Kısmi molar hacim
V	: Reaksiyon hacmi, (ml)
W	: Membran ağırlığı, (g)
x	: Dönüşüm, (%)
γ	: Aktivite katsayısı
δ	: Membran kalınlığı

Kısaltmalar

DAG	: Diasetin Gliserol
GC	: Gaz Kromatografisi
HEC	: Hidroksietil Selüloz
HPA	: Heteropoliasit
KR	: Kesikli Reaktör
MAG	: Monoasetin Gliserol
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PV	: Pervaporasyon
PVA	: Polivinil Alkol
PVCMR	: Pervaporation Catalytic Membrane Reactor (Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör)
PVMR	: Pervaporasyon Membran Reaktör
SSA	: Sülfosüksinik Asit
TAG	: Triasetin Gliserol
TSA	: Tungstosilisik Asit

PERVAPORASYON KATALİTİK MEMBRAN REAKTÖRDE YAKIT BİYOKATKILARININ ÜRETİMİ

ÖZET

Küresel ısınma çağımızın en büyük problemlerinden biridir. Hem çevreye verdiği zararlar hem de petrol kaynaklarının kaçınılmaz tükenişi, biyokütle gibi yenilenebilir ve doğal hammadde kaynakları ile üretilen alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır. Çevre dostu olması dolayısıyla biyokütlenin hammadde kimyasallarına ve değerli biyoyakıtlara/biyokatkılara dönüşümü son yıllarda giderek artan bir ilgiye sahiptir. Bu tez çalışmasında da yakıt biyokatkı maddeleri etil levulinat ve triasetin yüksek verimle, kısa sürede, ılımlı (atmosfer basıncı, düşük sıcaklık, minimum molar besleme oranı, minimum katalizör miktarı gibi) proses koşullarında, saf olarak ekonomik ve çevreci bir proses olan pervaporasyon katalitik membran reaktörde sentezlenmiştir. Etil levulinat sentezi için hidroksietil selüloz ve kitosan; triasetin sentez için polivinil alkol polimerleri membran malzemesi olarak kullanılmıştır. Homojen ve heterojen katalizörler polimer matrikse yerleştirilerek katalitik özellikte membranlar üretilmiştir. Etil levulinat sentezinde hidroksietil selüloz membrana tungstosilisik asit, laboratuvarda hazırlanan zirkonyum oksit destekli tungstosilisik asit ve sülfatlanmış zirkonyum heterojen katalizörleri ilave edilerek katalitik membranlar hazırlanmıştır. Ayrıca homojen katalizör sülfosüksinik asit kitosan polimerine ilave edilerek elde edilen fonksiyonel katalitik membran etil levulinat sentezinde kullanılmıştır. Triasetin sentezi için ise fosfomolibdik asit katalizörü ile yüklü katalitik kompozit polivinil alkol membran hazırlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığının, katalizör miktarının ve molar besleme oranının dönüşüm, akı ve seçicilik üzerine etkisi incelenerek yorumlanmıştır. Elde edilen dönüşüm değerleri kesikli reaktör ile karşılaştırılmış, pervaporasyon katalitik membran reaktörün dönüşümü arttırmadaki etkinliği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Biyokatkı, Etil Levulinat, Katalitik Membran, Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör, Triasetin.

THE PRODUCTION OF FUEL BIOADDITIVES IN THE PERVAPORATION CATALYTIC MEMBRANE

ABSTRACT

Global warming is one of the biggest problems of our time. Increasing the consume of petroleum resources and environmental pollution, use of renewable and natural raw material resources as biomass and its conversion into alternative energy resources have received a great deal of attention in the last years. Because the conversion of biomass for the production of chemicals and valuable fuels is an environmental process. The aim of this thesis is to synthesis of pure ethyl levulinate and pure triacetin at economic and environmental friendly process pervaporation catalytic membrane reactors with high yield and under moderate conditions (atmospheric pressure, low temperature, minimum molar feed ratio, minimum catalyst amount etc.) in a short time.Hydroxyethyl cellulose and chitosan for synthesis of ethyl levulinate and poly(vinyl alcohol) synthesis of triaceti were used as membrane materials. Homogeneous and heterogeneous catalysts were immobilized in the polymer matrix for the production of catalytic membranes. Tungstosilicic acid, zirconia supported tungstosilicicacid and sulfated zirconia are used as catalyst for the preparation of hydroxyethyl cellulose catalytic membrane by using ethyl levulinate production. Heterogeneous catalysts zirconia supported tungstosilicicacid and sulfated zirconia were also prepared in the laboratory. Furthermore, homogeneous catalyst sulfosuccinic acid was added to chitosan polymer and functional catalytic membrane was prepared for ethyl levulinate synthesis. The phosphomolybdic acid loaded catalytic composite polyvinyl alcohol membrane was also prepared for the triacetin synthesis. The effects of reaction temperature, catalyst amount and molar feed ratio of ethanol on the conversion, flux and selectivity values were investigated and interpreted.In order to show the efficiency of pervaporation catalytic membrane reactor process, conversion values were compared with batch reactor under the same reaction conditions and it was found that the PVCMR showed higher performance with regard to the batch reactor.

Keywords: Bioadditive, Ethyl Levulinate, Catalytic Membrane, Pervaporation Catalytic Membrane Reactor, Triacetin.

GİRİŞ

Sera gazı etkisinin neden olduğu küresel ısınma, çağımızın önemli çevre sorunu olarak gösterilmektedir. Petrol türevli fosil yakıtların kullanılması ve bunun yanında bitki örtüsünün azalmasından dolayı atmosferdeki karbondioksit (CO_2) miktarı artış göstermektedir. CO_2'in haricinde yanma sonucu ortaya çıkan diğer gazlar olan klorofloro karbonlar, hidrokarbonlar, metan, azot oksit (NO_x) ve sülfür oksitlerin (SO_x)'de artması sera gazı etkisini arttırmaktadır. Sera gazı, küresel ısınma ve iklimsel değişikliklere neden olmaktadır. Biyoyakıt kullanımının çevresel açıdan en önemli avantajı; sera gazı etkisi ve asit yağmurlarının azalması olacaktır. Yenilenebilir yakıt seçeneği olarak; yakın dönemde biyodizel ve biyoetanol kullanılırken, orta vadede biyokütle kökenli Fischer Tropsch dizeli ve selülozik biyokütle kaynaklı katkılar önem kazanacaktır.

Biyokütle kaynaklı biyokatkı olarak etil levulinat önemli bir yakıt katkı maddesidir. Etil levulinatın biyoyakıt olarak kullanılması ise yüksek motor verimi, uzun çalışma ömrü sağlamasının yanında daha az karbonmonoksit (CO) ve NO_x emisyonu salınımı sağlar. Dizel motorlar yüksek egzoz ve NO_x emisyonuna sahiptir. Çevreye negatif etkisi vardır. Bu problemleri ortadan kaldırmak için en önemli metotlardan biri fosil yakıtlara oksijenatların ilavesidir. Levulinatlar oksijenat katkı olarak bilinmektedir. Etil levulinat yüksek parlama sıcaklığı (düşük tutuşma sıcaklığı), %33 oksijen içeriği, yüksek verimde temiz yanma gibi özelliklere sahiptir (Wangve diğ., 2012; Kashinath ve diğ., 2012; Nandiwale ve diğ., 2013; Nandiwale ve diğ., 2014).

Yenilebilir yakıt biyodizel çoğunlukla bitkisel yağların metanol ile transesterifikasyonu ile üretilir. Biyodizel sentezi sırasında yan ürün olarak yaklaşık hacimce %10 oranında gliserol üretilir. Biyodizel üretimindeki bu artış atık gliserolün birikimi ile sonuçlanır. Bu sebeple fazla miktarda elde edilen gliserolün kullanımı için arayışlara gidilmiştir.

Gliserol ile asetik asitin esterifikasyonu biyodizel ile üretilen atık gliserolden değerli kimyasal üretimi için iyi bir alternatif yöntem olmaktadır. Bu reaksiyonun ürünleri

monoasetin (MAG), diasetin (DAG) ve triasetin (TAG)'dir. Bu ürünlerin kullanım alanları dondurucu endüstrisinden, biyobozunur polimerlerin üretimine, kozmetikten yakıt katkılarına kadar geniş alana uzanır. Özellikle DAG ve TAG, biyodizel ve benzin gibi yakıtlar için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Biyodizel zayıf oksidasyon dayanımına ve yüksek kaynama noktasına sahiptir. Bu özellikler farklı katkılar kullanılarak iyileştirilebilir. Bunlardan biri TAG'dır. TAG'ın katkı olarak kullanılması soğuk akma direncini ve vuruntu özelliklerini iyileştirmesinin yanında, biyodizelin toplam verimini de arttırır (Khayoon ve Hameed, 2012; Liao ve diğ., 2009).

Her iki yakıt katkı maddesi triasetin ve etil levulinatın sentez reaksiyonları tersinir termodinamik denge limitli reaksiyonlardır. Bu demektir ki reaksiyonda tam dönüşüm elde etmek oldukça güçtür. Genellikle denge limiti, reaktanlardan birinin fazla miktarda (sınırlayıcı reaktan) kullanılması ile aşılır veya reaksiyonda oluşan yan ürün reaktif distilasyon gibi klasik yöntemler ile ayrılır. Fazla miktarda reaktan kullanılması operasyon maliyetini arttırır ve istenmeyen yan ürün oluşumu ile sonuçlanır. Reaktif distilasyon, ürünler ve reaktanlar yakın kaynama noktasına sahip azeotrop sıvılarsa kullanıma uygun değildir. Bu noktada membran reaktörlerin kullanımı daha cazip olmaktadır. Pervaporasyon membran prosesi, termodinamik denge dönüşümünü sınırlamaz. Az miktarda reaktan kullanımı ile proses maliyetini azaltır ve yüksek dönüşümler elde edilir. Pervaporasyon ünitesi ve kimyasal reaktörün birleşmesi ile reaksiyon ve ayırma işlemi bir arada gerçekleşmiş olur (Khajavi ve diğ., 2010). Pervaporasyon katalitik membran reaktör (PVCMR) bu hibrit uygulamalardan biridir.

Bu tez çalışmasında yakıt katkı maddesi olarak kullanılan, etil levulinat ve triasetin yüksek verimle, kısa sürede, ılımlı (atmosfer basıncı, düşük sıcaklık, minimum molar besleme oranı, minimum katalizör miktarı gibi) proses koşullarında, saflığa yakın olarak PVCMR prosesi ile elde edilmişlerdir. Bu amaçla farklı katalizörler ve farklı polimerler kullanılarak laboratuvarda katalitik kompozit membranlar hazırlanmış ve pervaporasyon katalitik membran reaktör uygulaması için uygun şartlar belirlenmiştir.

Tez çalışmasının ilk aşamasında etil levulinatın sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak hidroksietil selüloz biyopolimeri ve üç farklı katalizör tungstosilisik asit, zirkonyum oksit destekli tungstosilisik asit ve sülfatlanmış zirkonyum kullanılarak laboratuvarda katalitik kompozit membranlar hazırlanmıştır. Katalitik kompozit hidroksietil selüloz membranda kullanılan zirkonyum oksit destekli tungstosilisik asit ve sülfatlanmış zirkonyum katalizörleri de bu tez çalışması dahilinde laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katalitik kompozit membranlarla pervaporasyon katalitik membran reaktör uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada reaksiyon ve pervaporasyon kinetiğini etkileyen sıcaklık, molar besleme oranı, katalizör miktarı gibi değişkenler incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Aynı zamanda PVCMR'nin kesikli reaktöre göre üstünlüğü de dönüşüm değerleri karşılaştırılarak kanıtlanmıştır. Ayırma işleminin başarısı da akı ve seçicilik parametreleriyle ispatlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kesikli reaktörde TSA, TSA/ZrO_2 ve SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membranlar arasında en iyi performansı sergileyen katalitik membranın katalitik aktivitesi, dönüşüm değerlerinin yanında katalitik membranların asit kapasitesi ve TOF değerleri, kullanılan katalizörlerin asidik bölge konsantrasyonları da hesaplanarak belirlenmiştir. En iyi performansı gösteren SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membran ile kinetik model çalışmaları yapılmış ve kinetik modelin deneysel sonuçlara uyumu gösterilmiştir.

Etil levulinat sentezinde katalitik kompozit membranın yanında fonksiyonel katalitik membran da hazırlanmıştır. Çalışmanın bu bölümünde polimer olarak biyobozunur kitosan polimeri kullanılmıştır. Hem çapraz bağ ajanı hem de homojen katalizör görevi gören sülfosüksinik asit membrana ilave edilmiş ve böylece fonksiyonel katalitik membran hazırlanmıştır. Sıcaklık, molar besleme oranı, katalizör miktarı gibi değişkenlerin reaksiyon dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Ayrıca PVCMR'de kinetik model çalışması yapılarak model ile deneysel sonuçların uyumu gösterilmiştir.

Etil levulinat sentezi tamamlandıktan sonra biyodizele katkı maddesi olarak ilave edilmiş ve elde edilen biyodizel-etil levulinat yakıt karışımının yakıt özellikleri incelenmiştir. Biyodizel laboratuvarda kanola yağından sentezlenerek elde edilmiştir. Sentezlenen biyodizelin EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarına uygunluğu

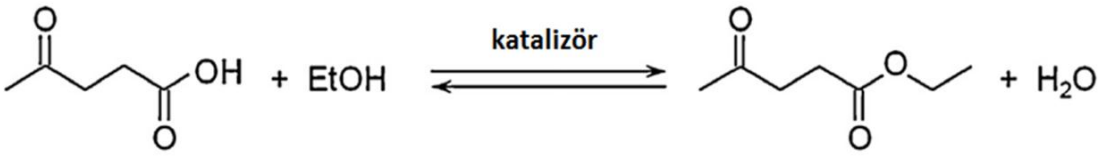
açısından veriminin %96,5 ve üzerinde olmasına özen gösterilmiştir. Etil levulinat ilavesinin biyodizelin donma noktasına olumlu etki ettiği, soğuk akış özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

Tez çalışmasının son aşamasında ise PVCMR'de triasetin sentezi gerçekleştirilmiştir. Triasetin sentezi reaksiyonu olan gliserolün asetik asit ile esterifikasyonu için heterojen katalizör fosfomolibdik asitin, polimer matriks içerisine hapsedilmesi ile katalitik membran hazırlanmıştır. Membran malzemesi olarak hidrofilik polivinil alkol polimeri tercih edilmiştir. Gliserol dönüşümü ve reaksiyon ürünleri olan monoasetin, diasetin ve triasetin seçicilikleri hesaplanmıştır. Dönüşüm değerleri kesikli reaktör ile kıyaslanarak, PVCMR'nin dönüşümü arttırmadaki etkinliği ispatlanmıştır. PVCMR'nin ayırma performansı da akı ve seçicilik değerleri hesaplanarak belirlenmiştir. Ayrıca kesikli reaktörde gerçekleştirilen gliserol ile asetik asit esterleşme reaksiyonunun reaksiyon mertebesi belirlenmiş, reaksiyon hız sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Bu doktora tez çalışmasında gerçekleştirilen tüm çalışmalar özgün değere sahiptir. Yapılan ulusal ve uluslar arası literatür araştırmalarında verimi arttırmak ve etil levulinat ve triasetini saf ürün olarak elde etmek için membran reaktör ve pervaporasyon sistemin hibrit olarak kullanıldığı çalışma görülmemiştir. Bu nedenle, bu tez çalışmasının oldukça özgün bir değere sahip olduğu ve pervaporasyon katalitik membran reaktör ile yakıt katkı maddesi olarak kullanılan etil levulinat ve triasetinin üretimi konusunda literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

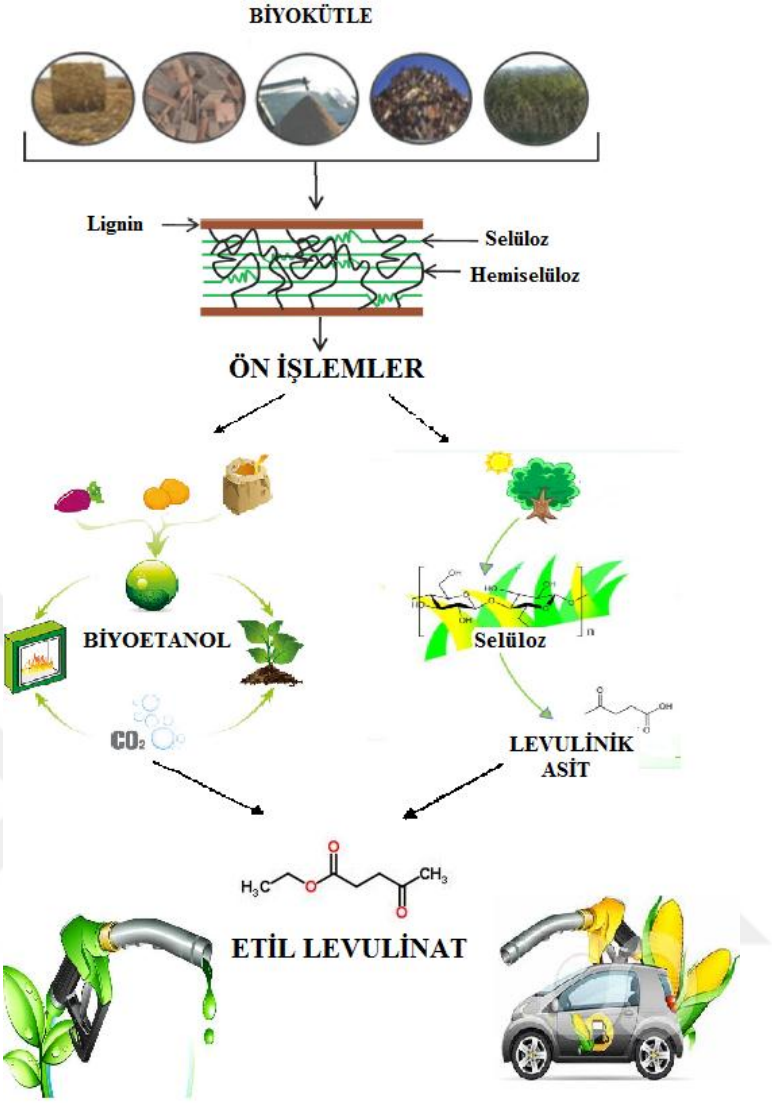
1. ETİL LEVULİNAT SENTEZİ

Günümüzde biyokütleden biyoyakıt üretimi önemli bir alternatif enerji kaynağı olmaktadır. Atık biyokütlelerin hammadde kimyasallarına ve değerli biyoyakıtlara/biyokatkılara dönüşümü son yıllarda giderek artan ilgiye sahiptir. Fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında biyoyakıtlar küresel ısınmaya neden olan CO_2 emisyonlarını azaltırlar ve düşük sülfür içeriğine sahiptirler. Bu yüzden asit yağmurlarına neden olan sülfür dioksit emisyonlarına katkıda bulunmazlar. Biyoyakıtların, benzin veya dizele katkı olarak ilave edilmesi çevreci özelliklerinin yanında yakıt performansını da arttırır. Etil levulinat günümüzün yakıt biyokatkısı ve geleceğin biyoyakıtı olarak görülen önemli bir esterdir. Reaktanların her ikisi de biyokütle temellidir. Levulinik asit selülozun asit hidrolizi ile elde edilirken, etanol de nişasta gibi şekere dönüştürülebilen (karbonhidratlar) veya şeker ihtiva eden (tahıl tohumu gibi) kaynaklardan ya da tarımsal ve odun artıkları gibi her türlü biyolojik atıktan üretilebilmektedir. Etil levulinatın sentez reaksiyonu Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Etil levulinat sentez reaksiyonu

Biyokütle kaynaklı reaktanların kullanımı da etil levulinatın üretim prosesini çevreci yeşil üretim prosesi yapmaktadır (Fernandes ve diğ., 2012). Şekil 1.2'de etil levulinatın üretim şeması verilmiştir.



Şekil 1.2. Etil levulinatın üretim şeması

Etil levulinat kısa zincirli bir yağ esteridir. Koku ve aroma endüstrisinde kullanılır. Yapıştırıcı ve polimer endüstrisinde kullanılma gibi potansiyel uygulamalara da sahiptir. Dizel ve biyodizel ile karışabilen alternatif bir katkı maddesidir ve yakıt özelliklerini iyileştirir. Biyodizel ile benzer fizikokimyasal özelliklere sahip olması herhangi bir modifikasyon gerektirmeksizin yakıt katkısı olarak kullanılabilmesini sağlar (Patil ve diğ., 2014; Kuwahara ve diğ., 2014a). Etil levulinat biyodizele katkı maddesi olarak eklendiğinde soğuk akış özelliklerini iyileştirmektedir (Joshi ve diğ., 2011). Etil levulinat katkılı biyodizel yakıtının performansı bir dizel motorda incelendiğinde duman emisyonlarının azaldığı ve katkılı biyodizelde faz ayrışması oluşmadığı görülmüştür.

Etil levulinat üretimi levulinik asit ile etanolün homojen ya da heterojen katalizörler varlığında esterleşme reaksiyonu ile gerçekleşir. Özellikle homojen katalizörlerle kısa sürede yüksek verim elde edilmesi mümkündür. Ancak homojen katalizörler geri kazanılamaz ve operasyonel problemlere yol açar. Bu homojen katalizörlerin dezavantajlarının üstesinden gelmek için heterojen katalizörler tercih edilmektedir. Heterojen katalizörlerin geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliği mümkündür (Kuwahara ve diğ., 2014a; Fernandes ve diğ., 2012). Ancak heterojen katalizörlerinde reaksiyon karışımında çözünme (leach olma) problemleri vardır. Ayrıca reaksiyon karışımından geri kazanılabilmesi için ilave ayırma işlemi ve katalizörün tekrar kullanımı için nötralizasyon, yıkama gibi işlemler yapılması gerekmektedir.

Levulinik asitle etanolün reaksiyonu sonucu etil levulinat ve su elde edilmektedir. Yakıt katkısı olarak etil levulinatın kullanılması için etil levulinatın saf olarak elde edilmesi önem kazanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda geleneksel ayırma yöntemlerinden olan distilasyon yönteminin kullanıldığı görülmüştür (Chung ve diğ., 2015; Gorak ve Schoenmakers, 2014). Genel olarak distilasyonla ürünü tamamen saf olarak elde etmek oldukça maliyetlidir. Bu durum araştırmacıları yeni ayırma prosesleri arayışına itmiştir. Membran ayırma prosesi olan pervaporasyon bu doğrultuda gelişen bir prosestir.

Levulinik asitin etanol ile esterleşme reaksiyonu ile elde edilen etil levulinat reaksiyonu PVCMR sisteminde hiç uygulanmamıştır. Literatürde yer alan kesikli reaktörde gerçekleşen bazı etil levulinat sentezi reaksiyonları şu şekildedir:

Etil levulinat sentezinde Kuwahara ve diğ.'nin (2014a) yaptığı çalışmada katalizör olarak sülfatlanmış mezogözenekli zirkonosilikat kullanılmıştır. Reaksiyon 1/10 molar besleme oranında (levulinik asit/etanol) ağırlıkça %5 katalizör kullanılarak 70^{o}C'de yirmi dört saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Yirmi dört saatin sonunda %80 dönüşüm elde edilmiştir. Katalizörün tekrar kullanımı çalışılmış ve her bir tekrarda reaksiyon dönüşümünün azaldığı gözlenmiştir. Bu da katalizörün aktifliğini kaybettiğini göstermektedir.

Fernandes ve diğ. (2012) çalışmalarında farklı katalizörlerin reaksiyon dönüşümüne etkisini incelemişlerdir. 70^{o}C'de 5/1 molar besleme oranında (etanol/levulinik asit),

ağırlıkça %2,5 katalizör ilave edilerek altı saat reaksiyona sokulmuş ve maksimum dönüşüm Amberlist 15 katalizörü ile %55 olarak elde edilmiştir. Kullanılan diğer katalizörlerin dönüşüm değerlerine göre sıralaması ise HMCM-22 > HUSY > HBEA > HZSM-5 > HMOR şeklindedir.

Patil ve diğ. (2014) H-BEA zeoliti kullanarak reaksiyon gerçekleştirmiştir. 78^{o}C'de 1/6 molar besleme oranında (levulinik asit/etanol), levulinik asitin %20'si kadar katalizör yüklenerek gerçekleştirilen reaksiyonda beş saatin sonunda %40 dönüşüm elde edilmiştir. Katalizörün tekrar kullanımı için çalışmalar yapılmış ve dördüncü kez tekrar kulanımında dönüşüm değerlerinde bir değişim görülmemiştir. Bu da katalizörün katalitik aktivitesini kaybetmediğini gösterir. Farklı katalizör yükleme oranının (%10-15-20-30-40), farklı molar besleme oranlarının (4-6-8-10) (etanol/levulinik asit), dönüşüme etkisi incelenmiştir. %20'den fazla katalizör yüklemenin reaksiyon dönüşümünde çok fazla etki yapmadığı görülmüştür. Aynı şekilde molar besleme oranı da altının üzerinde çok fazla etkili olmamıştır.

Pasquale ve diğ. (2012) silika içeren Wells-Dawson heteropoliasit katalizörleri kullanarak reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Farklı sıcaklıkların ve katalizör miktarının reaksiyon dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Reaksiyon 40, 60 ve 78^{o}C'de gerçekleştirilmiştir. On saat sonunda 40^{o}C de etil levulinat verimi elde edilmezken, 60^{o}C'de on saatin sonunda %35 dönüşüm elde edilmiştir. 78^{o}C'de ise %75 dönüşüm elde edilmiştir. Ağırlıkça %20 katalizör yüklendiğinde etil levulinat verimi %55 iken, %40 katalizör yüklendiğinde ise verim %80'lere yükselmiştir.

2. TRİASETİN SENTEZİ

Hızlı nüfus artışı ve artan endüstriyel gelişmeler enerji ihtiyacının giderek artmasına sebep olmaktadır. Bu artış; petrol rezervlerinin tükenmesi, küresel ısınma ve çevresel sorunlara neden olurken biyokütleden elde edilen yenilenebilir biyoyakıtlara olan ilgiyi de arttırmıştır. Ayrıca petrol rezervlerinin azalması, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesine yönelik yürütülen çalışmaların artmasını sağlamıştır. Biyokütle alternatif enerji kaynaklarından biri olarak son yıllarda yapılan çalışmalarda oldukça öne çıkmaktadır. Biyokütle temelli yakıtlar, çevreci özellikleri ve yenilenebilir yapılarından dolayı fosil yakıtlara alternatiftirler. Bu yakıtlar CO_2 emisyonunu azaltarak çevre kirliliğini azaltırlar. Bu sebeple yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle kökenli biyodizel, temiz ve ucuz bir alternatif yakıt olarak oldukça ilgi görmektedir (Gonçalves ve diğ., 2008).

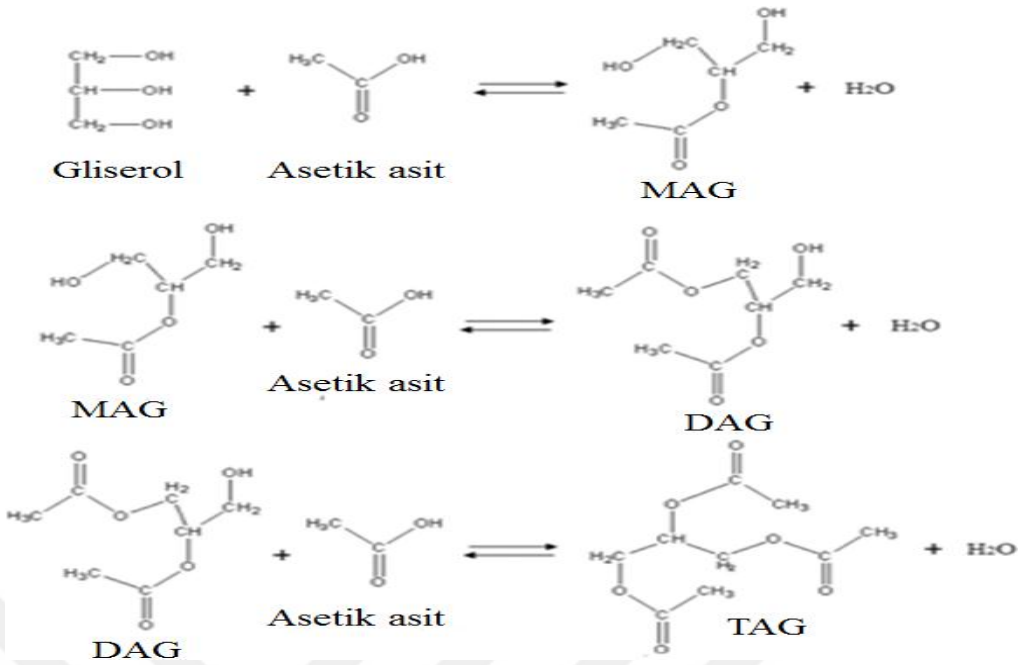
Biyodizel üretimi, petrol türevli yakıtlara göre sahip olduğu avantajlarından dolayı son birkaç yıldır sürekli artmaktadır. Biyodizel yenilenebilir bir enerji kaynağı olması, biyobozunur özelliği, toksik olmayan özelliği ve sülfürlü ya da aromatik türleri yapısında bulundurmaması gibi özelliklerinden dolayı kısa zamanda uygulanabilir ve gelişen kaynaklardan biri olarak ortaya çıkmıştır (Gonçalves ve diğ., 2008; Rodrígue ve diğ., 2011; Zhu ve diğ., 2013).

Biyodizel üretim prosesinin yan ürünü olan gliserol proses ekonomisini oldukça fazla etkiler. 100 kg biyodizelden 10 kg atık gliserol elde edilmektedir. Bu yüzden atık gliserolün yüksek değerli kimyasallara dönüşümü önemlidir. Aksi taktirde biyodizelin ekonomik uygunluğu tehlikeye girer. Literatürde bu poliolün değerli ürünlere dönüşümü rapor edilmiştir. Gliserol; eterifikasyon, hidrojenoliz, oksidasyon, transesterifikasyon ve dehidrasyon gibi çeşitli metotlarla farklı kimyasallara dönüştürülebilir. Ayrıca gliserolün asetik asit ile esterifikasyonu sonucu monoasetil gliserol (MAG), diasetil gliserol (DAG) ve triasetil gliserol (TAG) ürünleri elde edilmektedir. Bu ürünler çeşitli endüstrilerde uygulama bulmaktadırlar. MAG ve DAG kozmetik, tıp ve biyobozunur poliesterlerin üretimi içim başlatıcı monomer olarak kullanılmaktadır. TAG ise yakıt ve biyodizel katkısı olarak uygulama alanı

bulmaktadır (Khayoon ve Hameed, 2012). TAG, biyodizelin viskozitesini ve soğuk akış özelliklerini iyileştirir. Viskoziteyi iyileştirmesinin yanında TAG parlama noktası ve oksidasyon dayanımı gibi yakıt özelliklerini de iyileştirmekte ve elde edilen yakıt özellikleri değerleri EN14214 ve ASTM D6751 biyodizel standartları ile uyuşmaktadır (Liao ve diğ., 2009). Oksidasyon dayanımı yakıtın bozunmasını engellemek için önemlidir. Böylece yakıt, peroksitlerin varlığında aldehitlere, asitlere veya polimerlere parçalanmaz, korozyon problemi oluşmaz ve motora zarar vermez (Rodrígue ve diğ., 2011; Rodrígue ve Gaigneaux, 2015). Benzin için ise TAG, vuruntu önleyici katkı olarak kullanılmaktadır.

Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu genellikle homojen katalizörlerin varlığında gerçekleştirilir. Bu homojen katalizörler toksik, korozif, çevreye zararlı ve reaksiyondan geri kazanımı zor olan katalizörlerdir. Bu yüzden bu tür katalizörleri çevreci katalizörlerle değiştirmek önem kazanmaktadır. Heterojen asit katalizörler kullanılarak bu dezavantajların üstesinden gelmek mümkündür. Katalizörün asiditesi gliserol esterifikasyonunda önemli etkiye sahiptir. Güçlü Bronsted asiditelerinden dolayı, Keggin tipi heteropoliasitler (HPA) homojen asit katalizörlerin yerine kullanılabilirler. HPA'lar güçlü Bronsted asitlerdir. Temel dezavantajları düşük termal dayanımları, düşük yüzey alanları, polar ortamda yüksek çözünürlük ve reaksiyon karışımından ayrılma problemidir. Bu sebeple HPA'lar aktif karbon, silika, zeolit ve polimerik matriks gibi destek tabakalara emdirilerek yüzey alanları ve ulaşılabilir aktif alanları geniş katalizörler elde edilir (Ferreira ve diğ., 2009a; Ferreira ve diğ., 2009b). Polimerik matrikse katalizörlerin emdirilmesiyle katalitik membranlar elde edilmektedir. Polimerik katalitik membranlar heterojen katalizör olarak tekrar tekrar kullanılabilir özelliğe sahiptirler.

Esterleşme reaksiyonlarında su, esterin yanında yan ürün olarak elde edilir. Reaksiyon karışımındaki suyun varlığı katalizörün asit bölgelerini zayıflatır. Katı asit katalizörlerinin su tolereli özelliği, tüm esterleşme reaksiyonunda olduğu gibi gliserolün asetik asit ile esterifikasyonunu yürütmek için de önemli bir faktördür (Zhu ve diğ., 2013). Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu tersinir bir reaksiyondur. Şekil 1.3'te reaksiyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu (Mufrodi ve diğ., 2012)

Tersinir reaksiyonlarda dengeyi ürünler yönüne değiştirmek için iki temel metot vardır. Bunlar, reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanımı ve oluşan suyun reaktif distilasyon gibi bir yöntem ile ortamdan ayrılmasıdır. Tersinir reaksiyon prensibine göre ortamda bulunan su reaksiyon dengesini reaktanlar yönüne değiştirir ve oluşan DAG ve TAG, MAG ve DAG'a dönüşür, reaksiyon geri yönde ilerler. Bu da istenen ürün TAG'ın seçiciliğinin düşmesine neden olur. Literatürde yüksek TAG seçiciliği elde etmek için asetik anhidrit kullanılmıştır. Asetik anhidritin gliserol ile girdiği reaksiyon asetilasyon reaksiyondur. Asetilasyon, organik bir bileşiğe bir asetil fonksiyonel grubunun eklenmesi tepkimesidir. Esterleşme reaksiyonundan farklı olarak asetilasyonda bir hidrojen grubu yerine bir asetil grubu geçer. Asetik anhidritin ilavesi ile asetilasyon reaksiyonu çok hızlı olur. Asetik anhidrit reaksiyon sonucu oluşan suyu tüketir ve reaksiyonun yönünü ürünler yönüne doğru değiştirir (Liao ve diğ., 2009; Sun ve diğ., 2016). Ancak asetik anhidrit toksititesi yüksek bir reaktiftir. Ayrıca asetik anhidritin fiyatı bir ton asetik asitten dört kat daha fazladır (Liao ve diğ., 2009).

Bu noktada da bu çalışmada kullandığımız PVCMR prosesinin, TAG seçiciliğini arttırmak için asetik anhidrit gibi zararlı kimyasal kullanımı, geri kazanılamayan,

reaksiyon ortamında çözünen katalizör sorunu gibi tüm dezavantajları ortadan kaldırmak için uygun olduğu görülmektedir.

Literatürde gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu kesikli reaktörde gerçekleştirilmiş, PVCMR uygulaması yapılmamıştır. Kesikli reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise yüksek sıcaklık, yüksek katalizör miktarı ve yüksek molar besleme oranı gibi reaksiyon koşulları tercih edilmiştir.

Yapılan çalışmalara baktığımızda, Rodríguez ve diğ. (2011) sülfatlanmış zirkonya ve Amberlist-15 katalizörü kullanarak atmosferik basınçta 55^{o}C'de asetik asitin gliserole molar besleme oranı 82/1 iken gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonunu gerçekleştirmiş ve Amberlist-15 katalizörü ile %80 verim elde edilirken, sülfatlanmış zirkonya katalizörü ile %62,1 verim elde edilmiştir. Bu reaksiyon sonucu TAG hiç oluşmazken, Amberlist-15 ile sırasıyla %98 ve %2, sülfatlanmış zirkonya ile ise %98,3 ve %1,7 MAG ve DAG seçiciliği elde etmişlerdir.

Ferreira ve diğ. (2009a) yedi saat reaksiyonun sonunda 120^{o}C'de 6/1 asetik asit/gliserol molar besleme oranında 0,2 gr silikaya emdirilmiş dodekafosfotungstik asit katalizörü ile %87 dönüşüm, %28 MAG, %66 DAG ve %4 TAG seçiciliği elde etmişlerdir. Rodríguez ve Gaigneaux (2015) çalışmalarında, diğer çalışmalardan farklı olarak gliserolü fazla reaktan olarak kullanmışlardır. Amberlist-36 katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonda %95,6 gliserol dönüşümü, %70 MAG ve %4,5 DAG seçiciliği elde edilmiştir. TAG oluşumu ise gözlenmemiştir. Ferreira ve diğ. (2011) aktif karbona emdirilmiş dodekatungstofosforik katalizörünü kullanmışlardır. Üç saatin sonunda %86 gliserol dönüşümü, %25 MAG, %63 DAG ve %11 TAG seçiciliği değerlerini 120^{o}C'de asetik asit ve gliserol molar besleme oranı 16 iken 0,2 gram katalizörle elde etmişlerdir.

Trejda ve diğ., (2012) 150^{o}C'de 100 mg katalizörle asetik asitin gliserole molar besleme oranı 9'a 1 iken niyobyum emdirilmiş SBA-15 katalizörü ile dört saatin sonunda %94 dönüşüm elde ederken, %11 MAG, %52 DAG ve %37 TAG seçiciliği elde edilmiştir. Ferreira ve diğ. (2009b) zeolite emdirilmiş dodekatungstofosforik asit çözeltisi ile %68 gliserol dönüşümü, %59 DAG, %37 MAG ve %2 TAG seçiciliği elde etmişlerdir. Gonçalves ve diğ. (2008) Amberlist-15, K-10, niyobik asit, HZSM-5 ve HUSY gibi farklı katalizörleri kullanarak gliserol ile asetik asitin

esterleşme reaksiyonunu incelemişlerdir. En yüksek dönüşüm Amberlist-15 ve K-10 katalizörleri ile sırasıyla 30 dakika sonunda %97 ve %96 olarak elde edilmiştir. Niyobik asit, HZSM-5 ve HUSY ile ise aynı sürenin sonunda %30, %30 ve %14 dönüşüm elde edilmiştir. MAG, DAG ve TAG seçiciliği en yüksek dönüşümün elde edildiği Amberlist-15 katalizörü ile %31, %54 ve %13 olarak elde edilmiştir. Niyobik asit, HZSM-5 ve HUSY katalizörlerinde TAG oluşumu gözlenmemiştir.

Literatürde gliserol ile esterleşme reaksiyonlarına daha birçok örnek verilebilir. Ancak görüldüğü üzere, gliserol dönüşümü yüksek olarak elde edilse de TAG seçiciliğinde yüksek değerler elde edilememiştir. Ancak asetik anhidrit ile yürütülen çalışmalarda %100 TAG seçiciliği elde edilmiştir (Liao ve diğ., 2009; Sun ve diğ. 2016). Asetik anhidritin daha önceden bahsedilen dezavantajları göz önüne alındığında yüksek TAG seçiciliği için alternatif bir yöntem önerilmesi önemlidir. Reaktif membran ayırma prosesi olan PVCMR hem çevre dostu bir proses olması hem de düşük maliyetli olması dolayısıyla asetik anhidrit gibi zararlı bir kimyasal kullanılmadan yüksek TAG seçiciliğinin elde edilmesi için önemli bir alternatif prosestir.

3. REAKTİF MEMBRAN AYIRMA SİSTEMLERİ

Entegre sistemlerde sürdürülebilir gelişme en belirgin "reaktif membran ayırma sistem"lerinde görülmektedir.

Günümüzde kataliz kimyanın en önemli ve en güçlü teknolojilerinden biridir. Kimyasal üretim prosesinin %90'ı ve bütün endüstriyel proseslerin %20'si katalitik adımlar içermektedir. Katalitik reaksiyonlar kimya endüstrisinde enerji dönüşümünde, atıksu arıtımında ve diğer pek çok proseste kullanılmaktadır.

Sürdürülebilir gelişmeyi anlamak için katalitik proseslerin birleştiği membran teknolojileri uygulamaları oldukça umut vaat edicidir.

Farklı heterojenasyon stratejilerinin arasında membran içerisine katalizörlerin yerleştirilmesi yada genellikle reaktör içinde membrana hapsedilen katalizörlerin kullanımı, yeni reaktif membran ayırma proseslerin tasarımı için yeni olanaklar sunar.

Membran ile katalizörü birleştirmek için çok farklı yollar vardır, bu yüzden reaktif membran ayırma proseslerini de farklı şekillerde sınıflandırmak mümkündür. En çok kullanılan sınıflandırmalardan biri katalitik proseslerde membran temellidir. Eğer membranın kendisi katalitik özelliklere sahip ise katalitik olarak aktif membranlar olarak tanımlanır. Katalitik olarak aktif membranlar, yapısı içerisinde yada yüzeyde katalizörle fonksiyonlaştırılmıştır veya membranı hazırlamak için kullanılan malzemenin kendisi katalitik özelliktedir. Diğer yandan membran yalnızca ayırma fonksiyonuna sahipse, (katalizörün reaktörde olduğu/sadece ürünlerin giderildiği/reaktanların kontrollü ilavesi) katalitik olarak pasif membran olarak adlandırılır. İkinci tip membran ile yürüyen prosesler, membran destekli kataliz olarak bilinir. Katalizör reaktörde çözelti içerisindedir, membran sadece ürünlerin giderilmesinde yada reaktanların kontrollü ilavesinde görev almaktadır.

Çoğu durumda reaktif membran ayırma prosesleri özellikle reaktif distilasyon gibi termal proseslerle karşılaştırıldığında çok düşük sıcaklıkta yürütülür. Sonuç olarak, sıcaklığa duyarlı katalizör yada ürünlerin kullanıldığı proseslere çözüm sunar.

Katalitik reaksiyonların tüm membran operasyonları ile birleşimi mümkündür. Pervaporasyon, gaz ayırma, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon katalitik reaksiyonlarla bir arada yer alan operasyonlar olarak literatürde yer almaktadır (Drioli ve Giorno, 2009).

3.1. Membran Reaktörler

Membran reaktörler ürünlerin ayrılması, derişikleştirilmesi ve saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya engellemek, ya da dengeyi istenen yöne çevirmek için bünyesinde membran bulunduran sistemlerdir. Membran reaktörler 1960'dan beri incelenmektedirler. Son yıllarda membran reaktörlerde önemli prosesler elde edilmesine rağmen, kimyasal reaksiyonlar için ileri sistemler henüz tamamlanmamıştır ve bu alanda yoğun araştırma çalışmaları beklenmektedir.

Modern çağın problemleri olan su azlığı, küresel ısınma, fosil yakıt tüketimi ve çevre kirliliği gibi faktörlerin çözülme gerekliliği, membran reaktörlere olan ilgiyi arttırmaktadır. Membran reaktörler biyokimya, petrokimya ve enerji sektörü gibi farklı uygulama alanlarına sahiptirler (Fontananova ve Drioli, 2014).

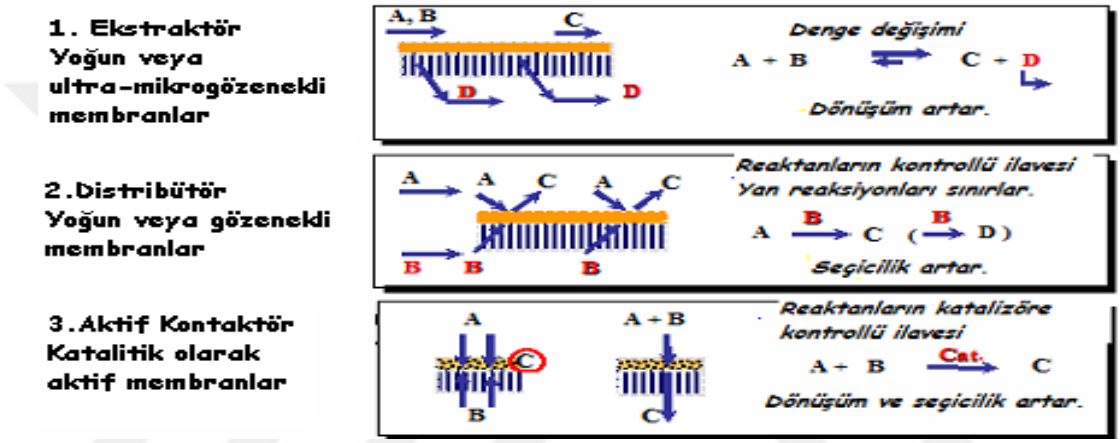
Membranların reaktör sistemine kattığı fonksiyonel özellikler şunlardır:
• Reaksiyon ortamından ürünlerin seçilerek ayrılması,
• Reaktanların kontrollü teması,
• Katalizörü tutma, içinde veya üzerinde sabitleme,
• Katalizör olarak görev yapma,
• Reaksiyon kabı gibi görev yapma,
• Isı aktarımına katkı,
• Sıvı reaksiyon ortamını sabitleme (Salt ve Dinçer, 2006).

Reaksiyon ve ayırma işlemini yapan diğer ardışık proseslerle karşılaştırıldığında membran reaktörlerin avantajları şu şekilde sıralanmaktadır:
- Reaksiyon hızını arttırma

- Yan ürün azaltma
- Düşük enerji gereksinimi
- Isısal değişimlerin uygulanabilmesi (Nunes ve Peinemann, 2006).

3.1.1. Membran reaktör konfigürasyonları

Membranları ve reaktörleri birleştirme kavramı çeşitli konfigürasyonlarda araştırılmıştır. Membranın prosesteki rolüne göre üç grupta sınıflandırılmıştır. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi membran şu rolleri alır:



Şekil 3.1. Membran reaktördeki membran konfigürasyonları (Julbe ve diğ., 2001)

(a) Ekstraktör: Ürün veya ürünleri giderip, reaksiyon dengesini değiştirerek reaksiyon dönüşümünü arttırır.
(b) Distribütör: Reaktanların kontrollü ilavesi ile yan reaksiyonları sınırlar.
(c) Aktif Kontaktör: Reaktanların kontrollü difüzyonu ile katalizör, katalitik reaksiyon bölgesi oluşturur.

İlk iki durumda membran genellikle katalitik olarak inerttir ve membran, üzerine yerleştirilen geleneksel sabit yataklı katalizör ile birleştirilir (Julbe ve diğ., 2001).

İnert membran reaktörler, katalizör ve membranın besleme tarafında reaksiyona giren maddelerle bulunduğu reaktör çeşididir. Bu reaktörde membran reaksiyonda görev almaz, daha çok reaktanlara ya da oluşan ürünlere seçici ayırma görevi görür.

Katalitik membran reaktörde ise membran reaksiyonda görev almaktadır ve membran katalizör içeren bir madde ile kaplanmış ya da katalizör içeren bir maddeden yapılmıştır (Afyon, 2008). Bu tez çalışmasında katalitik olarak aktif

membranların kullanıldığı pervaporasyon katalitik membran reaktörde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.2. Pervaporasyon

Pervaporasyon sıvı-sıvı karışımları ayırmada kullanılan bir membran prosesidir. Sıvı-sıvı ayırma için bu membran prosesi geleneksel ayırma prosesi olan distilasyonla yer değiştirecek potansiyele sahiptir. Çünkü distilasyon, ısı duyarlı karışımlar ve buhar ve sıvı faz dengesinde azetropik noktaya ulaşılan durumda etkisiz kalır. Adsorpsiyon, ekstraktif distilasyon, azeotropik karışımların distilasyonu ve sıvı-sıvı ekstrasksiyon gibi farklı ayırma teknikleri geleneksel distilasyonun sınırlamalarının üstesinden gelmek için kullanılır. Ancak bu teknikler yoğun enerji tüketen proseslerdir ve atık üreterek çevre kirliliğine sebep olurlar. 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. Bu proses ekonomik, enerji ve çevre dostudur (Baker, 2000; Basile ve diğ., 2016).

Pervaporasyon çalışmaları ilk olarak 1906 yılında Kohlenberg tarafından alkol ve hidrokarbon karışımını kauçuk membran ile ayırma şeklinde gerçekleştirilmiştir. 1917 yılında, Kober pervaporasyon terimini selüloz nitrat filmleri arasından toluen ve albümin sulu çözeltilerinden suyun seçici giderilmesinde kullanmıştır. 1958 ve 1962 arasında American Oil'de Binning ve çalışma arkadaşları pervaporasyon kurallarını belirlemişler ve bu teknolojiyi gözeneksiz polimerik film kullanarak sıvı-sıvı karışımları ayırmak için kullanmışlardır. Homojen yoğun filmlerden düşük geçiş hızları, pervaporasyonun büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarını engellemektedir. Ticarileşme için ilk atılım alkol çözeltilerinin dehidrasyonu için PVA ve PAN kompozit membranların geliştirildiği Almanya GFT firması tarafından gerçekleştirilmiş ve ilk pilot tesis 1982 yılında kurulmuştur. Alkol ve diğer solventlerin dehidrasyonu için pervaporasyonun ticari uygulamalarının hızla arttığını duyurmuştur. Pervaporasyonun bir başka önemli uygulaması, az miktarda organik bileşiklerin atık sudan uzaklaştırılmasıdır. Pervaporasyonun bu iki ana uygulaması, kolay ve ekonomik ayırmalar yapmak için su ve organik çözücülerin farklı polaritelerinden yararlanır. Buna ek olarak, pervaporasyonun kullanımı, kirlilik

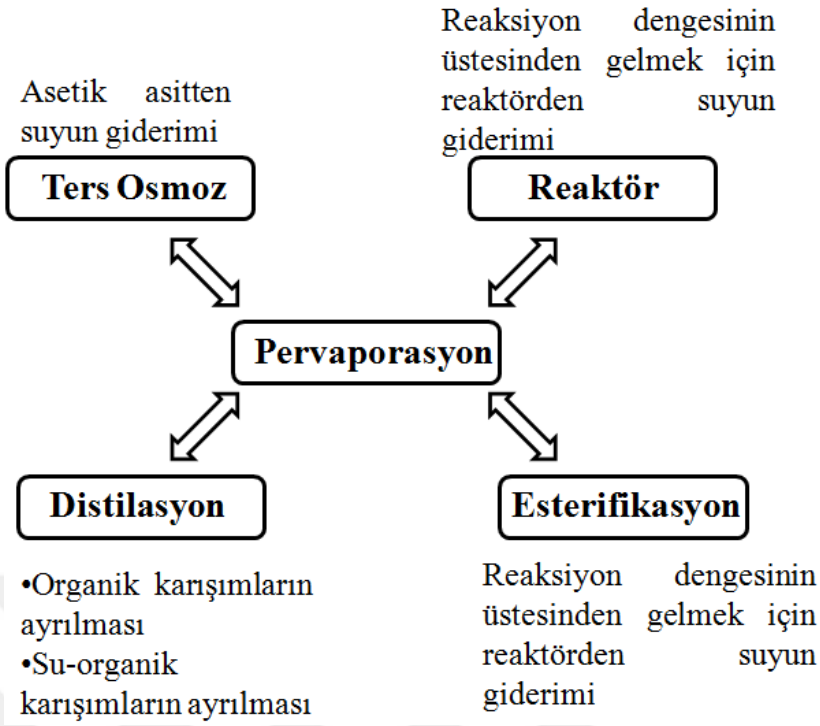
kontrolü, çözücü geri kazanım ve organik-organik ayrımlar da dahil olmak üzere, sonraki 10 yıl içinde diğer endüstriyel alanlara da yayılmıştır (Wang, 2011). Tablo 3.1'de bazı pervaporasyon sistemlerinin endüstriyel üreticileri, temel uygulamaları ve kullanılan membranlar listelenmiştir.

Tablo 3.1. Pervaporasyon sistemlerinin endüstriyel üreticileri (Wang, 2011)

Şirket	Uygulamalar	Membranlar/Modülleri
GFT	Solvent dehidrasyonu	Çapraz bağlı PVA kompozit membranları. Levha ve çerçeve modülleri
Lurgi	Solvent dehidrasyonu	GFT PVA membranları. Levha ve çerçeve modülleri
Membran Teknoloji ve Araştırma	Solvent geri kazanımı	Kompozit membranlar. Spiral sargı modül.
Kalsep	Solvent dehidrasyonu	İyon değişim polimerleri temelli kompozit membranlar. Tübüler, levha ve çerçeve modülleri
Separex	Organik-organik ayırma	Selüloz asetat membranlar. Spiral sargı modül.
Texaco	Solvent dehidrasyonu	Kendi üretimleri olan kompozit membranlar. Levha ve çerçeve modülleri

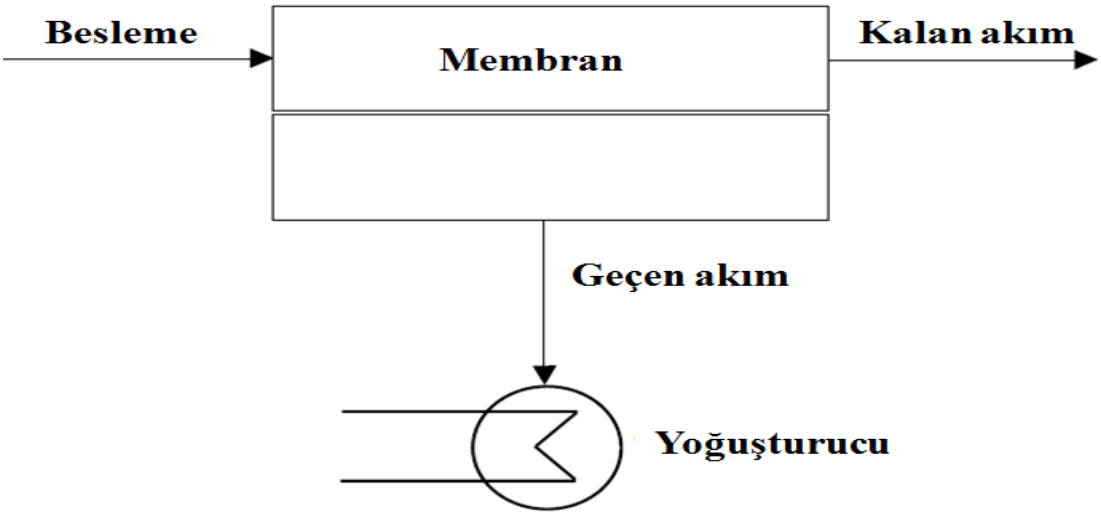
Pervaporasyonun temel uygulamaları üç kategoride sınıflandırılabilir. Birincisi organik çözücülerin dehidrasyonu, ikincisi karışımdan küçük miktardaki organik bileşenlerin giderimi, üçüncüsü ise organik karışımların ayrılmasıdır. Bunların yanında organik çözeltilerin dehidrasyonu özellikle %90-95'lik etanol çözeltilerinin dehidrasyonu, zor bir ayırma prosesidir. Çünkü ağırlıkça %95 etanolde, etanol-su azetrop oluşturur. Endüstride en önemli uygulamalardan biridir.

Pervaporasyon organik bileşenlerin dehidrasyonu ve organik karışımların ayrılması için umut vaat eden teknolojilerden biri olsa da endüstriyel uygulamalarda tek başına kullanımları akı değerlerinin sınırlı oluşu ve ürün için gerekli saflık değerlerinden dolayı ekonomik değildir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, pervaporasyon ile bir başka ayırma işlemini veya bir reaktörü birleştiren entegre prosesler, düşük enerji gereksinimi ve ayırmayı kolaylaştıran kimyasal katkıların kullanımının azaltılması açısından yüksek bir potansiyel göstermektedirler. Mevcut ve potansiyel pervaporasyon temelli hibrit uygulamaları Şekil 3.2'de gösterilmiştir (Wang, 2011).



Şekil 3.2. Pervaporasyon temelli hibrit sistemler ve uygulamaları (Wang, 2011)

Pervaporasyonda yoğun homojen membran besleme ve geçen akım arasında bariyer olarak rol alır. Sıvı çözeltideki bileşenler membranda çözünerek ve difüze olarak farklı hızlarda membrandan geçer ve sonra membranın altakımından buharlaşır. Geçen buhar akımı kondensere geçer ve çözelti yoğunlaştırılır. Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi (Gugliuzza ve Basile, 2014)

Çözeltinin taşınımı için itici güç kimyasal potansiyel gradyentidir. Bu itici güç membranın alt akımından düşük basınç uygulanarak elde edilir. Bu düşük basınç besleme tarafındaki yüksek aktiviteyle karşılaştırıldığında alt akım tarafında düşük aktivite yaratır. Farklı türlerin göreceli akımı membranın seçiciliği ile belirlenir. İtici güç sıvı besleme ve buhar faz arasındaki kısmi buhar basıncı gradyenti ile yaratılan kimyasal potansiyel gradyentidir.

Geçen akım tarafındaki buhar basıncı genellikle vakum uygulanarak düşürülür. İtici güç, düşük geçen akım basıncı ile yada artan besleme sıcaklığı ile elde edilebilir. Pervaporasyon, geçen akım tarafında taşıyıcı gaz kullanılarak kısmi buhar basıncı farkının azaltılması ile de yürütülür. Taşıyıcı gaz seçeneği ekstra maliyet demek olduğu için genellikle vakum pompası tercih edilir (Gugliuzza ve Basile, 2014).

Pervaporasyonda kütle transferi bileşen ve membran etkileşimi temellidir ve bu yüzden kimyasal doğa ve membran malzemesinin yapısı, membranın performansını belirlemek için temel faktördür (Basile ve diğ., 2015). Yoğun polimerik membran arasından kütle transferi günümüzde çözünme difüzyon mekanizması ile tanımlanmaktadır. Bu mekanizmaya göre, yüksek kimyasal potansiyel tarafında polimerik membran yüzeyine türler çözünerek taşınır, sorplanan faz içinde polimerin serbest hacmi boyunca difüze olur ve düşük kimyasal potansiyelin olduğu tarafa membranın alt akımındaki akışkan faza geçer. Yoğun polimerik membran, polimer çözünme difüzyon proseslerinin her ikisinde de aktif rol oynar (Drioli ve Giorno, 2010a).

Çözünme difüzyon modeline göre gerçekleşen pervaporasyonda taşınım prosesi, aşağıdaki adımları izleyerek gerçekleşir:

1) Türlerin sıvı fazdan besleme-membran ara yüzeyine taşınımı

Bu adım, besleme karışımının termodinamik özelliklerine ve modülün hidrodinamik özelliklerine bağlıdır ve itici güç için çok önemlidir. Özellikle, beslemedeki düşük konsantrasyonlu ve membrana yüksek ilgiye sahip geçen akım türlerinin olduğu durumlarda konsantrasyon polarizasyonu olayını engellemede büyük önem taşımaktadır. Membran ile temasta olan beslemenin sınır tabakasındaki geçen akım türlerinin tükenmesi itici gücü azaltır ve prosesi negatif etkiler. Bununla birlikte,

uygun membran modülünün tasarımı ve membran yüzeyi boyunca beslemenin çapraz akış hızı, konsantrasyon polarizasyon etkilerini en aza indirgeyerek, besleme-membran yüzeyinde türlerin konsantrasyonunu maksimize etmek için çok önemlidir.

2) Besleme-membran arayüzeyinde türlerin tercihli sorpsiyonu

Sorpsiyon, geçen türlerin ve membran malzemelerinin arasındaki kimyasal etkileşimle yürütülen pervaporasyon prosesinin anahtar adımıdır. Uygun bir seçici sorpsiyon elde etmek için membran içinde türlerin farklı çözünürlükleri göz önünde bulundurularak membran malzemeleri tasarlanır.

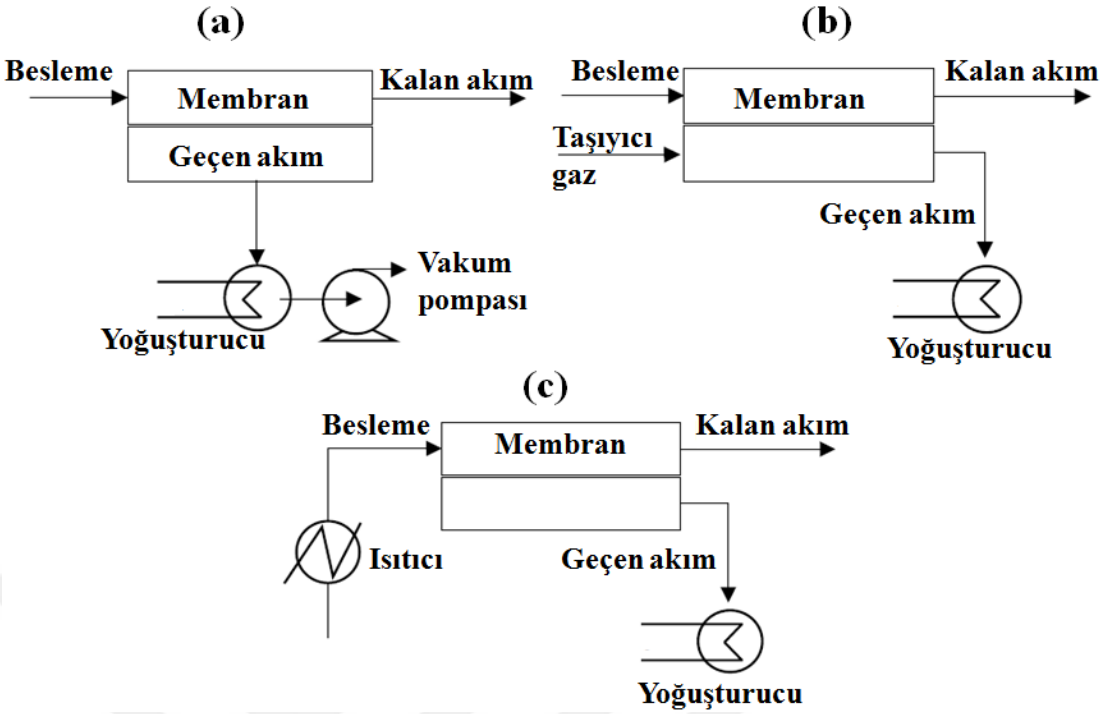
3) Membran arasından türlerin difüzyonu

Membran arasından türlerin difüzyonu geçen bileşenlerin kinetik çapına bağlıdır. Difüzyonu kolaylaştırmak için yüksek serbest hacimli membranların hazırlanması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bunun yanında iyi bilinen birşey vardır ki, sıcaklık geçen akım türlerinin kinetik enerjisini arttırarak membranın difüzyon katsayısını arttırır ve membran matriksi içinde makro moleküllerin hareketini kolaylaştırarak moleküllerin geçişini kolaylaştırır.

4) Membran - geçen akım arayüzeyinde türlerin desorpsiyonu ve buharlaşma

Membran yüzeyinden türlerin ayrılması hızlı bir şekilde gerçekleşir. Çünkü geçen akım tarafı vakum uygulanarak, sürükleyici akım kullanarak veya ön ısıtma yapılmış besleme kullanılarak basınç altında tutulur. Bileşenler seçici olarak buhar halinde alt akıma geçer ve yoğuşturulur.

Farklı kimyasal gradyentler temelli üç farklı pervaporasyon sistemi Şekil 3.4'te gösterilmiştir (Basile ve diğ., 2016).



Şekil 3.4. Vakumlu pervaporasyon (a), taşıyıcı gazlı pervaporasyon (b), termopervaporasyon (c) (Basile ve diğ., 2016)

Pervaporasyon diğer membran ayırma proseslerinden farklıdır. Çünkü geçen akım türleri faz değişimine uğrar. Bu yüzden pervaporasyon teriminin, geçiş ve buharlaşma kelimelerinin birleşimi olduğu ifade edilmektedir.

Pervaporasyonda kütle transferi, geçen türlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, geçen akım ve membran etkileşimleri ve proseslerin operasyon koşulları ile yönetilmektedir.

Sadece sorpsiyon kontrollü proseslerden farklı olarak pervaporasyon, sorpsiyon ve difüzyon ile kontrol edilir. Geçirgenlik hedeflenen bileşenlerin difüzivitesi ve çözünürlük terimleri ile Eşitlik (3.1)'de gösterildiği gibi tanımlanmaktadır.

$$P = S.D \tag{3.1}$$

Pervaporasyonda itici güç, besleme sıvı karışımındaki temel i bileşeni için membran boyunca kimyasal potansiyel gradyenti olarak tanımlanmıştır.

$$d\mu_i = RTd\ln(\gamma_i.n_i) + \nu_i dp \tag{3.2}$$

Eşitlik (3.2)'de γ_i aktivite katsayısı, n_i mol fraksiyonu, α_i aktivite ($\gamma_i.n_i=\alpha_i$), ν_i kısmi molar hacimi ifade eder. p, i bileşeninin basıncı, R evrensel gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Pervaporasyonda membrandan i bileşeninin geçişi Fick'in 1.yasasına benzer bir eşitlikle tanımlanır.

$$J_i = -D_i . \frac{d\mu_i}{dx} \tag{3.3}$$

Eşitlik (3.3)'te J_i, akı, $d\mu_i/dx$ membrandan geçen i bileşeninin kimyasal potansiyel gradyenti ve D_i difüzyon katsayısıdır. Pervaporasyonda difüzyon katsayısının geçen türlerin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğu da (Eşitlik (3.4)) hesaba katılmalıdır.

$$D_i = D_{i0} f(C_i) \tag{3.4}$$

D_{i0}, sonsuz çözeltide i bileşeninin difüzyon katsayısıdır.

Verilen denge koşullarında, J ($kg/m^2.h$), membran kalınlığı ile ters orantılı ve membran boyunca kısmi buhar basıncı farklı ile orantılıdır ve Eşitlik (3.5)'teki şekilde tanımlanır.

$$J_i = P_i (p_{i0} - p_{il}) / \delta \tag{3.5}$$

P_i, i türünün geçirgenlik katsayısıdır, δ membran kalınlığıdır ve p_{i0}-p_{il} membran boyunca i bileşeninin pervaporasyon ile taşınımı için itici güç olan kısmi buhar basıncı farkıdır.

Pervaporasyonda geçirgenlik katsayısı, hem kompozisyona hem de sıcaklığa bağlıdır. Seçicilik ayrıma faktörü veya zenginleştirme faktörü olarak tanımlanır. Uçucu i türünün j türüne oranı olarak ifade edilir ve Eşitlik (3.6)'daki gibi ifade edilir:

$$\alpha_{pv,ij} = \frac{\dfrac{C_{i,p}}{C_{j,p}}}{\dfrac{C_{i,f}}{C_{j,f}}} = \frac{\dfrac{C_{i,p}}{C_{i,f}}}{\dfrac{C_{j,p}}{C_{j,f}}} \tag{3.6}$$

C konsantrasyonu, indisler p ve f sırasıylageçen akım ve beslemeyi ifade eder. Zenginleştirme faktörü ise Eşitlik (3.7)'deki gibi tanımlanmaktadır:

$$\beta_i = \frac{C_{i,p}}{C_{i,f}} \tag{3.7}$$

Ayırma faktörü $\alpha_{pv,ij} > 1$ ise membranın j'ye göre i bileşenini tercihli geçirdiğini ifade eder. Yüksek değer j'den i'nin daha etkili ayrıldığı anlamına gelmektedir.

Pervaporasyonda seçicilik, sorpsiyon seçiciliği $\alpha_{s,ij}$ ve difüzyon seçiciliği $\alpha_{d,ij}$ birleşimi ile (Eşitlik (3.8)) oluşur.

$$\alpha_{pv,ij} = \alpha_{s,ij}.\alpha_{d,ij} \tag{3.8}$$

Pervaporasyonda sorpsiyon seçiciliği difüzyon seçiciliğinden daha önemlidir ve çoğu membranlar yüksek sorpsiyon seçiciliği değeri elde etmek için tasarlanır. Diğer yandan, sorpsiyon seçiciliği, dfizüyon seçiciliğini benzer yada eş değerde ise seçicilik değeri zayıf olur.

Akı, ayırma faktörü ve zenginleştirme faktörü yalnızca membranın özelliklerine değil operasyon koşullarına, besleme kompozisyonuna, geçen akım basıncına ve beslemesıcaklığına bağlıdır (Basile ve diğ., 2016; Gugliuzza ve Basile, 2014).

Pervaporasyon yalnızca membran arasından kütle transferi içermez aynı zamanda ısı transferinide içerir. Sıvı çözeltiden buhar çözeltisine fiziksel faz değişimi enerji gerektirir ki bu enerji buharlaşma entalpisidir. Sonuç olarak, besleme sıcaklığında azalma gerçekleşir.

Pervaporasyonun itici gücü i bileşeni için kimyasal potansiyel gradyentidir. μ_i, i bileşeninin çevresi ile genel enerji durumunu ifade eder.

$$d\mu_i = RT.d\ln(\alpha_i) + V_i.dp\text{-}S_i.dT \tag{3.9}$$

$$d\mu_i = RT.d\ln(\gamma_i.C_i) + V_i.dP\text{-}S_i.dT \tag{3.10}$$

Eşitlik (3.9) ve (3.10)'da R ideal gaz sabitidir (8.314 J/K.mol); C_i, i bileşeninin molar fraksiyonudur. α_i, i bileşeninin aktivitesidir. γ_i, i bileşeninin aktivite katsayısıdır.

Çevresi ile i bileşeninin etkileşimini gösterir. V_i,(m^3/mol) i bileşenin molar hacmidir. P (Pa) basınç, S_i (j/mol.K) i bileşenin molar entropisi, T sıcaklıktır. i bileşenin kimyasal potansiyeli, sabit sıcaklıkta, elektrik alanı yok iken ve membran içinde sabit basınçta gerçekleşen pervaporasyon durumunda sadeleşir ve Eşitlik (3.11)'deki gibi yazılabilir.

$$d\mu_i = RTd\ln(\gamma_i.C_i) \tag{3.11}$$

μ_i bileşeninin kimyasal potansiyeli referans durumu belirtmektedir. Saf i bileşeni referans basınçta ve bu durumda i bileşeninin doymuş buhar basıncı p_{vi}'dir. Membran içindeki veya besleme çözeltisindeki i bileşeninin kimyasal potansiyeli sabit sıcaklıkta Eşitlik (3.11)'in integre edilmesi ile elde edilir.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT.\ln(\gamma_i.C_i) + V_i.(p\text{-}p_{vi}) \tag{3.12}$$

Eşitlik (3.12)'deki μ_i^0, saf i bileşeninin kimyasal potansiyelidir. Sabit sıcaklıkta hiç elektrik alanı uygulanmadığında, pervaporasyonun itici gücü membranın besleme ve geçen akım tarafındaki konsantrasyon gradyentidir (Basile ve diğ., 2015).

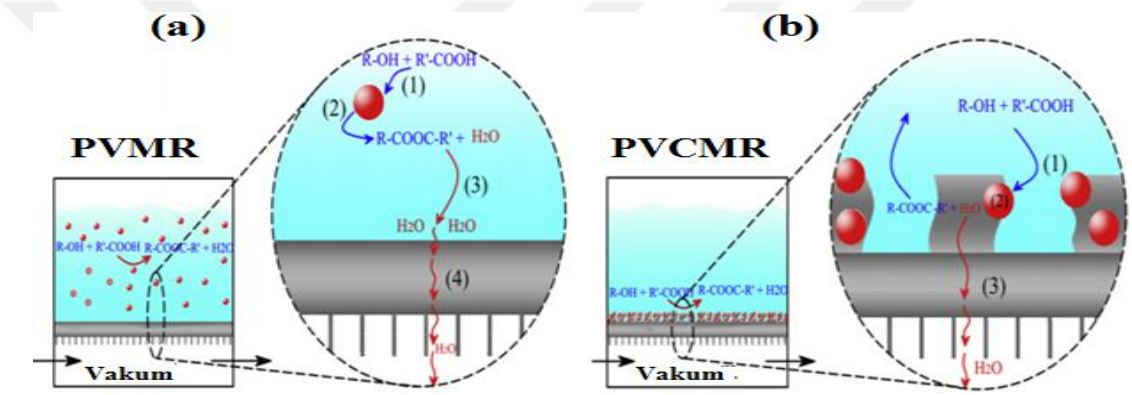
3.3. Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör

İki veya daha fazla birim operasyonun birleştiği prosesler, yatırım maliyetlerini ve enerji tüketimini azaltarak endüstriyel prosesleri daha cazip hale getirmiştir.

Pervaporasyon membran reaktörler, reaksiyon ve ayırmanın eş zamanlı gerçekleştiği sistemlerdir. Pervaporasyon membran reaktörün en temel uygulaması denge limitli reaksiyonlarda seçici membran kullanarak reaktörde bir veya daha fazla bileşenin eş zamanlı giderimi ile dönüşümü zenginleştirmektir.

Genellikle, membran fonksiyonu açısından, iki pervaporasyon membran reaktör konfigürasyonu vardır. Literatürdeki en genel konfigürasyon membranın katalitik aktivite göstermediği inert membran reaktördür. Katalizör genellikle çözeltide askıda yada çözünmüş halde bulunur. Membran, ürünlerden bir veya birkaçını ayırmak için kullanılır. Diğer konfigürasyon membranın katalitik ve ayırma fonksiyonunun her ikisinide gösterdiği katalitik olarak aktif membran reaktör olan pervaporasyon katalitik membran reaktördür. Şekil 3.5'te pervaporasyon membran reaktör ve

pervaporasyon katalitik membran reaktör gösterilmiştir. Pervaporasyon katalitik membran reaktörde (PVCMR), reaksiyon ve ayırma bölgeleri birbirine çok yakındır ve reaktanların ürünlere dönüşümü çözelti yerine membranda gerçekleşmektedir. Bu durumda, membrandaki ürün konsantrasyonu, ürünlerin giderilmesinden kaynaklanan yüksek itici güçten dolayı PVCMR'de çok daha yüksektir. Daha da önemlisi, inert pervaporasyon membran reaktörde var olan kütle transfer direnci teorik olarak elimine edilir, çünkü ürün katalizörlerin çevresinden daha hızlı ve eş zamanlı olarak giderilir. Bu durum ürün birikmesinin neden olacağı istenmeyen geri reaksiyonun oluşumunu engeller. Sonuç olarak, denge değişimi ile reaksiyon dönüşümü arttırılır.



Şekil 3.5. Eş zamanlı esterleşme ve su ayırma prosesinin şematik gösterimi (a) pervaporasyon membran reaktör (PVMR) (b) pervaporasyon katalitik membran reaktör (PVCMR) (Qing ve diğ., 2017)

PVCMR'de daha yüksek dönüşüm için önemli olan reaksiyon hızının ürün giderimi hızına makul oranıdır. Bu oran membranın katalitik aktivitesi ve seçicilik parametreleri ile optimize edilir. Bununla birlikte, PVCMR ile ilgili yapılan birçok önceki araştırmada, membranda hem ayırma hem de katalitik fonksiyonlar tek bir katmanda sağlanmıştır. Bu yüzden, ayırma ve katalitik performansını bağımsız kontrol etmek için çok tabakalı membran kullanımı önerilmiştir. Literatürde kompozit katalitik membranın kullanıldığı çalışmalar da rapor edilmiştir (Ceia ve diğ., 2014; Qing ve diğ., 2017).

Literatürde karşılaştığımız PVCMR prosesi uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar şöyle özetlenebilir:

Qing ve diğ. (2017), asetik asit ile n-bütanolün esterleşme reaksiyonu katalitik olarak aktif pervaporasyon membran reaktörde ve inert pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Membran olarak üç tabakalı kompozit membran hazırlamışlardır. En üst tabaka yüksek gözenekli katalitik tabakadır, orta tabaka yoğun PVA seçici tabakasıdır, en alt tabaka ise gözenekli polietersülfon destek tabakasıdır. Operasyon parametrelerinin reaksiyon performansına etkisini incelemişlerdir. 85^{o}C'de kırk beş saatin sonunda aktif pervaporasyon membran reaktörde tam dönüşüm elde edilirken, denge dönüşümü ile karşılaştırıldığında %43 dönüşüm artışı elde edilmiştir.

Zhang ve diğ. (2014a), katalitik tabakaya lipaz enzimi emdirilmiş sandviç tipi kompozit katalitik membran hazırlamışlardır. Destek tabaka PES, yoğun seçici ve katalitik tabaka PVA'dan oluşmaktadır. Etil laurat, katalitik membrandaki lipaz katalizörlüğünde stearik asit ile lauril alkolün esterleşmesi ile pervaporasyonlu ve pervaporasyonsuz proseslerde sentezlenmiştir. Pervaporasyonla yürütülen proseste suyun eş zamanlı giderimi ile pervaporasyonsuz prosese göre %40 dönüşüm artışı elde edilmiştir.

Zhang ve diğ. (2014b), katalitik olarak aktif kompozit membran hazırlamışlardır. Membran üç tabakadan oluşmaktadır. En üst tabaka gözenekli katalitik tabaka, orta tabaka yoğun PVA seçici tabaka ve en alt tabaka ticari PES tabakadır. Asetik asit ile n-butanolün esterleşme reaksiyonu model reaksiyon olarak kullanılmıştır. Katalitik olarak aktif membran kullanıldığında 85^{o}C'de yirmi saatte %91,4 asetik asit dönüşümü elde edilmiştir. Aynı koşullar altında denge dönüşümü değeri ise %71,9'dur.

Peters ve diğ. (2007), su seçici membranları Amberlist 15 katalizörü ile kaplamıştır. Kompozit katalitik membran; Amberlist 15'in, ticari seramik-polimerik membran kompozitinin üzerine kaplama tekniği ile hazırlanmıştır. Asetik asit ile 1-bütanolün arasındaki esterleşme reaksiyonu çalışılmıştır. PVA ve ticari membran içeren kompozit membranlı sistemde, reaktanlar eş molar akımda reaksiyona sokulmuştur. Ölçülen ortalama toplam akı ve su fraksiyonu 0,09 kg/m^2.h ve 0,88'dir. On iki saatin sonunda %48 dönüşüm elde edilmiştir. Elde edilen dönüşüm değerinin düşük olduğu görülmüştür.

Zhu ve Chen'in (1998) yaptığı çalışmada, $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ içeren PVA katalitik kompozit membran hazırlanmıştır. Asetik asit ile n-bütanol reaksiyona sokulmuştur. 90^oC'de M=1,5 başlangıç reaktan mol oranında (alkol/asit) katalizör konsantrasyonu (C_{cat})=10,6 g/L, PV'siz sekiz saatte %50 dönüşüm elde edilirken, PV'li bir sistemde %95 dönüşüm elde edilmiştir. Aynı şartlarda toplam akı J=0,85 $kg/m^2.h$, suyun n-bütil aseatata seçiciliği ise 80 olarak elde edilmiştir. Bu çalışma reaktif membran ayırma prosesinin dönüşümü arttırmadaki etkisini göstermektedir.

Figueiredo ve diğ.'nin (2008) yaptığı çalışmada pervaporasyon destekli esterleşme reaksiyonu Amberlist 15 (A15) ve Amberlist 35 katalizörlüğünde hidrofilik ticari membran ile yürütülmüştür. Katalitik membran, PVA ile hazırlanan küçük katalitik partiküllü çözelti ile ticari hidrofilik membranın kaplanmasıyla elde edilmiştir. Katalitik membranda dönüşüm (etil asetat) 60^oC'de %60'a artmıştır. Etanol ve asetik asit reaksiyona girerek etil asetat ve su oluşmuştur. 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. Katalizör konsantrasyonunun reaktif membran ayırma prosesli ve reaktif membran ayırma prosessiz sisteme etkisi incelenmiştir. Dört saatin sonunda 20 g/L A15 kullanıldığında reaktif membran ayırma prosesli %65 dönüşüm elde edilirken, reaktif membran ayırma prosessiz %55 dönüşüm elde edilmiştir. 5 g/L A15 kullanıldığında dört saatin sonunda %60 dönüşüm, reaktif membran ayırma prosessiz %45 dönüşüm elde edilmiştir. Bu çalışmada saf membran ve katalitik membran kullanılan reaktif membran ayırma prosesleri kıyaslanmıştır Katalitik membran kullanılan reaktif membran ayırma prosesinde daha yüksek dönüşüm elde edildiği görülmüştür.

Literatürdeki bu çalışmalarda katalitik membran hazırlamak için bağlayıcılar, modifiye edici maddeler kullanılmıştır. Ayrıca seçici tabaka olarak ticari membranlar kullanılarak katalitik kompozit membranlar hazırlanmıştır (Figueiredo ve diğ., 2008; Peters ve diğ. 2007). Sadece Zhu ve Chen (1998) çalışmasında polimerik membranın seçici tabakasını da kendileri hazırlamıştır ve herhangi bir ilaveye gerek kalmaksızın polimerik membran çözeltisine katalizör ilave edilmiştir.

PVCMR daha yüksek verim, daha hızlı reaksiyon, daha saf ürünler ve daha az enerji ile üretim maliyetini azaltan bir prosestir. PVCMR prosesi reaksiyon zamanını ve tersinir reaksiyonlarda kullanılan reaktan miktarını da azaltmaktadır (Zhang, 2012).

Reaksiyon ve ayırmanın birleştiği PVCMR prosesinin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

1) Membran, reaktif proseslerde aktif olarak rol alır.

2) Reaktanlar ve katalizör arasında daha yakın temas oluşturur.

3) Membrana homojen yada heterojen bir katalizör immobilize edildiğinde, katalizörün geri kazanımı, tekrar üretimi ve tekrar kullanımı başarılı katalitik uygulamalara sahiptir.

4) Membranın seçici taşınım özellikleri, reaksiyon karışımından bir ürünün giderimi ile denge dönüşümünü değiştirmek için kullanılır.

5) Reaktanlar reaktörde kalırken, ürünler giderilir.

6) Çoğu durumda özellikle reaktif distilasyon gibi termal proseslerle kıyaslandığında PVCMR çok düşük sıcaklıklarda opere edilir. Sıcaklığa duyarlı katalizör ve ürünler için bir çözüm sağlar.

7) Ürünlerin membran ile reaksiyon karışımından ayrılmalarından dolayı, ilave ayırma işlemi gerektirmez.

8) İstenmeyen ürünler giderilerek, istenmeyen reaksiyonların oluşumu engellenmektedir.

9) Ara ürünlerin geri kazanımı mümkündür, aksi durumda reaktörde kalması ile istenmeyen reaksiyonlar oluşabilir (Basile, 2013; Drioli ve Fontananova, 2010).

3.4. Katalitik Membran

Reaksiyon ve ayırma işleminin tek bir adımda gerçekleşmesini sağlayan membranlara "katalitik membran" denir. Katalitik membranların katalizör olarak araştırması pervaporasyon uygulamalarında oldukça yenidir (Figueiredo ve diğ., 2008).

İdeal katalizörü üretmek için düşünülmesi gereken temel gereklilikler: düşük maliyet, yüksek seçicilik, reaksiyon koşulları altında yüksek dayanım ve geri kazanımdır. Katalitik membranın tekrar kullanılma olasılığı, maliyetini ve katalitik proseslerde çevre etkisini azaltır.

Katalizör olarak katalitik membranların kullanımı aynı katalizörün birkaç kez tekrar kullanımına izin verir. Farklı katalitik membran hazırlama metotları arasında membranın içine yada üzerine katalizörün yerleştirilmesi yada kaplanması yeni katalitik proseslerin tasarımı için yeni olanaklar sunar.

Katalitik membran seçim kriterlerinde mekanik, termal ve kimyasal dayanıklılık, geçirgenlik ve seçicilik özellikleri, kirlenme eğilimi ve maliyetinin yanında, membran destekli proseslerde oluşabilecek diğer olası problemler de düşünülmelidir. Emdirme prosesi sırasında katalizörün dayanımı, membranın taşınım yada mekanik özelliklerine katalizör partiküllerinin etkisi, katalizör yüklemenin katalitik verime etkisi, katalizörün sıvı fazda çözünmesi (leach olması), katalitik membranın tasarımında göz önüne bulundurulmalıdır. Yüksek katalizör yükleme oranları, polimerik katalitik membranları kırılgan yapmamalıdır. Heterojen katalizör emdirildiğinde polimerik membran katalizörü iyi tutmalıdır. Bu sebeple polimerin film oluşum özellikleri, tüm durumlarda mükemmel olmalıdır. Bu dayanımın yanında, membran hazırlamada kullanılan polimerler, reaktanlar ve ürünler için de iyi taşınım özellikleri göstermelidirler (Drioli ve Giorno, 2010b).

Polimerlerin geçirgenlik ve seçicilik özelliklerini etkileyen temel fizikokimyasal faktörler şunlardır:

1) Polimer zincirlerinin hareketi
2) Segmentler arası boşluklar, membranın serbest hacim derecesi
3) Nüfuz eden bileşen ile polimer etkileşimleri

Bu yüzden polimerik katalitik membranlarda yüksek performans elde etmek için membran hazırlama prosedüründe yukarıda belirtilen koşullar da göz önünde bulundurulmalıdır (Basile ve diğ., 2016).

Katalizörün membrana sabitlenmesindeki amaç, katalizörün reaksiyon karışımı içerisinde çözünmesini (leach olmasını) engellemektir. Bu amacı elde etmek için kovalent bağ, elektrostatik etkileşimler ve zayıf Van der Waals ve hidrojen bağı gibi farklı sabitleme stratejileri kullanılabilir.

Katalizör ile polimer arasındaki iyi etkileşim için, katalizörün çözünmesini (leach olmasını) engellemek ve polimer ve katalizör arasında güçlü adezyon kuvveti ve optimum dayanım istenmektedir.

Polimer/katalizör etkileşimi, her ikisinin yada birinin kimyasal fonksiyonlaştırılması ile geliştirilir. İdeal olanı, reaksiyonda kullanılan solventin, katalizör için nonsolvent olmasıdır. Membran bu durumda şişmez.

Membran içinde katalizörün tutulması katalizörün dallanmış polimerler içinde yayılması ve katalizörün polimere bağlanması şeklinde olur.

Reaktanların katalitik bölgeye kütle transferi ve ürünlerin ayrılması, reaksiyonu engellememek için hızlı olmalıdır. Aynı zamanda katalizör/reaktan temas süresi de optimum olmalıdır.

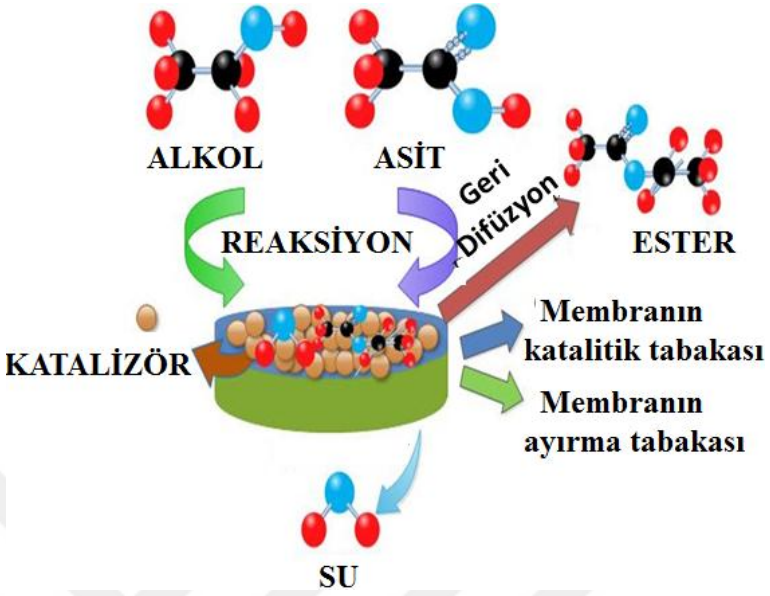
Membran hazırlama koşulları, membran malzemesine ve istenen yapı ve morfolojiye bağlıdır. Polimerik katalitik membran hazırlanması durumunda, katalizörün birleştirilmesi daha karmaşıktır, çünkü katalizör membrana iyi bir şekilde sabitlenmelidir ve katalizörün yapısı ve aktivitesi membran hazırlama prosedürü sırasında korunmalıdır.

Bunun yanında katalitik membranın özellikleri aynı koşullarda hazırlanan saf membrandan genellikle farklıdır. Polimerik membran hazırlamak için farklı teknikler vardır ve bunlar katalitik membran hazırlamak için de uygulanabilir. Örneğin faz değişimi, kaplama, sinterleme, gerilme ve iz dağlama gibi. En çok kullanılanı, faz dönüşüm tekniğidir. Polimer, kontrollü olarak sıvı fazdan katı faza dönüşür.

Bazı durumlarda katalizörün membrana sabitlenmesi, kovalent bağlarla, elektrostatik etkileşimlerle ve absorpsiyon ile oluşur. Alternatif olarak, katalizör sabitlenmesi membran oluşumu ile aynı zamanda yürütülebilir. Örneğin polimerin çözeltiden dökümü ile katalizörün yayılması gibi (Drioli ve Giorno, 2010b).

Katalitik kompozit membranlarda reaksiyon şu şekilde gerçekleşir. Reaktanlar katalitik tabakaya difüze olur. Katalitik tabakada reaktanlar ürünlere dönüşür. Membranın ilgi duyduğu bileşen membranın seçici tabakasından ayrılırken, diğer bileşen yada bileşenler membranın üst kısmında kalır yani reaksiyon karışımına geri

difüze olur. Şekil 3.6'da katalitik membranda gerçekleşen bir reaksiyon mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.6. Katalitik membranda reaksiyon mekanizması

Seçici ve katalitik fonksiyonların tek bir membranda birleşmesi madde özellikleriyle ilgilidir. Bu özelliklerin tek bir adımda birleşmesi için membranın bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Örneğin yüksek su seçiciliği elde etmek için membranda suyun dışındaki bütün bileşenlerin difüzyonu düşük olmalıdır. Katalitik özelliklerinin etkili kullanılabilmesi için reaktanların katalizöre difüzyonunun yüksek olması gerekmektedir (Peters, 2006).

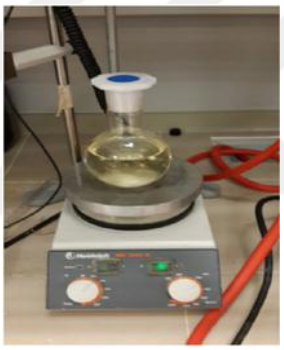
4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Malzeme

4.1.1. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar

a) Polimerik membran çözeltisi hazırlama düzeneği

Polimerik membran çözeltisi, ilgili polimer (Hidroksi etil selüloz, kitosan ve polivinil alkol) kullanılarak Şekil 4.1'deki düzenek aracılığıyla hazırlanmıştır. Çözeltiyi sabit sıcaklık ve hız ile karıştırmak için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Membran çözeltisi hazırlama düzeneği

b) Taramalı elektron mikroskop (SEM) cihazı

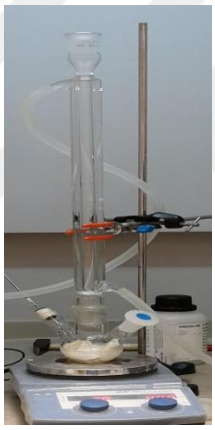
Taramalı elektron mikroskopları ile polimerik membran yüzeyinde oluşan yapılar ve membran kesit görüntüleri incelenmiştir. Membranların SEM analizleri JEOL JSM-6335 F "Field emission scanning electron" model mikroskop ile Tübitak Marmara Araştırma Merkezi'nde yaptırılmıştır. Örnekler sıvı azot ile kırılarak ve altın kaplanarak hazırlanmıştır. Katalizörlerde ise SEM analizi, genel görüntüleme ve yüzey morfolojisi belirleme amaçları ile kullanılmıştır. Numuneler SEM'de incelenmeden iletkenliği sağlamak amaçlı önce karbon bant üzerine konulmuş ve altın-paladyum ile kaplanmıştır.

c) Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR)

Hazırlanan saf ve katalitik membranların çapraz bağ yapıları FTIR cihazı ile analiz edilmiştir. FTIR analizi Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuarı'ndaki Perkin Elmer marka cihaz ile yapılmıştır.

d) Kesikli reaktör

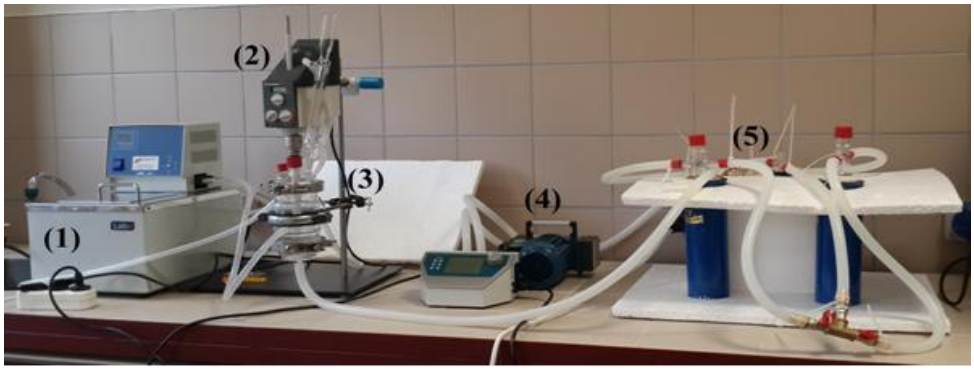
Levulinik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonu ile gliserol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu, katalitik membranların katalizörlüğünde farklı reaksiyon koşulları altında Şekil 4.2'de görülen kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bunun için hazırlanan katalitik membranlar küçük parçalar halinde kesilerek reaksiyonda katalizör görevi görmesi amacıyla reaksiyon karışımına ilave edilmiştir.



Şekil 4.2. Kesikli reaktör düzeneği

e) Pervaporasyon ve pervaporasyon katalitik membran reaktör sistemi

İkili karışımları ayırma işlemleri ve esterleşme reaksiyonları Şekil 4.3'te görülen sistemde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. Pervaporasyon/Pervaporasyon katalitik membran reaktör ünitesi

Sistem; reaktör ceketine sıcak su transferi sağlayarak ayırma ya da reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için gerekli olan ısıtmalı sirkülatör (1), reaksiyonda homojen karışım sağlamak için kullanılan mekanik karıştırıcı (2), membranın ve reaksiyon karışımının bulunduğu ceketli membran/membran reaktör hücresi (3) ve sistemi vakum altında tutan vakum pompasından (4) ve geçen akımın yoğunlaştırıldığı kapanlardan (5) oluşmaktadır.

Şekil 4.3'te görülen sistem hem ikili karışımların pervaporasyon ile ayrılması için membran hücresi, hem de reaksiyon ve ayırmanın bir arada gerçekleşmesi için pervaporasyon katalitik membran reaktör işlevi görmektedir. Cam membran hücresi bu tez için tasarlanmıştır. Membran hücresi ısıtma ceketine sahiptir. İstenen operasyon sıcaklığı sirkülatörden cekete gönderilen sıcak su akımı ile sağlanmaktadır. Sıcaklık kontrolü bir ısıl çift (termokupl) aracılığıyla yapılmaktadır. İşlemsüresince buharlaşma kayıplarını önlemek için membran hücresine bir geri soğutucu bağlanmıştır. Ayırma yapılacak isesaf membran, reaksiyon yapılacak ise kataltik membran, membran hücresine yerleştirilir. Besleme/reaksiyon karışımı membran hücresine bir besleme pompası aracılığıyla pompalanır ve bir mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Hidroksietil selüloz, kitosan ve polivinil alkol gibi hidrofilik membranlarkullanıldığından ikili karışımdakiorganik bileşen membranın seçici tabakasından geçemeyecek ve yoğun sıvıya doğru geri difüze olacak, su da membranın seçici tabakasından geçerek ayrılacaktır. Hücrede katalitik kompozit membran kullanıldığında ise reaksiyon karışımındaki asit ve alkol membranın üzerinde katalitik tabakaya difüze olacak, katalitik tabakada reaktanlar ürünlere dönüşecektir. Bu çalışmada hidrofilik polimerler hidroksietil selüloz, kitosan ve polivinil alkol kullanıldığından dolayı oluşan ürün ester yoğun sıvıya doğru geri

difüze olacak, su da membranın seçici tabakasından ayrılacaktır. Pervaporasyon/Pervaporasyon katalitik membran reaktör sırasında membranın bir yanı sıvı fazla temas ederken, diğer yanında vakum bulunur. Su membrandan mükemmelce geçer ve geçen akım tarafında düşük basınçta buharlaşır. Daha sonra buhar olarak elde edilen su, sıvı azot ile yoğunlaştırılıp sıvı fazda elde edilir.

f) Otomatik büret

Reaksiyon karışımındaki asitlerin dönüşümü NaOH ile titre edilerek hesaplanmıştır. Titrasyon işlemi için Şekil 4.4'te gösterilen otomatik büret kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Otomatik büret

g) Gaz kromatografi cihazı (GC)

Reaksiyon karışımlarından ve kapanlardan alınan örneklerin analizi için Şekil 4.5'te görülen Agilent marka GC-7820A model gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılmıştır. Analizler esnasında alev iyonlaşma dedektörü kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Gaz kromatografi cihazı

GC çalışma şartları, çalışılan iki farklı reaksiyon için Tablo 4.1'de verilmiştir.

Ayrıca Ek A ve Ek B'de etil levulinat ve triasetin sentezi sonucu GC'den elde edilen örnek kromotogramlar verilmiştir.

Tablo 4.1. GC çalışma şartları

Reaksiyon	**Levulinik Asit ile Etanolün Esterleşme Reaksiyonu**	**Gliserol ile Asetik Asitin Esterleşme Reaksiyonu**
Taşıyıcı gaz	Azot	Azot
Taşıyıcı gaz hızı	1 ml/dk	1,4 ml/dk
Havanın akış hızı	300 ml/min	300 ml/min
H_2'nin akış hızı	30 ml/min	30 ml/min
Dedektör sıcaklığı	270^oC	300 ^oC
Dedektör tipi	FID	FID
Kolon tipi	HP FFAP 30 m x 0,535 mm x 1,00 µm	DB-1, 30 m x 0.53mm x 3,00 µm
Kolon sıcaklığı	60^oC'de 1 dk, 5^oC/dk hızla 8 dk'da 90^oC'ye, 20^oC/dk hızla 190^oC'ye 12 dk'da arttırıldı.	150°C'de 5 dakika, 15^oC/dk hızla 250^oC'ye, 250°C'de 1 dakika
Fırın Sıcaklığı	60^oC	150°C
Enjeksiyon miktarı	1 µl	2 µl

h) Karl Fischer su tayin cihazı

Pervaporasyon ve pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri sonucunda geçen akımdaki su miktarını belirlemek için Şekil 4.6'da görülen SI Analytic Karl Fischer Titratör su tayin cihazı kullanılmıştır. Ek C'de Karl Fischer'de yapılan bir analiz sonucu örneği verilmiştir.



Şekil 4.6. Karl Fischer su tayin cihazı

4.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar

- Hidroksietil selüloz: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada viskozitesi 80-125 cp olan hidroksietil selüloz polimeri kullanılmıştır.
- Levulinik asit ($C_5H_8O_3$): %98 saflıktaki levulinik asit Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Etanol (C_2H_5OH): %99,9 saflıktaki etanol Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Etil levulinat ($C_7H_{12}O_3$): %98 saflıktaki etanol Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- İzopropanol (C_3H_8O): %99,5 saflıktaki izopropanol Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Fosforik asit (H_3PO_4): %85 saflıktaki fosforik asit Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Tungstosilisik asit hidrat ($H_4[Si(W_3O_{10})_4].XH_2O$): %99,9 saflıktaki tungstosilisik asit katalizörü Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

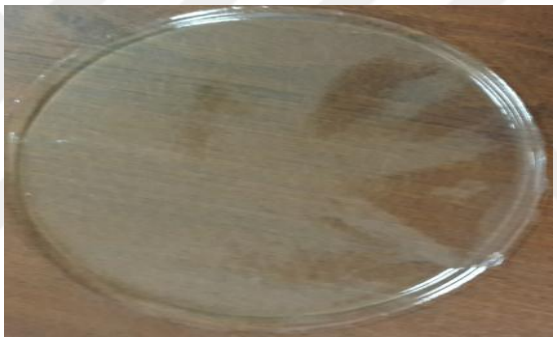
- Zirkonyum oksit (ZrO_2): %99 saflıktaki zirkonyum oksit katalizörü toz halde Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Sülfirik asit (H_2SO_4): %99 saflıktaki sülfirik asit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Kitosan: Yüksek moleküler ağırlıklı kitosan polimeri Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Sülfosüksinik asit: Su içerisinde çözünmüş halde bulunan ağırlıkça %70'lik sülfosüksinik asit çözeltisi Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Gliserol: %99,9 saflıktaki gliserol Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Asetik asit: %99,9 saflıktaki asetik asit Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Polivinil alkol (PVA): 125.000 moleküler ağırlığındaki PVA polimeri Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Fosfomolibdik asit: %99,9 saflıktaki fosfomolibdik asit katalizörü Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Glutaraldehit: Su içerisinde çözünmüş halde bulunan ağırlıkça %50'lik glutaraldehit çözeltisi Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Aseton: %99,9 saflıktaki aseton Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Hidroklorik asit: %99,9 saflıktaki hidroklorik asit Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Monoasetin (MAG): Yapısında değişen miktarlarda diasetin içeren monoasetil Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
- Diasetin (DAG): %50 saflıktaki diasetin Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Triasetin (TAG): %99 saflıktaki triasetin Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

4.2. Yöntem

4.2.1 Pervaporasyon ile ayırma için saf membranların hazırlanması

4.2.1.1. Hidroksietil selüloz membranın hazırlanması

Ağırlıkça %5 Hidroksietil selüloz (HEC) içeren sulu membran çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında beş saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra polimetilmetakrilat (PMMA) yüzeye dökülmüş ve kurumaya bırakılmıştır. Membran kuruduktan sonra çapraz bağlama işlemi için hacimce %90 izopropil alkol, %10 su ve %3,5 fosforik asit içeren çözeltide üç saat bekletilmiştir. Ardından saf su ile yıkanarak 80^{o}C de etüvde kurumaya bırakılmıştır (Khajavi ve diğ., 2010; Wasewar ve diğ., 2009). Şekil 4.7'de hazırlanan saf HEC membran görülmektedir.



Şekil 4.7. Saf HEC membran

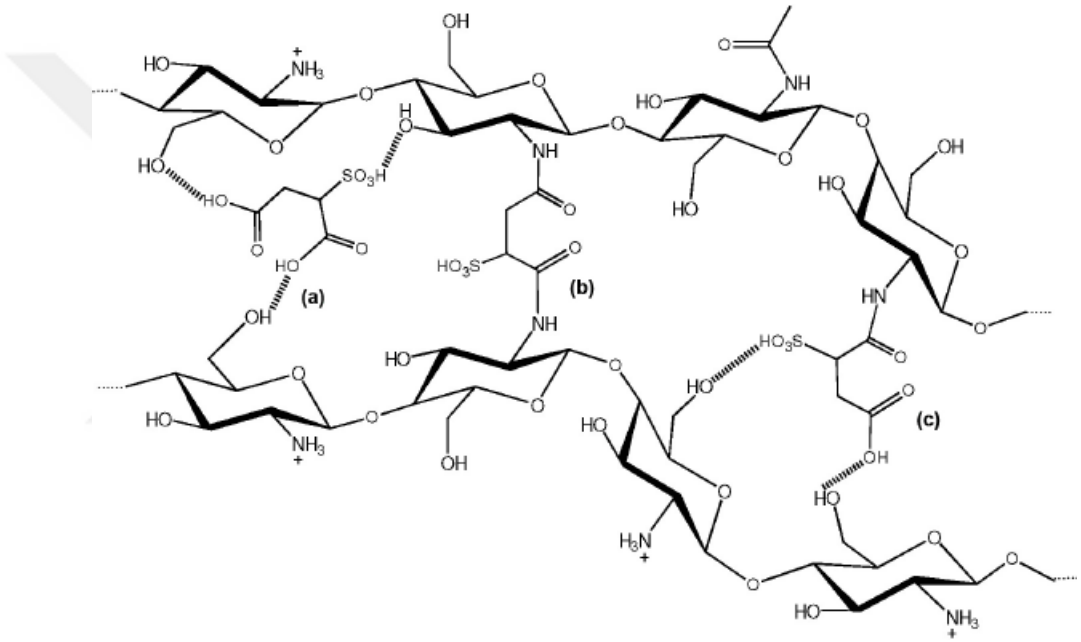
4.2.1.2. Kitosan membranın hazırlanması

Ağırlıkça %2 kitosan, 2 ml asetik asit içeren sulu polimerik membran çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında yirmi dört saat boyunca karıştırılmıştır. Homojen karışım oluştuktan sonra çapraz bağ ajanı sülfosüksinik asit membran çözeltisine ilave edilmiştir. Yirmi dört saat karıştıktan sonra PMMA yüzeye dökülerek 60^{o}C sıcaklıktaki etüvde yirmi dört saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra çapraz bağ işleminin tamamlanması için 100^{o}C'de üç saat vakum altında ısıl işleme tabi tutulmuştur (Caetano ve diğ., 2013). Şekil 4.8'de sülfosüksinik asit ile çapraz bağlanarak hazırlanan kitosan membran görülmektedir.



Şekil 4.8. Sülfosüksinik asit ile çaprazbağlanmış kitosan membran

Kitosanın SSA ile etkileşimleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı kitosan-SSA etkileşimleri (Witt ve diğ., 2010)

Etkili çapraz bağlanma iki kovalent bağ arasında oluşur (Şekil 4.9b). Buna karşılık yalnızca bir kovalent bağ (Şekil 4.9c) ve hidrojen bağı (Şekil 4.9a) oluşumu da gerçekleşebilir. Bu durum çapraz bağlama derecesini azaltır, fakat karışımda sülfatlanmış sülfosüksinik asit varlığı devam etmektedir (Witt ve diğ., 2010).

4.2.1.3. Polivinil alkol membranın hazırlanması

Ağırlıkça %10 PVA içeren polimerik membran çözeltisi 90^{o}C'de karıştırılarak homojen çözelti elde edilmiştir. Karışım cam petri kabına dökülerek kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan membran glutaraldehit, aseton ve HCl içeren çapraz bağ

banyosunda çapraz bağlanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Şekil 4.10'da hazırlanan saf Polivinil alkol membran görülmektedir.



Şekil 4.10. Saf Polivinil alkol membran

4.2.2. Sorpsiyon deneyleri

Çözücü ve polimer arasındaki etkileşimi belirlemek için sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Membranlar küçük parçalar halinde kesilmiş ve elektronik hassas terazide tartımları alınmıştır. Kuru ağırlıkları belirlenen membranlar her birinde reaksiyon karışımında kullanılan çözücü bulunan petri kaplarına konulmuştur. Belirli zaman aralıklarında membranlar vezin 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, şişme değerleri oda sıcaklığında bulunmuştur.

4.2.3. Pervaporasyon ile ayırma

Şekil 4.3'te görülen pervaporasyon ünitesinde, incelenecek olan reaksiyonlardaki bileşenlerin ikili karışımlarının hazırlanan membranlar ile ayırma performansı incelenmiştir. İkili karışımlar farklı sıcaklık ve farklı besleme konsantrasyonlarında membran hücresine beslenmiştir. Geçen akımdaki su konsantrasyonu Karl Fischer Titratör su tayin cihazı ile belirlenmiştir.

Pervaporasyon membranının ayırma performansı, akı ve seçicilik ile karakterize edilir. Seçicilik Eşitlik (4.1)'de;

$$\alpha_{ab} = \frac{C_{a_\rho} / C_{b_\rho}}{C_{a_f} / C_{b_f}} \quad (4.1)$$

olarak tanımlanmıştır. C_a ve C_b, a ve b bileşenlerinin 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.

Akı ise membran boyunca sıvının birim zamanda, birim alandan geçen akış hızı olarak tanımlanır. Deneysel çalışma sonucu elde edilen akıların hesaplanması Eşitlik (4.2);

$$J = \frac{m}{A.t} \quad (4.2)$$

kullanılarak yapılmıştır.

Eşitlik (4.2)'deki J; akı ($kg/m^2.h$) m; kapanlarda biriken numune miktarı (kg), A; membran alanı (m^2), t; zaman (saat) değeridir.

4.2.4. Katalizörlerin hazırlanması

Katalizör olarak tungstosilisik asit hidrat (TSA), fosfomolibdik asitheteropoliasitleri ve sülfosüksinik asit, zirkonyum oksit destekli tungstosilisik (TSA/ZrO_2) asit hidrat ve sülfolanmış zirkonyum oksit (SO_4^{-2}/ZrO_2) kullanılmıştır. Tungstosilisik asit hidrat, fosfomolibdik asit, sülfosüksinik asit ilgili firmalardan temin edilirken zirkonyum oksit destekli tungstosilisik asit hidrat ve sülfatlanmış zirkonyum oksit laboratuvar ortamında hazırlanmıştır.

4.2.4.1. Zirkonyum oksit (ZrO_2) destekli tungstosilisik asit katalizörünün hazırlanması

Zirkonyum oksit (ZrO_2) destekli tungstosilisik asit katalizörü ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Ağırlıkça %10 oranında TSA içeren sulu çözelti hazırlanır. Hazırlanan çözeltiye 1 gram ZrO_2 ilave edilir ve karıştırılır. Böylece ZrO_2 bileşiği üzerine, sulu tungstosilisik asit çözeltisi emdirilmiş olur. Elde edilen karışım filtre kağıdından süzülür. Süzme sonucu katalizörde kalan suyu uzaklaştırmak için

100^{o}C'de kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından 400^{o}C'de beş saat kalsine edilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir (Bhatt ve Patel, 2005).

4.2.4.2. Sülfatlanmış zirkonyum (SO_4^{-2}/ZrO_2) katalizörünün hazırlanması

Sülfatlanmış zirkonyum (SO_4^{-2}/ZrO_2) katalizörü ıslak emdirme metotu kullanılarak hazırlanmıştır. ZrO_2 bileşiği 1 M sülfürik asit çözeltisi ile yirmi dört saat karıştırılmıştır. Ardından filtre edilerek, 100^{o}C'de yirmi dört saat kurutulmuş, ardından 600^{o}C'de dört saat kalsine edilmiştir (Kuwahara ve diğ., 2014a).

4.2.5. Katalizör karakterizasyonu

Katalizörlerin yüzey asiditeleri titrasyon metodu kullanılarak belirlenmiştir. Katalizörler 50 ml, 0,02 M NaOH içeren çözeltiye eklenmiş ve oda sıcaklığında kırk sekiz saat karıştırılmıştır. Kırk sekiz saatin sonunda, karışım filtre edilmiş ve çözelti 0,02 M HCl çözeltisi kullanılarak titre edilmiştir (Khayoon ve Hameed, 2012).

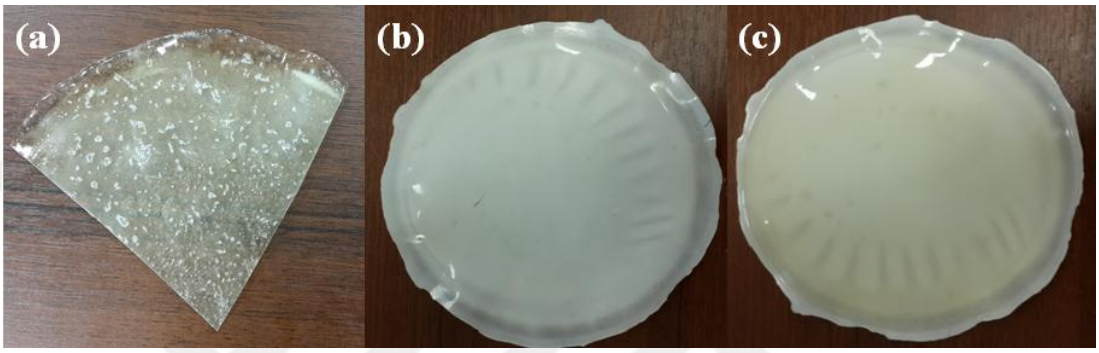
4.2.6. Katalitik membran hazırlama

Katalitik membranlar çözeltiden döküm ve kaplama tekniği ile hazırlanmıştır. Katalitik membranlar; kompozit, tek tabakalı homojen katalizörlü fonksiyonel ve tek tabakalı heterojen katalizörlü fonksiyonel olarak üç farklı şekilde hazırlanmıştır. Kompozit membranlar, katalitik tabaka ve ayırma tabakasından oluşmaktadır. Fonksiyonel katalitik membran ise tek tabakada hem ayırma hem katalizör görevi görmektedir.

4.2.6.1. Katalitik kompozit membran hazırlama

Katalitik kompozit membran, katalitik ve ayırma tabakalarından oluşmaktadır. İlk olarak kompozit membranın ayırma tabakası hazırlanmıştır. Ağırlıkça %5 Hidroksietil selüloz (HEC) içeren sulu membran çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında yirmi dört saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra PMMA yüzeye dökülmüştür. Katalitik tabaka için reaktanların katalizöre daha kolay ulaşabilmesi için ağırlıkça %2,5 HEC içeren seyreltik bir polimerik membran çözeltisi hazırlanmıştır. Homojen bir çözelti elde edildikten sonra içerisine 0,2 g, 0,5 g, 0,8 g katalizör (TSA, TSA/ZrO_2, SO_4^{-2}/ZrO_2) ilave edilmiştir ve karıştırılmıştır. Hazırlanan

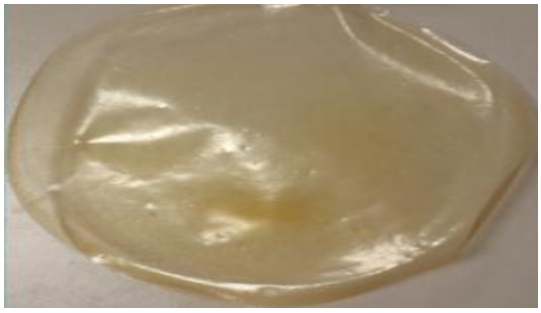
katalitik membran çözeltisi, kurumaya yakın durumdaki ayırma tabakasının üzerine dökülmüştür. Dökülen katalitik kompozit membran kurumaya bırakılmıştır. Membran kuruduktan sonra çapraz bağlama işlemi için hacimce %90 izopropil alkol, %10 su ve %3,5 fosforik asit çözeltisinde üç saat bekletilmiştir. Ardından saf su ile yıkanarak 80^{o}C de etüvde kurumaya bırakılmıştır (Khajavi ve diğ., 2010; Wasewar ve diğ., 2009). TSA, TSA/ZrO_2, SO_4^{-2}/ZrO_2katalizörleri ile hazırlanan katalitik kompozit membranlar sırasıyla Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Katalitik kompozit membranlar (a) TSA, (b) TSA/ZrO_2, (c) SO_4^{-2}/ZrO_2

4.2.6.2. Fonksiyonel katalitik membran hazırlama

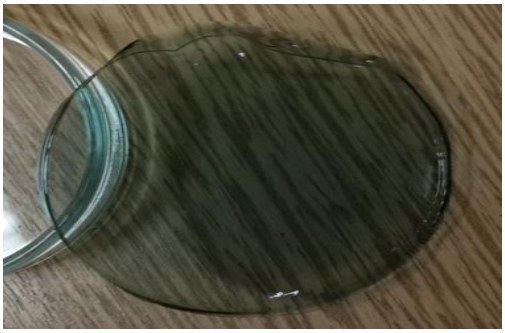
Fonksiyonel katalitik membran tek bir tabakadan oluşmaktadır. Hem ayırma hem de katalizör işlemi bu tabakada gerçekleşmektedir. Ağırlıkça %2 kitosan, 2 ml asetik asit içeren sulu polimerik membran çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında yirmi dört saat boyunca karıştırılmıştır. Homojen karışım oluştuktan sonra 0,5 mmol, 1 mmol ve 2 mmol sülfosüksinik asit membran çözeltisine ilave edilmiştir. Yirmi dört saat karıştıktan sonra PMMA yüzeye dökülerek 60^{o}C sıcaklıktaki etüvde yirmi dört saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra çapraz bağ işleminin tamamlanması için 100^{o}C'de üç saat vakum altında ısıl işleme tabi tutulmuştur (Caetano ve diğ., 2013). Hazırlanan fonksiyonel katalitik membran Şekil 4.12'de verilmiştir. Sülfosüksinik asit bu membranda hem çapraz bağ ajanı hem de katalizör görevi görmektedir.



Şekil 4.12. Fonksiyonel katalitik membran, sülfosüksinik asit yüklü kitosan

4.2.6.3. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik kompozit membran hazırlama

Katalitik kompozit membran, katalitik ve ayırma tabakalarından oluşmaktadır. İlk olarak kompozit membranın ayırma tabakası hazırlanmıştır. Polimer olarak hidrofilik özelliğinden dolayı Polivinil alkol (PVA) tercih edilmiştir. Ağırlıkça %10 PVA içeren polimerik membran çözeltisi 90^{o}C'de karıştırılarak homojen çözelti elde edilmiştir. Elde edilen bu homojen çözelti cam petri kabına dökülmüştür. Böylece ayırma tabakası hazır hale gelmiştir. Katalitik tabaka için ağırlıkça %5 PVA içeren polimerik membran çözeltisi 90^{o}C'de karıştırılarak homojen çözelti elde edilmiştir. Elde edilen bu çözeltiye çapraz bağ ajanı olarak 0,3 ml glutaraldehit, polimer ağırlığının %5, %10 ve %15'i kadar ağırlıkça fosfomolibdikasit katalizörü ilaveedilmiş ve karıştırılmıştır. Karışım cam petri kabındaki saf PVA'nın üzerine dökülerek kurumaya bırakılmıştır. Şekil 4.13'te hazırlanan fosfomolibdik asit yüklü katalitik kompozit membran görülmektedir.



Şekil 4.13. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran

4.2.7 Membran karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan polimerler, hidrofilik özellikte çözücüsü su olan polimerlerdir. Bu sebeple hazırlanan membranların suda çözünmesini engellemek için çapraz bağlanmaktadır. Çapraz bağ yapıları FTIR cihazı ile analiz edilmiştir. Çapraz bağlanmış ve bağlanmamış katalitik membranların karakteristik pikleri Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuarı'ndaki FTIR cihazı ile analiz edilmiştir. Membran morfolojisi, katalizör-polimer uyumu yüzey ve kesit görüntüleri SEM analizleri ile belirlenmiştir. SEM analizleri JEOL/JSM-6510- LV model cihaz kullanılarak Tübitak Marmara Araştırma Merkezi'nde hizmet alımı ile yaptırılmıştır. Örnekler sıvı azot ile kırılarak ve altın kaplanarak hazırlanmıştır.

Katalitik membranların asit kapasiteleri belirlenmiştir. Bunun için titrasyon tekniği kullanılmıştır. Membran örnekleri küçük parçalar halinde yirmi dört saat boyunca 10 ml NaCl sulu çözeltisine daldırılmıştır. İyon değişim çözeltisi 0,1 mol/L NaOH çözeltisi kullanılarak titre edilmiştir. Membranların asit kapasitesi Eşitlik (4.3). kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q = \frac{C_{NaOH} . V_{NaOH}}{W_{dry}} \tag{4.3}$$

Q, asit kapasitesi değerini (meq/g); C_{NaOH}, NaOH'ın konsantrasyonunu (mol/L), V_{NaOH}, kullanılan NaOH hacmini, W_{dry}, kuru membranın ağırlığını ifade etmektedir (Zhu ve diğ., 2010).

Katalitik membranların termal dayanımları, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuarı'ndaki Mettler Toledo Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Katalitik membran örnekleri oda sıcaklığından 600^{o}C'ye 10^{o}C/dk ısınma hızı ile ısıtılmıştır.

4.2.8. Kesikli reaktör deneyleri

Çalışılanlevulinik asit ile etanolün ve asetik asit ile gliserolün esterleşme reaksiyonları katalitik membranın katalizörlüğünde çeşitli koşullar altında incelenerek gerçekleştirilmiştir. Bunun için hazırlanan katalitik membranlar küçük parçalar halinde kesilerek reaktöre konulmuştur. Bu katalitik membran parçaları

reaksiyonda katalizör görevi görmektedir. Saat başı numune alınarak asiti dönüşüm değerleri NaOH ile titre edilerek hesaplanmıştır. Eşitlik (4.4) kullanılarak dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

$$x = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \tag{4.4}$$

Bu eşitlikte N_{Ao} asitin başlangıç anındaki mol miktarı, N_A ise reaksiyonun herhangi bir anındaki asit mol değeridir (Liu ve Chen, 2002).

Numuneler aynı zamanda Agilent marka GC-7820A model gaz kromatografisi (GC) cihazında da analiz edilerek, dönüşüm değerlerinin doğruluğu kontrol edilmiştir. Farklı sıcaklıkların, katalizör miktarının, başlangıç reaktan (alkol/asit ve asit/alkol) mol oranlarının dönüşüme etkisi incelenmiştir.

Kesikli reaktör deneyleri için reaksiyon koşulları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Kesikli reaktör deneyleri reaksiyon koşulları

Reaksiyonlar	Levulinik Asit ile Etanolün Esterleşme Reaksiyonu	Levulinik Asit ile Etanolün Esterleşme Reaksiyonu	Gliserol ile Asetik Asitin Esterleşme Reaksiyonu
Katalitik membran çeşidi	Katalitik kompozit membran (Hidroksi etil selüloz)	Fonksiyonel katalitik membran (Kitosan)	Fonksiyonel katalitik membran (Polivinil alkol)
Katalitik membrandaki katalizör çeşidi	Tungstosilisik asit hidrat ($H_4[Si(W_3O_{10})_4]xH_2O$) (TSA) Zirkonya destekli Tungstosilisik asit (TSA/ZrO_2) Sülfatlanmış zirkonya (SO_4^{-2}/ZrO_2)	Sülfosüksinik asit (SSA)	Fosfomolibdik asit
Sıcaklık (^oC)	50, 60, 70	50, 60, 70	65, 75, 85
Alkol:asit molar besleme oranı (M)	1:1, 2:1, 3:1	1:1, 2:1, 3:1	1:3, 1:6, 1:9
Katalizör yükleme oranı	0,2, 0,5, 0,8 (gr)	0,5, 1, 2 mmol	%5, %10, %15 (Polimer ağırlığı üzerinden katalizör miktarı hesaplanmıştır)

4.2.9. PVCMR'de esterleşme reaksiyonları

Levulinik asit ile etanolün ve asetik asit ile gliserolün esterleşme reaksiyonları, katalitik kompozit membran ile Şekil 4.3'te görülen pervaporasyon katalitik membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon katalitik membran reaktör uygulamasında reaksiyon dönüşümüne, membranın akı ve seçiciliğine; farklı sıcaklıkların, farklı katalizör miktarlarının, farklı başlangıç reaktan (alkol/asit, asit/alkol) mol oranlarının değerlerinin etkisi incelenmiştir. Saat başı numune alınıp asit dönüşüm değerleri NaOH ile titre edilerek ve GC ile analiz edilerek hesaplanmıştır. Elde edilen dönüşüm değerleri kesikli reaktör ile kıyaslanmış ve PVCMR'nin dönüşümü artırmadaki etkinliği ortaya konulmuştur. PVCMR deneyleri için reaksiyon koşulları kesikli reaktör için verilen Tablo 4.2'deki koşullarla aynıdır.

4.2.10. Biyodizel üretimi

Biyodizel üretimi için alkol-yağ molar oranı 6:1 olarak seçilmiştir. Alkol olarak metanol, katalizör olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılmış ve katalizör miktarı yağın ağırlığının %1,5'i olarak seçilmiştir. İlk olarak metanol ve KOH katalizörü başka bir kapta karıştırılmıştır. Kanola yağı da reaksiyon öncesinde gerekli olan reaksiyon sıcaklığına ısıtılmıştır. Kanola yağının sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra, metanol-katalizör karışımı reaksiyon kabına eklenmiştir. Transesterleşme reaksiyonunda karıştırma hızı kütle transferi için oldukça önemli bir parametredir. Çünkü transesterifikasyon reaksiyonunun başlarında, reaksiyon oldukça yavaştır. Bu durumu engellemek için manyetik karıştırıcının devri yaklaşık 1000 d/d olacak şekilde seçilmiştir. Alkol kaybının önlenmesi için geri soğutucu kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı manyetik karıştırıcının termometresi ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon süresi beş saat ve reaksiyon sıcaklığı ortalama 65°C seçilmiştir. Reaksiyon süresi sona erdiğinde, karışım reaksiyon kabından alınıp ayırma balonuna alınmıştır. Karışım, ayrışmanın tam olabilmesi için ayırma balonunda bir gün boyunca bekletilmiştir. Gliserin-ester faz ayrışması oluşmuştur. Yoğunluğu fazla olan gliserin dibe çökerken, ester üst kısımda kalmıştır. Beklemeden sonra, gliserin esterden ayrıştırılmıştır. Ayrılan esterin içinde, reaksiyonda kullanılan alkol ve katalizör artıkları, reaksiyon sırasında oluşan sabun artıkları bulunmaktadır. Ester bu haliyle yakıt olarak kullanılamamaktadır. Esteri bunlardan ayrıştırmak için yıkama

işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işleminde, esterin ağırlığının üçte biri kadar, 40°C sıcaklıkta saf su kullanılmıştır. Su ilavesinden sonra hafifçe çalkalanmış ve bekletilmiştir. Yıkama işlemi beş kez yapılmıştır. Yoğunluğu daha yüksek olan su dibe çökerken, ester üst kısımda kalmıştır. Yıkama işlemleri tamamlandıktan sonra biyodizel HP INNOwax kapiler kolon içeren Agilent 6890 Gaz Kromatografisi cihazında EN 14103 metodu kullanılarak analiz edilmiş ve dönüşüm değeri bulunmuştur. Daha sonra üretilen biyodizeller yakıt testlerinde kullanılmak üzere buzdolabında saklanmıştır.

4.2.11 Etil levulinatın ve biyodizele katkı maddesi olarak eklendiğinde yakıt karakterizasyonu

Elde edilen etil levulinat biyodizele katkı maddesi olarak farklı oranlarda (%5, 10, 15, 20) eklenerek elde edilen yeni yakıt karışımının yakıt özellikleri analiz edilmiştir. Bu çalışmada özellikle EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarına uygun olarak önemli yakıt özelliklerinden yoğunluk 15°C'de (ASTM D941), viskozite 40°C'de (ASTM D445), akma noktası (ASTM D97), parlama noktası (ASTM D93), donma noktası (ASTM D2386, asit değeri (AOCS Cd 3a-63), oksidasyon kararlılığı testleri yapılmıştır. Yakıt testleri hizmet alımı olarak Tübitak MAM'da gerçekleştirilmiştir.

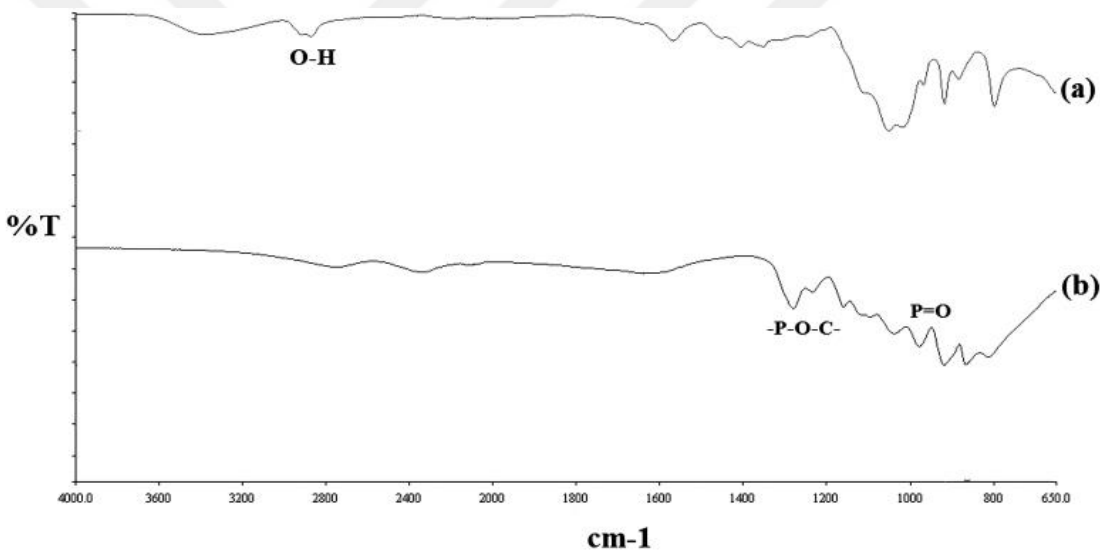
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. TSA Yüklü Katalitik Kompozit HEC Membran ile Etil Levulinat Sentezi

5.1.1. Membran karakterizasyonu

a) Saf ve katalitik HEC membranın FTIR analizi

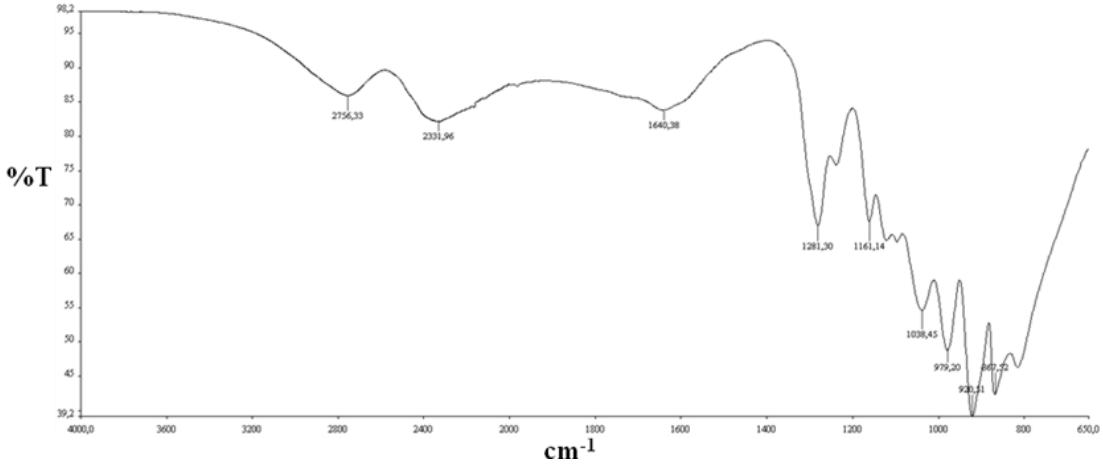
Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış saf HEC membranın FTIR spektrası Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. FTIR analizi (a) çapraz bağlanmamış HEC (b) çapraz bağlanmış HEC

Şekil 5.1 (a) çapraz bağlanmamış HEC membranın spektrumunu göstermektedir. HEC'daki karakteristik OH piki 2900-3000 cm^{-1}'de görüntülenmiştir. Şekil 5.1 (b)'de çapraz bağlı HEC membranın spektrumu görülmektedir. H_3PO_4'deki hidroksil gruplar HEC'daki hidroksil gruplarla reaksiyona girer ve kovalent bağlar oluşur. 1260 cm^{-1}'deki pik karakteristik -P-O-C- bağının absorbansını göstermektedir. P=O grubu ise 960 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Abia ve Ozer, 2013; Sridhar ve diğ., 2007; Kalyani ve diğ., 2006).

TSA yüklü katalitik membranın yapısındaki katalizörün varlığı FTIR analizi ile de kanıtlanmıştır. Şekil 5.2'de FTIR spektrumu verilmiştir.

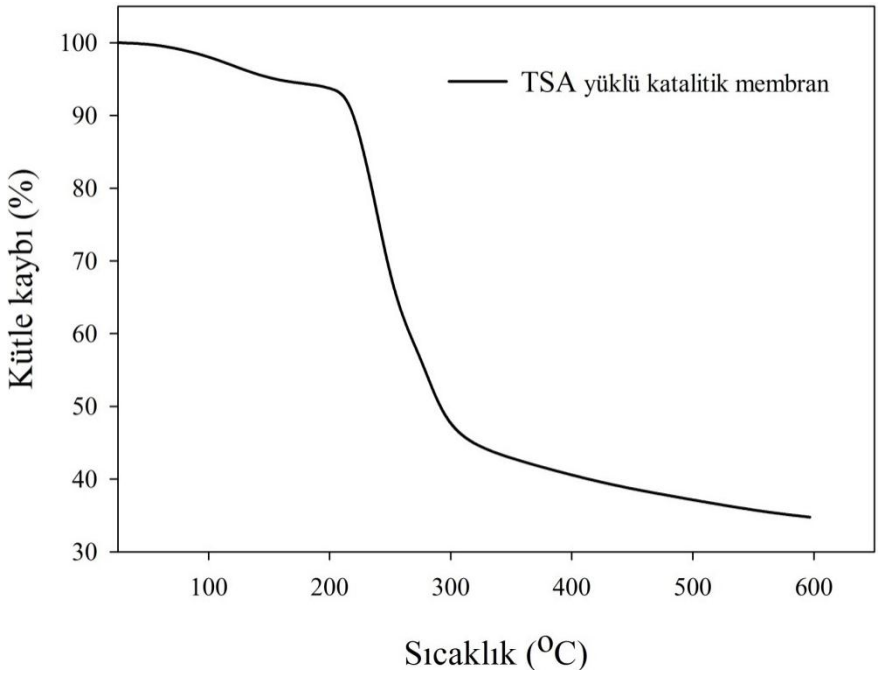


Şekil 5.2. TSA yüklü katalitik membranın FTIR analizi

979, 920, 867 cm^{-1} pikleri TSA yüklü katalitik membrandaki Keggin yapılarının karakteristik piklerini, W= O, Si–O, W–O_c–W and W–O_e–W bağlarının varlığını gösterir (Huang ve diğ., 2000; Parida ve Mallick, 2007).

b) TSA yüklü HEC katalitik membranın TGA analizi

Katalitik membranın termal dayanımı termal gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Şekil 5.3'te TSA yüklü HEC katalitik membranın TGA eğrisi gösterilmiştir.

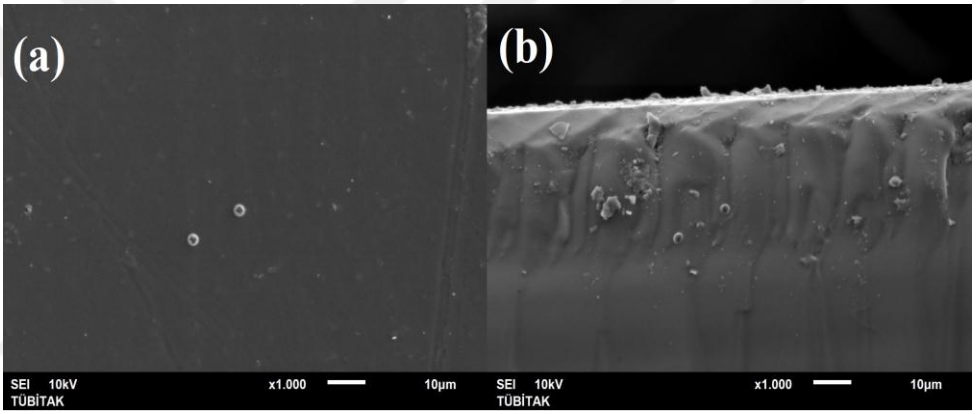


Şekil 5.3. TSA yüklü HEC katalitik membranın TGA eğrisi

TSA yüklü HEC katalitik membranda 100-200^{o}C sıcaklık aralığında su moleküllerinin buharlaşmasından dolayı ağırlık kaybı görülmüştür. Ayrıca 200-230^{o}C arasında su molekülü kristallerinin kaybından kütle kaybı gözlenirken, 250-600^{o}C'de TSA heteropoliasitin bozunması sonucu kütle kaybı görülmüştür (Bhatt ve Patel, 2007).

c) Saf ve katalitik HEC membranların SEM analizleri

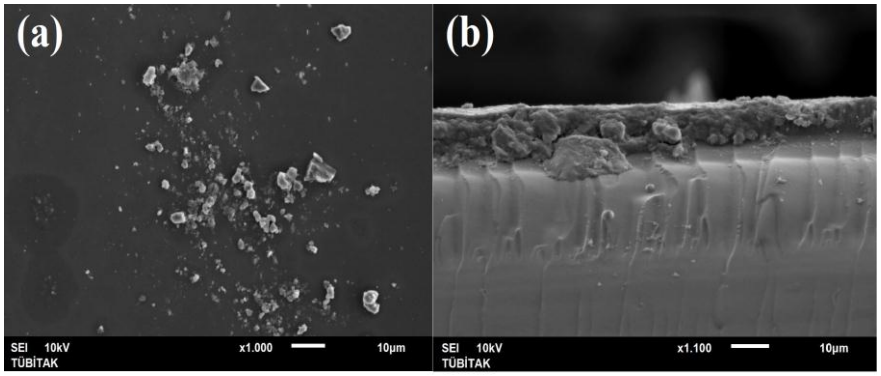
SEM analizleri, saf HEC membran ve TSA yüklü katalitik kompozit HEC membrandan alınan örnekler ile yapılmıştır. Şekil 5.4'te saf membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri görülmüştür.



Şekil 5.4. Saf HEC membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri

Şekil 5.4'ten de görüldüğü üzere saf HEC polimeri ile hazırlanan membranın yüzeyi oldukça düzgündür. Kesit görüntüsüne bakıldığında da tek bir saf polimer tabakasından oluştuğu görülmektedir.

Şekil 5.5'de TSA kaplı katalitik HEC membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri verilmiştir.

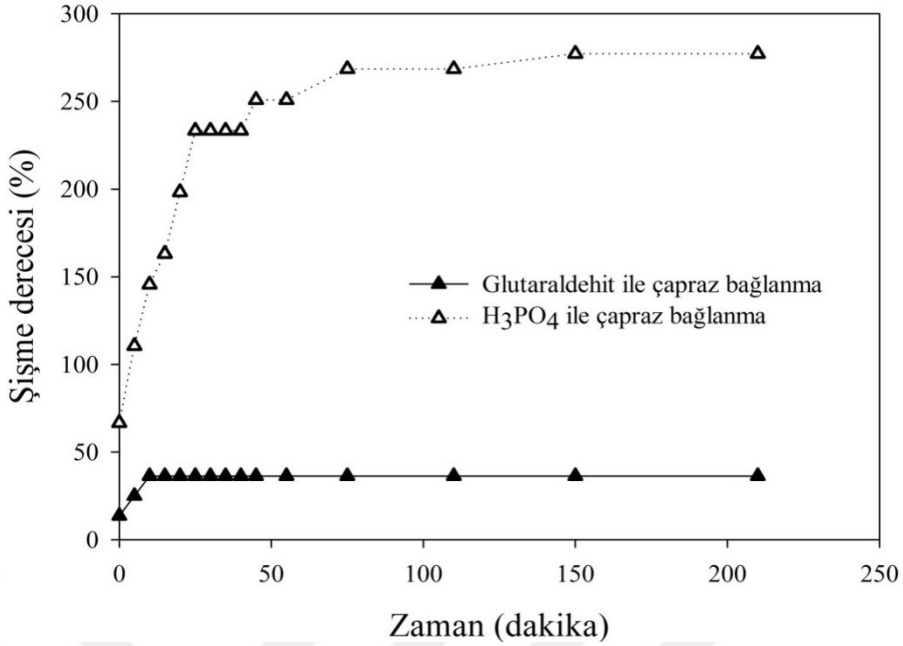


Şekil 5.5. TSA kaplı katalitik HEC membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri

Şekil 5.5 (a)'da TSA katalizörü ile kaplı olan katalitik membranın yüzeyinde katalizör parçacıkları açıkça görünmektedir. Ancak membran yüzeyinde katalizörlerin homojen dağılmadığı görülmüştür. Katalizörlerin bir araya gelerek kümelendiği görüntülenmiştir. Şekil 5.5 (b)'de verilen kesit görüntüsünde ise katalitik tabaka ile kaplama işleminin oldukça başarılı olduğu, membranın üst yüzeyinde katalitik tabakanın oluşturulduğu görülmüştür.

5.1.2. HEC membranın sorpsiyon davranışı

Membranın şişme testi solvent absorpsiyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Membranın sorpsiyon özellikleri pervaporasyon prosesinde önemli bir role sahiptir, çünkü membran ile bileşenler arasındaki etkileşim hakkında bilgi verir. Su, etanol, levulinik asit ve etil levulinat için membranın şişme dereceleri fosforik asit (H_3PO_4) ile çapraz bağlandığında sırasıyla %752,88, %67,20, %20 ve %4,50 olarak elde edilmiştir. Beklendiği gibi membranın şişme derecesi suda diğer bileşenlere göre daha yüksektir. Bu sonuç HEC'un hidrofilik yapısı ile ilgilidir. Ayrıca su molekülleri, HEC polimeri zincirleri arasında küçük moleküler boyutundan dolayı kolaylıkla difüze olmaktadır (Ceia ve diğ., 2014).



Şekil 5.6. Farklı çapraz bağlama metotlarında HEC membranın su sorpsiyon kapasitesi

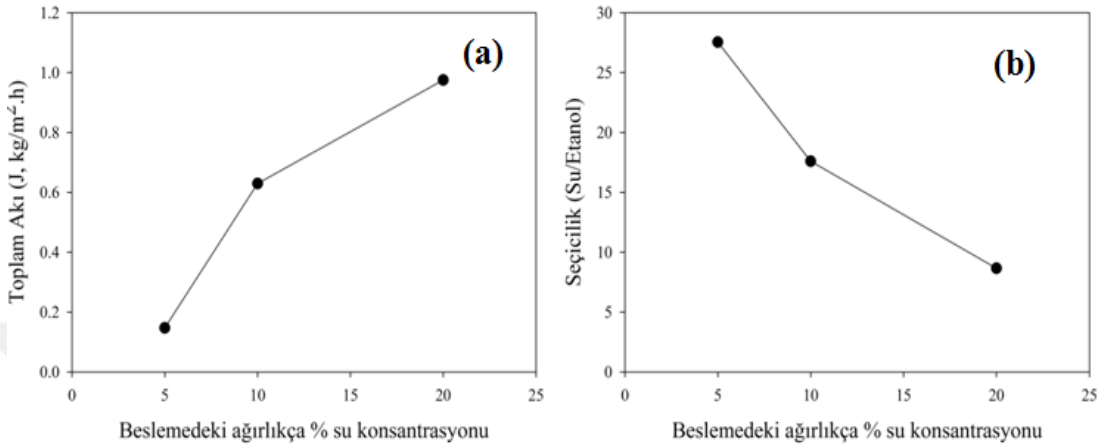
Şekil 5.6'da HEC membranın şişme derecesinin, zaman ve çapraz bağ metotu ile nasıl değiştiği görülmektedir. Çapraz bağlanma derecesi arttığı zaman, çapraz bağ ajanı polimer zincirlerinin hareketini engeller. Bu deneysel çalışmada glutaraldehitin yüksek çapraz bağlanma derecesine sahip olduğu görülmüştür. Glutaraldehit çapraz bağ ajanı olarak kullanıldığı zaman, membranın rijitliği artar. Bu durum membrandan bileşenlerin difüzyonunu azaltır. Bileşenlerin katalitik membranın aktif bölgelerine ulaşılabilirliğini azaltır. Bu durum katalitik membranda da dönüşümün azalmasına neden olur.

Fosforik asit (H_3PO_4) düşük çapraz bağlanma derecesine sahiptir. Düşük çapraz bağlanma derecesi bileşenlerin daha kolay difüze olmasını sağlar. Katalitik membranda ise reaktanların rahatlıkla membrandan difüze olması dönüşümü arttırır. Bu sebeple H_3PO_4 çapraz bağ ajanı olarak seçilmiştir.

5.1.3. Saf HEC membranın ayırma performansı

Reaksiyon karışımındaki reaktanların hidroksietil selülozla ayırma performansı pervaporasyon deneyleri yapılarak incelenmiştir. HEC hidrofilik bir polimer olduğu için levulinik asit-su ve etanol-su ikili karışımları hazırlanarak test edilmiştir.

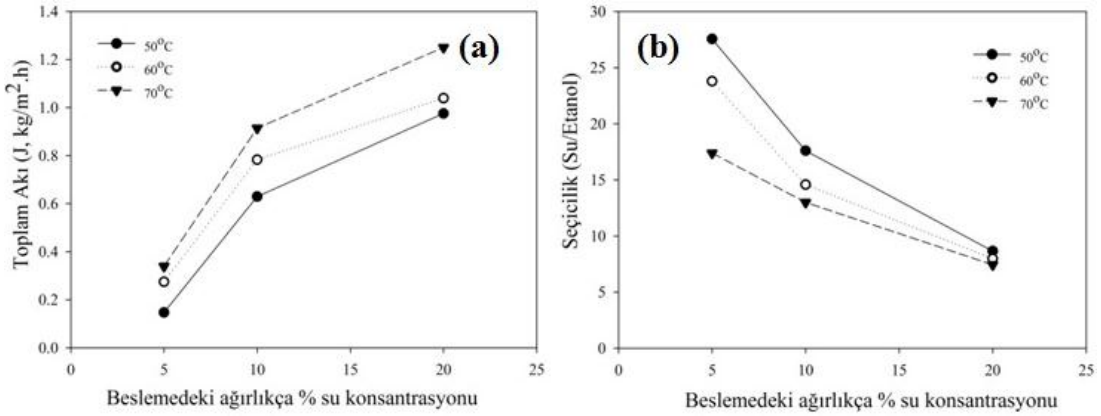
Etanol-su karışımları ağırlıkça farklı besleme oranlarında ve planlanan reaksiyon sıcaklıkları değerlerinde test edilmiştir. Akı ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.7'de 50^{o}C sıcaklıkta etanol-su konsantrasyonları değiştirilerek yapılan pervaporasyon deneylerinin akı değerleri verilmiştir.



Şekil 5.7. Etil alkol-su karışımlarının sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı akı (a) ve seçicilik (b) değişimi

Çözeltideki su konsantrasyonu arttıkça Şekil 5.7 (a)'da akı değerlerinin arttığı Şekil 5.7 (b)'de de seçicilik değerlerinin azaldığı görülmüştür. HEC'in hidrofilik doğası yüksek su geçişine neden olmaktadır. Bunun sebebi su molekülleri ile HEC arasında kurulan hidrojen bağlarıdır. Su konsantrasyonu arttıkça HEC membran şişerek, membrandan difüze olan su miktarının artmasına neden olacaktır. Akı tanımı gereği membran boyunca birim alandan birim zamanda geçen madde miktarı olduğundan su miktarı arttıkça akı değeri de artmaktadır. Ancak membranın şişmesi difüzyon yollarının genişlemesine neden olduğundansu ile birlikte etanolün de membran boyunca difüze olmasına ve dolayısıyla da seçiciliğin azalmasına neden olmaktadır. Bu yüzden su konsantrasyonu arttıkça seçiciliğin azaldığı görülmüştür (Olukman ve diğ., 2015).

Etanol-su karışımlarının sıcaklığa bağlı akı ve seçicilik değerleri Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Etil alkol-su karışımlarının farklı sıcaklıklarda konsantrasyona bağlı akı (a) ve seçicilik (b)değişimi

Şekil 5.8'den de görüldüğü üzere sıcaklık 50^{o}C'den 70^{o}C'ye çıktığında akının arttığı seçiciliğin azaldığı görülmüştür. Akıdaki artış polimer zincirinin termal hareketindeki artışa bağlı olarak polimer matriksinde ekstra serbest hacim oluşmasına bağlı olarak açıklanabilir. Sonuç olarak etanol ve suyun sorpsiyon ve difüzyon hızı artar. Membranın sorpsiyon ve difüzyon seçiciliği operasyon sıcaklığı arttıkça azalmaktadır. Sorpsiyon seçiciliği ve difüzyon seçiciliğindeki azalış beslemenin sıcaklığı arttıkça membranın şişme derecesinin artması ile ilgilidir. Şişme derecesinin artması ile su ile beraber diğer bileşen de artan serbest hacimden geçer. Bu da seçiciliği düşürür. Sıcaklıktaki artış ayrıca besleme tarafındaki doymuş buhar basıncının da artmasına sebep olmaktadır. Bu da membran boyunca beslemedeki bileşenler için itici gücü arttırarak sıcaklıkla akının artmasına sebep olur (Xu ve Wang, 2015).

Tablo 5.1'de 50^{o}C'de levulinik asit-su karışımlarında beslemedeki su konsantrasyonunun değiştirilerek yapılan pervaporasyon deneylerinin akı ve seçicilik sonuçları yer almaktadır. Etanol-su karışımlarında sorunsuz ayırma yapılmıştır ancak levulinik asit su karışımı ayrılırken membranın yırtıldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni levulinik asitin korozif özelliğinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon ortamında levulinik asitin konsantrasyonu sürekli azalacağı için aşınma gözlenmeyecektir. Yapılan deneme çalışmaları ile de bu durum ispatlanmıştır. Ancak yüksek levulinik asit konsantrasyonlarında artan sıcaklıkla birlikte asitin korozif etkisi artmakta, membranın dayanımı azalmakta, kısa sürede yıpranmaktadır. Bu sebeple levulinik

asit-su ikili karışımlarında sadece besleme konsantrasyonunun pervaporasyon performansına etkisi incelenmiştir.

Tablo 5.1. HEC membranın levulinik asit-su karışımlarını ayırma performansı

Ağırlıkça Su Konsantrasyonu	Akı ($kg/m^2.h$)	Seçicilik (Su)
15	0,6115	∞
25	0,8814	641
40	1,3623	195

Levulinik asit-su karışımı için besleme konsantrasyonları %15, %25 ve %40 su konsantrasyonları olarak tercih edilmiştir. Levulinik asitin kütlece çözeltide bulunabileceği miktarlar göz önünde bulundurularak bu değerler belirlenmiştir. Ayrıca %5 gibi düşük su konsantrasyonları denenmiş ancak daha önce bahsedildiği gibi levulinik asitin fazla miktarda beslenmesi membrana zarar verdiğinden dolayı bu konsantrasyonlarda çalışılamamıştır.

Çözeltideki su konsantrasyonu arttıkça akı değerinde artış olduğu, suyun seçiciliğinde ise azalma olduğu görülmüştür. Bu olay çözünme-difüzyon teoremi ile açıklanabilir. Beslemedeki su konsantrasyonunun artışı ile membrandan suyun geçişi için itici güç artar. Ayrıca membranın şişme derecesi artarak polimer molekülleri arasından su moleküllerinin kolayca difüze olmasını sağlar, böylece akı artmış olur. Su ile birlikte diğer bileşenin de polimer molekülleri arasından difüzyonu ile de seçicilik azalır (Sun ve diğ., 2015).

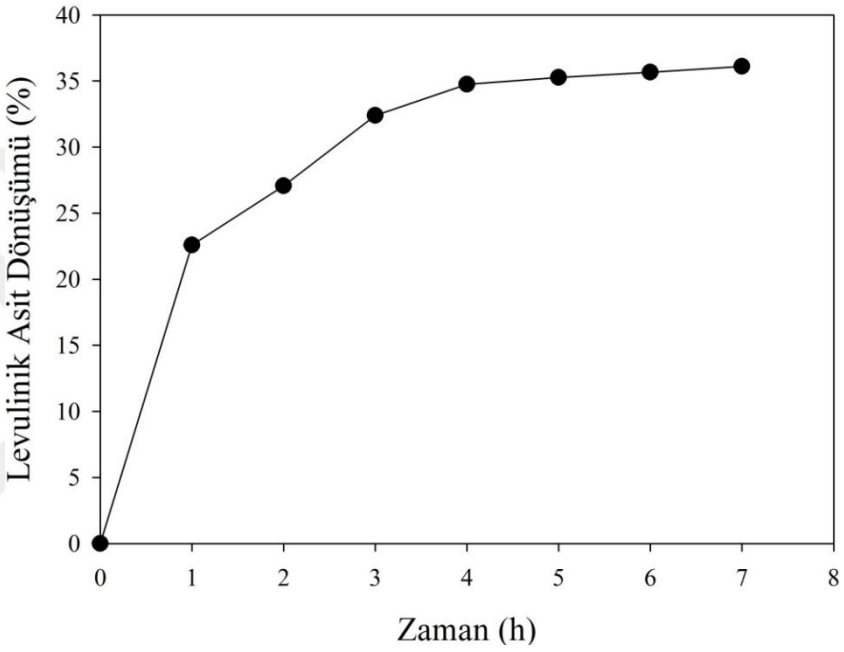
5.1.4. Kesikli reaktör ve PVCMR'de etil levulinat sentezi

Levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu TSA yüklü katalitik kompozit membranın katalizör olarak kullanıldığı kesikli reaktörde (KR) ve pervaporasyon katalitik membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, katalizör miktarı ve alkol/asit molar besleme oranı gibi reaksiyon parametrelerinin levulinik asit dönüşümüne ve PVCMR'nin performansını belirleyen akı ve seçicilik parametreleri üzerine etkisi incelenmiştir. KR ve PVCMR'de elde edilen dönüşümler karşılaştırılarak PVCMR'nin dönüşümü arttırmada ki etkinliği ortaya konulmuştur.

PVCMR'nin ürün ayırma ve saflaştırma performansıda akı ve seçicilik değerleri hesaplanıp yorumlanarak açıklanmıştır.

5.1.4.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi

Reaksiyon süresinin belirlenmesi için levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu; 70^{o}C'de, M=3 molar besleme oranında, 0,8 gr katalizör yüklü HEC katalitik membran ile kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir.



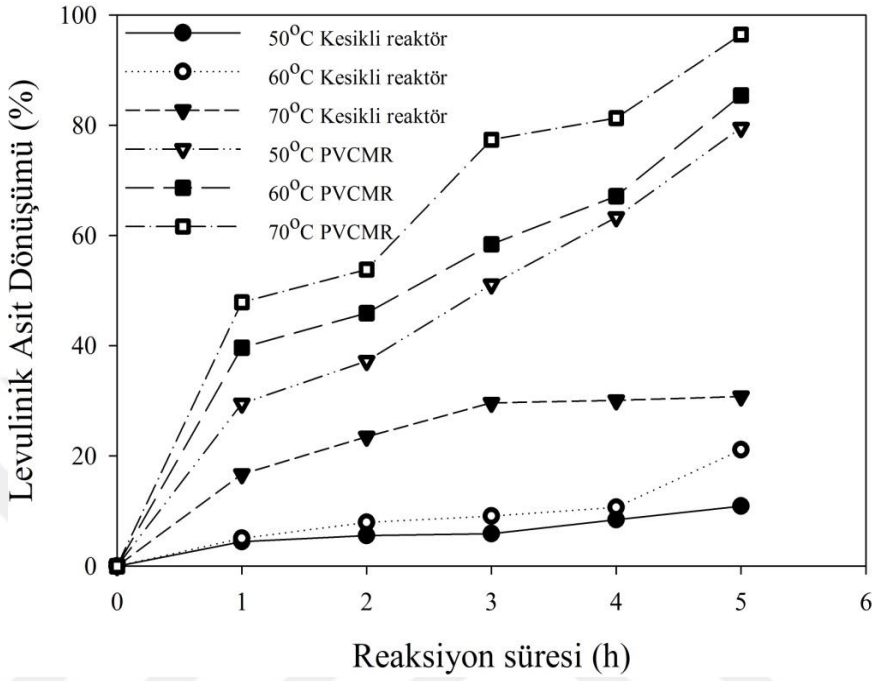
Şekil 5.9. Reaksiyon süresinin levulinik asit dönüşümüne etkisi (T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=3)

Esterleşme reaksiyonları denge limitli, tersinir reaksiyonlardır. Bu yüzden yüksek dönüşüm değeri elde etmek oldukça güçtür ve uzun zaman alır. Şekil 5.9'da kesikli reaktörde katalitik olarak aktif membranlarla gerçekleştirilen deneylerde levulinik asit dönüşümünün zamanla değişimi gösterilmiştir. Levulinik asit dönüşümü molar besleme oranı arttıkça sıfır ile beş saat arasında artış göstermiştir. Beşinci saatin sonunda ise dönüşüm değerinin sabit kaldığı görülmüştür. Bu yüzden reaksiyon süresi beş saat olarak belirlenmiştir.

5.1.4.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

TSA katalizörü ile yüklü katalitik hidroksietil selüloz membran ile eş molar koşulda (M=1) 0,8 g katalizör yükünde T=50^{o}C, 60^{o}C ve 70^{o}C sıcaklıklarda pervaporasyon

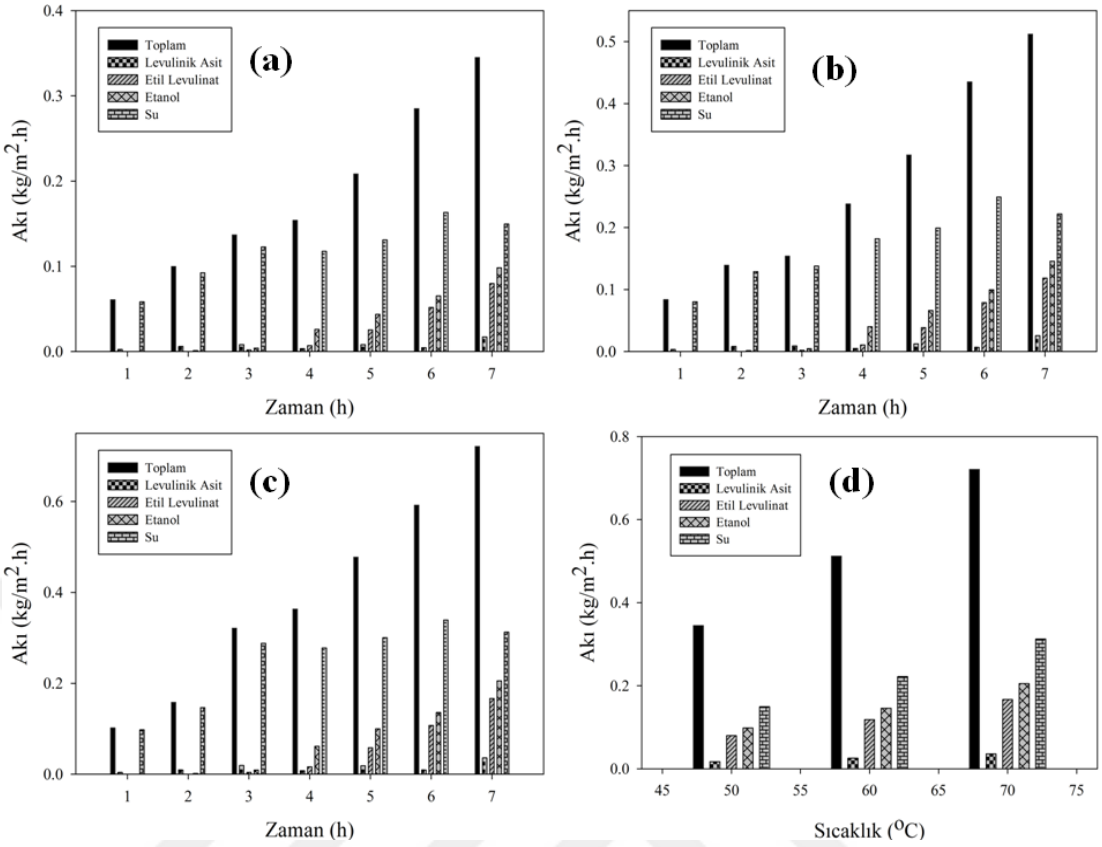
katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiş; elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR vePVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

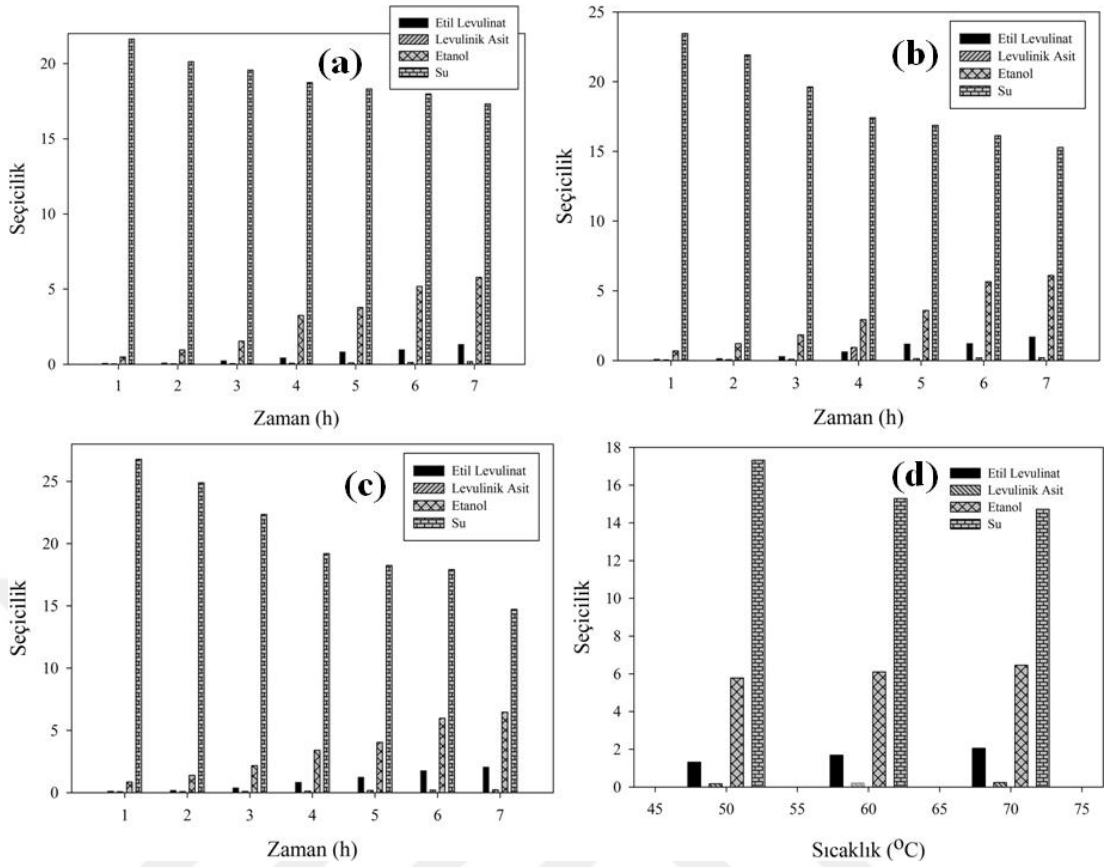
Esterleşme reaksiyonları için reaksiyon hız sabiti sıcaklığın fonksiyonudur ve sıcaklık ile artar. Endotermik, tersinir reaksiyonlarda sıcaklık artışı ile reaksiyon hız sabitindeki hızlanma ileri reaksiyon hız sabiti için, geri reaksiyondan daha hızlıdır. Su üretim hızı yüksek sıcaklıkta düşük sıcaklığa göre daha yüksektir. Operasyon sıcaklığındaki artış, kimyasal bağları kırar ve yüksek dönüşümle sonuçlanır (Karakus, 2014).

Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlarda tüm bu açıklamaları desteklemektedir. Hem kesikli reaktörde hem de PVCMR'de sıcaklık arttıkça levulinik asit dönüşümünde artış görülmüştür. Ancak PVCMR'de elde edilen dönüşüm değerleri, kesikli reaktöre göre daha yüksektir. Çünkü PVCMR sisteminde reaksiyon sonucu oluşan su, HEC membran ile ortamdan uzaklaştırılmış, böylece dengeyi ürünler yönüne kaydırmayı başarmıştır. 70^{o}C'de KR'de en yüksek dönüşüm %30,78 olarak elde edilirken, PVCMR'de ise en yüksek %96,46 dönüşüm elde edilmiştir.



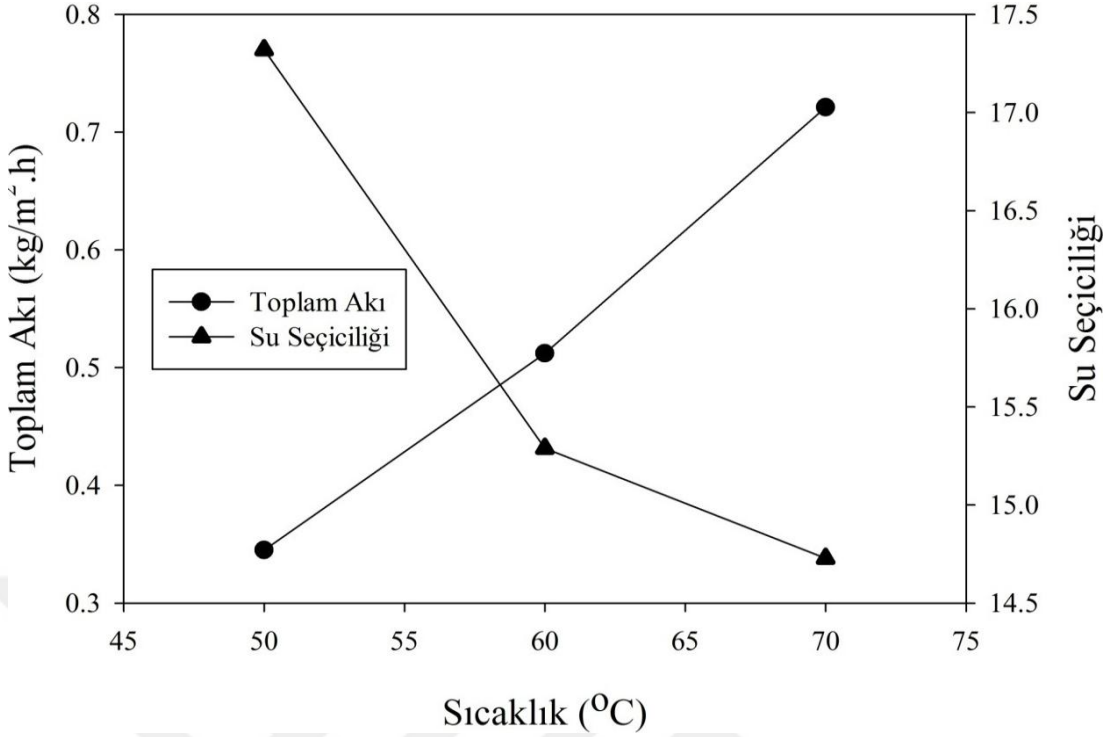
Şekil 5.11. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve bileşen akıları (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar

Sıcaklık artışı yalnızca esterleşme reaksiyonunun hızını arttırmaz ayrıca pervaporasyonu da hızlandırır. Suyun ve diğer bileşenlerin geçiş akısı sıcaklıkla artar. Ancak membran malzemesi HEC hidrofilik özellikte olduğundan suyun akısı başlangıçta diğer bileşenlerden daha fazladır. Sıcaklığın artması ile termal enerjideki artış polimer zincirlerinin hareketini arttırır ve polimer matriksinde daha fazla serbest hacim yaratır. Ayrıca artan su konsantrasyonu membrandan suyun geçişi için itici gücü arttırır. Artan itici güç ve serbest hacim suyun ve diğer bileşenlerin de akısını arttırır. Dolayısıyla zamanla toplam akı ve bileşen akıları değerlerinde artış görülürken, suyun akısında azalma görülür. Şekil 5.11'de farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve bileşen akı değerlerinin zamanla değişimi gösterilmiştir. En düşük akı değeri levulinik asite aittir. Yedinci saatte suyun akısına yaklaşan bileşen ise etanoldür. Çünkü etanolün polaritesi ve molekül boyutu suya yakındır (Shameli ve Ameri, 2016).



Şekil 5.12. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50°C (b) 60°C (c) 70°C (d) tüm sıcaklıklar

Zamanla su akısının azalması diğer bileşenlerinin akısının artması ile sonuçlanır. Çünkü artan serbest hacim membrandan su ile birlikte diğer bileşenlerin difüzyonunu da kolaylaştırır. Bu da suyun seçicilik değerlerinin zamanla düşmesi ile sonuçlanır. Şekil 5.12'de farklı sıcaklıklarda yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen seçicilik değerlerinin zamanla değişimini göstermektedir. HEC hidrofilik bir membran olduğu için en yüksek seçicilik suya aittir. Suyu, sırasıyla etanol, etil levulinat ve levulinik asit izler.

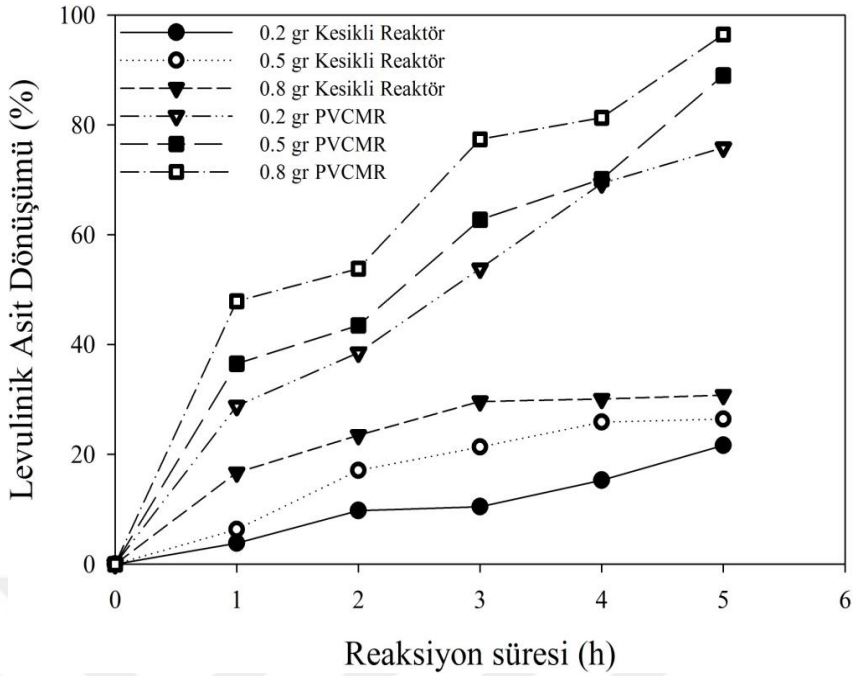


Şekil 5.13. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0.8 g katalizör yüklü membran, M=1)

Şekil 5.13'te ise sıcaklık artışı ile toplam akı ve su seçiciliğinin değişimi özetlenmiştir. Sıcaklık artışı yüksek moleküler difüzyon ile sonuçlanır. Bu yüzden kütle transferi hızlıdır ve toplam akı artar. 50, 60 ve 70°C'de elde edilen toplam akı değerleri sırasıyla 0,345, 0,512 ve 0,721 kg/m^2.h'tir. Bunun yanında sıcaklık arttıkça polimer zincirleri daha esnek olur ve difüzyon için polimer matriksinde serbest hacim yaratır. Su ile birlikte diğer bileşenler de difüze olur ve suyun seçiciliği azalır. 50°C'de su seçiciliği 17,32 iken 70°C'de 14,72'dir.

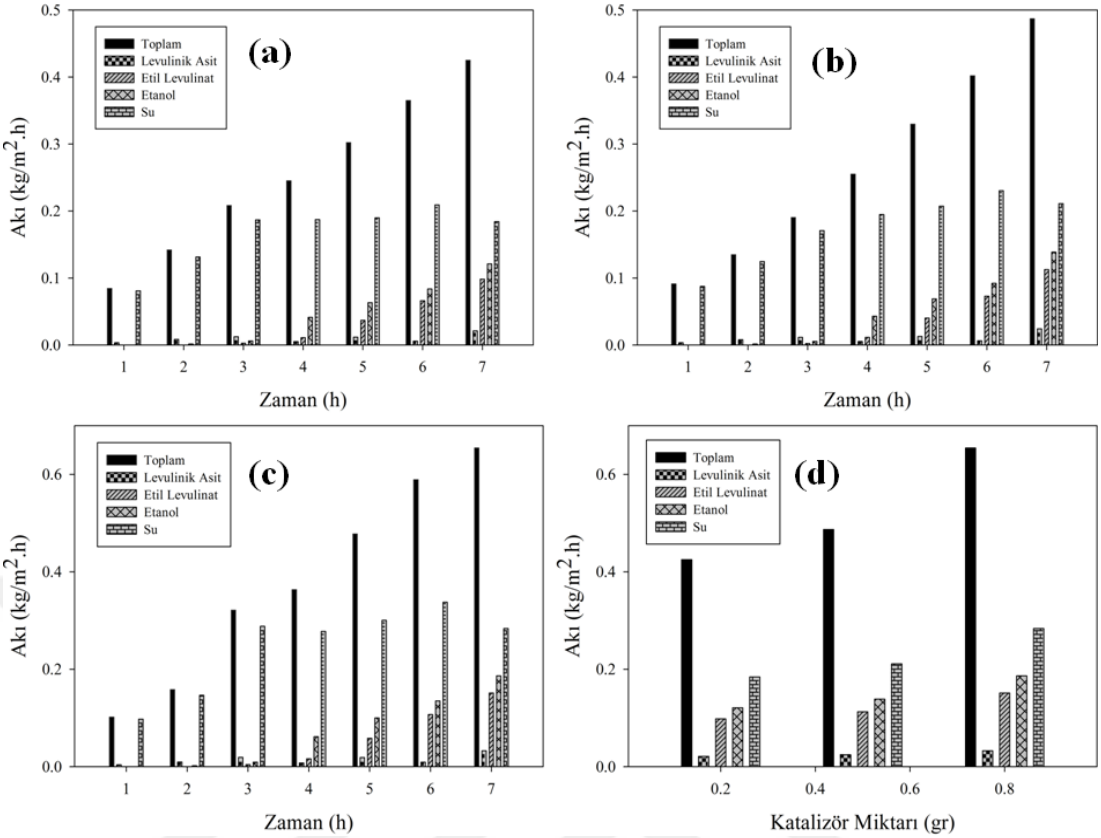
5.1.4.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Farklı oranlarda TSA katalizörü yüklenmesiyle katalitik membranlar hazırlanmış ve KR ve PVCMR'de 70°C'de, eş molar reaktan kullanılarak (M=1) deneyler yapılmıştır. Şekil 5.14'te PVCMR ve KR'de elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla ve katalizör yükleme miktarı ile değişimleri görülmektedir.



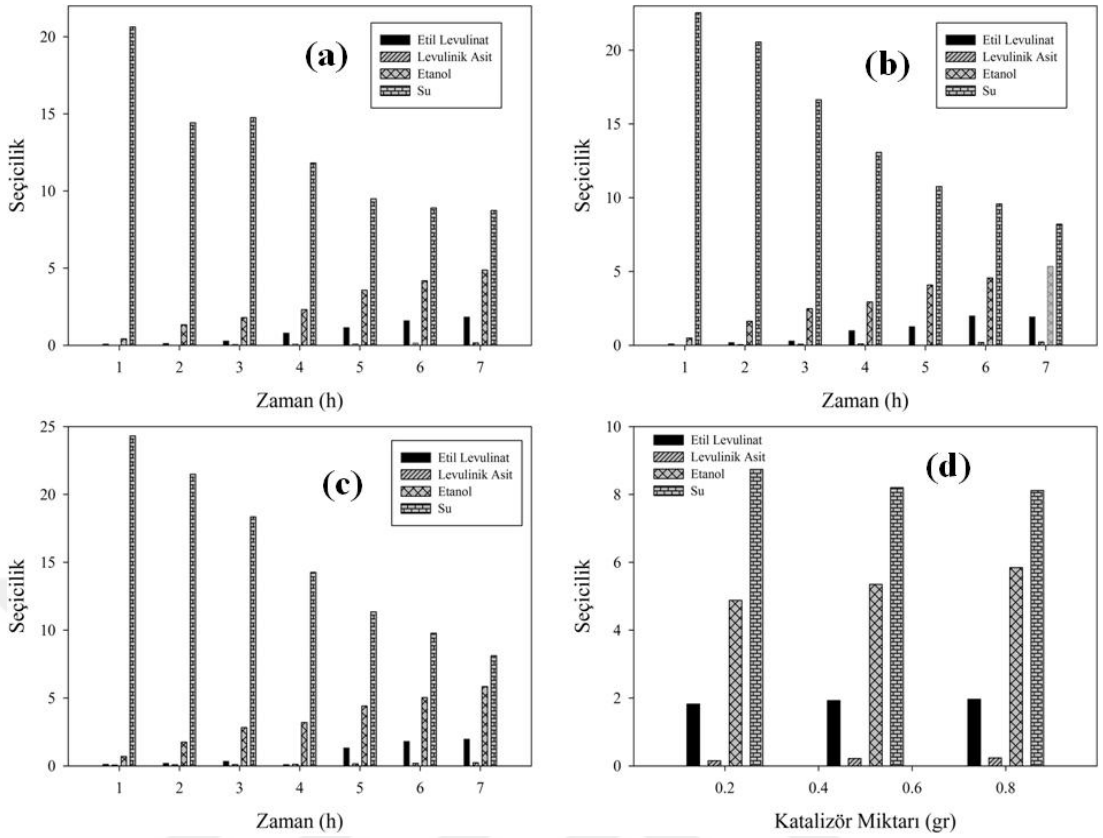
Şekil 5.14. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (70°C, M=1)

Çalışmanın bu bölümünde TSA heteropoliasiti katalizör olarak tercih edilmiştir. TSA'nın yapısında bulunan protonların tümü aktif bölgelerdir ve bu aktif bölgeler esterleşme reaksiyonunu katalizlemek için yeterlidir. Şekil 5.14'te görüldüğü gibi, levulinik asit dönüşümü membranın içindeki TSA miktarı arttıkça hem kesikli reaktörde hem de PVCMR'de artmıştır. Bu durum, Bronsted asit bölgelerinin sayısının ve katalizörün aktif yüzey alanlarının artışı ile ilgilidir. Böylece reaktanlar katalizörün aktif bölgelerine kolayca ulaşmış ve dönüşüm artmıştır (Parida ve Mallick, 2007). Kesikli reaktörde 0,8 g TSA yüklü katalitik membran parçaları kullanıldığında %31,52 dönüşüm elde edilirken, PVCMR'de ise aynı koşullar altında %97,55 dönüşüm elde edilmiştir. PVCMR'de suyun ortamdan uzaklaştırılmasıyla reaksiyon dengesi değişmiş ve dönüşüm artmıştır.



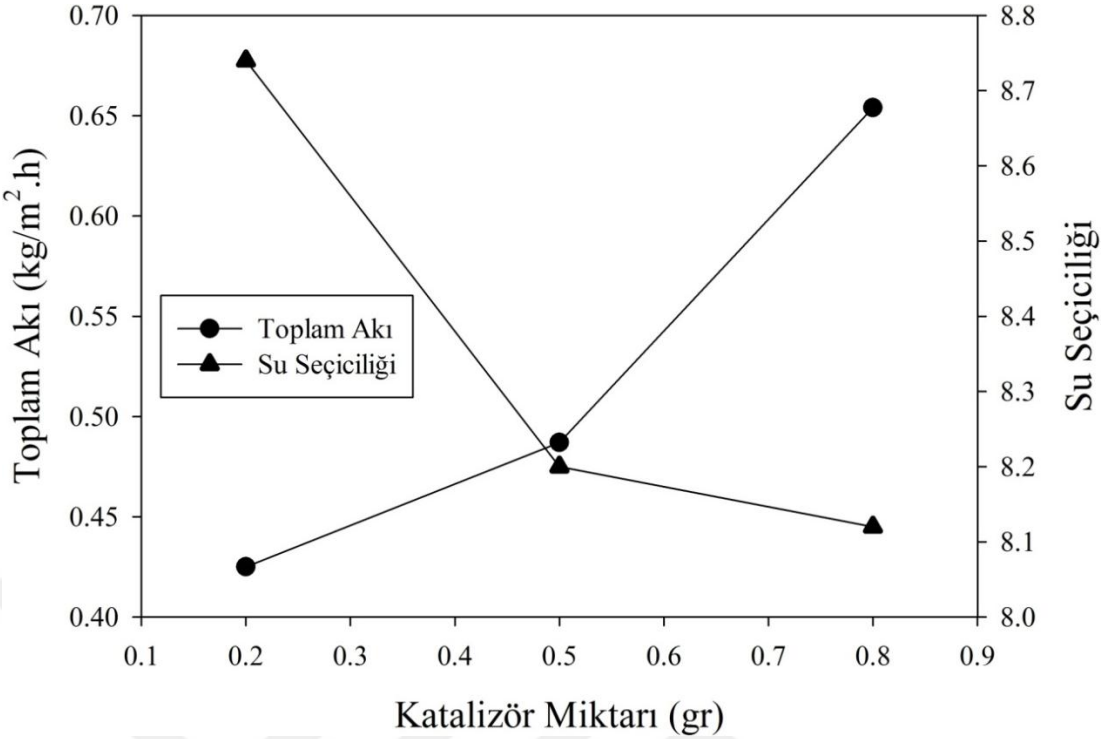
Şekil 5.15. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (70°C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları

Artan levulinik asit dönüşümü, reaksiyon karışımındaki yan ürün olan su konsantrasyonunun artması demektir. Başka bir deyişle katalizör konsantrasyonu arttıkça, reaksiyon karışımındaki su konsantrasyonu da maksimum olmaktadır. Böylece suyun membrandan geçişi, yüksek katalizör yükleme oranlarında daha yüksek olmaktadır. Bu da yüksek akı anlamına gelmektedir. Farklı katalizör yükleme oranlarında katalitik membranın ayırma performansının zamanla değişimi Şekil 5.15'te verilmiştir. En yüksek su akısı değeri 0,8 g TSA yüklü katalitik membran ile 0,283 kg/m^2.h olarak elde edilmiştir (Torabi ve Ameri, 2016).



Şekil 5.16. Farklı katalizör miktarlarında seçicilik değerleri (70°C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları

0,2 g, 0,5 g ve 0,8 g katalizör yüklenmiş katalitik membranlarla yapılan PVCMR deneyleri sonucunda elde edilen seçicililik değerlerinin reaksiyon karışımındaki tüm bileşenler için zamanla değişimi Şekil 5.16'da gösterilmiştir. Sistemde kullanılan HEC katalitik membran, su ile güçlü hidrojen bağları yapan eter gruplarına sahiptir. Dolayısıyla membranın su moleküllerine olan ilgisi fazladır. Bu sebeple etil levulinat, levulinik asit ve etanol içeren reaksiyon karışımında suyun seçiciliği en yüksek değere sahiptir.



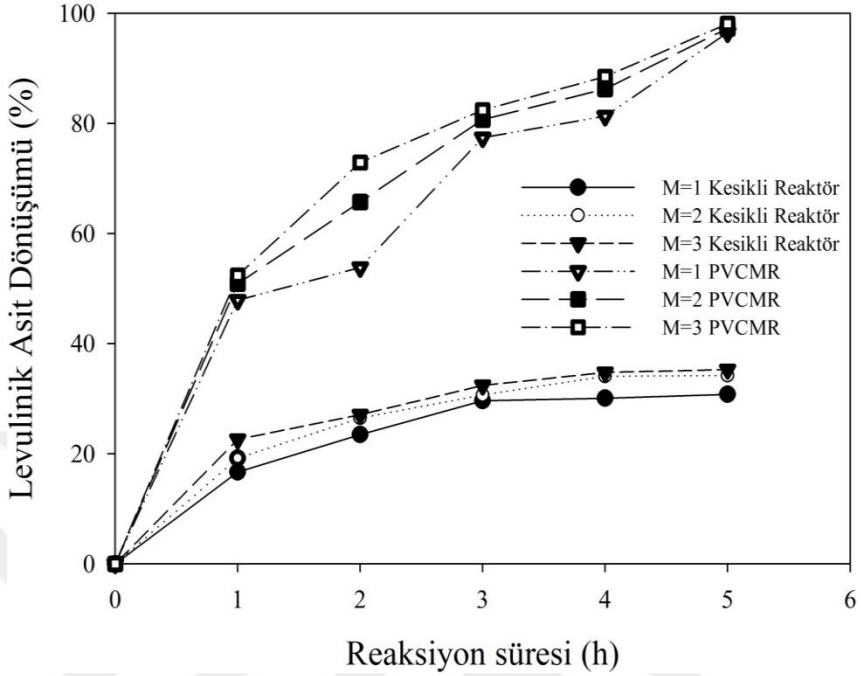
Şekil 5.17. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (70°C, M=1)

Katalizör miktarı arttıkça toplam akı ve su seçiciliğinde gözlenen değişimler Şekil 5.17'de özetlenmiştir. Su geçiş hızı, yüksek katalizör yüklemelerinde reaksiyon karışımının su içeriğinin artması ile artar. Reaksiyon karışımındaki su içeriğinin artması su akısını ve toplam akıyı arttırmıştır. Su miktarı, 0,8 g katalizör ile yüklü katalitik membran ile yapılan deneylerde en yüksek değere sahiptir. Fazla miktardaki su, yüksek hidrofilik özelliğe sahip HEC'un şişmesine neden olur. Şişen membranın molekül zincirleri arasındaki boşluğun genişlemesi ile su ile birlikte diğer bileşenlerin de difüzyonu gerçekleşir. Bu da suyun seçiciliğinin azalmasına sebep olur. Tüm bu sebeplerden dolayı katalizör miktarı arttıkça, toplam akı artar, su seçiciliği azalır. En yüksek toplam akı değeri 0,8 g katalizör yüklü membranda 0,654 kg/m^2.h olarak elde edilirken, en yüksek su seçiciliği 0,2 g katalizör yüklü membranda 8,74 olarak elde edilmiştir.

5.1.4.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

TSA katalizörü ile hazırlanan hidroksietil selüloz katalitik membran ile 70^{o}C'de farklı başlangıç alkol/asit molar oranlarında (M=1, M=2, M=3) pervaporasyon katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.18'de

yapılan deneylerde elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir.

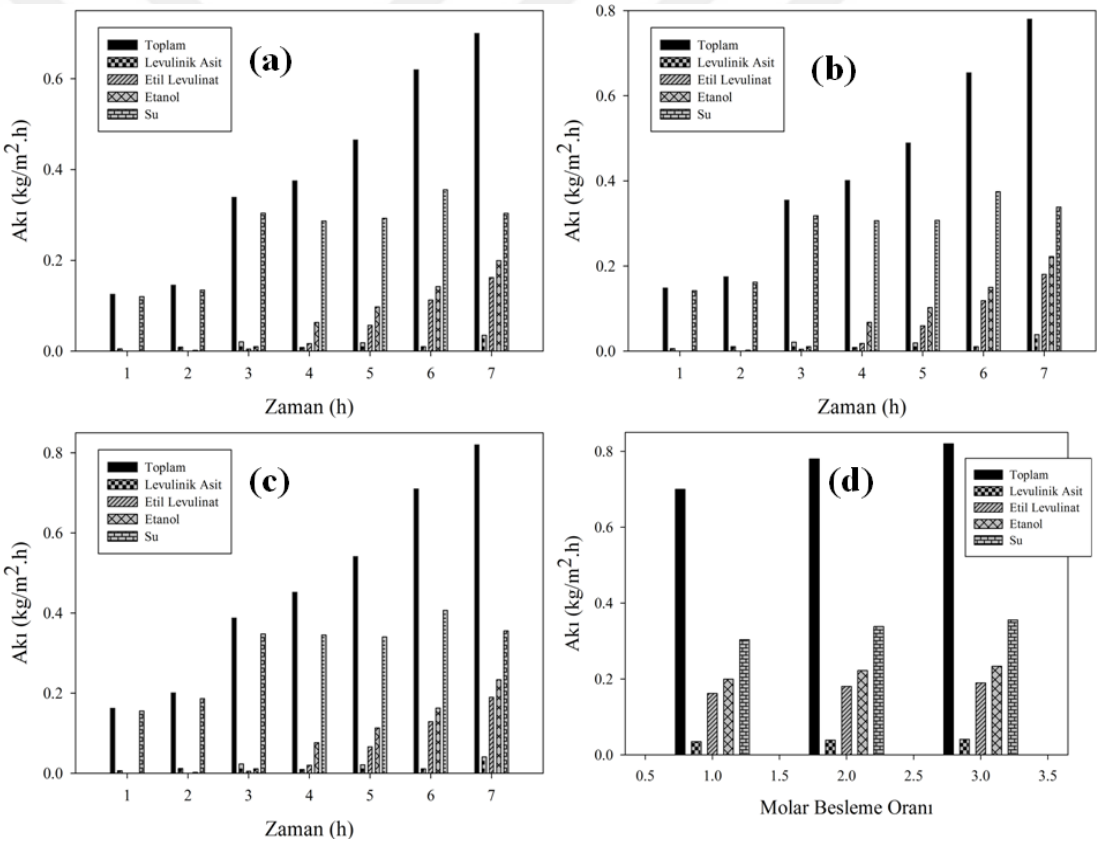


Şekil 5.18. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, T=70°C)

Tersinir reaksiyonlarda reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılması dönüşümü arttırmanın bir yoludur. Şekil 5.18'den de görüldüğü gibi levulinik asit dönüşümü kesikli reaktör ve PVCMR'nin her ikisinde de molar besleme oranı arttıkça artmıştır. Kesikli reaktörde M=2 ile M=3 molar besleme oranlarının hemen hemen aynı dönüşüm değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu sebeple kesikli reaktörde dönüşümü arttırmak için daha yüksek molar besleme oranlarının kullanılması önerilebilir. Artan molar oranı ile yüksek dönüşüm eldesi mümkündür, fakat sınırlayıcı reaktan hiçbir zaman tamamen tükenmez. Buna karşın, bu operasyon sonraki ayırma işlemi için maliyeti arttırır ve büyük reaktör hacmi gerektirir (Qing ve diğ., 2016; Jyoti ve diğ., 2015). Bu yüzden minimum molar besleme oranı ile yüksek dönüşüm elde etmek daha önemlidir. PVCMR'de ürünlerden birinin ortamdan uzaklaştırılması ile dönüşümün arttırılması temel hedeftir. Levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunda etil levulinat ve su oluşur. Yan ürün olan suyun pervaporasyon prosesinde membran ile reaksiyon ortamında uzaklaştırılmasıyla reaksiyon dengesi ürünler yönüne kayar ve dönüşüm artışı gerçekleşir. Ayrıca

reaktanlardan birinin fazla miktarda beslenmesi tersinir reaksiyonlarda esterleşme hızını arttırdığı için PVCMR'de kesikli reaktöre göre belirgin farkla daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. PVCMR'de M=2 ve M=3 molar besleme oranı değerlerinde dönüşümde belirgin bir artış görülmemesinin nedeni fazla beslenen etanolün, membranın su ile temas etme şansını azaltmasıdır ve bu da pervaporasyon ile yetersiz su giderimi ile sonuçlanır. Bu yüzden dönüşüm artışı sınırlıdır (Zhang ve diğ., 2015).

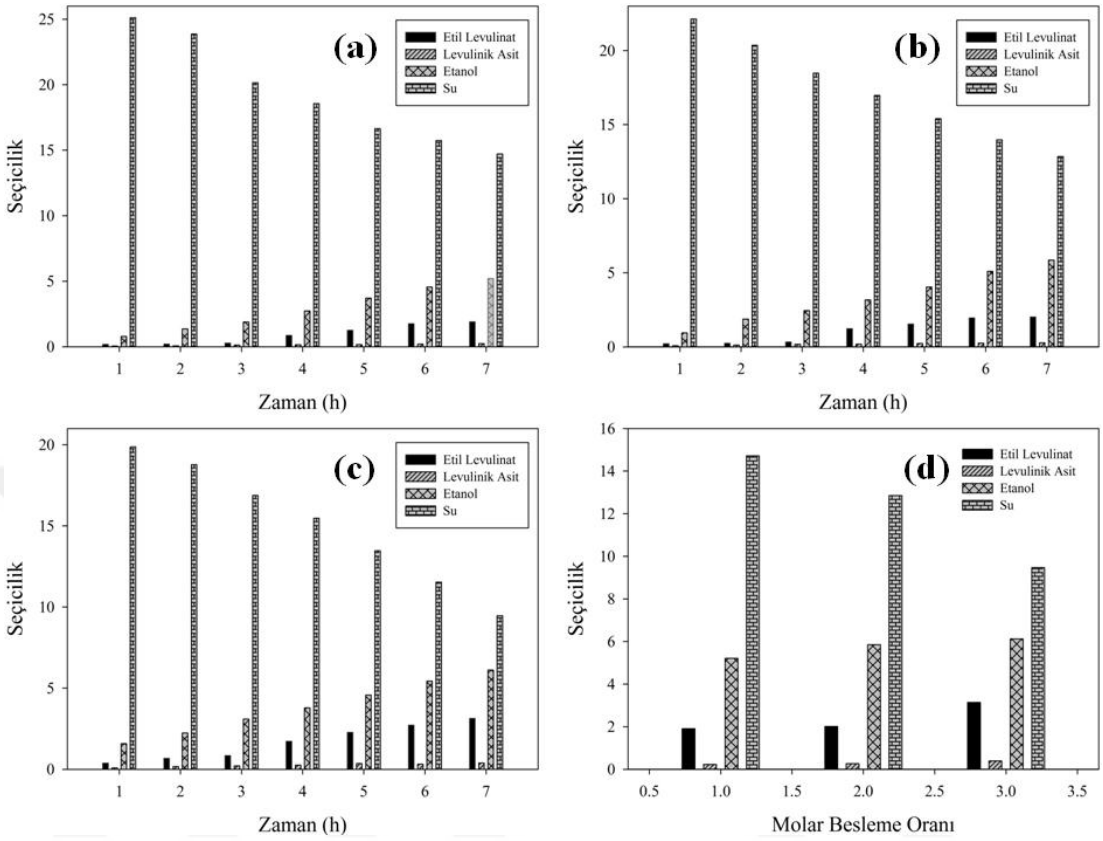
Kesikli reaktörde M=3 molar besleme oranında yedi saatin sonunda en yüksek dönüşüm %35,27 olarak elde edilirken, PVCMR'de en yüksek dönüşüm aynı süre sonunda %98,10 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.19. Farklı molar besleme oranı ile elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, 70°C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları

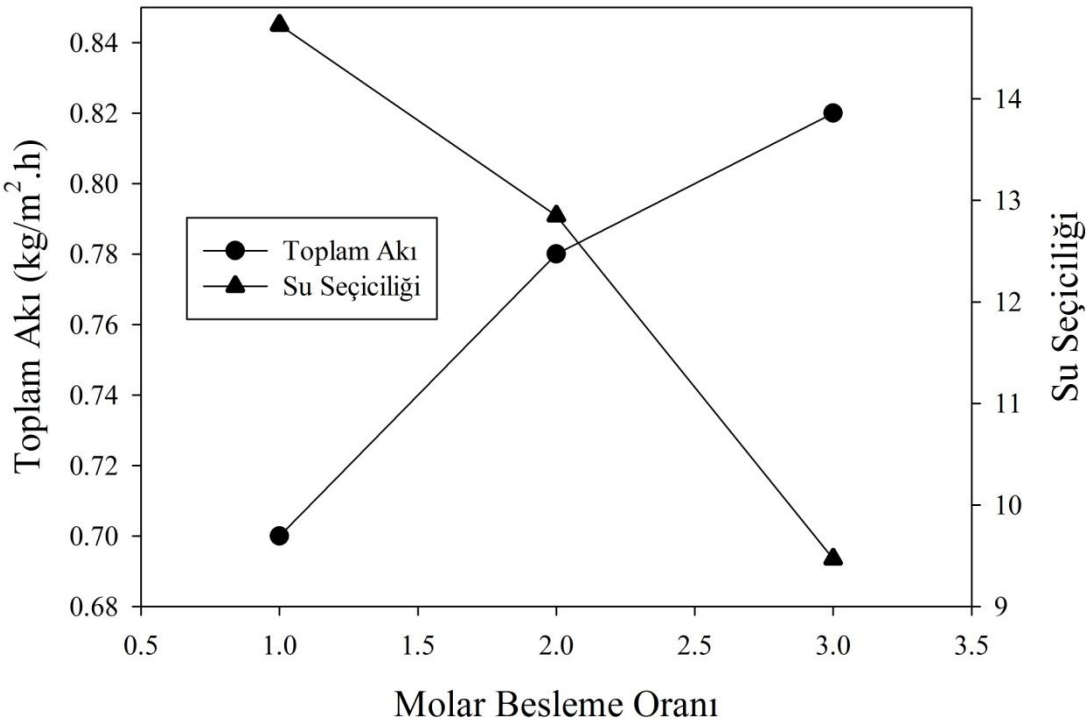
Şekil 5.19'da farklı molar besleme oranlarında elde edilen toplam akı ve kısmi akı değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Suyun akısı diğer bileşenlerin akısından yüksektir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü HEC membranın çözünürlük parametresi

su molekülünde diğer bileşenlere göre daha yüksektir. Yani su ile membran güçlü etkileşime sahiptir (Sert veAtalay, 2014).



Şekil 5.20. Farklı molar besleme oranlarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70°C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları

Artan molar besleme oranının yüksek dönüşüm ile sonuçlanması ile membranın üst akımında bulunan reaksiyon karışımında su konsantrasyonu artar. Yüksek su konsantrasyonu membranın daha fazla şişmesine neden olur ve membranın plastikleşmesine neden olur. Membranın yapısında artan zincirler arası boşluk, su ile birlikte reaksiyon karışımından bulunan etanol, etil levulinat ve levulinik asit moleküllerinin de membran boyunca difüze olmasına neden olur. Bu sebeple reaksiyon süresi ilerledikçe suyun seçiciliği azalırken, diğer bileşenlerin seçiciliği artar. Yedinci saatin sonunda suyun seçiciliği en düşük değere iner.



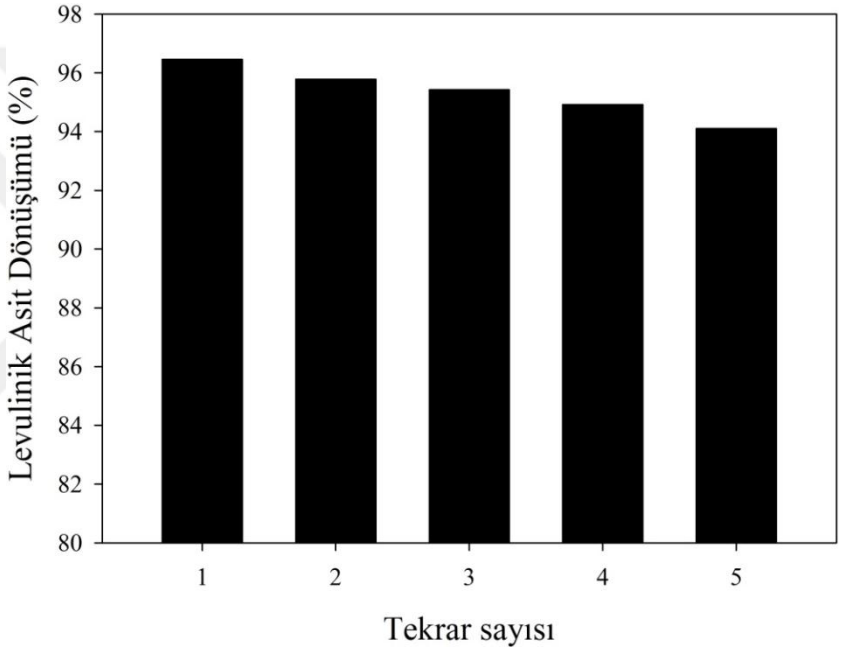
Şekil 5.21. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70°C)

Membranın ayırma performansını belirleyen akı ve seçicilik değerlerinin molar besleme oranı ile değişimi Şekil 5.21'de özetlenmiştir. Molar besleme oranı arttıkça toplam akının arttığı ve su seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. Reaktanlardan etanolün fazla beslenmesi reaksiyon verimini arttırır. Bunun yanında etanol molekülünün kinetik çapını suya yakın bir değere sahip olması membranın serbest hacminin artmasını sağlar ve polimerin taşıma kanallarıgenişler. Böylece taşınan madde miktarı artar ve toplam akı artar. Toplam akı değeri M=1, M=2 ve M=3 için, 0,70, 0,78 ve 0,82 kg/m^2.h olarak elde edilmiştir. Ancak etanolün suya yakın kinetik çapa sahip olması etanolün membrandan geçişini kolaylaştırır. Bu sebeple molar besleme oranı artıkça etanol miktarı artar. M=3 değerinde reaksiyon karışımı, M=1'e göre daha fazla etanol içerdiğinden su seçiciliği M=3'te en düşük değere sahiptir. Su seçiciliği M=1, M=2 ve M=3 değerlerinde sırasıyla 14,72, 12,85 ve 9,47 olarak elde edilmiştir (Liu ve diğ., 2017).

5.1.4.5. TSA yüklü katalitik kompozit HEC membranın tekrar kullanılabilirliği

TSA yüklü katalitik kompozit HEC membran EL üretimi için sentezlenmiş ve incelenmiştir. Katalitik membranlar çevre dostu, ucuz, geri kazanılabilir ve tekrar

kullanılabilir katalizörlerdir. Levulinik asitin esterleşme reaksiyonu literatürde çoğunlukla homojen katalizörlerin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlerin korozyon, geri kazanım zorluğu gibi bazı dezavantajları vardır. Bu çalışmada kullanılan katalitik membranlar homojen katalizörlere yeşil alternatif olarak tercih edilmiştir. Katalitik membranlar reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir özelliktedirler. Katalizörün geri kazanımı prosesin yeşil olarak adlandırılması için önemli bir faktördür. Bu yüzden katalitik dayanım ve katalitik membranın tekrar kullanımı katalizörler için önemli bir özelliktir (Peters ve diğ., 2005; Castanheiro ve diğ., 2006; Rodríguez ve diğ., 2011).



Şekil 5.22. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği(T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

Tekrar deneyleri sonucunda elde edilen levulinik asit dönüşümü değerleri Şekil 5.22'de gösterilmiştir. TSA yüklü katalitik kompozit HEC membranın tekrar kullanılabilirliği etanol ile levulinik asitin esterleşme reaksiyonunda 0,8 gr TSA yüklü katalitik membran ile 70^{o}C, M=1 molar besleme oranında PVCMR'de gerçekleştirilmiştir. Katalitik membran reaksiyon sonucu reaksiyon ortamından geri alınıp aynı koşullar altında 5 kez tekrar kullanılmıştır. İlk kullanımdan 5. kullanıma kadar benzer dönüşüm değerleri elde edilmiştir, tekrar kullanılan katalitik membran aynı katalitik aktiviteyi göstermiştir. İlk kullanım sonrasında %96,46 dönüşüm elde edilirken, beşinci kullanım sonunda %94,10 dönüşüm değeri elde edilmiştir. Elde

edilen bu sonuçlar katalitik membranın yüksek dayanıma sahip olduğunu göstermiştir.

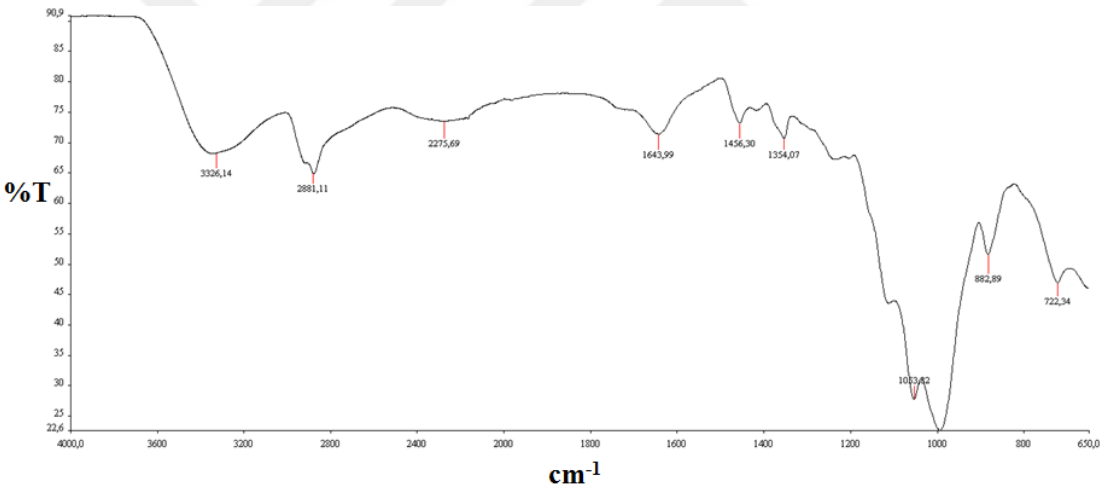
5.2. TSA/ZrO_2 Yüklü Katalitik Kompozit HEC Membran ile Etil Levulinat Sentezi

5.2.1. Membran karakterizasyonu

a) Saf ve katalitik HEC membranın FTIR analizi

TSA/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit membranda da polimer olarak HEC kullanılmıştır. Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış saf HEC membranın FTIR spektrası bir önceki bölümde Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

TSA/ZrO_2 yüklü katalitik membranın FTIR spektrumu Şekil 5.23'te verilmiştir.

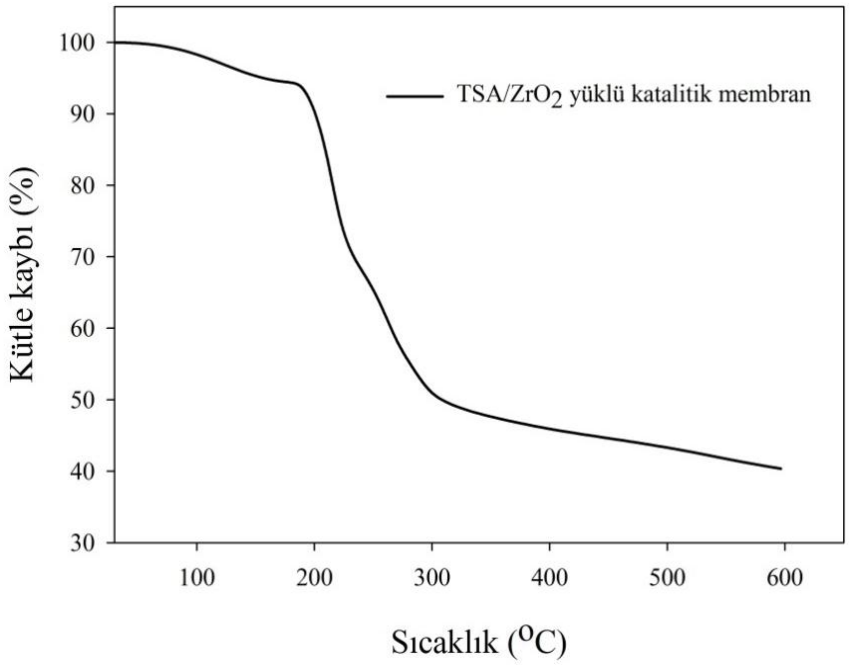


Şekil 5.23. TSA/ZrO_2 yüklü katalitik membranın FTIR analizi

TSA/ZrO_2 yüklü katalitik membranda 3600 cm^{-1}'de görülen pik OH gruplarının varlığını gösterir. –(H–O–H)– ve –(O–H–O)– bağları 1643 ve 1354 cm^{-1}'de gözlenir. TSA'nın karakteristik pikleri 994, 920, 882 and 820 cm^{-1}'de görülür ve bunlar W= O, Si–O, W–O_c–W and W–O_e–W bağlarının varlığını işaret eder (Parida ve Mallick, 2007).

b) TSA/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranın TGA analizi

Şekil 5.24'te TSA/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranın TGA eğrisi gösterilmiştir.

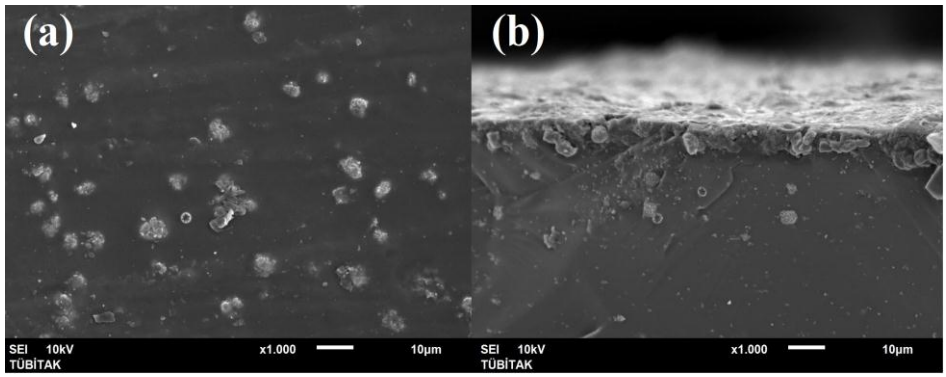


Şekil 5.24. TSA/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranın TGA eğrisi

TSA/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranda, 100-180^oC aralığında suyun kaybedilmesi ile kütle kaybı görülmüştür. Ayrıca 200-600 ^oC aralığında görülen kütle kaybı heteropoliasit TSA'nın bozunup zirkonyum oksit verdiğini gösterir.

c) Saf ve katalitik HEC membranların SEM analizleri

Saf membranın yüzey ve kesit görüntüleri bir önceki bölümde Şekil 5.4'te verilmiştir. TSA/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membrandan alınan örnekler ile yapılan SEM analizi sonucu elde edilen yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri Şekil 5.25'te görülmektedir.



Şekil 5.25. Zirkonyum oksit destekli TSA katalizörü ile kaplı katalitik membranınyüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri

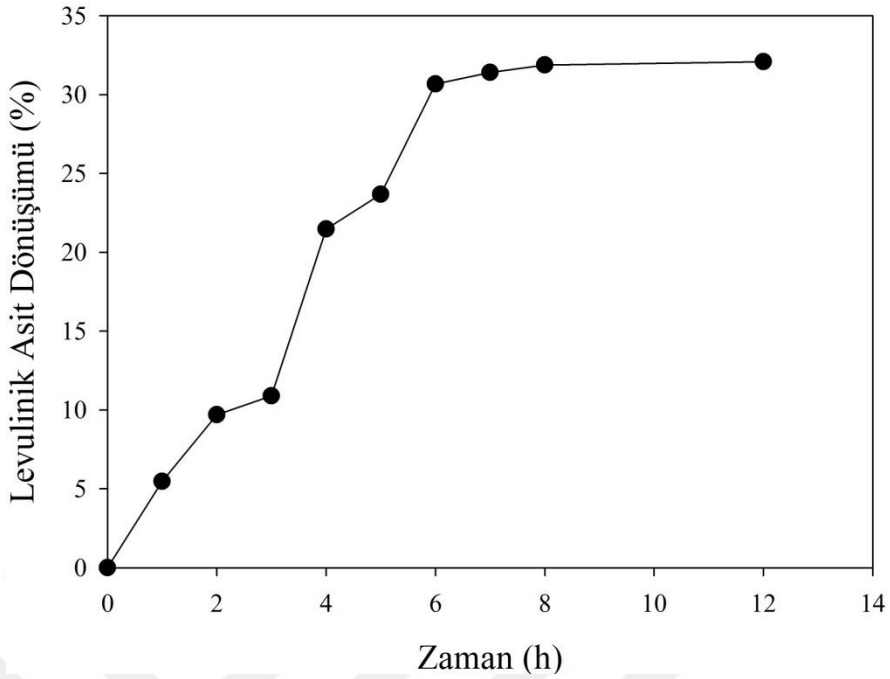
Şekil 5.25 (a)'da membranın yüzey görüntüsü görülmektedir. Görüntüdeki beyaz tanecikler zirkonyum oksit destekli tungstosilisik asit hidrat katalizörüdür. Katalizör membran yüzeyinde homojen olarak dağılmıştır. Şekil 5.25 (b)'deki kesit görüntüsünde ise ayırma ve katalitik tabaka arasındaki fark ortaya konulmuştur. Ayırma tabakasının üzerine kaplanan katalizörlü tabaka açıkça görünmektedir.

5.2.2. Kesikli reaktör ve PVCMR'de etil levulinat sentezi

Levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu TSA/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit membranın katalizör olarak kullanıldığı kesikli reaktörde (KR) ve pervaporasyon katalitik membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, katalizör miktarı ve alkol/asit molar besleme oranı gibi reaksiyon parametrelerinin levulinik asit dönüşümüne ve PVCMR'nin performansını belirleyen akı ve seçicilik parametreleri üzerine etkisi incelenmiştir. KR ve PVCMR'de elde edilen dönüşümler karşılaştırılarak PVCMR'nin dönüşümü arttırmada ki etkinliği ortaya konulmuştur. PVCMR'nin ürün ayırma ve saflaştırma performansıda akı ve seçicilik değerleri hesaplanıp yorumlanarak açıklanmıştır.

5.2.2.1.Reaksiyon süresinin belirlenmesi

Levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu 0,8 gr TSA/ZrO_2 katalizörü ile yüklü katalitik hidroksietil selüloz membran ile 70^oC'de, eş molar koşulda (M=1) kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin belirlenmesi için reaksiyon karışımından saat başı numune alınarak levulinik asit dönüşümü hesaplanmıştır.

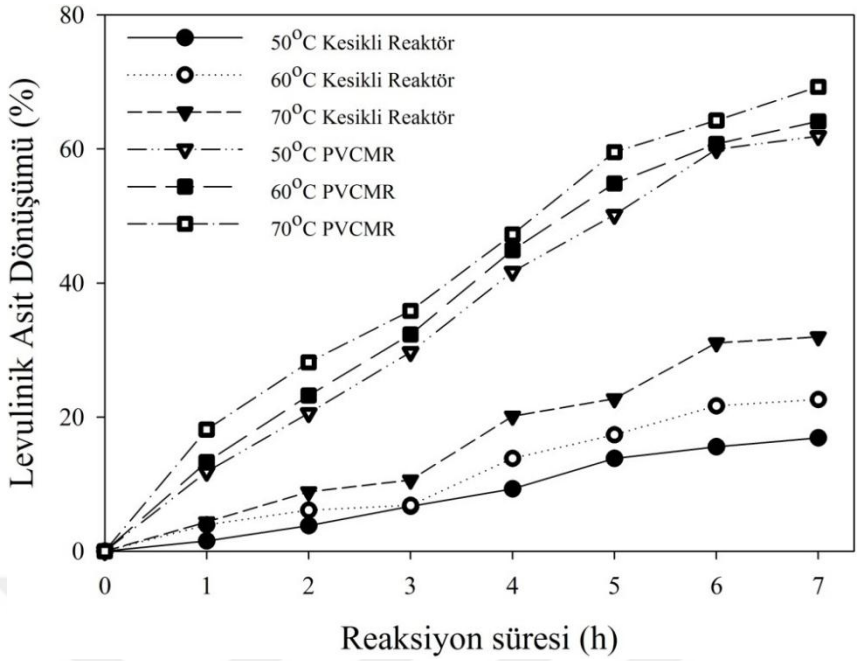


Şekil 5.26. Reaksiyon süresinin levulinik asit dönüşümüne etkisi (T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

Reaksiyon süresinin belirlenmesi için esterleşme reaksiyonu on iki saat sürdürülmüştür. Şekil 5.26'da görüldüğü üzere levulinik asit dönüşümü yedinci saate kadar artmıştır. Yedinci saatten sonra sabit kaldığı görülmüştür. Bu sebeple reaksiyon süresi yedi saat olarak belirlenmiştir.

5.2.2.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

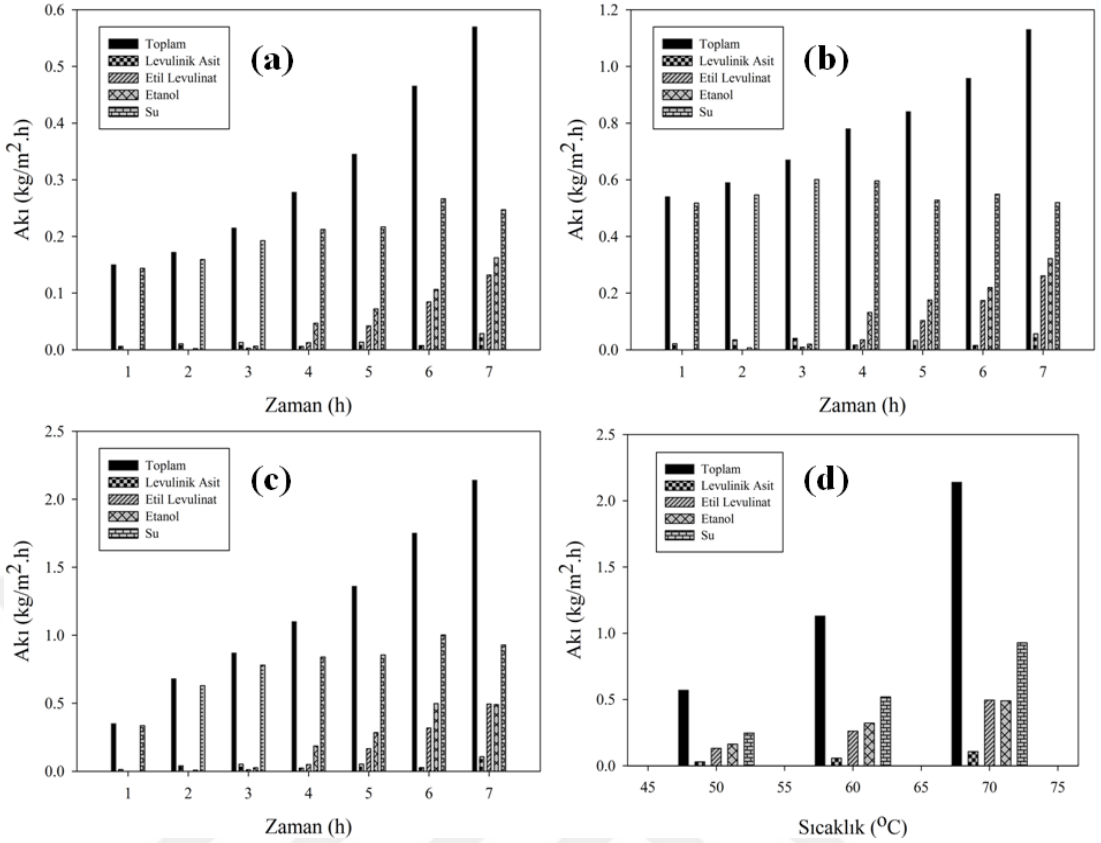
TSA/ZrO_2 katalizörü ile yüklü katalitik hidroksietil selüloz membran ile eş molar koşulda (M=1) 0,8 g katalizör yükünde T=50^{o}C, 60^{o}C ve 70^{o}C sıcaklıklarda pervaporasyon katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiş; elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması Şekil 5.27'de verilmiştir.



Şekil 5.27. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

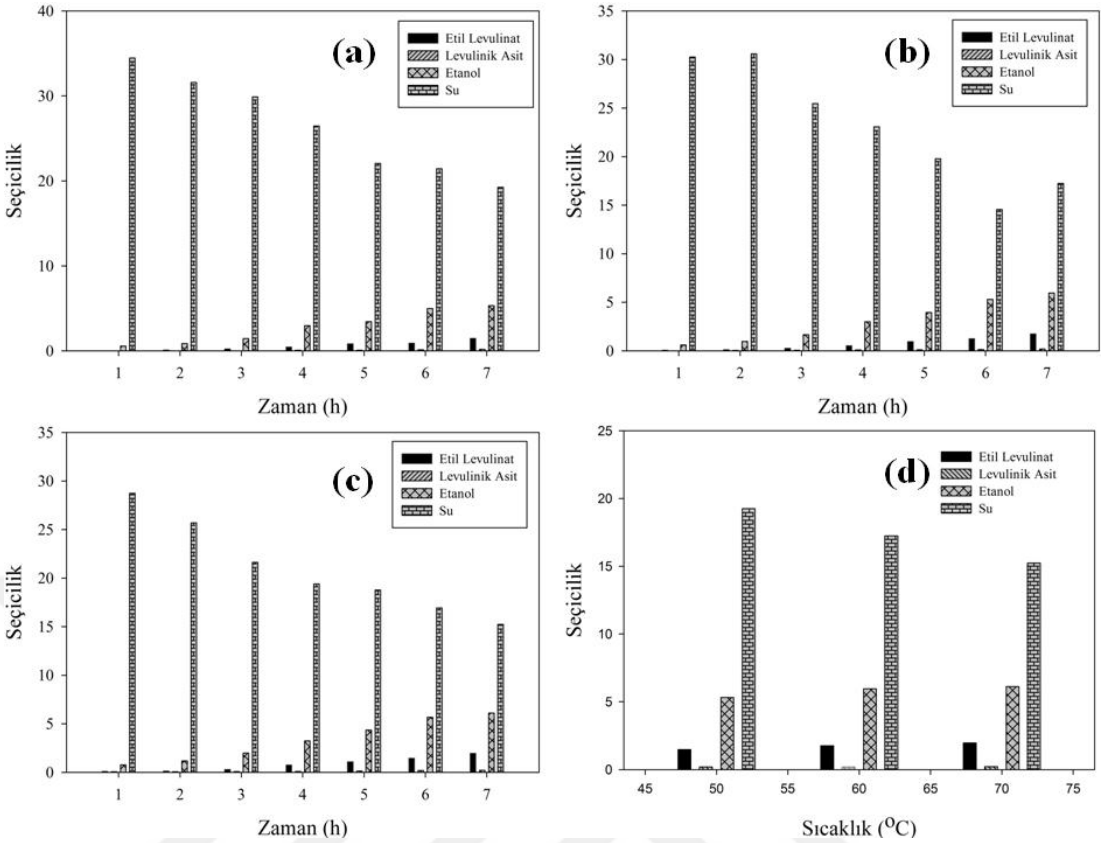
Operasyon sıcaklığı hem reaksiyon kinetiğini hem de membran yapısını etkiler. Yüksek sıcaklıkta ürünlerin üretim hızı yüksektir. Sıcaklık artışı ile polimer zincirlerinin termal hareketi artar ve böylece seçici bileşenin difüzyonu kolaylaşır. Kesikli reaktör ile kıyaslandığında PVCMR'de dönüşüm %37,29 oranında daha fazladır. Bunun sebebi sadece sıcaklık artışı değildir. HEC zincirlerinin hareketi sıcaklık artışı ile kolaylaşır ve membranda daha fazla serbest hacim yaratır. Böylece seçici bileşen olarak su sistemden uzaklaştırılır ve reaksiyon dengesi ürünler yönüne değişerek dönüşüm değeri arttırılmış olur (Zhang ve diğ., 2014; Sert ve Atalay, 2014).

Sıcaklık arttıkça levulinik asit dönüşümünün hem kesikli reaktörde hem de PVCMR arttığı görülmüştür. Kesikli reaktörde 70^{o}C'de yedi saatin sonunda levulinik asit dönüşümü %31,97 olarak elde edilirken, PVCMR'de %69,26 levulinik asit dönüşümü elde edilmiştir.



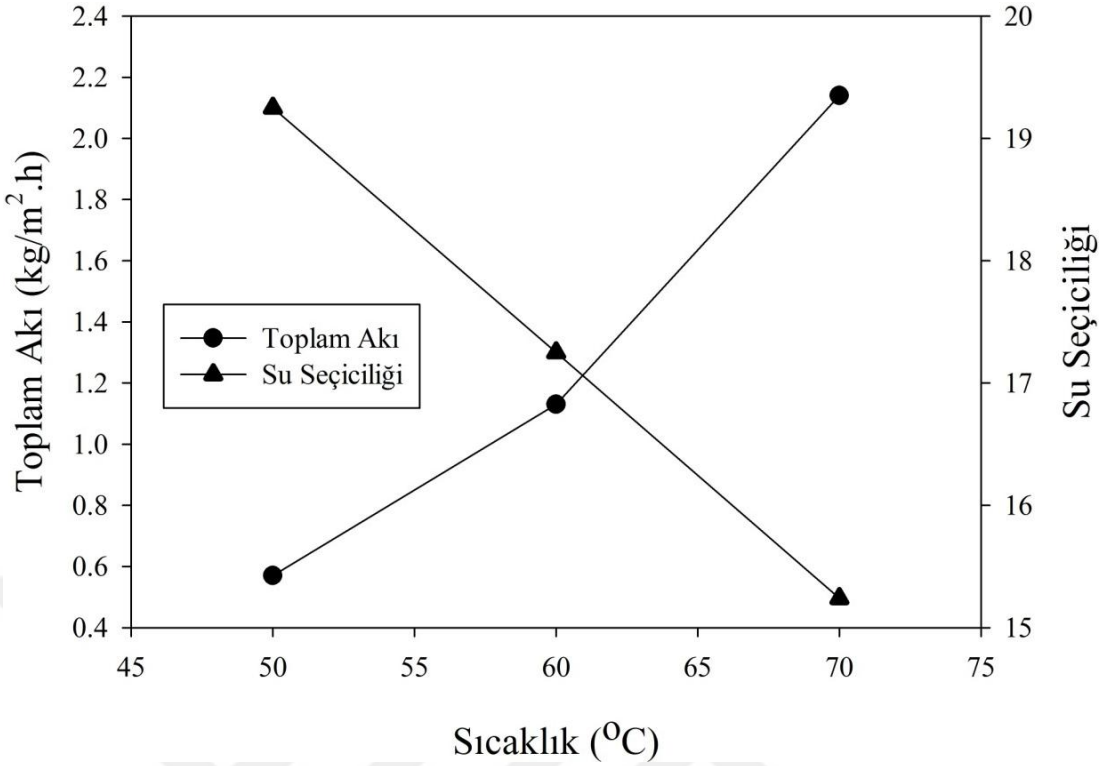
Şekil 5.28. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve bileşen akıları (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50°C (b) 60°C (c) 70°C (d) tüm sıcaklıklar

Çözünme difüzyon mekanizmasına göre sıcaklık artışı membran yüzeyinde bileşenlerin çözünürlüğünü arttırır ve membranda difüzyon hızı artar. Yüksek sıcaklıkta artan buhar basıncı farkı, yüksek akıdan sorumludur. Besleme sıcaklığı arttıkça, buhar basıncı farkı artar. Yüksek kısmi buhar basıncı farkı membrandan bileşenlerin difüzyonu için itici güç sağlar ve akı artar. Şekil 5.28'de farklı sıcaklıklarda reaksiyon karışımındaki bileşenlerin akı değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. HEC hidrofilik özellikte bir membran olduğu için reaksiyonun ilk saatlerinde suyun akısının her bir sıcaklıkta en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. Reaksiyon ilerledikçe zamanla suyun akısının azaldığı diğer bileşenlerin akısının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum zamanla membranın şişme derecesinin artması ile ilgilidir (Kaewkannetra ve diğ., 2011; Zhuang ve diğ., 2015).



Şekil 5.29. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50°C (b) 60°C (c) 70°C (d) tüm sıcaklıklar

HEC membran yapısındaki –OH gruplarından dolayı reaksiyon karışımındaki bileşenler arasında su için yüksek seçicilik gösterir. Ancak zamanla su seçiciliği azalır. Bu durum sıcaklıktaki ve ortamdaki su konsantrasyonundaki artış ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça membranın serbest hacmi artar ve suya yakın polariteye sahip etanolün ve azda olsa etil levulinat ve levulinik asitin difüzyonu kolaylaşır. Artan su konsantrasyonu da membranın şişme derecesini arttırarak diğer bileşenlerin membrandan geçmesine sebep olur. Tüm bu sebeplerden dolayı Şekil 5.29'da görüldüğü gibi sıcaklık ve zaman arttıkça su seçiciliği azalır (Sert ve Atalay, 2014).

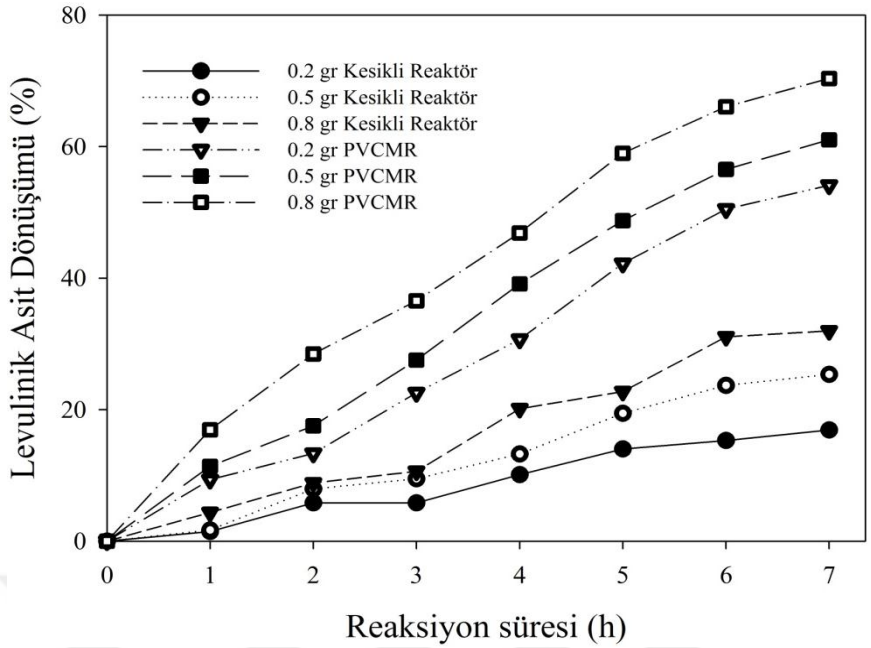


Şekil 5.30. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

Şekil 5.30'da sıcaklık artışı ile su seçiciliği ve toplam akı değerlerindeki değişim görülmektedir. Sıcaklık artışı ile artan serbest hacim ile toplam akı değeri artmış, kolaylaşan difüzyon ile su seçiciliği azalmıştır. Toplam akı değeri, sıcaklık 50^{o}C'den 70^{o}C'ye yükseldiğinde 0,57 kg/m^{2}.h'den 2,14 kg/m^{2}.h'e artarken su seçiciliği değeri 19,25'ten 15,24'e düşmüştür.

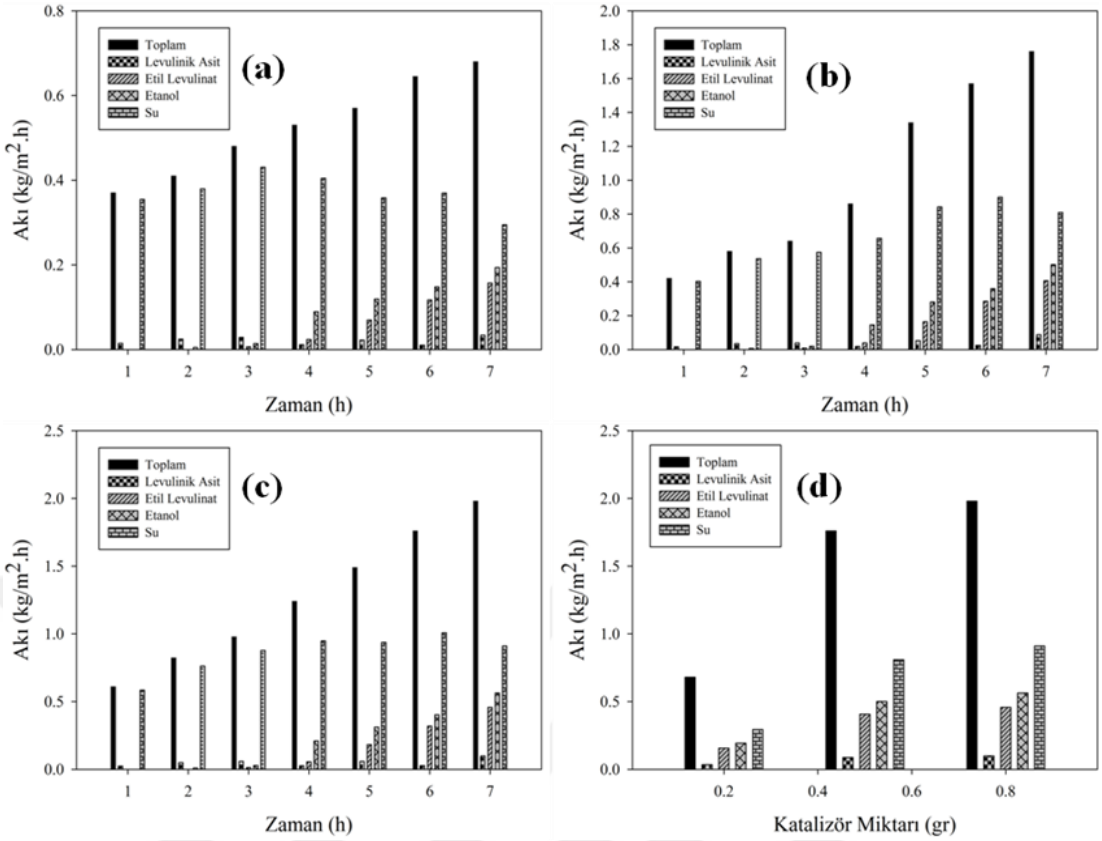
5.2.2.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Farklı oranlarda TSA/ZrO_2 katalizörü yüklenmesiyle katalitik membranlar hazırlanmış ve KR ve PVCMR'de 70^{o}C'de, eş molar reaktan kullanılarak (M=1) deneyler yapılmıştır. Şekil 5.30'da PVCMR ve KR'de elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla ve katalizör yükleme miktarı ile değişimleri görülmektedir.



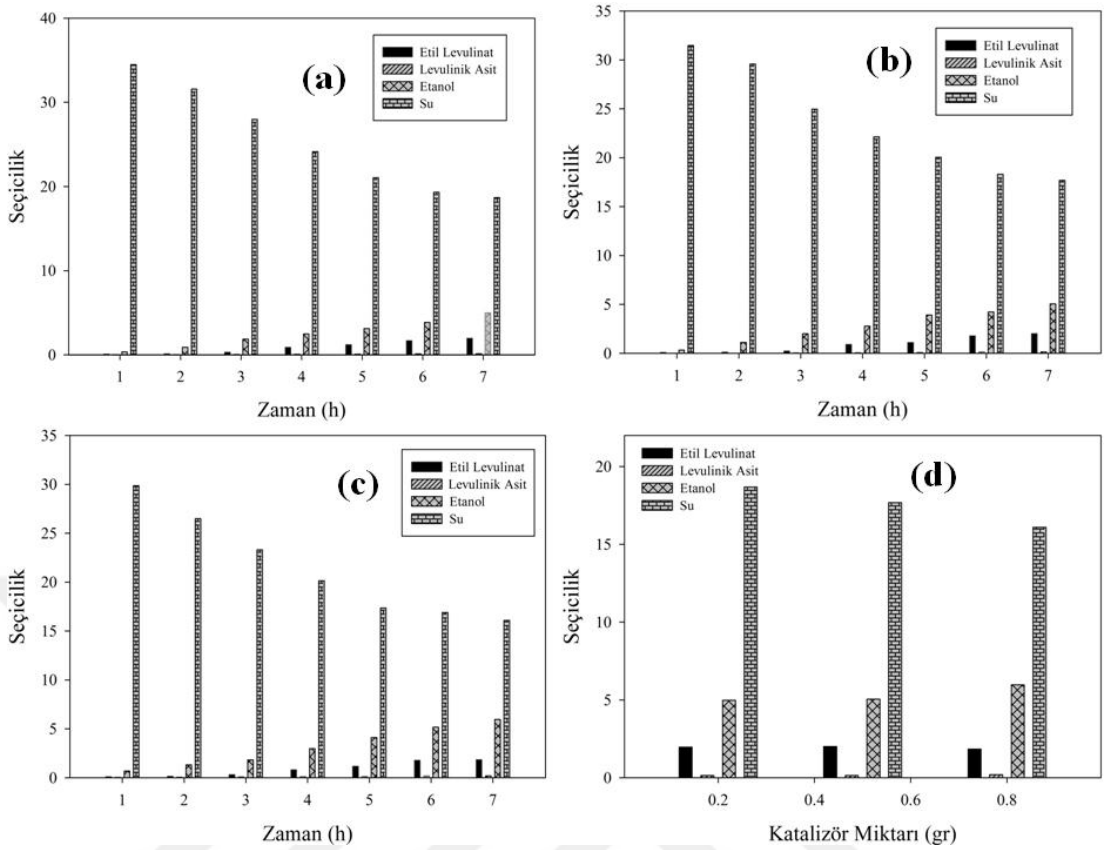
Şekil 5.31. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (70°C, M=1)

Zirkonyum oksit destek tabakasının üzerine TSA heteropoliasit katalizörünün emdirilmesi ile hazırlanan TSA/ZrO_2 katalizörünün membran içindeki miktarının artması ile dönüşümünde orantısal olarak arttığı görülmüştür. Bu durum katalitik membranın reaksiyonu katalitik olarak aktivite ettiğini gösterir. Katalizör miktarı 0,2 g'dan 0,8 g'a arttırıldığında kesikli reaktörde beşinci saatten sonra dönüşüm eğrisinin eğiminin azaldığı ve son saatte hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Bu durum reaksiyonun kimyasal dengeye ulaştığını gösterir (Zhang ve diğ., 2014). Hem kesikli reaktörde hem de PCVMR'de katalizör miktarı arttıkça levulinik asit dönüşümünün artması TSA/ZrO_2 katalizörünün geniş yüzey alanı ve sahip olduğu aktif asit bölgelerin sayısı ile ilgilidir. ZrO_2 yüzeyi üzerine TSA'nın iyi dağılımı levulinik asit ile etanolün esterleşmesi için gerekli aktif bölgeyi sağlamıştır (Parida ve Mallick, 2007; Qing ve diğ., 2016). PVCMR'de kesikli reaktöre göre yüksek dönüşüm elde edilmesinin sebebi ortamda bulunan suyun katalitik kompozit membranın ayırma tabakasından uzaklaştırılmasıyla dengenin ürünler yönüne değişmesi ve dönüşümün arttırılmasıdır. Kesikli reaktörde 0,8 g TSA/ZrO_2 yüklü katalitik membran ile reaksiyon gerçekleştirildiğinde %30,65 dönüşüm elde edilirken, PVCMR'de aynı koşullarda %70,34 dönüşüm elde edilmiştir.



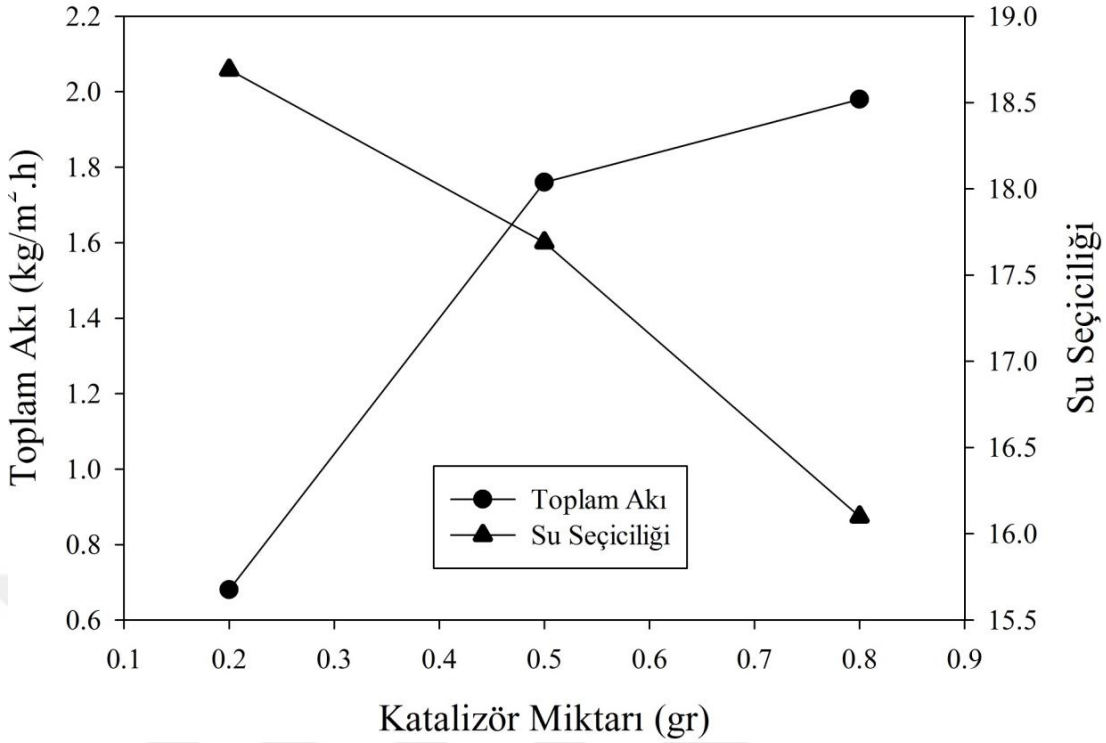
Şekil 5.32. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (70°C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları

Asit dönüşümünün yanında su üretim hızı da katalizör miktarı ile orantılıdır. Katalizör miktarı suyun oluşumundan olduğu kadar ve gideriminden de sorumludur (Dupont ve Lefebvre, 1996). Çünkü artan katalizör miktarı ürün oluşum hızını arttırır. Dolayısıyla su üretimi artar. Ortamda artan su miktarı da membranın ayırma tabakasından uzaklaştırılır. Reaksiyon karışımındaki su miktarı arttıkça membranla sistemden uzaklaştırılan su miktarı da artar. Bu akının artması demektir. Şekil 5.31'de de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça su akısı ve toplam akı artar. Ancak zamanla reaksiyon karışımındaki bileşenlerin akılarının değişimine bakıldığında su akısının reaksiyonun son saatlerine doğru azaldığı, etanol, levulinik asit ve etil levulinat akılarının arttığı görülmektedir. Bu durum yüksek su konsantrasyonlarında membranın artan serbest hacmi ile açıklanabilir.



Şekil 5.33. Farklı katalizör miktarlarında seçicilik değerleri (70°C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları

Artan serbest hacim, su ile birlikte diğer bileşenlerinde membran boyunca difüze olmasını kolaylaştırır ve suyun seçiciliği azalırken, diğer bileşenlerin seçiciliği zamanla artar. Şekil 5.33'te farklı katalizör yükleme oranlarında TSA/ZrO_2yüklü katalitikmembrandan elde edilen seçicilik değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Suyun seçiciliği zamanla azalırken, etanol, levulinik asit ve etil levulinatın seçiciliğinin zamanla arttığı görülmüştür.

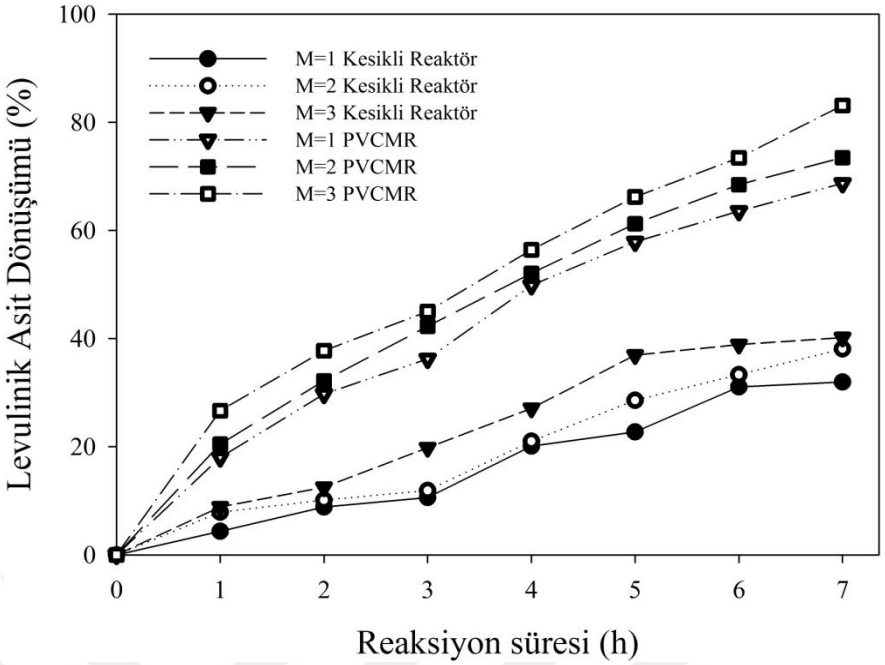


Şekil 5.34. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (70^{o}C, M=1)

Toplam akı ve su seçiciliği değerlerinin katalizör miktarı ile değilimi Şekil 5.34'te gösterilmiştir. Toplam akı değeri 0,2 g TSA/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranda 0,68 kg/m^2.h iken 0,8 g TSA/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranda toplam akı değeri 1,98 kg/m^2.h'e artmıştır. Su seçiciliği değeri ise 0,2 g TSA/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranda 18,69 iken, 0,8 g TSA/ZrO_2yüklü HEC katalitik membranda 16,10 değerine düşmüştür.

5.2.2.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

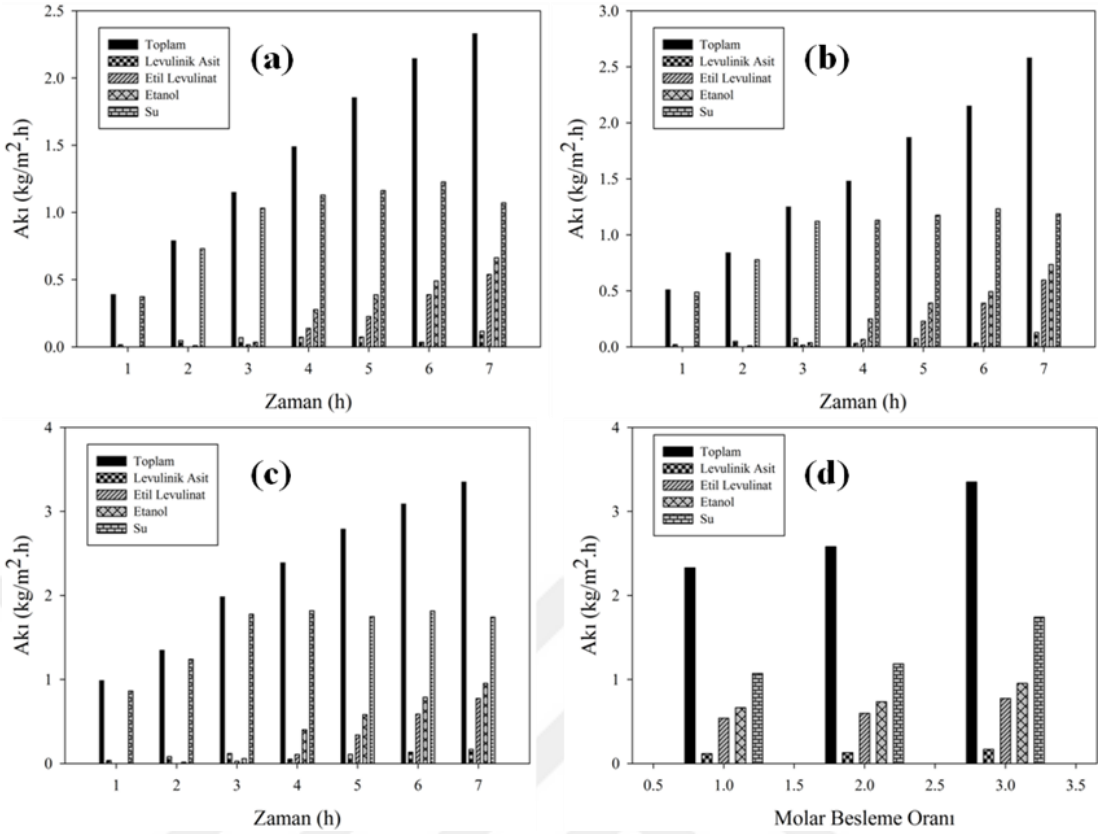
TSA/ZrO_2 katalizörü ile hazırlanan hidroksietil selüloz katalitik membran ile 70^{o}C'de farklı başlangıç alkol/asit molar oranlarında (M=1, M=2, M=3) pervaporasyon katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 5. 35'te yapılan deneylerde elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.35. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, T=70^{o}C)

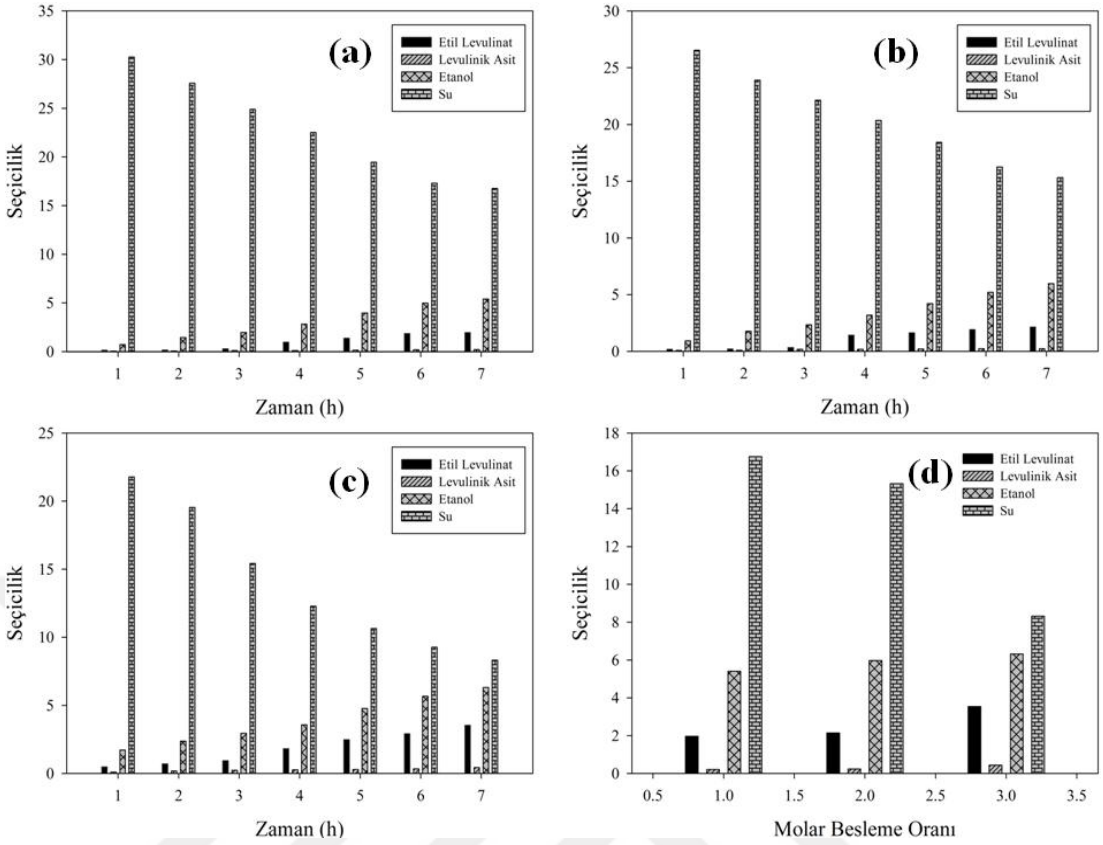
Levulinik asit dönüşümü beslemede fazla miktarda alkol kullanımı ile artar. Fazla miktarda alkol kullanımı geri reaksiyon hızını minimize ederek, reaksiyonun ileri yönde devam etmesini sağlar. Besleme karışımında fazla etanol kullanımı, hem kesikli reaktörde hem de PVCMR'de levulinik asit dönüşümünde artış ile sonuçlanır (Enumula ve diğ., 2016). Molar besleme oranı M=1'den M=3'e arttırıldığında kesikli reaktörde levulinik asit dönüşümü değeri %32,14'ten %40,17'ye artmıştır. PVCMR'de ise M=1 ve M=3 molar besleme oranında sırasıyla %68,70 ve %83,10 levulinik asit dönüşümü elde edilmiştir.

Molar besleme oranı arttıkça dönüşümün arttığı görülmüştür ancak fazla miktarda alkol kullanımı reaktanları seyreltir ve etil levulinat üretimini azaltır. Bu sebeple maksimum M=3 molar besleme oranında çalışılmış ve diğer reaksiyon parametrelerini incelerken M=1 oranında çalışılmaya özen gösterilmiştir. Böylece pervaporasyon prosesinin suyu gidererek dönüşümü arttırmadaki etkinliği de ortaya konulmuştur (Enumula ve diğ., 2016; Patil ve diğ., 2014).



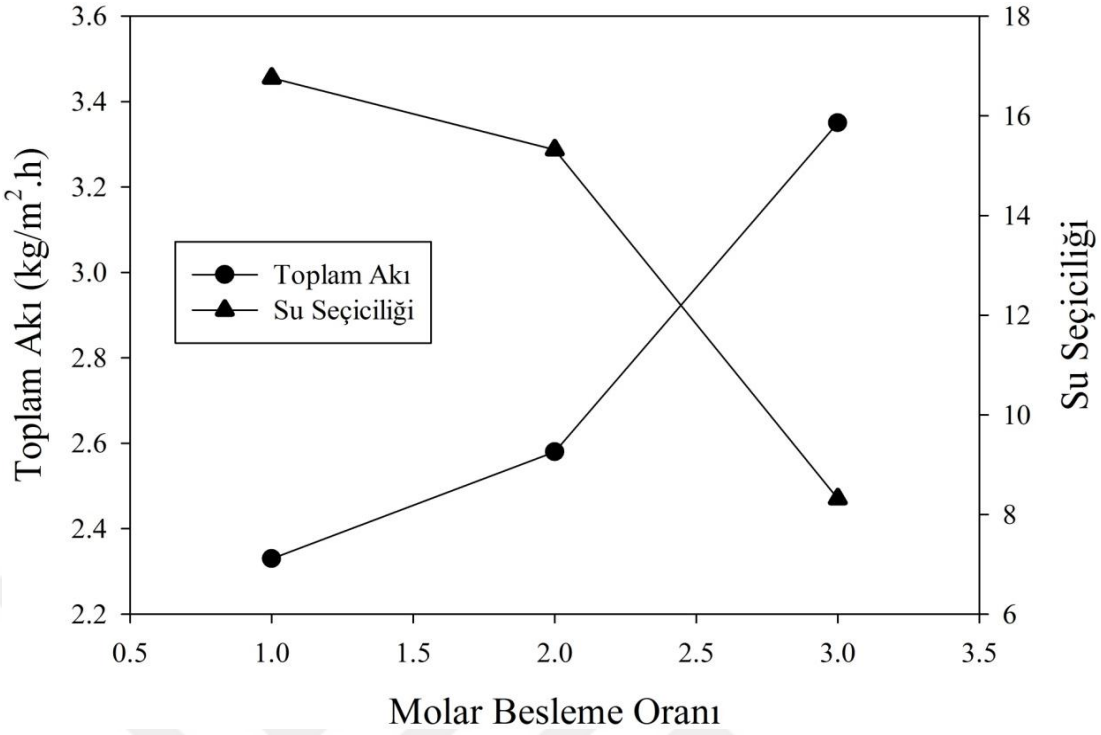
Şekil 5.36. Farklı molar besleme oranı ile elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları

Beslemedeki su konsantrasyonu dönüşüm arttıkça artar. Beslemedeki su konsantrasyonu arttıkçada membranın serbest hacmi ve şişme derecesi artar. HEC membran esnek bir polimer ağına sahiptir. Membran bu koşullar altında daha fazla zincir hareketliğine sahiptir. Bu da membrandan bileşenlerin geçiş artışı ile sonuçlanır. Bu sebeple Şekil 5.36'dan görüldüğü gibi su akısı ile birlikte zamanla diğer bileşenlerinde geçişi de artar. Bu sebeple reaksiyonun ilk saatlerinde su akısı fazla iken, reaksiyon süresi ilerledikçe su akısında az da olsa bir düşüş gözlenir. Reaksiyon karışımındaki diğer bileşenlerin akısı artar. Bu HEC membranın zamanla esneyen zincir yapısı ile ilgilidir (Solak, 2015; Jiraratananon ve diğ., 2002).



Şekil 5.37. Farklı molar besleme oranlarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları

Şekil 5.37'de farklı molar besleme oranlarında zamanla seçicilik değerlerinin değişimi verilmiştir. HEC esnek bir polimer ağına sahiptir. Membranın daha fazla zincir hareketliliğinesahip olması membrandan geçişin artışı ile sonuçlanır. Bu da su seçiciliği değerinde azalma ile sonuçlanır (Chanachai ve diğ., 2000). Genel olarak suyun seçiciliği diğer bileşenlere göre daha yüksektir. Bu tahmin edilebilir bir durumdur. Çünkü membranın çözünürlük parametresi suda diğer bileşenlere göre daha yüksektir. Su ve membran çifti arasındaki güçlü etkileşimden dolayı seçicilik değerleri $\alpha_{su}>\alpha_{etanol}> \alpha_{levulinik\ asit} > \alpha_{etil\ levulinat}$ şeklinde sıralanmıştır (Sert ve Atalay, 2014).



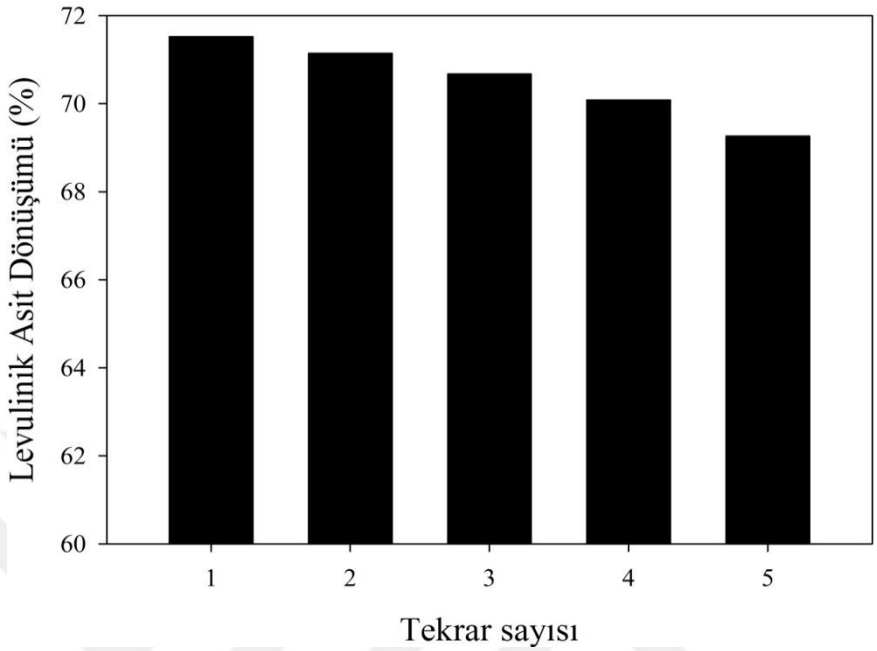
Şekil 5.38. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0.8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C)

Molar besleme oranı arttıkça reaksiyon karışımı içerisindeki etanol konsantrasyonu artar. Etanol konsantrasyonundaki artış membranın şişmesine neden olur. Çünkü etanol suya yakın polarite değerine sahiptir. Ayrıca fazla molar besleme oranı yüksek dönüşüm ile sonuçlandığı için reaksiyon sonucu elde edilen su miktarı da fazladır. Artan su konsantrasyonu ile hidrofilik membrandan taşınım için itici güç artar. Membrandan bileşenlerin taşınımı kolaylaşır. Ayrıca HEC hidrofilik membran zaman ile şişer ve zincir hareketliliği güçlenir. Bileşenler membrandan kolayca difüze olur. Bu yüzden toplam akı artar ve su seçiciliği azalır. Şekil 5.38'de bu değişim görülmektedir. M=1'de toplam akı değeri 2,33 kg/m^2.h iken iken M=3'te 3,35 kg/m^2.h'tir. Su seçiciliği ise molar besleme oranı M=1'den M=3'e arttırıldığında 16,76'dan 8,32'ye düşmüştür (Zhuang ve diğ., 2015).

5.2.2.5. TSA/ZrO_2yüklü katalitik kompozit HEC membranın tekrar kullanılabilirliği

TSA/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membranın tekrar kullanılabilirlik deneyleri 70^{o}C'de M=1 molar besleme oranında, 0,8 gr katalizör kullanıldığı

durumda PVCMR'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.39'da tekrarlanabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen levulinik asit dönüşüm değerleri verilmiştir.



Şekil 5.39. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği (T=70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

TSA/ZrO_2 yüklü katalitik HEC membranın tekrar kullanımında dönüşüm değerlerinde belirgin değişiklikler görülmemiştir. Birinci kullanımdan sonra %71,52 dönüşüm elde edilirken, beşinci kullanımdan sonra %69,26 dönüşüm elde edilmiştir. Membranın katalitik aktivitesinde önemli bir kayıp olmadığı, beşinci kez kullanım sonrasında membranda herhangi bir yırtılma ya da deformasyon görülmediği için kimyasal dayanımının yanında mekanik dayanımının da güçlü olduğu sonucuna varılmıştır.

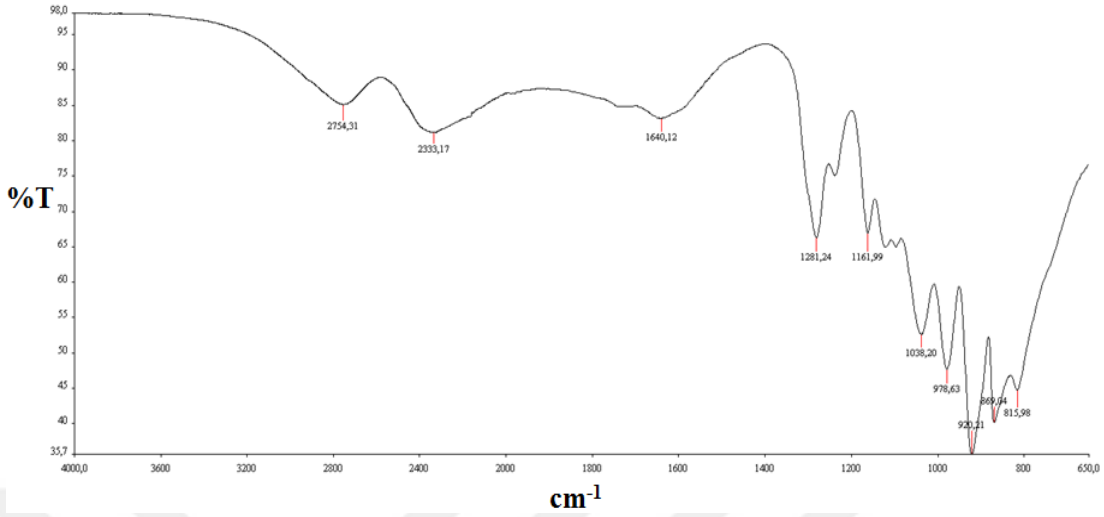
5.3. SO_4^{-2}/ZrO_2 Yüklü Katalitik Kompozit HEC Membran ile Etil Levulinat Sentezi

5.3.1. Membran karakterizasyonu

a) Saf ve katalitik HEC membranın FTIR analizi

SO_4^{-2}/ZrO_2yüklü katalitik kompozit membranda da polimer olarak HEC kullanılmıştır. Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış saf HEC membranın FTIR spektrası bir önceki bölümde Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

SO_4^{-2}/ZrO_2yüklü katalitik membranın FTIR spektrumu Şekil 5.40'ta verilmiştir.

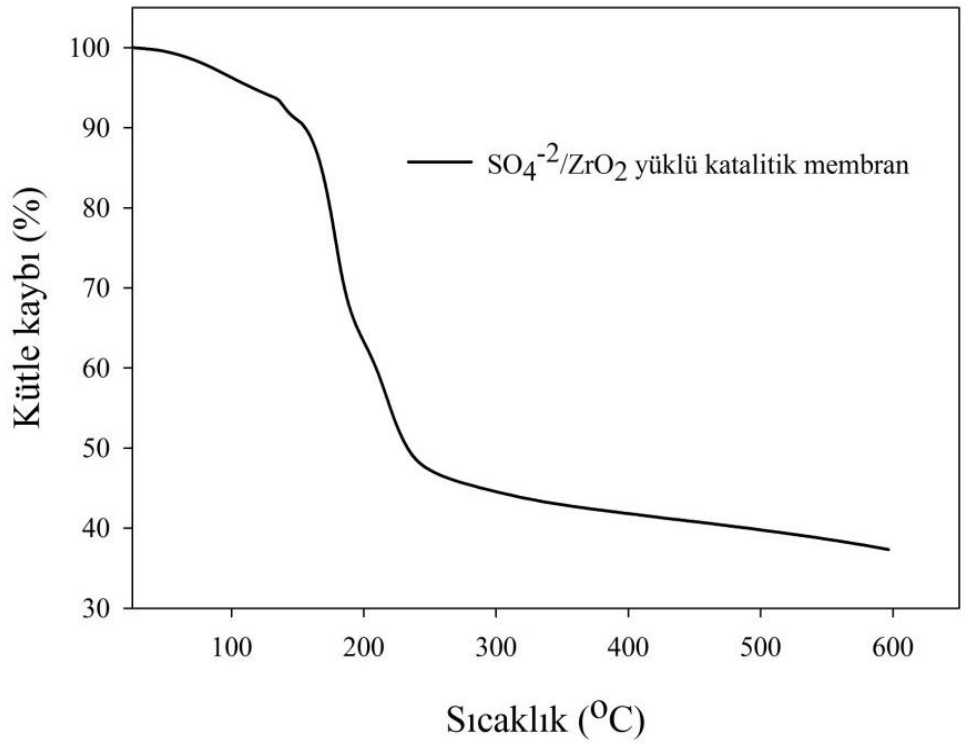


Şekil 5.40. SO_4^{-2}/ZrO_2yüklü katalitik membranın FTIR analizi

SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membranın FTIR spektrumunda 3200-2800 cm^{-1} bölgesinde güçlü bir pik görünür ve bu pik OH grubunun varlığına işaret eder. 1281, 1161, 1038 ve 978 cm^{-1}'de görülen pikler ise zirkonyum katyonuna bağlı sülfat iyonlarının varlığını göstermektedir (Garcia ve diğ., 2008).

b) SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranın TGA analizi

Şekil 5.41'de SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranın TGA eğrisi gösterilmiştir.

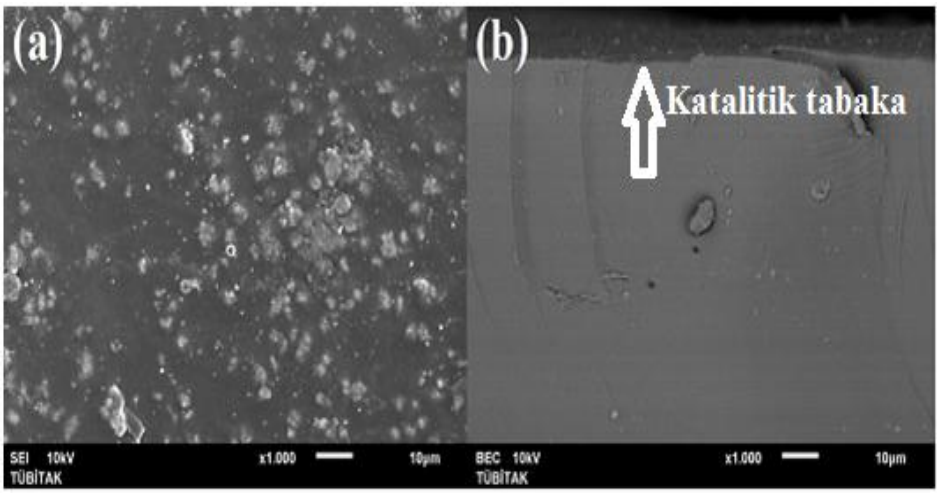


Şekil 5.41. SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranın TGA eğrisi

SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü HEC katalitik membranın TGA analizinde ilk olarak 100-180^oC aralığında zayıf su molekülleri buharlaşmıştır. 180-250^oC'de ise fazla sülfat moleküllerin kaybedilmesi ile kütle kaybı görülmüştür. 250^oC'nin üstündeki yüksek sıcaklıklarda ise sülfatlanmış metal oksit, zirkonyum oksit ve uçucu yan ürünler olan sülfür dioksit ve oksijene bozunmuştur (Bhatt ve Patel, 2007).

c) Saf ve katalitik HEC membranların SEM analizleri

Saf membranın yüzey ve kesit görüntüleri bir önceki bölümde Şekil 5.4'te verilmiştir. SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membrandan alınan örnekler ile yapılan SEM analizi sonucu elde edilen yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri Şekil 5.42'de görülmektedir.



Şekil 5.42. Sülfatlanmış zirkonyum oksit kaplı katalitik membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri

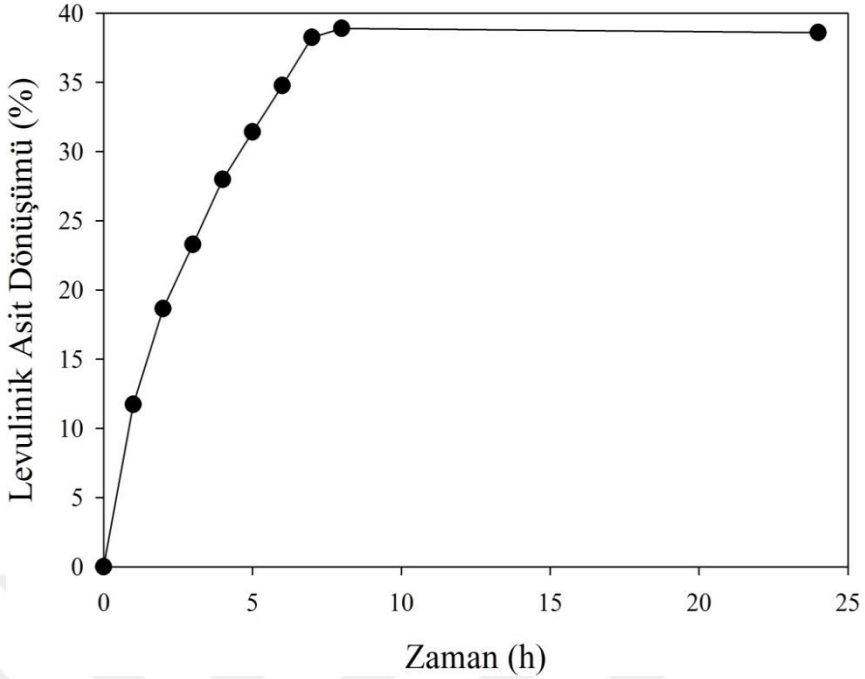
Sülfatlanmış zirkonyum oksitin membran yüzeyinde dağılımının oldukça iyi olduğu Şekil 5.42 (a) yüzey fotoğrafında görülürken, katalitik tabakanın varlığı da kesit fotoğrafında Şekil 5.42 (b) belirgin bir şekilde görülmektedir.

5.3.2. Kesikli reaktör ve PVCMR'de etil levulinat sentezi

Levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu SO_4^{-2}/ZrO_2yüklü katalitik kompozit membranın katalizör olarak kullanıldığı kesikli reaktörde (KR) ve pervaporasyon katalitik membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, katalizör miktarı ve alkol/asit molar besleme oranı gibi reaksiyon parametrelerinin levulinik asit dönüşümüne ve PVCMR'nin performansını belirleyen akı ve seçicilik parametreleri üzerine etkisi incelenmiştir. KR ve PVCMR'de elde edilen dönüşümler karşılaştırılarak PVCMR'nin dönüşümü arttırmada ki etkinliği ortaya konulmuştur. PVCMR'nin ürün ayırma ve saflaştırma performansıda akı ve seçicilik değerleri hesaplanıp yorumlanarak açıklanmıştır.

5.3.2.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi

Reaksiyon süresini belirlemek için SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membran ile kesikli reaktörde 70^oC'de, M=1 molar besleme oranında 0,8 gr katalizör yüklü membran ile levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu incelenmiştir.

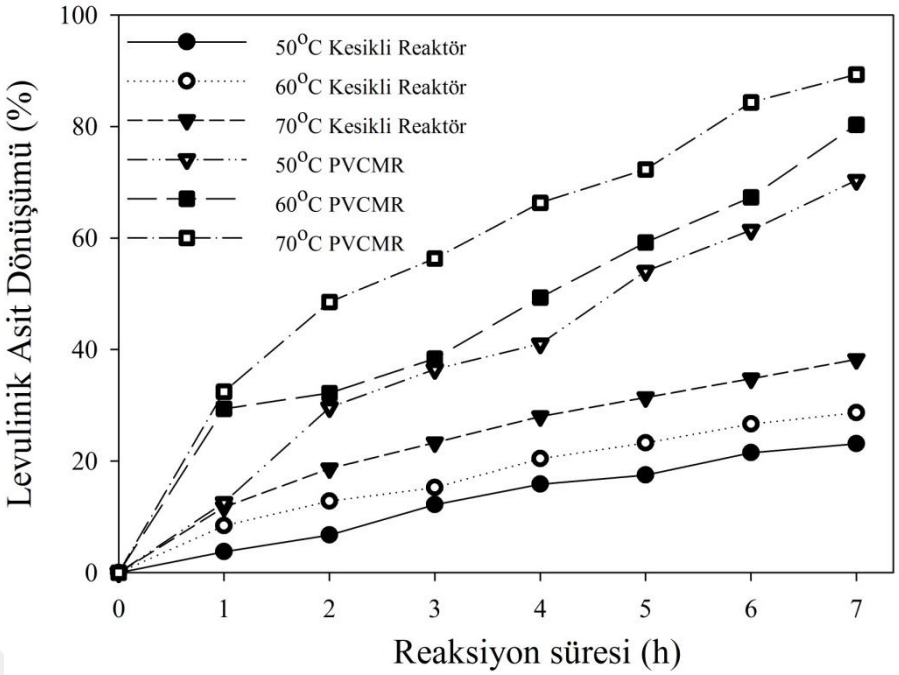


Şekil 5.43. Reaksiyon süresinin levulinik asit dönüşümüne etkisi (T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

Şekil 5.43'ten görüldüğü gibi, levulinik asit dönüşümü yedi saate kadar artmış ve %38'e ulaşmıştır. Sekizinci saatten sonra levulinik asit dönüşümü sabit kalmıştır ve yirmi dört saat boyunca artış göstermemiştir. İncelenecek deneysel parametreler yedi saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

5.3.2.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörü ile yüklü katalitik hidroksietil selüloz membran ile eş molar koşulda (M=1) 0.8 g katalizör yükünde T=50^oC, 60^oC ve 70^oC sıcaklıklarda pervaporasyon katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiş; elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması Şekil 5.44'te verilmiştir.



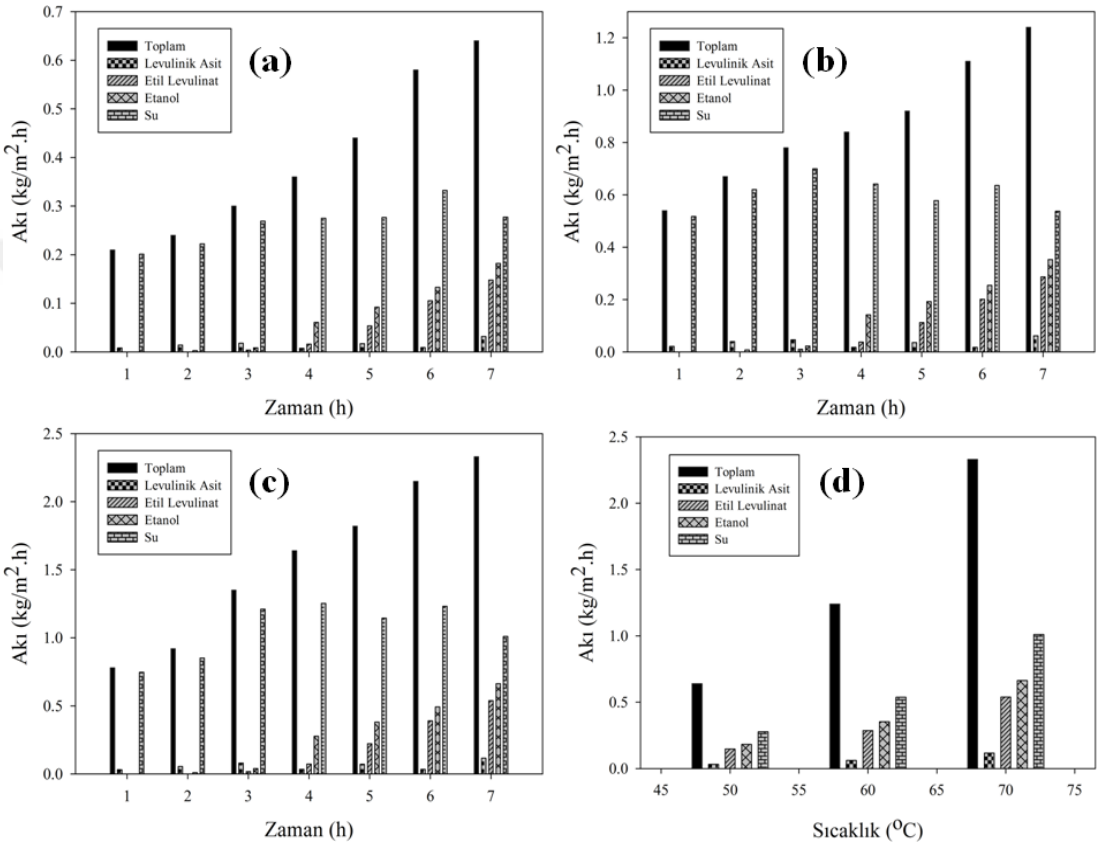
Şekil 5.44 Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

50^oC, 60^oC ve 70^oC 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 hidroksietil selüloz 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.

KR'de en yüksek dönüşüm 70^oC'de yedi saatin sonunda %38 olarak elde edilmiştir. PVCMR'de ise ulaşılan en yüksek dönüşüm 70^oC'de %89 olarak elde edilmiştir. PVCMR'de yüksek dönüşüme ulaşma süresi oldukça kısadır. Bu yüzden, PVCMR'nin dönüşümü, ılımlı koşullarda (düşük sıcaklık, düşük katalizör konsantrasyonu ve düşük molar besleme oranı) kısa sürede arttırmada da etkili olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlardan görülmektedir ki sıcaklık artışı ile hem membrandan geçiş hızı hem de esterleşme reaksiyonu hızı artar (Delgado ve diğ., 2010). Böylece dönüşüm artmış olur.

Şekil 5.45'te PVCMR'de sırasıyla 50^{o}C, 60^{o}C ve 70^{o}C için elde edilen toplam akı ve kısmi akı değerlerinin zamanla ve sıcaklıkla değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.45. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve bileşen akıları (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50^{o}C (b) 60^{o}C (c) 70^{o}C (d) tüm sıcaklıklar

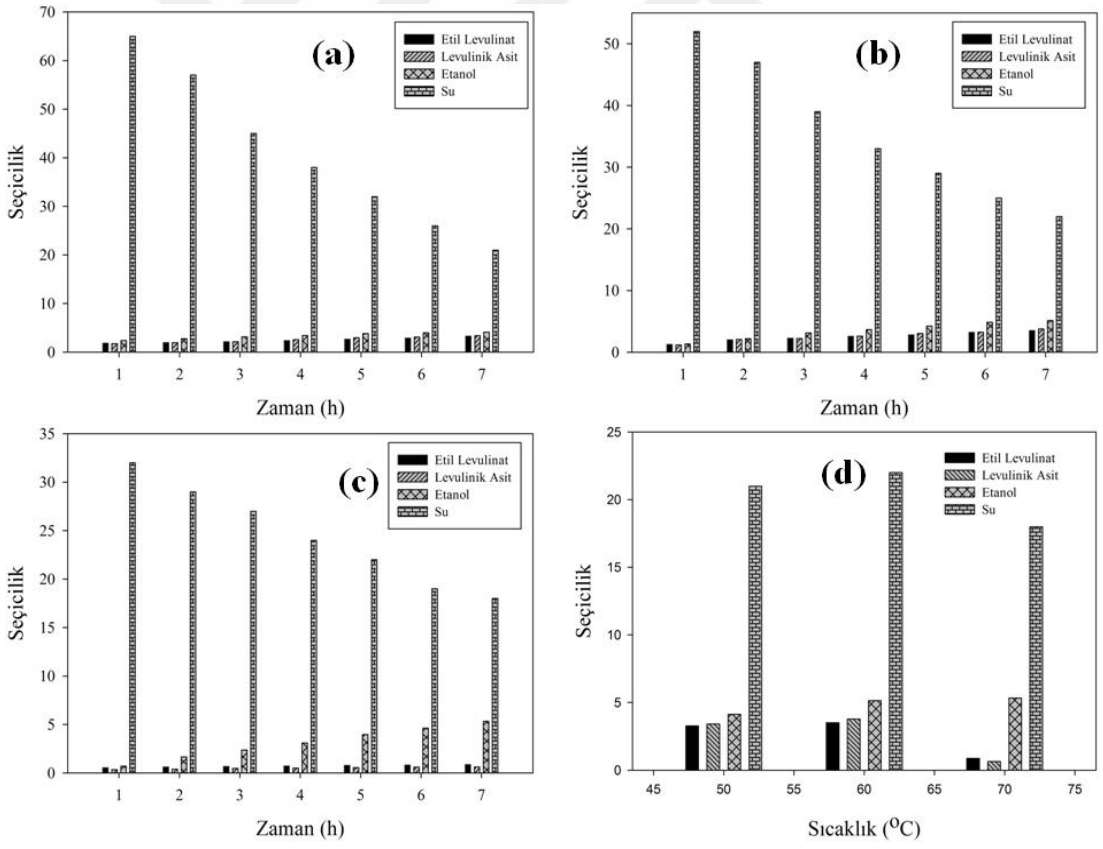
Membranın üst akım tarafında geçen bileşenlerin buhar basıncı sıcaklığın artması ile artar. Membranın alt akım ve üst akım bölgesi arasındaki buhar basıncı farkı taşınım için itici gücü zenginleştirir. Sıcaklık artışı yüksek moleküler difüzyonu sağlar. Bu yüzden kütle transferi hızlıdır ve toplam akı artar (Ma ve diğ., 2009).

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 taşınımı ile sonuçlanacaktır (Veerapur ve diğ., 2007). Bu yüzden Şekil 5.45'da da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça toplam akı ve bileşenlerin akı değerlerinde artış görülmektedir.

70^oC'de en yüksek toplam akı değeri yedi saatin sonunda 2,33 $kg/m^2.h$ olarak elde edilmiştir.

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. 70^oC'de suyun akısının (2,21 $kg/m^2.h$); 50^oC (0,58 $kg/m^2.h$) ve 60^oC'ye (1,15 $kg/m^2.h$) göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Çünkü 70^oC'de sıcaklık artışı ile hem dönüşüm artmış daha fazla su oluşmuş, hem de polimerin termal hareketliliğinin artmasıyla polimer molekülleri arası boşluk artmış ve taşınım kolaylaşmıştır.

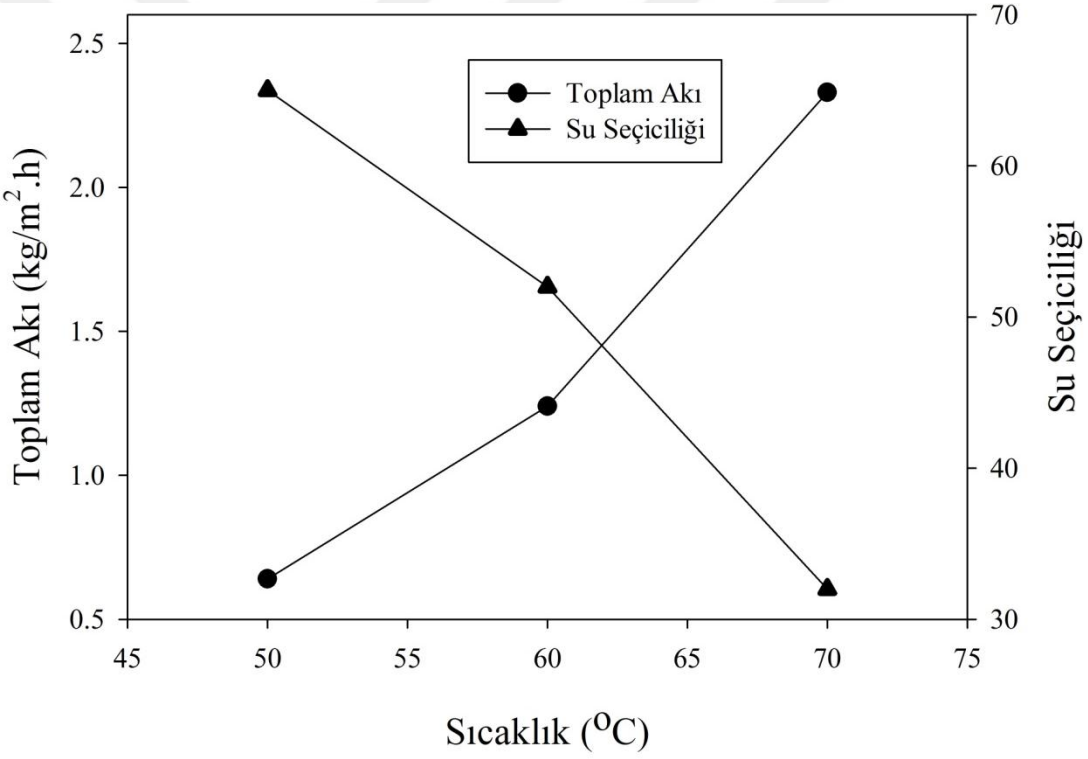
Şekil 5.46'da PVCMR'de sırasıyla 50^oC, 60^oC ve 70^oC için elde edilen seçicilik değerlerinin zamanla ve sıcaklık ile değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.46. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1) (a) 50^oC (b) 60^oC (c) 70^oC (d) tüm sıcaklıklar

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

Sıcaklık arttıkça seçicilik değerlerinde düşüş görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda polimer zincirlerinin hareketi artar. Serbest hacim teorisine göre; sıcaklığın artması membranın polimer zincirlerinin termal hareketliliğini arttırır, membran matriksinde ekstra serbest hacim yaratır. Bu, geçen moleküllerin sorpsiyon ve difüzyon hızlarını arttırarak, besleme karışımındaki organik bileşenlerin kolay taşınımına neden olabilecektir. Böylece su ile birlikte diğer bileşenlerde membran boyunca difüze olacak ve membranın su seçiciliği azalacaktır (Ma ve diğ., 2009).

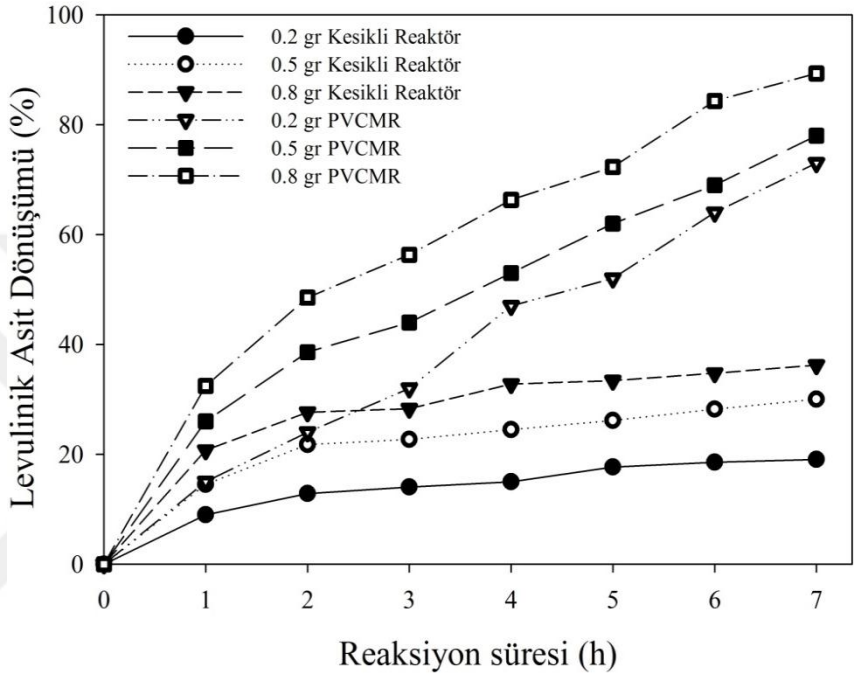


Şekil 5.47. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

Şekil 5.47'den anlaşılmaktadır ki sıcaklık arttıkça membranın serbest hacmini arttırmakta, dolayısıyla suyla birlikte diğer bileşenlerde membran boyunca difüze olmakta, toplamakı artmakta ancak su seçiciliği azalmaktadır. 70^{o}C'de toplam akı ve su seçiciliği yedi saatin sonunda 2,33 kg/m^{2}.h ve 32 iken, 50 ve 60^{o}C'de toplam akı ve su seçiciliği değerleri sırayla 0,64 kg/m^{2}.h ve 65 ve 1,24 kg/m^{2}.h ve 52 değerindedir.

5.3.2.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Farklı oranlarda SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörü yüklenmesiyle katalitik membranlar hazırlanmış ve KR ve PVCMR'de 70°C'de, eş molar reaktan kullanılarak (M=1) deneyler yapılmıştır. Şekil 5.48'de PVCMR ve KR'de elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla ve katalizör miktarı ile değişimleri görülmektedir.

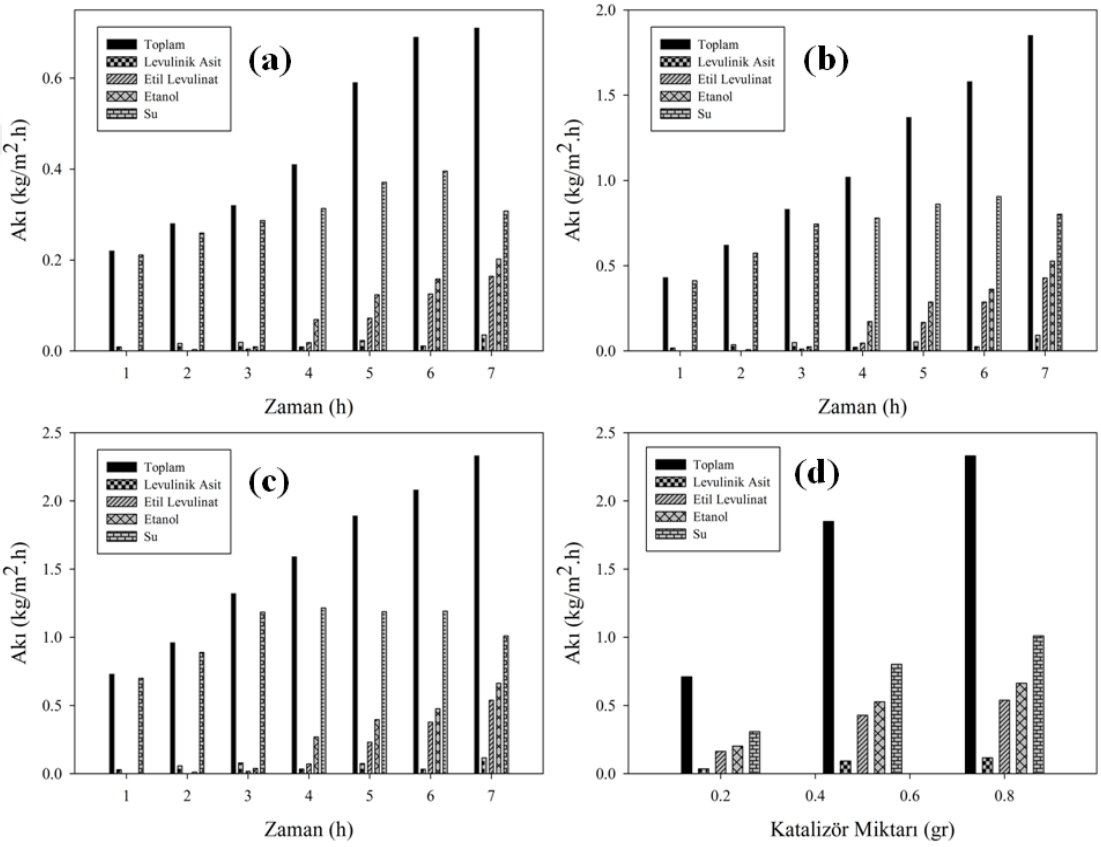


Şekil 5.48. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (70°C, M=1)

Katalizör miktarı arttıkça levulinik 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. 0,2 gr ve 0,5 gr yüklü katalitik membranlarda PVMCR'de yedinci saate doğru dönüşümlerin birbirine yaklaştığı görülmektedir. PVCMR'de elde edilen dönüşümler KR'ye göre daha yüksektir. Katalizör konsantrasyonunun artmasıyla oluşacak su konsantrasyonu da yüksek olacaktır. Reaksiyonun başında pervaporasyon (PV) hızı, esterleşme reaksiyon hızından düşüktür. Katalizör konsantrasyonunun artması, ester ve su üretimini hızlandırır. Su üretimi artıkça geçiş akısı artmıştır. Suyun ortamdan uzaklaştırılmasıyla reaksiyon dengesi değişmiş ve dönüşüm artmıştır. Kesikli reaktörde 0,8 g SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörü

ilavesiyle altı saatin sonunda %36 dönüşüm elde edilirken, 0,8 g katalizör yüklü membran ile yapılan PVCMR uygulamasında %89 dönüşüm elde edilmiştir. Katalizör miktarını arttırmak, ester üretimini hızlandırmak için alternatif bir seçenek olarak düşünülebilir.

Şekil 5.49'da PVCMR'de sırasıyla 0,2 g, 0,5 g ve 0,8 g katalizör yüklenerek hazırlanan hidroksietil selüloz membran ile elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerlerinin değişimleri görülmektedir.



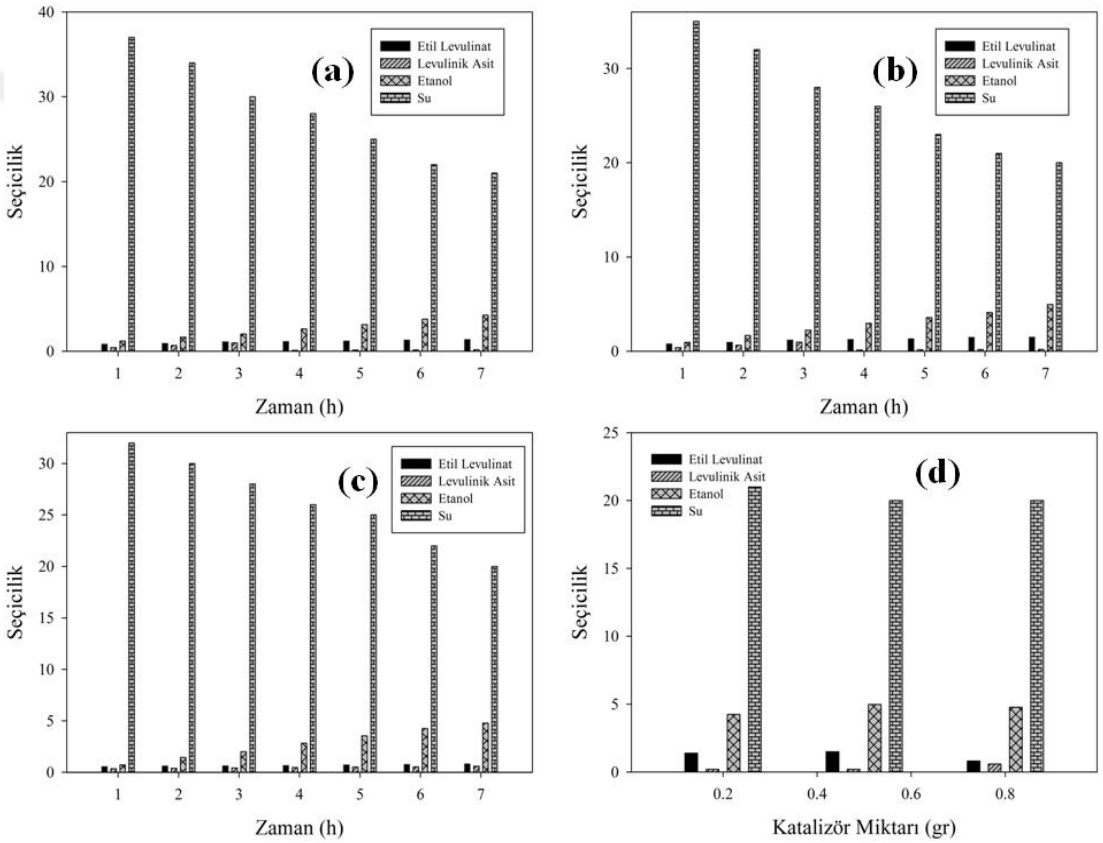
Şekil 5.49. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları

Su üretim hızı, katalizör miktarının artması ile artar (Wasewar ve diğ., 2009). Hidroksietil selüloz membran levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunda, ortamda bulunan dört bileşenden en çok suya ilgi duymaktadır. Bu yüzden ortamdaki su miktarı, suyun membrandan difüzyonunda önemli rol oynamaktadır.

Şekil 5.49'da katalizör miktarının toplam akıya ve bileşen akılarına etkisi gösterilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça toplam akı ve su akısı değerlerinde artış

görülmüştür. En yüksek su akısı değeri 0,8 g katalizör yüklü membran ile yedinci saatin sonunda 2,21 kg/m^2.h olarak elde edilirken, 0,2 gr katalizör yüklü membran ile 0,66 kg/m^2.h su akısı, 0,5 gr katalizör yüklü membran ile 1,73 kg/m^2.h su akısı elde edilmiştir. Bu nedenle 0,8 g katalizör içeren katalitik membranın çalışmada kullanılması uygun görülmüştür.

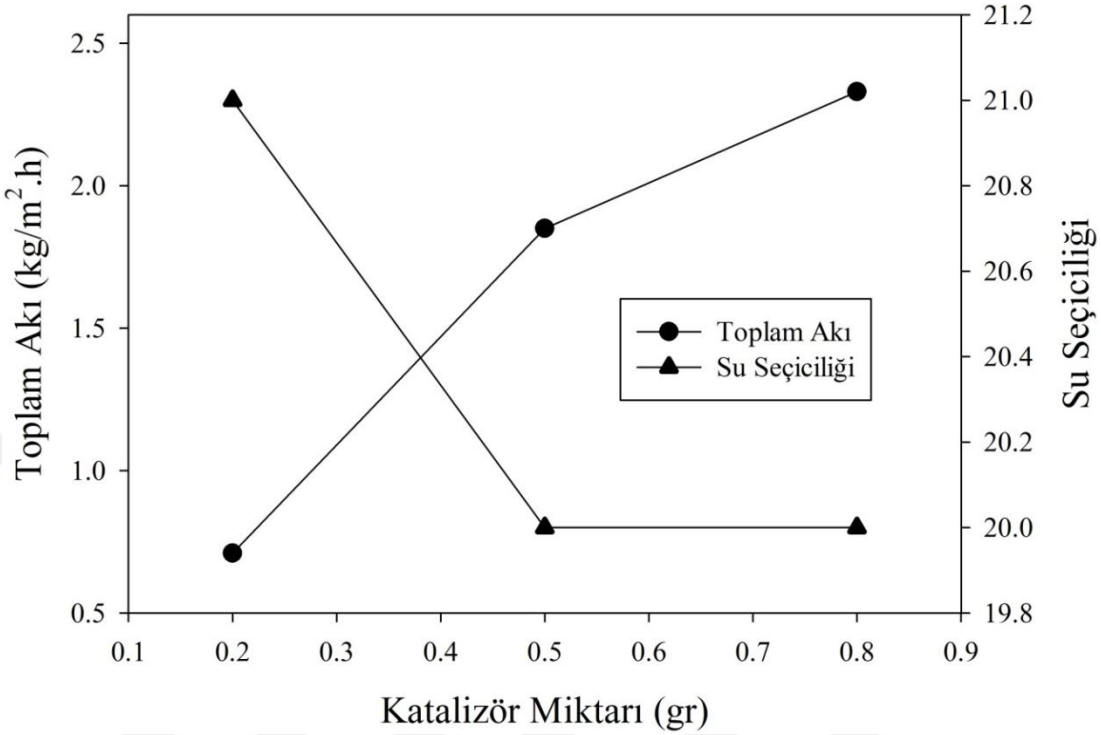
Şekil 5.50'de PVCMR'de sırasıyla 0,2 g, 0,5 g ve 0,8 g katalizör yüklenerek hazırlanan hidroksietil selüloz membran ile elde edilen seçicilik değerlerinin katalizör miktarı ile değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.50. Farklı katalizör miktarlarında seçicilik değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,2 g (b) 0,5 g (c) 0,8 g (d) tüm katalizör miktarları

Şekil 5.50'de görüldüğü gibi hidrofilik bir membran kullanımı nedeniyle su seçiciliği en yüksek değerde elde edilmiştir. Diğer bileşenlerin seçiciliği daha düşük olmuştur. Su seçiciliğinde en yüksek değer 0,8 g katalizör yüklü membranda yedi saatin sonunda 32 olarak elde edilirken, 0,2 gr katalizör yüklü membranda 35, 0,5 gr katalizör yüklü membranda 37 seçicilik değeri elde edilmiştir. Katalizör konsanstrasyonunun seçicilik üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür. Artan katalizör

konsantrasyonu sadece reaksiyonu hızlandırarak asit dönüşümünü ve dolayısıyla da su üretimini arttırır.

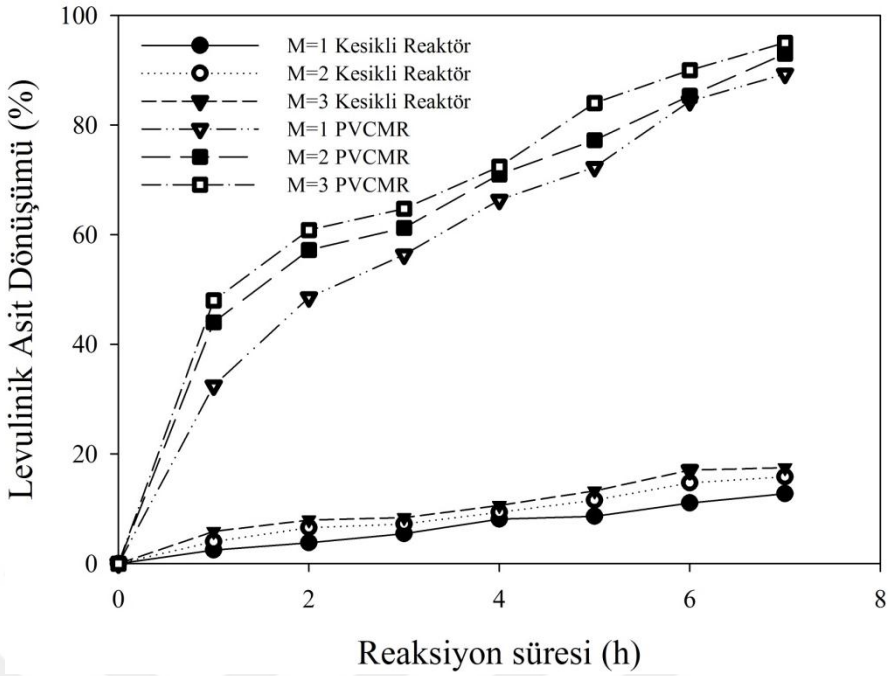


Şekil 5.51. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (70^oC, M=1)

Toplam akı ve su seçiciliği değerlerinin katalizör miktarı ile gösterdiği değişim Şekil 5.51'de özetlenmiştir. Katalizör miktarının artmasıyla ester ve su üretimi artmış; bu artış, membran boyunca taşınan su miktarındaki artış ile sonuçlanmıştır. Bu da akının katalizör miktarı ile artması demektir. Ancak artan su miktarı membranın şişmesine sebep olmaktadır. Membranın şişmeden dolayı artan serbest hacminden su ile birlikte diğer bileşenlerin difüze olması da su seçiciliğini düşürmektedir.

5.3.2.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörü ile hazırlanan hidroksietil selüloz katalitik membran ile 70^oC'de farklı başlangıç alkol/asit molar oranlarında (M=1, M=2, M=3) pervaporasyon katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.52'de yapılan deneylerde elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir.

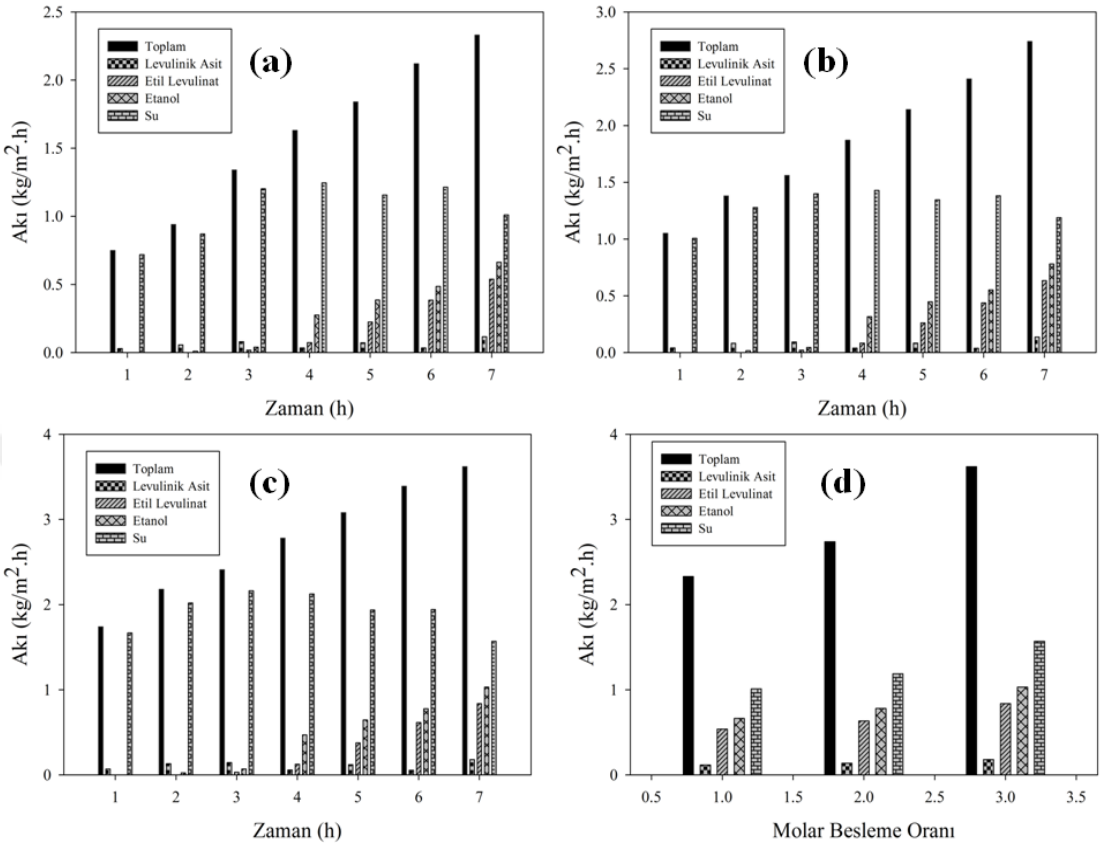


Şekil 5.52. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,8 g katalizör yüklü membran, T=70^{o}C)

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=3 molar besleme oranında yedi saatin sonunda en yüksek dönüşüm %52 olarak elde edilirken, PVCMR'de ise en yüksek dönüşüm aynı süre sonunda %95 olarak elde edilmiştir.

Başlangıç reaktan mol oranı arttıkça levulinik 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 (Delgado ve diğ., 2010). 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.

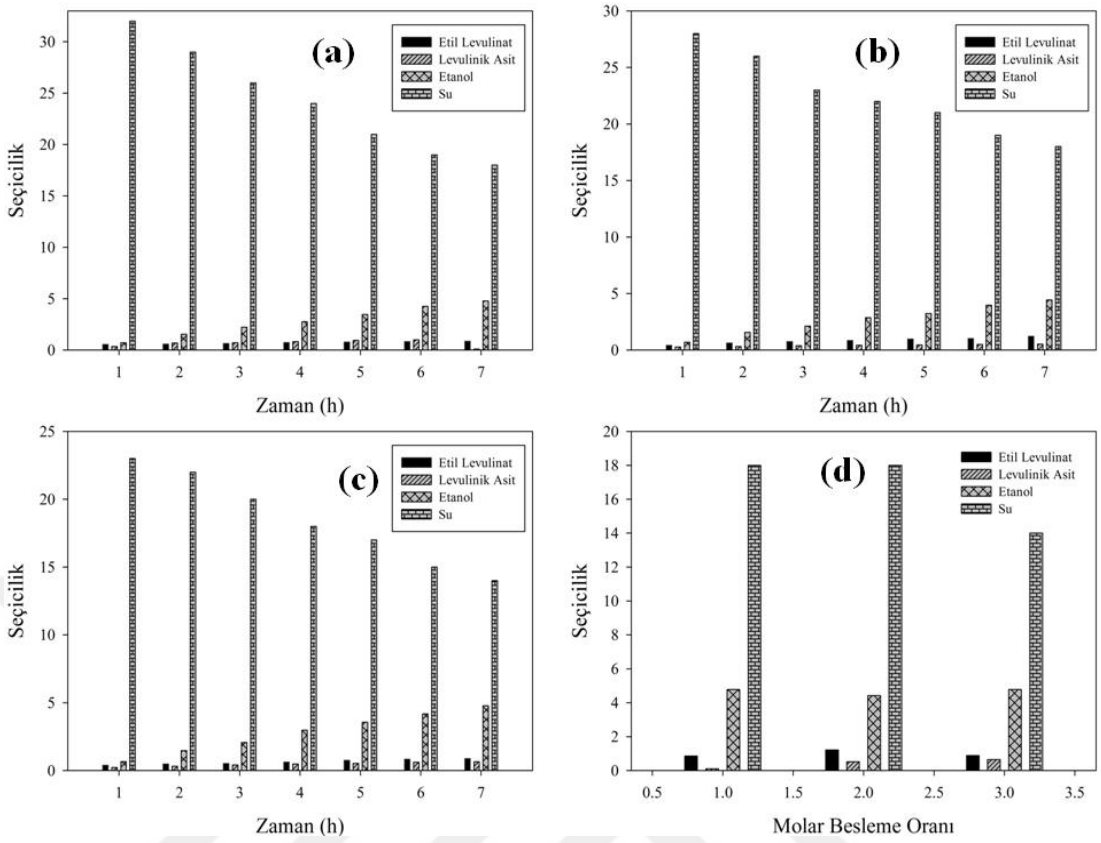
Şekil 5.53'te PVCMR'de sırasıyla M=1:1, M=2:1 ve M=3:1 için elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerlerinin değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.53. Farklı molar besleme oranı ile elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran, 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları

Başlangıç reaktan mol oranındaki artış akının artmasıyla sonuçlanır. Yüksek başlangıç reaktan molar oranları reaktanların birbiri ile temas etme olasılığını arttırır. 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 ise, en yüksek değere yedinci saatin sonunda (3,40 kg/m^2.h) M=3 molar besleme oranında ulaşmıştır.

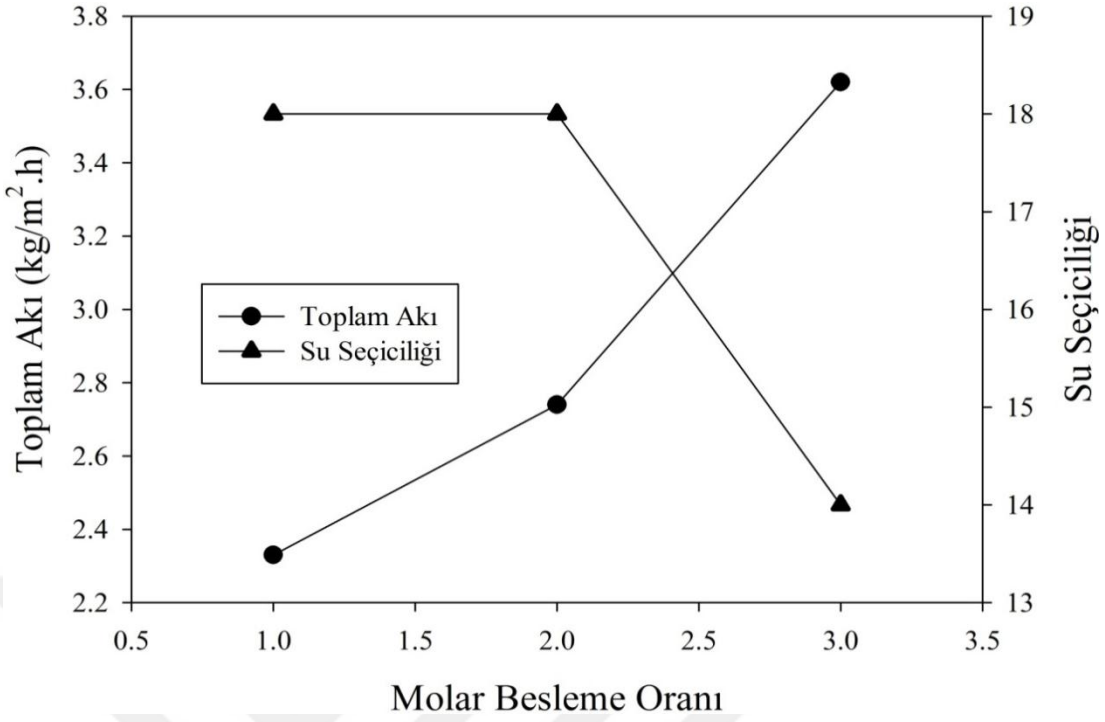
Şekil 5.54'te PVCMR'de sırasıyla M=1, M=2 ve M=3 için elde edilen seçicilik değerlerinin molar besleme oranları ile değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.54. Farklı molar besleme oranlarında seçicilik değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları

Yapılan analizler sonucu molar besleme oranı arttıkça su seçiciliği değerlerinde düşüş gözlenmiştir. En yüksek su seçiciliği değeri M=1'de görülmüştür. Bu durum ortamdaki su miktarının, dönüşümün artması sebebiyle artması, suya seçici olan membranın da suyu sorplamasının bir sonucu olarak açıklanabilir. M oranındaki artış ile dönüşüm artar. Dönüşüm arttıkça oluşan su artar. Artan su miktarının sonucunda membran şişer ve diğer bileşenler de membrandan geçer. Sonuç olarak seçicilik değerlerinde düşüş gözlenir.

M=2 ve M=3 değerlerinde ise suyun seçiciliği azalmıştır. Bu durum reaksiyonun süregelmesi sırasında, reaktanların membrandan geçme çabasının bir ölçüsüdür. Başlangıçta reaktanlardan biri olan etanolün molce fazla olması, membranın şişmesine yol açmış, polimerin taşıma kanalları genişlemiştir. Böylece polimerden diğer bileşenler taşınmış bu da su seçiciliğinin azalmasına yol açmıştır.

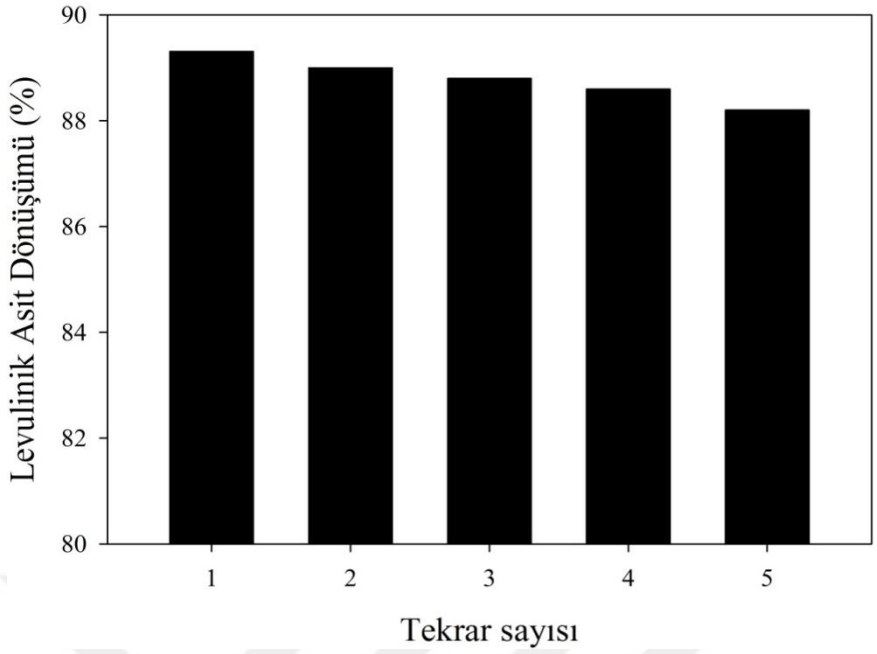


Şekil 5.55. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (0,8 g katalizör yüklü membran; 70^{o}C)

Molar besleme oranı arttıkça toplam akı ve su seçiciliğindeki değişim Şekil 5.54'te gösterilmiştir. Molar besleme oranı arttıkça reaksiyon karışımında polaritesi suya en yakın olan bileşen etanolün miktarı artmıştır. Etanol ile suyun polaritelerinin birbirine yakın olması ve reaksiyonun son saatlerinde polimerik membrandaki molekülsel boyuttaki difüzyon kanallarının büyümesi ile suyla birlikte polaritesi en yakın bileşen olan etanol de sürüklenmiştir. Bu durum Şekil 5.55'te görüldüğü gibi toplam akıda artış, su seçiciliğinde düşüş ile sonuçlanmıştır.

5.3.2.5. SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membranın tekrar kullanılabilirliği

Katalitik membranın tekrar kullanılabilirliği 70^{o}C'de M=1 molar besleme oranında 0,8 gr katalizör yüklü katalitik membran ile yedi saat süren deneylerle PVCMR'de test edilmiştir. Katalitik membranın katalitik aktivite dayanımı aynı deneysel koşullar altında 5 kez tekrar kullanımı gerçekleştirilerek denenmiştir.



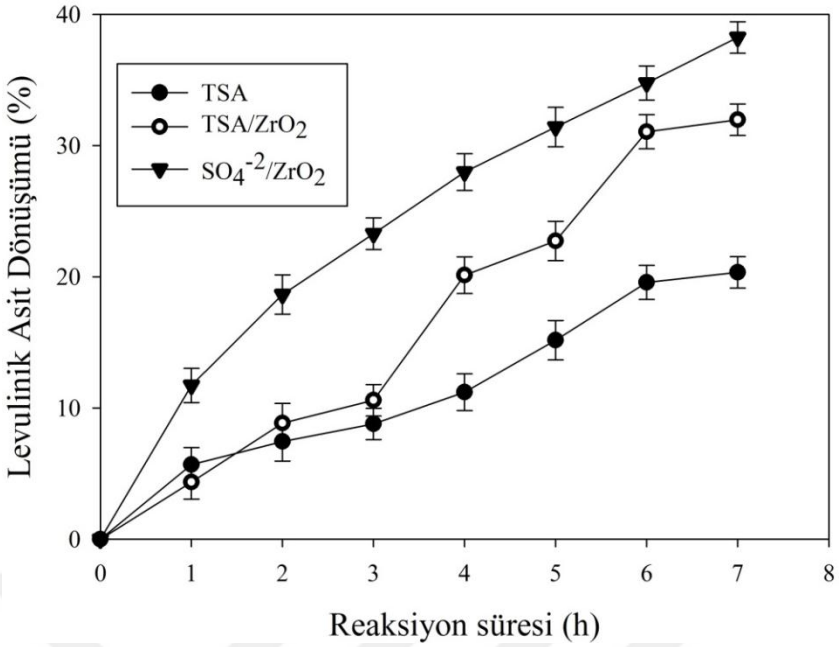
Şekil 5.56. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği (T =70°C, 0,8 g katalizör yüklü membran, M=1)

SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membranın beşinci kullanımdan sonra levulinik asit dönüşümü değerlerinin aynı kaldığı gözlenmiştir. Bu durum membranın 5 kez katalitik aktivitesini kaybetmeden kullanılabileceğini gösterir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.56'da gösterilmiştir. Geri kazanılan katalitik membran hiçbir muamele yapılmaksızın kullanılmıştır. SO_4^{-2}/ZrO_2 kaplı katalitik membran ile 5 deneyde de %89 civarında levulinik asit dönüşümü elde edilmiştir. Bu yüzden katalizör olarak katalitik membran aktif ve tekrar kulanılabilir bulunmuştur.

5.4. Kesikli Reaktörde Kinetik Model Çalışması

5.4.1. Kesikli reaktörde en iyi performansı sergileyen katalitik membranın belirlenmesi

TSA, TSA/ZrO_2 ve SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membranlar aynı koşullar altında etanol ile levulinik asitin esterleşme reaksiyonunda kesikli reaktörde kullanılmıştır. Şekil 5.57'de bu membranlarla elde edilen dönüşüm değerleri verilmiştir.



Şekil 5.57. Katalitik membran tipinin levulinik asit dönüşümüne etkisi

Reaksiyon sıcaklığı 70^{o}C'de, molar besleme oranı M=1'de, katalizör miktarı 0,8 gr'da sabitlenmiştir. Bu koşullar altında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membran en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. Bunun sebebi membranın yapısı içerisinde bulunan SO_4^{-2} iyonlarının varlığı ile açıklanabilir. Sülfat anyonları (SO_4^{-2}) esterleşme reaksiyonu için aktif bölge olarak davranır (Kansedo ve Lee, 2012). Bölüm 5.3.1.(c)'deki Şekil 5.41'de verilen SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi SO_4^{-2}/ZrO_2yüklü katalitik membranda SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörleri katalitik membranın yüzeyinde homojen olarak dağılmıştır. Bu yüzden, SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membran diğer katalitik membranlara kıyasla daha fazla aktif yüzey alanına ve aktif bölgeye sahiptir. TSA yüklü katalitik membran yedi saat reaksiyonun sonunda en düşük levulinik asit dönüşümünü vermiştir. Katalitik membranların katalitik aktivite sıralaması şu şekildedir: SO_4^{-2}/ZrO_2> TSA/ZrO_2> TSA. Sonuç olarak SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membranın en iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca katalitik membranların TOF değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Asidik bölge konsantrasyonu, asit kapasitesi ve TOF değeri

Katalizörler	Toz Katalizörün Asidik Bölge Konsantrasyonu (mmol/g)	Membranın Asit Kapasitesi (meq/g)	Membranın TOF değeri (dk^{-1})
TSA	0,66	1,515	0,013
TSA/ZrO2	1,083	2,127	0,015
SO_4^{-2}/ZrO_2	1,216	4,67	0,051

Katalitik membranların performansı TOF [dk^{-1}] kullanılarak belirlenmiştir. TOF dönüşen reaktan miktarının (mol), reaksiyon süresi ile katalizör miktarının çarpımına oranı şeklinde tanımlanır. TOF, Eşitlik (5.1) kullanılarak hesaplanır (Brahmkhatri ve Patel, 2011).

$$TOF=\frac{\text{Dönüşen reaktanın mol sayısı (mol)}}{\text{Katalizörün mol sayısı (mol).Zaman(h)}} \quad (5.1)$$

TSA ve TSA/ZrO_2'nin TOF değeri SO_4^{-2}/ZrO_2'den daha düşüktür. TSA ve TSA/ZrO_2'nin TOF değerleri sırasıyla 0,013 ve 0,015 min^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerle karşılaştırıldığında, SO_4^{-2}/ZrO_2'nin TOF değeri 0,051 dk^{-1} olarak odlukça yüksek bulunmuştur. TOF değerleri ile katalizörlerin ve katalitik membranların asidite değerleri arasında direk bir ilişki vardır.

Katalizörün asit bölgesi konsantrasyonu (yüzey asiditesi) titrasyon kullanılarak ölçülmüştür. TSA, TSA/ZrO_2 ve SO_4^{-2}/ZrO_2 toz katalizörleri 50 ml 0,02 M NaOH çözeltisine ilave edilmiş ve kırk sekiz saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Kırk sekiz saat sonra, karışım filtre edilmiş ve çözelti 0,02 M HCl çözeltisi kullanılarak titre edilmiştir (Khayoon ve Hameed, 2012).

Katalitik membranın asit kapasitesi de titrasyon tekniği kullanılarak bulunmuştur. Membran örneklerinden küçük parçalar yirmi dört saat 10 ml NaCl çözeltisine daldırılır. İyon değişim çözeltisi 0,1 mol/L NaOH çözeltisi kullanılarak titre edilir. Membranların asit kapasitesi değerleri Eşitlik (5.2) kullanılarak hesaplanır.

$$Q = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (5.2)$$

Q, asit kapasitesi değerini (meq/g); C_{NaOH}, NaOH konsantrasyonunu (mol/L); V_{NaOH}, kullanılan NaOH hacmini (ml); W_{dry}, kuru membranın ağırlığını (g) gösterir (Zhu ve diğ., 2010).

Tablo 5.2'de görüldüğü gibi katalizörün asidik bölge konsantrasyonu ve katalitik membranın asit kapasitesi arttıkça, TOF değeri de artmıştır. SO_4^{-2}/ZrO_2 en yüksek TOF ve asidite değerlerini sahiptir. Bu sebeple kinetik model, kesikli reaktörde SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membran kullanılarak gerçekleştirilen levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunda kurulmuştur.

5.4.2. SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membran ile kesikli reaktörde kinetik model çalışması

Etil levulinat ve su üretimi için levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\underset{\text{(levulinik asit)}}{CH_3COCH_2CH_2COOH} + \underset{\text{(etanol)}}{C_2H_5OH} \leftrightarrow \underset{\text{(etil levulinat)}}{CH_3COCH_2CH_2COOC_2H_5} + \underset{\text{(su)}}{H_2O}$$

Reaksiyon hızı şu şekilde ifade edilebilir:

$$-r_{LA} = -\frac{dC_{LA}}{dt} = kC_{LA}C_E - k_{-1}C_{EL}C_W \quad (5.3)$$

C_{LA}, C_E, C_{EL} ve C_W sırasıyla levulinik asit, etanol, etil levulinat ve su konsantrasyonlarını ifade etmektedir; k ve k_{-1} ileri ve geri reaksiyonlar için reaksiyon hız sabitleridir.

Kinetik model için şu kabuller yapılmıştır (Nandiwale ve diğ., 2013; Shi ve diğ., 2011; Zhang ve diğ., 2012):

(1) İç ve dış kütle transferi direnci ihmal edilmiştir,

(2) Geri reaksiyon ve katalizlenmemiş reaksiyon ihmal edilmiştir,

(3) Tüm reaksiyon sisteminin ideal olduğu kabul edilmiştir,

(4) Katalitik membran yüzeyinde bütün bölgelerin katalitik aktivitesi aynıdır. Bu koşullar altında, reaksiyon sisteminin yalancı homojen ikinci derece tersinir olmayan model olarak düşünülmüştür. Eşitlik (5.3) aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$-\frac{dC_{LA}}{dt} = kC_{LA}C_E \tag{5.4}$$

$$C_{LA} = C_{LA_0}(1-x) \tag{5.5}$$

$$C_E = C_{LA_0}(\theta - x) \tag{5.6}$$

$$\theta = \frac{C_{E_0}}{C_{LA_0}} \tag{5.7}$$

C_{LA_0}, C_{E_0} x ve θ, sırasıyla levulinik asitin ilk konsantrasyonu, etanolün ilk konsantrasyonu, dönüşüm ve C_{LA_0} 'ın C_{E_0} 'a oranını göstermektedir.

Eşitlik (5.4) şu şekilde değiştirilebilir:

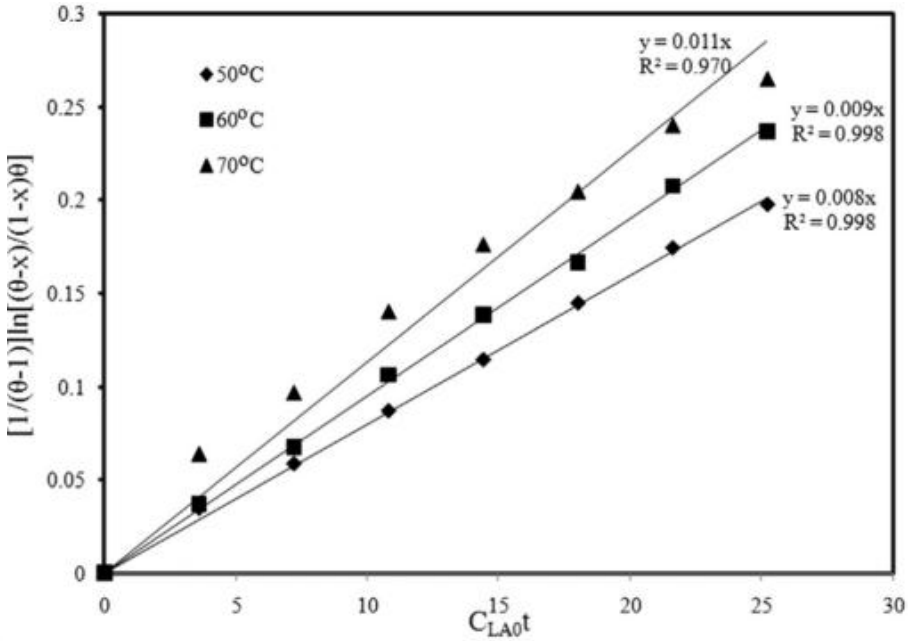
$$\frac{1}{(\theta-1)}\ln(\frac{(\theta-X)}{(1-X)\theta} = kC_{LA_0}t \tag{5.8}$$

Şekil 5.58'de $\frac{1}{(\theta-1)}\ln(\frac{(\theta-X)}{(1-X)\theta}$ ve $C_{LA_0}t$ arasındaki lineer ilişki gösterilmiştir. Reaksiyon hız sabiti k her bir doğrunun eğiminden elde edilmiştir ve Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Farklı sıcaklıklarda esterleşme reaksiyonunun hız sabitleri ve R^2 değerleri

Reaksiyon sıcaklığı (^oC)	50	60	70
Reaksiyon hız sabiti- k ($dm^3mol^{-1}h^{-1}$)	0,008	0,009	0,011
R^2	0,998	0,998	0,970

Şekil 5.58'deki yüksek korelasyon katsayısı değeri (R^2) önerilen kinetik modelin deneysel sonuçlara uyumunu göstermektedir.



Şekil 5.58. Farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabitleri

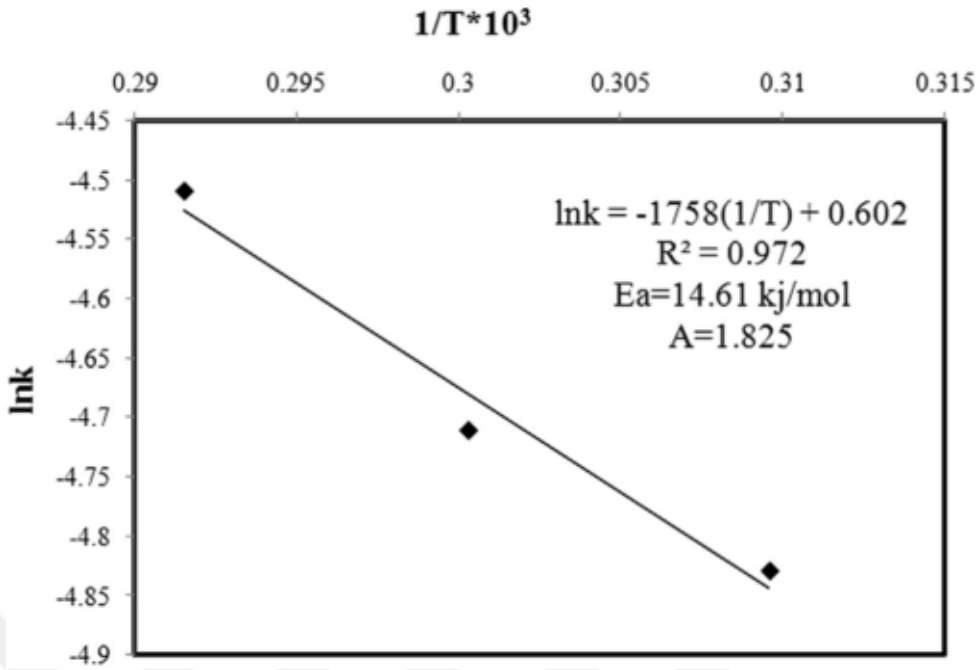
Reaksiyon hız sabiti (k) reaksiyon sıcaklığı arttıkça artmıştır. Reaksiyon hızına reaksiyon sıcaklığının etkisi Arrhenius eşitliği ile belirlenmiştir.

$$k = A\exp(-\frac{E_a}{RT}) \tag{5.9}$$

Eşitlikte R gaz sabitidir (8,314 J $mol^{-1}K^{-1}$). Farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki k değeri, exponansiyel faktörü (A) ve aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için kullanılmıştır. Hesaplamada lineerleştirilmiş Arrhenius eşitliği kullanılmıştır.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{5.10}$$

A ve Ea değerlerinin her ikisi de Şekil 5.59'da verilen lnk-1/T grafiğinden hesaplanmıştır. Eğimden hesaplanan E_a değeri 14,61 kJ mol^{-1}, kesme noktasından hesaplanan A değeri 1,825 $dm^3mol^{-1}h^{-1'}$dir.



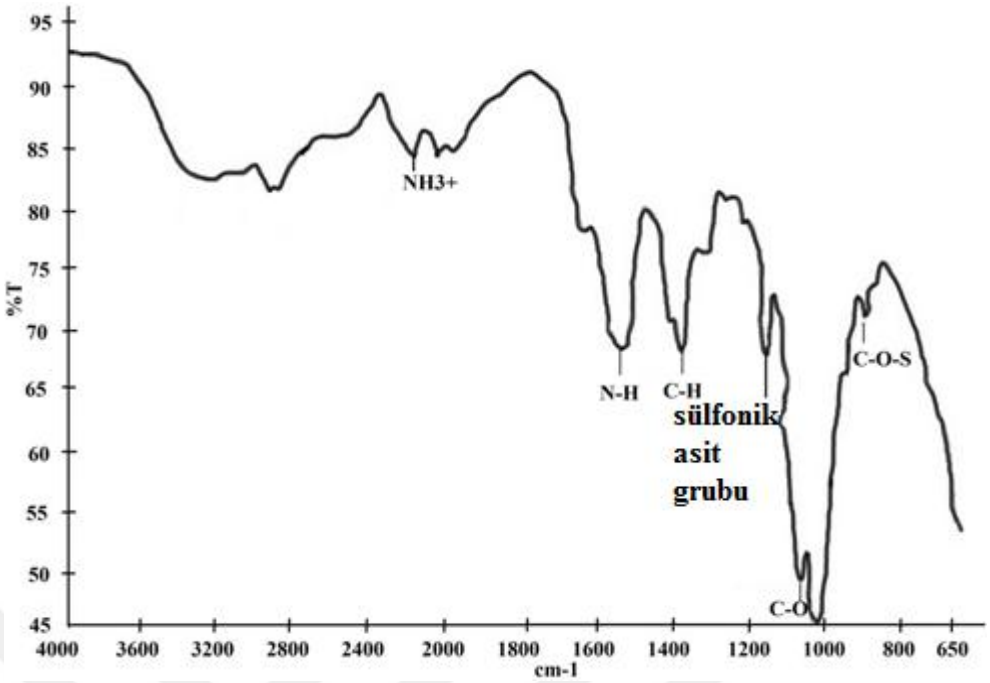
Şekil 5.59. Aktivasyon enerjisini ve exponansiyel faktörünü belirlemek için Arrhenius grafiği

5.5. Kitosan/Sülfosüksinik Asit Fonksiyonel Katalitik Membran ile Etil Levulinat Sentezi

5.5.1. Membran karakterizasyonu

a) Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membranın FTIR analizi

Kitosan/sülfosüksinik asit fonksiyonel katalitik membranın FTIR spektrası Şekil 5.60'ta gösterilmektedir.

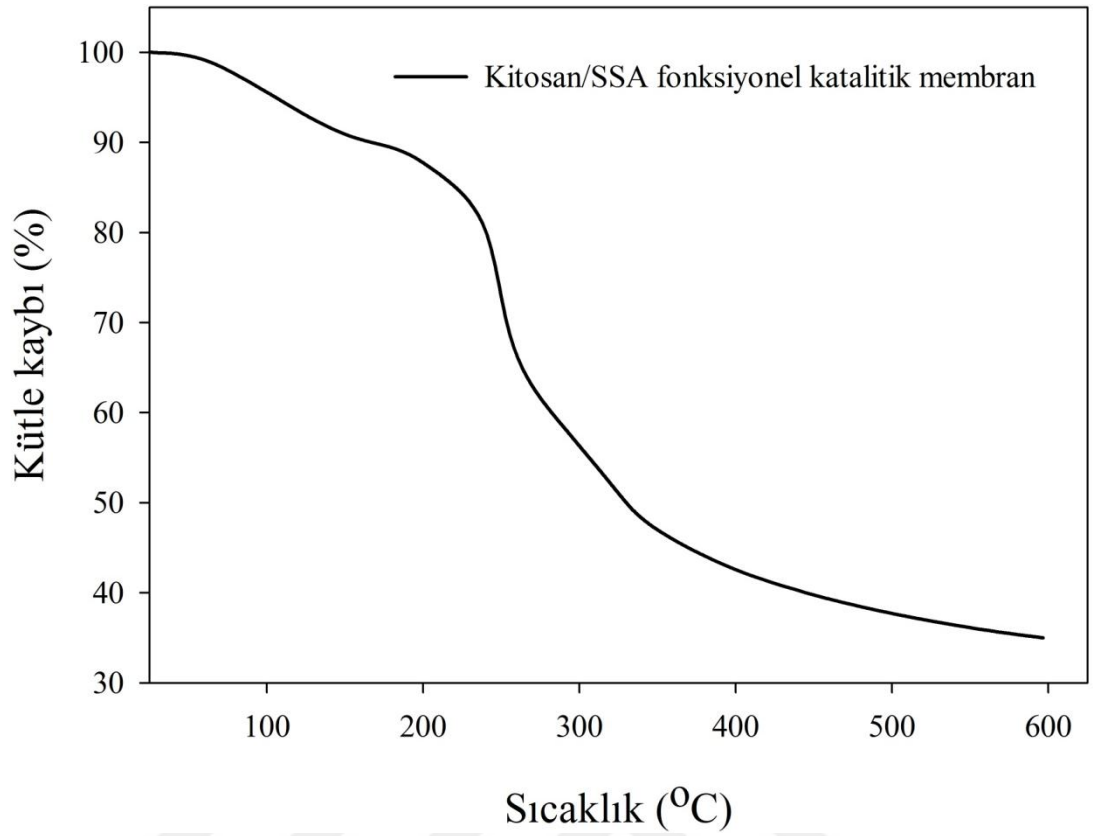


Şekil 5.60. Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membranın FTIR analizi

1151,86 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı sülfonik asit gruplarının varlığını işaret etmektedir. 3255 cm^{-1}'de gözlenen C-O-S grubu, kitosana bağlanan sülfonik asit gruplarını göstermektedir. N–H bağlarının absorbansı 1538 cm^{-1}'deki pikte görülmektedir. 2028–2160 cm^{-1} aralığında görülen NH_3^+ piki ise iyonik bağların oluşumunu işaret etmektedir. 1375 cm^{-1} ve 1063 cm^{-1}'deki pikler ise sırasıyla C-H ve C-O bağlarının spesifik absorbanslarını göstermektedir (Tsai and Wang, 2008; Caetano ve diğ., 2013).

b) Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membranın TGA analizi

Fonksiyonel kitosan membranın termal dayanımı Şekil 5.61'de verilmiştir.

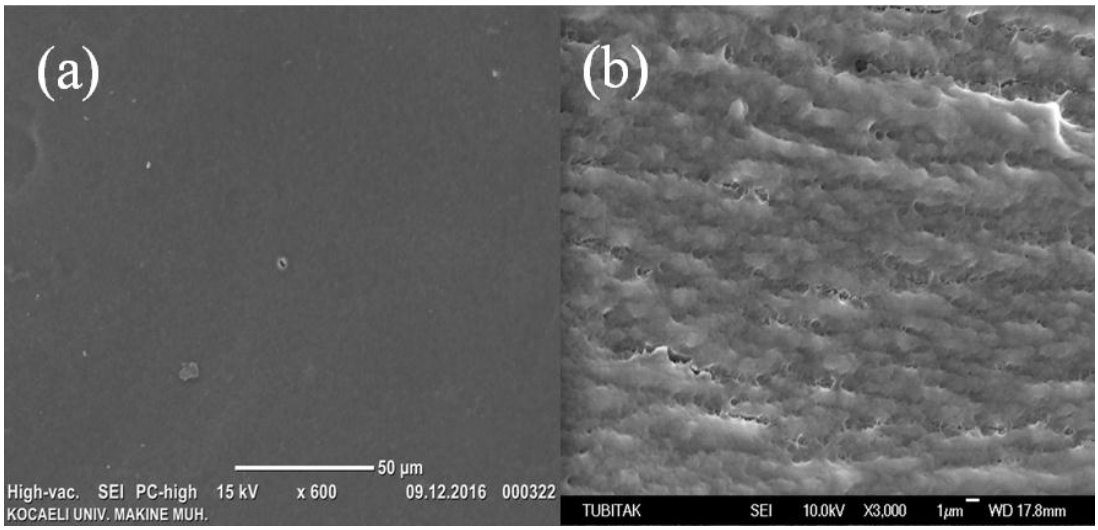


Şekil 5.61. Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membranın TGA eğrisi

İki temel kütle kaybı yaklaşık olarak 40-200°C ve 200-600°C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. İlk gözlenen kütle kaybı 40-200°C'de, fiziksel olarak absorblanmış su, asetik asit ve sülfosüksinik asit gibi küçük moleküllerin buharlaşmasından ileri gelmektedir. İkinci kütle kaybı kitosanın ve SSA katalizörünün bozunması ile ilgilidir. Bu bozunma polimerik ağın termal bozunması ve kitosanın yapısal bozulması ile ilgilidir. Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membran iyi termal dayanım sergilemiştir. Levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu için kitosan/SSA katalitik membranın reaksiyon sıcaklıklarına dayanıklı olduğu görülmüştür (Caetano ve diğ., 2013).

c) Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membranların SEM analizleri

SEM analizleri, kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membrandan alınan örnekler ile yapılmıştır. Şekil 5.62'de fonksiyonel katalitik membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.62. Kitosan/SSA fonksiyonel katalitik membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri

Şekil 5.62'den de görüldüğü üzere fonksiyonel katalitik kitosan membranın yüzeyi oldukça düzgündür. Sülfosüksinik asit homojen bir katalizör olduğu için polimerik membran çözeltisi içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır ve SEM görüntülerinde pürüzsüz bir yüzey resmi vermiştir. Fonksiyonel katalitik membran tek bir polimer tabakasından oluşmaktadır. Kesit görüntüsüne bakıldığında da tek bir polimer tabakasından oluştuğu görülmüştür.

5.5.2. Kitosan/SSA fonksiyonel membranın sorpsiyon davranışı

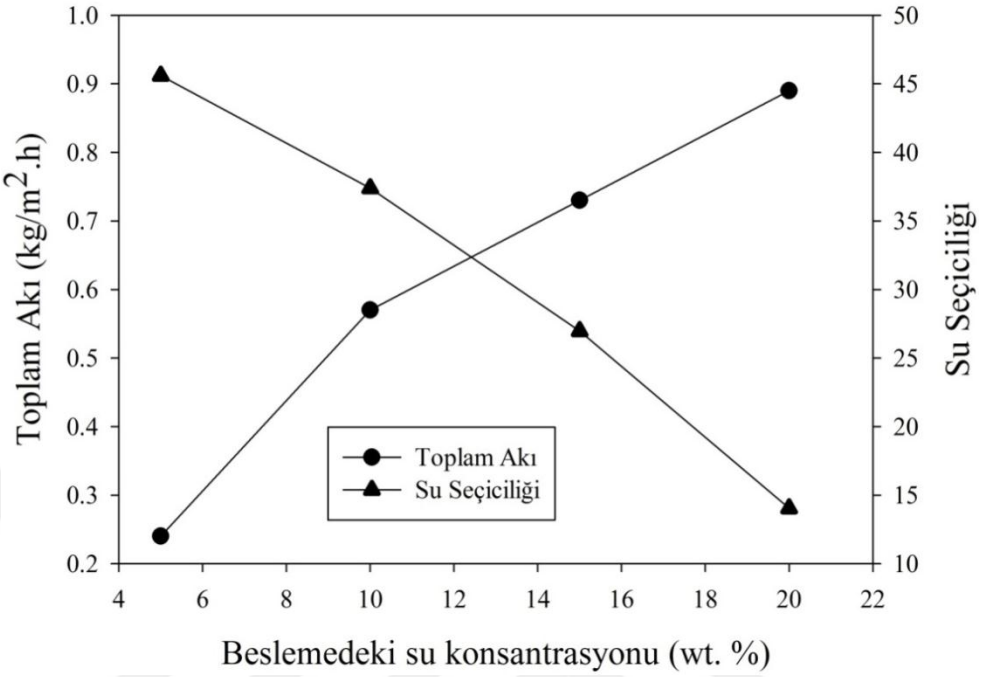
Kitosan/SSA membranın sorpsiyon özelliklerini belirlemek için sorpsiyon testleri yapılmıştır. Membran su ve etanolde şişme davranışı gösterirken, levulinik asit ve etil levulinatta şişme göstermemiştir. Su ve etanoldeki şişme dereceleri sırasıyla %447.05 ve %12.50'dir. Kitosan memrbanın hidrofilik özelliğinden dolayı şişme derecesi suda en yüksek değerdedir.

5.5.3. Kitosan/SSA fonksiyonel membranın ayırma performansı

5.5.3.1. Besleme konsantrasyonunun membranın ayırma performansına etkisi

Besleme konsantrasyonunun ayırma performansına etkisini belirlemek için, besleme su konsantrasyonu ağırlıkça %5-20 aralığında iken etanol/su karışımının pervaporasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 60^{o}C'de ve 0,5 mmol SSA

yüklü kitosan membran ile yürütülmüştür. Farklı konsantrasyonlardaki etanol/su karışımlarının toplam akı ve seçicilik değerleri Şekil 5.63'te verilmiştir.



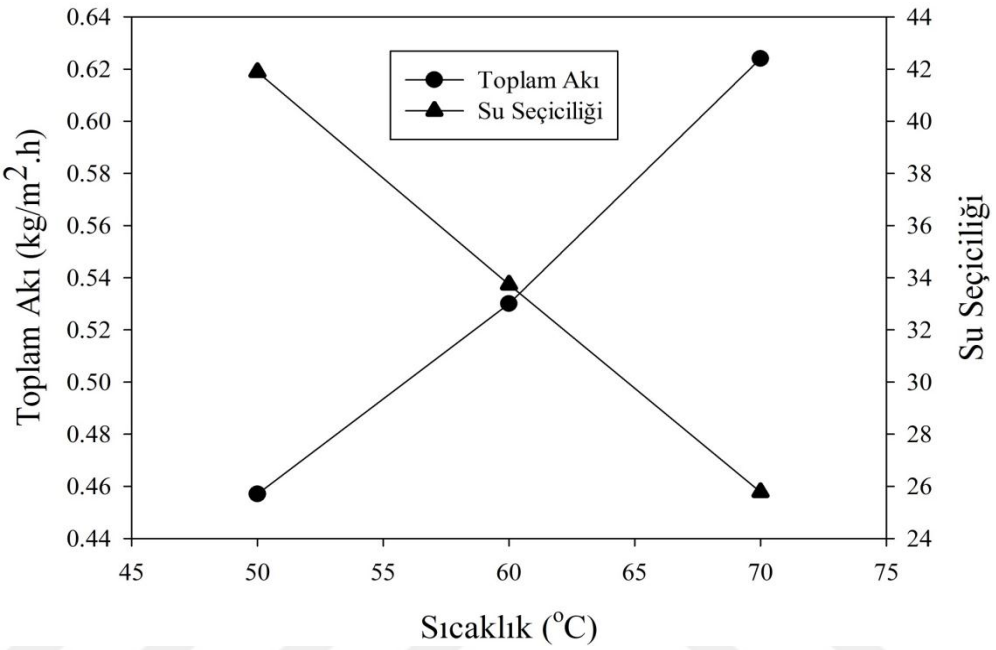
Şekil 5.63. Toplam akı ve su seçiciliğine besleme konsantrasyonunun etkisi

Kitosan membran hidrofilik yapıdadır. Membran yapısındaki –OH grupları ve besleme karışımındaki su molekülleri arasındaki etkileşimden dolayı toplam akı beslemedeki su miktarı ile artar. Beslemede artan su konsantrasyonu, membranın daha fazla şişmesi ve polimer zincirlerinin daha esnek olması ile sonuçlanır. Böylece su membrandan kolayca difüze olur. Buna karşılık olarak, polimer zincirleri arasındaki boşlukların artmasından dolayı, şişmiş membran su molekülleri ile birlikte etanol moleküllerinin difüzyonuna da izin verir. Böylece, kitosan membranın hidrofilik yapısına rağmen etanol molekülleri membrandan geçer ve su seçiciliği azalır. (Kittur ve diğ., 2013).

Beslemedeki su konsantrasyonu ağırlıkça %5 iken, su seçiciliği 45,60 ve toplam akı 0,24 $kg.m^{-2}.h^{-1}$'tir. Su konsantrasyonu %20'ye arttırıldığında su seçiciliği 14,05'e düşerken, toplam akı 0,89 $kg.m^{-2}.h^{-1}$'ye artar.

5.5.3.2. Operasyon sıcaklığının membranın ayırma performansına etkisi

Şekil 5.64'te 50, 60 ve 70^{o}C'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen toplam akı ve su seçiciliği değerleri gösterilmiştir. Besleme su konsantrasyonu ağırlıkça %10'dur, kitosan membran ise 0,5 mmol SSA yüklüdür.



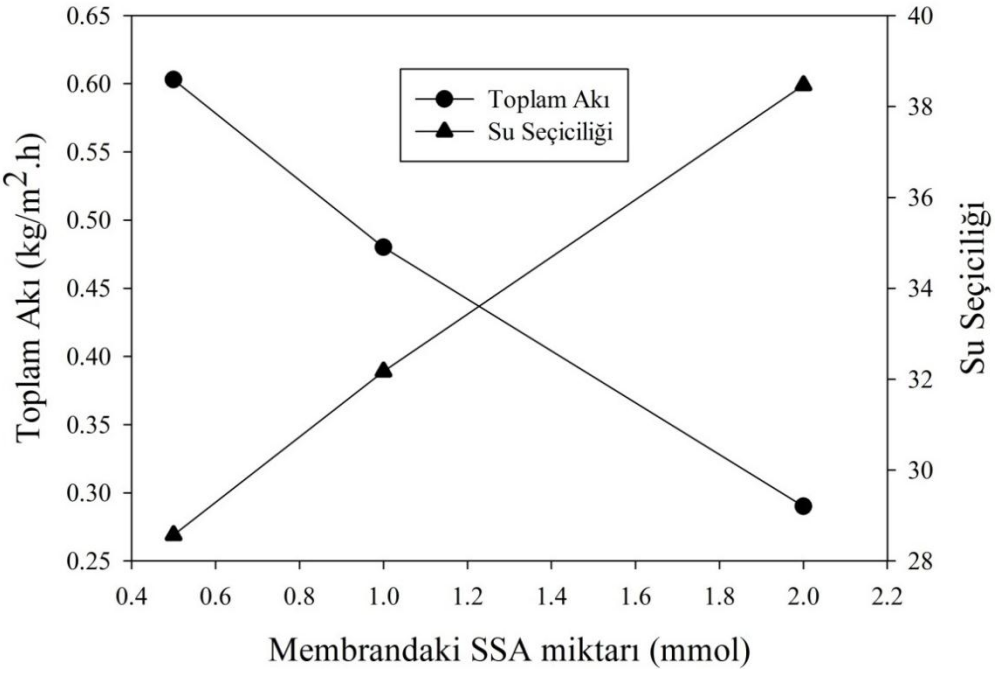
Şekil 5.64. Toplam akı ve su seçiciliğine operasyon sıcaklığının etkisi

Şekil 5.64'ten görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça, toplam akı artarken su seçiciliği azalmıştır. Operasyon sıcaklığının artması yüksek doymuş buhar basıncı ile sonuçlanır. Bu durum itici gücün artmasına sebep olur. Böylece itici güç ve besleme karışımındaki seçici bileşenin difüzyonu artar, toplam akıda artar (Kittur ve diğ., 2013; Pulyalina ve diğ., 2015). Sıcaklık artışı polimerik membranın yapısını da etkiler. Sıcaklık polimer zincirinin hareketini zenginleştirir. Bu hareket membranda serbest hacim yaratır ve serbest hacim membranın şişmesi ile sonuçlanır (Aliabadi ve diğ., 2011). Su şişmiş membrandan kolayca difüze olabilir; fakat membranın şişme derecesinin artması membrandan etanolün difüzyonuna da izin verir. Etanol molekülleri su ile birlikte membranın serbest hacminden geçer. (Pulyalina ve diğ., 2015; Xie ve diğ., 2011). Sonuç olarak su seçiciliği azalır.

Sıcaklık 50^{o}C'den 70^{o}C'ye arttırıldığında toplam akı 0,457 kg/m^{2}h'den 0,624 kg/m^{2}h'ye artar. 50^{o}C'de su seçiciliği 41,89 iken 70°C'de su seçiciliği 25,78'dir.

5.5.3.3. SSA miktarının membranın ayırma performansına etkisi

Kitosan membrandaki SSA miktarının toplam akı ve su seçiciliğine etkisini belirlemek için 60^{o}C sıcaklıkta, ağırlıkça %10 besleme su konsantrasyonunda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Şekil 5.65'te verilmiştir.



Şekil 5.65. Toplam akı ve su seçiciliğine SSA miktarının etkisi

Kitosan membranın iyi ayırma performansı, SSA'nın kimyasal ve fiziksel özellikleri ile güçlü bir ilişkiye sahiptir. SSA kitosan membran için iyi bir çapraz bağ ajanıdır. Çapraz bağlanma arttıkça, çapraz bağlayıcı polimer zincirlerinin hareketini kısıtlar. Bu deneyde, yüksek SSA miktarı yüksek çapraz bağlanma derecesi ile sonuçlanır. Yüksek SSA miktarı çapraz bağ ajanı olarak kullanıldığı zaman membranın rijitliği artar (Jegal ve Lee, 1999). Bu da difüzivitenin azalmasına neden olur. Toplam akı SSA miktarı arttıkça azalır. Buna karşın su seçiciliği membrandaki SSA miktarı arttıkça artar. Bu koşulda bileşenlerin kinetik çapları önemlidir. Su molekülleri etanolden daha küçük çapa sahiptir. Böylece suyun difüzyon hızı sıkı polimerik membranda etanolden daha yüksektir.

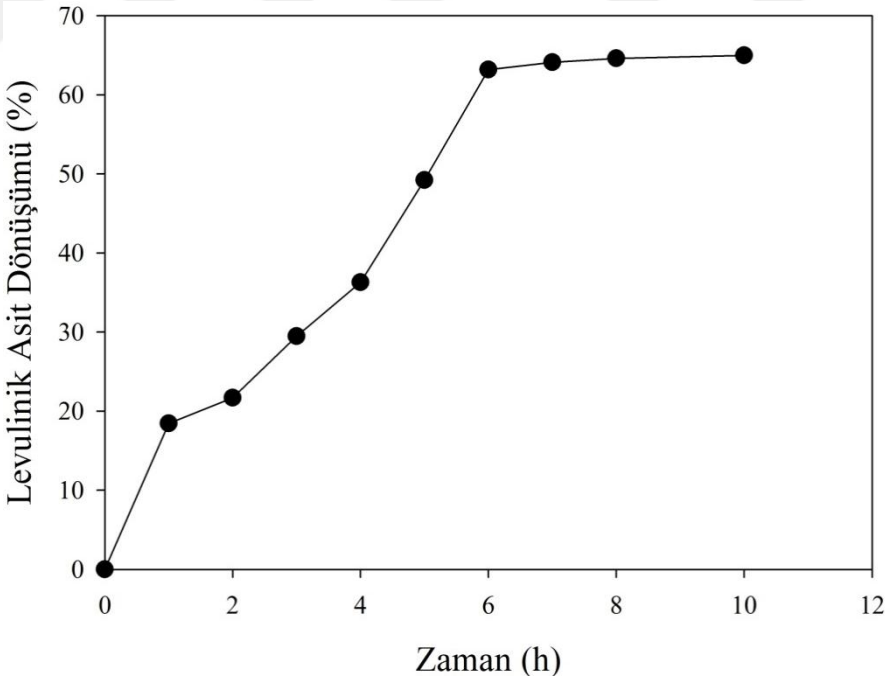
2 mmol SSA yüklü kitosan membranda 60^{o}C'de %10 su konsantrasyonu içeren etanol-su karışımları için akı 0,29 kg/m^{2}.h, su seçiciliği 38,47'dir.

5.5.4. Kesikli reaktör ve PVCMR'de etil levulinat sentezi

Levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu SSA yüklü fonksiyonel katalitik membranın katalizör olarak kullanıldığı kesikli reaktörde (KR) ve pervaporasyon katalitik membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, katalizör miktarı ve alkol/asit molar besleme oranı gibi reaksiyon parametrelerinin levulinik asit dönüşümüne ve PVCMR'nin performansını belirleyen akı ve seçicilik parametreleri üzerine etkisi incelenmiştir. KR ve PVCMR'de elde edilen dönüşümler karşılaştırılarak PVCMR'nin dönüşümü arttırmada ki etkinliği ortaya konulmuştur. PVCMR'nin ürün ayırma ve saflaştırma performansıda akı ve seçicilik değerleri hesaplanıp yorumlanarak açıklanmıştır.

5.5.4.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi

2 mmol SSA yüklü katalitik membranın optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi için on saat süren deneyler yapılmıştır. Deneysel çalışma soncunda elde edilen levulinik asit dönüşüm değerleri Şekil 5.66'da verilmiştir.



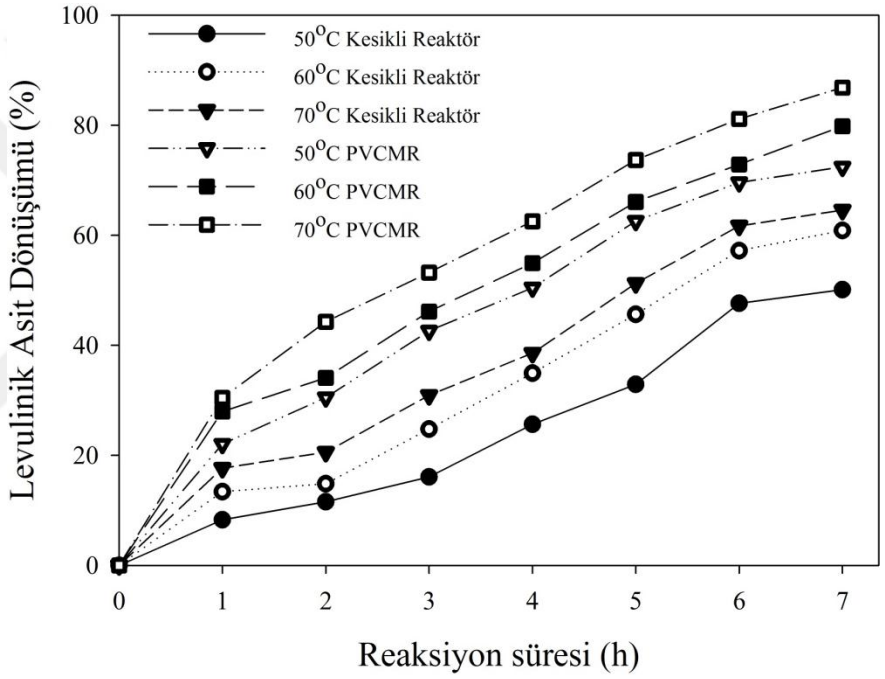
Şekil 5.66. Reaksiyon süresinin levulinik asit dönüşümüne etkisi (T=70^{o}C, 2 mmol SSA yüklü membran, M=1)

Grafikten görüldüğü gibi levulinik asit dönüşümü altıncı saate kadar artmış, altıncı saatten sonra dönüşüm değerinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Yapılan

çalışma sonucu etil levulinat sentezi için kesikli reaktörde ve PVCMR'de yedi saat çalışılmasına karar verilmiştir.

5.5.4.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

2 mmol SSA yüklü fonksiyonel katalitik kitosan membran ile eş molar koşulda (M=1), T=50^{o}C, 60^{o}C ve 70^{o}C sıcaklıklarda kesikli reaktör ve pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktör ve PVCMR'de elde edilen levulinik asit dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.67'de verilmiştir.

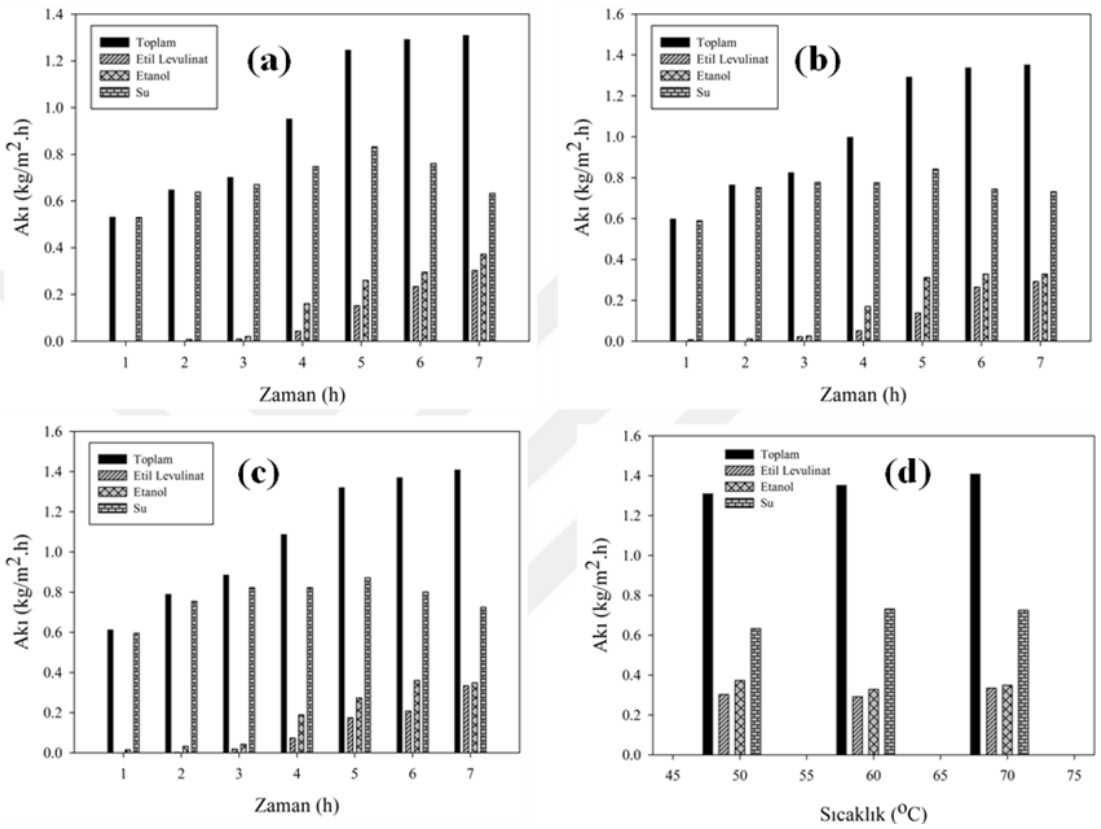


Şekil 5.67 Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (2 mmol SSA yüklü membran, M=1)

Reaksiyon sıcaklığı arttıkça levulinik asit dönüşümü değerinin kesikli reaktör ve PVCMR'de arttığı Şekil 5.67'de görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığındaki artış, moleküler çarpışmayı ve reaktanların karışabilirliğini kolaylaştırır. Böylece reaksiyon hızı ve levulinik asit dönüşümü artar. Ancak yüksek sıcaklıkta etanolün buharlaşma ihtimali söz konusudur. Moleküler çarpışma yavaşlar ve reaktanların karışabilirliği azalır (Chen ve diğ., 2016).

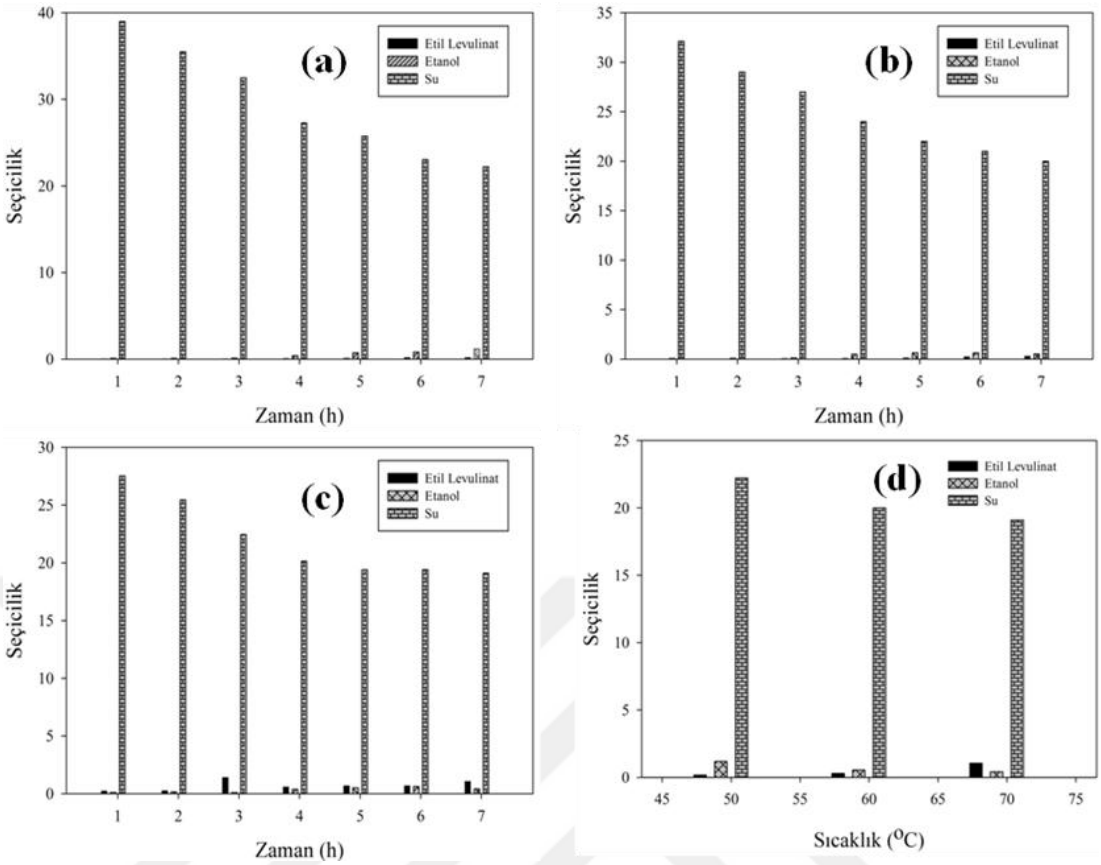
Dönüşüm değerinin sıcaklık ile artışı reaksiyonun endotermik olduğunu ve denge sabitinin sıcaklık ile arttığının göstergesidir. Kesikli reaktör ile kıyaslandığında

PVCMR'de dönüşüm %22 daha fazladır. Bunun sebebi sadece sıcaklık artışı değildir. Aynı zamanda kitosan zincirlerinin hareketi sıcaklık artışı ile kolaylaşır ve membranda daha fazla serbest hacim yaratır. Böylece daha fazla su sistemden giderilir ve PVCMR'de dönüşümü arttırmada daha etkili sonuç verir (Zhang ve diğ., 2014).



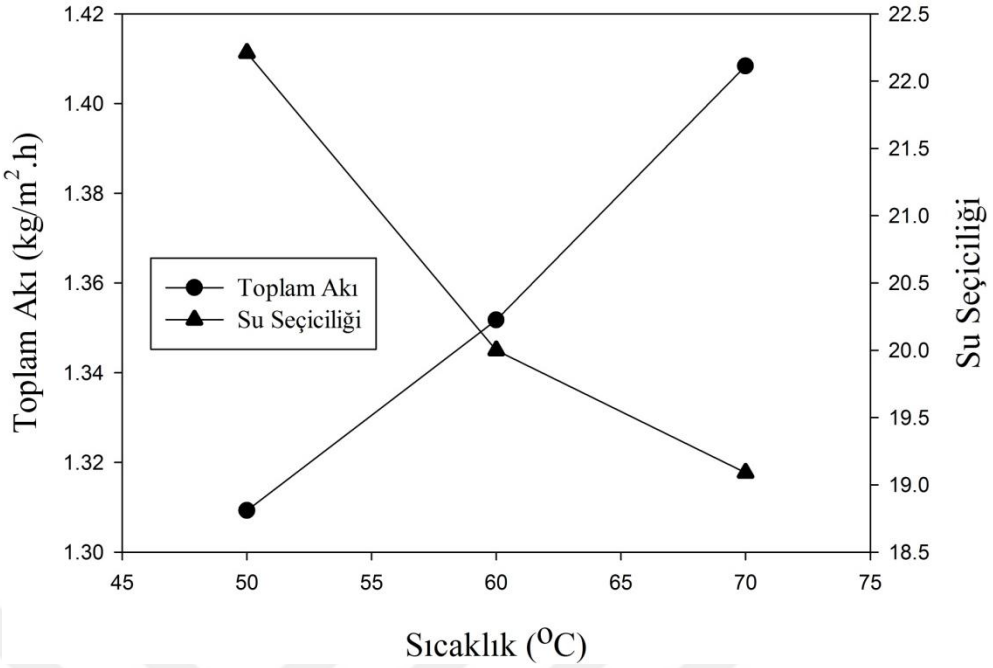
Şekil 5.68. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve bileşen akıları (2 mmol SSA yüklü membran, M=1) (a) 50°C (b) 60°C (c) 70°C (d) tüm sıcaklıklar

Operasyon sıcaklığı reaksiyon hızının yanında bileşenlerin geçiş hızına da direk etki eder. Sıcaklığın artması ile esterifikasyon ile su üretim hızı ve membran boyunca difüzyon artar. Operasyon sıcaklığının su üretimine etkisi, su geçiş hızından daha güçlüdür. Reaksiyon karışımındaki su içeriği, yüksek operasyon sıcaklığında hızla artar. Reaksiyon ortamındaki su konsantrasyonu, yüksek sıcaklıklarda membran geçirgenliğinin yükselmesi ile azalır. Böylece suyun akısı artar (Sanz ve Gmehling, 2006).



Şekil 5.69. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında seçicilik değerleri (2 mmol SSA yüklü membran, M=1) (a) 50°C (b) 60°C (c) 70°C (d) tüm sıcaklıklar

Çözünme difüzyon mekanizmasına göre sıcaklığın artması membran yüzeyinde çözünmeyi sağlar ve difüzyon hızı artar. Membranların serbest hacmi yüksek sıcaklıklar altında artar, polimer zincirleri arasındaki boşlukların büyümesi difüzyonu kolaylaştırır. Ayrıca sıcaklık arttıkça reaksiyon karışımındaki bileşenlerin kinetik enerjisi artar ve membran boyunca taşınımı kolaylaşır. Böylece sıcaklık arttıkça seçicilik azalır (Kaewkannetra ve diğ., 2011).

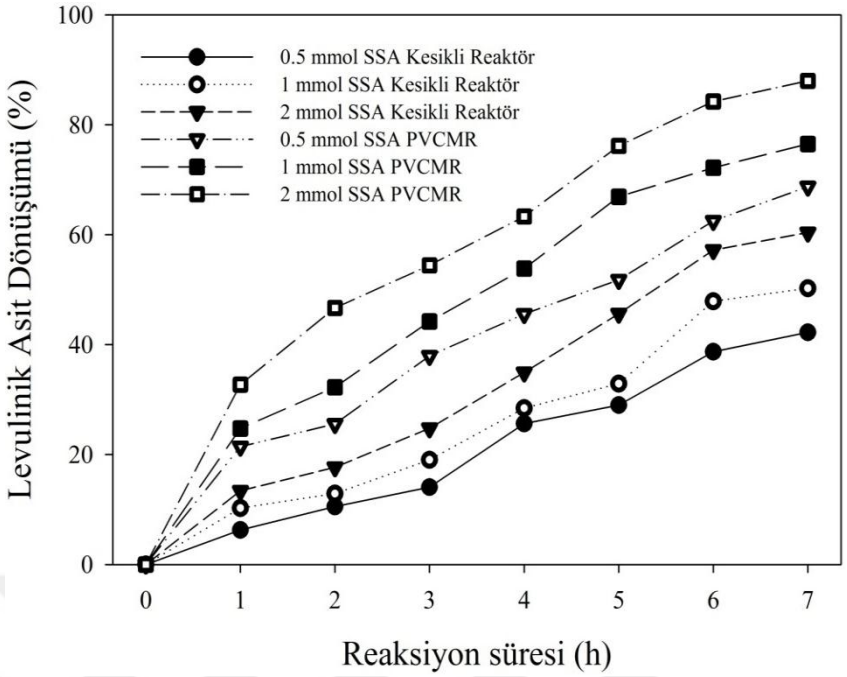


Şekil 5.70. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (2 mmol SSA yüklü membran, M=1)

Pervaporasyon prosesinde operasyon sıcaklığının, polimerik membran ve besleme bileşenlerinin fizikokimyasal özeliklerine büyük etkisi vardır. Membran ile bileşenler arasındaki karşılıklı etkileşimler, beslemedeki bileşenlerin membran boyunca taşınımı için itici gücü etkiler. Membranın akısı sıcaklık ile artar. Sıcaklıkla su geçirgenliği azalırken diğer bileşenlerin geçirgenliğindeki değişim belirgin bir artış gösterir. Sıcaklık, beslemedeki bileşenlerin itici gücünde artışa neden olur. Polimer zincirlerinin termal hareketini kolaylaştırır ve polimerik membranın serbest hacmini zenginleştirir. Geçen bileşenlerin kütle transfer katsayılarını arttırarak taşınımı kolaylaştırır. 50, 60 ve 70^{o}C sıcaklıklarında elde edilen toplam akı değerleri 1,30, 1,35 ve 1,40 kg/m^{2}.h iken, su seçiciliği değerleri 22,21, 20 ve 19'tur (Xia ve diğ., 2016).

5.5.4.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

SSA yükleme oranı 0,5 mmol, 1 mmol ve 2 mmol olan fonksiyonel katalitik kitosan membranlar hazırlanmış ve KR ve PVCMR'de 70^{o}C'de, eş molar reaktan kullanılarak (M=1) deneyler yapılmıştır. Şekil 5.71'de PVCMR ve KR'de elde edilen levulinik asit dönüşümlerinin zamanla ve SSA yükleme oranı ile değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.71. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (70^{o}C, M=1)

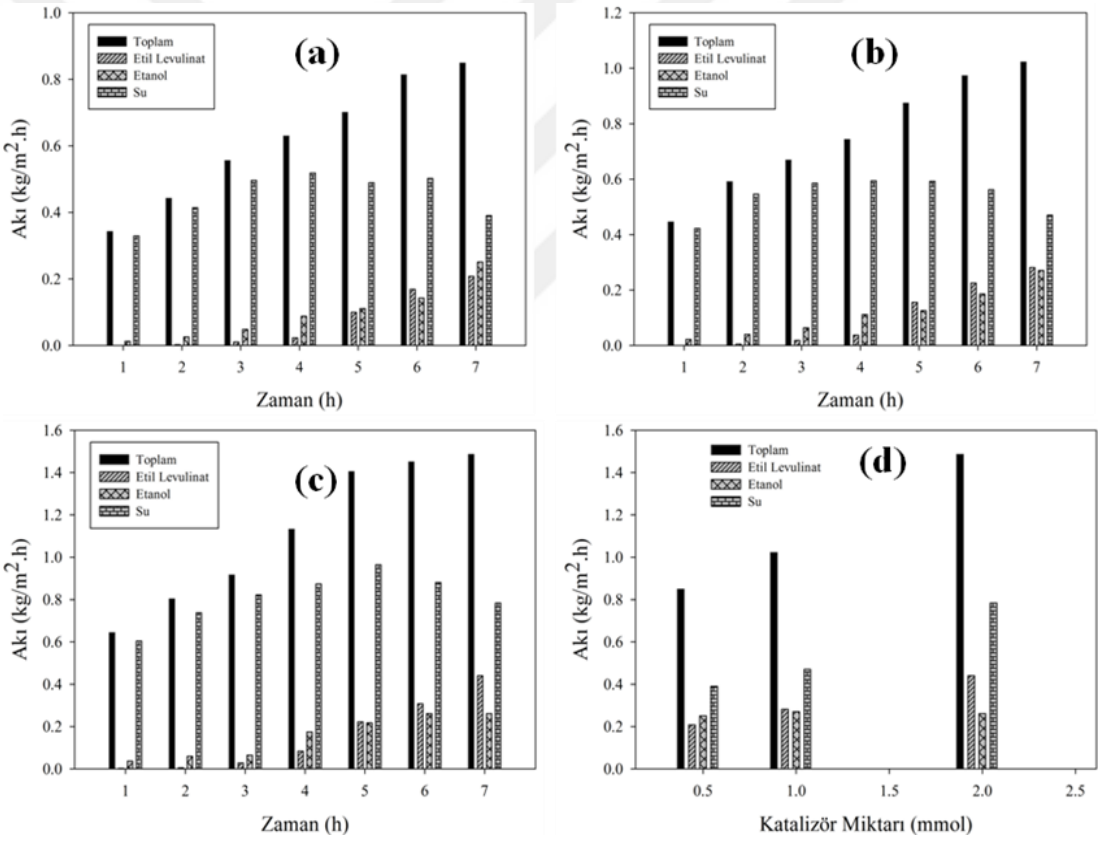
SSA, membranda hem çapraz bağ ajanı hem de katalizör olarak kullanılmaktadır. SSA'nın yapısında bulunan sülfo grupları levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunda aktif katalitik bölge olarak görev alır. Diğer katı asit katalizörlerle karşılaştırıldığında SSA, yüksek asit konsantrasyonuna sahiptir ve aktif asit bölgelerinin dağılımı uniformdur (Caetano ve diğ., 2009).

Katalizörün aktif bölgesindeki artış, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürür ve reaksiyon hızını arttırır (Jyoti ve diğ., 2015). Bu sebeple 2 mmol SSA yüklendiğinde elde edilen dönüşüm değeri, kesikli reaktörde de PVCMR'de de 0,5 mmol SSA'ya göre daha yüksektir.

SSA miktarı olarak maksimum 2 mmol'de çalışılmıştır. Kitosan membran içinde yüksek miktarda SSA kullanımı katalitik aktivitenin azalması ile sonuçlanır. Bunun sebebi, SSA'nın aynı zamanda membran için çapraz bağ ajanı olarak kullanılması dolayısıyla kitosan membranın yapısı içerisindeki moleküler hareketliliğin kısıtlanması ve reaktanların katalizöre ulaşamaması şeklinde açıklanabilir. Klasik homojen katalizör olarak kesikli reaktörde SSA kullanıldığında sülfonik asit içeriğindeki artış katalitik aktivitenin artmasına yol açar. Buna karşın polimerik membran içindeki yüksek sülfonik asit yüklemesi katalitik aktiviteye zarar verir. Bu

sebeple bu çalışmada membrana maksimum 2 mmol (275 mikrolitre) SSA ilave edilmiştir (Caetano ve diğ., 2013).

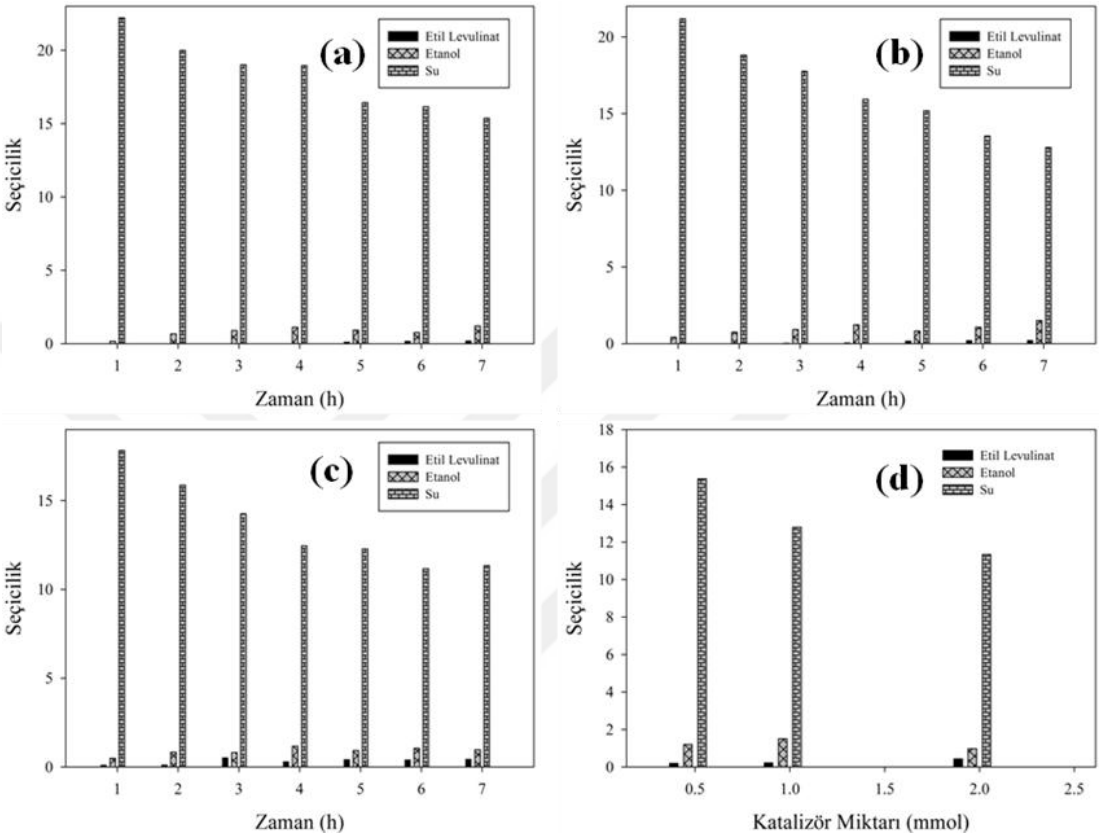
PVCMR'de kesikli reaktöre göre levulinik asit dönüşüm değerlerinde %28 oranında artış görülmüştür. Bu artış kitosan membranın hidrofilik özelliğinden dolayı reaksiyon karışımında oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması ile ilgilidir. Ürünlerden biri olan suyun ortamdan giderilmesi ile reaksiyon dengesi ürünler yönüne kayar ve dönüşüm değeri artar. Bu sebeple hem artan katalizör konsantrasyonu hem de suyun giderimi PVCMR'de dönüşümü arttırmak için çifte etkiye sahiptir. PVCMR'de 2 mmol SSA yüklü membran ile %88 dönüşüm elde edilirken aynı koşullar altında kesikli reaktörde %60,39 dönüşüm elde edilmiştir.



Şekil 5.72. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,5 mmol (b) 1 mmol (c) 2 mmol (d) tüm katalizör miktarları

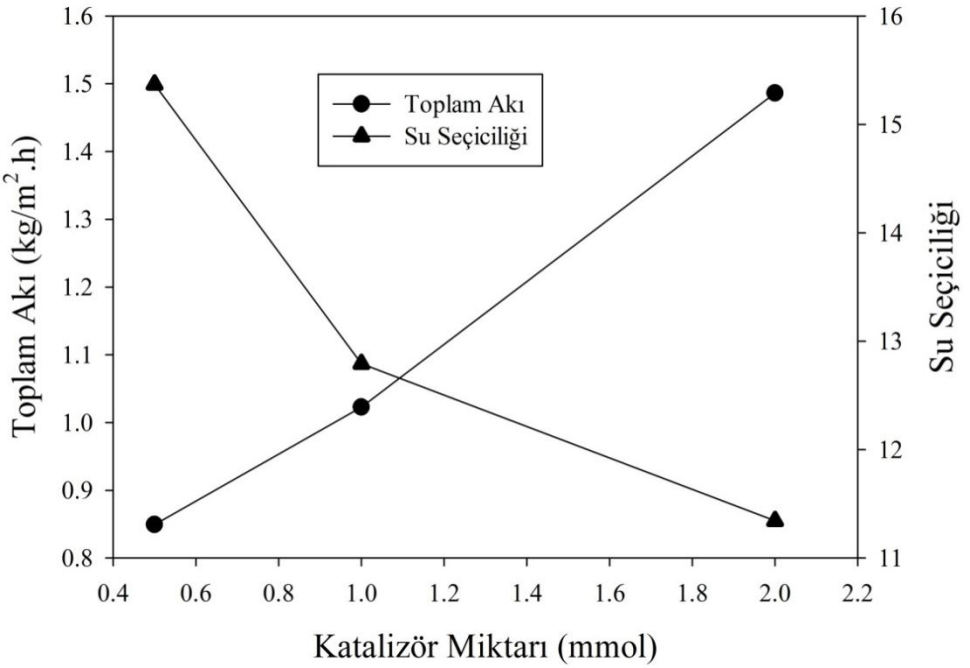
SSA yüklü fonksiyonel katalitik kitosan membranın toplam akı ve bileşen akı değerlerinin zamanla değişimi Şekil 5.72'de verilmiştir. Her bir katalizör yükleme oranında zamanla toplam akının arttığı görülmüştür. Suyun akısı da reaksiyon süresince ortamdaki su konsantrasyonun artması dolayısıyla artar. Ancak artan su

konsantrasyonu membranı şişirerek serbest hacmi arttırdığından membrandan su ile birlikte etanol ve etil levulinatta kolaylıkla difüze olur. Bu sebeple reaksiyonun son saatlerinde suyun akısında azalma gözlenirken etanol ve etil levulinatın akısı artış göstermiştir.



Şekil 5.73. Farklı katalizör miktarlarında seçicilik değerleri (70^{o}C, M=1) (a) 0,5 mmol (b) 1 mmol (c) 2 mmol (d) tüm katalizör miktarları

Reaksiyon karışımındaki su konsantrasyonunun arttığı ilk saatlerde diğer bileşenlerin akısı düşüktür. Ancak zamanla suyun miktarı azaldıkça ve membranın zincirler arası boşlukları arttıkça diğer bileşenlerin akısıda artış gösterir. Dolayısıyla membrandan geçen akımda başlangıçta su miktarı yüksek iken reaksiyonun ilerleyen saatlerinde geçen akımdaki su miktarı azalır. Şekil 5.73'te görüldüğü üzere su seçiciliği başlangıçta yüksek iken zamanla azalmıştır. Bu sonuç membranın plastikleşme etkisinden meydana gelmiştir. Artan zincir boşluğu etanol ve etil levulinatında geçişine izin vermiş ve su seçiciliği azalmıştır (Liu ve diğ., 2017).

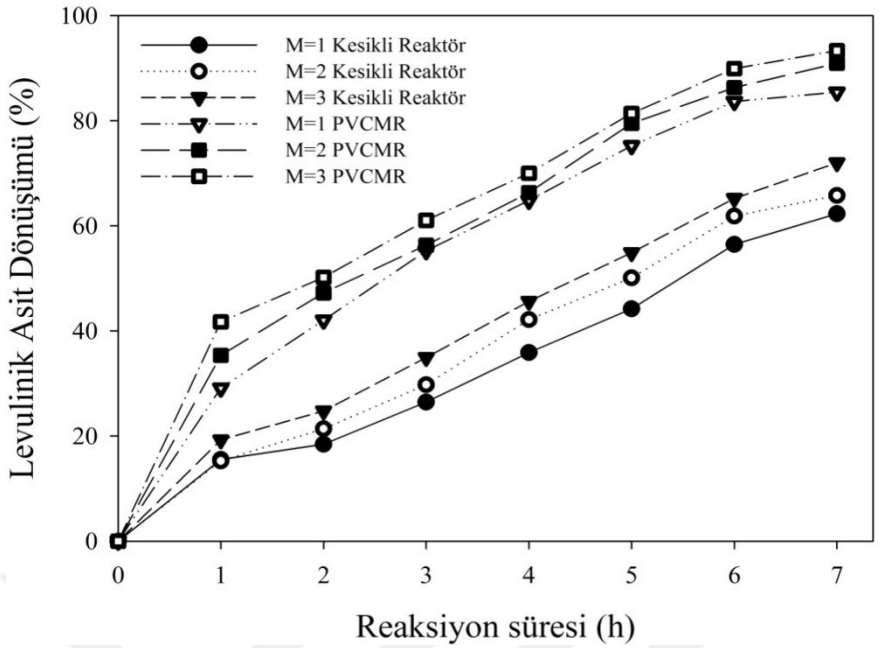


Şekil 5.74. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (70^{o}C, M=1)

Katalizör miktarının SSA yüklü kitosan membranın ayırma performansına etkisi Şekil 5.74'te özetlenmiştir. Katalizör konsantrasyonu arttırıldığında ester üretiminin artması ile birlikte yan ürün olan suyun üretimi de artar. Geçiş akısı yüksek su konsantrasyonlarında yüksektir. Suyun sistemden giderim hızı artar. Ancak su ile genişleyen zincirler arası boşluklardan diğer moleküller de sürüklenmiş ve su seçiciliği düşmüştür. Toplam akı ve su seçiciliği değerleri membran 0,5 mmol SSA yüklü iken 0,84 kg/m^2.h ve 15,37 olarak elde edilirken, 2 mmol SSA yüklü membranda 1,48 kg/m^2.h ve 11,34 olarak elde edilmiştir.

5.5.4.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

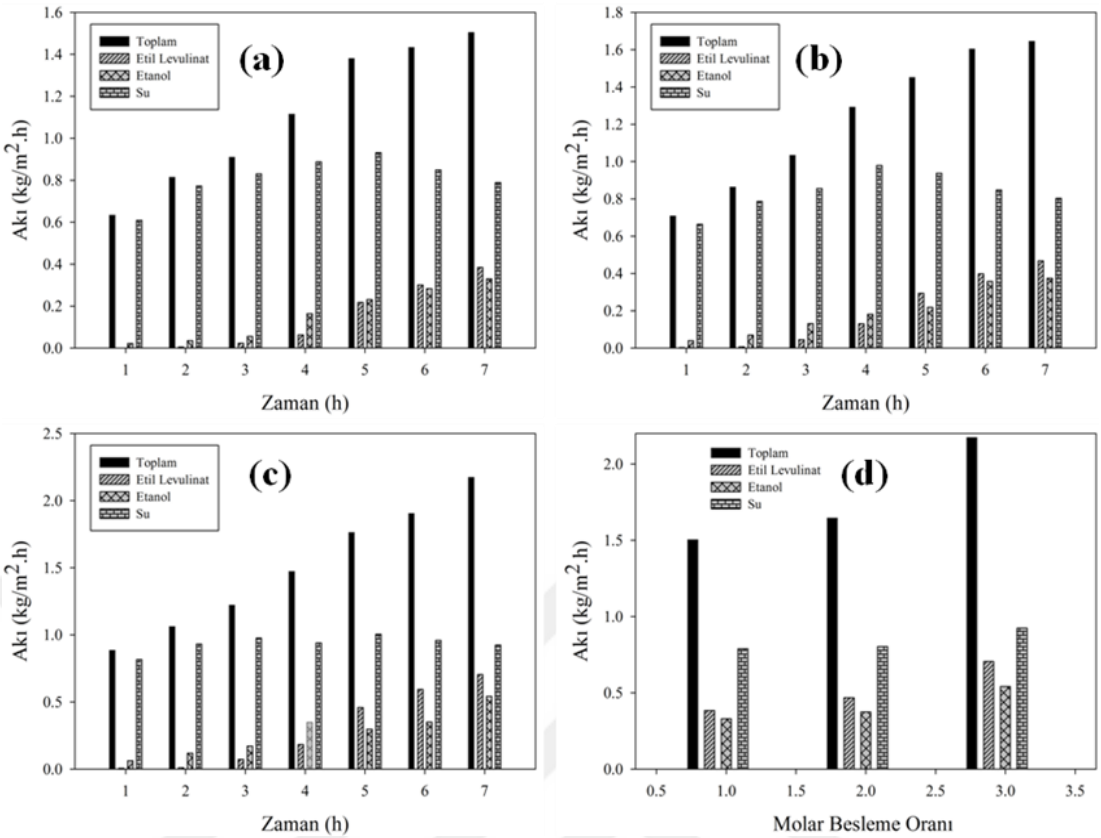
Molar besleme oranının levulinik asit dönüşümüne etkisini incelemek için M=1, M=2 ve M=3 molar besleme oranı değerlerinde kesikli reaktör ve PVCMR'de levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Deneyler 70^{o}C'de, 2 mmol SSA yüklü fonksiyonel membranlar ile gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktör ve PVCMR'de elde edilen levulinik asit dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi Şekil 5.75'te verilmiştir.



Şekil 5.75. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (2 mmol SSA yüklü membran, T=70^{o}C)

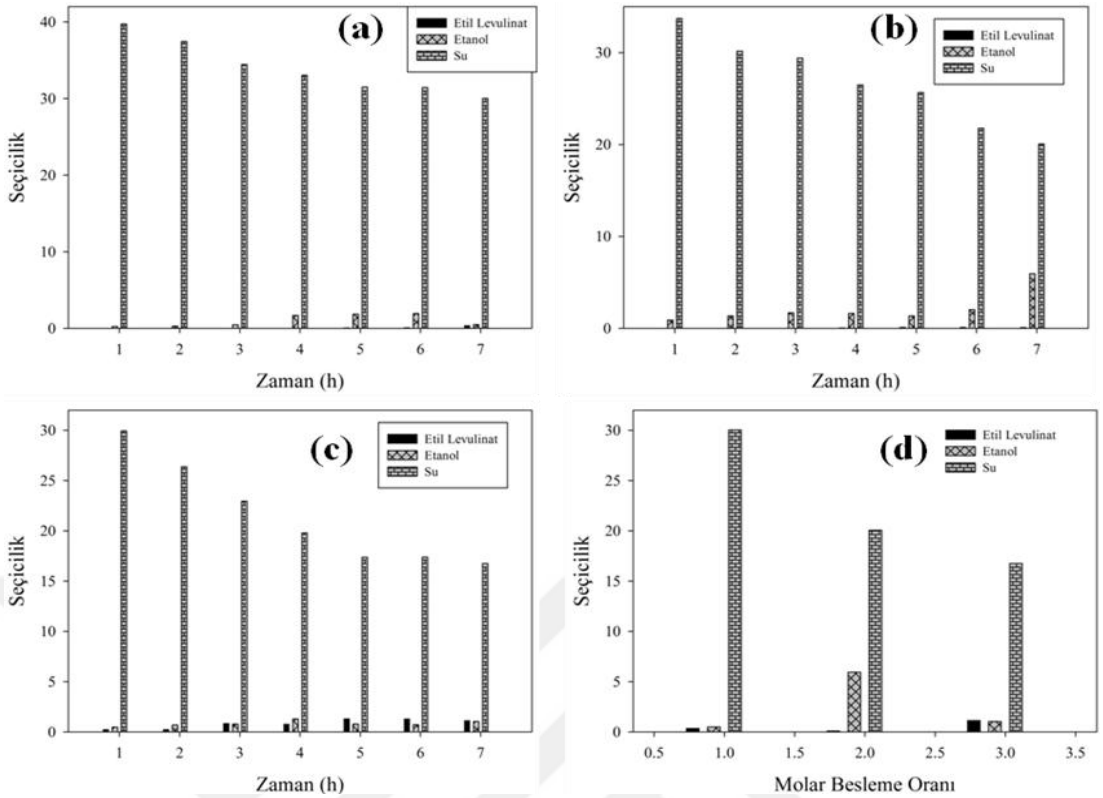
Etil levulinat sentezi bir denge reaksiyonu olduğu için molar besleme arttıkça asit dönüşümünde hem kesikli reaktörde hem de PVCMR'de artış görülmüştür. Kesikli reaktörde en yüksek dönüşüm M=3 molar besleme oranında %71,98 olarak elde edilmiştir. PVCMR'de dönüşüm değerleri kesikli reaktöre göre %21,35 daha fazladır. Bunun sebebi hidrofilik kitosan membran ile suyun sistemden uzaklaştırılması ile dengenin yönünün ürünler yönüne değiştirilmesidir. PVCMR'de M=1, M=2 ve M=3'te sırasıyla %85,41, %90,91 ve %93,33 levulinik asit dönüşümü elde edilmiştir.

Molar besleme oranı arttıkça etanolün dehidrasyonu ile dietil eter üretme olasılığı artmaktadır. Bu olasılığı ortadan kaldırmak için yüksek molar besleme oranlarından kaçınılmaktadır. Maksimum M=3 oranında çalışılmış, çalışmanın diğer aşamalarında PVCMR'nin dönüşümü arttırmadaki etkinliğini ortaya koymak için M=1 molar besleme oranı tercih edilmiştir (Melero ve diğ., 2013).



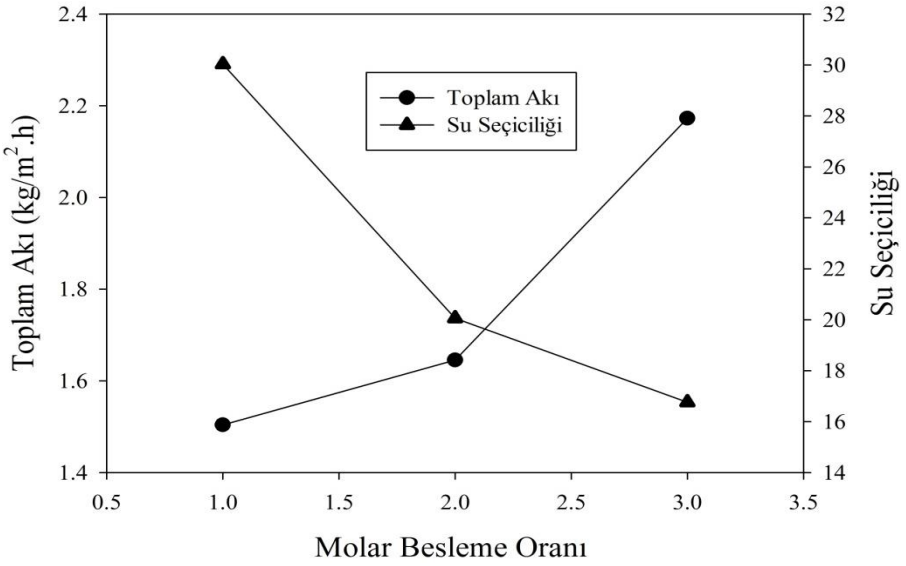
Şekil 5.76. Farklı molar besleme oranı ile elde edilen toplam akı ve bileşen akıları değerleri (2 mmol SSA yüklü membran, 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları

Molar besleme oranı arttıkça dönüşümün artması yüksek ester ve su oluşumu ile sonuçlanır. Ortamda artan su miktarı, suyun membran boyunca taşınımı için itici gücü arttırır. Buna sebep olan suyun yüksek kısmi basıncıdır. Kitosanın hidrofilik özelliğinden dolayı su membrandan kolayca difüze olur. Diğer yandan yüksek su konsantrasyonu membranın şişmesine ve sonrasında polimer plastikleşmesine neden olur. Böylece artan zincir boşluğu etanol ve etil levulinatında geçişine izin verir. Şekil 5.76'da bu değişimler görülmektedir. Zamanla etil levulinat ve etanolün akısının arttığı, suyun akısının da az da olsa azaldığı görülmüştür (Liu ve diğ., 2017).



Şekil 5.77. Farklı molar besleme oranlarında seçicilik değerleri (2 mmol SSA; 70^{o}C) (a) M=1:1 (b) M=2:1 (c) M=3:1 (d) tüm molar besleme oranları

Artan etil levulinat ve etanol difüzyonu geçen akımdaki su miktarının azalması anlamına gelmektedir. Bu sebeple zamanla su seçiciliği azalmakta, etanol ve etil levulinat seçiciliği artmaktadır. Bu değişim Şekil 5.77'de verilmiştir.

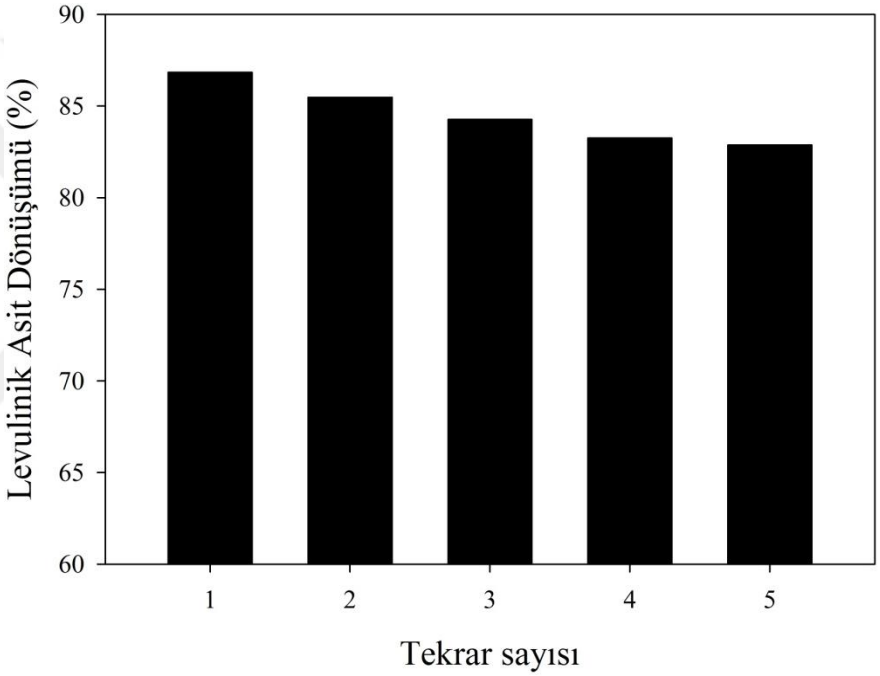


Şekil 5.78. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (2 mmol SSA yüklü membran; 70^{o}C)

Şekil 5.78'de farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerlerinin değişimi gösterilmiştir. Molar besleme oranı M=1'den M=3'e arttırıldığında toplam akı değeri 1,50 kg/m^2.h'den 2,17 kg/m^2.h'e artarken, su seçiciliği değeri 30,06'dan 16,76'ya düşmüştür.

5.5.4.5. SSA yüklü katalitik kitosan membranın tekrar kullanılabilirliği

SSA yüklü katalitik membranın tekrar kullanılabilirliği deneyleri 70^{o}C'de, M=1'de ve 2 mmol SSA yüklü membran ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.79'da beş kullanım sonunda elde edilen levulinik asit dönüşüm değerleri verilmiştir.



Şekil 5.79. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği (T=70°C, 2 mmol SSA katalizör yüklü membran, M=1)

SSA homojen yapıda bir sıvı katalizördür. Polimerik membran içerisine SSA ilave edilmesiyle hem tekrar kullanılabilir olmuştur hem de geri kazanımı kolaylaşmıştır. Şekil 5.79'da levulinik asit dönüşüm değerlerinin tekrar sayısına göre değişimi verilmiştir. Aktivite kaybının yaklaşık %3 civarında olduğu görülmüştür. Bu değer kabul edilebilir bir değerdir. SSA yüklü membranın kararlı bir yapı gösterdiğini söylemek mümkündür.

5.5.4.6. SSA yüklü katalitik kitosan membran ile PVCMR'de kinetik model çalışması

SSA yüklü kitosan membran ile PVCMR'de gerçekleştirilen levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu için yapılan kinetik model çalışmasında Dominguez ve diğ.(1999)'nin önerdiği model temel alınmıştır.

Levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunun hız ifadesi Eşitlik (5.11)'deki gibi yazılabilir.

$$-r_{LA} = -\frac{dC_{LA}}{dt} = kC_{LA}C_E - k_1C_{EL}C_W \tag{5.11}$$

Reaksiyon hızına katalizörün etkisi de ilave edildiğinde Eşitlik (5.11), Eşitlik (5.12)'deki gibi yazılabilir.

$$-r_{LA} = -\frac{dC_{LA}}{dt} = kC_{LA}C_EC_c - k_{-1}C_{EL}C_WC_c \tag{5.12}$$

C_{LA}, C_E, C_{EL}, C_W ve C_c sırasıyla levulinik asit, etanol, etil levulinat, su ve katalizör konsantrasyonlarını ifade etmektedir; k ve k_{-1} ileri ve geri reaksiyonlar için reaksiyon hız sabitleridir. Kesikli reaktörde yürütülen kinetik çalışmasındaki hız ifadesinden farklı olarak pervaporasyonlu sistemde hız ifadesi Eşitlik (5.13)'teki gibi yazılabilir;

$$r_{LA}.V = S.J_{LA} + \frac{d}{dt}\left(V.C_{LA}\right) \tag{5.13}$$

Eşitlik (5.13)'te V hacim, S membran alanı ve J akıdır. Bir bileşenin membran boyunca akısı karışımdaki bileşenlerin konsantrasyonuna bağlıdır. İlk kabul konsantrasyon ile akı arasında lineer bir ilişki olduğu şeklinde yapılır.

$$J_{LA} = K_{p,LA}.C_{LA} \tag{5.14}$$

Eşitlik (5.14)'te K_p, akı ile derişim arasındaki doğrusal ilişkiyi ifade eden bir sabittir.

Hacmin sabit kaldığı varsayımı yapılırsa Denklem (5.12) ve (5.13)'ün birleştirilmesi ile reaktördeki levulinik asitin derişiminin zamanla değişimi Eşitlik (5.15)'teki gibi yazılabilir.

$$-\frac{dC_{LA}}{dt} = (kC_{LA}C_E C_c - k_1 C_{EL} C_W C_c) - \frac{S}{V} J_{LA} \quad (5.15)$$

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda SSA yüklü katalitik membranın levulinik asiti hiç geçirmediği görülmüştür. Bu sebeple Eşitlik (5.15)'teki $(S/V)J_{LA}$ ifadesi sıfıra eşit olur ve Eşitlik (5.16) 'daki gibi sadeleşir.

$$-\frac{dC_{LA}}{dt} = (kC_{LA}C_E C_c - k_1 C_{EL} C_W C_c) \quad (5.16)$$

kC_c parantezine alındığında Eşitlik (5.17) elde edilir.

$$-\frac{dC_{LA}}{dt} = kC_c (C_{LA}C_E - \frac{k_1}{k} C_{EL} C_W) \quad (5.17)$$

$k.C_c$yerine gözlemlenen hız sabiti (k_g) kullanılırsa Eşitlik (5.17) şu şekilde yazılabilir.

$$-\frac{dC_{LA}}{dt} = k_g (C_{LA}C_E - \frac{k_1}{k} C_{EL} C_W) \quad (5.18)$$

Konsantrasyonların tümü levulinik asite bağlı olarak yazıldığında;

$$C_{LA} = C_{LA_0}(1\text{-}x) \quad (5.19)$$

$$C_E = C_{LA_0}(1\text{-}x) \quad (5.20)$$

$$C_{EL} = C_{LA_0} x \quad (5.21)$$

$$C_w = C_{LA_0} x \quad (5.22)$$

ve bu konsantrasyonlar Eşitlik (5.18)'de yerine konulduğunda,

$$-\frac{d(C_{LA0}(1\text{-}x_{LA}))}{dt} = k_g[C_{LA_0}(1\text{-}x_{LA}).C_{LA_0}(1\text{-}x_{LA})] - \frac{k_1}{k}[(C_{LA_0} x_{LA}).(C_{LA_0} x_{LA})] \quad (5.23)$$

$$C_{LA0}\frac{dx_{LA}}{dt} = k_g[C^2_{LA_0}(1\text{-}x_{LA})^2] - \frac{k_1}{k}[(C^2_{LA_0} x_{LA}^2)] \quad (5.24)$$

Eşitlik (5.24) C_{LA0} parantezine alınıp, eşitliğin her iki tarafı x^2 ile bölündüğünde ve k_1/k yerine k_{2g} yazıldığında,

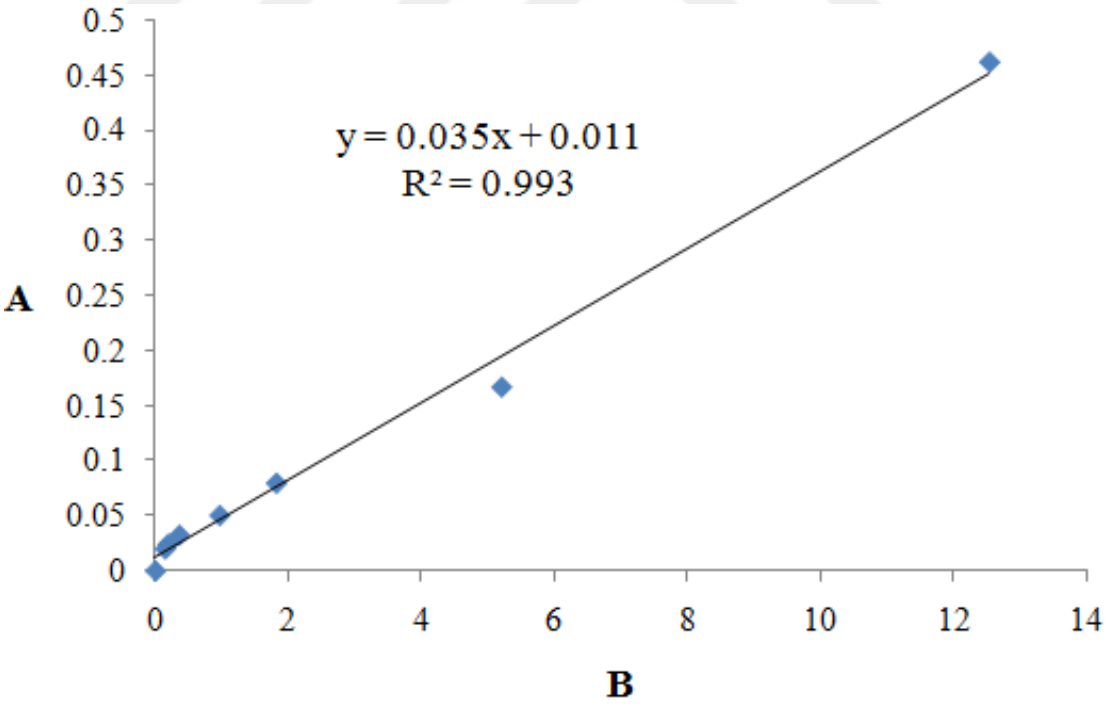
$$\frac{1}{C_{LA0}.x_{LA}^2}\frac{dx_{LA}}{dt} = k_g \frac{(1-x_{LA})^2}{x_{LA}^2} - k_{2g} \tag{5.25}$$

Eşitlik (5.25) elde edilir (Dominguez ve diğ., 1999). Bu eşitlik aşağıdaki gibi sadeleştirilirse,

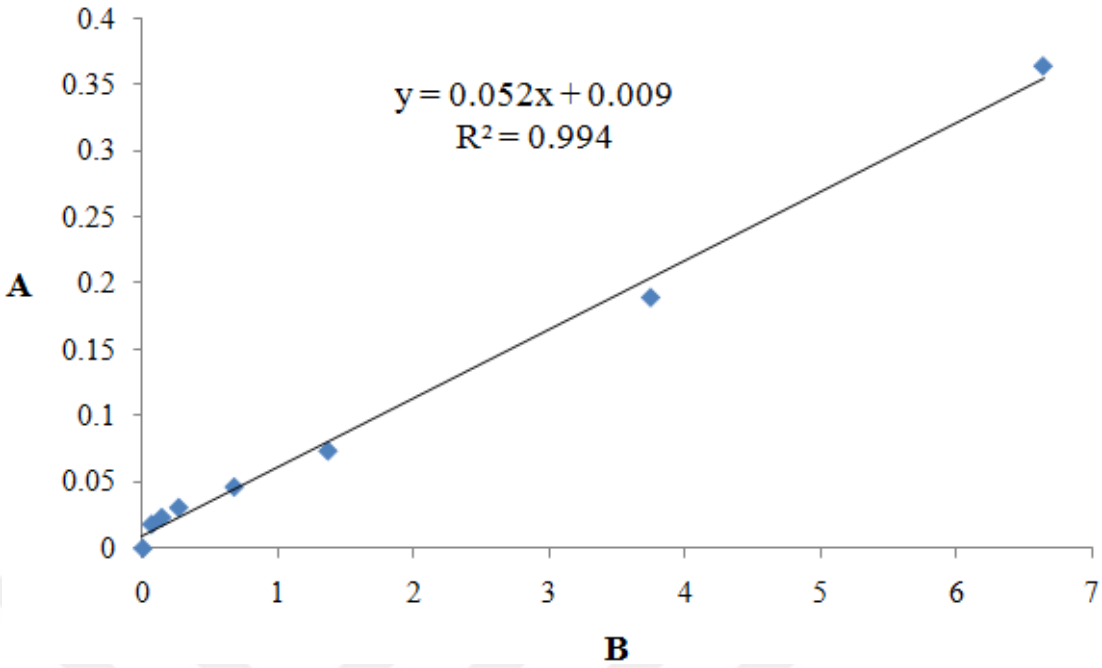
$$A = k_g B - k_{2g} \tag{5.26}$$

Eşitlik (5.26)'daki A değerlerine karşı B değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimden k_g değeri elde edilir. k_g değerleri 2 mmol SSA yüklü katalitik membran ile M=1 molar besleme oranında farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar için hesaplanmıştır.

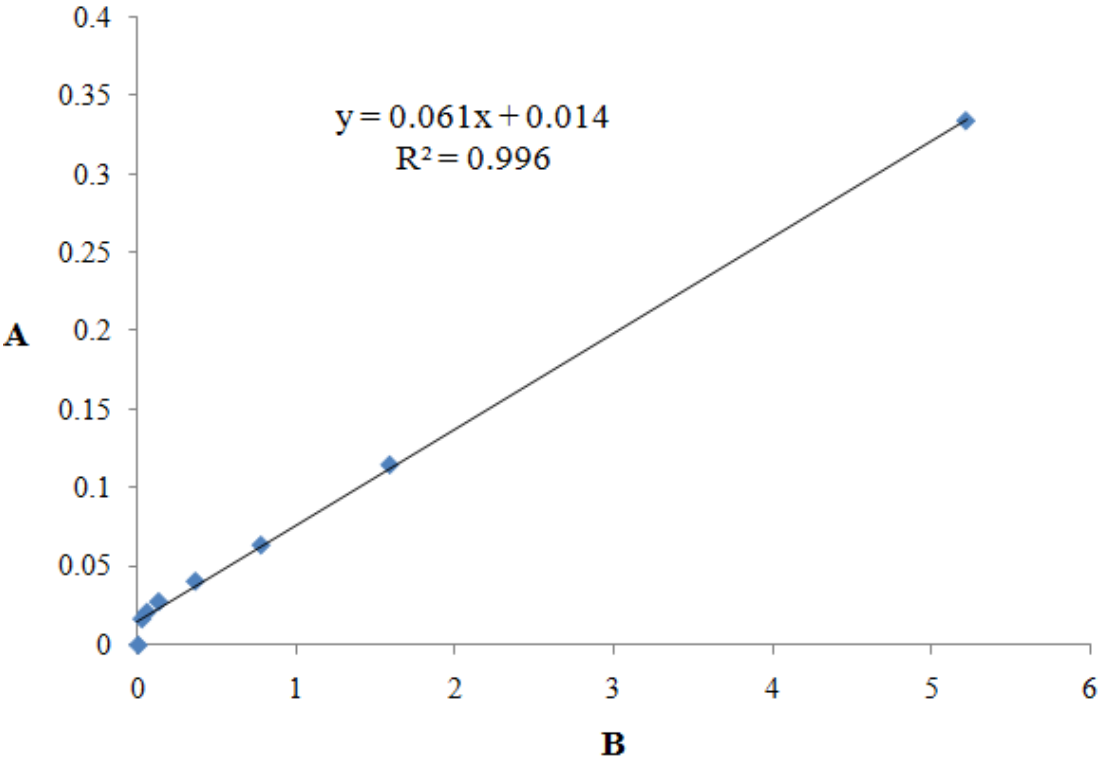
Reaksiyon hız sabiti k, Şekil 5.80, Şekil 5.81 ve Şekil 5.82'deki her bir doğrunun eğiminden elde edilmiştir.



Şekil 5.80. 50°C'deki reaksiyon hız sabiti



Şekil 5.81. 60°C'deki reaksiyon hız sabiti



Şekil 5.82. 70°C'deki reaksiyon hız sabiti

Hesaplanan reaksiyon hız sabitleri Tablo 5.4'te listelenmiştir.

Tablo 5.4. Farklı sıcaklıklarda esterleşme reaksiyonunun hız sabitleri ve R^2 değerleri

Reaksiyon sıcaklığı (^oC)	50	60	70
Reaksiyon hız sabiti ($dm^3mol^{-1}h^{-1}$)	0,035	0,052	0,061
R^2	0,993	0,994	0,996

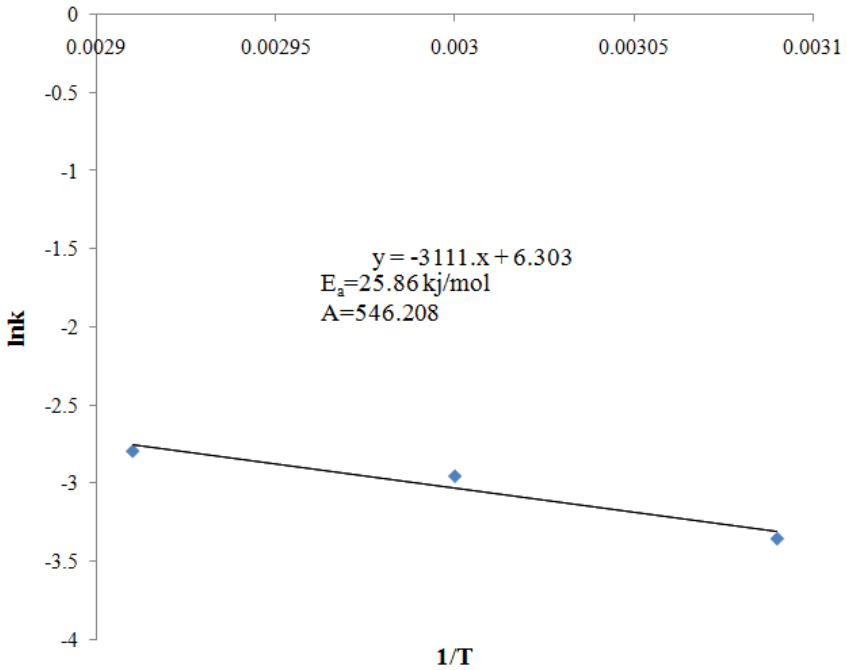
Reaksiyon hız sabiti (k) reaksiyon sıcaklığı arttıkça artmıştır. Reaksiyon hızına reaksiyon sıcaklığının etkisi Arrhenius eşitliği ile belirlenmiştir.

$$k = A\exp(-\frac{E_a}{RT}) \tag{5.27}$$

Eşitlikte R gaz sabitidir (8,314 J mol^{-1} K^{-1}). Farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki k değeri, exponansiyel faktörü (A) ve aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için kullanılmıştır. Hesaplamada lineerleştirilmiş Arrhenius eşitliği kullanılmıştır.

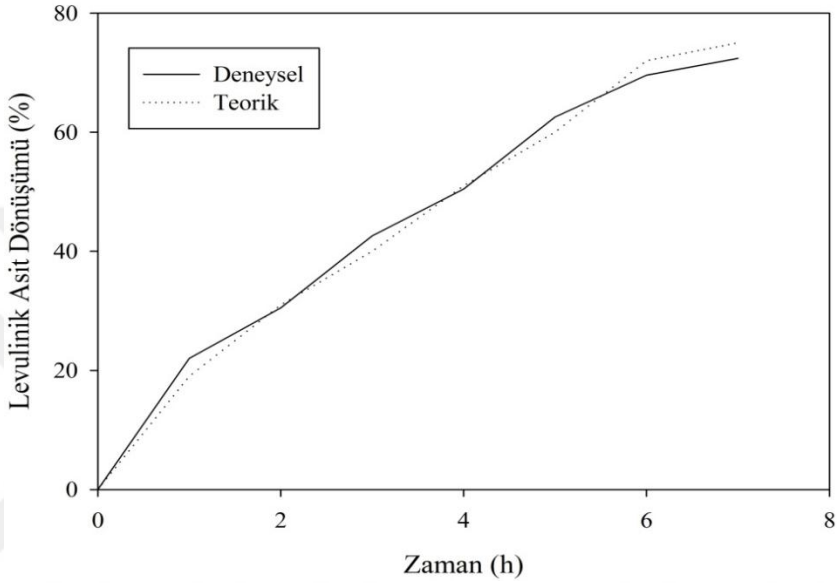
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{5.28}$$

A ve E_a değerlerinin her ikisi de Şekil 5.83'te verilen lnk-1/T grafiğinden hesaplanmıştır. Eğimden hesaplanan E_a değeri 25,86 kJ/mol, kesme noktasından hesaplanan A değeri 546,208 $dm^3mol^{-1}h^{-1}$'dir.

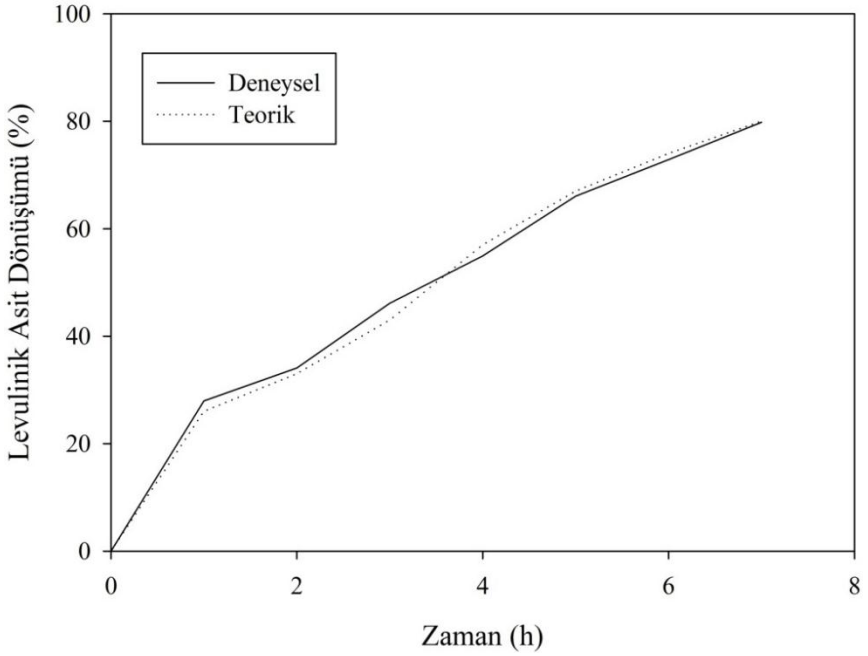


Şekil 5.83. Aktivasyon enerjisini ve exponansiyel faktörünü belirlemek için Arrhenius grafiği

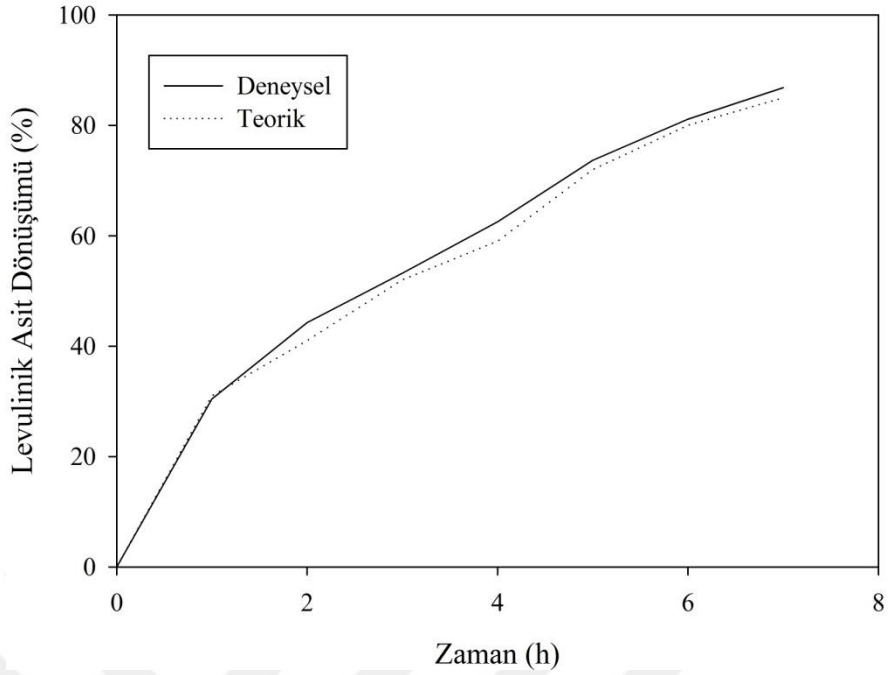
Eşitlik (5.25), t=0, x=0 sınır koşulları kullanılarak çözülmüş ve sonuçların hesaplanması MATLAB programında gerçekleştirilmiştir. Ek D'de MATLAB programına çözdürülen diferansiyel denkleme ait komutlar, sınır koşulları ile birlikte verilmiştir. Böylece önerilen kinetik modele göre zamana bağlı x değerleri elde edilmiştir. Şekil 5.84, 5.85 ve 5.86'da sırasıyla 50, 60 ve 70°C'de deneysel verilerle model verilerinin karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.84. Deneysel ve model dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (T=50^{o}C, 2 mmol SSA yüklü membran, M=1)



Şekil 5.85. Deneysel ve model dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (T=60^{o}C, 2 mmol SSA yüklü membran, M=1)



Şekil 5.86. Deneysel ve model dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (T=70^{o}C, 2 mmol SSA yüklü membran, M=1)

Şekil 5.84, 5.85 ve 5.86'da görüldüğü gibi model verileri ve deneysel veriler uyum içindedir. Bu da önerilen modelin yürütülen çalışma için uygun olduğu anlamına gelmektedir.

5.6. Etil Levulinat Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması

Levulinik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen dönüşüm değerleri literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Etil levulinat sentezi için literatürde PVCMR uygulamasına rastlanmamıştır. Bu sebeple Tablo 5.5'te verilen dönüşüm değerleri kesikli reaktörde elde edilen dönüşüm değerleridir.

Tablo 5.5. Dönüşüm değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

Reaksiyon koşulları	**Katalizör**	**Dönüşüm (%)**	**Kaynak**
T = 70°C, M= 5:1, C_{cat}=2,5 ağ.%, t=5 h	SO_4^{-2}/SnO_2	55	Fernandes ve diğ., 2012
T= 70^{o}C, M=10:1, C_{cat}=5,0 ağ.%, t=10 h	Sülfatlanmış Si-dolgulu ZrO_2	65	Kuwahara ve diğ., 2014b
T==78°C, M = 6:1; C_{cat}=20 ağ.%, t=5h.	H/BEA zeolit	40	Patil ve diğ., 2014
T=80°C, M=10:1, C_{cat}=25 ağ.%, t=9 h	3D grafene bağlı tungstofosforik asit	35	Wu ve diğ., 2016

Tablo 5.5.(Devam) Dönüşüm değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

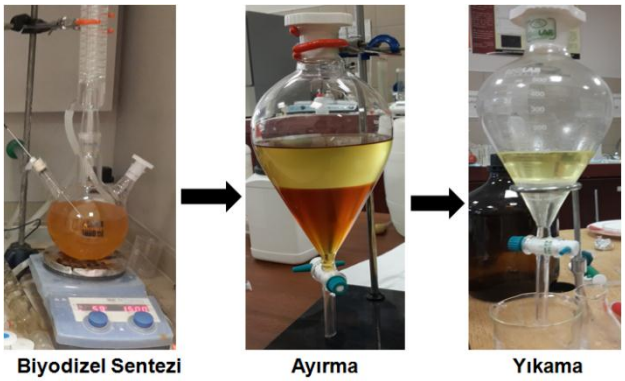
T=70°C, M=10:1, C_{cat}=0,4 g, t=10 h.	MCM-41'e emdirilmiş tungstosilisik asit	75	Chen ve diğ., 2016
T=78°C, M = 64:1; C_{cat}=0,01mmol, t=10 h	Silika destekli fosfomolibdik asit	76	Pasquale ve diğ., 2012
T=75°C, M=20:1, C_{cat}=0,1 g, t=6 h	$H_4SiW_{12}O_{40}$-SiO_2	75	Yan ve diğ., 2013
T=70°C, M=10:1, C_{cat}=10 ağ.%, t=10 h	Sülfatlanmış mezogözenekli zirkonosilikat	79	Kuwahara ve diğ., 2014a
T=70°C, M=3:1, C_{cat}=0,8 g, t= 7 h	TSA yüklü katalitik membran	35,27	Bu çalışma (KR)
T=70°C, M=3:1, C_{cat}=0,8 g, t= 7 h	TSA yüklü katalitik membran	98,10	Bu çalışma (PVCMR)
T=70°C, M=3:1, C_{cat}=0,8 g, t= 7 h	TSA/ZrO_2 yüklü katalitik membran	40,17	Bu çalışma (KR)
T=70°C, M=3:1, C_{cat}=0,8 g, t= 7 h	TSA/ZrO_2 yüklü katalitik membran	83,10	Bu çalışma (PVCMR)
T=70°C, M=3:1, C_{cat}=0,8 g, t= 7 h	SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membran	52	Bu çalışma (KR)
T=70°C, M=3:1, C_{cat}=0,8 g, t= 7 h	SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membran	95	Bu çalışma (PVCMR)
T=70°C, M=3:1, C_{cat}=2 mmol, t= 7 h	Kitosan/SSA katalitik membran	71,98	Bu çalışma (KR)
T=70°C, M=3:1, C_{cat}=2 mmol, t= 7 h	Kitosan/SSA katalitik membran	93,33	Bu çalışma (PVCMR)

*T=Sıcaklık, M=molar besleme oranı, C_{cat}=Katalizör miktarı, t=reaksiyon süresi

Tablo 5.5'te verilen sonuçlara bakıldığında, PVCMR'de kesikli reaktöre göre daha kısa sürede, daha düşük molar besleme oranı değerlerinde ve daha az katalizör miktarı ile yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, PVCMR'nin dönüşümü arttırmadaki etkinliğini ortaya koymuştur.

5.7. Biyodizel Sentezi

Biyodizel üretimi için reaksiyon koşulları literatür araştırmaları ve yapılan deneysel çalışmalar sonucu yağ/alkol molar oranı 6, reaksiyon sıcaklığı 65°C, katalizör miktarı yağın ağırlığının %1,5'i, karıştırma hızı 1000 d/d olarak belirlenmiştir. Şekil 5.87'de biyodizel üretimi aşamaları gösterilmiştir.

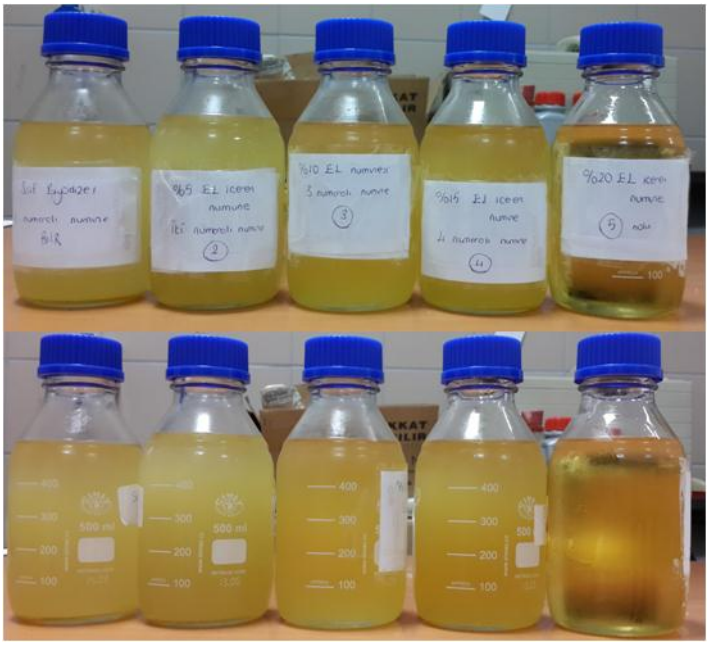


Şekil 5.87. Biyodizel sentez aşamaları

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen biyodizeller gaz kromatografisinde EN14103 standartına uygun olarak analiz edilmiş ve standartlara göre en az %96,5 saflıkta biyodizel üretimi sağlanmıştır.

5.8. Etil LevulinatınYakıt Analizi Sonuçları

PVCMR'de elde edilen etil levulinatın biyodizele katkı maddesi olarak hacimce %5, %10, %15 ve %20 eklendiğinde elde edilen yeni yakıt karışımının yakıt özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.88'de katkısız biyodizel ve katkılı biyodizelin önden ve arkadan fotoğrafları verilmiştir. Etil levulinat oranı arttıkça karışımın renginin koyulaştığı görülmektedir.



Şekil 5.88. Katkısız biyodizel ve etil levulinat katkılı biyodizel

Bu çalışmada özellikle EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarına uygun olarak önemli yakıt özelliklerinden yoğunluk 15°C'de (ASTM D941), viskozite 40°C'de (ASTM D445), akma noktası (ASTM D97), parlama noktası (ASTM D93), donma noktası (ASTM D2386), asit değeri (AOCS Cd 3a-63) gibi testler yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlar Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6 Yakıt analizi test sonuçları

Biyodizele EL İlavesi Hacim (%)	**0**	**5**	**10**	**15**	**20**
Yoğunluk	882,1	888	894,2	899,7	905,5
Viskozite	4,292	3,995	3,809	3,554	3,444
Asit sayısı	0,12	0,33	0,58	0,79	1,12
Akma noktası	-15	-12	-12	-12	-12
Parlama noktası	<60	<60	<60	<60	72,5
Donma noktası	9	8	10	7	-6
Oksidasyon kararlılığı	1,12	3,48	0,98	3,12	0,72

Yoğunluk ölçümü (15^{o}C) EN ISO 12185 analiz metoduna göre yapılmıştır. Bu standarta göre biyodizelin yoğunluk değeri 860-900 kg/m^3 olmalıdır. Çalışmamızda yapılan analizler sonucunda Tablo 5.6'da verilen yoğunluk değeri 882,1-905,5 kg/m^3 arasındadır. Etil levulinat miktarı arttıkça karışımın yoğunluğunda artış olmuştur. Bu durum etil levulinatın (1,06 kg/m^3) biyodizele göre daha yüksek yoğunluğa sahip olması ile ilgilidir. Bu yüzden karışımın yoğunluğu da daha yüksektir (Kwanchareon ve diğ., 2007). Hacimce %20 etil levulinat ilavesinde yoğunluk değerinin standart dışına çıktığı görülmüştür. Yoğunluk için maksimum %15 etil levulinat ilavesi standartlara uygun olarak bulunmuştur. Yoğunluk; yakıt sarfiyatına, yanma ısısına, yanma içeriğine ve egzoz emisyonuna etki eder. Yüksek yoğunluğa sahip yakıt,

partikül ve NOx emisyonunda artışa neden olur. Yakıtın yoğunluğunun düşük olması atomizasyonu ve iyi karışım oluşumunu sağlar. Yoğunluk değerindeki artış standart değerler arasında olduğu sürece problem değildir (Canakci ve Sanli, 2008; Kaya, 2006).

Kinematik viskozite ölçümü (40^oC) EN ISO 3104 analiz metoduna göre yapılmıştır. Bu standarta göre biyodizelin kinematik viskozite değeri 3,50-5 mm^2/s arasındadır. Hacimce %20 etil levulinat ilavesinde standart dışına çıktığı görülmüştür. Bu durumda kinematik viskozite için maksimum %15 etil levulinat ilavesi standartlara uygun olarak bulunmuştur. Kinematik viskozite değerleri tüm karışım oranlarında etil levulinat ilavesi ile azalmıştır. Etil levulinat ilavesi arttıkça kinematik viskozite değerinde düşüş gözlenmiştir. Çünkü etil levulinat, biyodizele (4,292 mm^2/s) göre düşük kinematik viskozite değerine sahiptir (1,50 mm^2/s) (Joshi ve diğ., 2011). Biyodizelin yüksek viskozite değerine sahip olması motorda direk kullanımına engel olmaktadır. Motor parçalarına ve yakıt sistemine zarar vermektedir. Yakıtın akıcılığı yakıt besleme sistemi için oldukça önemlidir. Yüksek viskozite yakıtın silindirler içinde atomizasyonunu zorlaştırır. Bu da yakıtın yanma performansını etkiler, ısıl verimin azalmasına sebep olur. Yüksek viskozite, katı partikül birikimine yol açarak enjektörlerin tıkanmasına neden olur. Viskozitenin yüksek olması pompalama basıncının yüksek olmasını gerektirir, bu durumda yakıtı pompalamak içinde daha fazla enerji gerekmekte ve yakıt pompası elemanlarının aşınmasına neden olmaktadır. Tüm bunlar yakıtın yanma ve motor performansını etkilemektedir (Reşitoğlu, 2010; Kaya, 2006; Alptekin, 2007; Knothe, 2008). Viskozite değeri verilen standartlar içerisinde olduğunda yakıt özelliklerinde problem oluşturmaz (Canakci ve Sanli, 2008).

Asit sayısı ölçümü EN 14104 analiz metoduna göre yapılmıştır. Bu standarta göre biyodizelin asit sayısı değeri maksimum 0,5 mg KOH/g dır. Hacimce %15 -%20 etil levulinat ilavesinde standart dışına çıktığı görülmüştür. Asit sayısı için maksimum %10 etil levulinat ilavesi standartlara uygun görülmüştür. Etil levulinat ilavesi arttıkça asit sayısının arttığı görülmüştür. Etil levulinatın asit sayısı literatürde 0,36 olarak verilmiştir (Joshi ve diğ., 2011). Bu değer katkısız biyodizelin asit sayısından daha yüksektir. Dolayısıyla etil levulinatın miktarı arttıkça asit sayısında artış görülmüştür. Ayrıca kanola yağı metil esterinin sentezinde kullanılan kanola yağı

diğer bitkisel yağlara göre yüksek asit sayısına sahiptir. Üzerine bir de asit sayısının yüksek olduğu etil levulinat ilavesinin asiditeyi arttırması kaçınılmazdır. Asit sayısının artması, yakıt sisteminde katı partikül birikimine ve filtre ve pompalarda sorunlar yaşanacağını gösterir. Serbest yağ asitleri motorda korozyona sebep olabilir (Koç, 2011).

Akma noktası ölçümü ISO 3016 analiz metoduna göre yapılmıştır. Bu standarta göre biyodizelin akma noktası değeri maksimum $0^{o}C$ dir. Akma noktası biyodizelin hareket edebildiği en düşük sıcaklıktır (Knothe, 2005). Yapılan analizler sonucu katkısız biyodizelin akma noktası -15 ^{o}C iken katkılı biyodizelin akma noktası -$12^{o}C$'dir. Akma noktası etil levulinat ilavesi ile artmıştır. Ancak etil levulinat yüzdesinin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Hangi konsantrasyonda ilave edilirse edilsin akma noktası değeri sabit kalmıştır. Yapılan analizler sonucunda etil levulinat ilavesinin akma noktasını az da olsa arttırdığı görülmüştür. Ancak bu değerin maksimum değerin altında olması kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.

Parlama noktası ölçümü EN ISO 2719 analiz metoduna göre yapılmıştır. Bu standarta göre biyodizelin parlama noktası değeri minimum $101^{o}C$ dir. Yakıtın parlama noktası bir aleve veya kıvılcıma maruz kaldığında yandığı sıcaklık değeridir ve uçuculukla doğrudan ilgilidir. Bu sıcaklık değeri yakıtın hava ile alev alabilme eğilimini gösterir. Parlama noktası yakıtın emniyetli olarak kullanımı ve depolama özelliği üzerinde etkilidir (Reşitoğlu, 2010). Biyodizel içinde kalan artık metanol parlama noktasının düşmesine sebep olmaktadır. Aynı zamanda yakıt pompası ve contalarada etki etmekte ayrıca zayıf yanma karakteristiklerine neden olmaktadır. Yakıt içerisinde %1 kadar metanol olması parlama noktasının yaklaşık $130^{o}C$ kadar düşmesine sebep olmaktadır. Standartı yakalayabilmek için metanol miktarı %0,1'den az olmalıdır (Alptekin, 2007). Kanola yağından elde edilen biyodizelin oldukça düşük parlama noktasının olduğu görülmüştür. Ancak hacimce %20 etil levulinat ilavesi yapıldığında parlama noktası artış göstermiştir. Bu durumun sebebinin biyodizelin üretimi esnasında metanolü uzaklaştırmak için gerekli işlemler yapılsa da yakıt içinde kalmış olan metanolün etkisi olduğu düşünülmektedir. Üretilen bu biyodizel ve yakıt karışımlarının depolama ve taşıma esnasında güvenlik önlemlerine dikkat edilmedir. Düşük parlama noktası aynı zamanda ateşleme ve tutuşturmayı da geciktirir (Canakci ve Sanli, 2008).

Donma noktası ölçümü ASTM D2386 analiz metoduna göre yapılmıştır. Bu standarta göre biyodizelin donma noktası değeri +5^{o}C ve -65^{o}C arasındadır. Biyodizel için dezavantaj yüksek donma noktasıdır. Tüm biyodizel yakıtları yüksek donma noktasına sahiptirler ve bu zayıf soğuk akış özellikleri biyodizel kullanımına karşı en kritik engeldir. Soğuk iklimler için uygun değildir. Donma noktası yakıtın tamamen katılaştığı veya donduğu sıcaklık derecesine denir. Bu sebeple donma noktasının düşürülmesi büyük önem arz etmektedir. Yüksek donma noktası soğuk iklim koşullarında yakıt içinde kristallerin oluşumuna neden olur. Bu kristaller yakıt borularını ve filtreleri tıkama gibi operasyon problemlerine sebep olur. Etil levulinat konsantrasyonu arttıkça donma noktası düşmüştür. Bu durumda etil levulinatın düşük donma noktasına sahip olması ile açıklanabilir (-79^{o}C). Bu değer biyodizelin donma noktasından oldukça düşük bir değerdir. Kanola yağı esteri yüksek yüzdede doymuş FAME içerdiğinden yüksek donma noktası ile sonuçlanır. Özellikle %20 etil levulinat ilavesinde oldukça fazla donma noktası düşüşü gözlenmiştir. Etil levulinat ilavesi ile de donma noktasının düşürüldüğü görülmüştür. Özellikle %20 etil levulinat ilavesi donma noktasını -6^{o}C'ye düşürerek uygun olmuştur (Joshi ve diğ., 2011; Knothe, 2005).

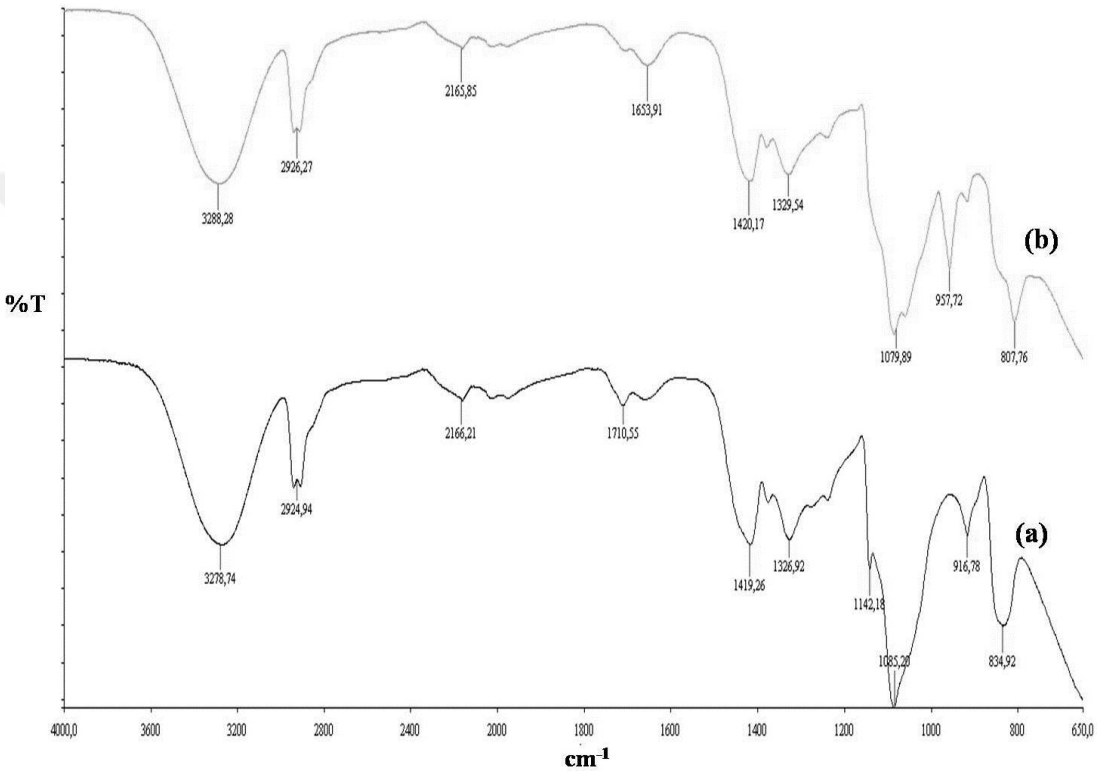
Oksidasyon kararlılığı (110^{o}C) ölçümü EN 14112 analiz metoduna göre yapılmıştır. Standartlara göre minimum altı saattir. Bu limit değere ulaşmak biyodizel için oldukça zordur. Antioksidan katkılar kullanılmadır (Ramos ve diğ., 2009). Ancak oksidasyon değerinde etil levulinat etkisi anlamlı bulunmamıştır. Bu değer artıp azalmalar göstermiştir ki bu da etil levulinatın kimyasal yapısı ile ilgili olabilir. Biyodizel kolay bozunabilmektedir ve biyodizel bozunurken organik asitler ve polimerik maddeler oluşur. Organik asitler metal korozyonuna ve polimer maddeler yakıt pompası ve enjektörlerde problemlere neden olur. Buradan da açıkça anlaşıldığı üzere, oksidasyon stabilitesi biyodizel yakıtları için çok önemlidir. Diğer taraftan, biyodizelin oksidasyon bozunması sıcaklık, hava, nemli metal ve ışık gibi dış faktörler tarafından artırılabilir (Yüce, 2008).

5.9. Fosfomolibdik Asit Yüklü Katalitik Kompozit PVA Membran ile Gliserol ile Asetik Asitin Esterleşme Reaksiyonu

5.9.1. Membran karakterizasyonu

a) Saf ve katalitik PVA membranın FTIR analizi

Saf ve katalitik PVA membranın FTIR spektrası Şekil 5.89'da gösterilmektedir.



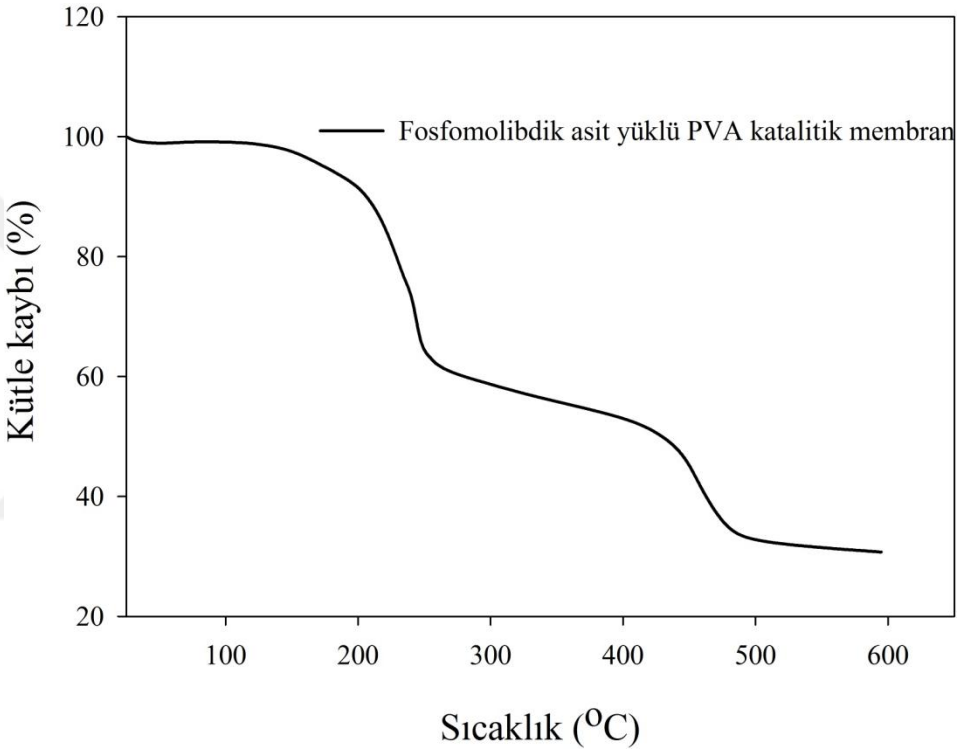
Şekil 5.89. FTIR analizi (a) Saf PVA membran (b) Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran

Şekil 5.89(a) saf PVA membranın spektrumunu göstermektedir. Saf PVA membranın karakteristikleri pikleri –OH, C–H, C=O ve C–O sırasıyla 3278, 2924, 1710 ve 1085 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Magalad ve diğ., 2010). Şekil 5.89 (b)'de ise fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın spektrumunu göstermektedir. 807, 957, 1079, 1420, 1653, 1740, 2926, 2975 cm^{-1}'deki pikler katalitik membranın yapısındaki fosfomolibdik asitlerin varlığını göstermektedir (Lakshminarayana ve Nogami, 2009). Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın 3288 cm^{-1}'de görülen -OH pikinin yoğunluğu saf PVA membranda görülen pik yoğunluğu ile kıyaslandığında

azalma göstermiştir. Bu durum fosfomolibdik asit ve membran arasındaki ($Mo=O_t$), ($Mo–O_c–Mo$) ve ($Mo–O_e–Mo$) etkileşimleri işaret eder (Magalad ve diğ., 2010).

b) Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın TGA analizi

Katalitik membranın termal dayanımı termal gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Şekil 5.90'da fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın TGA eğrisi gösterilmiştir.

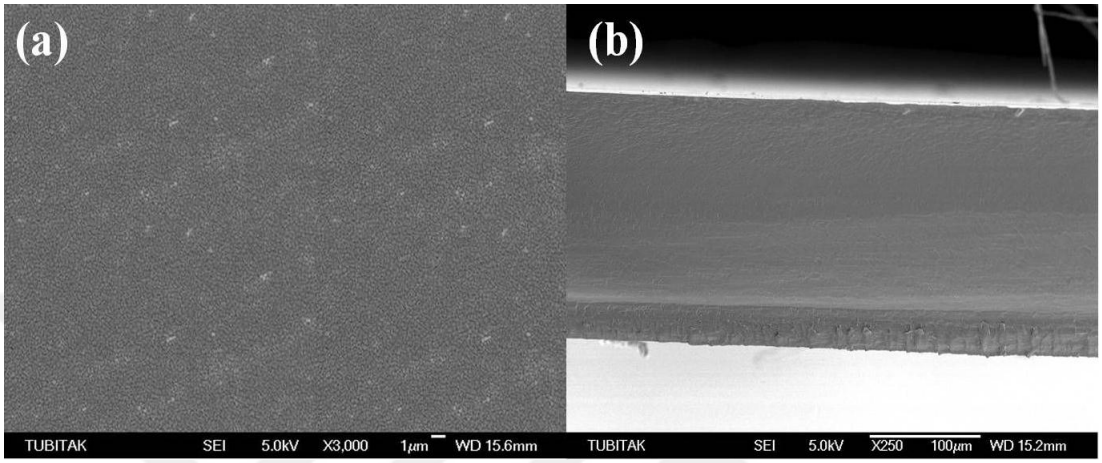


Şekil 5.90. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın TGA eğrisi

Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranda 180-250 ^oC aralığında yüksek miktarda kütle kaybı görülmüştür. 180 ^oC'den önce görülen kütle kayıpları da membranın fiziksel olarak absorpladığı suyun buharlaşması ile ilgilidir. Suyun buharlaşma sıcaklığı 100^oC'den yüksek ise, bu membranın suya ilgisinin iyi olduğunu işaret eder. 250 ve 420^oC aralığında gözlenen kütle kayıpları polimer fazdaki yan grupların, yan zincirlerin ve ana zincirin bozunması yada oksidasyonu ile ilgilidir. 420^oC'den 500^oC'ye kadar olan sıcaklık aralığındaki kütle kaybı ise oluşan $H_3PMo_{12}O_{40}\rightarrow(1/2)\ P_2O_5 + 12MoO_3 + (3/2)H_2O$ (Mo=W) reaksiyonu ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Lakshminarayana ve Nogami, 2009).

c) Saf ve Katalitik PVA membranların SEM analizleri

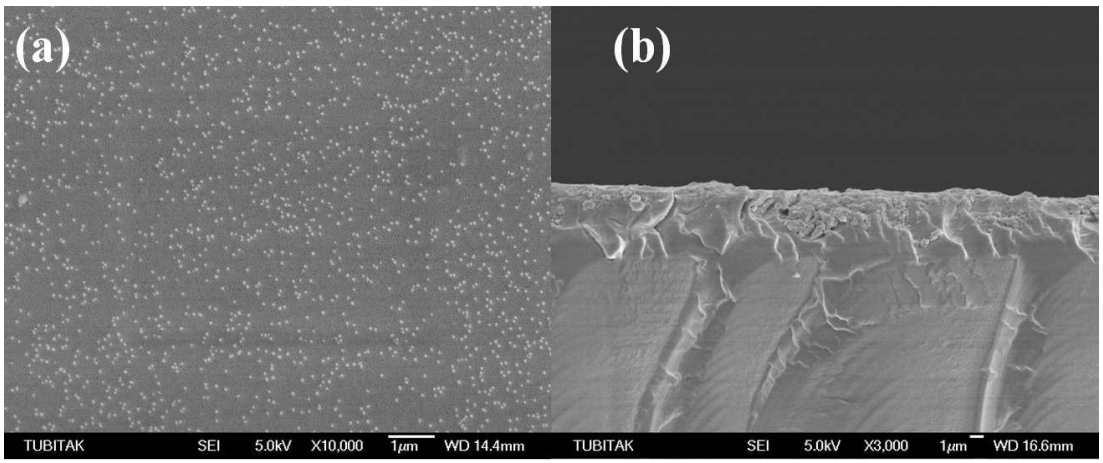
SEM analizleri, saf PVA membran ve fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membrandan alınan örnekler ile yapılmıştır. Şekil 5.91'de saf PVA membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri görülmüştür.



Şekil 5.91. Saf PVA membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri

Şekil 5.91'den de görüldüğü üzere saf PVA polimeri ile hazırlanan membranın yüzeyi oldukça düzgündür. Kesit görüntüsüne bakıldığında da tek bir saf polimer tabakasından oluştuğu görülmektedir.

Şekil 5.92'de fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.92. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın yüzey (a) ve kesit (b) görüntüleri

Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın yüzey görüntüsü Şekil 5.85(a)'da görülmektedir. Yüzey üzerinde dağılım göstermiş olan beyaz tanecikler katalitik tabakadaki fosfomolibdik asit katalizörleridir. Katalizör dağılımının oldukça homojen olduğu görülmüştür. Şekil 5.92(b)'de verilen kesit görüntüsünde ise katalitik membranın ayırma ve katalitik tabakası açıkça görülmektedir. Katalitik tabaka katalizör parçacıkları ile kaplı iken, ayırma tabakası sadece saf PVA polimerden oluşmaktadır.

5.9.2. PVA membranın sorpsiyon davranışı

PVA membranın sorpsiyon davranışını incelemek, membran-bileşen etkileşimini belirlemek için reaksiyon karışımındaki tüm bileşenlere karşı şişme testi deneyleri yapılmıştır. Reaktanlar gliserol ile asetik ile ürünler monoasetin, diasetin, triasetin ve suya karşı membranın sorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. PVA membran, gliserol, monoasetin, diasetin ve triasetinde hiç şişme davranışı göstermemiştir. Bunun sebebi PVA'nın hidrofilik özellikte bir yapıya sahip olmasıdır. Ayrıca bu durum bileşenlerin moleküler boyutu ile de açıklanabilir. PVA membranın su ve asetik asit için şişme dereceleri ise sırası ile %157,55 ve %3,94 olarak hesaplanmıştır. PVA'nın yapısındaki OH grupları membranın suyu seven bir yapıda olduğunu gösterir. Bu da membranın suya daha fazla ilgi göstermesi ile sonuçlanmaktadır. Bu yüzden suda membranın şişme derecesi asetik asite göre daha yüksektir.

5.9.3. Kesikli reaktör ve PVCMR'de gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu

Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın katalizör olarak kullanıldığı kesikli reaktörde (KR) ve pervaporasyon katalitik membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, katalizör miktarı ve asit/alkol molar besleme oranı gibi reaksiyon parametrelerinin gliserol dönüşümüne, monoasetin (MAG), diasetin (DAG) ve triasetin (TAG) seçiciliğine ve PVCMR'nin performansını belirleyen akı ve seçicilik üzerine etkisi incelenmiştir. Seçicilik hesabı Eşitlik (5.29), (5.30) ve (5.31) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Seçicilik}=\frac{\text{MAG (mol)}}{\text{MAG+DAG+TAG (mol)}}\times 100 \qquad (5.29)$$

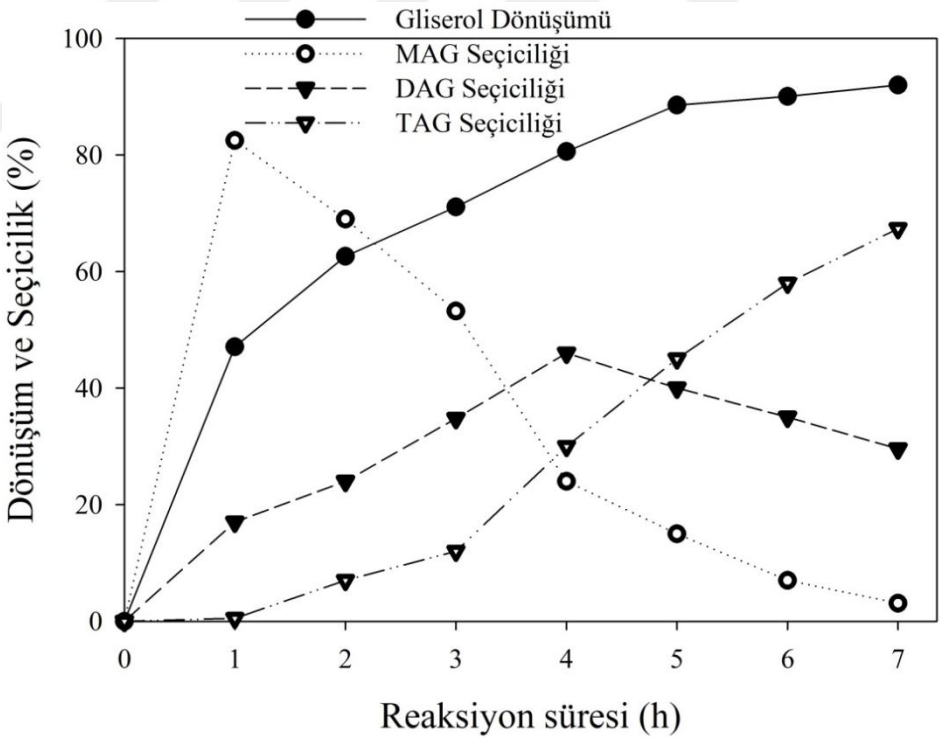
$$\text{Seçicilik}=\frac{\text{DAG (mol)}}{\text{MAG+DAG+TAG (mol)}}\times 100 \quad (5.30)$$

$$\text{Seçicilik}=\frac{\text{TAG (mol)}}{\text{MAG+DAG+TAG (mol)}}\times 100 \quad (5.31)$$

KR ve PVCMR'de elde edilen dönüşüm ve MAG, DAG ve TAG seçicilikleri karşılaştırılarak PVCMR'nin dönüşümü ve seçiciliği arttırmadaki etkinliği ortaya konulmuştur. PVCMR'nin ürün ayırma ve saflaştırma performansıda akı ve seçicilik değerleri hesaplanıp yorumlanarak açıklanmıştır.

5.9.3.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi

Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonun reaksiyon süresinin belirlenmesi için deneyler 75^{o}C'de, M=3 molar besleme oranında, %5 fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran ile yapılmıştır. Şekil 5.93'te zamana bağlı gliserol dönüşümü ve MAG, DAG ve TAG seçicilik değerleri verilmiştir.



Şekil 5.93. Reaksiyon süresinin gliserol dönüşümüne ve MAG, DAG ve TAG seçiciliğine etkisi (T =75°C, %5 fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran, M=3)

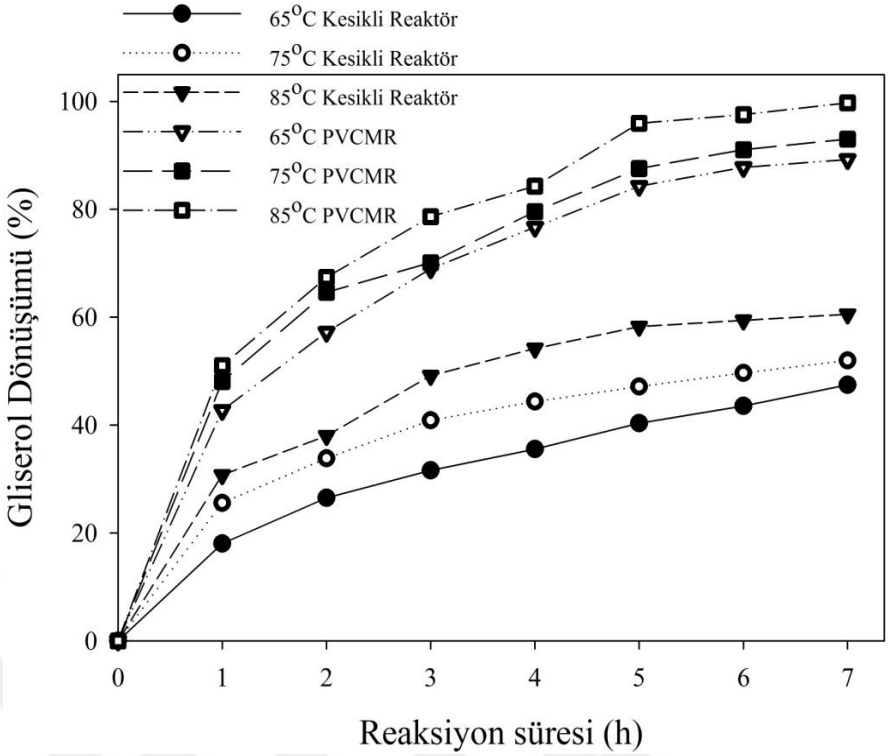
Yapılan literatür araştırmalarında, reaksiyonun ilk saatlerinde MAG seçiciliğinin yüksek olduğu belirtilmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça ise MAG'ın asetik asit ile

reaksiyona girmesi ile ilgili olarak MAG seçiciliğinin azalarak DAG ve TAG seçiciliğinin arttığının ifade edildiği görülmüştür (Zhu ve diğ., 2013; Balaraju ve diğ., 2010; Ghoreishi ve diğ., 2013). Yapılan deneysel çalışmada da bu durum doğrulanmıştır. Reaksiyon yedi saat boyunca PVCMR'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi belirleme deneylerinde kesikli reaktör yerine PVCMR'nin tercih edilmesinin sebebi, TAG seçiciliğinin kesikli reaktörde yüksek değerde elde edilmesinin oldukça zor olmasıdır.

Yürütülen deneysel çalışmada birinci saatin sonunda MAG seçiciliği yüksek değere sahiptir. Zamanla MAG'ın asetik asit ile girdiği reaksiyon sonucunda MAG seçiciliği azalırken DAG ve TAG seçiciliğinin arttığı görülmüştür. Reaksiyon ilerledikçe DAG'ın TAG'a dönüşmesi sebebiyle DAG seçiciliğinde de düşüş gözlenirken, TAG seçiciliğinde artış gözlenmiştir. Gliserol dönüşümünde de son saatlerde birbirine yakın değerler elde edilmesi ve fazla değişim göstermemesi reaksiyonun dengeye ulaştığını göstermektedir. Bu sebeple reaksiyon süresi olarak yedi saat çalışılması uygun bulunmuştur.

5.9.3.2. Sıcaklığın reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Fosfomolibdik asit katalizörü ile yüklü katalitik PVA membran ile M=3 molar besleme oranında %5 fosfomolibdik asit katalizör yüklü membran ile T=65^{o}C, 75^{o}C ve 85^{o}C sıcaklıklarda pervaporasyon katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiş; elde edilen gliserol dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması Şekil 5.94'te verilmiştir.



Şekil 5.94. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (%5 katalizör yüklü membran, M=3)

Sıcaklık, reaksiyon dönüşümünü ve ürün seçiciliğini etkileyen önemli bir faktördür (Khayoon ve Hameed, 2011). Yüksek sıcaklık yüksek reaksiyon dönüşümü ile sonuçlanır. Sıcaklık artışı ile reaksiyon hızı ve ester ürünü dağılımı artar (Zhou ve diğ., 2013).

Hem kesikli reaktörde hem de PVCMR'de dönüşüm değerinin sıcaklık ile arttığı Şekil 5.94'ten görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 65°C'den 85°C'ye arttırıldığında kesikli reaktörde yedi saatin sonunda dönüşüm değeri %47,46'dan %60,53'e artarken, PVCMR'de %89,21'den %99,72'ye artmıştır. Yüksek sıcaklık ester ve su oluşumunu kolaylaştırır. Buna ilaveten membranın polimer zincirlerinin termal hareketini arttırarak, membrandan difüzyonu kolaylaştırır ve reaksiyon karışımından su giderimi artar. Reaksiyon dengesi ürünler yönüne kayar. Böylece PVCMR'de kesikli reaktöre göre daha yüksek dönüşüm elde edilir (Chandane ve diğ., 2017).

Reaksiyon ürünleri olan MAG, DAG ve TAG seçicilik değerlerinin kesikli reaktörde ve PVCMR'de sıcaklıkla değişimi ise Tablo 5.7'de verilmiştir. Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu ardışık reaksiyondur. Bu ardışık esterleşme reaksiyonları endotermik reaksiyonlardır. Bu sebeple yüksek sıcaklık gerektirir (Zhu

ve diğ., 2013). Ayrıca gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu bir denge reaksiyonudur. Hem endotermik olması hem de denge reaksiyonu olması sebebiyle sıcaklık artışı ile ileri reaksiyon hızlanır. Çünkü ileri reaksiyon hız sabiti artar. Böylece reaksiyon ürünler yönüne ilerler (Karakus, 2014; Sert ve Atalay, 2014). Bu sebeple MAG, DAG ve TAG ürünlerinin üretim hızı yüksek sıcaklıkta daha yüksektir.

Tablo 5.7. Sıcaklığın MAG, DAG ve TAG seçiciliğine etkisi (%5 katalizör yüklü membran, M=3)

Reaktör tipi	Sıcaklık (^{o}C)	MAG Seçiciliği	DAG Seçiciliği	TAG Seçiciliği
Kesikli reaktör	65	93,21	6,72	0,07
	75	62,78	37,06	0,16
	85	53,30	46,41	0,29
PVCMR	65	3,57	45,83	50,60
	75	2,41	38,40	59,19
	85	1,04	25,73	73,23

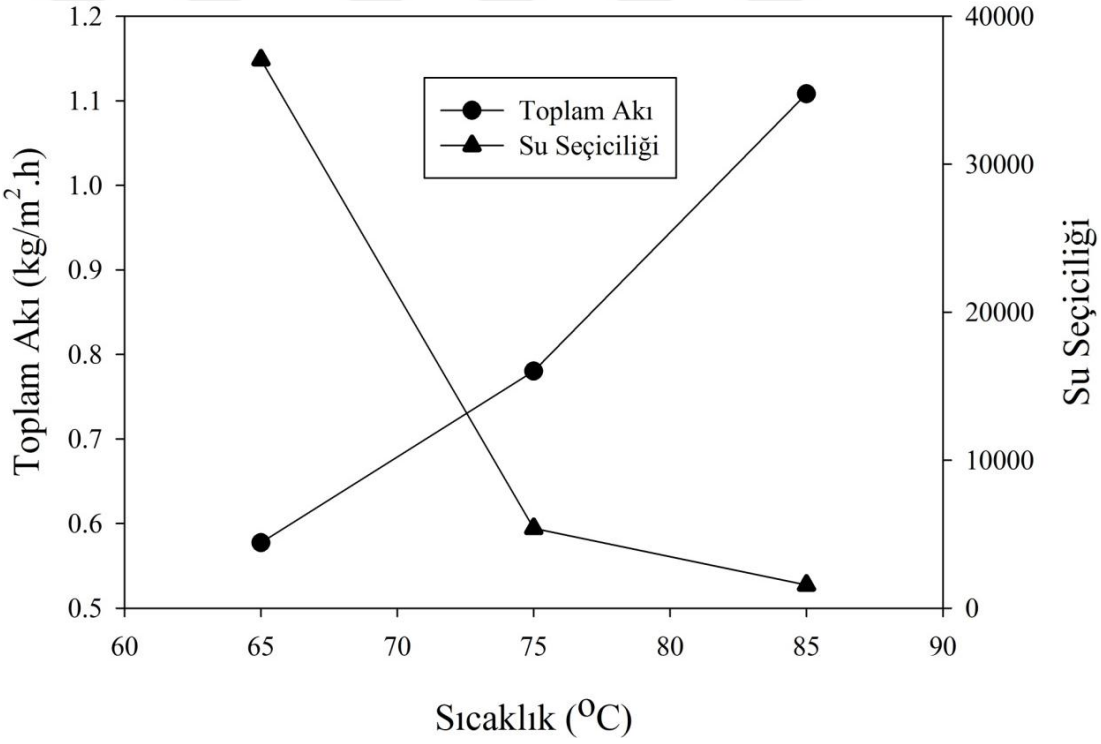
Ürünlerin seçicilikleri de sıcaklığa bağlıdır. Bu durumu 65^{o}C gibi düşük sıcaklıkta kesikli reaktörde yüksek miktarda MAG oluşumu ile açıklayabiliriz. Tablo 5.7'de farklı reaktör tiplerinde elde edilen seçicilik değerleri görülmektedir. Kesikli reaktörde başlangıçta en düşük sıcaklık olan 65^{o}C'de MAG seçiciliğinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça DAG ve TAG seçiciliklerinin arttığı gözlenmiştir. Ancak TAG seçiciliği çalışılan koşullarda kesikli reaktörde oldukça düşük değerde kalmıştır. PVCMR'de ise en düşük sıcaklıkta bile yüksek DAG ve TAG seçiciliği elde edilmiştir. Yüksek sıcaklık DAG ve TAG oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Khayoon ve Hameed, 2011). Ancak bu durumda sıcaklığın yanında pervaporasyon prosesinin etkisi de önemlidir. Esterleşme reaksiyonu sırasında üretilen suyun giderilmesi TAG oluşumunu arttırır (Liao ve diğ., 2009). Kesikli reaktörde sıcaklık artsa da en yüksek MAG seçiciliği elde edilirken, PVCMR'de sıcaklık arttıkça MAG daha fazla DAG ve TAG'a dönüşmüş, böylece MAG'ın seçicilik değeri de oldukça düşmüştür.

Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon kinetiğinin yanında membranın ayırma performansını da etkiler. Membranın ayırma performansını belirleyen akı ve seçicilik parametrelerinin sıcaklıkla değişimi Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen akı ve seçicilik değerleri (%5 katalizör yüklü membran, M=3) (a) 65^{o}C (b) 75^{o}C (c) 85^{o}C

Sıcaklık (^{o}C)	Akı(kg/m^{2}.h)			Seçicilik	
	Toplam	Su	Asetik asit	Su	Asetik asit
65	0,5774	0,5773	0,0001	37059,59	8,1E-05
75	0,7802	0,7789	0,0013	5386,67	0,0017
85	1,1082	1,0773	0,0309	1563,42	0,0406

Geçen akım analiz edildiğinde çalışmada kullanılan membranın hidrofilik yapısı gereği ürünlerden suya oldukça yüksek ilgisi olduğu ve reaksiyon ürünlerinden hiçbirini geçirmediği görülmüştür. Reaktanlardan ise az miktarda asetik asitin difüze olduğu görülmüştür. Elde edilen değerler membranın mükemmel ayırma performansı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 5.95. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (%5 katalizör yüklü membran, M=3)

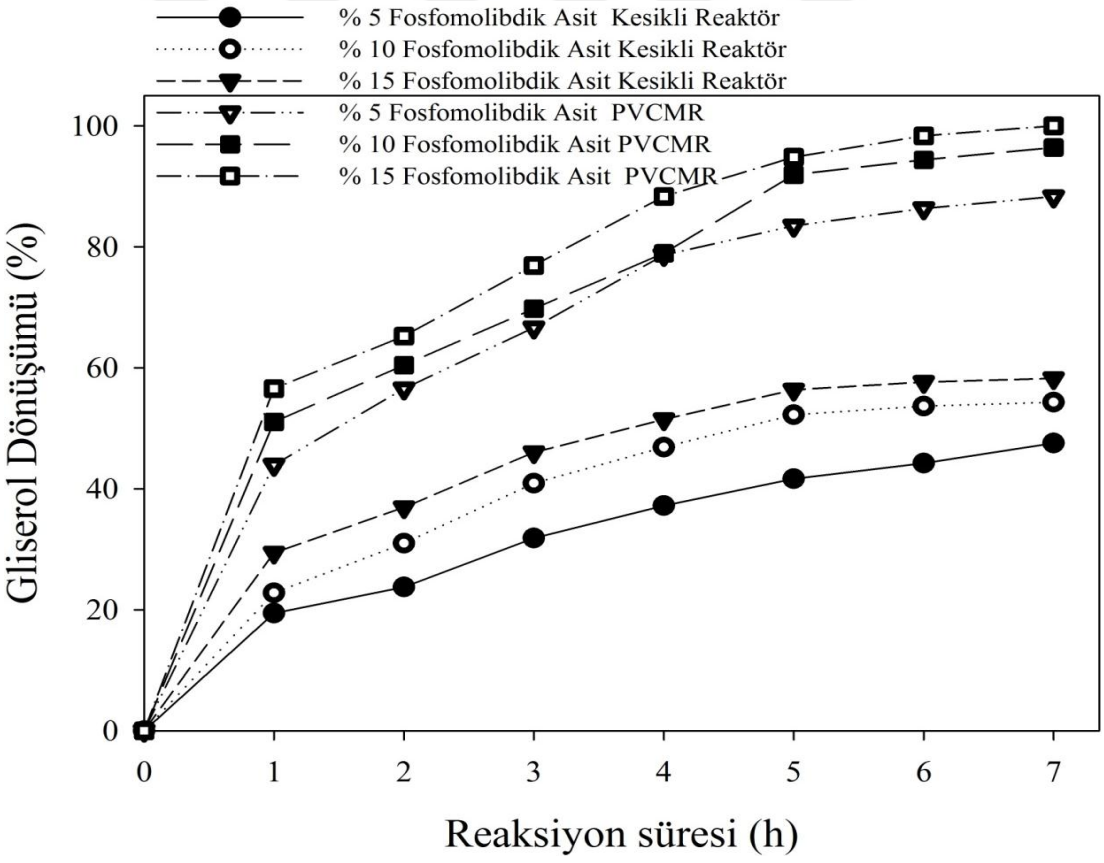
Membranın üst akımındaki bileşenlerin buhar basıncı operasyon sıcaklığı arttıkça artar. Membranın alt akımı ve üst akımı arasındaki buhar basıncı farkından dolayı membran boyunca taşınım için itici güç artar. Sonuç olarak sıcaklık artışı ile yüksek moleküler difüzivite elde edilir, bu yüzden kütle transferi hızlanır ve sıcaklıkla akı değerlerinde artış gözlenir (Jyoti ve diğ., 2017).

Reaksiyon sıcaklığının artması ayırma seçiciliğini azaltırken, toplam geçiş akısını arttırır. Düşük sıcaklıklarda neredeyse yalnızca su molekülleri membrandan taşınırken, yüksek sıcaklıklarda plastikleşme etkisi ve polimer zincirlerinin gevşemesinden dolayı asetik asit molekülleri de membrandan difüze olur. Böylece toplam akı artar ve su seçiciliği azalır (Malekpour ve diğ., 2017).

Şekil 5.95'te sıcaklık artışı ile su seçiciliği ve toplam akı değerlerindeki değişim görülmektedir. Sıcaklık artışı ile toplam akı değeri artarken, su seçiciliği değeri azalmıştır.

5.9.3.3. Katalizör miktarının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Farklı oranlarda fosfomolibdik asit katalizörü yüklenmesiyle katalitik membranlar hazırlanmış ve KR ve PVCMR'de 65^{o}C'de, M=3 molar besleme oranında deneyler yapılmıştır. Şekil 5.96'da PVCMR ve KR'de elde edilen gliserol dönüşümlerinin zamanla ve katalizör yükleme miktarı ile değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.96. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (75^{o}C, M=3)

Katalizör miktarı, membran içindeki polimer miktarının ağırlıkça yüzdesi olarak tanımlanmıştır. Katalizör miktarındaki artış reaksiyonu hızlandırır. Çünkü reaksiyon hızı katalizör miktarı ile doğru orantılıdır (Jyoti ve diğ., 2017). Katalizör miktarının artması ile asidik bölgelerin sayısı artar. Böylece reaktanlar daha fazla aktif bölgelere ulaşabilir (Balaraju ve diğ., 2010). Bu sebeple hem kesikli reaktörde hem PVCMR'de katalizör miktarı arttıkça dönüşüm değeri artmıştır. PVCMR katalitik reaksiyon ve ayırma fonksiyonlarını birleştirir. Hem reaksiyon hızı hem de ayırma hızı reaktörün performansını belirlemede temel rol oynar. Katalizör miktarındaki artış suyun oluşumunu ve giderimini etkiler (Jyoti ve diğ., 2017). Bu yüzden PVCMR'de kesikli reaktöre daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir.

Kesikli reaktörde %5, %10 ve %15 fosfomolibdik asit yükleme oranlarında yedi saatin sonunda sırası ile %47,54, %54,32, %58,25 dönüşüm elde edilirken, PVCMR'de aynı reaksiyon koşulları altında aynı sürede %88,29, %96,42, %100 dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

MAG, DAG ve TAG seçicilikleri de katalizör miktarındaki değişim ile değişir. Tablo 5.9'da katalizör miktarının seçicilik üzerine etkisi verilmiştir.

Tablo 5.9. Katalizör miktarının MAG, DAG ve TAG seçiciliğine etkisi (75^oC, M=3)

Reaktör tipi	Katalizör Miktarı (%)	MAG Seçiciliği	DAG Seçiciliği	TAG Seçiciliği
Kesikli reaktör	5	67,46	32,34	0,2
	10	57,00	42,69	0,31
	15	51,30	48,16	0,54
PVCMR	5	3,92	42,80	53,28
	10	1,11	41,07	57,82
	15	3,92	29,41	69,71

MAG, DAG ve TAG seçicilikleri de katalizör miktarındaki değişim ile değişir. Katalizör miktarı arttıkça, H^+ iyonları konsantrasyonu artar. Bu iyonlar karbonil grubunu protonlayarak yüksek miktarda asetik asit molekülünü aktive eder. Böylece asetik asit daha fazla reaktif olur ve DAG ve TAG oluşumunu arttırır (Gonçalves ve diğ., 2012). DAG ve TAG seçiciliği, katalizör miktarının artması ile artan ulaşılabilir aktif bölgelerin sayısı ile lineer olarak artar (Khayoon ve Hameed, 2011). PVCMR'de kesikli reaktöre kıyasla daha yüksek DAG ve TAG seçiciliklerinin elde edilmesinin sebebi ortamdaki suyun sistemden uzaklaştırılmasıdır. Reaksiyon

karışımında bulunan su kesikli reaktörde reaksiyonun ilerlemesini engellerken, PVCMR'de ortamda bulunan suyun membran ile uzaklaştırılması reaksiyonun ileri yönde ilerlemesini sağlar ve DAG ve TAG oluşumu da artar. Literatürde reaksiyon ortamındaki suyu uzaklaştırmak için asetik anhidrit gibi pahalı ve sağlığa zararlı kimyasalın ilavesi ile su tüketilerek yüksek seçicilik elde edilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Liao ve diğ., 2009; Sun ve diğ., 2016). Ancak suyun giderimi için ilave kimyasal kullanılmaması, çevreci bir prosesle suyun uzaklaştırılması ve yüksek TAG seçiciliği eldesi gibi özelliklerinden dolayı PVCMR önemli bir alternatif prosestir.

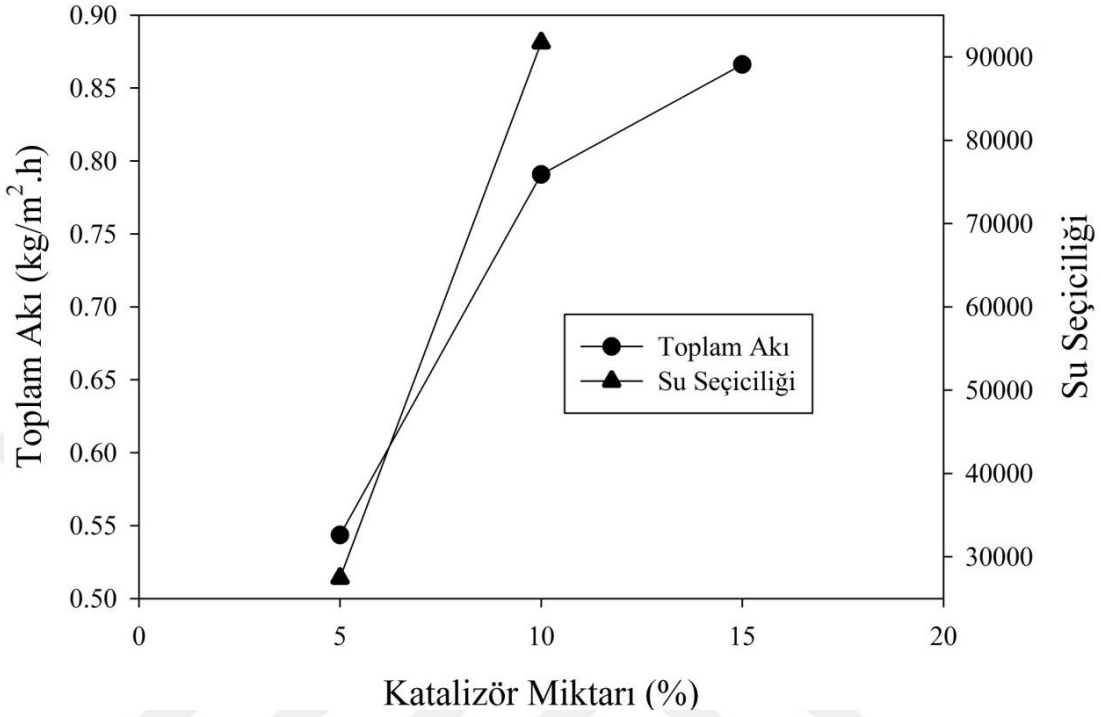
Pervpaorasyonun ayırma performansı akı ve seçicilik parametreleri ile belirlenir. Tablo 5.10'da katalizör miktarındaki değişim ile akı ve seçicilik değerlerindeki değişim verilmiştir.

Tablo 5.10. Farklı katalizör miktarlarında elde edilen akı ve seçicilik değerleri (75^{o}C, M=3) (a) %5 (b) %10 (c) %15

Katalizör Miktarı (%)	Akı (kg/m^2.h)			Seçicilik	
	Toplam	Su	Asetik asit	Su	Asetik asit
5	0,5435	0,5433	0,0001	27465,57	0,00015
10	0,7908	0,7907	7,91E-05	91720,23	0,00010
15	0,8662	0,8662	0	∞	0

Bu durumda ortamdaki su konsantrasyonu artar. Suyun geçiş hızı yüksek katalizör yüklemelerinde reaksiyon karışımındaki su konsantrasyonunun artması ile artar. Reaksiyon karışımındaki su miktarının artması suyun giderimi için itici güç oluşturur, böylece akı artar (Torabi ve Ameri, 2016). Fosfomolibdik asit reaksiyonda katalizör görevi görmesinin yanında membranda seçiciliği arttıran dolgu maddesi ve çapraz bağ ajanı görevi de görmüştür. Literatürde ikili karışımları ayırmak için membrana fosfomolibdik asitin ilave edildiği çalışmalar mevcuttur (Magalad ve diğ., 2010; Mali ve diğ., 2011). Membranın yapısındaki fosfomolibdik asitin varlığı, membran boyunca bileşenlerin taşınım yolunu daha da dolambaçlı hale getirirken, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak membranın şişmesinde azalmaya sebep olur. Fosfomolibdik asitin yapısındaki protonlar, su molekülleri ile olduğu gibi PVA polimerindeki hidroksil grupları ile etkileşime girmesini sağlar. Bunun sonucunda polimer matriksindeki serbest hacim kanalları azalır ve dolayısıyla da şişme derecesi azalır. Sadece su ile hidrojen bağı oluşturur ve suyun geçişine izin verir (Mali ve

diğ., 2011). Bu sebeple katalizör miktarındaki artış kısmi akıda ve su seçiciliğinde artış ile sonuçlanmıştır.

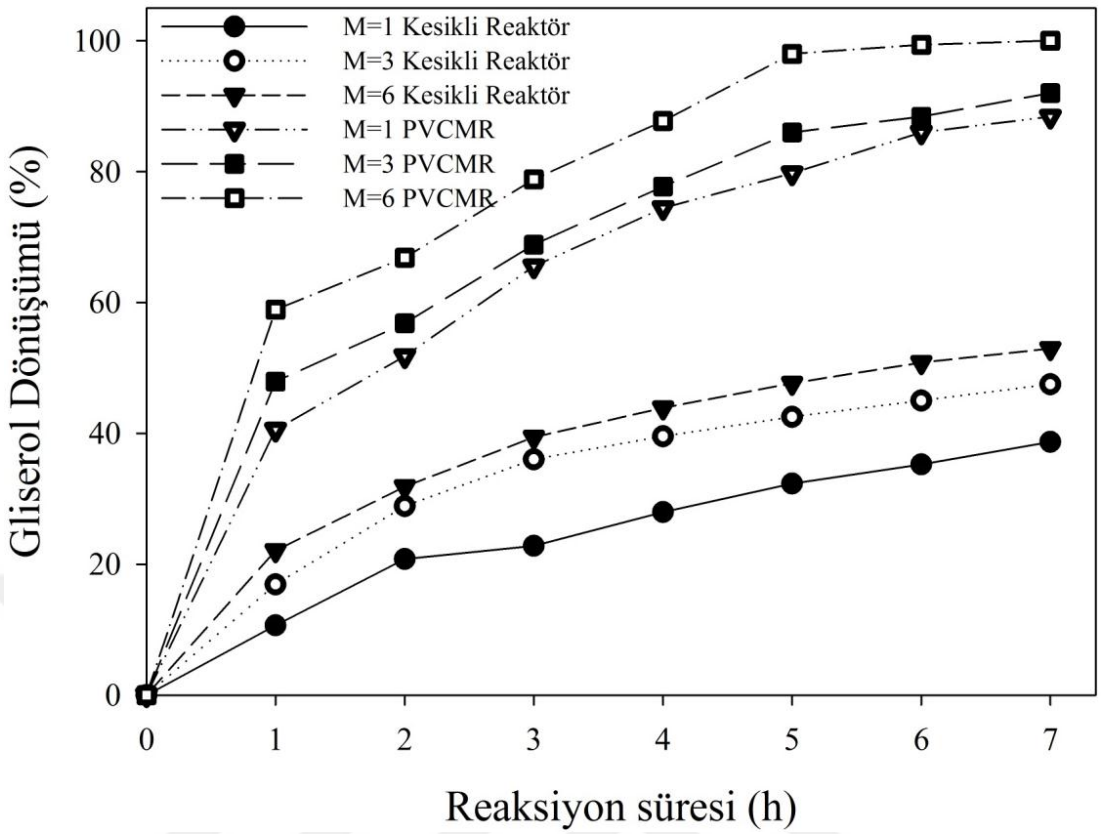


Şekil 5.97. Farklı katalizör miktarlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (75^{o}C, M=3)

Şekil 5.97'de toplam akı ve su seçiciliği değerlerinin farklı katalizör miktarlarındaki değişimi verilmiştir. Diğer reaksiyon parametrelerinden farklı olarak katalizör miktarındaki artış yukarıda belirtilen sebeplerden dolayı hem toplam akıda hem de su seçiciliğinde artış ile sonuçlanmıştır.

5.9.3.4. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Fosfomolibdik asit katalizörü ile hazırlanan PVA katalitik membran ile 65^{o}C'de farklı başlangıç asit /alkol molar oranlarında (M=1, M=3 M=6) pervaporasyon katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.98'de yapılan deneylerde elde edilen gliserol dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.98. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (%5 katalizör yüklü membran, T=75^{o}C)

Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu klasik bir tersinir reaksiyondur. Bu tip reaksiyonlarda fazla reaktan dengeyi değiştirmek için kullanılır (Zhu ve diğ., 2016). Gliserol dönüşümü, fazla asit kullanımı ile artar. Buna karşın bu operasyon, reaksiyon sonrası adım olan ayırma işlemi için maliyeti arttırır ve büyük reaktör hacmi gerektirir (Qing ve diğ., 2016; Sert ve Atalay, 2014). Bu sebeple bu çalışmada molar besleme oranı olarak M=1, M=3 ve M=6 tercih edilmiştir. Reaksiyon karışımındaki asetik asit konsantrasyonundaki artış gliserolün ürünlere dönüşümünü arttırır (Wang ve diğ., 2016). Şekil 5.98'de de görüldüğü gibi hem kesikli reaktörde hem de PVCMR'de dönüşüm zamanla artmaktadır. Bu tersinir reaksiyonlar için beklenen bir sonuçtur. Artan dönüşüm ile birlikte ortamdaki su konsantrasyonu arttığı için PVCMR'den suyun giderimi de artmış, gliserol dönüşümü PVCMR'de daha yüksek elde edilmiştir.

Aynı reaksiyon koşulları altında kesikli reaktörde M=6'da %52,94 gliserol dönüşümü elde edilirken, PVCMR'de %100 gliserol dönüşümü elde edilmiştir.

Ürün dağılımı molar orandan önemli derecede etkilenir. Daha fazla DAG ve TAG artan molar oranı ile üretilir. Tablo 5.11'de artan molar oranı ile MAG, DAG ve TAG seçicililiklerinin kesikli reaktörde ve PVCMR'de değişimi verilmiştir.

Tablo 5.11. Molar besleme oranın MAG, DAG ve TAG seçiciliğine etkisi (%5 katalizör yüklü membran, T=75^{o}C)

Reaktör tipi	Molar Oran	MAG Seçiciliği	DAG Seçiciliği	TAG Seçiciliği
Kesikli reaktör	1	88,60	11,33	0,07
	3	61,46	38,32	0,22
	6	47,09	52,28	0,63
PVCMR	1	1,95	50,50	47,55
	3	0,34	44,81	54,85
	6	0,17	23,42	76,41

Fazla asetik asit kullanımı MAG'ın esterleşme reaksiyonunu sürdürmesine yardımcı olur, DAG ve TAG oluşumunu arttırır. Artan molar oran ardışık reaksiyonlarda reaksiyon dengesinin sağa doğru değişimini kolaylaştırarak ilerletir ve ester üretimini kolaylaştırarak zenginleştirir (Zhu ve diğ., 2013). Diğer olası neden ise reaksiyon karışımının düşük viskozitesidir. Karışımdaki az gliserol ile viskozite azalır ve bu fazlar ve katalizör arasında kütle transferini kolaylaştırır (Zhou ve diğ., 2013). Böylece dönüşüm ile birlikte seçicilik değerleri artar. PVCMR'de ise molar besleme oranının yanında suyun giderimi de çifte etki yapar ve seçicilik değeri istenen ürünler olan DAG ve TAG yönünde artış gösterir.

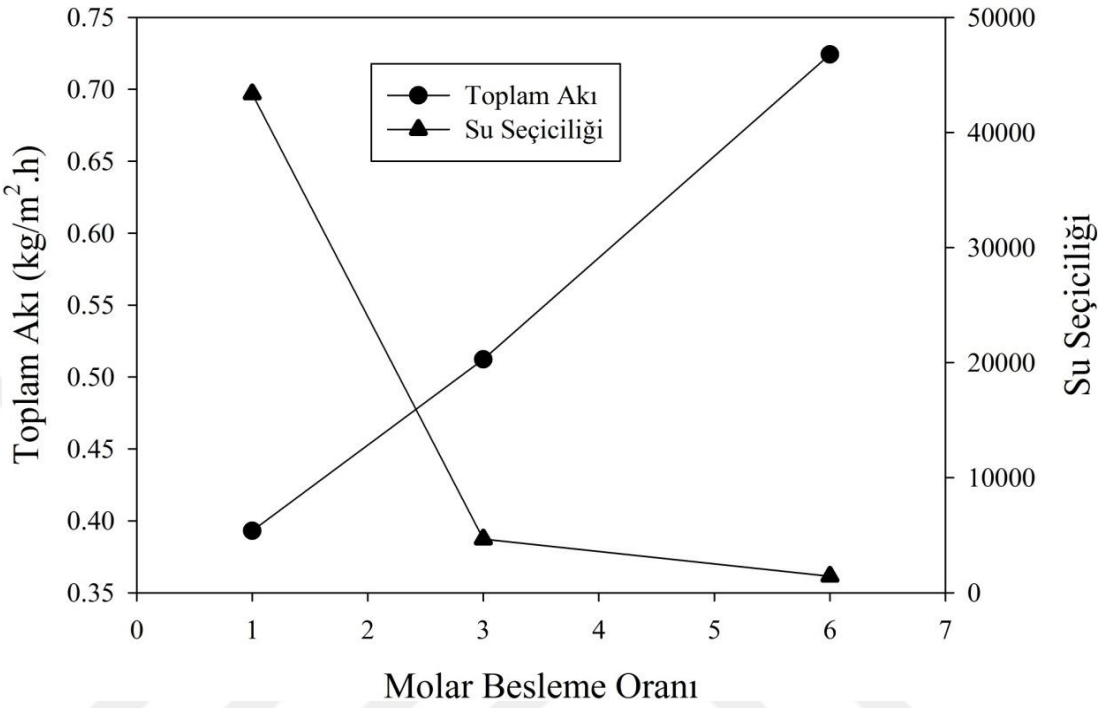
PVCMR prosesindeki akı ve seçicilik değerlerinin değişimi Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.12. Farklı molar besleme oranlarında elde edilen akı ve seçicilik değerleri (%5 katalizör yüklü membran, T=75^{o}C)

	Akı(kg/m^2.h)			Seçicilik	
Molar Oran	Toplam	Su	Asetik asit	Su	Asetik asit
1	0,3931	0,3929	0,0001	43354,21	0,0027
3	0,5123	0,5035	0,0088	4665,13	0,0182
6	0,7243	0,5618	0,1625	1436,68	0,1080

Molar besleme oranı arttıkça dönüşümün artması ile birlikte ortamdaki su konsantrasyonu artar. Reaksiyon ilerledikçe reaksiyon karışımındaki su birikimi membrandan suyun giderimi için itici güce sebep olur. Böylece membran, yüksek su giderim hızına sahip olur, yani akı değeri artar. Membranın üst akımındaki fazla

miktarda su, membranın şişmesine sebep olur. Ayrıca asitin fazla beslenmesi de su ile birlikte asetik asitin de membran boyunca difüze olmasını sağlar ve suyun seçiciliği azalır, asetik asitinki artar.

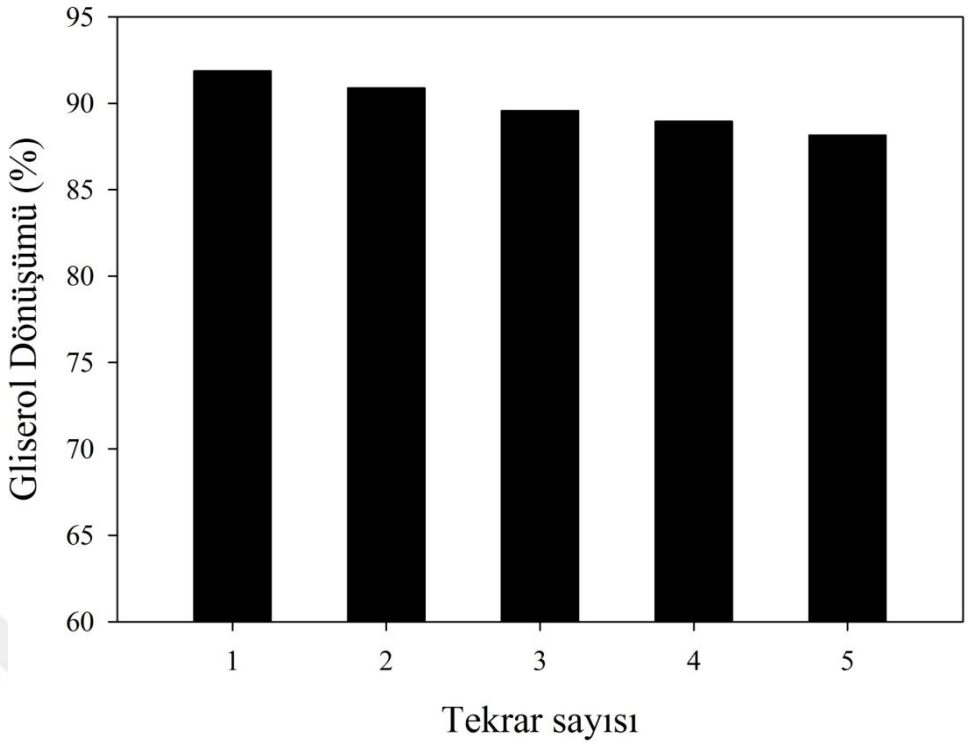


Şekil 5.99. Farklı molar besleme oranlarında toplam akı ve su seçiciliği değerleri (%5 katalizör yüklü membran, T=75^{o}C)

Şekil 5.99'da toplam akı ve su seçiciliğinin molar besleme oranı ile değişimi grafik üzerinde verilmiştir. Görüldüğü gibi molar besleme oranı arttıkça akı değeri artarken, seçicilik değeri azalmıştır.

5.9.3.5. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membranın tekrar kullanılabilirliği

Katalitik membranın tekrar kullanılabilirliği 65^{o}C'de M=3 molar besleme oranında %5 katalizör yüklü katalitik membran ile yedi saat süren deneylerle PVCMR'de test edilmiştir. Katalitik membranın tekrar kullanılabilirlik deneyleri aynı reaksiyon koşulları altında katalitik membran beş kez kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.100. Katalitik membranın katalitik dayanımı ve tekrar kullanılabilirliği (T=65°C, %5 katalizör yüklü membran, M=3)

PMA yüklü katalitik PVA membranın tekrar kullanılabilirliği deneylerinde, membranın katalitik aktivitesini koruduğu görülmüştür. Şekil 5.100'de de görüldüğü gibi ilk kullanımdan sonra %91,87 gliserol dönüşümü elde edilirken, beşinci kullanımdan sonra %88,15 gliserol dönüşümü elde edilmiştir. Membran tekrar kullanım deneyleri sırasında yapısal olarak da bir deformasyona uğramamıştır. Bu durum membranın kararlı katalitik aktiviteye sahip olmasının yanında mekanik dayanımının da güçlü olduğunu göstermektedir.

5.9.3.6. Fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran ile kesikli reaktörde kinetik model çalışması

Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonunun kinetik çalışması kesikli reaktörde ağırlıkça %5 fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran ile M=3 molar besleme oranında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Molce fazla asetik asitin beslendiği, gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonunda, asetik asitin konsantrasyonunun reaksiyon boyunca sabit kaldığını ve

hızın sadece gliserole bağlı olarak ifade edildiğini kabul edelim. Bu durumda genel reaksiyon hız ifadesi şu şekilde yazılabilir;

$$-r_G = -\frac{dC_G}{dt} = k_1 C_G^x C_A^y \tag{5.32}$$

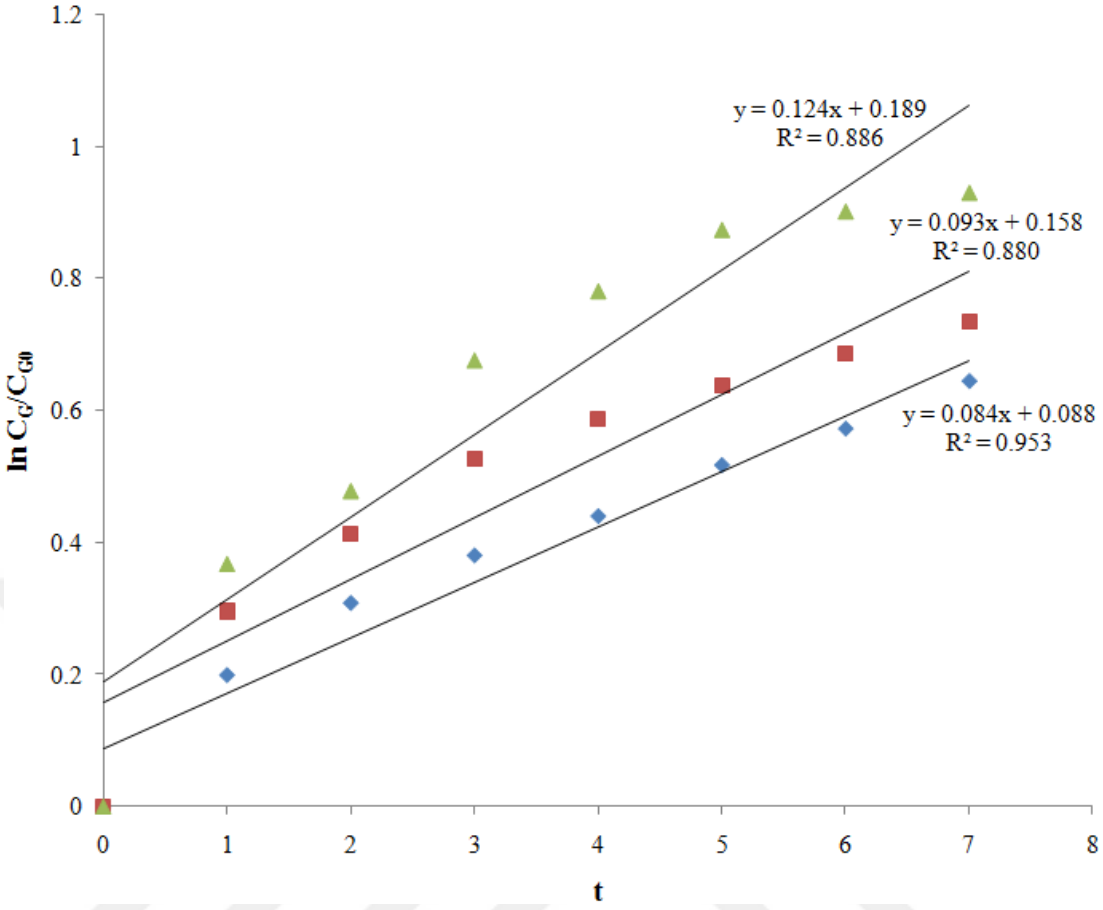
İlk olarak reaksiyonun yalancı birinci dereceden olduğunu kabul edelim. Asetik asit fazla beslendiğinde gliserol sınırlayıcı reaktan olacaktır. Bu yüzden reaksiyon hızı gliserolün konsantrasyonuna bağlı olacaktır. Bu durumda yalancı birinci dereceden reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$-r_G = -\frac{dC_G}{dt} = k_1 C_G \tag{5.33}$$

Eşitlik (5.33)'ün integrali alındığında,

$$\ln\frac{C_G}{C_{G0}} = -k_1 t \tag{5.34}$$

Elde edilen Eşitlik (5.34)'te C_G gliserolün herhangi bir andaki konsantrasyonu, C_{G0} gliserolün başlangıç konsantrasyonudur. $\ln(C_G/C_{G0})$'a karşı t grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi k değerini verecektir (Rane ve diğ, 2016). Şekil 5.101'de 65, 75 ve 85^oC'de yalancı birinci dereceden reaksiyon için elde edilen doğrular görülmektedir. Reaksiyon hız sabiti k her bir doğrunun eğiminden elde edilmiştir.



Şekil 5.101. Yalancı birinci dereceden reaksiyon için farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabitleri

İkinci olarak yalancı ikinci dereceden reaksiyon kabulü yapılmıştır. Bu durumda reaksiyon hız ifadesi şu şekilde yazılır.

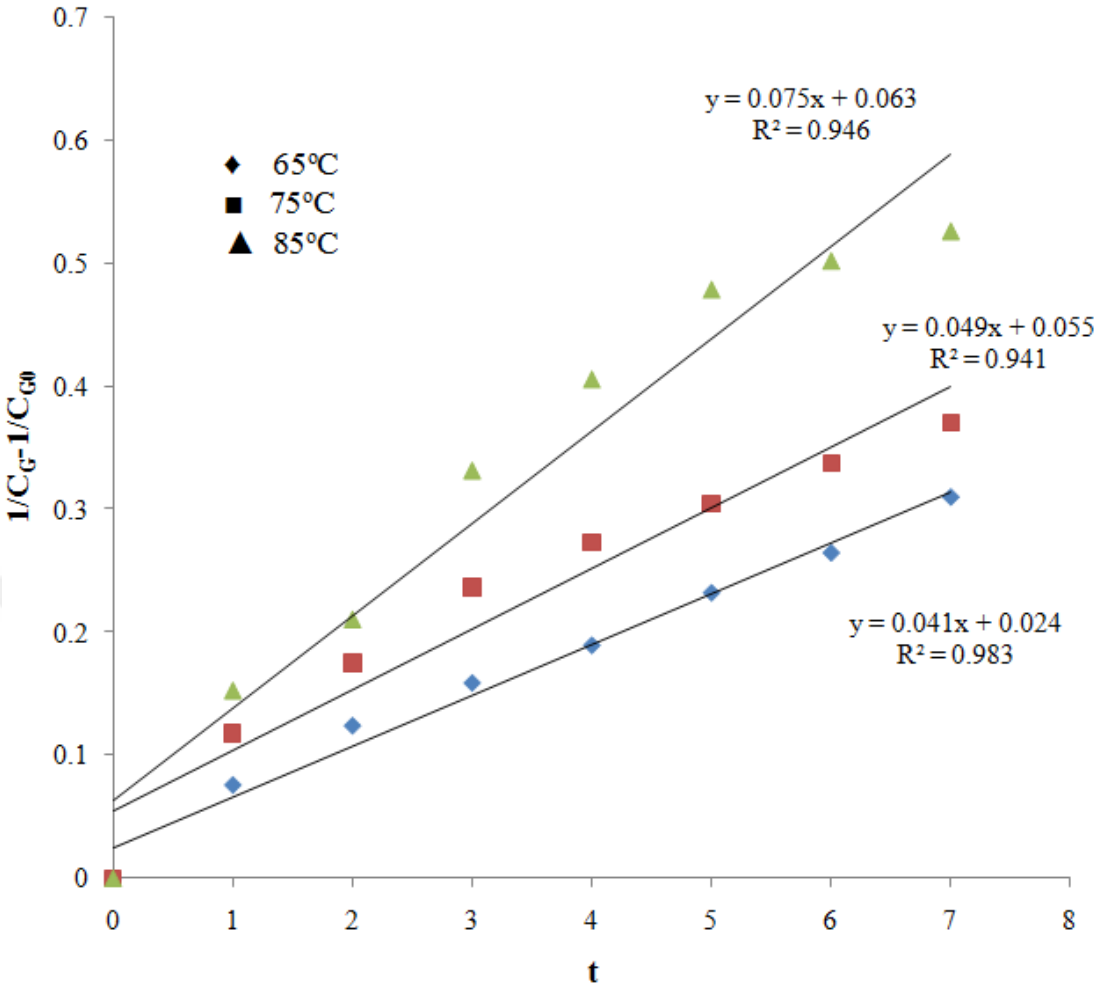
$$-r_G = -\frac{dC_G}{dt} = k_1 C_G^2 \qquad (5.35)$$

Eşitlik (5.35)'in integrali alındığında,

$$\frac{1}{C_G} - \frac{1}{C_{G0}} = -k_1 t \qquad (5.36)$$

elde edilir (Rane ve diğ, 2016).

$1/C_G$-$1/C_{G0}$'a karşı t grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun eğiminden k değeri bulunur. Şekil 5.102'de 65, 75 ve 85^{o}C'de yalancı ikinci dereceden reaksiyon için elde edilen doğrular görülmektedir.



Şekil 5.102. Yalancı ikinci dereceden reaksiyon için farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabitleri

Önerilen iki farklı kinetik modele göre elde edilen k değerleri Tablo 5.13'te gösterilmiştir.

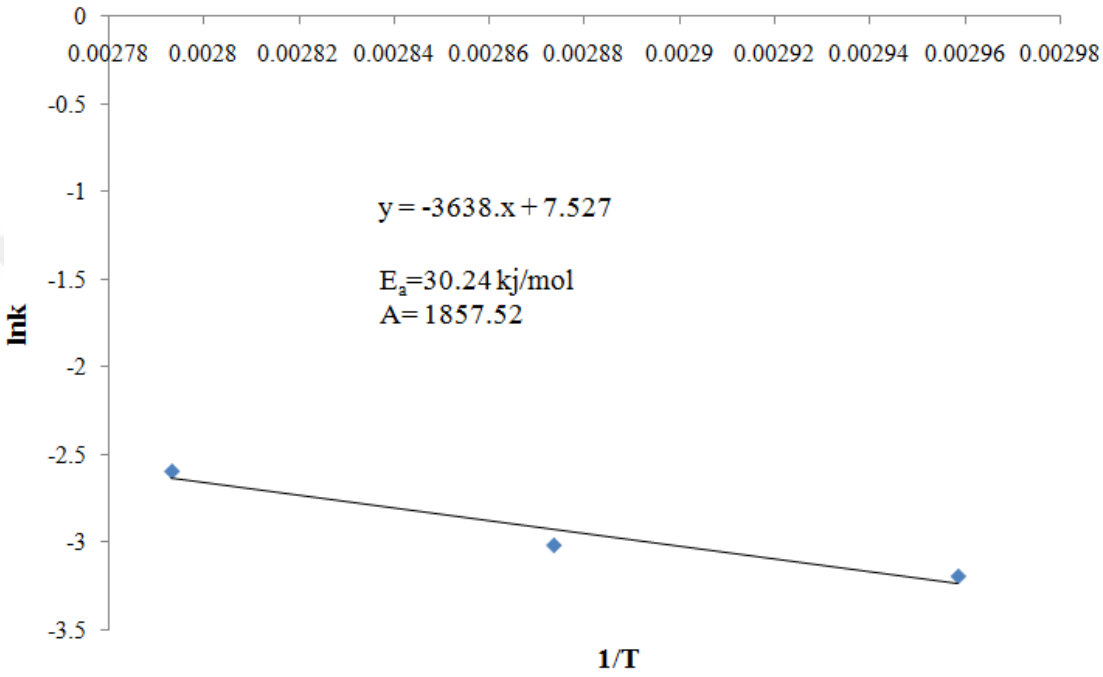
Tablo 5.13. Önerilen iki modelden elde edilen reaksiyon hız sabiti (k) ve R^2 değerleri

Sıcaklık (°C)	Yalancı birinci dereceden reaksiyon (h^{-1})		Yalancı ikinci dereceden reaksiyon ($dm^3mol^{-1}h^{-1}$)	
	k	R^2	k	R^2
65	0,084	0,953	0,041	0,983
75	0,093	0,886	0,049	0,941
85	0,124	0,880	0,075	0,946

Görülmektedir ki yalancı ikinci dereceden reaksiyon kabulünün R^2 değerleri daha yüksektir. Bu durumda sonuçlar daha doğrudur ve fosfomolibdik asit yüklü katalitik

membranla yürütülen reaksiyonda reaksiyon hızının yalancı ikinci dereceden olduğu söylenebilir.

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız denkleminden elde edilen k değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğinden aktivasyon enerjisi ve exponansiyel faktörü (A) değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.103'te 1/T'ye karşı çizilen lnk grafiği görülmektedir.



Şekil 5.103. Aktivasyon enerjisini ve exponansiyel faktörünü belirlemek için Arrhenius grafiği

Eğimden hesaplanan E_a değeri 30,24 kJ/mol, kesme noktasından hesaplanan A değeri 1857,52 $dm^3mol^{-1}h^{-1}$'dir.

5.9.3.7. Literatür ile Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması

Tablo 5.14'te gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu sonucu literatürde elde edilen dönüşüm ve seçicilik değerlerinin, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması verilmiştir. Literatürde bu reaksiyon için PVCMR prosesinin kullanıldığı çalışmaya rastlanmamıştır.

Tablo 5.14. Literatür ile deneysel sonuçların karşılaştırılması

Reaksiyon Koşulları				Katalizör	Dönüşüm	Seçicilik			Kaynak
T	C	M	t		Gliserol	MAG	DAG	TAG	
55	0,25	0,01	24	SO_4^{-2}/ZrO_2	62,1	98,3	1,7	-	Rodrígue ve diğ., 2011.
100	0,1	10	8	MoO_3/SiO_2	97	40	38	22	Kotbagi ve diğ., 2015.
120	0,3	6	7	$H_3PW_{12}O_{40}/Si$	99	24	70	5	Ferreira ve diğ., 2009.
60	0,06	3	8	$H_3PW_{12}O_{40}$	62	68	32	0	Silva ve diğ., 2016.
60	0,06	3	8	$H_3SiW_{12}O_{40}$	100	42	53	5	Silva ve diğ., 2016.
60	0,06	3	8	$FePMo_{12}O_{40}$	57	28	72	0	Silva ve diğ., 2016.
60	0,03	3	8	$H_3PW_{12}O_{40}$	96	66	34	0	Gonçalves ve diğ., 2012.
60	0,03	3	8	PTSA	85	86	8	0	Gonçalves ve diğ., 2012.
105	0,03	8	12	Amberlit 15	95,6	70,3	4,5	0	Rodrígue ve Gaigneaux 2012.
110	0,4	6	3	SBAH-15	100	14	67	19	Khayoon ve Hameed, 2012.
120	0,8	8	3	Aktif karbon	91	38	29	34	Khayyonn ve Hameed, 2011.
110	-	9	5	Amberlit 15	97,1	7,8	47,7	44,5	Zhoou ve diğ., 2013.
85	0,25	3	7	$H_3PMo_{12}O_{40}$ yüklü PVA katalitik membran	60,53	53,30	46,41	0,29	Bu çalışma (KR)
85	0,25	3	7	$H_3PMo_{12}O_{40}$ yüklü PVA katalitik membran	99,72	1,04	25,73	73,23	Bu çalışma (PVCMR)
75	0,25	6	7	$H_3PMo_{12}O_{40}$ yüklü PVA katalitik membran	52,94	47,09	52,28	0,63	Bu çalışma (KR)
75	0,25	6	7	$H_3PMo_{12}O_{40}$ yüklü PVA katalitik membran	100	0,17	23,42	76,41	Bu çalışma (PVCMR)

*T:Sıcaklık (^oC), C:Katalizör miktarı (g), M:Molar besleme oranı (Asit/Alkol), t:süre(h)

Tablo 5.14'e bakıldığında bu çalışmada elde edilen seçicilik değerlerinin benzer koşullarda literatürde yürütülen çalışmalarla kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca bu çalışma, ilave kimyasal kullanılmaması (asetik anhidrit gibi),

ılımlı reaksiyon koşullarında (minimum molar besleme oranı, düşük sıcaklık ve düşük katalizör miktarı) deneysel çalışmaların yürütülmesi gibi avantajlarından dolayı da geleneksel proseslere çevre dostu ve ekonomik bir alternatif olmuştur.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında iki farklı yakıt katkı maddesi olan etil levulinat ve triasetinin çevre dostu ve ekonomik bir proses olan pervaporasyon katalitik membran reaktörde (PVCMR) yakıt biyokatkı maddelerinin sentezinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiş ve başarı ile hedeflenen sonuçlara ulaşılmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde etil levulinat sentezi için dört farklı membran üretilmiştir. Bunlardan üçü farklı katalizörlerle yüklü katalitik kompozit membranlar iken, biri homojen katalizör yüklü fonksiyonel katalitik membrandır.

Etil levulinat sentezinde tungstosilisik asit (TSA), zirkonyum oksit destekli tungstosilisik asit (TSA/ZrO_2) ve sülfatlanmış zirkonyum (SO_4^{-2}/ZrO_2) yüklü katalitik kompozit hidroksietil selüloz (HEC) membranlar ve sülfosüksinik asit yüklü fonksiyonel katalitik kitosan membran hazırlanmıştır. Her bir membranın katalitik aktivitesi hem kesikli reaktörde hem de PVCMR'de test edilmiştir. Sıcaklık, katalizör miktarı ve molar besleme oranı gibi parametrelerin reaksiyon dönüşümüne, akı ve seçicilik üzerine etkisi incelenmiştir.

Katalitik kompozit HEC membranda kullanılan TSA/ZrO_2 ve SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörleri de bu tez çalışması dahilinde laboratuvar ortamında hazırlanmış ve membrana ilave edilerek katalitik membranlar üretilmiştir.

Çalışmada hazırlanan tüm katalitik membranlar FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edilmiştir.

Katalitik kompozit HEC membranlar ile PVCMR'de gerçekleştirilen deneylerde M=3 molar besleme oranında 70^oC'de, 0,8 gr TSA yüklü katalitik membranların kullanıldığı reaksiyon koşullarında en yüksek levulinik asit dönüşümü elde edilmiştir. Elde edilen dönüşüm değerleri TSA yüklü katalitik membran için %98,10, TSA/ZrO_2 yüklü katalitik membran için %83,10 ve SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik membran için %95'tir. Aynı koşullar altında kesikli reaktörde elde edilen dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında PVCMR'nin dönüşümü arttırmada oldukça etkili olduğu

açıkça görülmüştür. PVCMR'de kesikli reaktöre göre ortalama %50 daha fazla dönüşüm değeri elde edilmiştir.

TSA, TSA/ZrO_2 ve SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membranlar küçük parçalar halinde kesilerek kesikli reaktörde katalizör olarak kullanılmıştır. Kesikli reaktörde katalitik membranların katalitik aktivitelerinin dönüşüm değerleri ile belirlenmesinin yanında katalitik membranların asit kapasitesi ve TOF değerleri, kullanılan katalizörlerin asidik bölge konsantrasyonları da hesaplanarak en iyi performansı sergileyen katalitik membran belirlenmiştir. Kesikli reaktörde en iyi performansı SO_4^{-2}/ZrO_2 yüklü katalitik kompozit HEC membran göstermiştir. Bu membran ile kinetik model çalışmaları yapılmış ve kinetik modelin deneysel sonuçlara uyumu gösterilmiştir.

Sülfosüksinik asit yüklü kitosan fonksiyonel katalitik membran ile gerçekleştirilen etil levulinat sentezinde de oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek dönüşüm değeri 70^oC'de, M=3 molar besleme oranında kesikli reaktörde %71,98 olarak elde edilirken, PVCMR'de %93,33 olarak elde edilmiştir. PVCMR'nin dönüşümü arttırmada %21,35 daha etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca uygulanan kinetik model ile elde edilen teorik dönüşüm değerleri ile PVCMR'de elde edilen deneysel dönüşüm değerleri arasında oldukça iyi uyum olduğu görülmüştür.

Literatürde yüksek operasyon koşullarında (M=10 molar besleme oranı, ağırlıkça %10 katalizör miktarı), uzun reaksiyon sürelerinde (t=10 saat gibi) en yüksek levulinik asit dönüşümü sülfatlanmış mezogözenekli zirkonosilikat katalizörlüğünde kesikli reaktörde %79 civarı elde edilirken, bu çalışmada PVCMR'de düşük operasyon koşullarında (M=3 molar besleme oranı, 70^oC sıcaklık, ağırlıkça %0,63 katalizör miktarı (0,8 g)) ve yedi saat reaksiyon sonunda TSA yüklü katalitik membran ile %98,10 olarak elde edilmiştir. PVCMR'de literatürde yapılan kesikli reaktör çalışmalarına göre ılımlı operasyon koşullarında %20 daha fazla dönüşüm değeri elde edilmiştir.

PVCMR'de elde edilen etil levulinatın biyodizele katkı maddesi olarak eklendiğinde elde edilen yeni yakıt karışımının yakıt özellikleri de incelenmiştir. Biyodizel üretimi de bu çalışma içerisinde laboratuvarda kanola yağından sentezlenerek gerçekleştirilmiştir.

Üretilen biyodizelin EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarına uygunluğu açısından biyodizel veriminin %96,5 ve üzerinde olmasına özen gösterilmiştir. PVCMR'de sentezlenen etil levulinat, laboratuvarda sentezlenen biyodizele ilave edilerek yakıt özellikleri test edilmiştir. Etil levulinat ilavesinin biyodizelin donma noktasına olumlu etki ettiği, soğuk akış özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

Tezin son aşamasında ise triasetin sentezi kesikli reaktörde ve PVCMR'de fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran ile gerçekleştirilmiştir. 75^{o}C'de, M=6'da %5 fosfomolibdik asit yüklü katalitik PVA membran ile gerçekleştirilen deneylerde kesikli reaktörde %52,94 gliserol dönüşümü elde edilirken, PVCMR'de %100 dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca bu koşullar altında triasetin seçiciliği kesikli reaktörde %0,63 iken, PVMCR'de %76,41'dir.

Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonunda kesikli reaktörde reaksiyon mertebesini belirlemek için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyon kinetiği yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri ile incelenmiş ve reaksiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Literatürde yüksek operasyon koşullarında (110^{o}C, M=9 molar besleme oranı) en yüksek triasetin seçiciliği kesikli reaktörde %44,5 olarak elde edilirken, bu çalışmada PVCMR'de düşük operasyon koşullarında (75^{o}C, M=6 molar besleme oranı) %76,41 olarak elde edilmiştir. Literatür ile kıyaslandığında PVCMR'de kesikli reaktöre göre %30 daha fazla seçicilik değeri elde edilmiştir.

Literatüre göre çok daha düşük sıcaklıkta, düşük katalizör miktarında ve düşük molar besleme oranında bu değerin elde edilmesi PVCMR'nin triasetin sentezi için başarılı bir proses olduğunu ortaya koymuştur. İlave kimyasal gerektirmeksizin, minimum reaktan oranı ve ortamdaki suyun giderimi ile hem çevre dostu hem de ekonomik bir şekilde triasetin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Literatürde etil levulinatın ve triasetinin saf olarak elde edilmesine yönelik ciddi bir çalışma bulunmamaktadır. Yapılan birkaç çalışmada ise distilasyon ve reaktif distilasyon prosesleri tercih edilmiştir. Ancak bu ayırma prosesleri oldukça yüksek enerji tüketir ve büyük yatırım maliyeti gerektirir. Bu tez çalışmasında pervaporasyon katalitik membran reaktör hibrit sistemi ile etil levulinat ve triasetin

hem yüksek verimle hem de saflığa yakın olarak kısa sürede tek bir adımda elde edilmiştir. Yapılan ulusal ve uluslar arası literatür araştırmalarında verimi arttırmak ve etil levulinatı ve triasetini saf ürün olarak elde etmek için membran reaktör ve pervaporasyon sistemin hibrit olarak kullanıldığı başka bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu nedenle, bu tez çalışmasının oldukça özgün bir değere sahip olduğu ve pervaporasyon katalitik membran reaktör ile yakıt katkı maddesi olarak kullanılan etil levulinat ve triasetinin üretimi konusunda literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Literatürde yapılmış olan bütün reaksiyon çalışmaları ya homojen katalizörlerin varlığında ya da heterojen katalizörlerin varlığında gerçekleştirilmiştir. Homojen katalizörler yüksek verimli katalizörler olarak bilinmesine rağmen toksik ve korozif etkilerinden ve reaksiyon karışımlarından geri kazanımlarının zor olmasından dolayı, çevreci heterojen katalizörlerle yer değiştirmeye başlamışlardır. Literatürdeki katı asit katalizörleri çevreye uygun, korozif olmayan, tekrar kullanılabilen, ayırma ve geri dönüşüm kolaylığı gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle tercih edilmiştir. Bu tez çalışmasında bu katalizörlerin polimerik membranlarla birleştirilmesiyle katalitik membranlar hazırlanmıştır ve yakıt biyokatkılarının sentezinde kullanılmıştır. Literatürde etil levulinat ve triasetinin sentezi için katalitik membranın kullanıldığı çalışmayada rastlanmamıştır.

Özetle bu tez çalışmasında kullanılan PVCMR; reaksiyon ve ayırmanın tek bir adımda birleşmesi, hem dönüşümün arttırılması, hem de amaçlanan ürünün saf olarak elde edilebilmesi açısından yenilikçi bir prosestir. Bu çalışma ile hem ekonomik hem de çevreye duyarlı bir proses geliştirilmiş hem de önemli biyokatkı maddeleri üretilmiştir. Bu bağlamda çalışmanın konuyla ilgilenen araştırmacılara örnek bir çalışma değeri sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abia J. A., Ozer R., Development of polyoxometalate-ionic liquid compounds for processing cellulosic biomass, *BioResources*, 2013, **8**(2), 2924–2933.

Aliabadi M., Aroujalian A., Raisi A., Pervaporative removal of acrylonitrile from aqueous streams through polydimethylsiloxane membrane, *Water Science & Technology*, **63**(12), 2011, 2820–2827.

Alptekin E., Biyodizel İle Dizel Yakıtlarının Harmanlanmasında Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007, 232659.

Afyon M. O., Dehidrojenasyon Reaksiyonunun Yürütüldüğü Membran Reaktör Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008, 233910.

Baker R. W., Membrane separation, Editors: Wilson I. D., Adlard E. D., Cooke M., Poole C. F., *Encyclopedia of Separation Science*, 1st ed., Academic Press, Germany, 205-209, 2000.

Balaraju M., Nikhitha P., Jagadeeswaraiah K., Srilatha K., Prasad P. S. S., Lingaiah N., Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts, *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**(2), 249–253.

Basile A., *Handbook of Membrane Reactors Vol II: Reactor Types and Industrial Applications*, 1st ed., Woodhead Publishing, UK, 2013.

Basile A., Figoli A., Khayet M., *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications*, 1st ed., Woodhead Publishing, UK, 2015.

Basile A., Marcello De Falco M.D., Centi G., Iaquaniello G., *Membrane Reactor Engineering: Applications for a Greener Process Industry*, Wiley, United Kingdom, 2016.

Bhatt N., Patel A., Esterification of 1◦ and 2◦ alcohol using an ecofriendly solid acid catalyst comprising 12-tungstosilicic acid and hydrous zirconia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **238**, 223–228.

Bhatt N., Patel A., Liquid phase cyclohexylation of phenol with cyclohexene using 12-tungstosilicicacid supported onto different supports, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **264**(1–2), 214–219.

Brahmkhatri V., Patel A., 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15 : An efficient , environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **403**(1–2), 161–172.

Caetano C. S., Caiado M., Farinha J., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., Esterification of free fatty acids over chitosan with sulfonic acid groups, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **230**, 567–572.

Caetano C. S., Guerreiro L., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups, *Applied Catalysis A : General*, 2009, **359**, 41–46.

Canakci M., Sanli H., Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2008, **35**, 431–441.

Castanheiro J. E., Ramos A. M., Fonseca I. M., Vital J., Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **311**(1–2), 17–23.

Ceia T. F., Silva A. G., Ribeiro C. S., Pinto J. V., Casimiro M. H., Ramos A. M., Vital J., PVA composite catalytic membranes for hyacinth flavour synthesis in a pervaporation membrane reactor, *Catalysis Today*, 2014, **236,** 98–107.

Chanachai A., Jiraratananon R., Uttapap D., Moon G. Y., Anderson W. A., Huang R. Y. M., Pervaporation with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) blended membranes, *Journal of Membrane Science*, 2000, **166**, 271–280.

Chandane V. S., Rathod A. P., Wasewar K. L., Coupling of in-situ pervaporation for the enhanced esterification of propionic acid with isobutyl alcohol over cenosphere based catalyst. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017, **119**, 16–24.

Chen Y., Zhang X., Dong M., Wu Y., Zheng G., Huang J., Zheng, X., MCM-41 immobilized 12-silicotungstic acid mesoporous materials: Structural and catalytic properties for esterification of levulinic acid and oleic acid, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **61**, 147-155.

Chung Y. H., Peng T. H., Lee H. Y., Chen C. L., Chien I. L., Design and Control of Reactive Distillation System for Esterificationof Levulinic Acid and n‑Butanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(13), 3341–3354.

Delgado P., Sanz M. T., Beltrán S., Alberto L., Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**, 693–700.

Domingues L., Recasens F., Larrayoz M., Studies of a pervaporation reactor: Kinetics and equilibrium shift in benzyl alcohol acetylation, *Chemical Engineering Science*, 1999, **54**(10), 1461-1465.

Dosuna-Rodríguez I., Adriany C., Gaigneaux E. M., Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions, *Catalysis Today*, 2011, **167**(1), 56–63.

Drioli E., Giorno L., *Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations*, 1st ed.,Wiley, Weinheim, 2009.

Drioli E., Giorno L., *Comprehensive Membrane Science and Engineering Volume 1Basic Aspects Of Membrane Science And Engineering*, Elsevier, United Kingdom, 2010(a).

Drioli E., Giorno L., *Comprehensive Membrane Science and Engineering Volume 3 Chemical and Biochemical Transformations in Membrane Systems*, Elsevier, United Kingdom, 2010(b).

Drioli E., Fontananova E., Membrane reactors, Editors: Ullmann F., Hawkins S., Gerhartz W., Russey W.E., Elvers B., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th ed., Wiley, Weinheim, 393–411, 2010.

Dupont P., Lefebvre F., Esterification of propanoic acid by butanol and 2-ethylhexanol catalyzed by heteropolyacids pure or supported on carbon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, **114**, 299-307.

Enumula S. S., Gurram V. R. B., Chada R. R., Burri D. R., Kamaraju S. R. R., Clean synthesis of alkyl levulinates from levulinic acid over one pot synthesized WO3-SBA-16 catalyst, *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 2016, **426**, 30–38.

Ferreira P., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009a, **91**(1-2), 416–422.

Ferreira P., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite, *Catalysis Communications*, 2009b, **10**(5), 481–484.

Ferreira P., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon, *Catalysis Communications*, 2011, **12**(7), 573–576.

Fernandes D. R., Rocha A. S., Mai E. F., Mota J. A., Silva V., Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **425–426**, 199–204.

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.

Fontananova E., Drioli E., Membrane Reactors: Advanced Systems for Intensified Chemical Processes, *Chemie Ingenieur Technik*, 2014, **86**(12), 2039–2050.

Garcia C. M., Teixeira S., Marciniuk L. L., Schuchardt U., Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia, *Bioresource Technology*, 2008, **99**(14), 6608–6613.

Ghoreishi K. B., Yarmo M. A., Nordin N. M., Samsudin M. W., Enhanced catalyst activity of WO3 using polypyrrole as support for acidic esterification of glycerol with acetic acid, *Journal of Chemistry*, 2013, **2013**, 1-10.

Gonçalves V. L. C., Pinto B. P., Silva J. C., Mota C. J. A., Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids, *Catalysis Today*, 2008, **133–135**, 673–677.

Gonçalves C. E., Laier L. O., Cardoso A. L., Da Silva, M. J., Bioadditive synthesis from $H_3PW_{12}O_{40}$-catalyzed glycerol esterification with HOAc under mild reaction conditions, *Fuel Processing Technology*, 2012, **102**, 46–52.

Gorak A., Schoenmakers H., *Distillation: Operation and Applications*, 1st ed., Academic Press, UK, 2014.

Gugliuzza A., Basile A., *Membranes for Clean and Renewable Power Applications*, 1st ed., Woodhead Publishing, UK, 2014.

Huang W., He D., Liu J., Zhu Q., Catalytic condensation of formaldehyde and methyl formate over 12-tungstosilicic compounds, *Applied Catalysis A: General*, 2000, **199**, 93–98.

Jegal J., Lee K., Chitosan Membranes Crosslinked with Sulfosuccinic Acid for the Pervaporation Separation of Water/Alcohol Mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **71**, 671–675.

Jiraratananon R., Chanachai A., Huang R. Y. M., Uttapap D., Pervaporation dehydration of ethanol – water mixtures with chitosan / hydroxyethylcellulose (CS / HEC) composite membranes I . Effect of operating conditions, *Journal of Membrane Science*, 2002, **195**, 143–151.

Joshi H., Moser B. R., Toler J., Smith W. F., Walker T., Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties, *Biomass and Bioenergy*, 2011, **35**(7), 3262–3266.

Jyoti G., Keshav A., Anandkumar J., Esterification of acrylic acid with ethanol using pervaporation membrane reactor, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, **34**(6), 1661–1668.

Julbe A., Farrusseng D., Guizard C., Porous Ceramic Membranes For Catalytic Reactors- Overview And New Ideas, *Journal of Membrane Science*, 2001, **181**(1), 3-20.

Jyoti G., Keshav A., Anandkumar J., Review on Pervaporation :Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction, *Journal of Engineering*, 2015, **2015**, 1-24.

Kaewkannetra P., Chutinate N., Moonamart S., Kamsan T., Chiu T. Y., Separation of ethanol from ethanol – water mixture and fermented sweet sorghum juice using pervaporation membrane reactor, *Desalination*, 2011, **271**(1–3), 88–91.

Kalyani S., Smitha B., Sridhar S., Krishnaiah A., Blend membranes of sodium alginate and hydroxyethylcellulose for pervaporation-based enrichment of t-butyl alcohol, *Carbohydrate Polymers*, 2006, **64**(3), 425–432.

Kansedo J., Lee K. T., Transesterification of palm oil and crude sea mango (Cerbera odollam) oil: The active role of simplified sulfated zirconia catalyst, *Biomass and Bioenergy*, 2012, **40**, 96–104.

Karakus S., Pervaporasyon Esterleşme Hibrit Prosesi ile İzobutil Akrilat Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2014, 371480.

Kashinath S., Manan Z. Hashim H., Alwi S., Design of green diesel from biofuels using computer aided technique, *Computers & Chemical Engineering*, 2012, **41**, 88–92.

Kaya C., Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2006, 255061.

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.

Khayoon M. S., Hameed B. H., Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst, *Bioresource Technology*, 2011, **102**(19), 9229–9235.

Khayoon M. S., Hameed B. H., Synthesis of hybrid SBA-15 functionalized with molybdophosphoric acid as efficient catalyst for glycerol esterification to fuel additives, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **433–434**, 152–161.

Kittur A. A., Jeevankumar B. K., Kariduraganavar M. Y., College S. D. M., Pervaporation separation of water-dioxane mixtures poly (vinyl alcohol)-silicone based hybrid membranes, *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2013, **1**, 148–156.

Knothe G., Designer Biodiesel : Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties, *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 1358–1364.

Knothe G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology*, 2005, **86**(10), 1059–1070.

Koç M., Biyodizel Üretimine Uygun Türkiye'de Yetişen Ve Yetişebilecek Bitkilerin Ve Biyodizel Teknolojilerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 297033.

Kotbagi T. V., Pandhare S. W., Dongare M. K., Umbarkar S. B., In situ Formed Supported Silicomolybdic Heteropolyanions: Efficient Solid Catalyst for Acetylation of Glycerol, *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2015, **2**(5), 1-5.

Kwanchareon P., Luengnaruemitchai A., Solubility of a diesel – biodiesel – ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine, *Fuel*, 2007, **86**, 1053–1061.

Kuwahara Y., Fujitani T., Yamashita H., Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated mesoporous zirconosilicates: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performances, *Catalysis Today*, 2014a, **237**, 18–28.

Kuwahara Y, Kaburagi W, Nemoto K, Fujitani T., Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO_2 solid acid catalyst: Study of the structure–activity relationships, *Applied Catalysis A: General*, 2014b, **476**, 186–196.

Lakshminarayana G., Nogami M., Synthesis and characterization of proton conducting inorganic-organic hybrid nanocomposite membranes based on tetraethoxysilane/trimethylphosphate/3-glycidoxypropyltrimethoxysilane/heteropoly acids, *Electrochimica Acta*, 2009, **54**(20), 4731–4740.

Liao X., Zhu Y., Wang S.H., Li Y., Producing triacetylglycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation, *Fuel Processing Technology*, 2009, **90**(7-8), 988–993.

Liu Q. L., Chen H. F., Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ coupled pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2002, **196**, 171-178.

Liu G., Jiang Z., Cao K., Nair S., Cheng X., Zhao, J., Gomaa H., Wu H., Pan F., Pervaporation performance comparison of hybrid membranes filled with two-dimensional ZIF-L nanosheets and zero-dimensional ZIF-8 nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, 2017, **523**, 185–196.

Ma J., Zhang M., Lu L., Yin X., Chen J., Jiang Z., Intensifying esterification reaction between lactic acid and ethanol by pervaporation dehydration using chitosan-TEOS hybrid membranes, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **155**, 800–809.

Magalad V. T., Gokavi G. S., Raju K. V. S. N., Aminabhavi T. M., Mixed matrix blend membranes of poly(vinyl alcohol)-poly(vinyl pyrrolidone) loaded with phosphomolybdic acid used in pervaporation dehydration of ethanol, *Journal of Membrane Science*, 2010, **354**(1–2), 150–161.

Malekpour A., Mostajeran B., Koohmareh G. A., Pervaporation dehydration of binary and ternary mixtures of acetone, isopropanol and water using polyvinyl alcohol/zeolite membranes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017, **118**, 47–53.

Mali M. G., Magalad V. T., Gokavi G. S., Aminabhavi T. M., Raju K. V. S. N., Pervaporation separation of isopropanol–water mixtures using mixed matrix blend membranes of poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) loaded with phosphomolybdic acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**(2), 711–719.

Melero J. A., Morales G., Iglesias J., Paniagua M., Hernández B., Penedo S., Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured silicas, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **466**, 116–122.

Mufrodi Z., Rochmadi S., Budiman A., Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct, *International Journal of Chemical Kinetics*, 2012, **4**(2), 102-107.

Nandiwale K. Y., Sonar S. K., Niphadkar P. S., Joshi P. N., Deshpande S. S., Patil V. S., Bokade V. V., Catalytic Upgrading of Renewable Levulinic Acid to Ethyl Levulinate Biodiesel Using Dodecatungstophosphoric Acid Supported on Desilicated H-ZSM-5 as Catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **460–461**, 90-98.

Nandiwale K., Niphadkar P., Deshpande S., Bokade V., Esterification of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel catalyzed by highly active and reusable desilicated H-ZSM-5, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, **89**(10)1507–1515.

Nunes S. P., Peinemann K. V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, 2nd ed., Wiley, Germany, 2006.

Olukman M., Oya S., Synthesis of magnetite in poly (vinyl alcohol) matrix and its use in separation of acetone/water mixtures via pervaporation, vapor permeation with and without temperature difference methods, *Vacuum*, 2015, **120**, 107-115.

Parida K. M., Mallick S., Silicotungstic acid supported zirconia : An effective catalyst for esterification reaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **275**, 77–83.

Pasquale G., Vázquez P., Romanelli G., Baronetti G., Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst, *Catalysis Communications*, 2012, **18**, 115–120.

Patil C. R., Niphadkar P. S., Bokade V. V., Joshi P. N., Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate over bimodal micro-mesoporous H/BEA zeolite derivatives. *Catalysis Communications*, 2014, **43**, 188–191.

Peters T. A., Catalytic pervaporation membranes for close integration of reaction and separation, Phd Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2006.

Peters T. A., Tuin J. V. D., Houssin C., Vorstman M. A. G., Benes N. E., Vroon 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**(2–4), 288–295.

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.

Pulyalina A. Y., Polotskaya G. A., Veremeychik K. Y., Goikhman M. Y., Podeshvo I. V., Toikka A. M., Ethanol purification from methanol via pervaporation using polybenzoxazinoneimide membrane, *Fuel Processing Technology*, 2015, **139**, 178–185.

Qing W., Chen J., Shi X., Wu J., Hu J., Zhang W., Conversion enhancement for acetalization using a catalytically active membrane in a pervaporation membrane reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **313**, 1396–1405.

Qing W., Wu J., Chen N., Liu L., Deng Y., Zhang W., A genuine in-situ water removal at a molecular lever by an enhanced esterification-pervaporation coupling in a catalytically active membrane reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **323**, 434-443.

Ramos M. J., Fernández C. M., Casas A., Rodríguez L., Pérez Á., Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, *Bioresource Technology*, 2009, **100**, 261–268.

Rane S. A., Pudi S. M., Biswas P., Esterification of Glycerol with Acetic Acid over Highly Active and Stable Alumina-based Catalysts: A Reaction Kinetics Study, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2016, **30**(1), 33–45.

Reşitoğlu İ. A., Dizel Motorlarda Kirletici Emisyonların Kontrol Edilmesine Yönelik Fe_2O_3 Esaslı Katalizörlerin Kullanıldığı DOC ve SCR Sistemlerinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2016, 418937.

Rodrígue I. D., Adriany C., Gaigneaux E. M., Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions, *Catalysis Today*, 2011, **167**(1), 56–63.

Rodrígue I. D., Gaigneaux E. M., Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins, *Catalysis Today*, 2012, **195**(1), 14–21.

Salt Y., Dinçer S., An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2006, **4**, 1-23.

Sanz M. T., Gmehling J., Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation. Part II. Study of a pervaporation reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2006, **123**, 9–14.

Sert E., Atalay F. S., n-Butyl acrylate production by esterification of acrylic acid with n-butanol combined with pervaporation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2014, **81**, 41-47.

Shameli A., Ameri E., Synthesis of cross-linked PVA membranes embedded with multi-wall carbon nanotubes and their application to esterification of acetic acid with methanol, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **309**, 381–396.

Shi W., He B., Li J. Esterification of acidified oil with methanol by SPES/PES catalytic membrane, *Bioresource Technology*, 2011, **102**(9), 5389–5393.

Silva M. J. D., Liberto N. A., Leles L. C. D. A., Pereira U. A., $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$-catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, **422**, 69-83.

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.

Sridhar S., Ganga D., Smitha B., Ramakrishna M., Dehydration of 2 - Butanol by pervaporation through blend membranes of chitosan and hydroxy ethyl cellulose, *Separation Science and Technology*, 2005, **40**, 2889–2908.

Sun D., Yang P., Sun H., Li B., Preparation and characterization of cross-linked poly (vinyl alcohol)/hyperbranched polyester membrane for the pervaporation dehydration of ethylene glycol solution, *European Polymer Journal*, 2014, **62**, 155-166.

Sun J., Tong X., Yu L., Wan J., An efficient and sustainable production of triacetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions, *Catalysis Today*, 2016, **264**, 115–122.

Torabi B., Ameri E., Methyl acetate production by coupled esterification-reaction process using synthesized cross-linked PVA/silica nanocomposite membranes, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **288**, 461–772.

Trejda M., Stawicka K., Dubinska A., Ziolek M., Development of niobium containing acidic catalysts for glycerol esterification, *Catalysis Today*, 2012, **187**(1), 129–134.

Tsai H. S., Wang Y. Z., Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents, *Polymer Bulletin*, 2008, **60**, 103–113.

Veerapur R. S., 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.

Wang L. K., Chen J. P., Hung Y. T., Shammas N. K., *Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press, New York, 2011.

Wang Z., Lei T., Liu L., Zhu J., He X., Li Z., Performance investigations of a diesel engine using ethyl levulinate-diesel blends, *BioResources*, 2012, **7**, 5972-5982.

Wang Z. Q., Zhang Z., Yu W. J., Li L. D., Zhang M. H., Zhang Z. B., A swelling-changeful catalyst for glycerol acetylation with controlled acid concentration, *Fuel Processing Technology*, 2016, **142**, 228–234.

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.

Witt M. A., Barra G. M. O., Bertolino J. R., Pires A. T. N., Crosslinked chitosan/poly(vinyl alcohol) blends with proton conductivity characteristic, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2010, **21**(9), 1692-1698.

Wu M, Zhang X, Su X, Li X, Zheng X, Guan X, Liu P., 3D graphene aerogel anchored tungstophosphoric acid catalysts: Characterization and catalytic performance for levulinic acid esterification with ethanol, *Catalysis Communications*, 2016, **85**, 66–69.

Xia L. L., Li C. L., Wang Y., In-situ crosslinked PVA / organosilica hybrid membranes for pervaporation separations, *Journal of Membrane Science*, 2016, **498**, 263–275.

Xie Z., Ng D., Hoang M., Duong T., Gray S., Separation of aqueous salt solution by pervaporation through hybrid organic-inorganic membrane: Effect of operating conditions, *Desalination*, 2011, **273**(1), 220–225.

Xu S., Wang, Y., Novel thermally cross-linked polyimide membranes for ethanol dehydration via pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2015, **496**, 142–155.

Yan K, Wu G, Wen J, Chen A., One-step synthesis of mesoporous $H_4SiW_{12}O_{40}$-SiO_2 catalysts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel, *Catalysis Communications*, 2013, **34**, 58–63.

Yüce İ., Alternatif Yakıt Olarak Biyodizelin Türkiye'deki ve Almanya'daki Durumu ile Taşıtlarda Kullanımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 252439.

Zhang F., Development and scale-up of enhanced polymeric membrane reactor systems for organic synthesis, PhD Thesis, Kansas State University, Department of Chemical Engineering, Kansas, 2012.

Zhang H., Ding J., Qiu Y., Zhao Z., Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane, *Bioresource Technology*, 2012, **112**, 28–33.

Zhang W., Na S., Li W., Xing W., Kinetic Modeling of Pervaporation Aided Esterification of Propionic Acid and Ethanol Using T-Type Zeolite Membrane, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(18), 4940–4946.

Zhang W., Qing W., Ren Z., Li W., Chen J., Lipase immobilized catalytically active membrane for synthesis of lauryl stearate in a pervaporation membrane reactor, *Bioresource Technology*, 2014, **172**, 16-21.

Zhang W., Qing W., Chen N., Ren Z., Chen J., Sun W., Enhancement of esterification conversion using novel composite catalytically active pervaporation membranes, *Journal of Membrane Science*, 2014b, **451**, 285–292.

Zhou L., Al-Zaini E., Adesina A. A., Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts, *Fuel*, 2013, **103**, 617–625.

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.

Zhu M., He B., Shi W., Feng Y., Ding J., Li J., Zeng F., Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production, *Fuel*, 2010, **89**(9), 2299–2304.

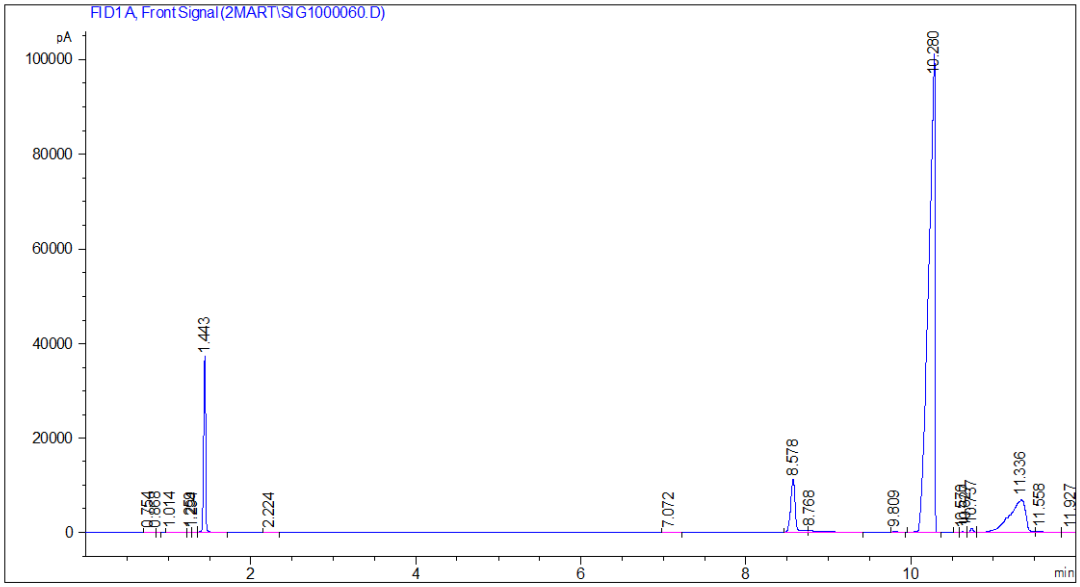
Zhu S., Zhu Y., Gao X., Mo T., Zhu Y., Lia Y., Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids, *Bioresource Technology*, 2013, **130**, 45-51.

Zhu M. H., Feng Z. J., Hua X. M., Hu H. long, Xia S. L., Hu N., Yang Z., Kumakiri I., Chen X. S., Kita, H., Application of a mordenite membrane to the esterification of acetic acid and alcohol using sulfuric acid catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **233**, 171–176.

Zhuang X., Chen X., Su Y., Cao W., Wan Y., Improved performance of PDMS / silicalite-1 pervaporation membranes via designing new silicalite-1 particles, *Journal of Membrane Science*, 2015, **493**, 37–45.

EKLER

Ek-A




```
=====================================================================
                    Normalized Percent Report
=====================================================================

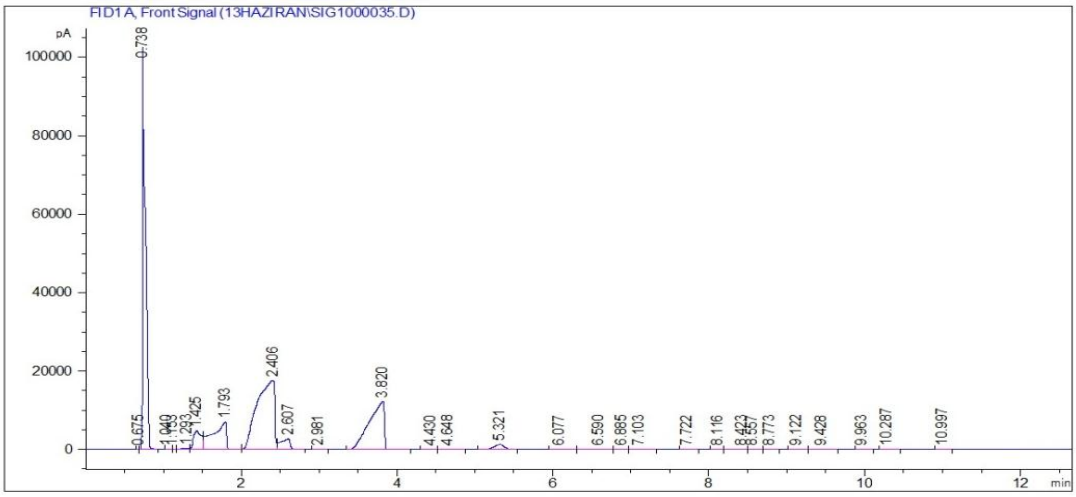
Sorted By             :      Signal
Calib. Data Modified  :      3/4/2016 3:19:32 PM
Multiplier            :      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal 11.823902

RetTime  Type     Area      Amt/Area     Norm    Grp   Name
 [min]           [pA*s]                   %
-------|------|----------|----------|----------|--|------------------
  1.443 VB S    6.27250e4  1.39065e-3  11.823902    levulinik asit
  8.578 VB S    6.1320e4   1.6920e-4   42.088049    etanol
 10.280 BB S    5.34847e5  1.31719e-4  37.222533    etil levulinat
 11.336 VV     9.15514e4  3.45022e-4  16.689418    su
```

Şekil A.1. Levulinik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen örnek kromatogram

Ek-B




```
=====================================================================
                        Normalized Percent
                              Report
=====================================================================

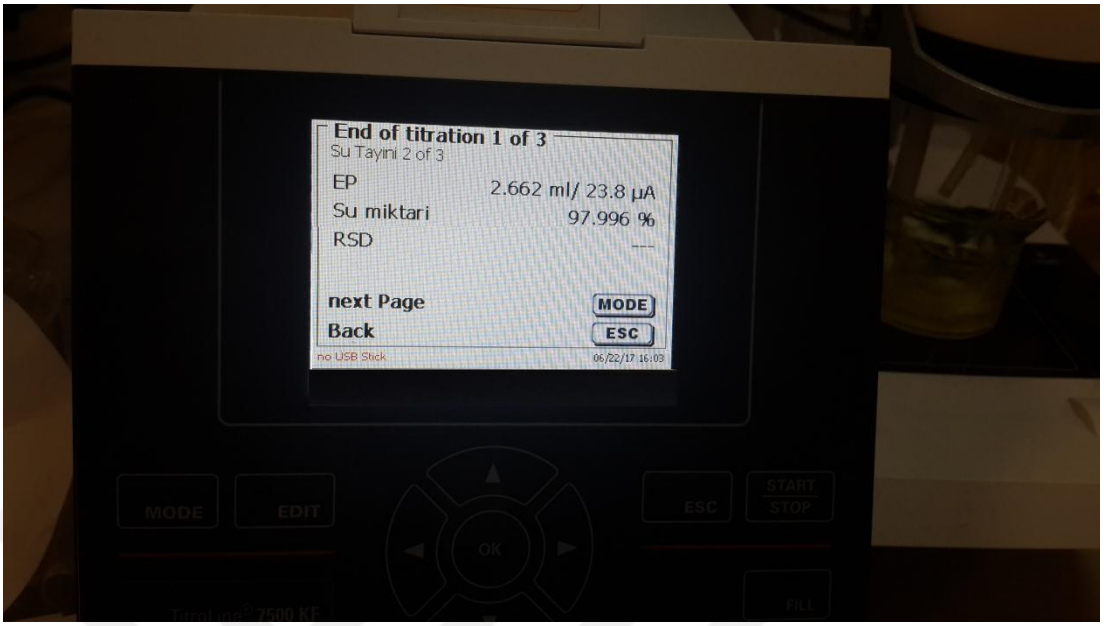
Sorted By             :      Signal
Calib. Data Modified  :      6/14/2017
11:16:14 AM Multiplier:      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime  Type     Area     Amt/Area     Norm    Grp   Name
 [min]          [pA*s]                  %
-------|------|----------|----------|----------|--|------------------
  0.738 VB S   2.67573e5  1.38117e-4  30.254812    asetik asit
  1.425 VV     3.33589e4  3.04822e-4  12.038967    gliserol
  2.406 VV     2.80286e5  3.69416e-5   0.468835    MAG
  3.820 BB     1.60184e5  1.62565e-4  15.060148    DAG
  5.321 BB     1.07023e4  8.82113e-5   53.17725    TAG
```

Şekil B.1. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen örnek kromatogram

Ek-C



Şekil C.1. Karl Fischer'de yapılan bir analiz sonucu örneği

Ek-D

Model çalışmasında kullanılan MATLAB komutları

```
function first_oder_ode

t=0:1:7;

x0=0;

[t, x]=ode45 (@reaksiyon hız ifadesi, t, x0);

function dxdt=reaksiyon hız ifadesi (t, x);

dxdt=((0.344-0.688*x+0.236*x*x));

end

end
```

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Applicability of a TSA/ZrO_2 catalytic membrane for the production of ethyl levulinate as raw material of gamma-valerolactone, *International Journal of Hydrogen Energy*, DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.05.177.

Unlu D., Ilgen O., Durmaz Hilmioglu N., Reactive separation systemf effective upgrade of levulinic acid into ethyl levulinate, *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, **118**, 248-258.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Pervaporation catalytic membrane reactorstudy for the production of ethyl acetate using $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ coated chitosan membrane, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, **99**(1), 122-130.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Dehydration of ethanol-water mixtures by pervaporation using hydroxyethyl cellulose membrane, *Fresenius Environmental Bulletin*, 2016, **25**(9), 3734-3739.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Removal of acetic acid from wastewater by esterification in the membrane reactor, *Membrane Water Treatment*, 2016, **7**(2), 143-154,

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Synthesis of ethyl levulinate as fuel bioadditive by a novel catalytically active pervaporation membrane, *Energy & Fuels*, 2016, **30**(4), 2997–3003.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Fuel bioadditive production by chitosan/sulfosuccinic acid catalytic membrane, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2016, **38**, 3606-3611.

Unlu D., Ilgen O., Durmaz Hilmioglu N., Biodiesel additive ethyl levulinate synthesis by catalytic membrane: SO_4^{-2}/ZrO_2 loaded hydroxyethyl cellulose, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **302**, 260-268.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Production of bioadditive ethyl levulinate in the catalytic membrane reactor, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section B: Chemical Engineering*, 2017, **1**(1), 25-38.

Unlu D., Hacıoglu A., Durmaz Hilmioglu N., Ethyl acetate synthesis by chitosan/ poly(vinylpyrrolidone) blend membrane in pervaporation membrane reactor, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section B: Chemical Engineering*, 2017, **1**(1), 1-12.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Potential fuel bioadditive ethyl levulinate production for the aviation fuel, *International Journal of Sustainable Aviation*, 2016, **2**(4), 338 –347.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Pervaporative dehydration of water/ethanol mixtures using chitosan membranes crosslinked with sulfosuccinic acid, *The 9th Eastern European Young Water Professionals Conference*, Budapest, Hungary, 24-27 May 2017.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Development of functionalized chitosan membrane for adsorptive separation of acetic acid from dilute aqueous solutions, *The 9th Eastern European Young Water Professionals Conference*, Budapest, Hungary, 24-27 May 2017.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Innovative process pervaporation catalytic membrane reactor for fuel bioadditive ethyl levulinate synthesis, *IV. International Multidisciplinary Eurasian Congress*, Rome, Italy, 23-25 August 2017.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Characterization and swelling performance investigation of polyvinyl alcohol-hydroxypropyl methylcellulose blend membrane in alcohol/water solutions, *IV. International Multidisciplinary Eurasian Congress*, Rome, Italy, 23-25 August 2017.

Unlu D., Durmaz Hilmioglu N., Optimization of reaction conditions in the biodiesel synthesis and determination of cold flow properties of biodiesel, *International Conference on Civil and Environmental Engineering*, Cappadocia, Turkey, 8-10 May 2017.

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 yılında "Pervaporasyon katalitik membran reaktörde etil asetat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonunun incelenmesi" isimli yüksek lisans tez çalışmasını tamamlayarak mezun oldu. 2012 yılının bahar döneminde aynı anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 2012 yılı Şubat ayından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.