

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KATALİTİK MEMBRANLA SOLKETAL SENTEZİ**

**GÜLER HASIRCI**

**KOCAELİ 2019**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**


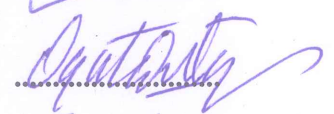

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KATALİTİK MEMBRANLA SOLKETAL SENTEZİ**

**GÜLER HASIRCI**

**Prof. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU**  
Danışman, Kocaeli Üniversitesi  
**Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN**  
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi  
**Doç. Dr. Özlem DOĞAN AYDENİZ**  
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi

**Tezin Savunulduğu Tarih: 27.12.2019**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde kimya endüstrisinde ayırma ve saflaştırma uygulamalarında membran teknolojileri önemli bir yere sahiptir. Hele ki ayırma ve saflaştırmaya ek olarak membranların reaksiyon da katalizlemesi maliyeti düşürüp daha çevreci olmasını sağlamış ve membran teknolojilerinin kimya endüstrisindeki önemini daha da arttırmıştır. Bu çalışmada solketalin katalitik membran ile sentezlenmesi dünyada çok sınırlı sayıda, Türkiye’de ise ilktir. Bu çalışmayı gerçekleştirip tamamlamamda bilgilerimi ve yardımlarını asla esirgemeyen, her türlü çalışma imkanı ve olanaklarını sağlayan, çalışmaya devam etmem için pozitif düşünceleriyle her daim bana umut veren çok saygıdeğer Tez Danışmanı Hocam Prof. Dr. Nilüfer Durmaz Hilmioğlu’na en içten teşekkürlerimi ve minnetarlığımı sunarım.

Çalışmalarım süresince bana her konuda yardım ve desteklerini sunan tecrübeleriyle bana yol gösteren sevgili hocalarım Doç. Dr. Oğuzhan İlgen, Kimya yüksek mühendisi Şenol Yerlikaya, Arş. Gör. Dr. Filiz Uğur Nigiz ve Dr. Öğr. Üyesi Derya Ünlü, doktora öğrencisi Nazlı Yenihan Yüzer ve doktora öğrencisi Necla Altın’a;

Tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne (Proje No: 2019/055);

Bana olan inancını ve güvenini kaybetmeyen, tıkağım yerde bana destekleriyle devam etmemi sağlayan sevgili annem Nazife Hasırcı ve sevgili babam Mensur Hasırcı’ya

Bu çalışmayı gerçekleştirirken verdikleri manevi desteklerinden dolayı sevgili ev arkadaşlarım Yonca Doğan, Zeynep Dinç, Aslı Dinç ve sevgili komşum Dr. Tuba Şahin’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık – 2019

Güler HASIRCI

## İÇİNDEKİLER

|  |      |
|--|------|
| ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....  | i    |
| İÇİNDEKİLER .....  | ii   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | iv   |
| TABLolar DİZİNİ .....  | vi   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....   | vii  |
| ÖZET.....  | viii |
| ABSTRACT.....  | ix   |
| GİRİŞ .....  | 1    |
| 1. GENEL BİLGİLER .....  | 4    |
| 1.1. Membran Reaktörler (MR).....  | 4    |
| 1.2. Katalitik Membran .....   | 7    |
| 1.3. Katalitik Membran Reaktör.....  | 8    |
| 1.4. Pervaporasyon (PV) .....  | 9    |
| 1.5. Pervaporasyon Membran Reaktör .....   | 13   |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....  | 15   |
| 2.1. Gliserol, Asetal ve Ketaller .....  | 15   |
| 2.2. Literatürde Karşılaşılan Solketal Sentezi İle İlgili<br>Çalışmalar.....   | 16   |
| 2.3. Literatürdeki Katalitik Membran Reaktör, Pervaporasyon Membran<br>Reaktör, Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör Çalışmaları..... | 20   |
| 2.4. Çalışılan Konunun Literatüre Katkısı ve Önemi.....  | 21   |
| 2.4.1. Solketal.....   | 21   |
| 2.4.2. PVA (Polyvinil alkol).....  | 22   |
| 2.4.3. Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)<br>(PAMPS).....  | 23   |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM.....  | 25   |
| 3.1. Deneyler İçin Kullanılan Kimyasallar.....   | 25   |
| 3.2. Polimerik Membran Çözeltisinin Hazırlanması .....   | 25   |
| 3.3. Katalitik Membran Hazırlanması .....  | 26   |
| 3.4. Kesikli Reaktör Sistemi.....  | 27   |
| 3.5. Pervaporasyon Membran Reaktör Sistemi .....   | 28   |
| 3.6. Gaz Kromatografisi (GC).....  | 29   |
| 3.7. Solketal Veriminin Hesaplanması .....   | 30   |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....  | 31   |
| 4.1. Membranın Karakterizasyonu .....  | 31   |
| 4.2. Membranların İyon Değişim Kapasitelerinin Belirlenmesi .....  | 32   |
| 4.3. Membranın Etkileşim Parametresinin Belirlenmesi.....  | 32   |
| 4.4. Reaksiyon Verim Sonuçları.....  | 34   |
| 4.4.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi.....   | 34   |
| 4.4.2. Kesikli reaktörde katalizör miktarının solketal verimine<br>etkisi.....   | 35   |
| 4.4.3. Kesikli reaktörde sıcaklığın solketal verimine etkisi.....  | 36   |

|   |    |
|---|----|
| 4.4.4. Başlangıç aseton/gliserol molar oranlarının solketal verimine etkisi.....      | 37 |
| 4.4.5. Katalizör yüzdesinin reaksiyon verimine etkisi.....                            | 38 |
| 4.4.6. Tekrarlanabilirlik deneyleri.....  | 39 |
| 4.4.7. Pervaporasyon membran reaktörde serbest katalitik membranın verime etkisi..... | 40 |
| 4.5. Elde Edilen Verilerin Literatür Verileri İle Karşılaştırılması .....             | 42 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....   | 45 |
| KAYNAKLAR .....   | 47 |
| KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....  | 53 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 54 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Şekil 1.1. | Basit membran reaktör sistemi.....  | 4  |
| Şekil 1.2. | İnert ve katalitik membran reaktör konfigürasyonu.....  | 5  |
| Şekil 1.3. | Membran reaktörlerde kullanılan konfigürasyonlar<br>(a) Katalizör ve membran birbirlerinden ayrı,<br>(b) Katalizör membranın içinde<br>dağılmış halde, (c) Doğal katalitik membran.....   | 5  |
| Şekil 1.4. | (1) Kontaktör membran konfigürasyonu; (2) Ekstraktör<br>membran konfigürasyonu; (3) Distrübitör membran<br>konfigürasyonu.....  | 6  |
| Şekil 1.5. | Reaksiyon katalizleyen katalitik membran .....  | 7  |
| Şekil 1.6. | Katalitik membran reaktör .....   | 9  |
| Şekil 1.7. | Çözünme difüzyon mekanizması .....  | 11 |
| Şekil 1.8. | Basit bir pervaporasyon sistemi .....   | 11 |
| Şekil 1.9. | Pervaporasyon membran reaktör: (1 ve 2) geri yoğuşturucudaki<br>soğuk su giriş-çıkışı, (3) geri yoğuşturucu, (4) karıştırıcı,<br>(5) termometre, (6) numune alma yeri, (7 ve 8) sıcak su<br>giriş-çıkışı,(9) membran, (10) vakum ölçer, (11) vakum<br>pompa, D1, D2, D3:sıvı azot yoğuşturma kapanları..... | 13 |
| Şekil 2.1. | Gliserolün aldehitler / ketonlarla reaksiyon mekanizması.....   | 15 |
| Şekil 2.2. | Asetal ve ketallerin genel gösterimi .....  | 16 |
| Şekil 2.3. | Solketal üretiminde kullanılan katalizör tipleri ve kullanım<br>popülerliği.....  | 17 |
| Şekil 2.4. | Solketalin kimyasal konfigürasyonu .....  | 22 |
| Şekil 2.5. | Poli(vinil alkol) (PVA) kimyasal yapısı.....  | 23 |
| Şekil 2.6. | PAMPS'ın kimyasal yapısı .....  | 24 |
| Şekil 3.1. | Membran hazırlama düzeneği .....  | 25 |
| Şekil 3.2. | PVA/PAMPS katalitik membran .....   | 26 |
| Şekil 3.3. | Kesikli reaktör deney düzeneği .....  | 27 |
| Şekil 3.4. | Kesikli reaktörde kullanılan katalitik membran .....  | 28 |
| Şekil 3.5. | (a) Pervaporasyon ünitesi (b) Reaksiyon hücresi .....   | 28 |
| Şekil 3.6. | Genel pervaporasyon sistemi .....   | 29 |
| Şekil 3.7. | Gaz kromatografisi cihazı (GC).....   | 30 |
| Şekil 4.1. | PVA membranların FT-IR analizleri.....  | 31 |
| Şekil 4.2. | Zamana bağlı % verim değerleri; T=80°C; M:6; Kat:% 0,45 .....   | 34 |
| Şekil 4.3. | Katalizör oranının reaksiyon verimine etkisi;<br>aseton/gliserol oranı M = 6;Katalizör oranı<br>90/10, 80/20, 70/30; T=60°C.....  | 35 |
| Şekil 4.4. | Sıcaklığın solketal verimine etkisi; aseton/gliserol<br>oranı M=6; Kat.:%1,26; 70/30 PVA/PAMPS.....   | 36 |
| Şekil 4.5. | Aseton/gliserol başlangıç molar oranının solketal verimine<br>etkisi; T=60°C; M=1, M=3, M=6, M=9 ; Kat.:%1,26, 70/30<br>PVA/PAMPS.....  | 37 |

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Şekil 4.6. | Katalizör yüzdesinin zamanla verime etkisi; T=60°C; M=6;<br>70/30 PVA/PAMPS .....                     | 38 |
| Şekil 4.7. | Katalizör yüzdesinin verime etkisi T=60°C; M=6;<br>70/30 PVA/PAMPS.....                               | 39 |
| Şekil 4.8. | 90/10, 80/20, 70/30 PVA/ PAMPS membranlarının<br>tekrarlanabilirlikleri; T=60°C; M=6; Kat.:%0,45..... | 39 |
| Şekil 4.9. | Saf PVA'da çapraz bağlılığın PVMR'deki verime etkisi .....  | 41 |



## TABLULAR DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Tablo 4.1. İyon değişim kapasiteleri .....               | 32 |
| Tablo 4.2. Etkileşim parametreleri .....                 | 33 |
| Tablo 4.3. Membranların PAMPS ve SSA yüzdeleri .....     | 36 |
| Tablo 4.4. Bu çalışma'nın literatürle kıyaslanması ..... | 42 |





## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                |  |
|----------------|--|
| $\alpha$       | : Seçicilik                                  |
| J              | : Toplam kütle akısı, (kg/m <sup>2</sup> .h) |
| M <sub>p</sub> | : Geçen akımın kütlesi, (kg)                 |
| Q              | : Bir gram membranın tuttuğu gramdır, (g/g)  |
| $\rho_s$       | : Çözücü yoğunluğu, (g/cm <sup>3</sup> )     |
| $\rho_p$       | : Polimer yoğunluğu, (g/cm <sup>3</sup> )    |
| $\Phi_s$       | : Çözücü hacim fraksiyonu                    |
| $\Phi_p$       | : Polimer hacim fraksiyonu                   |

### Kisaltmalar

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| HCl                            | : Hidroklorik asit                                   |
| HF                             | : Hidrojen florür                                    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | : Sülfürik asit                                      |
| İDK                            | : İyon değişim kapasitesi                            |
| PAMPS                          | : Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) |
| PVA                            | : Polivinil alkol                                    |
| SSA                            | : Sülfosüksinik asit                                 |

## KATALİTİK MEMBRANLA SOLKETAL SENTEZİ

### ÖZET

Membran teknolojilerindeki gelişmeler membranların kimya endüstrisindeki önemini hızla arttırmıştır. Son zamanlarda membranların ayırma ve saflaştırma yanında reaksiyonu da katalizleyebilmesi, oluşan yan ürünlerinden bazılarını reaksiyon ortamından uzaklaştırıp bünyesinde tutması sonucu reaktif dönüşümü artırması katalitik membranlara olan ilgiyi arttırmıştır. Katalitik membranların düşük maliyeti, düşük enerji tüketimi ve çevreci olması ile de bu ilgi daha da artmıştır. Son yıllarda fosil yakıt kullanımına bağlı çevre sorunları nedeniyle yakıtlara katılarak yakıt özelliklerini iyileştiren ve yakıtı daha çevreci hale getiren yakıt katkı maddelerinden biri olan solketal literatürde oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışmada heterojen katalizör olarak katalitik membranla solketal sentezi incelenmiştir. Katalitik membran PVA (polivinil alkol) polimeri, katalizör görevi gören poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) homopolimeri ile çapraz bağlayıcı olarak kullanılan sülfosüksinik (SSA) asitten hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen reaksiyon gliserolün asetilasyonudur. Reaksiyonlar karşılaştırma için PVA/PAMPS katalitik membranı ile kesikli reaktörde ve serbest katalitik membranla pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) gerçekleştirilmiştir. Yapılan reaksiyonlar sonucu en yüksek solketal veriminin elde edildiği optimum reaksiyon koşulları sıcaklık 60°C, başlangıç reaktant aseton/gliserol mol oranı 6, katalizör miktarı gliserole göre ağırlıkça %1,26, zaman 3 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullardaki en yüksek verim değerleri kesikli reaktörde % 95, PVMR'de % 82 olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Gliserolün Asetilasyonu, Katalitik Membran, Pervaporasyon Membran Reaktör.

## **SOLKETAL SYNTHESIS USING CATALYTIC MEMBRANE**

### **ABSTRACT**

Improvements in membrane technologies have rapidly increased the importance of membranes in the chemical industry. Recently, the ability of membranes to catalyze the reaction in addition to separation and purification, increasing the reactive conversion by removing some of the formed by-products from the reaction medium have increased the interest in catalytic membranes. Low cost, low energy consumption and environmental friendliness are the advantages of catalytic membranes. Solketal, which is one of the fuel additives that improves fuel properties and makes fuel more environmentally friendly by addition to fuels due to environmental problems related to fossil fuel use in recent years, has attracted considerable attention in the literature. In this study, solketal synthesis with PVA / PAMPS catalytic membrane as heterogeneous catalyst was investigated. The catalytic membrane was prepared from Polyvinyl alcohol (PVA), poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS), which acts as a catalyst and sulfosuccinic (SSA) acid, which is used as a crosslinker. The reaction is acetylation of glycerol. Reactions for comparison were performed in the batch reactor with the PVA / PAMPS catalytic membrane and in the pervaporation membrane reactor (PVMR) with the free catalytic membrane. Optimum reaction conditions where the highest solketal yield was obtained as a result of the reactions were determined as temperature 60°C, starting reactant acetone / glycerol molar ratio 6, catalyst amount 1.26 % by weight and time 3 hours. The highest yields were 95% in batch reactor and 82% in PVMR.

**Keywords:** Acetylation of Glycerol, Catalytic Membrane, Pervaporation Membrane Reactor.

## GİRİŞ

Kimya endüstrisinde önemli bir yere sahip olan membran sistemleri 1970'li yıllarda sanayide ilk kullanılmaya başlandığından beri ürünlerin saflaştırılması, reaksiyon sonunda katalizörün sistemden ayrılması, reaksiyonun istenilen tarafa kaydırılıp, reaktif dönüşümünün artırılmasında önemli rol oynamıştır. Bu sistemler kimya, biyokimya, çevre, petro-kimya gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Salt ve diğ., 2009). Endüstride yaygın olarak fiziksel ayırma işlemi gerçekleştiren membran prosesleri: Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmoz, elektrodializ, pervaporasyon ve gaz transferidir. Bu fiziksel ayırmanın yanı sıra membranlar, reaksiyon işlemi ile tek bir üniteye birleştirildiğinde daha çevreci ve az maliyetli membran reaktörleri (MR) ortaya çıkarmıştır (Pinos ve diğ., 2017). Kullanılan membranlar polimerik veya seramik, metalik olmaktadır. Membran seçimi, ayırma seçiciliği, membran ömrü, işletme koşullarında mekanik ve kimyasal uyumluluk ve maliyete bağlıdır. Özellikle polimerik membranların diğerlerine göre düşük maliyet ve imalat teknolojisinin daha gelişmiş olması, bu membranların önem kazanmasına neden olmuştur (Abdallah, 2017).

Büyüyen kimya endüstrisinin sonucunda gerçekleştirilen kimyasal işlemlerin artmasına bağlı olarak kullanılan kimyasal çözücü miktarı da artmıştır. Ekonomik ve çevre açısından bu kullanılan çözücülerin çevreci yöntemlerle geri elde edilmesi, saflaştırılması ve yeniden kullanılması için yeni yöntemler geliştirilmektedir. Katalitik membran reaktörde (KMR) reaksiyon ve ayırmanın bir üniteye birleştirilip eş zamanlı gerçekleştirilmesi kimya endüstrisinin üretim maliyetini düşürme ve düşük çevresel etkiye sahip yüksek kaliteli ürün elde etme konusundaki gelişimine büyük katkı sağlamaktadır.

Günümüzde biyodizel endüstrisinde genişlemeye bağlı olarak biyodizel üretiminde yan ürün olarak 1/10 (gliserol/biyodizel) oranında ortaya gliserol çıkmaktadır. 2020 yılına kadar küresel gliserol üretiminin yıllık 41,9 milyar litre olacağı tahmin

edilmektedir. Biyodizel endüstrisinde fazlaca üretilen bu gliserolü katma değeri yüksek ürünlere dönüştürmek için çalışmalar yapılmaktadır. Düşük değerli gliserolün gelecek vadeden kullanımlarından biri de yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesidir. Gliserol düşük yanma değeri, yüksek kaynama noktası ve yüksek polaritesi nedeni ile doğrudan yakıt katkı maddesi olarak kullanılamaz. Fakat, ketalere ve eterlere dönüştürülmesi, oksijenli yakıt katkıları olarak kullanılma potansiyeli olduğunu göstermiştir (Trifoi ve diğ., 2016; Nanda ve diğ., 2014a).

Gliserol asetilasyonu, gliserolün asidik katalizör yardımıyla asetonla reaksiyonu sonucu meydana gelir. Reaksiyon sonunda ürün olarak solketal (2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol), yan ürün olarak su elde edilir. Üretilen solketal yakıt katkı maddesi olarak kullanıldığında: Yakıtın partikül emisyonunu azaltır, soğuk akış özelliklerini iyileştirir, gum oluşumunu engeller, oksidasyon stabilitesini artırır, benzine eklendiğinde oktan sayısını artırır. Bunların yanında solketal polimer endüstrisinde çözücü ve plastikleştirici, ilaç endüstrisinde çözücü ve süspanse edici olarak kullanılabilir (Nanda ve diğ., 2014b; Maksimov ve diğ., 2011).

Bu reaksiyonun denge sabiti oldukça düşüktür ve termodinamik bariyerlerle sınırlıdır. Bu nedenle reaktant dönüşümü ve verimi sisteme verilen reaktant miktarı artırılarak sağlanabilir ya da sistemde reaksiyon sonucu oluşan su sistemden uzaklaştırılarak denge ürünler tarafına kaydırılır ve reaktant dönüşümü artırılabilir (Roldán ve diğ., 2009).

Gliserol asetilasyonunda asidik karakterli homojen ve heterojen katalizörler kullanılır. Asitlik derecesi arttıkça da ürün verimi ve reaktant dönüşümü artmaktadır. Reaksiyonda geleneksel olarak  $H_2SO_4$ , HCl, HF ve p-toluensülfonik asit, vb. gibi homojen katalizörler kullanılır. Fakat bu katalizörler, korozyon etkileri ve sistemden geri kazanılma, maliyet gibi problemlere neden olduğu için literatürde heterojen katalizörlerin geliştirilmesi yaygınlaşmıştır. Heterojen katalizörlerin sistemden geri kazanımı kolaydır ve tekrar tekrar kullanılma avantajına sahiptirler. Literatürde Amberlyst- 15, Amberlyst- 36, Montmorillonite K-10, Zeolit, Silica destekli asitler gibi heterojen katalizör olarak kullanılmıştır (Nanda ve diğ., 2014b).

Bu çalışmanın amacı heterojen katalitik membran kullanarak termodinamik bakımdan sınırlı olan reaksiyonu katalitik membran reaktörde gerçekleştirip,

oluşacak ürünü saf elde etmek, reaksiyon dönüşüm ve verimini arttırmaktır. Kullanılacak membran sisteminde reaksiyon ve ayırma tek bir ünite gerçekleştirileceği için sistemin maliyeti, ek bir ayırma ve saflaştırma ünitesi gerektirmeden azalacaktır. Katalizör geri kazanması ve reaksiyon sonucunda yan ürün olarak su dışında herhangi çevreye zararlı ürün çıkmaması önerilen sistemin çevreci yanını da göstermektedir.

Bu çalışmada hidrofilik özellikte polimerik membran kullanılmıştır. Membran yapımında polimer olarak polivinil alkol (PVA) polimeri seçilmiştir. Polimere katalitik özellik kazandırılmak için PAMPS (Poly(2-acryloamido-2-1-propanesulfonic acid) adı verilen asidik bir homopolimer eklemiştir.

İlk kez bu çalışmada PAMPS yardımıyla katalitik aktif hale gelen membran ile solketal üretilmiştir.

Bu çalışma kapsamında gliserol ve asetonun reaksiyonu ile solketal verimi incelenmiştir. Solketal sentezi için yapılan reaksiyon, kesikli membran reaktörde katalitik membran kullanılarak yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalara dayanarak, reaksiyon kinetiğini etkileyen deney koşullarının (sıcaklık, başlangıç mol oranı, PAMPS oranı) ürün verimine etkileri incelenmiştir.

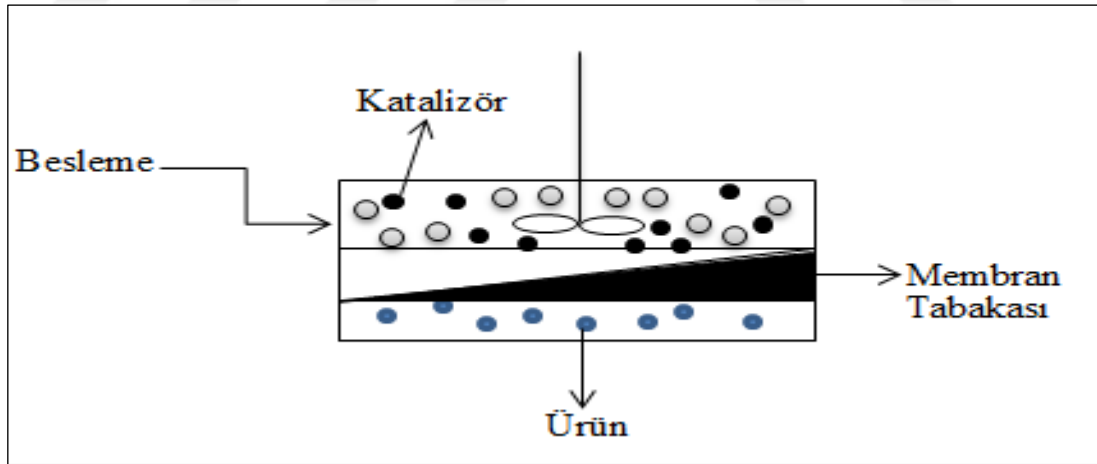
Tezin bu bölümünde konuyla ilgili bir giriş yapılmış ve genel bilgiler verilmiştir. Birinci bölümde, membran rektörler (MR), katalitik membran , katalitik membran reaktör (KMR), Pervaporasyon (PV), Pervaporasyon membran reaktör (PVMR) hakkında bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde, literatürdeki katalitik membran reaktör ve pervaporasyon membran reaktör çalışmaları incelenerek sonuçları hakkında bilgi verilmiştir. Gliserol, asetal ve ketallerle ilgili genel bilgiler verilmiştir. Tezin üçüncü bölümünde, tez kapsamında kullanılan malzeme ve yöntemden, yapılan deneysel çalışmalardan bahsedilmiştir. Tezin son bölümünde deneysel çalışmaların sonucu olarak elde edilen bulgulardan bahsedilmiş ve tezin genel sonucuna yer verilmiştir. Bunlara ek olarak ileriki çalışmalar ile ilgili önerilerde bulunulmuştur.

## 1.GENEL BİLGİLER

### 1.1. Membran Reaktörler (MR)

1980'lerin başından beri membran teknolojisi bazı endüstrilerin kimyasal reaksiyonlarda ürünleri kontrol etmek için membranları kullanmayı düşünmesiyle gelişmeye başlamıştır. Bu gelişmeyle membran reaktörler birçok proses için düşünülmüş ve bazıları endüstriyel ölçekte kullanılmıştır (Baker, 2000).

Basitçe membran reaktör: Ayırma ve reaksiyon işlemlerinin tek bir üniteye birleştirildiği reaktördür. Membran reaktörler reaksiyon dengesinin ürünler tarafına kayacak şekilde ürünlerden en az birinin seçici olarak membran boyunca taşınmasını ve ayrılmasını sağlamaktadır. İyi bir distribütör görevi görerek reaktant akışının optimum olmasını sağlar (Pinos ve diğ., 2016). Şekil 1.1'de basit bir membran reaktör sistemi verilmiştir.



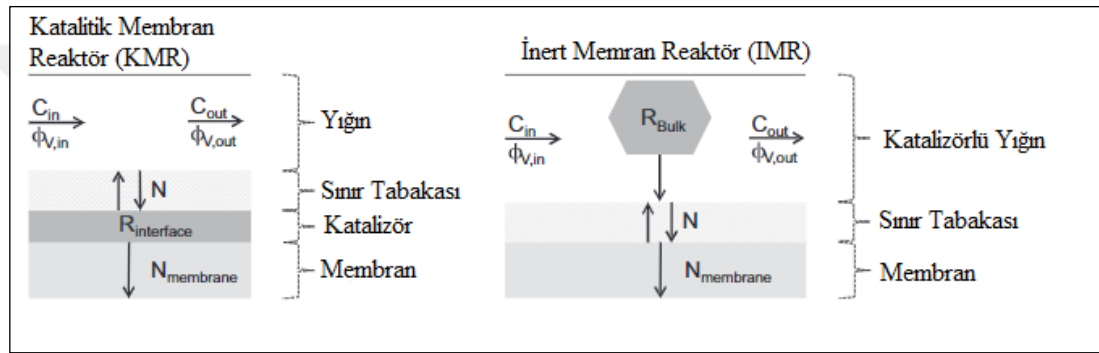
Şekil 1.1. Basit membran reaktör sistemi

Ayrıca membran reaktörde reaksiyon denge sınırlamalarının aşılmasının yanında ayırma ve reaksiyonun bir arada olması daha düşük sermaye maliyeti ve daha iyi bir reaktör performansını da beraberinde getirir (Gallucci ve diğ., 2011). Membran reaktörler membranın katalitik rolünün olup olmamasına bağlı olarak temel iki şekilde gösterilebilirler;

- İnerit membran reaktör
- Katalitik membran reaktör

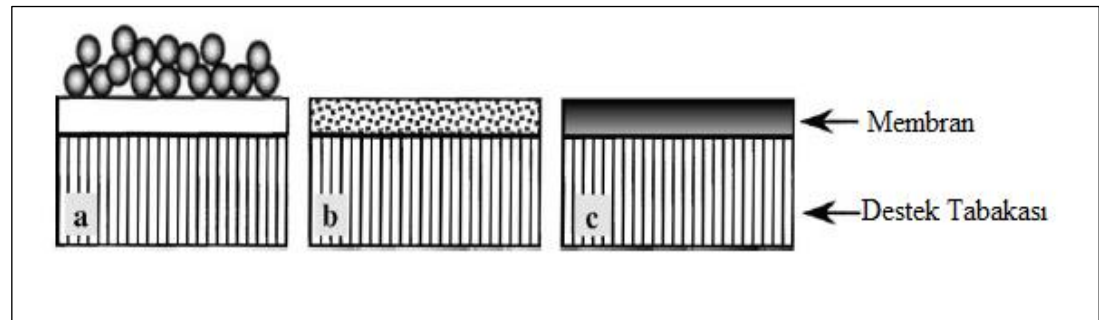
İnerit membran reaktörde membran katalitik olarak aktif değildir. Moleküler ayırma ve reaksiyon birimleri ayrıdır. Reaktantlar reaktörden çıkmadan önce reaksiyon bölgesinden membran yüzeyine taşınırlar. Katalitik membran reaktörlere kıyasla daha az karmaşık yapılı ve daha az maliyetlidir (Mengers ve diğ., 2014).

Katalitik membran reaktörde membran katalitik olarak aktiftir ve katalizör görevi görür. Şekil 1.2’de inerit ve katalitik membran reaktör konfigürasyonları verilmiştir.



Şekil 1.2. İnerit ve katalitik membran reaktör konfigürasyonu. (Mengers ve diğ., 2014).

Membran reaktörlerde membran, katalitik olarak aktif veya inerit olmasına bağlı olarak sistem içinde farklı konfigürasyonlarda bulunabilir. Bu konfigürasyonlar üç temel şekilde gösterilebilir: membranla katalizör ayrı olabilir, katalizör membranın içinde dağılmış olabilir ya da membran doğal katalitik membran olabilir. Şekil 1.3’te membran reaktörlerde kullanılan konfigürasyonlar verilmiştir.



Şekil 1.3. Membran reaktörlerde kullanılan konfigürasyonlar: (a) Katalizör ve membran birbirlerinden ayrı, (b) Katalizör membranın içinde dağılmış halde, (c) Doğal katalitik membran (Julbe ve diğ., 2001)



Membran reaktörlerde membranlar üç farklı işlev görürler: Bunlar;

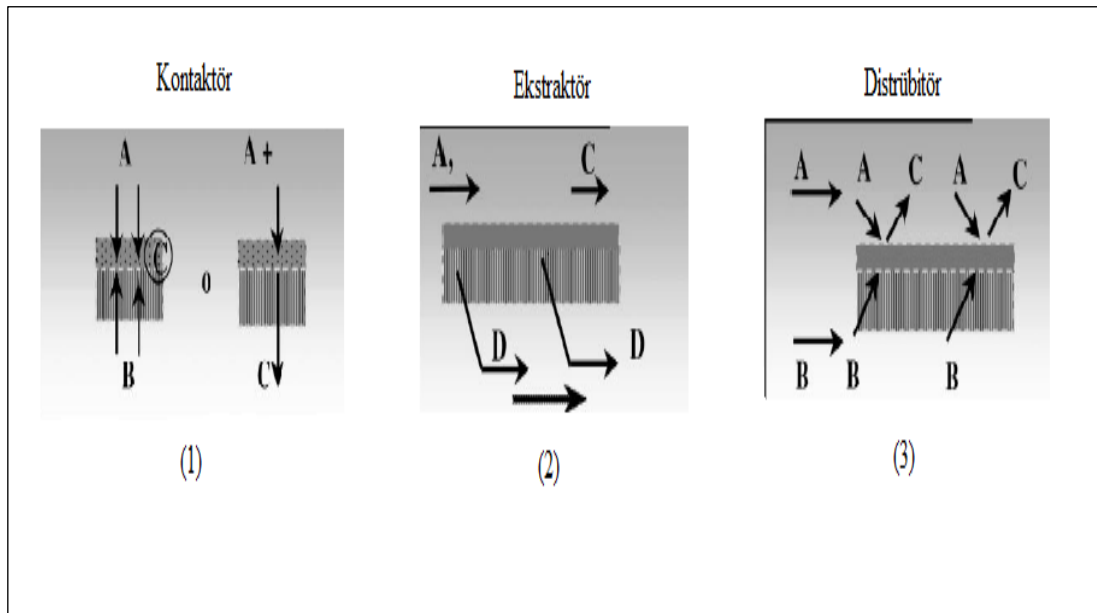
1. Kontraktör Membranlar
2. Ekstraktör Membranlar
3. Distrübitör Membranlar

Şekil 1.4'te üç farklı işleve sahip membranlar göstermiştir.

Şekil 1.4. (1) de Kontaktör tipi membran konfigürasyonunda membran seçici geçirgen değildir. Burada membran katalizör ve reaktifler arasında teması yoğunlaştırır ve reaksiyon cephelerini ayıran bir bariyer görevi görür (Dragomirova ve Wohlrab, 2015).

Şekil 1.4. (2) de Ekstraktör tipi membran konfigürasyonunda membranın rolü, reaktif ürünü reaktörden seçici bir şekilde çıkarmaktır. Burada membranın seçici geçirgen olduğu görülür (Van Dyk ve diğ., 2003).

Şekil 1.4. (3) de Distrübütör tipi membran konfigürasyonunda membran, katalizör hacminde bir reaktantı eşit olarak yaymak için kullanılan bir difüzyon bariyeri görevi görür. Membran reaktiflerin reaksiyon bölgesine girişini kontrol eder ve reaksiyon bölgesinde reaktifleri yayma görevini üstlenir (Miachon ve Dalmon, 2004).



Şekil 1.4. (1) Kontaktör membran konfigürasyonu; (2) Ekstraktör membran konfigürasyonu; (3) Distrübütör membran konfigürasyonu (Julbe A. ve diğ., 2001)

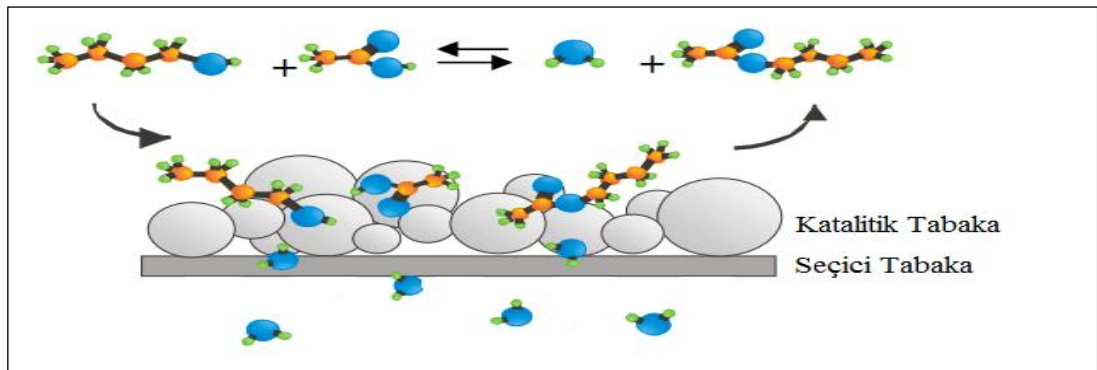
## 1.2. Katalitik Membran

Katalitik membran, reaksiyon ve ayırmanın eş zamanlı tek bir ünite de gerçekleştiği membran türüdür. Aynı zamanda endüstrideki katalizör problemlerine karşı önemli bir alternatiftir. Reaksiyon denge sınırlarının aşılması, reaksiyon dönüşümünün artırılması, ayırma maliyetlerinin azaltılması gibi birçok avantaja sahiptir. Membranların katalitik davranışı, tepkenlerin difüzyonuna ve katalizörün membran içinde dağılmasına bağlıdır. Katalitik membranlar yeşil katalizör olarak kullanılır. Reaksiyon karışımından kolayca ayrılır ve tekrar kullanılabilir.

Katalitik membranlar, mekanik ve kimyasal dayanıklılığına, ayırma seçiciliğine bağlı olarak organik (polimerik) ve inorganik (seramik ve metal) olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Polimerik membranlar düşük sıcaklık gerektiren 300 °C'yi aşmayan çalışma koşullarında kullanılır. İnorganik membranlar, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir ayrıca yüksek pH'a ve kimyasal bozulmaya karşı yüksek dirence sahiptir. Fakat inorganik membranların yüksek üretim maliyeti polimerik membranların geliştirilmesine olan yönelimi arttırmıştır (Abdallah, 2017).

Katalitik olarak aktif membranlarda katalizör membran içine gömülebilir, membran üzerine kaplanabilir ya da membranın kendisi katalizör görevi görebilir.

Örneğin asidik homojen katalizörlerin membran yapısı ile birleştirilip heterojen katalizör hale getirilmesi katalizörün daha kolay geri kazanımını sağlar, korozyon etkisini azaltır. Tekrar tekrar kullanılmasına olanak sağlayıp katalizör maliyetine olumlu katkıda bulunur. (Aca-Aca ve diğ., 2018). Şekil 1.5'te esterleşme reaksiyonu gerçekleştiren katalitik membran örneği verilmiştir.



Şekil 1.5. Reaksiyon katalizleyen katalitik membran (Peters, 2006)

### 1.3. Katalitik Membran Reaktör

Son yıllarda membran bilimi ve teknolojisi sürdürülebilir bir endüstri için yenilikçi ürünler ve prosesler geliştirilmesine katkıda bulunmuştur. Membran işlemlerinde temel olarak hedeflenen verimlilik, modülerlik, düşük enerji tüketimi, hammaddelerin verimli kullanımı, atıkların azaltılmasıdır. Membran teknolojileri ürün kalitesi, tesis kompaktlığı, çevresel etki ve enerji kullanımı konusunda endüstriyel uygulamalarda geleneksel operasyonlara kıyasla önemli avantajlara sahiptir.

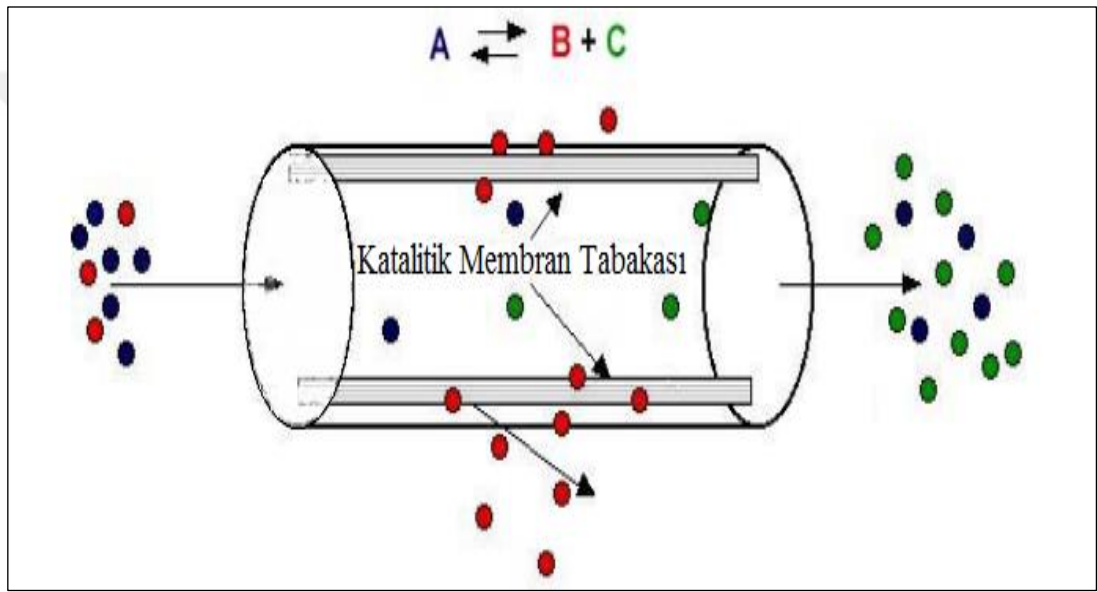
Katalitik reaksiyonlar kimya endüstrisinde birçok işlemde oldukça kullanılmaktadır. Kimyasal üretim işleminin % 90'ı ve tüm endüstriyel işlemlerin % 20'si katalitik adımlar içermektedir. Sürdürülebilir bir endüstri için katalizör alanında önemli gelişmelere ihtiyaç duyulmuştur. Bu ihtiyaçlar: düşük maliyet, yüksek seçicilik, reaksiyon şartlarında yüksek stabilite, toksik olmayan, yeşil özellikli, kolayca geri kazanılıp tekrar kullanılabilen katalizörler elde edebilmektir. Bu amaçla yeniden kullanılabilmesi için katalizörlerin heterojenlenmesi son yıllarda literatürde ilgi çekici hale gelmiştir. Bu işlemde yararlanarak oluşturulan katalitik membran reaktörler geleneksel reaktörlere kıyasla birçok avantaja sahiptirler (Drioli ve diğ., 2008). Bu avantajlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

- Katalitik membran reaktörler daha düşük yatırım maliyetleri içerir. Böylece prosesin ekonomik uygulanabilirliği artar.
- Katalitik membranların seçici olarak ürünleri reaksiyon ortamından uzaklaştırması ile denge dönüşümü ürünlere kayar ve reaktant dönüşümü ve ürün verimi artırılmış olur.
- Uygun bir membranlı KMR'de, tepkenlerin konsantrasyon profilini kontrol etmek mümkündür ve buna bağlı olarak, iyileştirilmiş reaktör performansı elde edilebilir.
- Koklaşma gibi zararlı yan reaksiyonların derecesini azaltır ve çevreye verilen zarar azaltılmış olur (Drioli ve diğ., 2008; Vankelecom , 2002).

Katalitik membran reaktörlerde moleküler ayırma ve kimyasal reaksiyon tek bir ünite de gerçekleştirilir. Membranın katalitik tabakası üzerinde reaksiyon gerçekleştirilir ve reaksiyon ürünleri elde edilir. Reaksiyonun bir sonucu olarak,

oluşan ürün, selektif olarak membrandan çıkarılır. Seçici ürünün reaksiyon karışımından sürekli uzaklaştırılması, reaksiyon dengesini ürün tarafına kaydırır. Böylece reaksiyon dönüşümünde artma sağlanır. Şekil 1.6'da katalitik membran reaktör şekli gösterilmiştir.

Katalitik membran reaktörlerin önemli uygulama alanlarından biri hidrokarbon ve karbon malzemelerin syngas veya hidrojene dönüştürülmesi işlemleridir. Aynı zamanda alkanların olefinlere oksidatif dehidrojenasyonu ve termal oksijen içeren bileşiklerin ayrışması işlemlerinde de kullanılırlar (Dong ve diğ., 2011).



Şekil 1.6. Katalitik membran reaktör (Rezac, 2000)

#### 1.4. Pervaporasyon (PV)

Pervaporasyon sıvı-sıvı karışımların yüksek seçicilikle vakum altında ayrıldığı bir membran prosesidir. Düşük sıcaklıklar ve basınçlar nedeniyle, geleneksel ayırma işlemlerinin verimli bir şekilde yerini alabilen temiz teknolojilerden biri olarak kabul edilir. Bir karışımın sorpsiyon difüzyon mekanizması temelinde bir bölgeden diğerine geçişiyle ayrılmasını sağlayan yarı geçirgen aktif veya pasif bir membranın kullanımına dayanır. İtici güç, konsantrasyon gradyanına karşılık gelen kimyasal potansiyel farkıdır (Cannilla ve diğ., 2018; Jyoti ve diğ., 2015).

“Pervaporasyon” kelimesi 1917 yılında ilk kez KOBAR tarafından albumin-toluen serumundan suyu ayırmaya çalışırken ortaya atılmıştır. Daha sonra birçok

araştırmacı tarafından çalışılmış ve ticarileşip, alkol-su azeotrop karışımlardan suyun ayrılması gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmıştır. Pervaporasyondaki ayırma etkinliği, distilasyonda olduğu gibi bağıl uçuculuk ile sınırlı değildir. Pervaporasyon azeotrop, ısıya duyarlı karışımları ayırma avantanjına sahiptir (Roy ve Ranjan Singha, 2017; Parulekar, 2007; Chandane ve diğ., 2016).

Pervaporasyon işleminin temel uygulama alanları ;

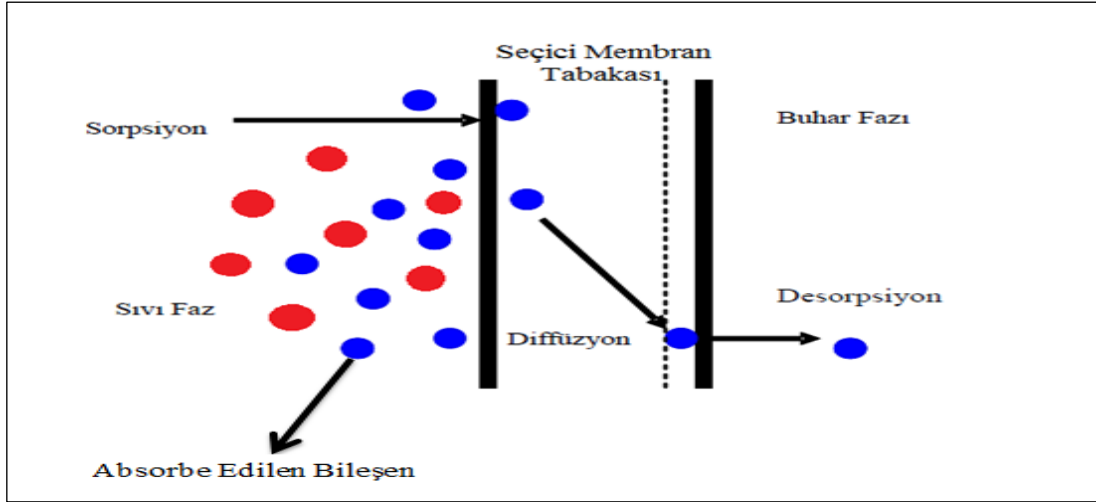
- Suyun, sulu organik karışımlardan ayrılması
- Organik bileşenlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması
- Organik-organik karışımların ayrılması (Cen ve Lichtenthaler, 2007)

Pervaporasyon işleminde membranda taşınma olayı çözünme difüzyon mekanizması ile açıklanır, sıvı besleme membran yüzeyi ile temas edince vakum pompası ile yaratılan itici güç vasıtasıyla seçici geçirgen membran karışımdaki bileşenlerden bir veya daha fazlasının geçişine izin verir. Membran tarafından absorbe edilen bileşen membran boyuca difüzlenir. Daha sonra membranın vakum uygulanan tarafından buhar fazda desorbe olur.

Çözünme difüzyon mekanizması aşağıda verildiği gibi üç aşamadan oluşmaktadır;

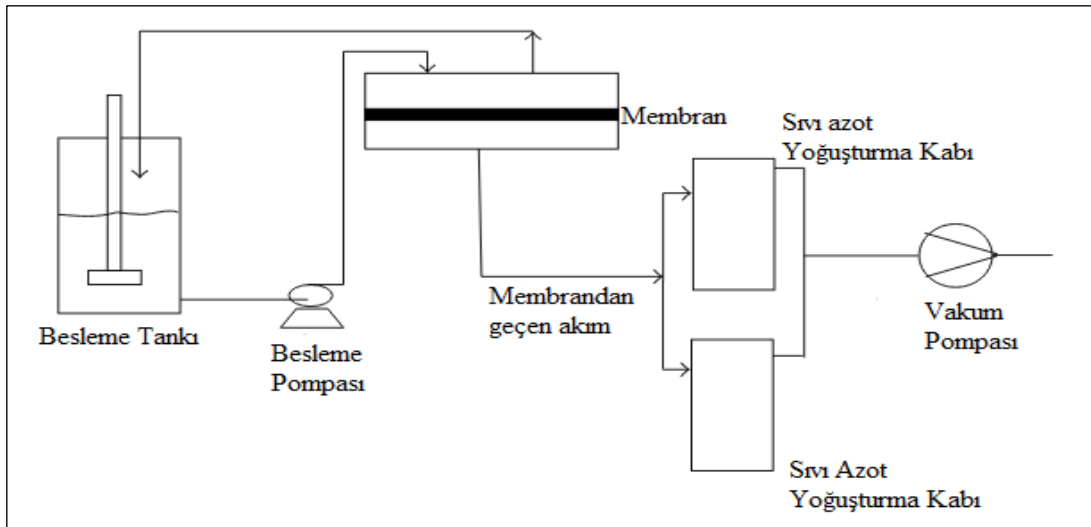
- 1) Sorpsiyon aşaması: Bileşenin sıvı sınır tabakası boyunca membran yüzeyine difüzyonu
- 2) Difüzyon aşaması : Bileşenin membran boyunca taşınması
- 3) Desorpsiyon aşaması: Bileşenin membranın alt kısmından buhar halinde desorbe olması (Jyoti ve diğ., 2015).

şekil 1.7’de verilen çözünme difüzyonu modelinde, membran içindeki basıncın tek tip olduğu ve membran boyunca mevcut konsantrasyon gradyanlarının kimyasal potansiyel gradyanı cinsinden ifade edildiği varsayılmaktadır. Bu mekanizmadan yola çıkarak uygun membran materyeli seçmek, reaktantların çözünme difüzyon özellikleri, katalitik ve ayırma performanlarını etkileyeceği için önemlidir. Özellikle polimerik membranlarda taşıma olayı polimer malzemenin yapısı, çapraz bağların yapısı, çapraz bağ yoğunluğu gibi faktörlere bağlıdır ( Roy ve Ranjan Singha, 2017; Okon ve diğ., 2018).



Şekil 1.7. Çözünme difüzyon mekanizması (Doğan, 2007).

Şekil 1.8’de verilen basit bir pervaporasyon sisteminde sıvı besleme pompa yardımıyla membran ünitesine gönderilir. Sıvı besleme membranla temas edince membranın seçici geçirgen özelliğine bağlı olarak membrandan geçen ve geçemeyen iki akım oluşur. Membrandan geçemeyen bileşenler membranın üstünde kalır. Membrandan geçen bileşenler vakum pompasının yarattığı basınç farkıyla oluşan konsantrasyon gradiyentine bağlı olarak membran boyunca difüze edilir ve membranın vakum uygulanan tarafından buhar halinde çıkar. Sıvı azot kapanları tarafından tutulan ve yoğuşturulan bileşenler sıvı halde elde edilmiş olur. Bu sistem, farklı reaksiyonlar ve proseler için değiştirilebilir veya başka sistemlerle birleştirip hibrit sistemler yapılabilir.



Şekil 1.8. Basit bir pervaporasyon sistemi (Jyoti ve diğ., 2015)

Pervaporasyon etkinliği akı ve seçicik ile belirlenir. Bir pervaporasyondaki akı ve seçicilik, çözünlük ve difüzyon modellerinin kullanılmasıyla çözünlük-difüzyon mekanizmasıyla açıklanabilir. Çözünlük modeli çok bileşenli karışımlarda bileşenlerin serbest enerjisinden, entropisinden, polimerin serbest hacminden, etkileşim entalpisinden, elastik faktörden etkilenir. Difüzyon modeli serbest hacimden ve moleküler modellerden etkilenir (Doong ve diğ., 1995).

Pervaporasyonda akı, membranda birim zamanda birim alandan geçen madde miktarı olarak tanımlanır, membranın geçirgenliğine ve kalınlığına bağlıdır (Feng ve diğ., 1997). Denklem (1.1)'de akının formülü verilmiştir.

$$J = M_p / t \cdot A \quad (1.1)$$

J; toplam kütle akısı ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ),  $M_p$  geçen akımın kütlesi (kg), A membranda kullanılan efektif alanı ( $\text{m}^2$ ) ve t geçen süre (saat) olarak tanımlanır.

Membran seçiciliği membranla temas eden karışımı oluşturan bileşenlerin membrandan geçme oranıdır. Denklem (1.2)'de seçiciliğin formülü verilmiştir (Baker ve diğ., 2010).

$$\alpha = (y_a/x_a) / (y_b/x_b) \quad (1.2)$$

Burada  $\alpha$  seçiciliği, a seçiciliği ölçülecek bileşeni, b ise diğer bileşenlerin tamamını göstermektedir. Burada “ $\alpha$ ” değeri 1 olduğunda membranda ayrılmanın gerçekteşmediği anlamına gelir. “ $\alpha$ ” değeri  $\infty$  olduğunda membranda mükemmel ayrılmanın gerçekteştiği görülür (Feng ve diğ., 1997).

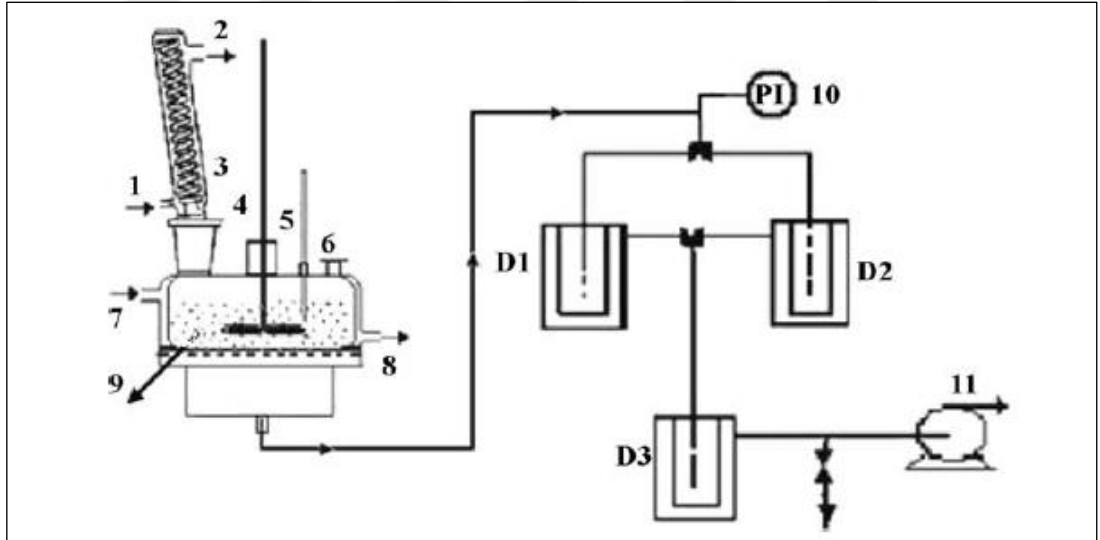
Pervaporasyon destekli sistemlerin genel avantajları:

- Daha düşük işletme maliyeti
- Daha düşük enerji gereksinimi
- Daha kısa işletilme süresi
- Ek arıtma işlemlerine gerek duyulmaması
- Azeotropik karışımların, hidrokarbon karışımlarının ve izomerlerin yüksek bir ayırma verimi ile ayrılması ( Elzanati ve diğ., 2018).

## 1.5. Pervaporasyon Membran Reaktör

Pervaporasyon genellikle hibrit işlem şeklinde başka teknolojilerle birlikte kullanılır. Bunlar arasında uygulama alanı bulan pervaporasyon membran reaktörler (PVMR) ticari uygulamalarda da yerini almıştır. Endüstride etil ve bütül asetat, n-bütül oleat, dietil tartarat, dimetil üre, izopropil ve propil propiyonat, metilisobütülketon üretimleri buna örnek olarak verilebilir. Membran reaktörlerinin bir türü olarak (PVMR), ayırma ve reaksiyonu eş zamanlı olarak tek bir ünite de gerçekleştirir. Bu tip reaktörler denge reaksiyonları sırasında oluşan ürünlerden bir veya daha fazlasını reaksiyon ortamından uzaklaştırarak reaksiyon dönüşümlerinin artmasını sağlar (Assabumrungrat ve diğ., 2002; Hasanoğlu ve diğ., 2009). PVMR ile;

- Reaksiyonla eş zamanlı ürünü ortamdan uzaklaştırarak dönüşüm artırılır.
- İstenmeyen yan reaksiyonlar engellenir.
- Reaksiyon ısısı ayırmada kullanılabilir.
- Düşük sermaye yatırımı, düşük enerji tüketimine sahiptir.



Şekil 1.9. Pervaporasyon membran reaktör: (1 ve 2) geri yoğuşturucudaki soğuk su giriş-çıkışı, (3) geri yoğuşturucu, (4) karıştırıcı, (5) termometre, (6) numune alma yeri, (7 ve 8) sıcak su giriş-çıkışı, (9) membran, (10) vakum ölçer, (11) vakum pompası, D1, D2, D3: sıvı azot yoğuşturma kapanları (Korkmaz ve diğ., 2009).

Şekil 1.9'da ayrıntılı bir şekilde gösterilen pervaporasyon destekli bir membran reaktöründe, reaktör içindeki membran pervaporasyon prensibine göre çalışır. Pervaporasyonda, membran sıvı karışımla temas ettirilir; sıvı membrana nüfuz eder. Membran seçiciliğine bağlı olarak karışımdaki bileşenler membran boyunca taşınır.



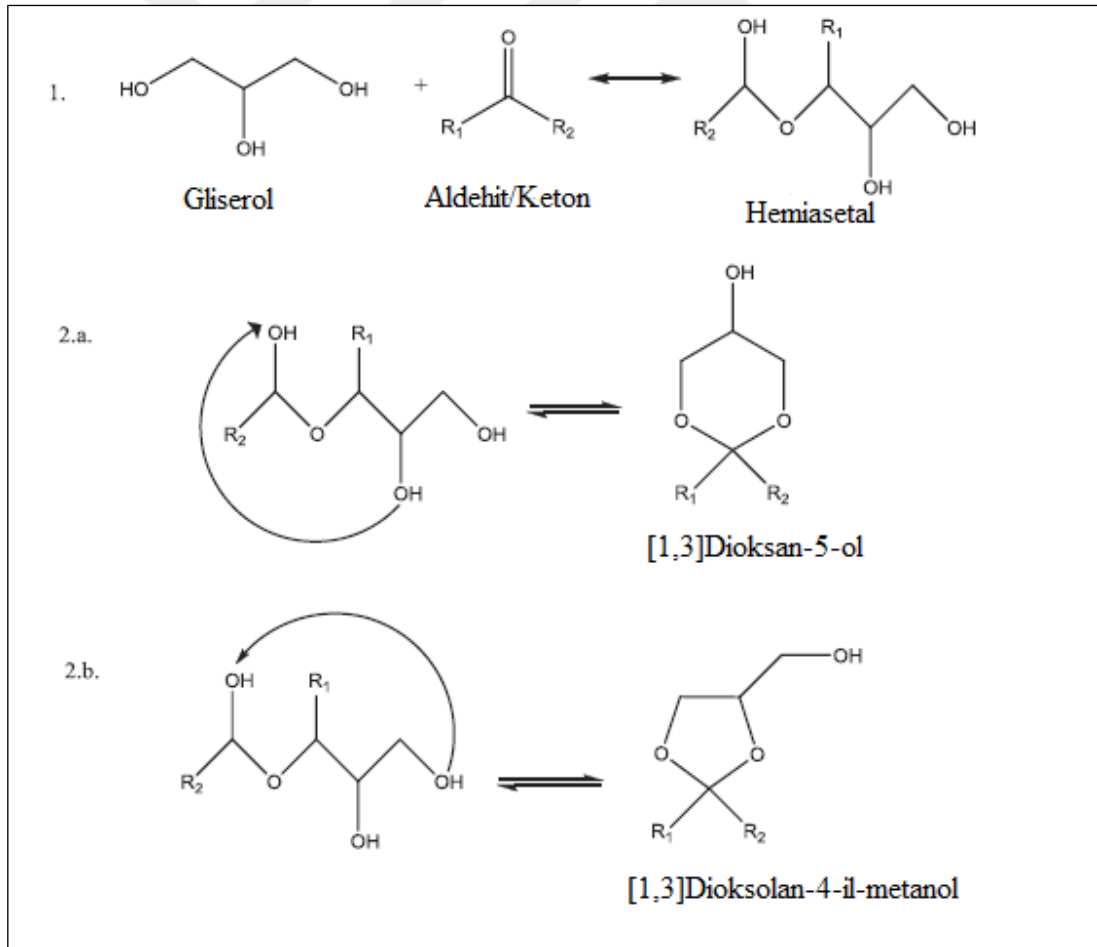
Membrandan geçen bileşenler membranın alt tarafından buhar halinde çıkar. Uygulanan vakumun etkisiyle, buhar halinde elde edilen bileşenler, sıvı azot yoğuşturma kapalarına getirilip yoğuşturulur ve sistemden çıkarılır. Böylece reaksiyonu istenen yöne kaydırarak, termodinamik ve kinetik olarak sınırlı reaksiyonda dönüşüm arttırılmış olur (Korkmaz ve diğ., 2011).



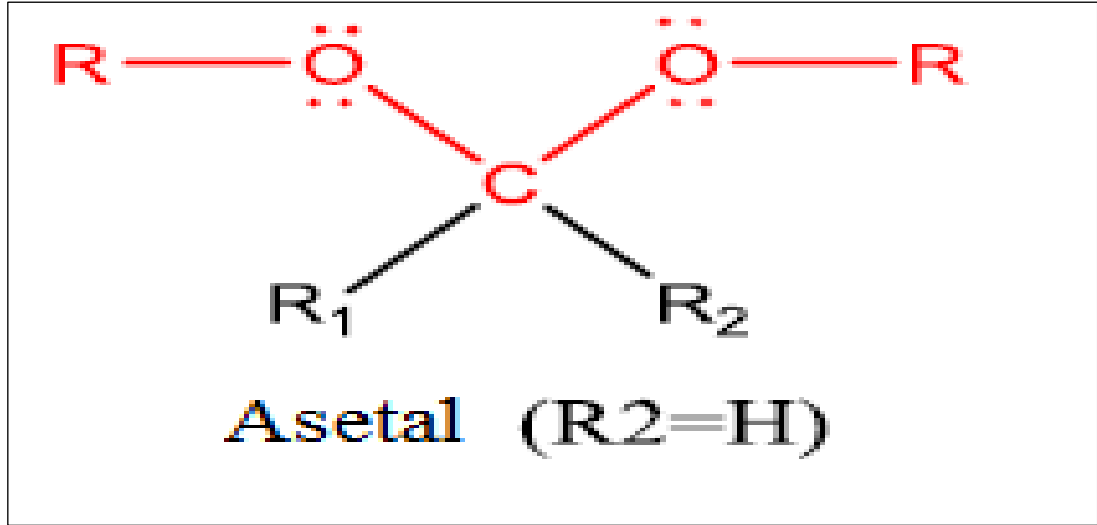
## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Gliserol, Asetal ve Ketaller

Son yıllarda fosil yakıt kullanımının çevreye verdiği zararı azaltmak adına literatürde biyo temelli yakıtlar üzerine yapılan çalışmaların arttığı görülmüştür. Özellikle biyodizel yan ürünü gliserolden değişik kimyasal yöntemlerle üretilen gliserin eter, karbonatlar, ketal ve solketallar oksijenli yakıt katkısı olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Gliserolün, formaldehit, aseton, isobütil metil ketone ile kondenzasyonu sonucu üretilen asetal ve ketaller endüstriyel olarak temin edilebilmektedir (Çakmak ve Özcan, 2018; Moity ve diğ., 2015).



Şekil 2.1. Gliserolün aldehitler / ketonlarla reaksiyon mekanizması (Trifoi ve diğ., 2016)

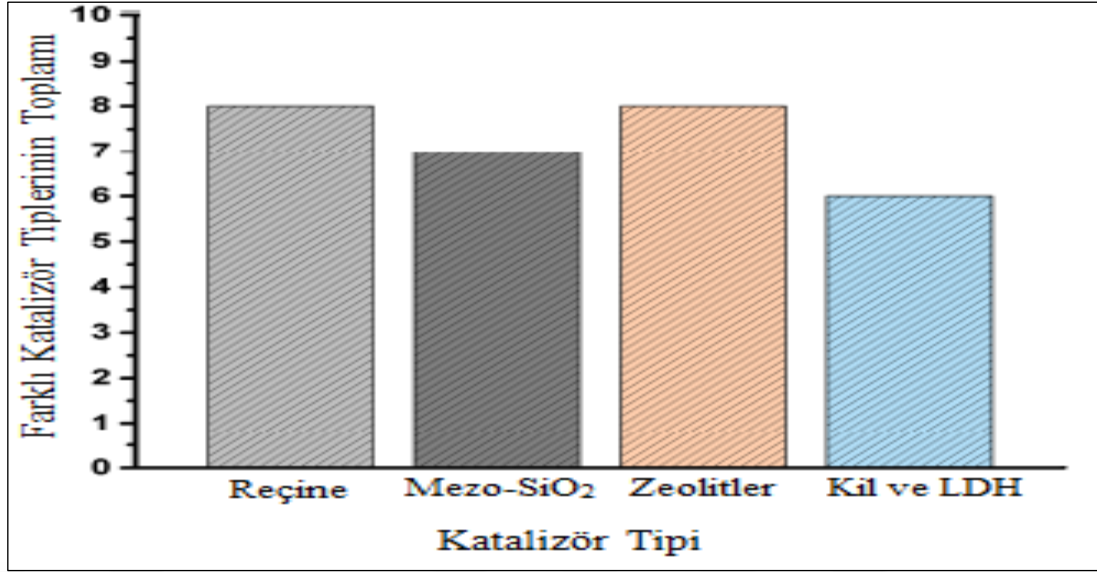


Şekil 2.2. Asetal ve ketallerin genel gösterimi (Trifoi ve diğ., 2016)

Siklik asetal ve ketaller uygun bir aldehit veya keton ile bir polyolün reaksiyonu ile elde edilir. Reaksiyonda ilk adım hemiasetal veya hemi ketal oluşumudur. Bu oluşumu daha sonra yapıdan su çıkarımı takip eder. Gliserol polyol olarak kullanıldığında 1,3 dioksan ve 1,3 dioksolan yapıları oluşur. Gliserolün ketonlarla reaksiyonundan üretilen siklik ketonlar ve ketaller 1,3 dioksan (6 üyeli halka) ve 1,3 dioksolan (5 üyeli halka)dır (Trifoi ve diğ., 2016). Şekil 2.1’de reaksiyon mekanizması verilmiştir. Şekil 2.2’de asetal ve ketallerin genel gösterimi verilmiştir.

## 2.2. Literatürde Karşılaşılan Solketal Sentezi İle İlgili Çalışmalar

Son yıllarda çevreci ve sürdürülebilir bir yakıt katkısı olan solketal için yapılan araştırmalar artmıştır. Solketal üretimi ile ilgili ilk literatür çalışmalarında daha çok HCl, p-toluensülfonik asit gibi homojen katalizörler ile çalışılmıştır (Fischer, 1895; Newman ve Renoll, 1945). Fakat bugünkü literatür araştırmalarında genellikle heterojen katı katalizörü geliştirme üzerine yoğunlaşmıştır. Heterojen katı katalizörler, solketal üretiminde, korozif olmaması, üretim maliyetini düşürme, tekrar kullanılabilirlik ve daha çevreci olması gibi özellikleriyle homojen katalizörlere kıyasla birçok avantaja sahiptir. Şekil 2.3’te solketal sentezinde 2014’ten 2018’e kadar kullanılan zeolit, reçine, kil poliasit gibi katalizör çeşitlerinin popülerliği gösterilmiştir. Burada her katalizörler belli avantajlara ve dez-avantajlara sahiptir (Fatimah ve diğ., 2019). Yapılan çalışmalarla bu katalizörlerin asidik özellikleri arttırılmaya çalışılmıştır.



Şekil 2.3. Solketal üretiminde kullanılan katalizör tipleri ve kullanım popülerliği (Fatimah ve diğ., 2019)

Nanda ve diğ., 2014a; İlk defa gliserolü verimli bir şekilde solketal dönüşürmek için geleneksel olarak homojen katalizör ve kesikli reaktörde yapılan çalışmaların korozyon ve iyi tanımlanmamış arayüz alanları gibi dezavantajlarını gidermek için heterojen katalizörler kullanan yeni bir sürekli akış süreci önermişlerdir. Önerdikleri sürekli akış reaktöründe katalitik aktiviteleri ve stabiliteyi bakımından altı farklı heterojen katalizör incelemişlerdir. Bu katalizörler Amberlyst (ıslak), Zeolite, Amberlyst (kuru), Zirconium Sülfat, Montmorillonite ve Polymax olan heterojen katalizörlerdir. Katalizörler, farklı, reaksiyon koşullarında farklı katalitik aktivite göstermişlerdir. Maksimum solketal verimine 40°C ve 600 psi'da Amberlyst (ıslak) ile ulaşılmıştır. Yüksek asidite gösteren katalizörlerin katalitik aktivitelerinin de yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Aseton / gliserol molar oranındaki artış ile, kullanılan katalizörlerden bağımsız olarak solketal veriminin arttığını görmüşlerdir.

Royon ve diğ., 2011; Bu çalışmada süper kritik şartlarda (508 K), katalizör kullanmadan gliserolün asetilasyonu ile solketal üretimini incelemişlerdir. Bu çalışma ile çalışma koşullarının reaksiyona etkilerini belirlemişlerdir. Süper kritik şartlarda asetonun, çözücü ve katalizör görevi yaptığını görmüşlerdir. 508 K altında solketal veriminin düşük, üstünde ise reaksiyon hızında artma gözlemişlerdir. Reaksiyon, gliserolün çok yüksek sıcaklıklarda polimerik yan ürünlere dönüşmesi nedeniyle 533 K'de stabilize edilmiştir. Sonuç olarak süperkritik asetonun çözücü,

reaktif ve katalizör olarak çalıştığını, sıcaklık ve basıncın reaksiyon dönüşümünü nasıl etkilediğini gözlemlemişlerdir.

Lopes ve diğ., 2015; Çalışmalarında gliserolün asetonla reaksiyonu sonucu solketal üretimini, polivinil alkole (PVA) sulfosüksinik asit katarak sülfonik asit grupları kazandırdıkları katalizörlerle 70°C'de gerçekleştirmişlerdir. Farklı miktarlarda sülfonik asit grubu olan katalizörler hazırlamışlar ve bu farklı miktarda sülfonik asit taşıyan katalizörlerin katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. PAMPS oranı, gliserol/aseton mol oranı ve sıcaklık gibi çeşitli reaksiyon koşullarının gliserolün PVA40 üzerinde asetalizasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katalitik aktivitenin, sülfonik asit miktarındaki artıştan ötürü çapraz bağlama derecesi ile arttığını gözlemişlerdir. PVA40'ın katalitik stabilitesini incelemek için, aynı katalizörle beş ardışık seri kesikli reaksiyon gerçekleştirmişler, katalitik aktivite olarak benzer değerleri gözlemlemişlerdir.

İlgen ve diğ., 2017; Çalışmalarında kesikli reaktörde gliserol asetilasyonunda Amberlyst-46 heterojen katalizörünü kullanmışlardır. Farklı reaksiyon sıcaklığı, reaktant mol oranı, PAMPS oranı gibi değişken deney koşullarını incelemişler. İnceledikleri deney koşullarından solketal üretimi için optimum olanları belirlemişlerdir. Bu optimum koşullar olarak %1 (w/w) katalizör yüklemesi , 60 °C reaksiyon sıcaklığı ve 30 dakika reaksiyon süresi ile % 84 verimi elde etmişlerdir.

Nascimento ve diğ., 2019; Gliserolün aseton ile reaksiyonundan Solketal yakıt katkı maddesi üretimini, değiştirilebilir katalizör olarak basınçla sıkıştırılmış CO<sub>2</sub> varlığında incelenmişlerdir. Burada basınçla sıkıştırılan CO<sub>2</sub> alkolde çözünüp karbonik aside dönüşmüş, bunun sonucunda oluşan asidik ortam katalizör görevi görmüştür. Sıcaklığın, aseton/gliserol molar oranının, CO<sub>2</sub>'in başlangıç basıncının, reaksiyon süresinin reaksiyona etkileri incelenmiştir. Sıcaklık, reaksiyon süresi ve başlangıçtaki CO<sub>2</sub> basıncı reaksiyonu pozitif yönde etkilemiştir. Reaksiyon için maksimum dönüşümün görüldüğü optimum koşullar: 118 °C, 42 bar, 5 saat olarak belirlenmiş dönüşümü % 64 olarak elde etmişlerdir.

Roldán ve diğ., 2009; Çalışmalarında K10 montmorillonite'i heterojen katalizör olarak kullanıp, biyodizel varlığında gliserolün aseton ile reaksiyonundan solketal üretmişlerdir. Reaksiyonu hem kesikli hem de zeolit membran reaktörde

gerçekleştirmişlerdir. Üç farklı zeolit membran (ZA1, ZA2, ZA3) geliştirip, bunları, su/ethanol pervaporasyonunda kullanıp ZA1 zeolit membranının suya en çok ilgi gösterdiğini saptamışlardır. Kullanılan zeolit membranlar reaksiyon yan ürünü olan suyu çekip, ortamdaki uzaklaştırıp dengeyi ürünler yönüne kaydırıp dönüşümü arttırmıştır. Solketal üretim reaksiyonunda elde edilen akıllarla da ZA1 zeolit membranının suya daha ilgili olduğu doğrulanmıştır. Ayrıca solketal sentezinin yağ asidi metil esterleri ile de uyumlu olduğunu görmüşlerdir.

Laskar ve diğ., 2018; Kondezasyon polimerizasyonu ile mezogözenekli fenolsülfonik asit – formaldehit polimerik asit sentezlemişler ve bunu gliserolün aseton ile reaksiyonu ile üretilen solketal sentezinde heterojen katalizör olarak kullanmışlardır. Bu asit fonksiyonlu mezogözenekli polimer suya karşı yüksek ilgisinden dolayı reaksiyon sonucu oluşan suyu bünyesine toplayarak reaksiyonu ürünler tarafına kaydırıp dönüşümü arttırmıştır. Ayrıca katalizörün dördüncü çevrime kadar verimde minimum bir azalma ile iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu bulmuşlardır. Reaksiyon için optimum koşulları 4 saat, 60°C %8'lik katalizör miktarı, 5:1 gliserol/aseton mol oranı olarak belirlemiş, %97 dönüşüm ve %100 seçicilik elde etmişlerdir.

Fernández ve diğ., 2019; Çalışmalarında sülfolanmış hidrokarbonları (SHTC) gliserol asetilizasyonunda heterojen katalizör olarak kullanmışlardır. Sülfolanmış hidrokarbonlar (SHTC) hidrotermal muamele koşullarına bağlı olarak farklı dokusal özelliklerle sonuçlanan glikoz ve selülozdan hazırlanmıştır. Daha sonra sülfolanmış hidrotermal karbonlar bir grafit mikrofiber keçe üzerine kaplanmıştır. Bu örneklerden dokuz farklı katı hazırlanmış ve aktiviteleri diğer ticari asidik reçinelerle kıyaslanmıştır. Selülozdan hazırlanan SHTC'ler kesikli reaktörde daha iyi bir tekrar kullanılabilirlik göstermiştir. Tüm sülfolanmış karbonlar, kesikli bir reaktörde oda sıcaklığında solketal sentezinde yüksek bir aktivite göstermiştir, bu aktivite Dowex 50Wx2 reçinesi ile karşılaştırılabilir ve Amberlyst 15, Deloxan veya Nafion-silika-SAC-13 gibi kompozitler ile elde edilenlerden daha yüksektir. Bununla birlikte, daha uzun hidrotermal muamele sürelerinde elde edilen katıların genellikle katalitik olarak daha az etkin olduğunu bulmuşlardır. Bununun sebebinin reaktiflerin katalitik bölgelere erişiminin az olmasına bağlamışlardır. Sülfonatlı karbonlarla kaplı keçelerin

kullanımı solketal üretimini sürekli akış reaktöründe gerçekleştirme olanağı sağlamıştır.

### **2.3. Literatürdeki Katalitik Membran Reaktör, Pervaporasyon Membran Reaktör, Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör Çalışmaları**

Son yıllarda sanayiide yüksek enerji talebini düşürme, üretim maliyetini azaltma, ürün verimini arttırma gibi etkenler, katalitik membran reaktör, pervaporasyon ve pervaporasyon hibrit sistemleri ile ilgili araştırma ve uygulamaları arttırmıştır. Yapılan araştırmalarda katalitik membran reaktörlerde reaksiyon ve ayırmanın tek bir hücrede gerçekleşmesinin ek ayırma maliyetlerini engellediği, pervaporasyon-membran prosesleriyle ürünün seçici olarak uzaklaştırılması reaktif dönüşümünü pozitif yönde etkilediği görülmüştür (Abdallah, 2017; Figueiredo ve diğ., 2008).

Gonza'lez ve diğ., 2017; Çalışmalarında çapraz bağlı PVA/PAMPS blend katalitik membranları heterojen katalizör görevi görerek soya yağı-metanol transesterifikasyonu ile biyodizel üretiminde kullanmışlardır. Miktar olarak üç farklı poly (2-acryloamido-2-1-propanesulfonic acid) PAMPS içeriğine sahip (%10, %20, %30), süksinik asitle çapraz bağlanmış hidrofilik polivinil alkol membran üretmişler membranların katalitik özellikleri, şişme özellikleri, çapraz bağlama derecelerini incelemişlerdir. Bu parametreleri Farklı PVA/PAMPS oranlarındaki membranlar arasında kıyaslama yapmak için kullanmışlardır. Katalitik membranların performansının, iyon değişim kapasitesi (IEC), şişme özellikleri ve çapraz bağlanma derecesi ile iyi korele olduğunu görmüşlerdir. Çalışmalarında ortalama %90-%94 arası verim elde etmişlerdir.

Han ve diğ., 2018; Bu çalışmada sodyum aljinat-polivinil alkol (SA-PVA) membranı üzerini polivinil alkol-polistiren sülfonik asit (PVA-PSSA) yapısı kaplayarak elde edilen katalitik kompozit membranın (CCM) Etanol- propiyonik asit esterleşmesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Ayrıca SCA-A10F. ile çapraz bağlanmış, PVA-PSSA/SA-PVA katalitik kompozit membranların da reaksiyona etkisini incelemişlerdir. Membran morfolojileri, fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi(FTIR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını kırınımı ile belirlemişler. PVA/PSSA oranının, katalitik tabaka konsantrasyonunun, reaksiyon hacminin membran alanına oranının, propiyonik asit- etanol oranının reaksiyona

etkisini incelemişlerdir. Pervaporasyon işleminde (PV) PVA-PSSA/SA-PVA katalitik kompozit membranında, SA-PVA membranına kıyasla 118'den 320 g/m<sup>2</sup>h'e çıkacak şekilde daha yüksek akı gözlemlemişlerdir. Geçirgenlik akısı ve asit dönüşümü PSSA içeriği ve katalitik tabaka kalınlığı ile artmıştır. CCM-SCA iyi bir katalitik aktive ve CCM'den daha stabil bir yapı göstermiştir. Maksimum asit dönüşümünü 12 saat, 75°C'de % 92,8 olarak elde etmişlerdir.

Zhang ve diğ., 2019; Rutenyum (Ru) katalizörü, gözenekli itriya-stabilize zirkonya (YSZ) tüpü ile kaplanmış 6 µm kalınlığındaki paladyum (Pd) filmlere emdirip katalitik membran üretmişlerdir. Bu katalitik membranı NH<sub>3</sub>'tan yüksek saflıkta H<sub>2</sub> elde etmek için kullanmışlardır. Katalizör ve membranın yakın olması klasik paket yataklı membran reaktör konfigürasyonundaki performansı sınırlayan kütle aktarım dirençlerini ortadan kaldırmıştır. Geliştirilmiş bu katalitik membran reaktör daha düşük operasyon sıcaklığına ve katalizör miktarına ihtiyaç duymuş, H<sub>2</sub> üretiminin de arttığını görmüşlerdir.

Qing ve diğ., 2017; Çalışmalarında gliserol- sikloheksanon asetilizasyonunu katalitik aktif membran ile pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Burada katalizör olarak Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, polivinil alkol/ polieter sülfon pervaporasyon membranı üzerine kaplanmış. Reaksiyonu kesikli, inert membran ve katalitik membran reaktörde gerçekleştirmişlerdir. İntert membran ve katalitik membran reaktörde gliserol dönüşümü için termodinamik sınırlama gözlemlememişlerdir. Katalitik membran reaktörde yan ürün olarak oluşan suyu eş zamanlı olarak ortamdan uzaklaştırmak gliserol dönüşümünü arttırmıştır. Optimize ettikleri koşullarda gliserol dönüşümünü % 93 olarak elde etmişlerdir.

## **2.4. Çalışılan Konunun Literatüre Katkısı ve Önemi**

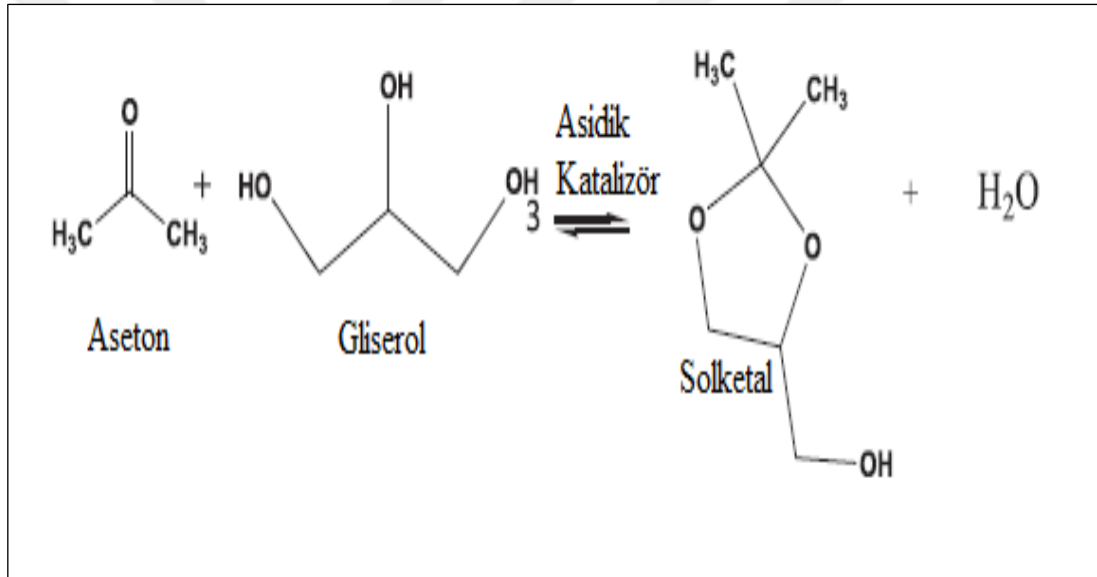
### **2.4.1. Solketal**

Solketal (2,2-dimetil-1, 3-dioksolan-4-metanol) oksijenli yakıt katkısı olarak kullanılabilen, renksiz, toksik olmayan bir kimyasaldır. Benzine eklendiğinde, oktan sayısını artırır, benzine hacimsel olarak % 5 oranında katıldığında oktan sayısını 2,5 artırır. CO<sub>2</sub> emisyonunu azaltır, oksidasyon kararlılığını artırır, yakıtın soğuk akış özelliklerini iyileştirir. Aynı zamanda polimer endüstrisinde çözücü ve



plastikleştirici, ilaç endüstrisinde çözücü ve süspansiyon edici olarak kullanılır. Mürekkepler, temizlik ürünleri, soğutma ajanları gibi endüstriyel ürünlerin hazırlanmasında kullanılır. Yüzeysel aktif madde, dezenfektan, lezzet verici madde, organik maddelerin sentezinde başlatıcı olarak kullanılabilir. Uçucu organik bileşiklerin yerini alarak solvent olarak da kullanılabilir (Maksimov ve diğ., 2011; Çakmak ve Özcan, 2018; Li ve diğ., 2018).

Solketal, gliserolün asetonla asidik katalizör eşliğinde reaksiyonundan sentezlenir. Reaksiyonda biyodizel endüstrisinde yan ürün olarak bolca üretilen gliserolden kullanılması solketal sentezinin sürdürülebilir olmasına katkı sağlamıştır. Şekil 2.4' te solketalin kimyasal konfigürasyonu verilmiştir.



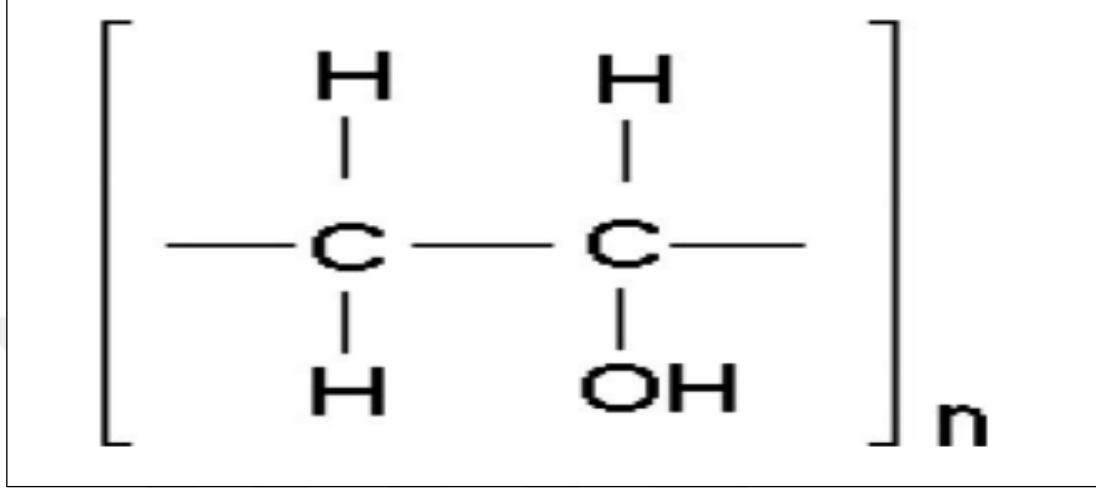
Şekil 2.4. Solketalin kimyasal konfigürasyonu (Nanda ve diğ., 2016)

Solketal üretiminde asidik katalizörler kullanılır. Solketal verimi de gliserolle ara madde oluşturmak için etkileşime girecek olan asetonun karbonil grubunu aktive eden asit bölgelerinin kuvvetine ve yüzey yoğunluğuna bağlıdır (Li ve diğ., 2019).

#### 2.4.2. PVA (Polyvinil alkol)

PVA beyazımsı, tatsız, kokusuz, toksik olmayan, biyo-uyumlu, suda çözünen, hidrofilik, granül yada toz halinde bulunan, yarı kristal yada lineer sentetik bir polimerdir. İyi optik özelliklere ve dielektrik dayanımına sahiptir. PVA'nın fizikokimyasal ve mekanik özellikleri, yapısında mevcut olan hidroksil gruplarının

sayısına bağlıdır. Buna bağlı olarak fiziksel özellikleri (yoğunluk, kristallik, film oluşumu, suda çözünürlük, mol hacmi, polimerizasyon derecesi vb.) hidroliz derecesinden, kristal yapısından ve moleküler ağırlıktan etkilenir (Aslam ve diğ., 2018). Şekil 2.5'te solketalin kimyasal konfigürasyonu verilmiştir.



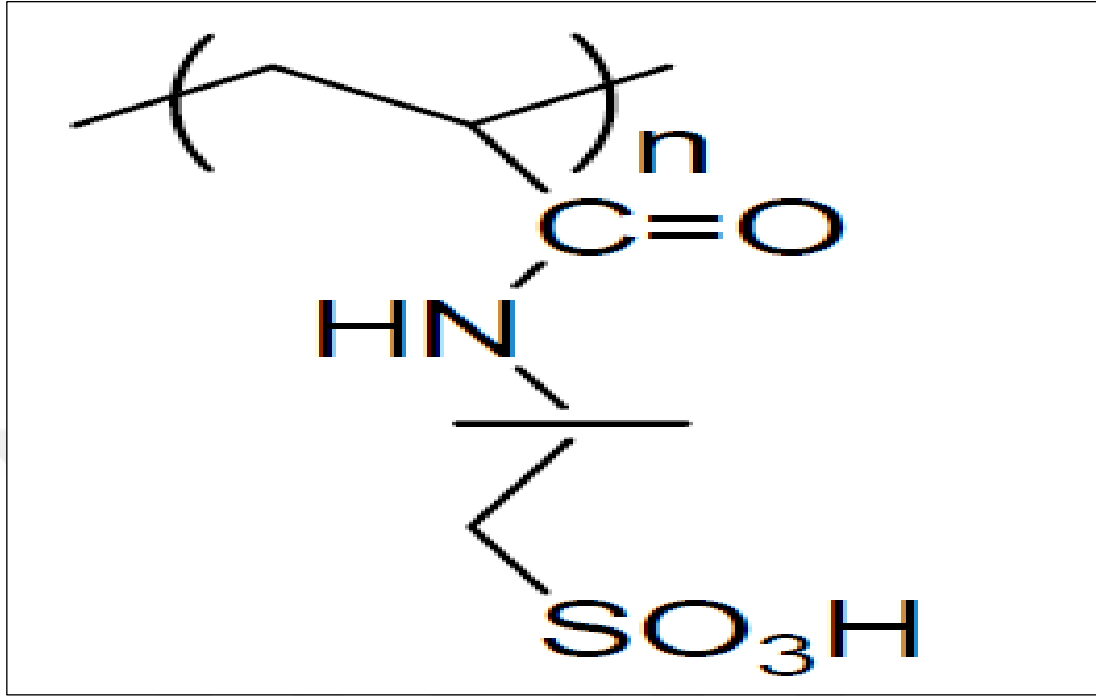
Şekil 2.5. Poli(vinil alkol) (PVA) kimyasal yapısı (Srikanth ve diğ., 2014)

PVA polivil asetatın hidroliz yoluyla elde edilir. Dünya çapında 20. yüzyılın ilk yarısında kullanılmaya başlanan yapay bir polimerdir. Hidrofilik yapısına bağlı olarak çapraz bağ ajanlarıyla reaksiyona girerek hidrojel oluşturabilir. Çeşitli çözücü türleriyle de fiziksel jeller oluşturabilir. Bu özellikler PVA'nın tıp, ilaç, kozmetik gıda, ilaç ve ambalajlama endüstrilerinde kullanılmasına olanak sağlamıştır. PVA içeren çözeltiler, sol-jel işlemesi, faz ayrılması, donma-çözülme gibi çeşitli tekniklerle işlenebilmektedir. PVA jelleri, kontak lenslerin üretimi, yapay kalp ameliyatı, ilaç taşıma sistemleri gibi birçok biyomedikal alanda kullanılmaktadır. PVA biyo-uyumluluk, toksik olmayan, kanserojen olmayan, şişme özelliği ve biyo-yapışkan özelliklerinden dolayı tıbbi cihazlarda biyomateryel olarak kullanılmaktadır (Koski ve diğ., 2004; Gaaz ve diğ., 2015).

#### 2.4.3. Poly(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) (PAMPS)

Şekil 2.6 'da konfigürasyonu gösterilen Poly(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) (PAMPS) güçlü sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünen bir homopolimerdir. Kimyasal yapısı bakımından kısmen sulu nasyondan bile daha yüksek proton iletkenliğine sahiptir. PAMPS belirli bir stabiliteye sahiptir ve

harmanlama bileşeni olarak kullanılabilir (Corzo-Gonza'lez ve diğ., 2017; Şen ve diğ., 2010). Şekil 2.6'da PAMPS'sın kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.6. PAMPS'ın kimyasal yapısı (Qiao ve diğ., 2005)

PAMPS, pH'a duyarlı sulu ortamda hidrojel oluşturma kabiliyetine sahip yüksek proton iletkenliği içeren bir polimerdir. PAMPS hidrojeller su arıtma, yiyecek endüstrisi, tarım, enerji ve çevre alanları, biyomühendislik gibi alanlarda da uygulama bulmuştur. Çekirdek kabuk nanojelleri, kompozit malzemeler ,nano partiküller ve gözenekli polimer gibi çeşitli formlarda bulunabilir. Ayrıca PAMPS, biyolojik olarak çözünebilir hidrojeller, moleküler olarak basılmış polimerler, mikro küreler, makro gözenekli hidrojeller, nano elyaflar, ilaç dağıtım sistemlerinin hazırlanması gibi birçok uygulamada kullanılmıştır (Baghersad ve diğ., 2019; Su ve Okay, 2019).

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Deneyler İçin Kullanılan Kimyasallar

- PVA polimeri; ticari adı Mowiol (Mw~125.000)- Sigma-Aldrich
- Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) ağı. %15 H<sub>2</sub>O'da Sigma aldrich
- Sülfosüksinik asit (SSA) ağı. %70 H<sub>2</sub>O'da Sigma aldrich
- Gliserol (≥ %99,5 saflıkta)- Merck Chemicals
- Aseton (≥ %99,8 saflıkta)- Merck Chemicals
- Toluen (≥ 99,9 % saflıkta)-Merck Chemicals

#### 3.2. Polimerik Membran Çözeltisinin Hazırlanması

Polimerik Membran çözeltisi katı PVA parçaları saf suda çözülerek, 90°C 5 saat 600 rpm'de karıştırılarak % 6'lık PVA çözeltisi şeklinde hazırlanmıştır. Şekil 3.1'de karıştırma düzeneği verilmiştir. Herhangi bir madde kaybı olmaması için düzende geri yoğuşturucu kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Membran hazırlama düzeneği

### 3.3. Katalitik Membran Hazırlanması

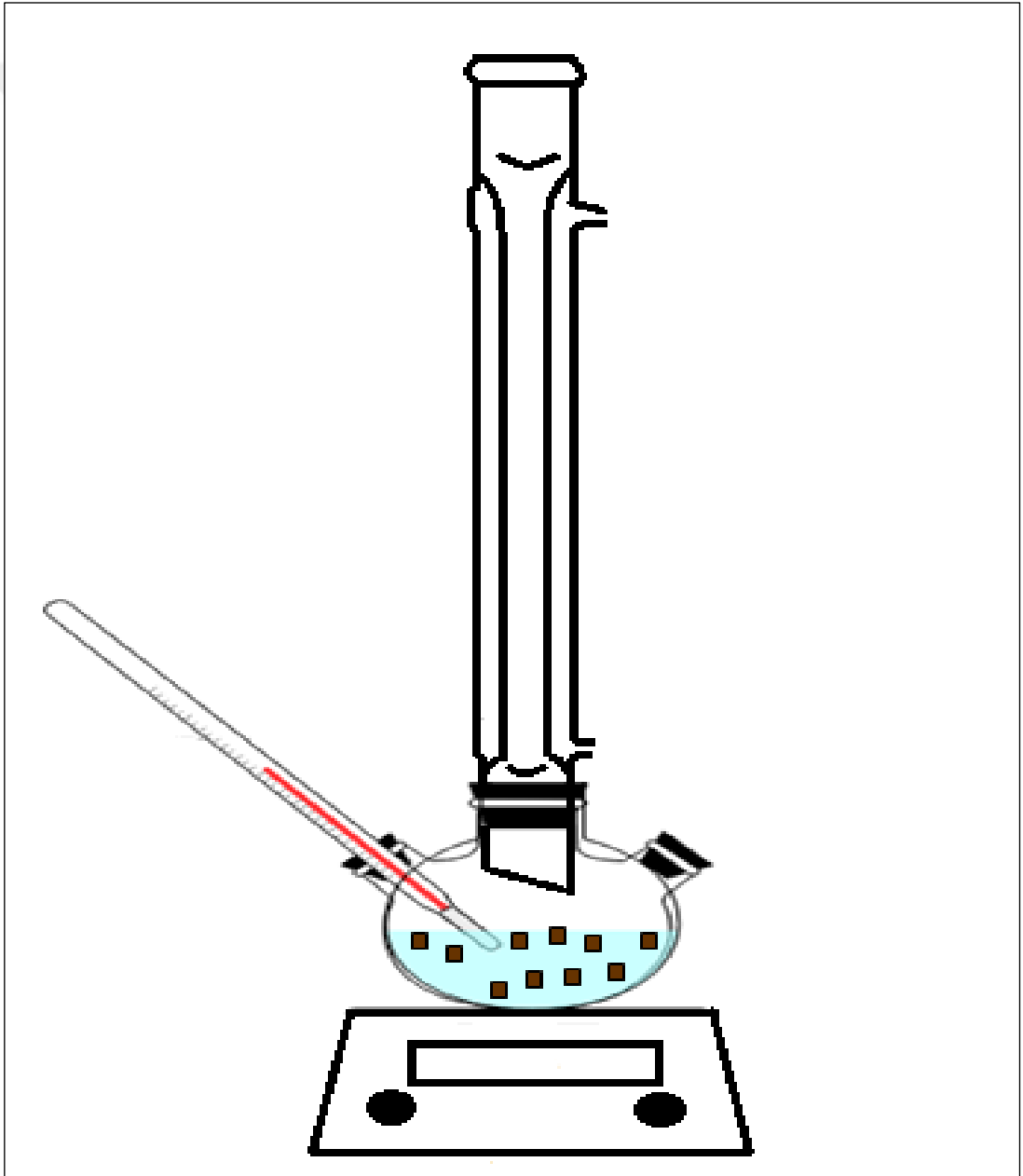
Katalitik membranlar öncelikle 90/10, 80/20, 70/30 (PVA/PAMPS) oranları şeklinde % 6'lık PVA çözeltilerine %6'lık PAMPS çözeltisi eklenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan PVA/PAMPS çözeltileri homojen karışmanın sağlanması için 2 saat 600 rpm'de mekanik olarak karıştırılmıştır Daha sonra çapraz bağlama ajanı olarak çözeltilere, konulan PVA miktarının %10 u kadar Sülfosüksinik asit eklenmiştir. Bundan sonra çözeltiler, 21 saat mekanik olarak karıştırılmıştır. Son olarak çapraz bağlayıcıları eklenmiş 70/30, 80/20, 90/10, PVA/PAMPS çözeltileri yapışma olmaması için çapı 10 cm olan teflon tabaklara dökülmüş, 60°C 'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. En son olarak kurutulup membran haline getirilen çözeltilere 100°C 1 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işleminden önce şeffaf olan membranlar ısıtma işleminden sonra kararmıştır. Şekil 3.2'de en son haliyle hazırlanan katalitik membran gösterilmiştir (Gonza'lez ve diğ., 2017).



Şekil 3.2. PVA/PAMPS katalitik membran

### 3.4. Kesikli Reaktör Sistemi

Gliserolün asetonla asetilasyon reaksiyonu katalitik membran eşliğinde Şekil 3.3'te gösterilen deney düzeneğinde belirlenen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Belirlenen koşullar, sıcaklık ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T=60^{\circ}\text{C}$ ), PAMPS oranı (90/10, 80/20, 70/30), başlangıç molar oranı (Aseton/Gliserol) ( $M:1$ ,  $M:3$ ,  $M:6$ ,  $M:9$ ) olarak belirlenmiş, bu deney koşullarındaki değişikliklerin reaksiyon verimine etkileri incelenmiştir. Reaksiyonlar üç boyunlu balonlarla 100 ml'lik hacimde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4'te kesikli reaktörde kullanılan katalitik membran parçaları gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Kesikli reaktör deney düzeneği



Şekil 3.4. Kesikli reaktörde kullanılan katalitik membran

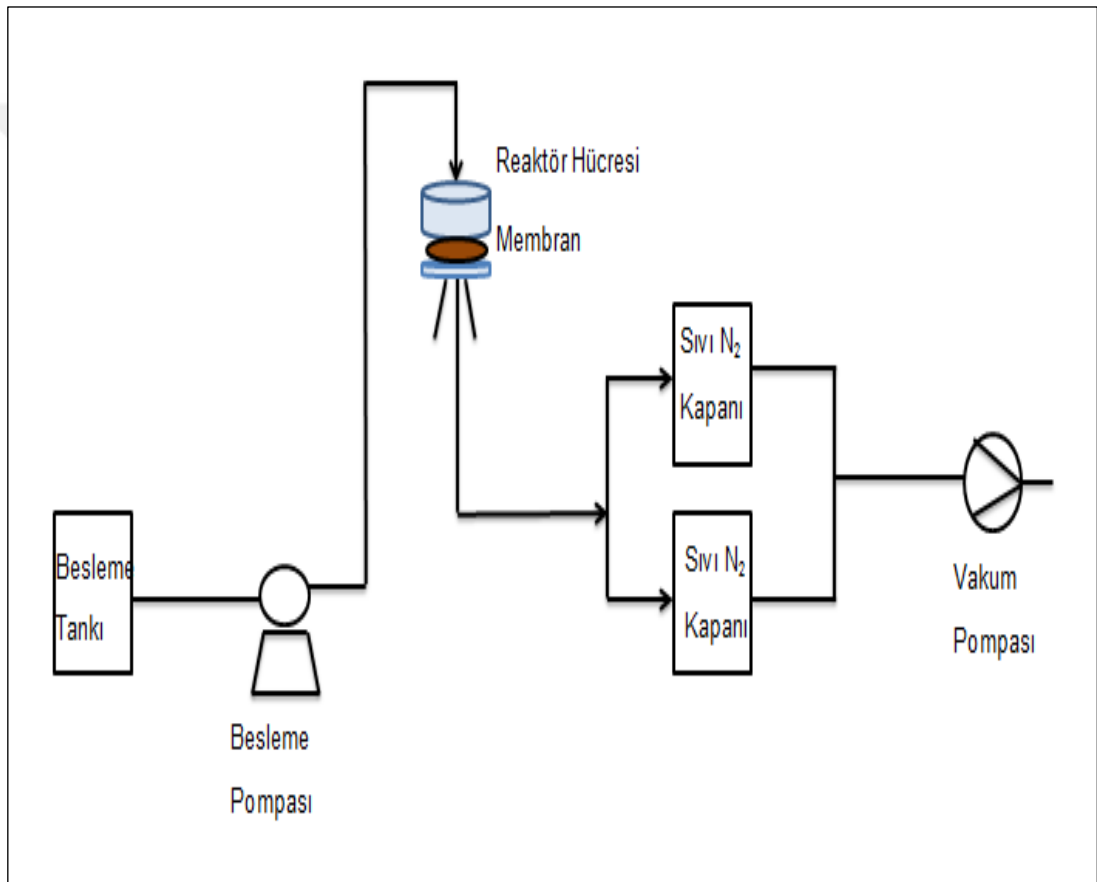
### 3.5. Pervaporasyon Membran Reaktör Sistemi

Pervaporasyon ünitesi Şekil 3.5'te (a)'da verildiği gibi besleme pompası (1), reaktör (2), karıştırıcı (3), vakum pompası (4), sıvı azot kapanları (5) kısımlarından oluşmaktadır. Reaktör hücresi iki parçalı çelik bir silindirden oluşmaktadır. Membran, Şekil 3.5'te (b)'de gösterilen bu iki parçanın arasına sıkıştırılmaktadır.



Şekil 3.5. (a) Pervaporasyon ünitesi (b) Reaksiyon hücresi

Pervaporasyon reaktör hücresinde gliserolün asetilasyonu çapraz bağlı ve çapraz bağırsız %6'lık saf hidrofilik PVA membranla gerçekleştirilmiştir. Burada saf PVA membran vakum aracılığı ile reaksiyonda oluşan suyu reaksiyon ortamından uzaklaştırıp gliserol dönüşümünü arttırmak için kullanılmıştır. Katalizör olarak serbest PVA/PAMPS katalitik membran parçaları kullanılmıştır. Reaksiyonlar 60 °C'de PVA/PAMPS (70/30) membranı ile aseton/gliserol başlangıç molar oranı (M=6:1)'de 3 saatte gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da çalışmada kullanılan pervaporasyon sistemin genel gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6. Genel pervaporasyon sistemi

### 3.6. Gaz Kromatografisi (GC)

Reaksiyon süresi bitiminde reaksiyon ortamından alınan numuneler analiz için belirlenen miktarlarda toluen ve asetonla karıştırılıp 1 µl miktarında GC'ye verilmiştir. Analiz Şekil 3.7'de görülen Agilent 6890N gaz kromatografisi cihazında gerçekleştirilmiştir. Detektör olarak alev iyonlaşma detektörü (FID), kolon olarak carbowax (30 m, 0,32 mm, 0,25 µm) kapiler kolon kullanılmıştır.





Şekil 3.7. Gaz kromatografisi cihazı (GC)

Cihazın çalışma şartları aşağıda verilmiştir (Yerlikaya, 2019):

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz hızı: 1.4 ml/dk

Dedektör sıcaklığı: 250°C

Enjeksiyon miktarı : 1µl

Fırın Sıcaklığı : 50°C

### 3.7. Solketal Veriminin Hesaplanması

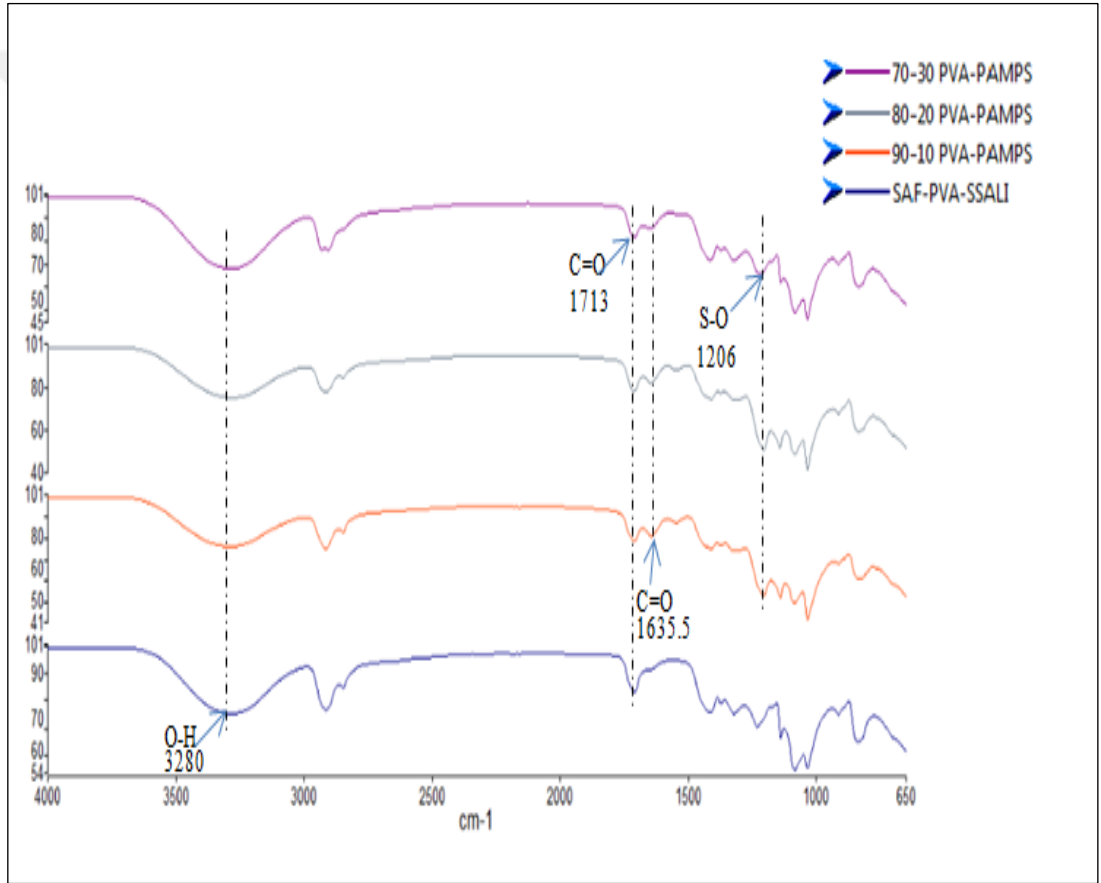
Üç saatlik reaksiyon sonucu solketal verimi, iç standartla hazırlanmış kalibrasyonla GC’de analiz ile elde edilmiştir. Numunler GC’ye belli oranlarda seyreltilip verilmiştir. Analiz için iç standart olarak toluen kullanılmıştır. GC’den elde edilen sonuçlardan yararlanarak Denklem (3.1) ile solketal verimi hesaplanmıştır (Nanda ve diğ., 2014a);

$$\% \text{ Solketal verimi} = \frac{\text{Üretilen solketal (mol)}}{\text{Başlangıç Gliserol (mol)}} \times 100 \quad (3.1)$$

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Membranın Karakterizasyonu

FTIR karakterizasyonu üretilen membranların yapısını anlamak, yapıdaki değişiklikleri görmek amacıyla yapılmıştır. Aşağıdaki Şekil 4.1’de nitelik ve nicelik açısından farklı olan PVA membranların FTIR karakterizasyonu gösterilmektedir.



Şekil 4.1. PVA membranların FT-IR analizleri

3280 cm<sup>-1</sup> bölgesi PVA’ya ait O-H bağlarını gösteren piki gösterir. 1713 cm<sup>-1</sup> bölgesi SSA ile çapraz bağlamanın gerçekleştiği bölgeyi gösteren piki belirtir. 1635 cm<sup>-1</sup> bölgesi PAMPS’in varlığına işaret eden sekonder amid karbonil gruplarını gösterir. 1206 cm<sup>-1</sup> sülfonik (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) grupları göstermektedir.

## 4.2. Membranların İyon Değişim Kapasitelerinin Belirlenmesi

Membranlarda iyon değişim kapasitesi, reaksiyonu katalizleyen asit grupların sayısıdır. Katalitik membranın reaksiyonu katalizleme kabiliyetidir (Corzo-Gonza'lez, 2017). Bunun için 90/10, 80/20, 70/30 PVA/PAMPS membranlarından belirli ağırlıklı parçalar alınmış ve bu parçalar 1M'lık NaCl çözeltisi içinde 48 saat bekletilmiştir. En son bu parçaların içinde bulunduğu çözelti 0,05 M'lık NaOH ile titre edilerek Denklem (4.1) ile iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır (Ata, 2018);

$$\text{İDK} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{Harcanan NaOH (ml)} \times \text{NaOH molaritesi}}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \quad (4.1)$$

Her bir membranın hesaplanan iyon değişim kapasitesi Tablo 4.1'de verilmiştir. En yüksek iyon değişim kapasitesi, bünyesinde en fazla PAMPS oranını barındıran 70/30 PVA/PAMPS membranında gözlemlenmiştir. Böylece en yüksek reaksiyon veriminin 70/30 PVA/PAMPS membranında görülmesi iyon değişim kapasitesi hesaplamalarıyla desteklenmiştir.

Tablo 4.1. İyon değişim kapasiteleri

| PVA/PAMPS Oranı | İDK (mmol/g) |
|-----------------|--------------|
| 90/10           | 1,11         |
| 80/20           | 1,85         |
| 70/30           | 2,19         |

## 4.3. Membranın Etkileşim Parametresinin Belirlenmesi

Etkileşim parametresi 70/30 PVA/PAMPS için hesaplanmıştır. Belirli ağırlıkta membran parçası sırasıyla gliserol, aseton, solketal ve saf su ortamında 5 saat tutulmuş ve saat başı membrandaki ağırlık artışı gözlemlenmiştir. Etkileşim parametresi membranların içinde bulunduğu gliserol, aseton, solketal, saf su ortamlarına göre Denklem (4.2), Denklem (4.3) ve Denklem (4.4) ile ağırlık

değişimine bağlı olarak hesaplanmıştır. 70/30 PVA/PAMPS membranında etkileşim parametresi hesaplama sonuçları Tablo 4.2’de özetlenmiştir;

$$\Phi_s = \frac{\frac{Q}{\rho_s}}{\frac{Q}{\rho_s} + \frac{1}{\rho_p}} \quad (4.2)$$

$$\Phi_p = 1 - \Phi_s \quad (4.3)$$

$$X_{ip} = - \frac{\ln(1 - \Phi_p) + \Phi_p}{\Phi_p^2} \quad (4.4)$$

Burada (Q, g/g): Bir gram membranın tuttuğu gramdır.  $\rho_s$  çözücü yoğunluğunu,  $\rho_p$  polimer yoğunluğunu göstermektedir.  $\Phi_p$  polimer hacim fraksiyonunu,  $\Phi_s$  ise çözücü hacim fraksiyonunu göstermektedir. Polimer etkileşim parametresi değeri küçük olan bileşene ilgi duymaktadır (Huang, 1991).

Tablo 4.2. Etkileşim parametreleri

| Bileşen  | Etkileşim Parametresi |
|----------|-----------------------|
| Su       | 0,578                 |
| Gliserol | 2,578                 |
| Aseton   | Sorplama gözlenmedi   |
| Solketal | Sorplama gözlenmedi   |

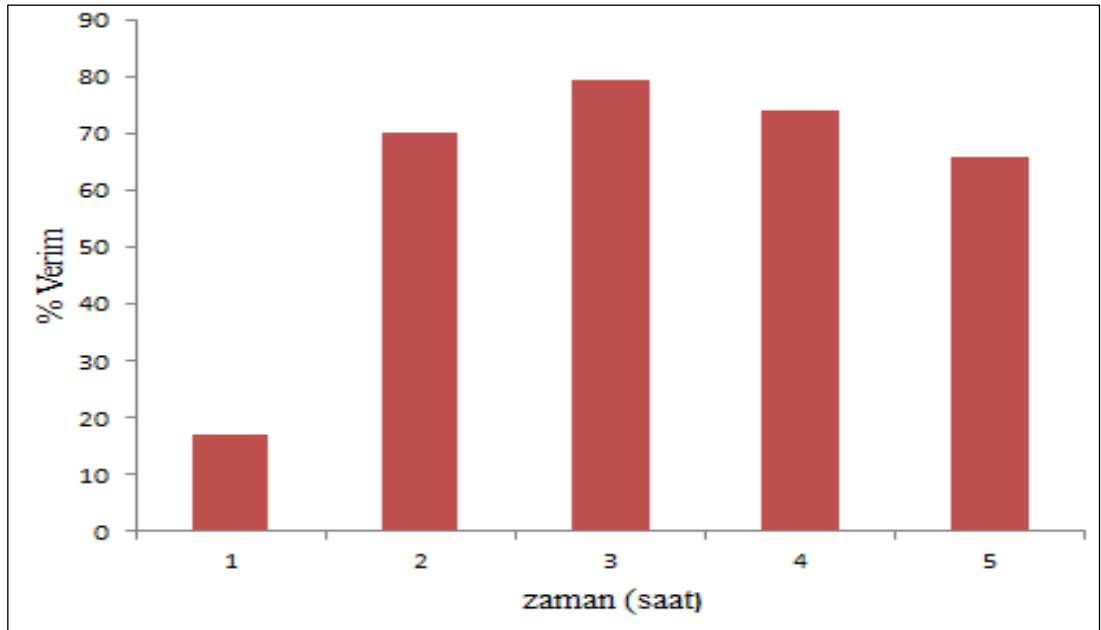
Tablo 4.2’ye göre üretilen 70/30 PVA/PAMPS katalitik membranın suya diğerlerine kıyasla daha ilgili olduğu ve suyu yüksek miktarda bünyesine çektiği görülmüştür. Daha sonra membran çok az miktarda gliserol sorplamıştır. 5 saat boyunca aseton ve solketali hiç sorplamamıştır. Etkileşim parametresinin suda diğerlerine daha düşük çıkması, suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılarak reaksiyon dönüşümünü arttıracığına işaret etmektedir.

#### 4.4. Reaksiyon Verim Sonuçları

Gliserolün asetilasyon reaksiyonları kesikli reaktörde PVA/PAMPS katalitik membranları ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon verim sonuçları sistematik bir düzen içinde yapılan deney planına göre hesaplanmıştır. İlk önce reaksiyon süresi belirlenmiştir. Daha sonra 90/10, 80/20, 70/30 membranlarda PAMPS oranının verime etkisi incelenmiştir. PAMPS oranının etkisiyle PAMPS polimerinin reaksiyona katalizör olarak etkisi incelenmiştir. Daha sonra en yüksek verim elde edilen PAMPS oranında sıcaklık değişiminin etkisi incelenmiştir. En son olarak da en yüksek verim elde edilen sıcaklık ve PAMPS oranında başlangıç molar oran incelenmiştir. Bunlara ek olarak çapraz bağlı ve çapraz bağımsız saf PVA kullanarak serbest katalitik membranla reaksiyon, pervaporasyon membran reaktörde (PVMR)'de gerçekleştirilmiştir.

##### 4.4.1. Reaksiyon süresinin belirlenmesi

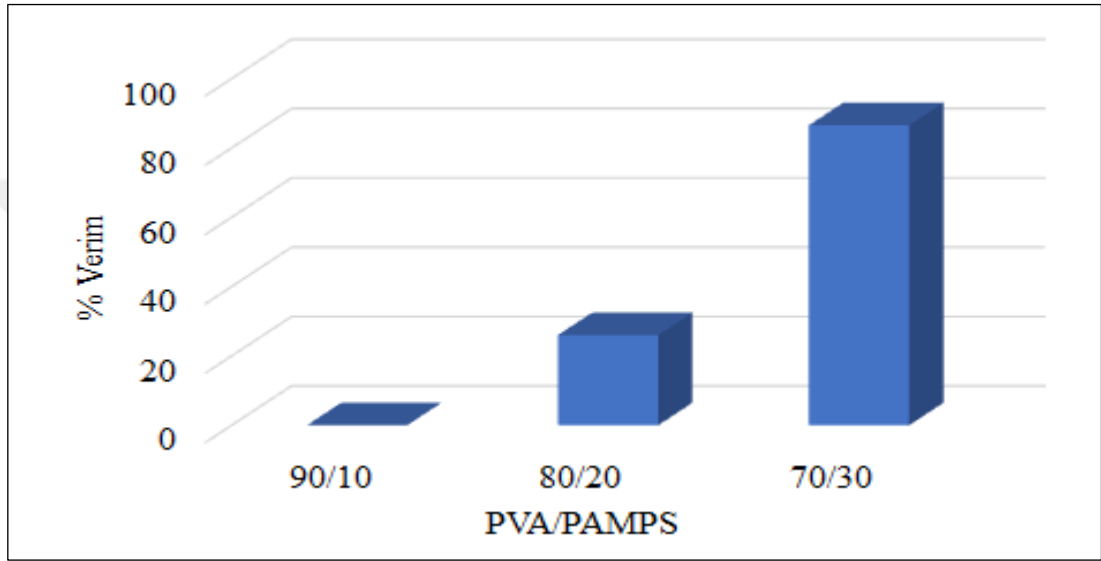
Reaksiyon süresinin belirlenmesi için iyon değişim kapasitesi (asidlik derecesi) en yüksek olan katalitik membran olan 70/30 PVA/PAMPS membranında reaksiyon 5 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. 60°C, M:6, Kat.:%0,45 şartlarında gerçekleştirilen reaksiyonda 5 saatlik süre sonunda elde edilen solketal % verimleri Şekil 4.2'de verilmiş ve reaksiyon süresi 3 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Zamana bağlı % verim değerleri; T=80°C; M:6; Kat:% 0,45

#### 4.4.2. Kesikli reaktörde PAMPS oranının solketal verimine etkisi

PAMPS oranının reaksiyon verimine etkisi % 0,23, %0,35, %0,45 olarak gliserole göre belirlenen katalizör yüzdelerinde PVA/PAMPS membranlarındaki PAMPS oranını değiştirerek (90/10, 80/20, 70/30) incelenmiştir. Reaksiyonlar M=6 başlangıç molar oranında, 60°C sıcaklıkta 3 saatte gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'te verim sonuçları grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Katalizör oranının reaksiyon verimine etkisi; aseton/gliserol oranı M = 6; katalizör oranı 90/10, 80/20, 70/30; T=60°C

Sonuçlardan anlaşıldığı gibi üretilen katalitik membranda PAMPS yüzdesi arttıkça solketal verimin arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi PAMPS'in reaksiyonun katalizlenmesini sağlayan güçlü sülfonik asit gruplarını bünyesinde bulundurmasıdır. Bu grupların sayısı PAMPS oranı arttıkça artmış ve membranın katalizleme kabiliyetini de arttırmıştır. 90/10 'da solketal verimin % 0 olmasının nedeni katalitik membrandaki PAMPS miktarının reaksiyonu katalizleyecek yeterlilikte olmaması ile açıklanabilir.

Membran hazırlarken çapraz bağlama ajanı olarak SSA kullanılmıştır. SSA da asidik karakterli olduğu için reaksiyon katalizmede etkilidir. Tablo 4.3'te verilen değerlerle reaksiyonu katalizmede PAMPS'sın daha etkili olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise PVA/PAMPS membranlarında PAMPS oranı artarken, SSA oranı azalmış ama

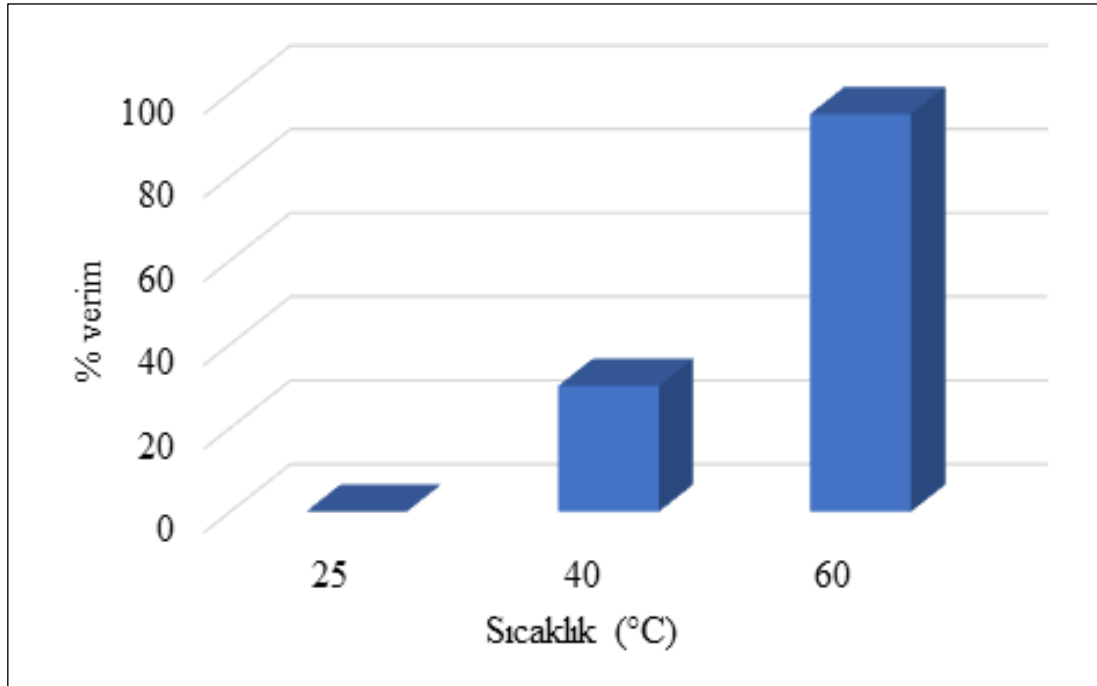
reaksiyon verimi artmıştır. Buna bağlı olarak katalizör olarak PAMPS'ın daha çok görev gördüğü görülmüştür.

Tablo 4.3. Membranların PAMPS ve SSA yüzdeleri

|  | PAMPS              | SSA                | Toplam Katalizör   |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| 90/10, kat.:%0,45<br>(Gliserol yüzdesi)  | 0,0216 g<br>% 0,12 | 0,0194 g<br>% 0,11 | 0,0410 g<br>% 0,23 |
| 80/20, kat.:% 0,45<br>(Gliserol yüzdesi) | 0,0432 g<br>% 0,25 | 0,0173 g<br>% 0,10 | 0,0605 g<br>%0,35  |
| 70/30, kat.:% 0,45<br>(Gliserol yüzdesi) | 0,0648 g<br>% 0,37 | 0,0151 g<br>% 0,09 | 0,0799 g<br>% 0,45 |

#### 4.4.3. Kesikli reaktörde sıcaklığın solketal verimine etkisi

Sıcaklığın reaksiyon verimine etkisini incelemek için 70/30 PVA/PAMPS membranı kullanılarak M=6 ve kat.:%1,26 olmak üzere 25°C, 40°C, 60°C'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'te sıcaklık değişimine bağlı verim değerleri gösterilmiştir.

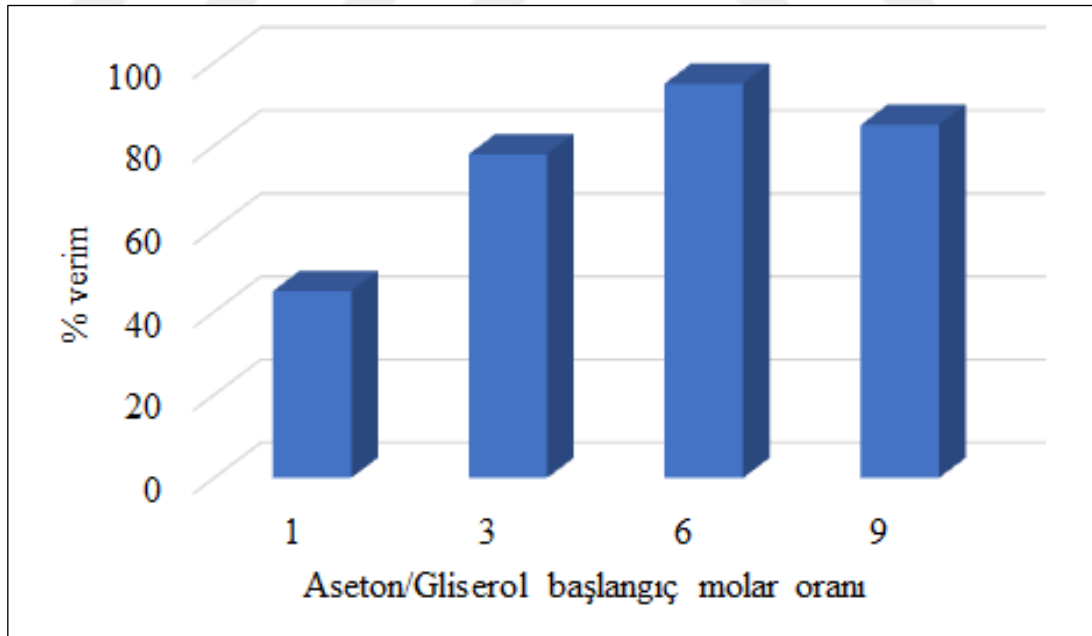


Şekil 4.4. Sıcaklığın solketal verimine etkisi; aseton/gliserol oranı M=6; Kat.:%1,26; 70/30 PVA/PAMPS

Sonuç olarak sıcaklık arttıkça reaksiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça reaktant moleküllerinin kinetik enerjisini arttırır. Bu kinetik enerji bağların gerilmesi veya bükülmesini arttırmak için moleküler çarpışmalar yoluyla iç enerjiye aktarılabilir. Bu durumda reaksiyona açık bir duruma ulaşmalarını sağlar. Ayrıca reaksiyon hız sabiti Arrhenius denkleminde de görüldüğü gibi sıcaklıktan etkilenir. Sıcaklıkla beraber artan reaksiyon hız sabiti ile reaksiyon hızı artar buna bağlı olarak da reaksiyon verimi artmış olur (Fogler, 2006). Sıcaklığın reaksiyona etkisini inceleyerek optimum sıcaklık 60°C olarak elde edilmiştir. 25°C’ de reaksiyon % 0 verim gelmesinin nedeni bu sıcaklıkta reaktantların moleküler hızının katalitik membranın aktif bölgelerine ulaşacak kadar yeterli olmamasıdır. Moleküller aktivasyon enerjisini bu sıcaklıkta aşamamışlardır.

#### 4.4.4. Başlangıç aseton/gliserol molar oranlarının solketal verimine etkisi

Başlangıç aseton/gliserol molar oranlarının solketal verimine etkisini incelemek için 70/30 PVA/PAMPS membranı ile 60°C’de, kat.:%1,26 ile M=1, M=3, M=6, M=9 oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.5. Aseton/gliserol başlangıç molar oranının solketal verimine etkisi; T=60°C; M=1, M=3, M=6, M=9 ; Kat.:%1,26, 70/30 PVA/PAMPS

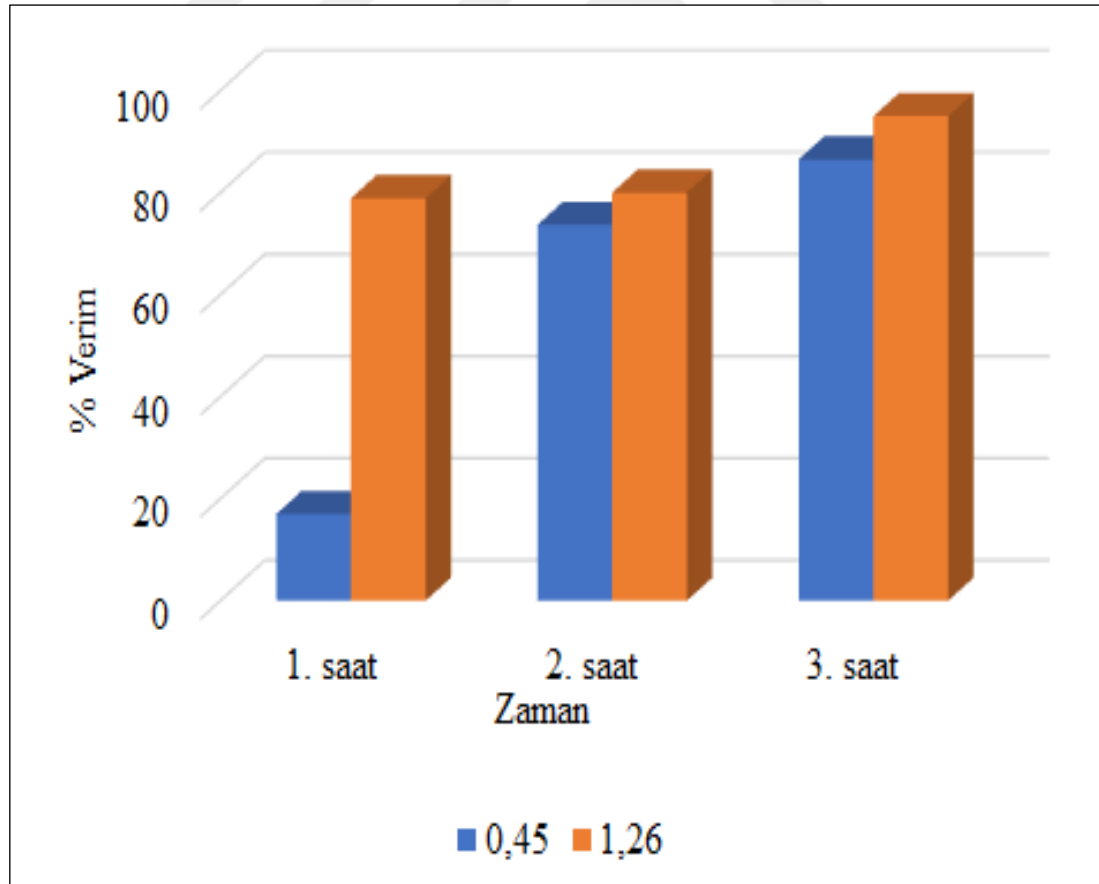
Şekil 4.5’ten anlaşılacağı gibi başlangıç reaktan molar oranı 1 den 6 ya kadar reaksiyon veriminin arttığı görülmüştür. Bir reaksiyonda dönüşümü arttırmanın



yollarından biri de reaktantları fazlaca beslemektir. Böylece molce fazla aseton beslemek reaksiyon verimine olumlu katkıda bulunmuştur (Rold'an ve diğ., 2009). M=9 aseton/gliserol molar oranında solketal veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Aseton mol oranı arttıkça artan verim sonucu oluşan su, kapasitesi dolan membran tarafından tutulamamış olabilir. Üretilen solketal geri reaksiyonla hidroliz olmuş ve buna bağlı olarak solketal verimi düşmüş olabilir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre optimum reaktant başlangıç molar oranı M=6 olarak bulunmuştur.

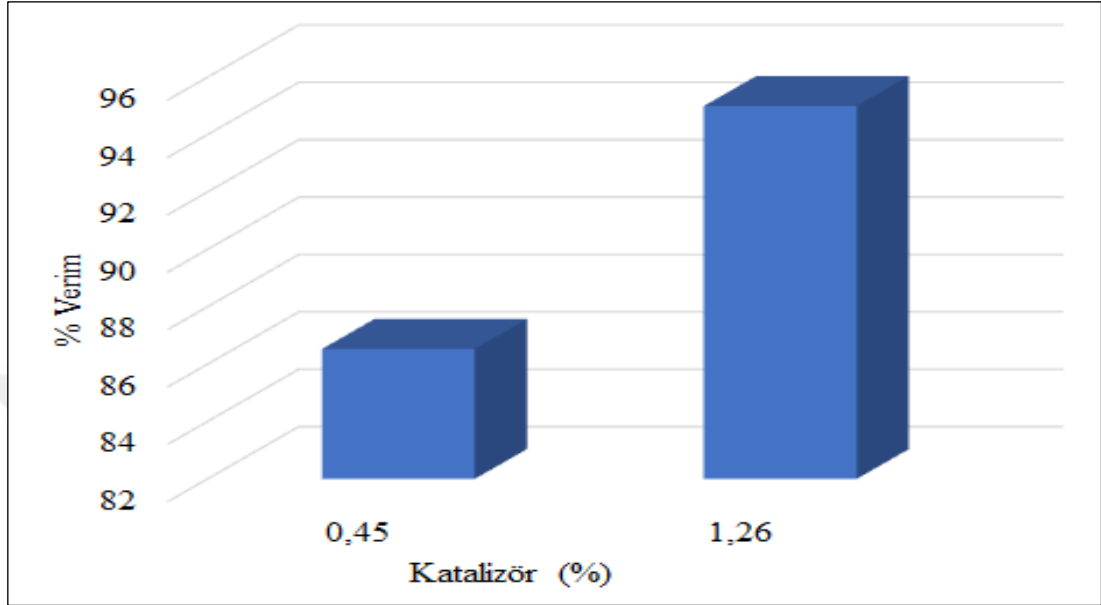
#### 4.4.5. Katalizör yüzdesinin reaksiyon verimine etkisi

Kesikli reaktörde katalitik membran kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan katalizör %'si gliserole göre belirlenmiştir. Katalizör yüzdesi belirlenirken 3cm ve 5 cm' lik membran çapları esas alınmıştır. 3 cm'lik (%0,45) ve 5 cm'lik (% 1,26) hazırlanan 70/30 PVA/PAMPS membranlarda 60°C ve M=6'da gerçekleştirilen reaksiyonlarda değişen zamana göre % verim Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Katalizör yüzdesinin zamanla verime etkisi; T=60°C; M=6; 70/30 PVA/PAMPS

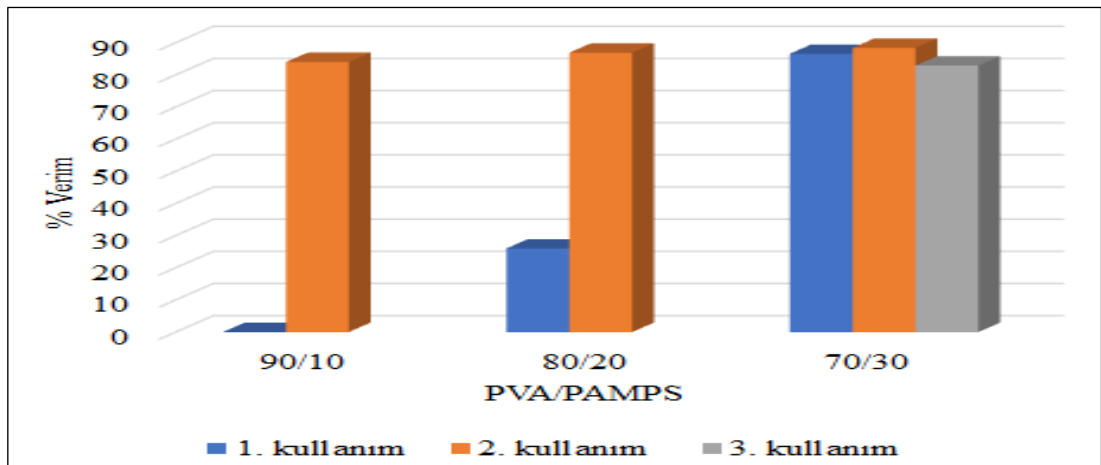
70/30 PVA/PAMPS membranlarda 60°C ve M=6'da gerçekleştirilen reaksiyonlarda En genel gösterimiyle % katalizör miktarına göre değişen verim Şekil 4.7'de verilmiştir. Katalizör miktarının artmasıyla solketal veriminin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.7. Katalizör yüzdesinin verime etkisi; T=60°C; M=6; 70/30 PVA/PAMPS

#### 4.4.6. Tekrarlanabilirlik deneyleri

Tekrarlanabilirlik deneyleri belirlenen koşullar olan 60°C, M:6, kat.:%0,45 ve reaksiyon süresi 3 saat olmak üzere 90/10, 80/20, 70/30 PVA/PAMPS membranlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8'de membranların tekrarlanabilirlikleri verilmiştir.



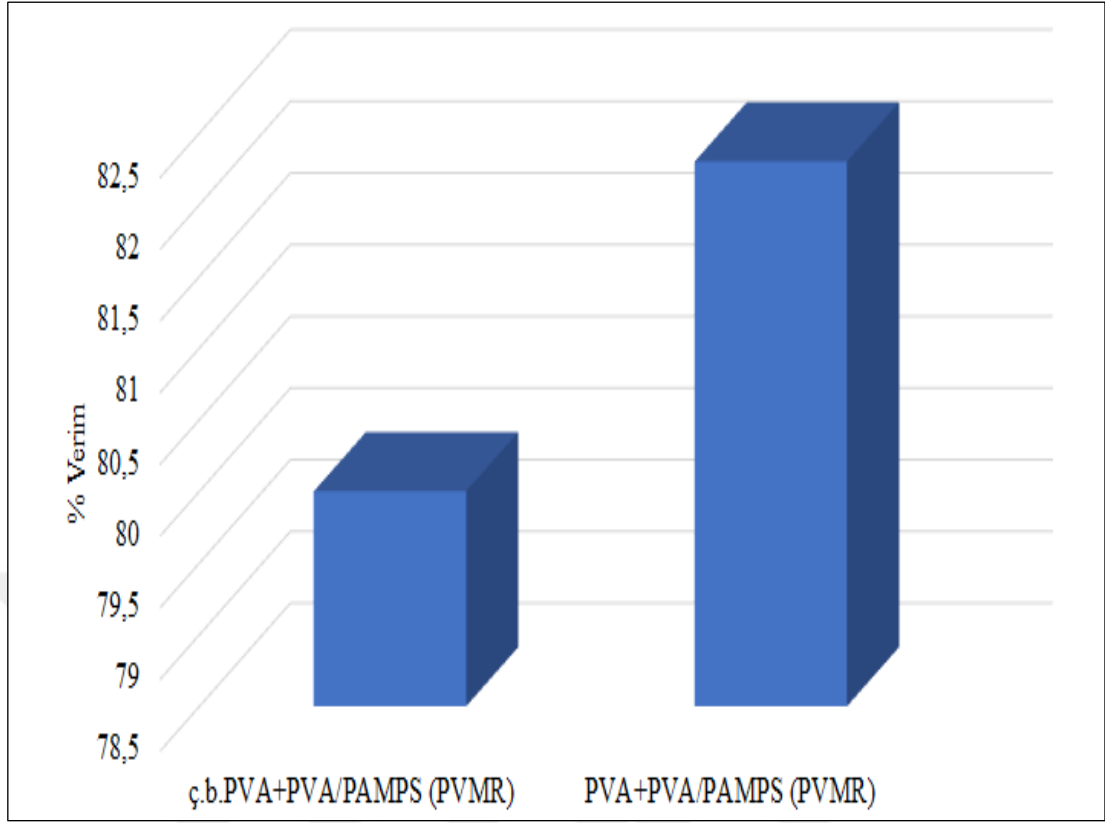
Şekil 4.8. 90/10, 80/20, 70/30 PVA/ PAMPS membranlarının tekrarlanabilirlikleri; T=60°C; M=6; Kat.:%0,45

90/10 ve 80/20 membranlarının 1. ve 2. kullanımları değerlendirilirse 90/10 membranı 1. kullanımda katalitik özellik gösterememiştir. 2. kullanımda yüksek bir katalitik özellik göstermiştir. Bunun nedeni olarak 2. Kullanımdan önce saf suyla yıkanan membranda şişmeye bağlı polimer zincirlerinin genişlemesi ve serbest hacminin artması buna bağlı olarak reaksiyon ortamından çekilen suyun artmasıyla reaksiyon veriminin artması yorumu yapılabilir.

#### **4.4.7. Pervaporasyon membran reaktörde serbest katalitik membranın verime etkisi**

Katalitik membranla kesikli reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlardan sonra, solketal verimi bakımından kıyaslama yapmak için reaksiyon, 70/30 PVA/PAMPS membranı ile M:6, kat.: %1,26 ve 3 saatte 25°C ve 60 °C’de pervaporasyon katalitik membran reaktörde (PVCMR) denenmiştir. Fakat yapılan GC analizine göre solketal üretimi gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi olarak membranın şişmemesi ve reaktantların aktif bölgelere ulaşamaması gibi nedenlerle açıklanabilir. Ayrıca reaktant çözeltisine tek taraflı temas eden katalitik membran kesikliye göre etkili bir katalitik aktiflik gösterememiştir. Bunun üzerine pervaporasyon ünitesine katalitik membran serbest halde küçük parçalar halinde konmuş ve oluşan suyu vakum uygulanarak çekmesi amacıyla reaksiyon hücresine saf PVA membran yerleştirilmiştir. Reaksiyonlar çapraz bağlı saf PVA membran ve çapraz bağımsız saf PVA membran ile 60°C’de kat.:%1,26’da 70/30 PVA/PAMPS membranı ile Pervaporasyon membran reaktörde 3 saatte gerçekleştirilmiştir. PVMR’deki reaksiyon koşullarında kesikli reaktörde maksimum verimin elde edildiği koşullar dikkate alınmıştır.

Çapraz bağlı saf PVA membran ve çapraz bağımsız saf PVA membranının kullanıldığı PVA/PAMPS katalitik membranların serbest olarak küçük parçalar halinde reaksiyon ortamına konduğu PVMR uygulamasında elde edilen solketal verimi sonuçları Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Saf PVA’da çapraz bağlılığın PVMR’deki verime etkisi

Sonuçlara göre aralarında çok büyük bir fark olmamakla birlikte çapraz bağısız PVA’da daha yüksek reaksiyon verimi gözlemlenmiştir. Çapraz bağısız PVA’da membrandaki bağların sıkı olmamasına bağlı olarak reaksiyon sonucu yan ürün olarak üretilen su, çapraz bağı membrana nazaran daha rahat tutulmuştur yorumu yapılabilir. Serbest katalitik membranla PVMR’de gerçekleştirilen solketal sentezinde verim değerleri çapraz bağı PVA kullanılanda %80 ve çapraz bağısız PVA kullanıldığında % 82 olarak elde edilmiştir. Uzun dönem çalışmaları için yine de çapraz bağı membranların tercih edilmesi gereklidir. Verim sonuçları kesikli reaktörde elde edilen maksimum verimden düşük çıkmıştır. Fakat PVMR’de elde edilen bu verim değerleri literatürdekilerle kıyaslanabilen iyi sonuçlardır. Sistemdeki reaktant kaçaklarına neden olan sistemsel hatalar veya saf PVA membranaki çapraz bağlamanın reaksiyon için yeterli ve uygun olmaması, membrandaki yüzeysel hatalar gibi sorunlar kesikliye göre daha düşük verim sonuçlarına neden olmuş olabilir. İleriye dönük daha yüksek verimler elde edilmesi için sistem şartları ve membran durumu iyileştirilip PVMR’de yeni denemeler yapılabilir.

#### 4.5. Elde Edilen Verilerin Literatür Verileri İle Karşılaştırılması

Katalitik membranla gliserol ve asetonun reaksiyonu ile kesikli reaktörde solketal sentezinden elde edilen maksimum verim sonucu ve çalışma koşulları literatürdeki diğer solketal sentezlerinde elde edilen sonuçlarla ve koşullarla kıyaslanmıştır. Literatürle yapılan kıyaslama sonuçları aşağıda Tablo 4.4'te özetlenmiştir. Kıyaslamalar yapılırken reaksiyon koşulları da dikkate alınmıştır.

Tablo 4.4. Bu çalışma'nın literatürle kıyaslanması

| Reaksiyon           | Reaksiyon Koşulları            | Katalizör  | Verim | Kaynak                |
|---------------------|--------------------------------|--|-------|-----------------------|
| Gliserol ile Aseton | 20 °C, 120-bar, M:5, 0,77g kat | Heterojen<br>Purolite®<br>PD206                              | %95   | Shirani ve diğ., 2014 |
| Gliserol ile Aseton | Ağır.%1 kat.<br>M:2            | K10<br>montmorillonite<br>Suyu çekmek için<br>zeolit membran | %95   | Rold'an ve diğ., 2009 |
| Gliserol ile Aseton | 60°C, %8 kat.<br>M:5, 5 Saat   | Asit ile<br>İşlevselleştirilmiş<br>Mezoporous<br>Polimer     | %95   | Laskar ve diğ., 2018  |
| Gliserol ile Aseton | 40 °C, 0,1 g kat., M:4         | Aktive edilmiş kil<br>AL1, AL2, AL3 -<br>AL4                 | %95   | Alali ve diğ., 2019   |
| Gliserin ile Aseton | 60°C % 1,26 kat., M:6<br>3Saat | PVA/PAMPS<br>katalitik membran                               | %95   | Bu çalışma            |
| Gliserol ile Aseton | 40°C,<br>M:6                   | Amberlyst-36<br>(Nemli)                                      | %88   | Nanda ve diğ., 2014a  |
| Gliserol ile Aseton | 38-40°C<br>M:1,5               | Amberlyst-36<br>(Kuru)                                       | %88   | Deutsch ve diğ., 2007 |

Tablo 4.4. (Devam) Bu çalışma'nın literatürle kıyaslanması

| Reaksiyon           | Reaksiyon Koşulları      | Katalizör                             | Verim   | Kaynak                     |
|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------|----------------------------|
| Gliserol ile Aseton | 40°C,<br>M:6             | Amberlyst-35                          | %86     | Nanda ve diğ., 2014a       |
| Gliserol ile Aseton | 25°C<br>M:7, %1<br>Kat., | Süfolanmış hidrotermal karbonlar      | %80-%86 | Fernández ve diğ., 2019    |
| Gliserol ile Aseton | 70°C,<br>M:6             | Amberlyst-15                          | %85     | Vicente ve diğ., 2010      |
| Gliserol ile Aseton | Oda sıcaklığı,<br>M:2    | H-beta-1 zeolit                       | %84,7   | Manjunatha-n ve diğ., 2015 |
| Gliserol ile Aseton | 40°C,<br>M:6             | H-β zeolit                            | %84     | Nanda ve diğ., 2014a       |
| Gliserol ile Aseton | 60°C,<br>M:6,            | Amberlyst-46                          | %84     | İlgen ve diğ., 2017        |
| Gliserol ile Aseton | 70°C,<br>M:6             | Ar-SBA-15                             | %83     | Vicente ve diğ., 2010      |
| Gliserol ile Aseton | 70°C,<br>M:6             | HAr-SBA-15                            | %80     | Vicente ve diğ., 2010      |
| Gliserol ile aseton | 70°C,<br>M:6             | Pr-SBA-15                             | %79     | Vicente ve diğ., 2010      |
| Gliserol ile Aseton | 40°C,<br>M:6             | ZrSO <sub>4</sub>                     | %77     | Nanda ve diğ., 2014a       |
| Gliserol ile Aseton | 70°C,<br>M:6             | Pr-SO <sub>3</sub> H-SiO <sub>2</sub> | %77     | Vicente ve diğ., 2010      |
| Gliserol ile Aseton | 70°C,<br>M:6             | SAC-13                                | %74     | Vicente ve diğ., 2010      |
| Gliserol ile Aseton | 70°C,<br>M:6             | T-SiO <sub>2</sub>                    | %73     | Vicente ve diğ., 2010      |
| Gliserol ile Aseton | 25°C,<br>%1 kat.         | Amberlysts 35                         | %72     | Nanda ve diğ., 2014b       |

Tablo 4.4. (Devam) Bu çalışma'nın literatürle kıyaslanması

| <b>Reaksiyon</b>    | <b>Reaksiyon Koşulları</b> | <b>Katalizör</b> | <b>Verim</b> | <b>Kaynak</b>       |
|---------------------|----------------------------|------------------|--------------|---------------------|
| Gliserol ile Aseton | 40°C,<br>M:6               | Montmorill onite | %68          | Nanda ve diğ, 2014a |
| Gliserol ile Aseton | 40°C,<br>M:6               | Polymax          | %60          | Nanda ve diğ, 2014a |

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında solketal sentezlemek amacıyla gliserolün asetilasyonu, katalitik membranlı kesikli reaktörde ve serbest katalitik membranlı pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma ile PAMPS içerikli katalitik membranın hem katalizleme hem de oluşan suyu reaksiyon ortamından uzaklaştırması ile solketal sentezinde verim artırıcı rol oynadığı gözlemlenmiştir. Solketal sentezinde optimum reaksiyon koşullarını belirlemek için PAMPS oranını, sıcaklık, başlangıç mol oranı gibi reaksiyonu etkileyen deney koşullarının reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir.

Reaksiyonda kullanılmak üzere laboratuarda üretilen katalitik membranlar yüksek hidrofiliteye sahip PVA polimeri ve güçlü sülfonik asit gruplarına sahip olan PAMPS polimerinden ve çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan SSA'dan çözültiden döküm yöntemi ile üretilmiştir.

Kesikli Reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalitik membran ile reaksiyon katalizlenmiş aynı zamanda oluşan su membran tarafından tutularak solketal verimi literatürdeki diğer sonuçlarla yarışacak seviyede arttırılmıştır. Kullanılan membranların heterojen yapıda olması reaksiyon ortamından geri kazanılması ve tekrar tekrar kullanılabilirlik açısından avantaj teşkil etmiştir.

Kesikli reaktörde en yüksek dönüşümü veren 70/30 PVA/PAMPS membranı PVCMR uygulaması için denenmiş fakat membranın şişmemesi ve reaktantların aktif bölgelere ulaşamaması ayrıca reaktant çözültisine tek taraflı temasın yetersiz gelmesi gibi unsurlardan dolayı kayda değer bir sonuç elde edilememiştir.

Katalitik membranların serbest olarak reaksiyon ortamına konduğu suyu ortamdan uzaklaştırması için çapraz bağlı ve çapraz bağımsız saf PVA membranların kullanıldığı PVMR uygulamalarında reaksiyon gerçekleştirilmiş fakat verimlerin, kesikli reaktöre göre daha yüksek çıkması beklenirken verimler kesikli reaktörde elde edilen maksimum verimden düşük çıkmıştır. Bunun sebebi olarak sistemdeki reaktant



kaçakları, membranlardaki yapısal sorunlar gösterilebilir. Aralarında çok büyük bir fark olmamakla birlikte çapraz bağısız PVA'da daha yüksek reaksiyon verimi gözlemlenmiştir. Fakat çapraz bağısız saf PVA membranın suyu daha rahat geçirmesinin yanında asetonu da geçirdiği görülmüştür.

PVCMR ve PVMR'nin kesikli reaktöre göre daha düşük enerji tüketimi ve çevreci olması kesikliye göre daha yüksek verimlerin elde edilmesi adına önemli avantajlardır. Bu gelişmeleri sağlamak için membranların çapraz bağlama derecelerinin optimum seçici geçirgenliği sağlayacak düzeyde olması için yeni çapraz bağlama derecesi geliştirilebilir.

Reaksiyonda kullanılan membranların tekrarlanabilirliklerini arttırmak için membran yapısı geliştirilebilir ve iyileştirilebilir.

## KAYNAKLAR

Abdallah H., A Review on Catalytic Membranes Production and Applications, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2017, **12**, 136-156.

Aca-Aca G., Loría-Bastarrachea M., Ruiz-Treviño F. A., Aguilar-Vega M., Transesterification of soybean oil by PAAc catalytic membrane: Sorption properties and reactive performance for biodiesel production, *Renewable Energy*, 2018, **116**, 250-257.

Alali K., Lebsir F., Amri S., Rahmouni A., Srasra E., Besbes N., Algerian Acid Activated Clays as Efficient Catalysts for a Green Synthesis of Solketal by Chemoselective Acetalization of Glycerol with Acetone, 2019, **14**(1), 130-141.

Aslam M., Kalyar M. A., Raza Z. A., Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites, *Polymer engineering and science*, 2018, **58**(12), 2119-2132.

Assabumrungrat S., Phongpatthanapanich J., Praserttham P., Tomohiko T., Goto S., Theoretical study on the synthesis of methyl acetate from methanol and acetic acid in pervaporation membrane reactors: effect of continuous-flow modes, *Chemical Engineering Journal*, 2003, **95**, 57-65.

Ata K. C., Doğrudan Bor Hidrür Yakıt Pilleri İçin Katyon Değişim Membranları Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 521115.

Baghersad M. H., Jamshidi S., Habibi A., Salimi A., Synthesis, Characterization, and In Vitro Evaluation of Super Paramagnetic Nanoparticles Grafted with PAMPS for Controlled Delivery of Cationic Drugs, *Chemistry Select*, 2019, **4**(3), 810-815.

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

Baker R. W., Wijmans J. G., Huang Y., Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data, *Journal of Membrane Science*, 2010, **348**, 346-352.

Cannilla C., Bonura G., Costa F., Frusteri F., Biofuels production by esterification of oleic acid with ethanol using a membrane assisted reactor in vapour permeation configuration, *Applied Catalysis A, General*, 2018, **566**, 121-129.

Cen Y., Lichtenthaler R. N., Chapter 3 Vapor permeation, *Membrane Science and Technology*, 2007, **2**, 85-112.

Chandane V. S., Rathod A. P., Wasewar K. L., Enhancement of esterification conversion using pervaporation membrane reactor, *Resource-Efficient Technologies* 2016, **2**, S47-S52.

Corzo-González Z., Loria-Bastarrachea M. I., Hernández-Nun˜ez E., Aguilar-Vega M., González-Díaz M. O., Preparation and characterization of crosslinked PVA/PAMPS blends catalytic membranes for biodiesel production, *Polymer Bulletin*, 2017, **74**, 2741-2754.

Çakmak A., Özcan H., Benzin için oksijenli yakıt katkıları, *Journal of Polytechnic*, 2018, **21**(4), 831-840.

Deutsch J., Martin A., Lieske H., Investigations on Heterogeneously Catalysed Condensations of Glycerol to Cyclic Acetals, *Journal of Catalysis*, 2007, **245** (2), 428-435.

Doğan H., Zeolit katkılı polimerik membranların pervaporasyon uygulamaları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007, 232651.

Dong X., Jin W., Xu N., Li K., Dense ceramic catalytic membranes and membrane reactors for energy and environmental applications, 2011, **47**, 10886-10902.

Doong S. J., Ho W. S., Mastondrea R.P., Prediction of flux and selectivity in pervaporation through a membrane, *Journal of Membrane Science*, 1995, **107**, 129-146.

Dragomirova R., Wohlrab S., Zeolite Membranes in Catalysis—From Separate Units to Particle Coatings, *Catalysts*, 2015, **5**, 2161-2222.

Drioli E., Fontananova E., Bonchio M., Carraro M., Gardan M., Scorrano G., Catalytic Membranes and Membrane Reactors: An Integrated Approach to Catalytic Process with a High Efficiency and a Low Environmental Impact, *CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS*, 2008, **29**(11), 1152-1158.

Elzanati E., Abdallah H., Farg E., Ettouney R. S., El-Rifai M. A., Enhancing The Esterification Conversion Using Pervaporation, 2018, **13**(4), 990-1004.

Fatimah I., Sahroni I., Fadillah G., Musawwa M. M., Mahlia T. M. I., Muraza O., Glycerol to Solketal for Fuel Additive: Recent Progress in Heterogeneous Catalysts, *energies*, 2019, **12**(15), 2872.

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

Fernández P., Fraile J. M., Bordejé E. G., Pires E., Sulfonated Hydrothermal Carbons from Cellulose and Glucose as Catalysts for Glycerol Ketalization, *Catalysts*, 2019, **9**(10), 804.

Figueiredo K. C. S., Salim V. M. M., Borges C. P., Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactor, *Catalysis Today*, 2008, **133**, 809-814.

Fischer E., Ueber die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen, *Eur JInorg Chem*, 1895, **28**, 1145-1167.

Fogler H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4rd edr., Pearson Education, Massachusetts, 2006.

Gaaz T. S., Sulong A. B., Akthar M. N., Kadhum A. A. H., Mohamad A. B., Al-Amiery A. A., Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites, *Molecules*, 2015, **20**(12), 22833-22847.

Gallucci F., Basile A., Hai F. A., *Membranes for Membrane Reactors* Editörler: Gallucci F., Basile A., Introduction – A Review of Membrane Reactors, first ed., John Wiley & sons., United Kingdom, 1-61, 2011.

Han S., Li Y., Bai S., Zhang L., Li W., Xing W., Development of stable and active PVA-PSSA/SA-PVA catalytic composite membrane for esterification enhancement, *Journal Of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(30), 46514.

Hasanoğlu A., Salt Y., Keleşer S., Dinçer S., The esterification of acetic acid with ethanol in a pervaporation membrane reactor, *Desalination*, 2009, **245**, 662-669.

Huang R. Y. M., *Pervaporation Membrane Separation Processes*, New York, Elsevier, 2001.

Ilgen O., Yerlikaya Ş., Akyürek F. O., Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone over Amberlyst-46 to Produce an Oxygenated Fuel Additive, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2017, **61**(2), 144-148.

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

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

Korkmaz S., Salt Y., Dinçer S., Esterification of Acetic Acid and Isobutanol in a Pervaporation Membrane Reactor Using Different Membranes, *industrial Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**, 11657-11666.

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

Koski A., Yim K., Shivkumar S., Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning, *Materials Letters*, 2004, **58**, 493-497.

Laskar I. B., Rajkumari K., Gupta R., Rokhum L., Acid-Functionalized Mesoporous Polymer-Catalyzed Acetalization of Glycerol to Solketal, a Potential Fuel Additive under Solvent-Free Conditions, *Energy Fuels*, 2018, **32**, 12567-12576.

Li X., Jiang Y., Zhou R., Hou Z., Layered  $\alpha$ -zirconium phosphate: An efficient catalyst for the synthesis of solketal from glycerol, *Applied Clay Science*, 2019, 174, 120-126.

Li X., Zheng L., Hou Z., Acetalization of glycerol with acetone over  $\text{Co[II](Co[III]}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$  derived from layered double hydroxide, *Fuel*, 2018, **233**, 565-571.

Lim S. Y., Park B., Hung F., Sahimi M., Tsotsis T., Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification, *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**, 4933-4946.

Lopes N.F., Caiado M., Canhão P., Castanheiro J. E., Synthesis of Bio-fuel Additives From Glycerol Over Poly(Vinyl Alcohol) With Sulfonic Acid Groups, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2015, **37**(17), 1928-1936.

Maksimov A. L., Nekhaev A. I., Ramazanov D. N., Arinicheva Y., Dzyubenko A. A., Dzyubenko S. N., Khadzhiev S. N., Preparation of High-Octane Oxygenate Fuel Components from Plant-Derived Polyols, *Petroleum Chemistry*, 2011, **51**(1), 61-69.

Manjunathan P., Maradur S. P., Halgeri A. B., Shanbhag G. V., Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2015, **396**, 47-54.

Mengers H., Benes N. E., Nijmeijer K., Multi-component mass transfer behavior in catalytic membrane reactors, *Chemical Engineering Science*, 2014, **117**, 45-54.

Miachon S., Dalmon J. A., Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst?, *Topics in Catalysis*, 2004, 29, 1-2.

Moity L., Benazzouz A., Molinier V., Nardello-Rataj V., Elmkaddem M. K., de Caro P., Thiébaud-Roux S., Gerbaud V., Marion P., Aubry J. M., Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation, *Royal society of chemistry*, 2015, **17**, 1779.

Nanda M. R., Yuan Z., Qin W., Ghaziaskar H. S., Poirier M. A., Xu C., A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening, *Applied Energy*, 2014a, 123, 74-81.

Nanda R. M., Yuan Z., Qin W., Ghaziaskar H. S., Poirier M. A., Xu C., Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive, *Fuel*, 2014b, **117**, 470-477.

Nanda R. M., Zhang Y., Yuan Z., Qin W., Ghaziaskar H. S., Xu C., Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2016, **56**, 1022-1031.

Nascimento J. A. C., Pinto B. P., Calado V. M. A., Mota C. J. A., Synthesis of Solketal Fuel Additive From Acetone and Glycerol Using CO<sub>2</sub> as Switchable Catalyst, *Frontiers in Energy Research*, **7**(58),1-6.

Newman M.S., Renoll M., Improved preparation of isopropylidene glycerol, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**(9), 1621-1621.

Okon E., Shehu H., Gobina E., Novel esterification reaction from biomass product by coupled acetate membrane and catalysts for ethyl lactate separation, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 2018, **43**, 7703-7712.

Parulekar J. S., Analysis of Pervaporation-Aided Esterification of Organic Acids, *American Chemical Society*, 2007, **46**, 8490-8504.

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

Pinos V., Medina F., Dafinov A., Preparation and Characterization of Catalytic Membrane Reactors, *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*, 2017, **16**, 1390-869.

Poly S. S., Jamil Md.A.R., Touchy A. S., Yasumura S., Hakim Siddiki S.M.A., Toyao T., Maeno Z., Shimizu K., Acetalization of glycerol with ketones and aldehydes catalyzed by high silica H $\beta$  zeolite, *Molecular Catalysis*, 2019, **479**, 110608.

Qiao J., Hamaya T., Okada T., New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone) (PVP) modified poly(vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA-PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs), *Polymer*, 2005, **46**, 10809–10816.

Qing W., Chen J., Shi W., Wu J., Hu J., Zhang W., Conversion enhancement for acetalization using a catalytically active membrane in a pervaporation membrane reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **313**, 1396-1405.

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

Roldán L., Mallada R., Fraile J. M., Mayoral J. A., Menéndez M., Glycerol upgrading by ketalization in a zeolite membrane reactor, *Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering*, 2009, **4**, 279-284.

Roy S., Singha N. R., Polymeric Nanocomposite Membranes for Next Generation Pervaporation Process: Strategies, Challenges and Future Prospects, *Membranes*, 2017, **7**(3), 53.

Royon D., Locatelli S., Gonzo E. E., Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, **58**, 88-92.

Shirani M., Ghaziaskar H. S., Xu C., Optimization of glycerol ketalization to produce solketal as biodiesel additive in a continuous reactor with subcritical acetone using Purolite®PD206 as catalyst, *Fuel Processing Technology*, 2014, **124**, 206-211.

Srikanth C., Sridhar C., Nagabhushana B. M., Mathad R. D., Characterization and DC Conductivity of novel NiO doped Polyvinyl Alcohol (PVA) Nano-composite films, *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM)*, 2014, 03(09), 2319- 4847.

Su E., Okay O., Cryogenic formation-structure-property relationships of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) cryogels, *Polymer*, 2019, **178**, 121603.

Şen U., Acar O., Bozkurt A., Ata A., Proton Conducting Polymer Blends from Poly(2,5-Benzimidazole) and Poly(2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), *Journal of applied Polymer Science*, 2010, **120**(2), 1193-1198.

Trifoï A. R., Agachi P. Ş., Pap T., Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **62**, 804-814.

Van Dyk L., L. Miachon S., Lorenzen L., Torres M., Fiaty K., Dalmon J. A., Comparison of microporous MFI and dense Pd membrane performances in an extractor-type CMR, *Catalysis Today*, 2003, **82**, 167-177.

Vankelecom I. F. J., Polymeric Membranes in Catalytic Reactors, *American Chemical Society*, 2002, **102**, 3779-3810.

Vicente G., Melero J. A., Morales G., Paniagua M., Martín E., Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas, *Green Chemistry*, 2010, 12, 899-907.

Yerlikaya Ş., Heterojen Katalizör ile Gliserin ve Aseton Kullanılarak Solketal Üretimi ve Yakıt Katkısı Olarak Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019.

Zhang Z., Liguori S., Fuerst T. F., Way J. D., Wolden C. A., Efficient Ammonia Decomposition in a Catalytic Membrane Reactor To Enable Hydrogen Storage and Utilization, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**, 5975-5985.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

**Hasırcı G.,** Ilgen O., Hilmioğlu N., Synthesis of Fuel Additive Solketal from Biodiesel By-Product Glycerin by Economic Catalyst Sulfo Succinic Acid, *2 nd International Conference On Life And Engineering Sciences*, İstanbul, 27-29 Haziran 2019.

**Hasırcı G.,** Ilgen O., Hilmioğlu N., Fuel Additive Solketal Synthesis Using Catalytic Membrane, *5 th International Turkic World Conference on Chemical Science and Technology*, 25-29 Ekim 2019.

**Hasırcı G.,** Yenihan Yüzer N., Hilmioğlu N., Biodiesel Synthesis By Reactive Sorption Using Hydrophilic Polymer And Homogenous Catalyst, *5 th International Turkic World Conference on Chemical Science and Technology*, 25-29 Ekim 2019.

**Hasırcı G.,** Yenihan Yüzer N., Ilgen O., Hilmioğlu N., PVA/PAMPS katalitik membranlarda iyon değişim kapasitesi ve etkileşim parametresi hesaplamaları, *Uluslararası Marmara Fen bilimleri Kongresi*, 1-3 Kasım 2019.



## ÖZGEÇMİŞ

Güler Hasırcı; 1994 yılında Gönen’de doğdu. İlkokul öğrenimini Manyas, ortaokul ve lise öğrenimini Bandırma’da tamamladı. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2016 Haziran ayında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2016-2017 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamış ve halen devam etmektedir.

