



Kimyasal Reaksiyonlarda Katalitik Membran Kullanımının İncelenmesi

Investigation of the Usage of Catalytic Membranes in Chemical Reactions

Güler HASIRCI¹ , Nazlı YENİHAN YÜZER² , Nilüfer DURMAZ HİLMİOĞLU^{3,*} 

¹ Kimya Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-7435-8118

² Kimya Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-5112-5450

³ Kimya Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-2627-8890

Derleme Makale

Gönderilme Tarihi : 30/06/2021

Kabul Tarihi : 31/12/2021

Anahtar Kelimeler

Asetalizasyon
Esterleşme
Katalitik membran
Transesterleşme

Research Paper

Received Date : 30/06/2021

Accepted Date : 31/12/2021

Keywords

Acetalization
Catalytic membrane
Esterification
Transesterification

Özet

Dünyada temel endüstrilerden biri olan kimya endüstrisinde katalitik reaksiyonlar kimyasal üretimin büyük kısmını oluşturur. Ayırma saflaştırma işlemlerinde sıkça kullanılan membran teknolojisi, katalizör teknolojisi ile birleştirilince, oluşan yeni hibrit yapılarla daha çevreci katalitik proseslere katkı sağlayabilir. Elde edilen hibrit yapıdaki katalitik membranlar kendi içlerinde reaksiyon ve ayırmayı beraber gerçekleştirirler. Böylece ek ayırma birimleri gerektirmezler. Reaksiyon sonucu yan ürünü tutarak veya geçirerek reaksiyon dönüşümünü artırabilirler. Katalitik membranlar heterojen yapıya sahip olduğu için reaksiyon karışımından geri kazanımları kolaydır. Etkinliklerinde çok az bir azalmayla tekrar kullanılabilirler. Kimya endüstrisinde sıkça rastlanan esterleşme reaksiyonlarında etil asetat, etil laktat, izopropil asetat üretiminde, transesterleşme reaksiyonlarında fosil yakıtlara çevreci bir alternatif olan biyodizel üretiminde, asetalizasyon reaksiyonlarında yakıt katkı maddesi ve parfümlerde kullanılan güzel kokuların üretiminde reaksiyonu katalizlemek ve dönüşümü arttırmak için kullanılırlar. Bu çalışmanın amacı katalitik membranlarla ilgili yapılacak çalışmalara ışık tutmaktır. Yapılan bu çalışmada üretimlerinden, kullanıldıkları reaksiyonlardan, katalitik reaksiyonlarda sağladıkları avantajlardan, kullanım koşullarından söz edilmiştir.

Abstract

Catalytic reactions contains the majority of chemical production in the chemical industry, which is one of the main industries in the world. Membrane technology, which is frequently used in separation purification processes, can contribute to more environmentally friendly catalytic processes with new hybrid structures formed when combined with catalyst technology. Catalytic membranes carry out the reaction and separation simultaneously. Thus they do not require additional separation units. They can increase the reaction conversion by holding or passing the by-product. Since catalytic membranes are heterogeneous, they are easily recovered from the reaction mixture. They can be reused with little reduction in their effectiveness. They are used to increase conversion and catalyze the reactions, in the production of ethyl acetate, ethyl lactate, isopropyl acetate in esterification reactions frequently seen in the chemical industry, in the production of biodiesel, which is an environmentally friendly alternative to fossil fuels in transesterification reactions and in the production of fuel additive and fragrances used in perfumes in acetalization reactions. The aim of this study is to shed light on the studies related to catalytic membranes in the future. Their production, the reactions in which they are used, their advantages, and the conditions of use were mentioned.

1. Giriş

Son yıllarda yeni gelişen birçok teknolojinin, sanayi devriminden beri fosil yakıt kullanımına bağlı çevreye verilen zararı azaltmak adına daha yeşil ve çevreci nitelikler taşıması yönünde yönelimleri olduğunu görmekteyiz. Yaşadığımız dünyayı ayakta tutan kolonları oluşturan enerji endüstrisinde artık daha yenilenebilir,

sürdürülebilir, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltacak yönlerde adımlar atılmaktadır. Dünya ekonomisinde önemli bir yere sahip, temel endüstrilerden biri olan kimya endüstrisinde de daha yeşil ve çevreci prosesler, yeşil katalizörler ve yeşil kimyasallar geliştirilmesi üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır. Kimya endüstrisinde enerji, atık su arıtımı ve diğer bir çok alanda rol oynayan ve kimyasal üretimin % 90'ını oluşturan katalitik reaksiyonlar bu çalışmalarda önemli bir paya sahiptir [1]. Özellikle katalitik reaksiyonlarda aktif görev alan

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): niluferh@kocaeli.edu.tr



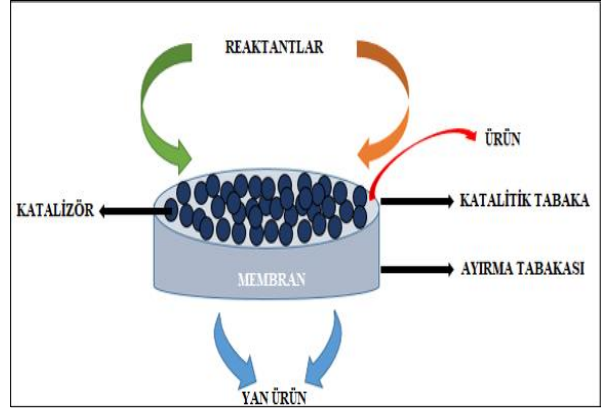
katalizörlerin yeşil ve çevreci olması geleneksel sıvı asit-baz katalizörlerin sahip olduğu dezavantajları elimine etmek için önemli bir adımdır. Endüstride kimya, petrokimya, biyoteknoloji ve atık su arıtımında kullanılan membran teknolojileri etkili oldukları ayırma proseslerinin yanında katalitik reaksiyonlarda da aktif rol oynayabilmektedir. Membran teknolojisi ile birleştirilen katalitik reaksiyonlar yeşil ve çevreci katalizörler olan katalitik membranları ortaya çıkarmaktadır. Katalizörlerle birleştirilip fonksiyonelleştirilen membranlar geleneksel katalizörlerin yarattığı problemlere alternatif bir çözüm oluşturmaktadır. Ayırma ve reaksiyon işlemlerini eş zamanlı aynı anda ve aynı yerde gerçekleştiren katalitik membranlar, yan ürünü ortamdan uzaklaştırarak reaksiyon dönüşümünün artırılması, ayırma maliyetlerinin düşürülmesi, korozif olmaması, reaksiyon bittikten sonra ortamdan kolayca ayrılması, tekrar kullanılabilmesi ve çevreci olması gibi avantajlara sahiptir [2]. Kullanım koşullarına bağlı olarak membranlar organik (polimerik) ve inorganik (seramik ve metalik) olabilmektedirler. Üretim maliyeti ve kullanım sıcaklığı seramik ve metalik olanlara kıyasla daha düşük olan polimerik membranlar katalitik membran üretimi için iyi bir adaydır [2]. Katalitik membran üretiminde katalizör, polimer matrisin içine gömülebilir, polimer matrisin üzerine kaplanabilir veya polimerik matris kendiliğinden katalitik özellik gösterebilir [1]. Özellikle polimerik matrisle birleştirilen sıvı asit katalizörler, homojen olmaktan çıkıp heterojen özellik kazanarak reaksiyon ortamından kolayca geri kazanılabilir. Katalitik membranlar kimya endüstrisinde sıkça gördüğümüz çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilir. Esterleşme ile kozmetik, ilaç, gıda ve boya sektöründe, transesterleşme ile biyodizel, yakıt katkı maddesi üretiminde, asetalizasyon ile solketal gibi yakıt katkı maddesi ve parfümler için aroma bileşikler üretiminde kullanılmaktadır [3]. Termodinamik denge ile sınırlı olan bu reaksiyonlarda katalitik reaktant kullanımı reaksiyon dengesinin bozulup, ürünler yönüne kaydırılıp reaktant dönüşümünün artmasına katkıda bulunmaktadır [4]. Bu reaksiyonlarda açığa çıkan yan ürünler, pervaporasyon işleminin vasıtasıyla reaksiyon ortamından uzaklaştırılır [5]. Bu çalışmanın amacı katalitik membranlar ile ilgili temel bilgi vermek, avantajlarından, üretimlerinden bahsetmek, verilen literatür bilgisiyle yapılan çalışmalarda katalitik membranlarda ön plana çıkan, incelenen faktörleri belirlemek, ileride yapılacak çalışmalarla ilgili bu alanda bir altyapı oluşturmaktır.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Katalitik Membran

Endüstride katalizör problemlerine çözüm getiren katalitik membranlar, katalizör ve membran

teknolojilerinin birleştirilmesinden ortaya çıkan hibrit yapıları membranlardır. Polimerik matrislerle katalizörlerin birleştirilmesi ile elde edilen katalitik membranlar, ayırma ve reaksiyon işlemlerinin tek bir birimde eş zamanlı olarak gerçekleştirildiği bir membran çeşididir [6]. Şekil 1'deki katalitik membran gösteriminde reaksiyon membranının katalitik tabakası üzerinde gerçekleşirken, bir yandan seçici geçirgen olan membranın ayırma tabakası, reaksiyon sonucu oluşan yan ürünü ortamdan uzaklaştırır.



Şekil 1. Katalitik membran

H_2SO_4 ve HCl gibi homojen asit katalizörler aracılığı ile reaksiyonlarda yüksek dönüşümler elde edilebilir. Fakat bu katalizörlerin korozif etkileri sonucu ekipmana zarar verme riski ve reaksiyon sonucu ortam geri kazanımları zor olduğu için bu katalizörlerin membranlar ile birleştirilmesi bu sorunlara önemli çözümler getirmektedir [3]. Homojen asit katalizörler bu membranlar ile birleştirildiğinde heterojen özellik kazanıp, reaksiyon ortamından kolayca geri kazanılmaktadır ve korozif etkileri önlenmektedir [3]. Katalitik membranlara homojen katalizörlerin yanında Amberlyst 15 ve 35, zeolitler, nano boyutlu metal kümeleri gibi heterojen katalizörler de katılarak daha yeşil ve çevreci katalizörler elde edilebilmektedir [6,7].

Temel olarak membranlar, polimerik, seramik ve metalik olarak üretilebilir. Polimerik membranlar $300^\circ C$ 'yi aşmayan sıcaklıklarda kullanılabilirler. Bu tür membranların düşük sıcaklıklarda kullanılabilmesi, üretim maliyetlerinin seramik ve metalik membranlara kıyasla daha düşük olması, üretim teknolojilerinin daha gelişmiş olması polimerik membranların katalitik membran üretimi için iyi bir aday olduklarını göstermektedir [2].

Katalitik membranlar reaksiyonlarda Şekil 2'de gösterildiği gibi reaktör hücresine yerleştirilerek katalitik membran reaktörde kullanılabilirler. Reaksiyon katalitik membranda gerçekleşir. Aynı zamanda seçici geçirgen özellikteki katalitik membran, reaksiyon sonucu oluşan yan ürünü pervaporasyon işlemi vasıtasıyla vakum uygulanarak ortamdan uzaklaştırır.

dönüşümü arttırılabilir [11,12]. Literatürdeki katalitik membranla gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz; Sorribas ve ark. (2015) etanol-asetik asit esterleşmesini, polimer matris olarak ticari poliimid (PI) Matrimid 5218'e bir MOF olan $Cu_3(BTC)_2$ (HKUST-1) katılmasıyla elde edilen karışık matris membran aracılığı ile membran reaktörde gerçekleştirmişler. Ağırlıkça %20-40 arası oranlarda $Cu_3(BTC)_2$ (HKUST-1) içerikli karışık membran matrisli membranlar hazırlamış ve etanol-su ayrımı için pervaporasyon işleminde kullanmışlardır. İşlem sonucunda %30 $Cu_3(BTC)_2$ karışık matrisli membran en iyi pervaporasyon performansını göstermiştir. Daha sonra bu membran etanol-asetik asit esterleşmesinde kullanılmıştır. 50°C'de ve denge etanol /asetik asit / etil asetat / su karışımı beslemesinde %72 dönüşüm elde etmişlerdir. Membranda kullanılan $Cu_3(BTC)_2$ (HKUST-1), hidrofilik bir MOF'tur. Poliimid matrise eklendiğinde membranın su alımını arttırmıştır [13]. El-Zanati ve ark. (2016) çalışmalarında sülfonlanmış polistiren greftleri işlevselleştirilmiş katalitik membran olarak, etanol-etilheksanoik asit (yağ asiti) esterleşmesinde kullanmışlardır. Oda sıcaklığında 10 dakikada %98 dönüşüm elde etmişlerdir [14]. Li ve ark. (2020) asit iyonik sıvıların (PIL'ler) (1 bütilsülfonat-3-vinilimidazol hidrojen sülfat) doğal nanolif benzeri palygorskite (PAL) aşılı polimerizasyonunu ile sentezlenen katı katalizör (PAL-PIL'ler) ile PVA'nın karıştırılmasıyla elde edilen katalitik membranları çapraz akışlı katalitik membran reaktörde oleik asit-metanol esterleşmesinde kullanmışlardır. Reaksiyon sonucu %8,7 ester verimi elde etmişlerdir. Ürettikleri katalitik membranlar suya karşı ilgi göstermiştir [15]. Ünlü ve Hilmioğlu (2018) katalitik membran olarak sülfosüksinik asit yüklü kitosan membranı pervaporasyon katalitik membran reaktörde, etanol-levulinik asit esterleşmesinde kullanmışlardır. Sıcaklık, katalizör miktarı, molar oranın dönüşüme etkisi incelenmiştir. Üretilen katalitik membranların termal stabiliteleri termogravimetrik analiz (TGA) aracılığıyla, homojen sülfosüksinik asitin polimer matrisi içindeki dağılımı taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edilmiştir. Reaktant başlangıç molar oranı 3 olarak almışlar ve 70°C'de %93,33 dönüşüm elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, aynı anda reaksiyon ortamından suyun uzaklaştırılması ile ilgili olmuştur. Özellikle katalitik membran yapımında polimerik matris olarak kullanılan kitosanın yüksek hidrofilitesi buna öncülük etmiştir [1]. Liu ve ark. (2021) SA-MoS₂-PAN kompozit katalitik membranı ile pervaporasyon katalitik membran reaktörde etanol-asetik asit esterleşmesi gerçekleştirmişlerdir. Optimum koşullarda %94,3 asetik asit dönüşümü elde etmişlerdir. Katalitik membrandaki farklı çapraz bağlama derecelerinin esterleşmeye etkisi incelenmiştir. Yüksek

çapraz bağlama derecesinin, membranın reaksiyon ortamındaki stabilitesini artırmasına karşın asetik asidin dönüşüm oranını azaltabileceği gösterilmiştir [16]. Uğur Nigiz ve Hilmioğlu (2018) poli(stirensülfonik asit)-karboksimetilselüloz (PSSA-CMC) karışımı katalitik membran ile pervaporasyon destekli membran reaktörde etil laktat üretmişlerdir. 75°C'de %93 dönüşüm elde etmişlerdir. PSSA/CMC konsantrasyonunun, başlangıç molar oranın, sıcaklığın, laktik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Katalitik membranın ayırma performansı, ayırma faktörü ve seçicilik açısından incelenmiştir. Sabit alkol/asit oranında sıcaklığın artmasının laktik asit dönüşümünü arttırdığı tespit edilmiştir. Katalitik membran aktivitesini kaybetmeden 6 kez kullanılmıştır [17]. Ünlü ve Hilmioğlu (2014) geliştirdikleri Zr (SO₄)₂·4H₂O kaplı kitosan kompozit membranı asetik asit-etanol esterleşmesinde kullanmışlardır. Reaksiyonu hem kesikli reaktörde hem de pervaporasyon katalitik membran reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Başlangıç molar oranının, katalizör konsantrasyonunun ve sıcaklığın reaksiyona etkisi incelenmiştir. Pervaporasyon katalitik membran reaktör kullanılarak dönüşüm %22'den %85'e çıkarılmıştır. Reaksiyon ortamından düzenli olarak suyun çekilmesi dönüşümü yükseltmede oldukça etkili olmuştur. Optimum reaksiyon koşulları ise başlangıç molar oranı 1, katalizör konsantrasyonu 0,25 g/L ve sıcaklık 70°C olmak üzere belirlenmiştir [18]. Zhang ve ark. (2012) katyon iyon değiştirici reçine parçacıkları (CERP) / polietersülfon (PES) hibrit katalitik membranları ile farklı serbest yağ asitlerinin (FFA'lar) (dodekanoik asit, tetradekanoik asit, heksadekanoik asit ve oktadekadienoik asit gibi) metanol ile esterleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Membranların, iyon değişim kapasitesi, şişme dereceleri analiz edilmiştir. Dodekanoik asitin en yüksek dönüşüm veren serbest yağ asiti olduğu bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığı, metanol/serbest yağ asidi oranı, katalitik membran yüklemesi gibi parametrelerin Dodekanoik asit-metanol esterleşmesine etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar (65°C, metanol/FFAs molar oranı 26:1, reaksiyon süresi 8 saat) altında Dodekanoik asit dönüşümünü %97,5 olarak elde etmişlerdir [19]. Zhang ve ark. (2020) çalışmalarında ürettikleri Poli (fenilen sülfür) katalitik membranı oleik asit-metanol esterleşmesinde kullanmışlardır. 65°C'de, metanol / oleik asit kütle oranı 3:1'de maksimum %95 dönüşüm elde etmişlerdir. Kükürt trioksiti (SO₃) katalitik membran üretiminde sülfonasyon aracı olarak kullanmışlardır. Üretilen membranın iyon değişim kapasitesi SO₃ konsantrasyonu arttıkça artmıştır. İyon değişim kapasitesi arttıkça katalitik membranın özgül yüzey alanı ve katalizleme kabiliyeti de artmıştır [20]. Uğur Nigiz ve Hilmioğlu (2016) tarafından yapılan çalışmada borik asit kaplı karboksimetilselüloz katalitik membran, pervaporasyon destekli membran reaktörde etil laktat

üretiminde kullanılmıştır. Katalizör miktarı, reaktantların başlangıç molar oranları, sıcaklık gibi parametrelerin reaksiyona etkileri incelenmiştir. En iyi sonuçlar 75°C’de alkol/asit molar oranı 3’te %83 olarak elde edilmiştir. Özellikle borik asit’in hidrofiliği nedeni ile akının arttığı görülmüş, fakat katalizör miktarı arttıkça seçicilik azalmıştır [21]. Shi ve ark. (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada dokumasız kumaşlarla desteklenen sülfonatlı polietersülfon (SPES) ve polietersülfon (PES) karışımı kompozit katalitik membranlar, sürekli akış katalitik membran reaktörde, biyodizel üretimi için oleik asit-metanol esterleşmesinde kullanılmıştır. 500 saatlik sürekli çalışmada dönüşüm %98 üzeri elde edilmiştir. Özellikle ürettikleri katalitik membran yapısının (kalınlık, alan, gözeneklilik) esterleşme reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. İç kütle transfer direnci, membran kalınlığı 1,779 mm'nin üzerinde olduğunda dönüşümü etkilediğini göstermişlerdir. %68 porozite değerinde en yüksek dönüşümü elde etmişlerdir. Membran gözenekliliğinin artmasıyla reaktantlarla membran temas alanının artması sağlanmıştır. Temas alanı ne kadar büyük olursa, membran üzerindeki aktif alanların reaksiyonu katalizlemeye o kadar devam ettiğini göstermişlerdir [22]. Tian ve ark. (2020) çalışmalarında grafen oksit/Polietersülfon (PES) katalitik membranlar hazırlamış ve oleik asit-metanol esterleşmesinde kullanmışlardır. 65°C’de alkol/asit mol oranı 2’de %94 dönüşüm elde etmişlerdir. Grafen oksit’in eser miktarda oksijen içeren fonksiyonel grup içermesi karbon bazlı asit katalizörü özellikte olmasını sağlamıştır. Membranda grafen oksit miktarı arttıkça asit dönüşümünün de arttığı görülmüştür. Katalitik membran tavlama sıcaklığının da asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Katalitik membran 100°C, 150°C ve 200°C üzeri gibi farklı sıcaklıklarda tavllanmış, tavlama sıcaklığı 100°C’den 150°C’ye çıktığında oleik asit dönüşümünün arttığını gözlemlemişlerdir. Bunun nedenini araştırmacılar ısıtma işlemi sırasında katalitik membran içindeki suyun uzaklaştırılması olarak belirtmişlerdir. 200°C’nin üzerinde asit dönüşümünde düşüş gözlemlemişler, bunu ise bu sıcaklığın üzerinde katalitik aktif alanların ve sülfolanmış grupların yok olması ile açıklamışlardır [23]. Uğur Nigiz ve Hilmioğlu (2017) çalışmalarında Lipaz tutuklu sodium aljinat matrisli katalitik membran hazırlamışlar ve bu membranı etil alkol-laktik asit esterleşmesi için pervaporasyon reaktöründe kullanmışlardır. 50°C ve alkol asit mol oranı 3’te dönüşüm % 62 olarak elde edilmiştir. Reaksiyon kesikli reaktörde de gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktörde pervaporasyon işlemine karşılık daha düşük verim elde edilmiştir. Pervaporasyon işlemiyle suyun ortamdan uzaklaştırılması sağlanarak asit dönüşümü artırılmıştır. Üretilen katalitik membranın 6 kez kullanımı sonucunda aktivitesinin %90’ını koruduğu belirtilmiştir

[24]. Yenihan Yüzer (2018) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında homojen katalizör olarak H₂SO₄, PVA’nın sülfolanmasında kullanılmıştır. Üretilen sülfolanmış PVA’lı katalitik membran ile izopropil alkol-asetik asit esterleşmesi kesikli reaktör ve pervaporasyon membran reaktörde incelenmiştir. İki ayrı reaktörde elde edilen dönüşüm değerleri karşılaştırılmıştır. Katalitik membranlı kesikli reaktörde %79,58 dönüşüm elde edilirken pervaporasyon membran reaktöründe % 87,58 dönüşüm elde edilmiştir. Pervaporasyon işleminde suyun reaksiyonla eş zamanlı ortamdan çekilmesi ile dönüşüm değeri artmıştır. Deneyler serbest sülfürik asit ile kesikli reaktörde de yapılmıştır. Katalitik membranlı kesikli reaktörle (%79,58) serbest sülfürik asitin kullanıldığı kesikli reaktör (%74,40) sonuçları kıyaslanmıştır. Katalitik membranlı kesikli reaktörde daha yüksek dönüşüm değeri görülmüştür. Bunun nedeni reaksiyon sonucu oluşan suyun hidrofilik olan katalitik membran tarafından tutulması ile açıklanmıştır [3]. Candemir (2019) tarafından gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında sülfosüksinik asit (SSA) ile çapraz bağlı, PVA’dan katalitik membran hazırlanmış, metanol-oleik asit esterleşmesi kesikli katalitik membran reaktörde ve pervaporasyon katalitik membran reaktörde incelenmiştir. Üretilen katalitik membranda SSA hem katalizör hem de çapraz bağlayıcı görevi görmüştür. Aynı deneyler homojen SSA’lı kesikli reaktörde de gerçekleştirilmiştir. Homojen SSA’lı kesikli reaktörde %77, katalitik membranlı kesikli reaktörde %87 ve en son pervaporasyon katalitik membran reaktörde %93 olarak dönüşüm verileri elde edilmiştir. Kesikli katalitik membran reaktörde membranın hidrofilik yapısı ile suyu bünyesinde tutması homojen katalizörlü kesikli reaktöre göre dönüşümü arttırmıştır. Pervaporasyon işleminde suyun ortamdan reaksiyonla eş zamanlı olarak çekilmesi reaksiyon dengesini ürünler tarafına kaydırıp reaktant dönüşümünü arttırmıştır [25].

2.4. Transesterleşme Reaksiyonlarında Katalitik Membran Kullanımı

Transesterleşme, trigliseritlerin alkolle birlikte asidik veya bazik katalizör yardımıyla alkil esterlere kimyasal dönüşümü olarak tanımlanır. Genellikle trigliseritlerin yüksek vizkozitesini azaltmak için biyodizel üretiminde yararlanılan tersinir bir kimyasal reaksiyondur. Kullanılan asidik ve bazik katalizörler dönüşümü arttırabilir ve fazla alkol beslemek de dengeyi yağ asidi metil esterleri ve gliserol oluşumuna kaydırabilir [26,27]. Transesterleşme reaksiyonu homojen ve heterojen katalizörler ile gerçekleştirilebilir. Transesterleşmede kullanılan homojen alkali katalizörler (NaOH, KOH ve NaOCH₃) yüksek dönüşüm vermelerine karşın, korozif olmaları, geri kazanımlarının zor olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu

problemlerin üstesinden gelmek için heterojen katalizörler geliştirilmiştir. Özellikle anyon-değişim reçineleri, metal oksitler transesterleşme reaksiyonunda heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Bu tip heterojen katalizörlerin de zamanla deaktive olması ve katalitik aktif alan kaybına uğramaları kullanımlarıyla ilgili problemler yaratmaktadır [28]. Literatürdeki katalitik membranla gerçekleştirilen transesterleşme reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz; Aca-Aca ve ark. (2018) çalışmalarında ürettikleri 4,40-diamino-2,20-bifenil sülfonik asit ile çapraz bağlanmış poliakrilik asit (PAAc-BDSA) katalitik membran ile soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesi gerçekleştirmişlerdir. Bunlara ek olarak sülfosüksinik asit ile çapraz bağlı PVA-88-SSA ve PVA-99-SSA katalitik membranlar da hazırlanmış ve iyon değişim kapasitesi, şişme derecesi, efektif difüzyon katsayıları PAAc-BDSA katalitik membranla karşılaştırılmıştır. PAAc-BDSA katalitik membranla 60°C'de %73 metil ester verimi elde edilmiştir [29]. Luo ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada sodyum silikat (Na_2SiO_3) ve polipropilen dokunmamış kumaşa desteklenmiş kitosan klorür N-[(2-hidroksi-3-trimetilamonyum) propil] ile katalitik membran hazırlanmış ve soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesi için membran reaktörde kullanılmıştır. Maksimum dönüşümü 60°C'de metanol/yağ oranı: 9'da % 97 üzerinde elde etmişlerdir [30]. Shi ve ark. (2016) çalışmalarında kuaternize polisülfon katalitik heterojen membran üretmişler ve bu membranı soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesi için akışlı katalitik membran reaktörde kullanmışlardır. Membran porozitesi, kalınlığı, reaksiyon sıcaklığını içeren bir kinetik model belirlemişler, kurulan modeldeki veriler ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Membran kalınlığı, porozitesi, reaksiyon sıcaklığı verilerinde modelde tahmin edilen dönüşüm verileriyle deneysel dönüşüm verilerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Membran kalınlığı için kalınlık arttıkça, membran porozitesi için porozite arttıkça ve reaksiyon sıcaklığı için sıcaklık arttıkça, model dönüşüm verilerinin ve deneysel dönüşüm verilerinin uyumlu bir şekilde artış gösterdiği bulunmuştur [31]. He ve ark. (2015) ürettikleri Guanidinlenmiş kitosan ile soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesini gerçekleştirmişlerdir. Guanidinlenmiş kitosan katalitik membran, kitosan üzerine aminoiminometansülfonik asit aşılansak üretilmiştir. Reaksiyon koşulları olarak 6 saat için 60°C'de, metanol /yağ molar oranı: 2,5'ta %98,8 soya fasulyesi yağı dönüşümü elde edilmiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre transesterleşmenin katalitik membranın yüzeyinde gerçekleştiğini belirlemişlerdir [28]. Guerreiro ev ark. (2010) Hidrotalsit gömülü PVA katalitik membranlar ile soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesini kesikli reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Membranların hidrofiliğinin katalitik aktivite üzerindeki etkisi

incelenmiştir. Membranlar hidrofobikliğin artması için asetillenmiş, hidrofiliğinin artırılması için ise süksinikanhidrit ile muamele edilmiştir. En iyi sonuçlar, hidrofiliği en yüksek olan membranda alınmıştır. Katalitik membranlı sonuçlar serbest hidrotalsitli sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Katalitik aktiflik açısından soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesinde membranlar serbest hidrotalsitlerden daha aktif bulunmuştur [32]. Corzo-Gonza'lez ve ark. 8(2017) belli oranlarda (90/10,80/20, 70/30) poli(vinil alkol) ve poli (2-akriloamido-2-1-propansülfonik asit) (PAMPS) karıştırmışlar ve çapraz bağlama ajanı olarak süksinik asit kullanarak PVA/PAMPS katalitik membranlar üretmişlerdir. Üretilen bu katalitik membranları, soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesinde kullanmışlardır. Membranların, reaksiyonu katalizlemek için içerdikleri asit grupları sayısını belirten iyon değişim kapasitesini hesaplamışlar ve en yüksek iyon değişim kapasitesi ve biyodizel dönüşümünün 70/30 PVA/PAMPS membranında olduğunu görmüşlerdir. PAMPS asidik bir polimer olduğu için en fazla asidik grup bulunduran 70/30 PVA/PAMPS membranı en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir [33]. Shi ve ark. (2021) poli (vinil alkol) (PVA) ve guanidinasetik kullanılarak kimyasal aşılama ile sentezlenen Polivinil guanidinasetik (PVG) birleşimi non-woven fabric (NWF) katalitik membran ile soya fasulyesi yağı-metanol transesterleşmesini gerçekleştirmişlerdir. Metanol/yağ oranının, membranın iyon değişim kapasitesinin, reaksiyon sıcaklığının transesterleşme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Optimum reaksiyon koşullarında (65°C, metanol/oil 3:1, 120 dakika) %98,2 dönüşüm elde edilmiştir [26]. Yüzer ve Hilmioğlu (2021) sentetik ve doğal materyallerden katalitik membran üretmişler ve bu katalitik membranları dimetil karbonat (DMC)-gliserol transesterleşmesi için kesikli reaktörde kullanmışlardır. Katalitik membranları PV4P, Poli(vinilalkol)(PVA)-poli(vinilpirolidon)(PVP)-PV4P-CaO, PVA-CaO, PVA-PVP-CaO, olarak sentetik malzemelerle ve yumurta kabuğu yüklü kitosan şeklinde doğal malzemelerle hazırlamışlardır. Çapraz bağlama ajanı olarak membranlarda epiklorohidrin kullanılmıştır. Membrandaki aktif gruplar ve çapraz bağlanma fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile tespit edilmiştir. Katalitik membrandaki katalizörün dağılımı, polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir. En yüksek reaksiyon dönüşüm değeri (%77) yumurta kabuğu yüklü kitosan membran ile elde edilmiştir. Burada yan ürün metanol, kitosan tarafından tutulmuş, yumurta kabuğu ise katalizör görevi görmüştür [34].

2.5. Asetalizasyon Reaksiyonlarında Katalitik Membran Kullanımı

Asetaller kozmetik, yiyecek, güzel koku endüstrilerinde sıkça kullanılan fonksiyonel gruplardır. Asetallerin üretildiği asetalizasyon ise aldehit ve ketonların alkoller ve dioller ile asidik katalizör eşliğinde gerçekleştirdikleri, yan ürün olarak suyun elde edildiği termodinamik denge tarafından kontrol edilen tersinir bir reaksiyondur [35,36]. Dengeyi ürünler yönüne kaydırıp dönüşümü arttırmak için reaksiyon sonucu oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Suyu ortamdan uzaklaştırmak için azeotropik distilasyon kullanılabilir fakat toksik kimyasallar, yüksek enerji maliyeti bu yöntemin kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır [5]. Bu yöntemlere daha çevreci bir alternatif olarak katalitik membran kullanımı gösterilebilir. Katalitik membran reaktör aracılığı ile reaksiyon ve ayırma tek bir birimde eş zamanlı gerçekleştiği için, ek ayırma saflaştırma birimine ihtiyaç duyulmaz bu sayede bu birimlerle ilgili ek maliyetlerden kaçınılır. Özellikle gliserolün asetallere asetalizasyonu yakıt katkı maddeleri üretimi ve parfüm aroması üretimi için önemli bir araştırma konusudur. Şekil 4'te gliserolün yakıt katkı maddesi olan solketale asetalizasyonu gösterilmiştir. Literatürdeki katalitik membranla gerçekleştirilen asetalizasyon reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz; Ceia ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada glüteraldehit ile çapraz bağlı poli(vinil alkol) ve polimerik matris içine dağılmış H-USY zeolitinden oluşan kompozit katalitik membranlar hazırlanmış, fenilasetaldehit ve gliserolün asetalizasyonu ile sümbül aroması sentezinde kullanılmıştır. Hazırlanan katalitik membranlarda katalizör miktarı, çapraz bağlama derecesi, hidrofiliklik incelenmiş ve kesikli reaktörde ve pervaporasyon destekli katalitik membran reaktörde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Polimer çapraz bağlama derecesinin membran sorplama özelliklerini ve kütle transferini büyük oranda etkilediğini belirlemişlerdir. Katalitik membranın suda, gliserolde, fenilasetaldehitte şişme testleri yapılmış, verilen belli bir kalınlık için şişme yüzdeleri sırasıyla %255, %23, %11 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak membranın su seçiciliğinin diğer reaktantlara göre çok daha fazla olduğu görülmüştür [5]. Qing ve ark. (2017) poli(vinil alkol) / poli(eter sülfon) pervaporasyon membranı üzerine $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü kaplı katalitik membran ile sikloheksanon-gliserol asetalizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonlar, kesikli reaktör, inert membran reaktör, katalitik membran reaktör'de gerçekleştirilmiştir ve reaksiyon sonuçları kıyaslanmıştır. İntert membran reaktör ve Katalitik membran reaktörde kesikli reaktörden daha yüksek olmak üzere birbirlerine çok yakın dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Katalitik aktif membran reaktörlerde reaksiyon-ayırma çiftinin sonuçları

olarak membranda, membran alanı/besleme hacmi oranı (A/V) değerlendirildiğinde bu oranın artması suyun uzaklaştırılma hızını arttırdığı için dönüşüm miktarını da arttırmıştır. 75°C'de %93 dönüşüm elde edilmiştir [36]. Hasırcı (2019) yüksek lisans tezi çalışmasında sülfosüksinik asit çapraz bağlı PVA/PAMPS (90/10,80/20,70/30) harman katalitik membranlar hazırlanmış, membranları aseton-gliserol asetalizasyonunda solketal yakıt katkı maddesi üretiminde kullanmıştır. Reaksiyonlar, kesikli reaktörde ve serbest katalizörlü pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Üretilen katalitik membranların gliserol, aseton, solketal ve suda etkileşim parametrelerini hesaplanmıştır. Etkileşim parametresi hesaplamalarıyla üretilen katalitik membranın suya, diğerlerine göre çok daha fazla ilgi gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca katalitik membranın reaksiyonu katalizlemede etkili olan asit gruplarının sayısını veren iyon değişim kapasitelerini belirlenmiştir. En yüksek iyon değişim kapasitesi 70/30 PVA/PAMPS katalitik membranında elde edilmiştir. En yüksek solketal verimi 70/30 PVA/PAMPS katalitik membranında 60°C, aseton/gliserol:3 koşullarında kesikli reaktörde %95, serbest katalizörlü pervaporasyon membran reaktörde %82 olarak elde edilmiştir [38].

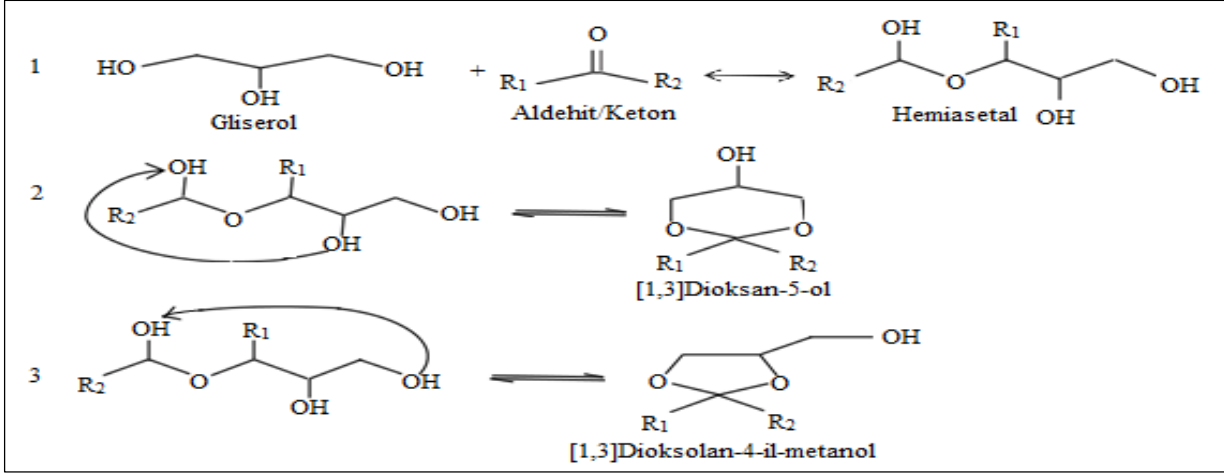
3. Bulgular ve Tartışma

Son yıllarda, membran teknolojilerinin ve katalizör teknolojilerinin ortak bir ürünü olan katalitik membranlar ile ilgili yapılan çalışmalar, katalitik membranların kullanıldıkları, esterleşme, transesterleşme, asetalizasyon reaksiyonlarında, hem reaksiyonu katalizlemede hem reaksiyon sonucu oluşan suyu bünyesinde tutarak veya ortamdan uzaklaştırarak dönüşümü arttırmada oldukça etkili olduklarını göstermiştir. Tablo 1'de farklı reaksiyonlar için yapılan çalışmalardaki verilen dönüşüm yüzdeleri aralığı ile etkili oldukları kanıtlanmıştır

Tablo 1. Yapılan çalışmalardaki dönüşüm yüzdesi aralığı

Reaksiyonlar	%
Esterleşme	60-98
Transesterleşme	90-98,8
Asetalizasyon	93-95

Yapılan çalışmalarda katalitik membranların suyu sorplama özelliklerinin artması için hidrofiliklikleri ve sülfolama çalışmalarıyla katalitik özellikleri arttırılmaya çalışılmıştır. Çapraz bağlama derecesinin önemi vurgulanmış, yüksek çapraz bağlama derecelerinde, membranların konuldukları reaksiyon ortamına karşı dayanıklılıklarının artmasına rağmen, reaksiyon ortamı bileşenlerinin hareketliliğini kısıtlayarak dönüşümü azaltabileceği ifade edilmiştir.



Şekil .4. Gliserolün aldehitler / ketonlarla reaksiyon mekanizması [37]

4. Sonuçlar

Kimya endüstrisinde daha temiz ve yeşil teknolojiler geliştirmek adına katalitik membran geliştirilmesi için yapılan çalışmaları değerlendiren bu çalışmada, ileriye yönelik bu konuyla ilgili dikkat edilmesi gereken önemli faktörler belirlenmiştir. Bu faktörlerden ilki membranların yan ürün seçiciliğidir. Yan ürünü bünyesinde tutması veya uzaklaştırması ile dönüşümü arttırması beklenen katalitik membranda, yan ürün seçiciliğinin yüksek olması gerekmektedir. Polar yan ürün sorpsiyonunu büyük oranda etkileyen membran hidrofilitliğinin de yüksek olması gerekmektedir. Yapılacak çalışmalarda şişme testleri ve hesaplanan etkileşim parametresi ile katalitik membran hidrofilitliği ile ilgili değerlendirme yapılabilir. Membran içinde kütle transferinde çok etkili olan diğer bir önemli faktör, çapraz bağlama derecesidir. Yapılan çalışmalarda, katalitik membranın, reaksiyon ortamında stabilitesini korumasını sağlayacak ve reaksiyon sonucu yan ürünü ortamdan uzaklaştırmasına izin verecek optimum çapraz bağlama derecesinde olması gerekir. Aynı zamanda katalitik membranlar kullandıkları ortam sıcaklığına ve basıncına karşı belli ısı ve mekanik dayanıma sahip olmalıdırlar. Membranın katalitik aktivitesini arttırmak için sülfolama işlemi yapılacaksa, optimum sülfolama derecesine dikkat edilmelidir. Üretilen katalitik membranların yeşil ve çevreci olması açısından aktivitesini büyük oranda koruyarak uzun ömürlü olması ve tekrar kullanılabilmesi ileriye yönelik katalitik membran üretimi çalışmalarında dikkat edilmesi gereken bir unsurdur.

Etik Standartlar Beyanı:

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı:

Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler.

Teşekkür

Bu makale imacon 2021 baharda sözlü özet olarak sunulmuştur. Yazarlar ilgili kuruluşlara teşekkür ederler.

Kaynaklar

- [1] Ünlü D., Hilmioğlu Durmaz N., 2018. Pervaporation catalytic membrane reactor application over functional chitosan membrane. *Journal of Membrane Science*, 559, 138-147.
- [2] Abdallah H., 2017. A Review on Catalytic Membranes Production and Applications. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12, 136-156.
- [3] Yenihan Yüzer N., 2018. Membran Reaktörde İzopropil Asetat Üretiminin İncelenmesi Yüksek lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 544676.
- [4] Qing W., Liu F., Yao H., Sun S., Chen C., Zhang W., 2020. Functional catalytic membrane development: A review of catalyst coating techniques. *Advances in Colloid and Interface Science*, 282, 102207.
- [5] Ceia T.F., Silva A.G., Ribeiro C.S., Pinto J.V., Casimiro M.H., Ramos A.M., Vital J., 2014. PVA composite catalytic membranes for hyacinth flavour synthesis in a pervaporation membrane reactor. *Catalysis Today*, 236, 98-107.
- [6] Li N., Lu X., He M., Duan X., Yan B., Chen G., Wang S., 2021. Catalytic membrane-based oxidation-

- filtration systems for organic wastewater purification: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125478.
- [7] Ünlü D., 2020. Esterleşme Reaksiyonlarında Katalitik Membran Destekli Pervaporasyon Uygulamaları. *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 7, 1152-1169.
- [8] Sousa J.M., Madeira L.M., Santos J.C., Mendes A., 2008. *Polymeric Membrane Reactors*, Nova Science Publishers, Porto, Portugal.
- [9] Macanas J., Ouyang L., Bruening M.L., Munoz M., Remigy J.C., Lahitte J.F., 2010. Development of Polymeric Hollow Fiber Membranes Containing Catalytic Metal Nanoparticles. *Catalysis Today*, 156, 181-186.
- [10] Wang B., Jackson E.A., Hoff J.W., Dutta P.K., 2016. Fabrication of Zeolite/Polymer Composite Membranes in a Roller Assembly. *Microporous and Mesoporous Materials*, 223, 247-253.
- [11] Li W., Liu W., Xing W., Xu N., 2013. Esterification Of Acetic Acid And N-Propanol With Vapor Permeation Using NaA Zeolite Membrane. *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 52, 6336-6342.
- [12] Do Nascimento L.A.S., Angélica R.S., Da Costa C. E.F., Zamian J.R., da Rocha Filho G.N., 2011. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science*, 51, 267-273.
- [13] Sorribas S., Kudasheva A., Almendro E., Zornoza B., de la Iglesia O., Téllez C., Coronas J., 2015. Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based Mixed matrix membranes containing MOFHKUST-1. *Chemical Engineering Science*, 124, 37-44.
- [14] El-Zanati E., Ritchie S.M.C., Abdallah H., 2016. Development of Integrated Catalytic Membrane-Based Unit for Biofuel Production. *Pertanika J. Sci. & Technol*, 24, 89-99.
- [15] Li M., Zhang W., Zhou S., Zhao Y., 2020. Preparation of poly (vinyl alcohol)/palygorskite-poly (ionic liquids) hybrid catalytic membranes to facilitate esterification. *Separation and Purification Technology*, 230, 115746.
- [16] Liu Q., Shi J., Wang T., Dong W., Li W., Xing W., 2021. A novel catalytic composite membrane with anti-swelling for enhancing esterification of acetic acid with ethanol. *Chemical Engineering Journal Advances*, 6, 100088.
- [17] Uğur Nigiz F., Hilmioğlu Durmaz N., 2018. Ethyl Lactate Synthesis by Catalytic Membranes in a Pervaporation-Assisted Membrane Reactor. *Chem. Eng. Technol*, 41, 836-844.
- [18] Ünlü D., Hilmioğlu Durmaz N., 2014. Pervaporation catalytic membrane reactor study for the production of ethyl acetate using $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ coated chitosan membrane. *Chem Technol Biotechnol*, 91, 122-130.
- [19] Zhang H.L., Ding J.C., Zhao Z.D., 2012. Esterification of different FFAs with methanol by CERP/PES hybrid catalytic membrane for biodiesel production. *J. Cent. South Univ*, 19, 2895-2900.
- [20] Zhang J., Li X., He B., Song Y., Ji Y., Cui Z., Li J., Younas M., 2020. Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Using a Novel Poly(phenylene sulfide) Catalytic Membrane. *Energy Fuels*, 34, 7422-7429.
- [21] Uğur Nigiz F., Hilmioğlu Durmaz N., 2016. Simultaneous separation performance of a catalytic membrane reactor for ethyl lactate production by using boric acid coated carboxymethyl cellulose membrane. *Reac Kinet Mech Cat*, 118, 557-575.
- [22] Shi W., He B., Cao Y., Li J., Yan F., Cui Z., Zou Z., Guo S., Qian X., 2013. Continuous esterification to produce biodiesel by SPES/PES/NWF composite catalytic membrane in flow-through membrane reactor: Experimental and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 129, 100-107.
- [23] Tian F., Xu B., Li Y., Deng J., Zhang H., Peng R., 2020. A Highly Active, Readily Synthesized and Easily Separated Graphene Oxide (GO)/Polyethersulfone (PES) Catalytic Membrane for Biodiesel Production. *Chemistry Select*, 5, 1676-1682.
- [24] Uğur Nigiz F., Hilmioğlu Durmaz N., 2017. A study on composite catalytic membrane manufacturing based on sodium alginate and lipase to be used in a pervaporation reactor. *Res Chem Intermed*, 43, 1149-1163.
- [25] Candemir M., 2019. Katalitik membranla Oleik asit esterleşmesinin incelenmesi, Yüksek lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 546508.
- [26] Shi W., Li H., Yu B., Zhang H., Su Y., 2021. Biodiesel Production Catalyzed by Polyvinyl Guanidineacetic Membrane. *Catalysis Letters*, 151, 153-163.
- [27] Koberg M., Gedanken A., 2013. *New and Future Developments in Catalysis: Chapter 9. Using Microwave Radiation and SrO as a Catalyst for the Complete Conversion of Oils, Cooked Oils, and Microalgae to Biodiesel*, Elsevier Inc. Chapters, Ramat Gan, Israel.

- [28]He B., Shao Y., Liang M., Li J., Cheng Y., 2015. Biodiesel production from soybean oil by guanidinylated chitosan. *Fuel*, 159, 33-39.
- [29]Aca-Aca G., Loria-Bastarrachea M.I., Ruiz-Treviño F. A., Aguilar-Vega M., 2018. Transesterification of soybean oil by PAAc catalytic membrane: Sorption properties and reactive performance for biodiesel production. *Renewable Energy*, 116, 250-257.
- [30]Luo Q., He B., Liang M., Kong A., Li J., 2017. Continuous transesterification to produce biodiesel under HTCC/ Na₂SiO₃/NWF composite catalytic membrane in flow-through membrane reactor. *Fuel*, 197, 51-57.
- [31]Shi W., Li H., Su Y., Liu J., 2016. Biodiesel production by quaternized polysulfone membrane: Experimental and kinetics model. *Energy Procedia*, 104, 402-406.
- [32]Guerreiro L., Pereira P.M., Fonseca I.M., Martin-Aranda R.M., Ramos A.M., Dias J.M.L., Oliveira R., Vital J., 2010. PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis. *Catalysis Today*, 156, 191-197.
- [33]Corzo-González Z., Loria-Bastarrachea M.I., Hernández-Núñez E., Aguilar-Vega M., González-Díaz M.O., 2017. Preparation and characterization of crosslinked PVA/PAMPS blends catalytic membranes for biodiesel production. *Polymer Bulletin*, 74, 2741-2754.
- [34]Yüzer N.Y., Hilmioğlu N., 2021. Applicability of membrane reactor for producing environment friendly fuel additive glycerol carbonate. *Global NEST Journal*, 23, 1-9.
- [35]Zong Y., Yang L., Tang S., Li L., Wang W., Yuan B., Yang G., 2018. Highly Efficient Acetalization and Ketalization Catalyzed by Cobaloxime under Solvent-Free Condition. *Catalysts*, 8, 48.
- [36]Qing W., Chen J., Shi X., Wu J., Hu J., Zhang W., 2017. Conversion enhancement for acetalization using a catalytically active membrane in a pervaporation membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1396-1405.
- [37]Trifoi A.R., Agachi P.Ş., Pap T., 2016. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 804-814.
- [38]Hasırcı G., 2019. Katalitik membranla solketal sentezi, Yüksek lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 618933.