

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Derya ÜNLÜ¹, Nilüfer Durmaz HİLMİOĞLU²

KİTOSAN/SÜLFOSÜKSİNİK ASİTTEN OLUŞAN KATALİTİK MEMBRAN İLE GLİSEROLÜN ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZ

Gliserol, metanol veya etanolün yağ ile transesterifikasyonu ile üretilen biyodizelin temel yan ürünüdür. Son yıllarda biyodizel üretimindeki artış nedeniyle gliserolün üretimi de hızlı bir artış göstermiştir. Ancak elde edilen gliserolün, çok azı endüstride tüketilmektedir. Bu nedenle gliserolün yeni kullanım alanlarının bulunmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Elde edilen ürünlerin yakıt katkı maddesi olarak kullanılması sebebiyle gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu yan ürün olarak elde edilen fazla gliserolün tüketilmesi için iyi bir alternatif olmaktadır. Bu çalışmada kitosan membranlar farklı sülfosüksinik asit yükleme oranlarında hazırlanmış ve esterleşme reaksiyonu için katalizör olarak kullanılmıştır. Kesikli reaktörde gerçekleştirilecek olan reaksiyonda sıcaklık (60°C, 70°C ve 80°C), başlangıç reaktan mol oranı (asit/alkol=3:1, 6:1 ve 9:1), katalizör miktarı (0.5 mmol, 0.75 mmol ve 1 mmol) gibi parametrelerin reaksiyon dönüşümü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık ve molar besleme oranı arttıkça reaksiyon dönüşümünün arttığı, katalizör miktarı arttıkça reaksiyonun hızlandığı gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Gliserol, Katalitik membran, Kitosan, Sülfosüksinik asit

INVESTIGATION OF ESTERIFICATION REACTION OF GLYCEROL BY CHITOSAN/SULFOSUCCINIC ACID CATALYTIC MEMBRANE

ABSTRACT

Glycerol is the main by-product in biodiesel which is produced by transesterification of oil with ethanol or methanol. In recent years, biodiesel production has increased and significant amount of glycerol has been produced as by product. However, only small fraction of glycerol by product is used by industry. Glycerol which is obtained is consumed very little at industry. Therefore, new areas of usage should be found for consuming excess glycerol. Esterification of glycerol with acetic acid is a promising method to utilize excess glycerol. In this study, sulfosuccinic acid (SSA) loaded chitosan catalytic membrane was prepared and used as catalyst for esterification reaction. The effect of temperatures (60°C, 70°C and 80°C), catalyst concentration (0.5 mmol, 0.75 mmol ve 1 mmol), initial molar ratio of reactants (acid/alcohol=3:1, 6:1 ve 9:1), on conversion were studied in a batch reactor. Higher conversion was obtained by increasing temperature and initial molar ratio of reactants and reaction rate is enhanced by increasing catalyst concentration.

Keywords: Glycerol, Catalytic membrane, Chitosan, Sulfosuccinic acid

¹ Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmit, Kocaeli, Turkey
E-posta: derya.unlu@kocaeli.edu.tr

² Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmit, Kocaeli, Turkey
E-posta: niluferh@kocaeli.edu.tr

Geliş: 30 Eylül 2014 **Düzeltilme:** 17 Aralık 2014 **Düzeltilme:** 19 Ocak 2015 **Kabul:** 10 Şubat 2015

1. GİRİŞ

Küresel ısınmaya karşı temel düşüncelerden biri, düşük CO₂ emisyonuna sahip olan yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaktır. Bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyodizel kısa zamanda gelişen ve uygulanabilir kaynaklardan biri olmuştur (Han ve ark., 2013).

Biyodizel çoğunlukla bitkisel yağların metanol ile transesterifikasyonu ile üretilir. Biyodizel sentezi sırasında yan ürün olarak yaklaşık hacimce %10 oranında gliserol üretilir. Biyodizel üretimindeki bu artış gliserolün birikimi ile sonuçlanır. Bu sebeple fazla miktarda elde edilen gliserolün kullanımı için arayışlara gidilmiştir (Balaraju ve ark., 2010). Gliserol ile asetik asitin esterifikasyonu biyodizel ile üretilen gliserolün tüketimi için iyi bir alternatif olmaktadır. Bu reaksiyonun ürünleri monoasetin (MAG), diasetin (DAG) ve triasetin (TAG) dir. Bu ürünlerin kullanım alanları dondurucu endüstrisinden, biyobozunur polimerlerin üretimine, kozmetikten yakıt katkılarına kadar geniş alana uzanır. Özellikle DAG ve TAG, biyodizel ve benzin gibi yakıtlar için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Ferreira ve ark., 2009 ve Gonçalves ve ark., 2012). Biyodizel zayıf oksidasyon dayanımına ve yüksek kaynama noktasına sahiptir. Bu özellikler farklı katkıları kullanılarak iyileştirilebilir. Bunlardan biri TAG'dır. TAG'ın katkı olarak kullanılması soğuk akma direncini ve vuruntu özelliklerini iyileştirmesinin yanında, biyodizelin toplam verimini de arttırır (Trejda ve ark., 2012).

Gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu genellikle homojen katalitik prosesler ile yürütülür. Homojen katalizörler yüksek verime ve düşük maliyete sahiptirler. Ancak bazı dezavantajları da vardır. İlave ayırma ve nötralizasyon adımları gerektirirler. Koroziftir, istenmeyen yan ürünler oluşur, çevreye zararlıdır, katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanımı güçtür (Ferreira ve ark., 2009 ve Gonçalves ve ark., 2012). Bu sorunlar heterojen katalizörler kullanılarak aşılabılır. Güçlü asit grupları içeren fonksiyonel membranlar da katı asit katalizörlerinin bir grubudur. Fonksiyonel membranların ya da heterojen katalizörlerin kullanımı, reaktanlardan ve ürünlerden katalizörlerin filtrasyon ile kolayca ayrılması dolayısıyla tercih edilmektedir (Castanheiro ve ark., 2006).

Katalitik olarak aktif fonksiyonel polimerik membranların hazırlanmasında katalizör polimer ile birleştirilir veya üzerinde depolanır. Bunlar da alt sınıflara ayrılır. Membran katalizöre enkapsüle edilir (sardırılır, giydirilir) veya heterojen katalizör polimer matrikse yerleştirilir (Dioos ve ark., 2006). Heterojen katalizör polimer matriksle birleştiği zaman, iyi seçilen polimerik çevre, reaktanların ve ürünlerin seçici sorpsiyonunu kontrol ederek, katalizör performansına olumlu etki yapar (Shabana,1998).

Kitosan doğal, toksik olmayan, biyobozunur bir polimerdir. Çok fonksiyonlu bir polimer olarak bilinir. Özelliklerinin kolay modifiye edilmesiyle kitosan temelli malzemeler hidrojenasyon, oksidasyon ve temiz kimyasal sentez reaksiyonlarında kullanılmaktadır (Caetano ve ark., 2013).

Bu çalışmada katalitik membran, kitosan ile sülfosüksinik asitin (SSA) harmanlanması ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalitik membran katalizör olarak kullanılarak, esterifikasyonda maksimum dönüşüm elde etmek için farklı sıcaklıklar, başlangıç reaktan (asit/alkol) mol oranları (M) ve katalizör miktarı incelenmiştir. SSA membranda hem çapraz bağlama ajanı, hem de katalizör görevi görmüştür.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2. MATERYALLER

Bu çalışmada kitosan polimeri ile yüksek saflıkta olan gliserol, asetik asit, sülfosüksinik asit (SSA), potasyum hidroksit çözücülerini kullanılmış olup tüm bu kimyasallar Merck ve Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

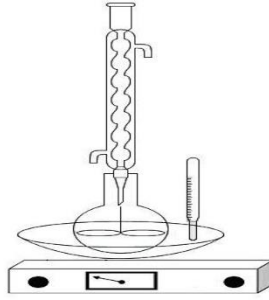
3. METOT

Fonksiyonel (Katalitik) Membran Hazırlama

Katalizör olarak kullanılacak olan fonksiyonel membranı hazırlamak için ilk olarak polimerik membran çözeltisi hazırlanır. Ağırlıkça %1 kitosan, hacimce %2 asetik asit içeren sulu çözelti içerisinde çözünür. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Farklı miktarlarda (0.5 mmol, 0.75 mmol ve 1 mmol) SSA, hazırlanan homojen polimerik membran çözeltisine ilave edilir. Çözelti 2 saat karıştırıldıktan sonra, elde edilen çözelti polimetilmetakrilat yüzeye dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Kuruma işleminden sonra fonksiyonel membran katalizör olarak kullanıma hazır hale gelmektedir.

Kesikli Reaktör Deneyleri

Asetik asit ile gliserolün esterleşme reaksiyonu katalitik membranın katalizörlüğünde Şekil 1’de gösterilen geri soğutucu ile birlikte çalışan cam bir balon ve ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile sıcaklık ve karışımı sağlayan kesikli reaktörde (KR) gerçekleştirilmiştir. Reaktanlar reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra kesikli reaktöre eklenir. Hazırlanan sülfolanmış kitosan katalitik membranlar reaktanlarla daha iyi temas etmeleri için küçük parçalar halinde kesilerek reaktöre konulmuştur. Karıştırma hızı 400 rpm’e ayarlanmıştır.



Şekil 1. Kesikli reaktör şeması

Reaksiyon dönüşümüne sıcaklığın, başlangıç reaktan mol oranının ve katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Reaksiyon koşulları şu şekildedir: reaksiyon süresi 6 saattir, reaksiyon sıcaklıkları 60, 70 ve 80°C, başlangıç reaktan mol oranları (asetik/alkol): 3:1, 6:1 ve 9:1 ve katalizör miktarı 0.5 mmol, 0.75 mmol ve 1 mmol’dür.

Birer saat arayla numune alınıp KOH ile titre edilerek dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Kesikli reaktör için dönüşüm hesabı Eşitlik (1) kullanılarak yapılmıştır.

$$x = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (1)$$

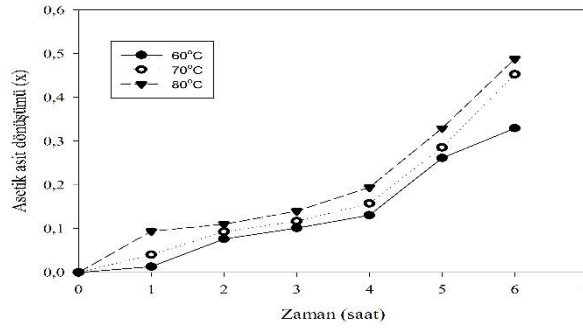
Bu eşitlikte N_{A0} asetik asitin başlangıç anındaki mol miktarı, N_A ise reaksiyonun herhangi bir anındaki asetik asit mol değeridir (Liu and Chen, 2002).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Asetik asit ile gliserolün esterleşme reaksiyonu kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıkların, farklı katalizör miktarlarının, farklı başlangıç reaktan mol oranlarının asetik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir.

Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi

SSA yüklü katalitik membran katalizörü ile başlangıç reaktan mol oranı (M=6:1) 1 mmol katalizör ilave edilmiş katalitik kitosan membran ile T=60°C, 70°C ve 80°C sıcaklıklarda kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiş; elde edilen asetik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri Şekil 2’de verilmiştir.

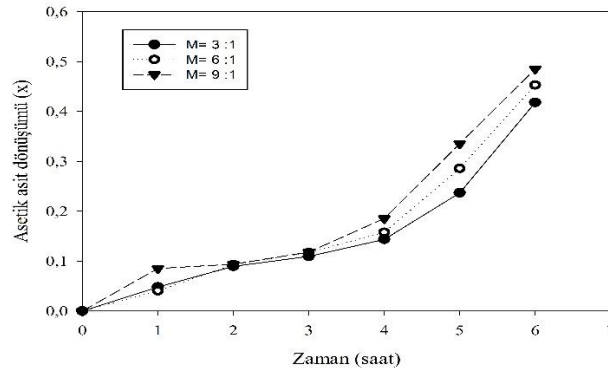


Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR’de incelenmesi (1 mmol SSA içeren membran; M=6:1)

60°C, 70°C ve 80°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça asetik asit dönüşümünün arttığı görülmüştür. Reaksiyon hız sabiti proses sıcaklığının fonksiyonudur. Hız sabiti sıcaklığın artışı ile artar ve reaksiyonun hızı artar. Reaktanların sıcaklığını yükseltmek, taneciklerin kinetik enerjilerini ve dolayısıyla hızlarını artırır. Bu ise hem reaksiyona neden olabilecek (etkin) çarpışma sayısını artırır, hem de çarpışan taneciklere aktivasyon enerjisi engelini aşmaya yetecek kadar enerji kazandırır. Dolayısıyla tepkimede sıcaklık artarsa tepkime hızı artar (Acartürk, 2012). KR’de en yüksek asetik asit dönüşümü 80°C’de 6 saatin sonunda % 48 olarak elde edilmiştir.

Başlangıç reaktan mol oranlarının dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi

SSA katalizörü ile hazırlanan kitosan katalitik membran ile 70°C’de farklı başlangıç reaktan (asetik/alkol) mol oranlarında (M=3:1, M=6:1, M=9:1) kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 3’te yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri görülmektedir.

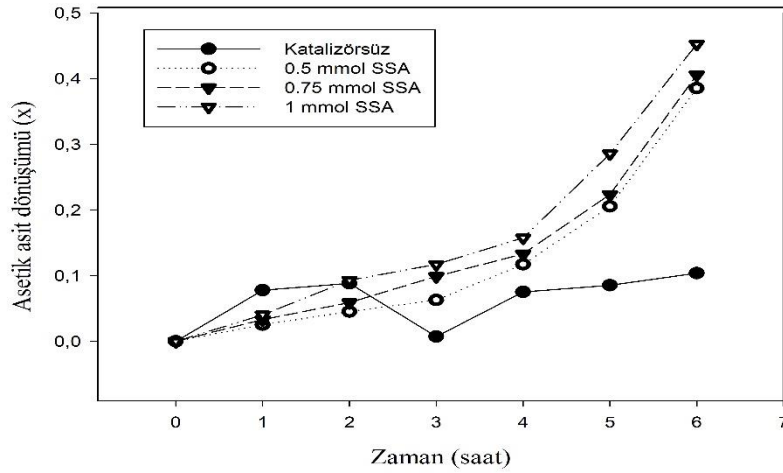


Şekil 3. Farklı başlangıç reaktan mol oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR’de incelenmesi (1 mmol SSA katalizör içeren membran; T=70°C)

Başlangıç reaktan mol oranı, reaktöre ilk anda konulan reaksiyon karışımı içerisinde molce hangi oranda asetik asit ve gliserolün yer aldığı ile ilgili bir ifadedir. Başlangıç reaktan mol oranı arttıkça asetik asit dönüşümünün arttığı görülmüştür. Yüksek başlangıç reaktan mol oranları yüksek dönüşüm ile sonuçlanmıştır. Tersinir reaksiyonlarda dönüşümü arttırmanın bir yolu reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılmasıdır. Le Chatelier prensibine göre reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılması dengeyi ürünler yönüne kaydırmış ve bu durum dönüşümün artmasına neden olmuştur. Ayrıca reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılması diğer reaktanla temas olasılığını arttırdığından dolayı asit dönüşümünü de arttırmıştır (Çimenler, 2011). KR’de en yüksek asetik asit dönüşümü M=9:1 molar oranında 6 saatin sonunda % 48 olarak elde edilmiştir.

Katalizör miktarının dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi

Farklı miktarlarda SSA katalizörü ilave edilmesiyle katalitik membranlar hazırlanmış ve KR’de 70°C’de, başlangıç reaktan (asit/alkol) mol oranı olarak 6:1 kullanılarak (M=6:1) deneyler yapılmıştır. Şekil 4’te KR’de elde edilen asetik asit dönüşümlerinin zaman ile değişimleri görülmektedir.



Şekil 4. Farklı katalizör miktarlarında elde edilen dönüşümlerin KR’de incelenmesi (70°C; M=6:1)

Katalizör miktarı arttıkça asetik asit dönüşümü artmaktadır. Bu durumun katalizör miktarı arttıkça katalizörün membranda daha yoğun olması ve reaktanların katalizörün aktif bölgelerine daha çabuk ulaşmasının sonucu olduğu düşünülebilir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneyde ise en yüksek %1 oranında dönüşüm elde edilmiştir. Bu durum tepkimenin membran içerisinde gerçekleştiğini, asetik asitin reaksiyonda katalitik etkinliğinin olmadığını göstermiştir.

KR’de en yüksek asetik asit dönüşümü 1 mmol SSA yüklü katalitik membranla 6 saatin sonunda % 45 olarak elde edilmiştir.

5. SONUÇ

Asetik asit ile gliserolün esterleşme reaksiyonu fonksiyonel membran katalizör olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonel membranlar kitosan polimerik çözeltisine farklı yükleme oranlarında 0.5 mmol’den 1 mmol’e kadar SSA ilave ederek hazırlanmıştır. Fonksiyonel kitosan membranın katalizör özelliği gösterdiği gözlenmiştir. Yapılan deneyler sonucu asetik asit dönüşümünün sıcaklığa, başlangıç reaktan mol oranlarına, katalizör miktarına bağlı olduğu gözlenmiştir. Her bir reaksiyon parametresi için optimum değer belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucu fonksiyonel katalitik membranın gliserol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu için katalizör olarak kullanımının uygun olduğu görülmüştür. Geri kazanımının kolay olması, tekrar kullanılabilir olması homojen katalizörlere alternatif olarak tercih edilmesini sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- Acartürk, F. Reaksiyon Kinetiği ve Stabilité, <http://www.e-kutuphane.teb.org.tr/>, (Ziyaret tarihi: 23 Temmuz 2012).
- Balaraju, M., Nikhitha, P., Jagadeeswaraiyah, K., Srilatha, K., Prasad, P.S. and Lingaiah, N. (2010). Acetylation of Glycerol to Synthesize Bioadditives Over Niobic Acid Supported Tungstophosphoric Acid Catalysts, *Fuel Processing Technology* 91, 249–253.
- Caetano, C.S., Caiado M., Farinha J., Fonseca I.M., Ramos, A.M., Vital, J., Castanheiro, J.E. (2013). Esterification of Free Fatty Acids Over Chitosan with Sulfonic Acid Groups, *Chemical Engineering Journal* 230, 567–572.
- Castanheiro, J.E., Ramos, A.M., Fonseca, I.M. and Vital J. (2006). Esterification of Acetic Acid by Isoamylic Alcohol Over Catalytic Membranes of Poly(vinyl alcohol) Containing Sulfonic Acid Groups, *Applied Catalysis A*. 311, 17–23.
- Çimenler, Ü. (2011). Butil Propiyonat Eldesine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Amberlite IR-120 Katalizörü Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye: Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Dioos, B.M.L., Vankelecom, I.F.J. and Jacobsa, P.A., (2006). Aspects of Immobilisation of Catalysts on Polymeric Supports, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348, 1436-1440.
- Ferreira, P., Fonseca I.M., Ramos, A.M., Vital J. and Castanheiro J.E. (2009). Esterification of Glycerol with Acetic Acid Over Dodecamolybdophosphoric Acid Encaged in USY Zeolite, *Catal. Commun.* 10, 481–484.
- Gonçalves, C.E, Laier, L. O., Cardoso, A. L. and Silva, M. J. (2012). Bioadditive Synthesis from H₃PW₁₂O₄₀-Catalyzed Glycerol Esterification with HOAc Under Mild Reaction Conditions, *Fuel Process. Technol.* 102, 46–52.
- Han, X., Hea, Y., Hung, C., Liu, L., Huang, S. and Liu, S. (2013). Efficient and Reusable Polyoxometalate Based Sulfonated Ionic Liquid Catalysts for Palmitic Acid Esterification to Biodiesel, *Chemical Engineering Science* 104, 64–72.
- Liu, Q. L. and Chen, H. F. (2002). Modeling of Esterification of Acetic Acid with n-Butanol in The Presence of Zr(SO₄)₂.4H₂O, Coupled Pervaporation, *Journal of Membrane Science* 196, 171-178.
- Shabana, H.I. (1998). Hydrolysis of Ethyl Acetate:a Pervaporation Study, *European Polymer Journal*, 34, 955–973.
- Trejda, M., Stawicka K., Dubinska A. and Ziolk M. (2012). Development of Niobium Containing Acidic Catalysts for Glycerol Esterification, *Catalyses Today* 187, 129–134.