

**REÇİNELER VARLIĞINDA ASETİK ASİTİN FARKLI
ALKOLLERLE ESTERLEŞME REAKSİYON ÇALIŞMALARI**

Gamze GÜNDÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2012

ANKARA

Gamze GÜNDÜZ tarafından hazırlanan REÇİNELER VARLIĞINDA ASETİK ASİTİN FARKLI ALKOLLERLE ESTERLEŞME REAKSİYON ÇALIŞMALARI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Nuray OKTAR
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Gülşen DOĞU
Ortak Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Timur DOĞU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, O.D.T.Ü
Prof. Dr. Serpil TAKAÇ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Nuray OKTAR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 06/01/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gamze GÜNDÜZ

REÇİNELER VARLIĞINDA ASETİK ASİTİN FARKLI ALKOLLERLE ESTERLEŞME REAKSİYON ÇALIŞMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Gamze GÜNDÜZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2012**

ÖZET

Esterleşme reaksiyonları karboksilik asitlerle alkollerin asidik katalizör varlığında gerçekleştirilen ve denge limitli reaksiyonlardır. Yavaş yürüyen tepkimeler olduğu için reaksiyon hızını artırmada homojen veya heterojen katalizöre ihtiyaç duyulur. Reaksiyon sonucu oluşan esterler, oldukça değerli organikler olup endüstride geniş kullanım alanına sahiptirler. Asetik asit (Ac), doymuş yağ asidi çeşidi olup, korozif ve yakıcı bir maddedir. Etanol, piyasada yaygın kullanım alanına sahiptir ve kolay bulunabilen bir alkol türüdür. Ayrıca farklı bir alkol çeşidi olan gliserol (G) de reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Gliserol; bitkisel yağların metanol veya etanol ile transesterleşmesi sonucu oluşan biyodizel üretiminde, yan ürün olarak oluşmaktadır. Yapılan çalışmada etanol- Ac ve G- Ac esterleşme reaksiyonları kesikli otoklav reaktörde çeşitli asidik iyon değiştirici reçineler varlığında gerçekleştirilmiştir. Etanol- Ac esterleşme reaksiyonunda en yüksek Ac dönüşümüne (0,85) Amberlit 15 (A-15) varlığında; reaksiyon sıcaklığının 70°C, molar oranının 4/1 etanol/Ac, katalizör miktarının 1,2 g olduğu durumda ulaşılmıştır. G- Ac esterleşme reaksiyonunda ise; en yüksek G dönüşümüne (%100) hem Smopex-101 hem de Relite EXC 8D katalizörleri varlığında; reaksiyon sıcaklığının katalizörler için belirlenen en yüksek sıcaklıkta (Smopex-101 için; 90°C ve Relite EXC 8D için; 150°C), molar

oranının 12/1 Ac/G, katalizör miktarının 0,5 g ve karıştırma hızının 1000 rpm olduğu durumda ulaşılmıştır. Ürün olarak endüstride yaygın kullanım alanı bulan ester gruplarından olan monoasetin (MA), diasetin (DA) ve triasetin (TA) elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080

Anahtar Kelimeler : Esterleşme reaksiyonu, esterler, gliserol esterleri, reçineler

Sayfa Adedi : 116

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Nuray OKTAR-Prof. Dr. Gülşen DOĞU

**ESTERIFICATION OF ACETIC ACID WITH DIFFERENT ALCOHOLS IN
THE PRESENCE OF ACIDIC ION- EXCHANGE RESINS**

(M.Sc. Thesis)

Gamze GÜNDÜZ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2012

ABSTRACT

Esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acidic resins, are equilibrium- limited reactions. They are very slow and the reaction rate is enhanced by using homogeneous or heterogeneous catalysts. The esters of carboxylic acids are important substances and have widespread use in industry. A form of saturated fatty acid acetic acid (Ac), is a corrosive and caustic agent. Ethanol has applications in a variety of areas and it is readily available. Glycerol (G) is a different kind of alcohol and it is the side product biodiesel production reaction which is the transesterification of oil with methanol or ethanol. The reactions of Ethanol- Ac and G- Ac were carried out in an autogeneous batch reactor in the presence of different acidic ion- exchange resins. The highest conversion of Ac (%85) was achieved on Amberlyst-15 when the molar ratio of Ethanol/Ac was 4/1, 1,2 g catalyst weight at 70°C. The highest conversion of G (%100) was achieved on both Smopex-101 and Relite EXC 8D with molar ratio of Ac/G was 12/1, 0.5 g catalyst weight and 1000 rpm stirring rate at 90°C for Smopex-101 and 150°C for Relite EXC 8D. The products of glycerol esterification are monoacetin (MA), diacetin (DA) and triacetin (TA) which have great industrial applications.

Science Code : 912.1.080
Key Words : Esterification, esters, glycerol esters, resins
Page Numbers : 116
Adviser : Assoc. Prof. Dr. Nuray OKTAR- Prof. Dr. Gülşen DOĞU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın yüksek lisans tezi olarak seçilmesinde, yürütülmesinde, geliştirilip sonuçlandırılmasında her daim bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlanmış olduğum, her geçen gün gelişen bilime inat engin bilgileriyle ve değerli araştırmalarıyla daha da gelişmemi, akademik çalışmalara yönelmemi sağlayan ve laboratuvar imkanlarını hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Sayın Prof. Dr. Gülşen Doğu'ya ve Doç. Dr. Nuray Oktar'a,

Çalışmalarım boyunca gerek laboratuvar şartlarını gerekse bilgilerini esirgemeyen Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimyasal Reaksiyon Müh. Laboratuvarı grubu hocalarıma,

Çalışmalarım esnasında desteklerini ve ilgilerini her daim hissettiğim arkadaşlarım Araş. Gör. Emine Ekinci'ye, doktora öğrencisi Nalan Özbay'a, doktora öğrencisi Özge Aktaş'a, Araş. Gör. Saliha Kılıçarslan'a ve kinetik laboratuvarı grup arkadaşlarıma,

Lisans dönemim boyunca beni yetiştiren ve bana mesleğimi öğretip, sevdiren Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü saygıdeğer hocalarıma,

Topluma daima iyi bir birey olmam için beni büyüten, yetiştiren, gittiğim her yolda her zaman destekleyen ve bana ellerinden geldiğince tüm olanakları sunup başarılı olmamda katkılarını esirgemeyen; canım annem Ayfer Gündüz'e, babam Mustafa Gündüz'e ve her konuda beni destekleyip, hep yanımda olan ağabeyim Mehmet Gündüz'e,

Çalışmalarımızda maddi destek sağlayan Gazi Üniversitesi BAP 06/2010- 24 no'lu projeye ve yüksek lisans dönemimde beni maddi olarak destekleyen TÜBİTAK 108M329 no'lu projeye teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1.GİRİŞ	1
2. ESTERLEŞME REAKSİYONLARI	4
2.1. Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler	6
3. GLİSEROL	8
3.1. Gliserolün Endüstriyel Üretimi	10
3.2. Gliserolden Üretilen Ticari Kimyasal Maddeler.....	11
3.2.1. Gliserolün oksidasyonu	11
3.2.2. Gliserolün indirgenmesi	12
3.2.3. Gliserolün dehidrasyonu.....	13
3.2.4. Gliserolün eterleşmesi	13
3.2.5. Gliserolün esterleşmesi.....	14
3.3. Biyodizel	18
4. ESTERLEŞME REAKSİYONLARI İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	20
4.1. Farklı Karboksilik Asitlerin Farklı Alkol Çeşitleriyle Esterleşme Reaksiyonları Üzerine Literatür Araştırması.....	20

Sayfa

4.2. Asetik Asitin Farklı Alkol Çeşitleriyle Esterleşme Reaksiyonları Üzerine Literatür Araştırması	25
4.3. Gliserolün Farklı Karboksilik Asitlerle Esterleşme Reaksiyonu Üzerine Literatür Araştırması.....	31
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
5.1. Etanol ve Asetik Asit Esterleşme Reaksiyon Çalışmaları.....	37
5.2. Gliserol ve Asetik Asit Esterleşme Reaksiyon Çalışmaları	40
5.3. Gliserol ve Asetil Klorür Asetilasyon Reaksiyon Çalışmaları	44
5.4. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	46
5.5. Deney Düzeneği ve Deneylerin Yapılışı	48
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	51
6.1. Etanol ve Asetik Asitin Sıvı Fazda Esterleşme Reaksiyon Çalışmaları; Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi	51
6.1.1. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunu etkileyen parametrelerin incelenmesi.....	51
6.2. Gliserol ve Asetik Asitin Sıvı Fazda Esterleşme Reaksiyon Çalışmaları Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi	57
6.2.1. Reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine Etkisinin incelenmesi.....	61
6.2.2. Başlangıç reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisinin incelenmesi	67
6.2.3. Karıştırma hızının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisinin incelenmesi	73
6.3. Gliserol ve Asetil Klorür Asetilasyon Reaksiyon Çalışmaları Sonuçları ve Değerlendirilmesi	81
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	88
KAYNAKLAR	91

Sayfa

EKLER.....	97
EK- 1. Gaz Kromatograf (GC) Cihazı	98
EK- 2. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması	99
EK- 3. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması	101
EK- 4. Asetil klorüre ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler	104
EK- 5. Asetik asit dönüşüm değerinin hesaplanması	105
EK- 6. Etil asetatın denge dönüşüm hesabı.....	107
EK- 7. Hammet asidite deney tayini.....	110
EK- 8. Gliserol dönüşüm değerinin hesaplanması.....	111
EK- 9. Reaksiyonda hata payının (standart sapma) bulunması	114
ÖZGEÇMİŞ.....	115

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1 Kullanılan alkol çeşitleri, oluşan esterler ve kullanım alanları.....	5
Çizelge 5.1. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunda kullanılan katalizörler ve deney şartları.....	38
Çizelge 5.2. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için GC çalışma şartları....	39
Çizelge 5.3. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan katalizörler ve deney şartları.....	42
Çizelge 5.4. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için GC çalışma şartları..	43
Çizelge 5.5. Asetik asite ait fiziksel özellikler.....	47
Çizelge 5.6. Gliserole ait fiziksel özellikler.....	47
Çizelge 5.7. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan katalizörlere ait bazı fiziksel özellikler.....	47
Çizelge 5.8. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan katalizörlere ait bazı fiziksel özellikler.....	48
Çizelge 6.1. A IR-120 katalizörüne ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve gliserol esterlerine ait seçicilik değerleri.....	58
Çizelge 6.2. Smopex-101 katalizörüne ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve gliserol esterlerine ait seçicilik değerleri.....	59
Çizelge 6.3. Relite EXC 8D katalizörüne ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve gliserol esterlerine ait seçicilik değerleri.....	60
Çizelge 6.4. Gliserol asetik asit esterleşme reaksiyonu deney şartları ve sonuçlar...	81
Çizelge 6.5. Gliserol asetil klorür asetilasyon reaksiyonu ve gliserol asetik asit esterleşme reaksiyonu deney şartları ve sonuçlar.....	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Karboksilli asitlerle alkollerin esterleşme reaksiyonu.....	4
Şekil 2.2. Yıllara göre gliserol üretimi.....	6
Şekil 3.1. Bitkisel yağın transesterleşmesi sonucu oluşan biyodizel üretimi.....	8
Şekil 3.2. Gliserolden üretilen ticari kimyasal maddeler.....	9
Şekil 3.3. Gliserol oksidasyonu sonucu oluşan ürünler.....	11
Şekil 3.4. Gliserolden propilen ve etilen glikol oluşumu.....	12
Şekil 3.5. Propen veya gliserol bazlı akrolein ve akrilik asit üretimi.....	13
Şekil 3.6. Gliserol ve izobutenin eterleşme reaksiyonu.....	14
Şekil 3.7. Gliserolün çeşitli reaksiyonları sonucu oluşan ürünleri.....	17
Şekil 3.8. Yağ asidi ester karışımı ve gliserol oluşumu.....	18
Şekil 5.1. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu.....	38
Şekil 5.2. Etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen örnek kromatogram (Agilent 6890 GC cihazı, FID alev iyonlaştırıcı dedektör ve HP Innnowax kapiler kolon).....	40
Şekil 5.3. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu.....	41
Şekil 5.4. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen örnek kromatogram (Agilent 6890 GC cihazı, FID alev iyonlaştırıcı dedektör, HP Innnowax kapiler kolon).....	45
Şekil 5.5. Asetik asit ve alkollerin esterleşme reaksiyonu.....	45
Şekil 5.6. Asetik anhidrit ve alkollerin asetilasyon reaksiyonu.....	45
Şekil 5.7. Asetil klorür ve alkollerin asetilasyon reaksiyonu.....	46
Şekil 5.8. Sabit basınçlı kesikli otoklav reaktör görünümü.....	49

Şekil	Sayfa
Şekil 5.9. Esterleşme reaksiyonlarının gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik görünümü.....	50
Şekil 5.10. Esterleşme reaksiyonlarında numune analizlerinin alındığı GC cihazı görünümü.....	50
Şekil 6.1. Amberlit-15 varlığında etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı katalizör miktarlarının asetik asit dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=70^{\circ}\text{C}$, molar oranı; EtOH/Ac: 4/1, karıştırma hızı; 1000rpm).....	52
Şekil 6.2. Amberlit-15 varlığında etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sıcaklıklarının asetik asit dönüşümüne etkisi ($W_{\text{kat}}=1,2$ g, molar oranı; EtOH/Ac: 4/1, karıştırma hızı; 1000rpm).....	53
Şekil 6.3. Etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu denge eğrisi (EtOH/Ac molar oranı;4/1).....	54
Şekil 6.4. Amberlit-15 varlığında etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı molar oranlarının asetik asit dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=70^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=1,2$ g, karıştırma hızı; 1000 rpm).....	55
Şekil 6.5.Etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı iyon değiştirici reçinelerin asetik asit dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=70^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=1,2$ g, molar oranı; EtOH/Ac: 4/1, karıştırma hızı; 1000 rpm).....	56
Şekil 6.6.A-IR120 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1 , karıştırma hızı; 1000 rpm).....	62
Şekil 6.7. A-IR120 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının ürün seçiciliğine etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm).....	62
Şekil 6.8. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu oluşan gliserol dönüşümü ve hata payları.....	63
Şekil 6.9. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, karıştırma hızı; 1000 rpm).....	64
Şekil 6.10. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının ürün seçiciliğine etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm).....	65

Şekil**Sayfa**

- Şekil 6.11. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, karıştırma hızı; 1000 rpm).....66
- Şekil 6.12. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının ürün seçiciliğine etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm).....66
- Şekil 6.13. A -IR120 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktant molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=105^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, karıştırma hızı; 1000 rpm).....68
- Şekil 6.14. A -IR120 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktant molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=105^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm)69
- Şekil 6.15. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktant molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=90^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, karıştırma hızı; 1000 rpm).....70
- Şekil 6.16. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktant molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=90^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm).....70
- Şekil 6.17. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=110^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, karıştırma hızı; 1000 rpm).....72
- Şekil 6.18. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktant molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=110^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm).....72
- Şekil 6.19. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, karıştırma hızının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=90^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/ G molar oranı; 6/1).....73
- Şekil 6.20. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, karıştırma hızının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=90^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/ G molar oranı; 6/1, $t=285$ dakika).....74
- Şekil 6.21. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, karıştırma hızının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=110^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/ G molar oranı; 6/1).....75
- Şekil 6.22. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, karıştırma hızının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=110^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/ G molar oranı; 6/1, $t=285$ dakika).....76

Şekil	Sayfa
Şekil 6.23 . Uzun inceleme sonucunda meydana gelen Ac- G esterleşme reaksiyonu (T _{reaksiyon} : 90°C, molar oranı: Ac/G 9/1, 0,5 g Smopex-101, 1000 rpm karıştırma hızı).....	77
Şekil 6.24. Esterleşme reaksiyonlarında katalizör karşılaştırması.....	78
Şekil 6.25. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu gliserol dönüşüm değerleri (1/6 molar Ac/G, 1000 rpm karıştırma hızı, 0,5g Smopex-101).....	79
Şekil 6.26. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu ürün seçicilikleri (t=265dk., 1/6 molar Ac/G, 1000 rpm karıştırma hızı, 0,5g Smopex-101).....	80
Şekil 6.27 . Gliserol ve asetil klorür asetilasyon reaksiyonları.....	83
Şekil 6.28. Gliserol ve asetil klorür asetilasyon reaksiyonu (t: 21h, T:25°C, 1/1/6 molar Asetil klorür/ G/ Ac, katalizörsüz, 1000 rpm karıştırma hızı).....	85
Şekil 6.29. Gliserol ve asetil klorür asetilasyon reaksiyonu (t: 21h, T:25°C, 1/1/6 molar Asetil klorür/G/Ac, 0,5 g Smopex-101, 1000 rpm karıştırma hızı).....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

Çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar aşağıda açıklamalarıyla birlikte verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
A_i	i bileşenine ait gaz kromatografik pik alanı
C_i	i bileşenine ait konsantrasyon
X_i	i bileşeninin dönüşümü
X_{Ae}	i bileşeninin denge dönüşümü
W_{kat}	Katalizör miktarı, gram
y_i	i bileşenine ait hacim kesri
x_i	i bileşenine ait mol kesri
α_i	i bileşenine ait relatif kalibrasyon faktörü
S_i	i bileşeninin seçiciliği
H_{298}	Oluşum entalpisi, kJ/mol
G_{298}	Gibbs enerjisi, kJ/mol
K_{298}	Reaksiyon denge sabiti
T	Reaksiyon sıcaklığı, °C
t	zaman, dakika

Kısaltmalar	Açıklama
Ac	Asetik asit
DA	Diasetin esteri
EtOH	Etanol
FAME	Yağ asidi metil esteri
FID	Alev iyonlaştırmalı dedektör

Kısaltmalar**Açıklama****G**

Gliserol

GC

Gaz kromatografi cihazı

HCl

Hidroklorik asit

MA

Monoasetin esteri

PGN

Poliglisidil nitrat

TA

Triasetin esteri

1. GİRİŞ

Esterleşme reaksiyonları, karboksilli asitlerle alkollerin asidik bir katalizör varlığında gerçekleştirilen endüstriyel açıdan önemli reaksiyonlardır. Alkol ve kısa zincirli organik asitlerin esterleri, endüstriyel açıdan önemli bir yere sahiptir. Esterleşme reaksiyonları sonucu oluşan bu organik esterler sanayide geniş kullanım alanına sahip olup, oldukça önemli kimyasallardır. Organik esterler; kimya endüstrisinde tatlandırıcı ve çözücü olarak kullanımlarının yanı sıra farmasötik kimya, ilaç, gıda, kozmetik ve plastik sanayinde geniş kullanım alanına sahiptirler. Genelde sıvı faz reaksiyonları sonucu sentezlenen bu esterler; homojen olarak, güçlü mineral asitler varlığında veya heterojen olarak, asidik iyon değiştirici reçineler varlığında katalizlenmektedirler.

Esterleşme reaksiyonları denge limitli reaksiyonlardır ve oldukça yavaş yürüyen tepkimelerdir. Bu yüzden çalışmalarda, reaksiyon hızını artırmak için homojen veya heterojen katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Katalizör kullanılmadığı zaman reaksiyon dengeye uzun zaman sonunda ulaşmaktadır. Katalizör varlığında ise reaksiyon hızı artarak dengeye daha kısa sürede ulaşıldığı görülmektedir. Esterleşme reaksiyonlarında, homojen ve heterojen asitler katalizör gibi davranmaktadırlar. Kullanılan en etkili homojen katalizörler H_2SO_4 , HCl , HI ve güçlü organik asitler; heterojen katalizörler ise sülfonik asit içeren iyon değiştirici reçinelerdir [1]. Homojen katalizörler reaksiyon ortamından ayrılmasının ayrı bir proses ve maliyet oluşturması ve korozyona sebebiyet vermesi açısından tercih edilmemektedirler. Heterojen katalizörler aktivitelerinin fazlalığından ayrıca yüksek dönüşüm ve ürün seçiciliği vermelerinden dolayı son yıllarda oldukça rağbet görmektedirler. Bu nedenle esterleşme reaksiyonlarında, homojen katalizörler yerine asidik karakterli katı katalizörlerin kullanımı artmaktadır.

Yapılan esterleşme reaksiyon çalışmalarında farklı karboksilli asitler ve farklı alkol türleri kullanılmaktadır. Çalışmalarda asetik asit, oleik asit, propanoik asit,

laurik asit, hekzanoik asit en çok kullanılan karboksilli asit; metanol, etanol, isobütanol, oktanol, isoamil alkol, benzil alkol, gliserol vb. alkoller de en çok tercih edilen alkol türleridir [2]. Sıvı faz esterleşme ve eterleşme reaksiyonlarında katalizör olarak; iyon değiştirici reçineler, asidik karakterli heterojen katalizörlerden en etkili ve yaygın olanıdır. Doğası gereği şişme kabiliyetleri ve reaktantlarının seçici adsorpsiyon özelliğinden dolayı bu katalizörler esterleşme reaksiyonunu katalizlemekle birlikte, denge sabitine de etki etmektedirler [3]. Y, X, BEA, ZSM-5 ve MCM-41 gibi zeolit çeşitleri de bu reaksiyonlarda alternatif katalizör çeşitlerini oluşturmaktadırlar. Zeolitler petrol rafinerisi, petrokimya sanayinde geniş kullanım alanı bulmaktadırlar [4].

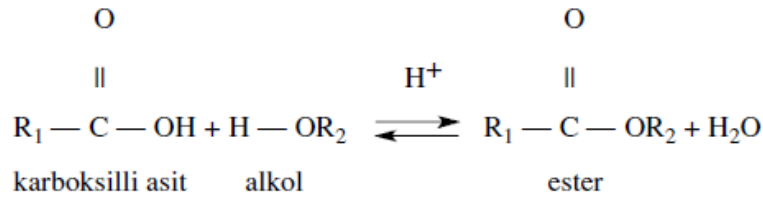
Literatürde yapılan bir çalışmada; alkol türlerinden olan etanol ve gliserol ile karboksilli asit türlerinden asetik asitin çeşitli iyon değiştirici reçineler varlığında esterleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Etanol ve asetik asitin katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda etil asetat esteri sentezlenmiştir. Bu ester, kimya sanayinde boya inceltici ve çözücü olarak, ayrıca ilaç sanayinde kullanılmaktadır [5]. Gliserol ve asetik asitin katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda ise, monoasetin (MA), diasetin (DA) ve triasetin (TA) esterleri oluşmaktadır. MA ve DA esterleri endüstride, kriyojenik (dondurulmuş gıda) uygulamalarında, geri dönüşümlü polyester malzeme üretiminde ve kozmetik sanayinde; TA ise yakıt katkı maddesi, jelatin etken maddesi ve sigara filtresi olarak kullanım alanı bulmaktadır [6].

Yüksek lisans tezi olarak sunulan çalışmanın temel amacı, reçineler varlığında asetik asitin farklı alkollerle esterleşme reaksiyonlarını gerçekleştirmektir. Bunun için öncelikle, reçineler (A-15, Dowex HCR W2 ve Lewatit K2629) varlığında etanol- asetik asit esterleşme reaksiyon çalışmalarıyla ön deneyler gerçekleştirilmiş ve değerli organik olan etilasetat üretimi yapılmıştır. Daha sonra; son yıllarda biyodizele artan talep doğrultusunda, biyodizelin kolay ve ucuz olarak üretimi için gliserolün değerlendirilmesi çalışmaları yapılmış ve gliserol- asetik asit esterleşmesi sonucu MA, DA ve TA üretimi

gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar çeşitli reçineler (Amberlit-15, Dowex HCR W2, Lewatit K2629, Amberlit IR-120, Smopex-101 ve Relite EXC 8D) varlığında gerçekleştirilmiş, reaksiyon koşullarının (sıcaklık, başlangıç reaktan molar oranı ve karıştırma hızı) dönüşüm ve ürün seçiciliklerine etkileri incelenmiştir.

2. ESTERLEŞME REAKSİYONLARI

Karboksilli asitlerle alkollerin asidik katalizör varlığında gerçekleşen ve endüstriyel açıdan önemli organik esterler oluşturan reaksiyonlardır. Esterleşme reaksiyonları yavaş yürüyen tepkimeler oldukları için homojen veya heterojen asidik katalizörlerle katalizlenmektedirler. En iyi bilinen asit katalizli reaksiyonlar; esterleşme, eterleşme, hidrasyon, hidroliz, alkilasyon ve isomerizasyon reaksiyonlarıdır [7]. Karboksilli asitlerle alkollerin esterleşmesi sonucunda ester ve su meydana gelmektedir, reaksiyon tersinir yürümektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Karboksilli asitlerle alkollerin esterleşme reaksiyonu

Esterleşme reaksiyonları denge limitli reaksiyonlardır ve katalizörsüz ortamda çok uzun sürede dengeye ulaşmaktadırlar. Bu sebeple sıvı faz esterleşme reaksiyonlarında reaksiyon hızını artırmak için katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Bu reaksiyonlarda asit katalizörler, karboksilik asite proton verici olarak görev yapmaktadırlar [8]. En iyi bilinen homojen asit katalizörler H_2SO_4 , HCl , HI gibi mineral asitlerdir. Reaksiyon ortamında çabuk çözündükleri, ayrıca bir ayırma prosesi gerektirdikleri ve korozyona sebep oldukları için çok fazla tercih edilmemektedirler. Son yıllarda heterojen katalizör olarak daha çok polistiren divinil benzen (DVB) yapısındaki asidik iyon değiştirici reçinelerden amberlit grupları tercih sebebidir [9].

Esterleşme reaksiyonlarında kullanılan reaktanlardan biri karboksilli asitlerdir. Literatürde yapılan çalışmalarda daha çok asetik asit, oleik asit, laurik asit, hegzanoik asit, propanoik asit gibi doymuş ve doymamış yağ asitlerine rastlanmaktadır [10]. Bir

diğer reaktan çeşidi olan alkollerden bazıları ve bunların oluşturduğu çeşitli esterler ve kullanım alanları Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Kullanılan alkol çeşitleri, oluşan esterler ve kullanım alanları [11]

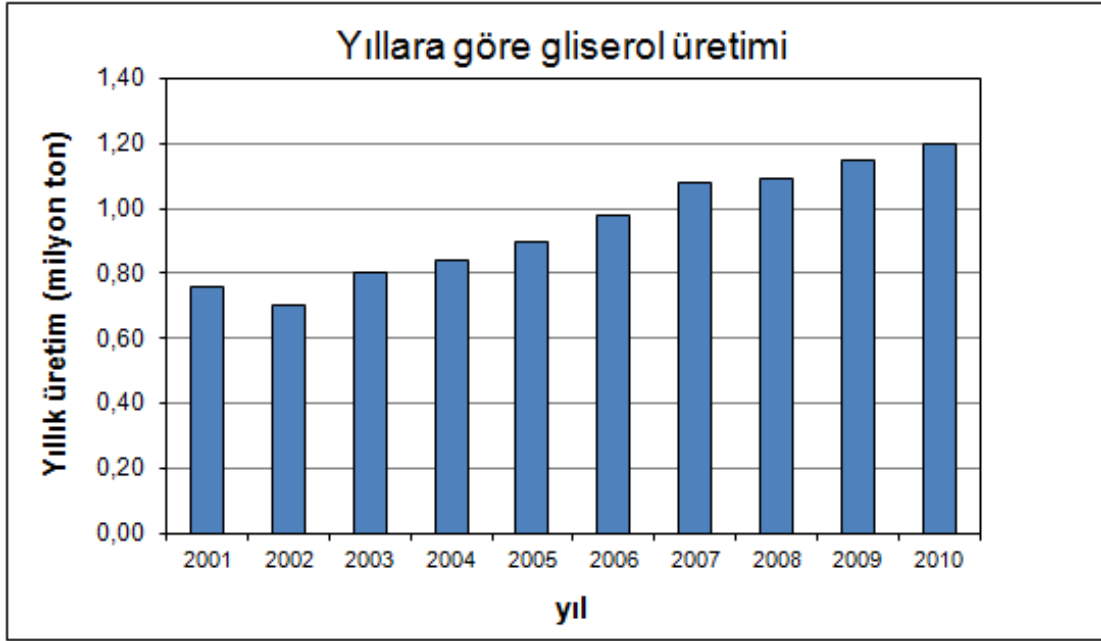
Esterin Üretiminde Kullanılan Alkol+Karboksilli Asit	Kullanım Alanları
Metanol + asetik asit (Metilasetat)	Boya inceltici, çözücü ve ilaç sanayii
Etanol + asetik asit (Etilasetat)	Boya inceltici, çözücü ve ilaç sanayii
İsobütanol + asetik asit (İsobutilasetat)	Boya sanayii
Oktanol+ asetik asit (Oktilasetat)	Tatlandırıcı olarak gıda sanayii
Tert-amil alkol+ asetik asit (Tertamilasetat)	Parfümeri ve çözelti olarak
İsoamil alkol + asetik asit (İsoamilasetat)	Gıda endüstrisinde aroma olarak
Benzil alkol + asetik asit (Benzilasetat)	Parfümeri ve çözelti olarak

Esterleşme reaksiyonları sonucu oluşan organik esterler görüldüğü üzere kimya endüstrisinin çeşitli dallarında geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bunlar değerli organikler olup, tekstil ve plastik endüstrisinden kozmetik ve ilaç sanayine kadar birçok sektörde kullanılmaktadırlar. Çözücü, tatlandırıcı ve boya inceltici olarak da kullanım alanları mevcuttur [12].

Reaksiyonda kullanılan karboksilli asitlerden asetik asit; doymuş yağ asidi çeşidi olup keskin kokulu, korozif ve yanıcı bir maddedir. Genelde çeşitli kimyasalların üretiminde hammadde olarak, çözücü ve PET plastiklerin üretiminde ve zayıf bir asit çeşidi olduğu için evlerde temizlik amacıyla kullanılmaktadır [13].

Diğer bir reaktan çeşidi de biyodizel üretiminde yan ürün olarak oluşan gliseroldür. Gliserol yağ hidrolizasyonu, sabunlaşma, transesterleşme gibi reaksiyonlarda yan ürün olarak oluşmaktadır [14]. Bitkisel yağların metanol veya etanol varlığında transesterleşmesi sonucu oluşan biyodizel ve gliserol karışımında, toplam ürünün ağırlıkça %10’unu oluşturmaktadır. Boya, otomotiv, gıda, tekstil, ilaç, kağıt, deri gibi birçok endüstride kullanım alanı vardır [15]. Yıllar bazında gliserol üretiminin

verildiği tablo Şekil 2.2’de görülmektedir. Son yıllarda biyodizel üretimine artan talep doğrultusunda gliserol üretiminde de artış olduğu ve 2010 yılında bu değerin yaklaşık 1,2 milyon tona ulaştığı görülmektedir.



Şekil 2.2. Yıllara göre gliserol üretimi [16]

2.1. Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler

Esterleşme reaksiyonları denge limitasyonlu reaksiyonlardır ve yavaş yürürler, bu sebeple reaksiyon hızını arttırmak için homojen veya heterojen katalizöre ihtiyaç duyulur. Yapılan bazı çalışmalarda; homojen katalizör olarak H_2SO_4 , HI, HCl gibi mineral asitler kullanılmıştır. Ancak bu katalizörlerin; reaksiyon ortamından ayrılmalarının zor olması, reaksiyon ortamında çözünmeleri ve korozyona sebep olmaları nedeniyle son yıllarda çok tercih edilmediği bilinmektedir [17]. Bunların yanı sıra elde edilen ürünün saflaştırılması için ek bir proses ve buna bağlı olarak ek bir maliyet gerektirdikleri ve reaksiyonlar esnasında daha fazla yan reaksiyona sebebiyet verdikleri için günümüzde daha az kullanılmaktadırlar. Esterleşme reaksiyonlarında yüksek asidik özelliği nedeniyle heteropoli asitler de katalizör olarak kullanılabilirler. Heteropoli asitler düşük termal kararlılığı, düşük

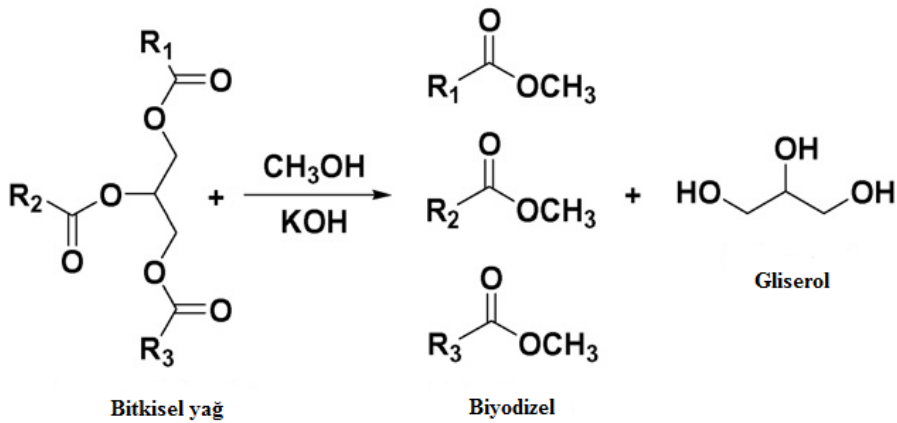
yüzey alanı ve reaksiyon karışımından ayırma güçlüğü gibi özelliklerinden dolayı; yüksek yüzey alanlı, geniş gözenekli ve yüksek termal dayanımlı uygun bir destek malzemesiyle geliştirilerek daha etkin şekilde kullanılabilir [18].

Son yıllarda, esterleşme ve eterleşme reaksiyonlarında katı asit katalizör kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir. İyodin, MCM-41, zeolitler (ZSM-5, HY, zeolit beta), sülfolanmış oksitler, sülfolanmış zirkonya ve iyon değiştirici reçineler en çok kullanılan heterojen katalizör çeşitleridir. Mineral asitlerle karşılaştırıldığında, korozif olmamaları ve tekrar kullanımları açısından reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilmesi büyük avantaj teşkil etmektedir [19].

Sıvı faz esterleşme reaksiyonlarında reçineler en etkili katalizörlerdir. İyon değiştirici reçineler, şişme ve seçici adsorplama özelliğine sahip olmaları nedeniyle denge dönüşümünü etkilemektedirler [20]. Reçinelerin en önemli dezavantajı, yüksek sıcaklıklarda deaktive olmalarıdır. Ancak belirli bir sıcaklığa kadar aktivitelerini koruyabilmektedirler. Bu katalizörler temel olarak stiren divinilbenzen yapısında olup stiren monomerinin divinilbenzen ile çarpaz bağlanması sonucu elde edilirler. Katalizördeki sülfonik ($-SO_3$) grupları yapıya asidik özellik katmaktadır [21].

3. GLİSEROL

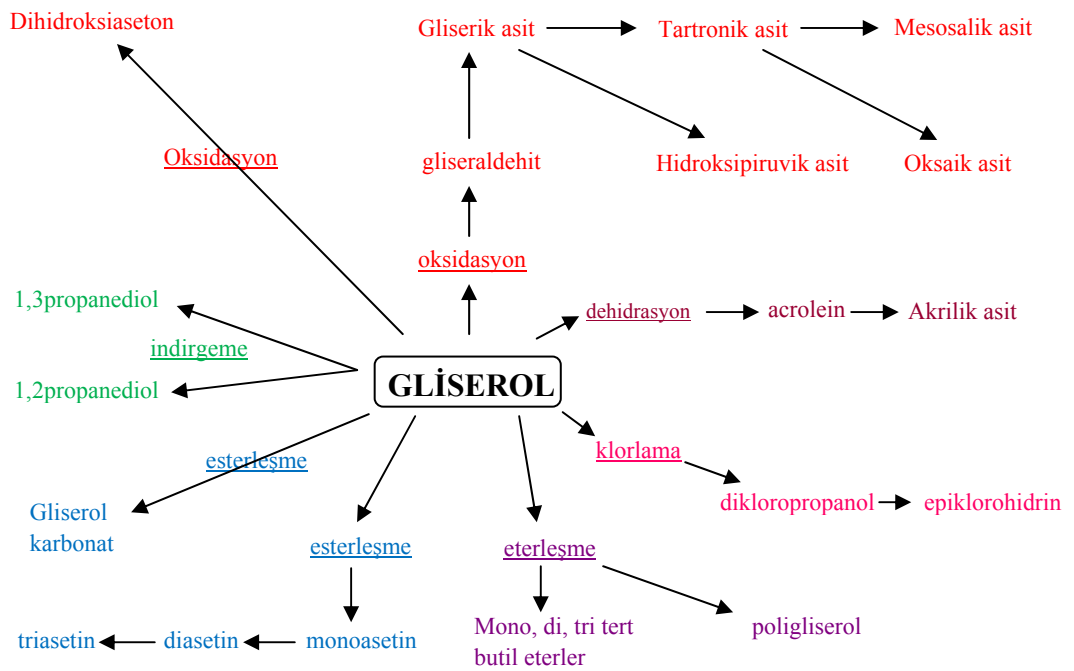
Gliserol, 1,2,3-propanetriol, yağ asit esterleri olarak hayvansal ve bitkisel yağlarda bulunan bir bileşimdir. Ayrıca canlı metabolizmasında önemli bir ara üründür. İlk keşfi İsveçli kimyacı Carl Wilhelm Scheele tarafından 1783 yılında alkali maddelerle bitkisel yağların kimyasal etkileşimi esnasında olmuştur. Gliserol ismi de 1811 yılında kimyacı Michel Eugene Chevreul tarafından (yunanca kökenli, glykos= tatlı) konulmuştur. Gliserolün ilk kimyasal kullanımı gliseriltrinitrat üretimiyle olmuş ve adına nitro- gliserol denmiştir [22]. Gliserol, bitkisel yağların metanol veya etanol ile transesterleşmesi sonucu biyodizel üretiminde yan ürün olarak oluşmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Bitkisel yağın transesterleşmesi sonucu oluşan biyodizel üretimi

Gliserolün bitkisel ve hayvansal yağlardan, ticari olarak üretimi geçen yüzyıl içerisinde hızlı bir artış göstermiştir. 1970’lerde bitkisel ve hayvansal yağ toplam üretimi sadece 40 milyon ton iken, bu rakam 2005 yılında yaklaşık 144 milyon tona çıkmıştır. 2015 yılı için yaklaşık 200 milyon tonluk bir artış olacağı öngörülmektedir. Ancak gliserolün, çok azı kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Dünya çapında yağ üretiminin yaklaşık %81’i besin endüstrisi, %14’ü kimya endüstrisi için, %7’si de beslenme amaçlı kullanılmaktadır [22].

Bu nedenle gliserolün kullanımında yeni alanların bulunmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Gliserol yakıt olarak kullanılabildiği gibi aynı zamanda çok değerli ticari kimyasalların üretiminde de kullanılabilir. Yani gliserol oksitlenebilir, indirgenebilir, halojenlenebilir, eterleşme ve esterleşme de kullanılıp değerli organikler üretebilir [22-23]. Şekil 3.2’de gliserolden çeşitli yöntemlerle meydana gelebilecek ticari kimyasallar görülmektedir.



Şekil 3.2. Gliserolden üretilen ticari kimyasal maddeler [23]

Yenilenebilir kaynak olarak yakıt elde etmek için kullanılan biyodizelin üretimindeki artış, gliserol miktarının da artmasına sebep olmuştur. Çeşitli katalitik proseslerde, gliserolün reaksiyonlarıyla yüksek kalitede kimyasallar oluşmaktadır. Fosil enerji kaynaklarının tükenmekte olduğu ve petrol fiyatlarının hızla yükseldiği günümüzde, kimyasal ve enerji desteği için endüstriyel çevrelerin sürdürülebilir kaynak bulmaları gerekmektedir. Bu nedenle, biyokütle çevreye dost alternatifler sağladığı gibi, aynı zamanda endüstriyel alanlarda çeşitlilik meydana getirmektedir (örneğin, biyodizel

üretimi). Bu sebeple, son yıllarda daha önce de bahsedildiği üzere biyodizel üretiminde artış görülmektedir [24].

Gliserol çok fonksiyonlu bir molekül olup, petrokimyasal olarak hidrokarbon üretmektedir. Çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda değerli organiklerin sentezlenmesinde büyük oranda kullanılmaktadır. Reaksiyonlarda heterojen katalizör desteği, proses gelişimi için önemli bir adımdır [24].

3.1. Gliserolün Endüstriyel Üretimi

Sürdürülebilir enerji için yenilenebilir kaynakların kullanımı oldukça gereklidir. Katalitik proseslerin biyo-yenilenebilir kaynaklara dönüşümü kimyasallar ve temiz yakıt oluşumu için dikkat edilmesi gereken bir husustur. Tüm bu durumların doğrultusunda gliserol, oldukça kullanışlı ve geniş fonksiyonlu bir maddedir. Doğada yağ asit esterleri formunda bulunur ve canlı organizmaların metabolizmasında önemli bir ara üründür. Gliserol ürün olarak dört önemli proses sonucunda elde edilir: sabunlaşma, yağ asidi üretimi, yağ esteri üretimi ve mikrobiyal fermantasyon. Bunların yanı sıra propilen oksitten de sentezlenmektedir [16].

Bitkisel ve hayvansal yağların doğrudan transesterleşmesiyle metil ester ve gliserol dönüşümü yıllardır bilinen bir reaksiyondur. Ancak son on yıl içerisinde araştırmacılar tarafından geliştirilmiş ve yüksek kalitede biyodizel üretiminde önemli rol oynamaya başlamıştır [16].

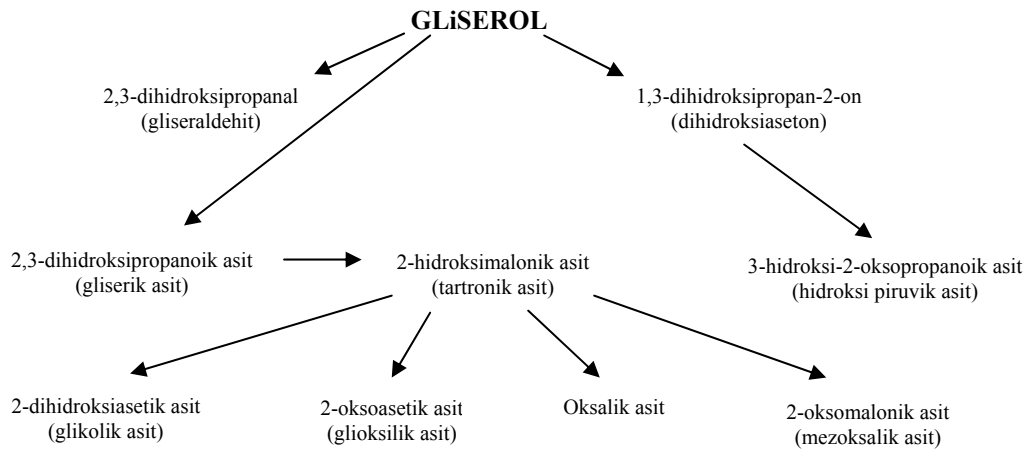
Sonuç olarak, kimyasal ve enzimatik proseslerde bitkisel yağdan metil ester üretimi ticari olarak da mümkün hale getirilmiştir. Her 3 mol metil ester sentezi için 1 mol gliserol üretimi olmaktadır. Bu da toplam üretimde ağırlıkça ortalama %10'na karşılık gelmektedir.

3.2. Gliserolden Üretilen Ticari Kimyasal Maddeler

Gliserol farmasötik kimya, kozmetikler (saç ve vücut koruma), sabunlar ve diş macunlarının bileşiminde kullanılmaktadır. Ayrıca doğrudan şekerleme ve pastada tatlandırıcı olarak ve sigarada nemlendirici malzeme olarak da geniş kullanım alanı bulmaktadır. Daha önce de bahsedildiği üzere gliserolün çeşitli reaksiyonları sonucu verdiği ürünler çok fazladır ve kullanım alanları da oldukça geniştir [22].

3.2.1. Gliserolün oksidasyonu

Gliserol oksidasyonu kimyasal katalizörler veya elektrokimyasal metodlar kullanılarak gerçekleştirilir. Hava, oksijen, hidrojen peroksit gibi ucuz oksidasyon ajanlarıyla gliserol kaynağının birleşimi çok sayıda yeni madde üretilmesine imkan sağlamaktadır. Gliserolün oksitlenmesiyle; dihidroksiaseton, gliseraldehit, gliserik asit, glikolik asit, hidroksipiruvik asit, oksalik asit, tartronik asit vb. kullanışlı ürünler meydana gelmektedir. Bu kimyasallar kozmetik sanayi, tatlandırıcı olarak gıda sanayi gibi alanlarda organik ajanlar olarak yer almaktadır. Günümüzde bu kimyasalların ticarileştirilmesi bugünkü üretim metodlarının yetersizliği ve pahalı olması bakımından geliştirilememiştir [23]. Gliserolün oksidasyonu sonucu oluşan ürünleri Şekil 3.3' te verilmektedir.

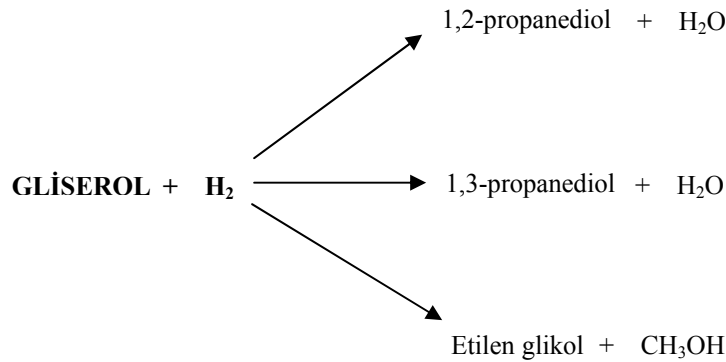


Şekil 3.3. Gliserol oksidasyonu sonucu oluşan ürünler [22]

3.2.2. Gliserolün indirgenmesi

Gliserolün indirgenmesi sonucu oluşan ana ürünler 1,3- propanediol ve 1,2- propanediol'dür. Petrokimyasal bazlı 1,3- propanediol iki şekilde üretilir. İlki Shell prosesidir: etilen oksitin hidroformülasyonla 3- hidroksipropanale onu takiben de hidrojenasyonla 1,3- propanediol'e dönüşmesidir. İkincisi de Degussa- DuPont prosesidir: akroleinin 3-hidroksipropanale hidrasyonu ve sonra Shell prosesindeki hidrojenasyon yoluyla oluşumu sağlanmaktadır. 1,2- propanediol ise, propilen oksitin 125- 200°C arasında ve 20 bar basınçta su ile hidrolizlenmesiyle oluşmaktadır [22].

1,3- propanediolün terftalik asitle kopolimerizasyonu sonucunda polyester üretilmektedir. Bu da tekstilde kullanılan önemli bir malzemedir. Polyester dışında polikarbonlar ve poliüretanların üretiminde önemli bir kimyasaldır. 1,2- propanediol ise, besin endüstrisinde katkı maddesi, boya çözücü, dondurucu ajanı, sigarada nemlendirici malzeme vb. çoğu yerde kullanım alanı bulmaktadır [22- 23]. Şekil 3.4' te gliserolden propilen ve etilen glikol oluşumu görülmektedir.

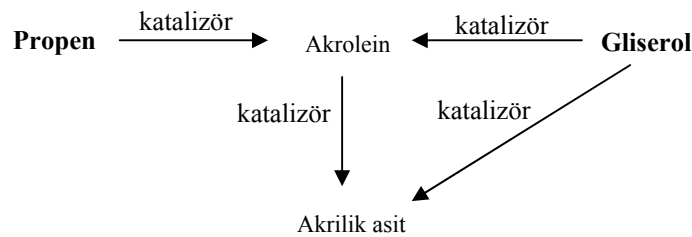


Şekil 3.4. Gliserolden propilen ve etilen glikol oluşumu [23]

3.2.3. Gliserolün dehidrasyonu

Gliserolün dehidrasyonu sonucu iki önemli kimyasal oluşmaktadır: akrolein ve 3-hidroksipropionaldehit. Akrolein; akrilik asit üretimi, farmasötikler, fiber uygulamalar ve diğer kullanımlar için önemli bir kimyasaldır. 3-hidroksipropionaldehit ise; akrolein, akrilik asit, 1,3-propanediol gibi modern kimyasalların üretiminde ve polimer üretiminde öncü bir kimyasal maddedir [23].

Üretimde en çok kullanılan yol, akroleinin propen veya gliserolden sağlanmasıdır. Bu da yüksek sıcaklıklarda metal içerikli heterojen katalizörler varlığında propen veya gliserolün oksitlenmesiyle olmaktadır. Şekil 3.5’ te propen veya gliserol bazlı akrolein ve akrilik asit oluşumu görülmektedir [22].



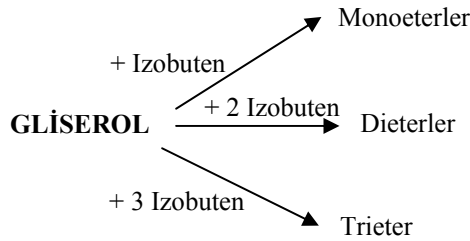
Şekil 3.5. Propen veya gliserol bazlı akrolein ve akrilik asit üretimi

3.2.4. Gliserolün eterleşmesi

Gliserol eterleri, gliserolün izobutilen veya tert- butanol, poligliseroller ve glikosil gliserol ile olan reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Dizel yakıtlarda çok iyi oksijen katkı maddeleridir. Oksijen katkılı dizel yakıtlar hem çevreye uyum gösterirler hem de dizel motorlarda verimlilik sağlarlar. Gliserolün en önemli kullanımından biri, alkenler özellikle izobutilen ile eterifikasyonu sonucunda gliserol alkil eterlerini oluşturmaktır. Di- ve trialkil gliserol karışımı, dizel yakıtlarda oksijen katkısı sağlamak için oldukça önemli ve uygun bir kimyasaldır. Bu eterlerin son kalitedeki dizel yakıtı eklenmesi, yakıt için olumlu bir yarar sağlamaktadır. Alkil eter karışımı

gliserolün alkenle eterleşmesi sonucu oluşmaktadır. Belli molar oranlarında uygun sıcaklıklarda ve asidik katalizör varlığında reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Bunların yanı sıra gliserolün polimerizasyonu ve glikosil gliserol (Japon bilim adamları tarafından keşfedilmiş) ile etkileşimi sonucunda da gliserol eterleri oluşmaktadır [23].

Gliserolün birimleri olan gliserol oligomerleri, eter bağları üzerinden lineer veya dairesel bileşiklere bağlanırlar. Bağlanan bu gliserol molekülleri bir araya geldiği zaman poligliseroller meydana getirirler. Hem oligogliseroller hem de onların esterleri önemli teknik uygulamalarda kullanılırlar. Örneğin, gliserol alkil eterleri (gliserol tert- butil eter) ve gliserol alkenil eterleri (butadien ile gliserolün telomerleri) gibi [22]. Gliserolün izobuten ile eterleşme reaksiyonu Şekil 3.6’ da görülmektedir.



Şekil 3.6. Gliserol ve izobutenin eterleşme reaksiyonu

3.2.5. Gliserolün esterleşmesi

Gliserolün karboksilik asitlerle reaksiyonu sonucunda mono-, di ve triesterleri oluşmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalarda özellikle gliserol esterleri üzerinde çalışmalar artmıştır. Hem kimyasal hemde lipaz (enzim) destekli katalitik prosesler üzerinden araştırmalar yapılmaktadır. Gliserol esterleşmesi; karboksilik asitlerle esterleşme, karboksilasyon ve nitrasyon olmak üzere 3’e ayrılabilir [23].

Karboksilik asitlerle esterleşme

Gliserolün karboksilik asitlerle esterifikasyonu mono- (MA), di- (DA) ve triasilgliserol (TA) meydana gelmektedir. Amfilik bir molekül olan MA, yüzey aktif madde ve emulsifiye olarak kullanılır. Yani daha çok margarin, süt ürünleri ve tahılsal (ekmek) ürünlerde geniş kullanım alanına sahiptir. Kozmetik endüstrisinde de, krem veya losyonların yoğunluğunu korumaları için katkı ajanı olarak ilave edilmektedirler. Ayrıca yağlayıcı ve akışkanlaştırıcı özelliklerinden dolayı tekstil proseslerinde ve çeşitli makineler için yağ formülasyonunda da kullanılmaktadır [23].

DA, doğada hayvansal veya bitkisel yağlarda yardımcı bileşendir. 1,2- DA veya 1,3- DA formunda bulunurlar. Kakao yağında kuvvetlendirici ajan olarak bulunur ayrıca yapısal lipidlerin sentezinde ara ürün olarak görev yapmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, DA'ın beslenmeyle ilgili özellikleri ve rejime etkileri üzerine olmuştur. 1,3- DA, TA sentezinde temel bileşendir. TA de endüstride geniş kullanım alanına sahiptir. Özellikle dizel yakıtlarda katkı maddesi olarak kullanım alanı bulması son yıllarda üzerinde en çok durulan konu haline gelmiştir [22- 23].

Gliserolün gliserin karbonata karboksilasyonu

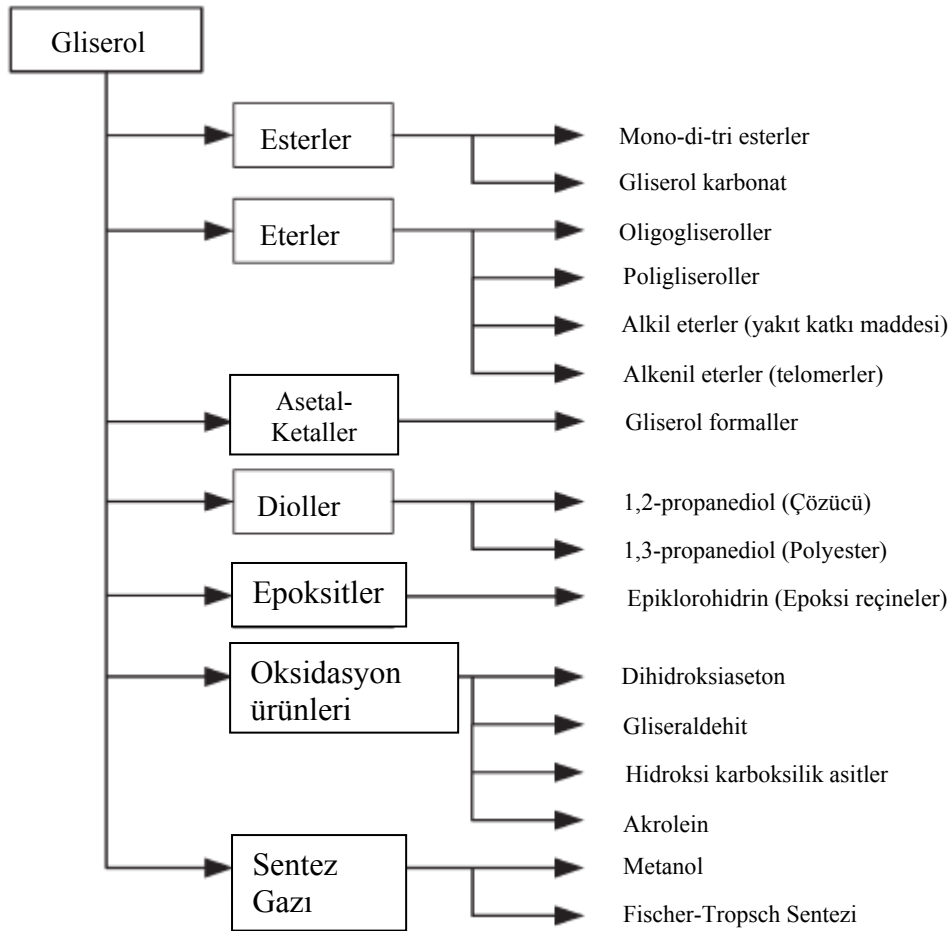
Gliserol karbonat durgun, renksiz bir sıvıdır. Plastik ve reçineler özellikle de selüloz asetat, naylon, nitroselüloz, poliakrilonitril için önemli bir çözücüdür. Fenol, alkol ve karboksilik asitlerle çok çabuk tepkime vermektedir.

Gliserol karbonat birkaç yolla sentezlenir fakat en kullanışlı olanı gliserolün etilen karbonat veya dialkil karbonatla transesterleşmesidir. Bununla ilgili birçok bilim adamı çeşitli yollar geliştirmektedir [22- 23].

Gliserolün gliserol nitrata nitrasyonu

Gliserol nitrat ajanlarıyla tepkimeye sokularak dinitrogliserol çözeltisine dönüştürülmektedir. Bu çözelti çeşitli ajanlarla tepkimeye girerek dinitrogliserolü glisidil nitrata dönüştürmektedir. Daha sonra bu maddenin poliglisidil nitrata (PGN) polimerleşmesi sağlanır. PGN; patlayıcılar, gaz jeneratörleri ve yürütücüler olarak polimer kimyasında kullanım için uygundur [22- 23].

Sonuç olarak gliserol; ester ve eter sentezinden asetal- ketal sentezi, diollerin ve epoksitlerin sentezi, oksidasyon ürünleri ve sentez gazlarına kadar çoğu alanda kullanım yeri bulmaktadır. Gliserolün çeşitli reaksiyonlar sonucu oluşturduğu ürünler kısaca, Şekil 3.7' de verilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda gliserolden değerli organikler üretmek için geniş çapta prosesler geliştirilmektedir. Birçok araştırmacı biyodizele artan talep doğrultusunda yan ürün olarak meydana çıkan gliserolü ucuz ve kaliteli olarak kullanabilmek için çalışmalarını geliştirmekte ve bu çalışmalara yenilerini ilave ederek ileride gelecek nesiller için yeni kullanımlar bulmaya çalışmaktadırlar.

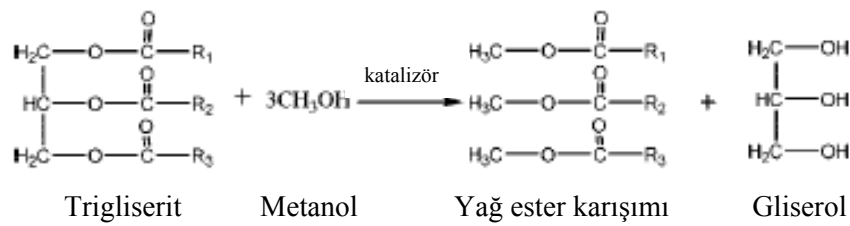


Şekil 3.7. Gliserolün çeşitli reaksiyonları sonucu oluşan ürünleri [22]

Yüksek lisans tez çalışması olarak yürütülen bu çalışmada gliserol esterleri; gliserol, karboksilik asit çeşidi olan asetik asit ve çeşitli asidik heterojen katalizörler varlığında sentezlenmiş ve bu esterlerin kullanım alanları doğrultusunda gelecek nesillere ışık tutmak amacıyla reaksiyonun kinetik çalışmaları yapılmıştır.

3.3. Biyodizel

Biyodizel, yağ asidi metil ester (FAME) karışımı olup, trigliseritlerin metanol ile homojen asit veya baz katalizör varlığında transesterleşmesiyle oluşmaktadır (Şekil 3.8). Gliserol bu reaksiyonda yan ürün olarak meydana gelir ve FAME karışımının kütlece %10'unu oluşturmaktadır. Gliserolün tek başına yakıt olarak kullanımı oldukça pahalıdır bu yüzden gliserolün çeşitli reaksiyonlarla ürünlerinin yakıt olarak kullanımına dair çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan triasetin (TA) esteri, değerli bir yakıt katkı maddesidir. Benzine eklendiği zaman motor vuruntusunu azaltmakta, dizel yakıtı eklendiğinde ise sürtünmeye karşı etki etmektedir [25].



Şekil 3.8. Yağ asidi ester karışımı ve gliserol oluşumu

Biyodizelin yakıt olarak dizel motorlarda kullanılması ayrıca yenilenebilir ve temiz bir kaynak olması değerini gün geçtikçe artırmaktadır. Son yıllarda Avrupa Birliği ülkelerinde, yakıtların hemen hemen % 5,75'i yenilenebilir biyo- bileşiklerden sağlanmaktadır. Eğer bu hedef doğrultusunda daha fazla çalışmalar yapılırsa, biyodizel üretiminin 2010 yılı itibariyle yılda 10 milyon ton artırılmasının mümkün olabileceği düşünülmektedir [16].

Biyodizel petrol içermez; fakat saf olarak veya her oranda petrol kökenli dizelle karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Saf biyodizel ve dizel-biyodizel karışımları herhangi bir dizel motoruna, motor üzerinde herhangi bir modifikasyona gerek kalmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir. Biyodizelin alevlenme

noktası, dizelden daha yüksektir. Bu yüzden biyodizelin kullanımı, taşınımı ve depolanması daha güvenlidir [26].

4. ESTERLEŞME REAKSİYONLARI İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

4.1. Farklı Karboksilik Asitlerin Farklı Alkol Çeşitleriyle Esterleşme Reaksiyonları Üzerine Literatür Araştırması

Esterleşme reaksiyonları karboksilli asitlerle alkollerin asidik katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarıdır. Farklı karboksilik asit ve farklı alkol türleriyle yapılan reaksiyonlar sonucunda farklı ester çeşitleri oluşmaktadır ve bu esterlerin endüstride ve kimya sanayinde kullanım alanları oldukça fazladır. Yapılan çalışmalarda; esterleşme reaksiyon koşullarının, reaksiyon sonucunda oluşan ürünler ve dönüşüm değerleri üzerine etkileri araştırılmaktadır.

Dufaure ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, oleik asit ve 2- etil hekzanolün esterleşme reaksiyonu katalizör varlığında ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada katalizör olarak para- toluen sulfonik asitin (p-TSA) reaksiyondaki aktivitesi araştırılmıştır. Reaksiyonlar küçük ölçekli cam reaktörde 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle reaktantlar ve katalizör daha sonra da ksilen eklenmiştir. Ksilen içerisinde p-TSA katalizör olarak kullanılmıştır, 170°C sıcaklıkta reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı homojen yapıdadır. % 2 p-TSA varlığında 300 dk sonunda %100 ester dönüşümü elde edilmiştir [2].

Lilja ve arkadaşları (2002), propanoik asitin metanol ile esterleşme reaksiyonunu fiber polimer destekli sulfonik asit katalizörü varlığında gerçekleştirmişlerdir. Kinetik deneyler laboratuvar ölçekli kesikli reaktörde sırayla 55, 60, 63°C sıcaklıkta ve farklı başlangıç molar oranlarında (propanoik asit/ metanol: 1/1, 2/3, 3/2) yapılmıştır. Fiber katalizöre referans alınan reçine, Amberlit-15 (A-15)'tir ve 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 1:1 başlangıç reaktan molar oranında deney gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon hızının fiber katalizörde reçineye kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Fiber katalizörün dayanıklılığını ölçmek üzere dört deney, aynı

katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizörler reaksiyon sonrasında metanol ve su ile yıkanmış daha sonra 60°C sıcaklıktaki fırında kurutulmuştur. Katalizörün tekrar tekrar kullanılabilirliği ölçülmüştür. Deneysel olarak bulunan sonuçlar, ikinci dereceden model ve gelişmiş adsorpsiyon temelli modele göre hesaplanmış ve karboksilik asit ve suyun adsorplanmasını içeren adsorpsiyon modelin daha iyi olduğu bulunmuştur. Smopex-101 adındaki fiber katalizörün A-15'den daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Yüksek sıcaklık ve yüksek başlangıç reaktant molar oranlarında (propanoik asit/ metanol) esterleşme hızının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca fiber katalizörün dayanıklı bir katalizör olduğu görülmüştür [12].

Lilja ve arkadaşları (2005), propanoik asitle sırayla etanol, 1- propanol ve butanol esterifikasyonunu heterojen fiber katalizör üzerinden gerçekleştirmişlerdir. Kesikli reaktörde 60, 70, 75°C sıcaklıklarda (80°C butanol için) 1:1, 1:2, 2:1 başlangıç propanoik asit/ alkol molar oranlarında, katalizörün aktiflik ve kararlılık deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Farklı parametrelerin reaksiyona etkilerine bakılmıştır. Ayrıca reaksiyonların kinetik modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla reaksiyon hızının arttığı ve sırayla propanoik asit/ etanol esterleşmesinin aktivasyon enerjisinin 52,6 kJ/mol, propanoik asit/ 1-propanolün 49,9 kJ/mol ve propanoik asit/ butanolün ise 47,3 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Aşırı miktarda alkol kullanıldığında yüksek dönüşüm elde edildiği görülmüştür [19].

Kumar ve arkadaşları (2007), laktik asit ve n-butanol esterleşme reaksiyonunu reaktif distilasyonla gerçekleştirmişlerdir. Katalizör olarak da Amberlit-15 (A-15) hiçbir ön hazırlık olmaksızın kullanılmıştır. Laktik asitin esterifikasyon kinetik çalışmaları kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktif distilasyon ve sürekli reaktif distilasyonla deneyler yapılmıştır. Yaklaşık 5 saatte % 92 laktik asit dönüşümü elde edilmiştir. Esterifikasyonun başlangıç hızının katalizör miktarının artmasıyla hızlandığı görülmüştür. Sürekli reaktif distilasyonla da, sayısal olarak ifade edilebilecek laktik asit dönüşümüne ulaşılmıştır. Reaktif distilasyon metoduyla suyu

reaksiyon ortamından ayırmak ve denge dönüşümüne ulaşmak mümkün kılınmıştır [27].

Sakthivel ve arkadaşları (2007), gliserinin laurik asitle esterleşme reaksiyonunu alüminyum ve zirkonyum içerikli mezogözenekli molekül üzerinden süper kritik karbondioksit ortamında gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonlar 100 ml'lik otoklav reaktörde gerçekleştirilmiştir. Si/Al ve Si/Zr oranlarına göre katalizörler hazırlanmış, sentezleri yapılmış ve 550°C'de 6 saat kalsinasyonları gerçekleştirilerek katalizörlerin bu reaksiyonda aktifliklerine bakılmıştır. Si/Al oranının 44, Si/Zr oranının 34 olduğu katalizörün yüzey alanının, gözenek hacminin, gözenek çapının ve asit miktarının diğer hazırlanan katalizörlere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. 10 MPa CO₂ basıncında, 150°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda en yüksek % 93 dönüşüme ulaşılmıştır. Süper kritik karbondioksit ortamında katalitik aktivitenin daha yüksek, kok oluşumunun ise daha az olduğu görülmüştür [28].

Marchetti ve arkadaşları (2008), oleik asitin esterleşme reaksiyonu için farklı heterojen katalizörler ve farklı alkol çeşitlerini karşılaştırdıkları bu çalışmada; reçineler, zeolitler ve enzimler varlığında alkol olarak etanol, 1- propanol, 2- propanol, ve butanolü kullanmışlardır. Deneyler 55°C sıcaklıkta, alkol/asit molar oranı 6,13:1 ve katalizör miktarı sırayla kütlece %3, %2,6 ve %2,24 olarak gerçekleştirilmiştir. Bazik olan NaY zeoliti ile asidik olan USY zeoliti üzerine VOx tutuklanması sonucu oluşan katalizörlerin karşılaştırılması yapılmıştır. VOx/NaY zeoliti en iyi dönüşümüne yaklaşık 10 dk. gibi kısa bir sürede ulaşırken (yaklaşık % 20 yağ asidi), VOx/USY zeoliti yaklaşık 50 dk. sonunda en iyi yağ asidi dönüşümünü vermiştir (yaklaşık % 25). Ayrıca Lipozyme CALB ve Lipozyme TL 100 L enzimlerinin de aktiviteleri test edilmiştir [29].

Xu ve arkadaşları (2008), laurik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonu için mezogözenekli poliokzometalate- tantalum pentoksit kompozit katalizörünün hazırlanması ve reaksiyonda denenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Katalizör,

sol- jel hidrotermal metot ile hazırlanmış ve katı asit katalizör olarak reaksiyonda kullanılmıştır. 351 K reaksiyon sıcaklığında, farklı molar oranlarında (alkol/asit; 1:1, 3:1, 5:1, 7:1, 9:1) ve 50 mg katalizör varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda en iyi etil laurat dönüşümüne 9:1 molar oranında ulaşıldığı görülmüştür. Hazırlanan bu katalizör ile 3 saat sonunda yaklaşık % 100 etil laurat dönüşümüne ulaşılmıştır. Mezogözenek yapılı katalizör hazırlamada bu tekniğin iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [30].

Leveneur ve arkadaşları (2009), homojen ve heterojen katalizörler üzerinden farklı karboksilik asitlerle esterleşme reaksiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Karboksilik asit olarak; formik, asetik, propionik ve butirik asit kullanmışlar ve sülfirik asit ve Amberlit IR- 120 (A-IR 120) varlığında, reaksiyonları farklı sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir. 250 ml'lik cam reaktörde, 250 rpm karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Reaktörde öncelikle asit ve katalizörler karıştırılmış daha sonra önceden ısıtılmış olan hidrojen peroksit eklenmiştir. Taft ve Charton korelasyonları ile çeşitli parametre hesapları yapılmış ve bu eşitlikler ile aktivasyon Gibbs enerjisi ve reaksiyon Gibbs enerjisi arasındaki bağıllık belirtilmiştir [10].

Schildhauer ve arkadaşları (2009), hekzanoik asit ile 1- oktanol esterleşme reaksiyonunu zeolit BEA varlığında gerçekleştirmişler ayrıca bu reaksiyonun kinetik çalışmaları ve yan reaksiyonları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Reaksiyonlar; 500 ml'lik otoklav reaktörde, 160°C reaksiyon sıcaklığında ve 0,67 MPa basınç altında yapılmıştır. 1:1 molar alkol/ asit oranında ve farklı formlardaki 2,75 g/l BEA varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda en iyi oktanol dönüşümüne (yaklaşık % 30) katalizörün “slurry” olduğu formda ulaşıldığı görülmüştür. Zeolit BEA için kinetik parametreler Langmuir- Hinshelwood kinetik modeli ile hesaplanmıştır [17].

Morales ve arkadaşları (2010), n- butanol ile oleik asit esterleşme reaksiyonunu kendi hazırlamış oldukları sülfolanmış polistirene modifiye edilmiş mezogözenekli organosilika üzerinden gerçekleştirmişlerdir. Tüm katalitik testler, sıcaklık ve basınç kontrollü otoklav reaktörde gerçekleştirilmiştir. 115°C reaksiyon sıcaklığında, 1:1,2

asit/ alkol molar oranında ve kütlece % 2'lik katalizör miktarında deneyler yapılmıştır. Ayrıca reaksiyon sıcaklıkları 100 ve 135°C ile molar oranları 1:1 ve 1:1,4 asit / alkol olarak değiştirilerek de reaksiyonlar denenmiştir. En iyi oleik asit dönüşümüne (% 92), 135°C ve 1:1,4 asit/ alkol molar oranında ulaşıldığı görülmüştür. Ayrıca SAC- 13 ve Amberlit- 15 katalizörleri referans alınarak 115°C ve 1:1,2 asit/ alkol molar oranında, kütlece % 2 katalizör varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda; araştırmacılar tarafından hazırlanan katalizörün ticarilere kıyasla daha iyi (% 82) oleik asit dönüşümü verdiği görülmüştür [31].

Oliveira ve arkadaşları (2010), oleik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonunu zirkonya destekli 12- tungstofosforik asit varlığında gerçekleştirmişlerdir. Katalizörler emdirme yöntemiyle zirkonya üzerine farklı oranlarda heteropoli asit eklenmesiyle hazırlanmıştır. Reaksiyonlar kesikli sistemde, 100°C reaksiyon sıcaklığında, farklı asit oranlarında hazırlanan katalizörler varlığında, 1:6 asit/ alkol molar oranında gerçekleştirilmiştir. En iyi (% 97) oleik asit dönüşümüne % 60 heteropoli asit içeren katalizör varlığında ulaşılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları; infrared (kızılötesi) spektroskopisi (FTIR), Raman (FT-Raman), X ışını kırınım (XRD) metodları kullanılarak yapılmış ayrıca Brunauer-Emmet-Teller izoterm metodu (BET) ile de yüzey alanı ölçümü yapılmıştır [9].

Pinnarat ve arkadaşları (2010), oleik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonunu katalizörsüz ortamda incelemişlerdir. Reaksiyonu, süperkritik reaksiyon şartlarında yani aşırı miktarda etanol eşliğinde (etanole dayandırarak) ayrıca süperkritik sıcaklık ve basınç altında denemişlerdir. Reaksiyonlar kesikli reaktörde, 150- 320°C sıcaklık aralığında, 1:1- 35:1 etanol/ asit molar oranında gerçekleştirilmiştir. Alkol aşırı olarak kullanıldığında en yüksek dönüşüme ulaşıldığı görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda, farklı molar oranlarındaki alkol/ asit için kinetik hesaplamalar yapılmış, ileri ve geri reaksiyon için hız sabitleri hesaplanmıştır. 250°C reaksiyon sıcaklığı, 35:1 molar alkol/asit oranında en iyi (% 90) asit dönüşümüne ulaşıldığı görülmüştür [32].

4.2. Asetik Asitin Farklı Alkol Çeşitleriyle Esterleşme Reaksiyonları Üzerine Literatür Araştırması

Xu ve arkadaşları (1996), çeşitli iyon değiştirici reçineler varlığında, metanol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonunu; katalizör miktarını, reaksiyon sıcaklığını ve karıştırma hızını değiştirerek gerçekleştirmiş ve farklı parametrelerin reaksiyon hızına etkileri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada iyon değiştirici reçine olarak Amberlit-15 (A-15), Amberlit-35 (A-35) ve Amberlit IR-120 kullanılmıştır. A-15 ve A-35'in benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Bu iki reçine, Amberlit IR-120'ye kıyasla daha fazla metil asetat dönüşümü vermişlerdir. A-15 ve A-35'in genel özelliklerine bakıldığında ise, A-35'in asit bölge konsantrasyonunun ve ortalama gözenek boyutunun daha fazla olduğu fakat düşük yüzey alanı ve büyük parçacık boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Bu verilere dayanarak katalitik aktiviteleriyle ilgili bir sonuç vermek zordur. Bu bilgiler dahilinde reaksiyonlar belirli reaktan başlangıç kompozisyonlarında, 40- 65- 80- 94°C reaksiyon sıcaklıkları, kütlece % 1,5- 6,0 katalizör miktarları ve 160- 760 rpm karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. En iyi metil asetat dönüşümünü A-15, 94°C reaksiyon sıcaklığında vermiştir. Yapılan çalışmalarda; A-15'in 94°C sıcaklık, kütlece % 15 katalizör miktarı ve 550 rpm karıştırma hızında verdiği metil asetat dönüşümü grafiği ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği üzerine yapılan çalışma grafiği verilmiştir. A-15'in düşük reaktan konsantrasyonlarında bu reaksiyon için daha etkili olduğu görülmüştür [33].

Rönnback ve arkadaşları (1997), homojen katalizör varlığında asetik asitin metanolle esterleşme reaksiyonu için kinetik model geliştirilmesi üzerine yaptıkları bu çalışmada; izotermal kesikli reaktörde, 30- 60°C reaksiyon sıcaklık aralığında, kütlece % 0,05- 10,0 katalizör konsantrasyonunda ve hidrojen iyodür varlığında reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Bu reaksiyonda hidrojen iyodür ve asetik asit proton verici olarak rol almaktadır. Reaksiyonlar ayrıca katalizörsüz ortamda da gerçekleştirilmiş ve 49 gün gibi uzun bir süre sonunda reaksiyonun dengeye ulaştığı görülmüştür. Homojen katalizör olarak hidrojen iyodürün kullanıldığı reaksiyonda

yan reaksiyonların da oluştuğu görülmüştür. Metanolün hidrojen iyodür varlığında asetik asitle esterleşme reaksiyonunda ana ve yan reaksiyonların ikisi dahilinde kinetik model geliştirilmiş, kinetik parametreler ve denge sabiti belirlenmiştir [1].

Mazzotti ve arkadaşları (1997), sıvı faz esterleşme reaksiyon kinetiğini, çeşitli asidik reçineler varlığında incelemişlerdir. Reaktan olarak etanol ve asetik asit kullanılmış ve asidik reçine olarak da A-15 seçilmiştir. Reçinelerin bu reaksiyonlarda şişme kabiliyetine sahip oldukları için, reaksiyon sonucu oluşan suyu adsorplayarak reaksiyonda denge dönüşüm eğrisini değiştirdikleri görülmüştür. Kesikli reaktörde sıcaklık, asetik asit- etanol mol oranları ve katalizör miktarları değiştirilerek yapılan deneyler sonucunda en iyi asetik asit dönüşümüne yüksek etanol mol oranı (asetik asit/ etanol: 0,5/ 3), 50 °C reaksiyon sıcaklığı ve 30 g katalizör miktarı sonucunda ulaşıldığı görülmüştür [34].

Song ve arkadaşları (1998), asetik asitin metanolla esterleşme reaksiyonunu; izotermal kesikli reaktörde, Amberlit 15W varlığında, farklı sıcaklıklarda ve farklı katalizör konsantrasyonlarında gerçekleştirmişlerdir. 40- 50°C sıcaklık aralığında, 12- 24- 48 g katalizör varlığında ve farklı reaktant başlangıç molar oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda alınan kinetik verilerle model ve veri analizi yapılmış Langmuir- Hinshelwood/ Hougen- Watson (LHHW) hız modeli geliştirilmiştir. Bu modele göre denge sabiti, adsorpsiyon denge sabiti, reaksiyon hız sabiti gibi kinetik parametre hesabı yapılmıştır [35].

Arvela ve arkadaşları (1999), yeni bir katalizör çeşidi olan poliolefin destekli sulfonik asit katalizörünü asetik asitin metanolla olan esterleşme reaksiyonunda denemişlerdir. Reaksiyonlar izotermal kesikli reaktörde 56- 61°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Smopex- 101 adında, denenen bu yeni katalizörün A-15 iyon değiştirici reçinesine kıyasla daha aktif olduğu görülmüştür. Reaksiyon sonucunda, aktivasyon enerjisinin A-15 için 106 kJ/mol iken Smopex-101 için 133 kJ/mol olduğu bulunmuştur. 55°C reaksiyon sıcaklığında denge sabiti hesabı yapılmıştır.

Hesaplanan kinetik parametreler doğrultusunda, Smopex-101 polimer bazlı reçinenin esterleşme reaksiyonları için etkili bir katalizör olduğu görülmüştür [8].

Kırbaşlar ve arkadaşları (2000), asidik iyon değiştirici reçine varlığında asetik asitin etanolle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu kesikli reaktörde, 50- 80°C sıcaklık aralığında, A-15 varlığında incelenmiştir. Katalizör miktarları 100 g asetik asite karşılık 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 ve 10,0 g olarak değiştirilerek ayrıca reaktan molar oranları da belirli oranlarda (Asetik asit/ etanol: 1/2-1/1- 2/1- 4/1) değiştirilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiş; yüksek reaksiyon sıcaklığı, yüksek katalizör miktarı ve 1/2 molar asetik asit/ etanol varlığında daha yüksek asetik asit dönüşümüne ulaşıldığı görülmüştür. Ayrıca reaksiyonlar sürekli çalışan dolgulu reaksiyonlu distilasyon kolonunda gerçekleştirilmiştir. Distilasyon kolonunda gerçekleştirilen reaksiyon sonucu meydana gelen etil asetat dönüşümünün daha yüksek olduğu görülmüştür [36].

Lilja ve arkadaşları (2002), asetik asit, propanoik asit ve pentanoik asitle metanol, etanol, 1- propanol, 2- propanol, butanol ve 2- butanolle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarını A-15 ve Smopex- 101 reçineleri ve sıvı HCl homojen katalizörü varlığında yapmışlardır. Farklı reaktan molar oranlarının reaksiyon hızına etkileri incelenmiştir. İzotermal cam reaktörde, 800 rpm karıştırma hızı ve 60°C sabit reaksiyon sıcaklığında, farklı asetik asit/ alkol molar oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda Smopex-101 polimer bazlı reçinenin diğer farklı tip katalizörlerle kıyaslaması yapılmıştır. Kimyasal olarak Smopex-101'in daha aktif olduğu görülmüştür. Bu esterleşme reaksiyonu için kinetik model bulunmuş, fiber bazlı polimer destekli olan bu reçinenin alkol ile çeşitli karboksilik asitler varlığında başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür [12].

Altıokka ve arkadaşları (2003), asetik asitin izobutanol ile amberlit katalizörü varlığında esterleşme reaksiyonu kinetik çalışmasını kesikli reaktörde, hem heterojen katalizör hem de katalizörsüz ortamda, 45- 95°C sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon hız ifadesi katalizörlü ve katalizörsüz ortamda

bulunan değerler doğrultusunda hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri her iki reaksiyon için bulunmuş ve katalizör varlığında beklenildiği üzere aktivasyon enerjisi düşerek reaksiyon daha hızlı gerçekleşmiştir. Bu çalışmada asidik iyon değiştirici reçine türlerinden Amberlit IR-120 kullanılmıştır. Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyon adsorbe edilmiş alkol molekülüyle yığın fazdaki asit molekülü arasında (Eley- Rideal modeli) meydana gelmiştir. Amberlit IR-120 reçinesinin bu reaksiyon için uygun olduğu görülmüştür [37].

Yu ve arkadaşları (2004), Amberlit- 15 varlığında metil asetat esterleşmesi ve hidroliz reaksiyonu için adsorpsiyon ve kinetik parametrelerin değerlendirilmesine yönelik yaptıkları bu çalışmada; dolgulu yatak reaktöründe, 40- 50°C sıcaklık aralığında reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon ve kinetik parametrelere etkisi üzerine hesaplamalar yapmışlardır. Hidroliz reaksiyonu için kinetik parametreler belirlemişlerdir. Sonuç olarak, Quasi- homogeneous kinetik modeli ve lineer adsorpsiyon izoterminin bu çalışma için uygun olduğu bulunmuştur [38].

Tang ve arkadaşları (2005), asetik asit esterleşme reaksiyonu için reaktif distilasyon tasarımı üzerine yapılan bu çalışmada, asetik asit esterifikasyonu C₁- C₅ kadar olan beş farklı alkol türü eşliğinde denenmiştir. Beş farklı esterleşme sistemi için kinetik eşitlikler yazılmış ve hesaplamalar yapılmıştır. Bu alkollerin çeşitli kimyasal özellikleri doğrultusunda reaktif destilasyon tasarımı yapılmıştır. Bu beş farklı sistem için ekonomik maliyet hesabı da gerçekleştirilmiştir [39].

Blagov ve arkadaşları (2006), iyon değiştirici reçinelerin n- butanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunda, yan reaksiyonlara etkisi üzerine yapılan çalışmada ise, izotermal sabit yataklı reaktörde, 100- 120°C sıcaklık aralığında, Purolite CT 269, Amberlit- 46 ve Amberlit- 48 iyon değiştirici reçineler varlığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon sonucu oluşan suyun reaksiyona etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu esterleşme reaksiyonunun kinetiği üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Asetik asitin n- butanolla esterleşme

reaksiyonu hız ifadesinin CT269 ve A-46 için benzer olduğu görülmüştür. Sonuç olarak da, esterleşme reaksiyonunun katalizör parçacıklarının dış yüzeyinde gerçekleştiği görülmüştür. Bulunan sonuçların yeni bir esterleşme proses tasarımı için önemli olduğu görülmüştür. Katalizörün jel parçacıklarının yüzeyinde esterleşme gerçekleştiği için, A-46'nın reaksiyonu daha hızlı gerçekleştirdiği söylenebilir [40].

Peters ve arkadaşları (2006), asetik asitin butanol ile esterleşme reaksiyonu için ticari asit katalizörlerin birbirleriyle karşılaştırmalarını yaptıkları bu çalışmada, heterojen katalizör olarak Smopex-101, A-15, sülfolanmış ZrO_2 ve zeolit çeşitlerinden de H-USY-20, H- Beta-12.5, H- MOR-45 ayrıca Nb_2O_5 ve H-ZSM-5-12.5 kullanmışlardır. Reaksiyonlar kesikli reaktör sisteminde, $75^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Smopex-101 ve A-15 gibi iyon değiştirici reçinelerin bu reaksiyonda daha etkili olduğu görülmüştür. Reçineler zeolitlere kıyasla daha fazla aktif bölgeye sahiptir, gözenek boyutları büyük olduğu için reaktantların aktif bölgelere ulaşımı daha kolaydır böylelikle daha hızlı reaksiyon gerçekleşir ve dönüşüm artmaktadır. Ayrıca zeolitlere göre yüzey alanları da oldukça fazladır. Bu çalışmada da BET yüzey alanı sonuçlarından bu durum açıkça görülmektedir [41].

Calvar ve arkadaşları (2007), asetik asitin etanol ile gerçekleştirdiği esterleşme reaksiyonu, reaksiyon kinetiği ve sabit yataklı reaktif distilasyon kolonu çalışması yapılmıştır. Reaksiyonlar hem homojen hem de heterojen katalizör varlığında gerçekleştirilmiş, heterojen katalizör olarak A-15 araştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklıkları $30- 80^\circ C$ aralığında değiştirilmiş ve çeşitli başlangıç reaktan kompozisyonlarında deneyler yapılmıştır. Homojen reaksiyon ve heterojen reaksiyonlar için kinetik parametreler hesaplanmış, reaksiyon hız sabiti ve reaksiyonların aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Aktivite katsayılarının bulunması için de ASOG metodu kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır [42].

Das ve arkadaşları (2007), asetik asitin n-butanol ile esterleşme reaksiyonu heteropoli asitin katalizör olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Heteropoli asitlerden (molibdofosforik asit ve tungstofosforik asit) farklı miktarlarda (kütlece %

5-20), Zn- Al içerikli hidrotalsit içerisine eklenmiştir. Çeşitli reaksiyon parametrelerinde; reaktanların molar oranları değişimi, sıcaklık, zaman ve katalizör miktar değişimleri gibi farklı deneyler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin asitlik ölçümlerine, katalitik aktivitelerine bakılmıştır. Bu esterleşme reaksiyonunda katalitik testleri yapılmıştır. Kütlece %15 molibdofosforik asit ile hazırlanan katalizörün daha yüksek katalitik aktivite verdiği bunun sebebinin de daha yüksek yüzey alanına sahip olmasından ve katalizör içerisinden Bronsted asit bölgelerinin daha fazla olmasından kaynaklandığı söylenmiştir [43].

İzci ve arkadaşları (2007), sıvı faz esterleşme reaksiyonunu asetik asit ve izobutanol ile farklı iyon değiştirici reçineler varlığında, kesikli reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada katalizör çeşitlerinin, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı ve reaktan molar oranları değişiminin reaksiyona etkisi incelenmiştir. Kinetik hesaplamalar yapılmış ve kinetik model olarak pseudo- homogeneous modeli baz alınmıştır. Güçlü asidik katyon değiştirici reçinelerden Dowex 50 Wx2 ve Amberlit IR-120 ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar 45- 75°C sıcaklık aralığında, 5 g katalizör varlığında ve 500 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Sonuç olarak, iki farklı reçinenin katalitik performansı farklı reaksiyon sıcaklığı ve katalizör miktarı için incelenmiştir. Karıştırma hızları değişimiyle film kütle transfer etkisi incelenmiştir. Ayrıca reaksiyonun kinetik hesaplamaları yapılmıştır. Dowex 50 Wx2 reçinesinin katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu bunun da toplam iyon değiştirme kapasitesinin, yüzey alanının ve gözenek hacminin yüksek olmasından kaynaklandığı söylenmiştir. Bu nedenle izobutil asetat sentezi için kinetik çalışma, bu reçine varlığında gerçekleştirilmiştir. Asetik asit arıtımı için reaktif distilasyon prosesi tasarımı bu çalışmanın kullanılabileceği görülmüştür [44].

Yu ve arkadaşları (2009), etanol ile asetik asit esterleşme reaksiyonunu, SO_4/ZrO_2 içeren katı süper asit katalizörler varlığında gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları ve katalitik testleri yapılmıştır. BET yüzey alanlarına, gözenek hacmine ve gözenek çaplarına bakılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin reaksiyon süresince ne kadar etkin olduklarına ve katalizör

deaktivasyonuna bakılmıştır. SZAY katalizörünün 150 dk reaksiyon süresinde, 87°C reaksiyon sıcaklığında, 2:1 etanol/asetik asit molar oranında, % 86,60 dönüşüm verdiği görülmüştür. Farklı miktarlardaki süper güçlü Lewis asiditesinin katalitik aktiviteyi etkilediği gözlenmiştir [45].

Wang ve arkadaşları (2009), asetik asit ile n-butanol esterleşme reaksiyonu direk emdirme metodu ile hazırlanan mezogözenekli silika üzerine sülfolanmış titanyum desteğiyle sentezlenen katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle katalizör hazırlanmış, karakterizasyonu yapılmış ve daha sonra bu reaksiyonda test edilmiştir. Farklı kütle yüzdelilerindeki titanyum oksit (TiO_2) varlığında hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve esterleşme hızlarına bakılmıştır. Kütlece % 80 TiO_2 varlığında daha yüksek esterleşme hızı gerçekleştiği görülmüştür. Yüksek yüzey alanlı ve gözenek çaplı destekli katalizörlerin hazırlanabileceği bulunmuştur [46].

4.3. Gliserolün Farklı Karboksilik Asitler ile Esterleşme Reaksiyonu Üzerine Literatür Araştırması

Heykants ve arkadaşları (1997), yağ asidi çeşitlerinden laurik asit ve dodekanoik asit ile gliserinin esterleşme reaksiyonunu zeolit varlığında gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sonucu oluşan ilk ürün monogliserit, emülgatör olarak gıda ve kozmetik sanayinde geniş kullanım alanı bulduğu için bu ürünün seçiciliğini artırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. 112°C sıcaklıkta katalizör olarak zeolit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda gliserol ve laurik asitin molar oranları 1:1' de sabit tutulmuştur. Zeolitin gözeneği gliserol tarafından doldurulmuştur ve monogliserit seçiciliğinin bu andan itibaren %100 olduğu görülmüştür [47].

Tewari ve arkadaşları (2001), gliserolün n-oktanoik asit ile lipaz katalizli esterleşme reaksiyonunun termodinamiğini; asetonitril, benzen ve toluen gibi çözücüler varlığında araştırmışlardır. Bu çalışmada, ileri reaksiyon için gliserol, oktanoik asit, lipaz olarak Lipozyme IM ve çözücü kullanılmıştır. Geri reaksiyon için ise; 1, 2, 3-

trioktanol gliserol, Lipozyme IM ve çözücü kullanılmıştır. Reaksiyonlar için denge sabiti değerleri HPLC, GC ve LC/MS' de ölçülmüştür. Standart molar Gibbs enerji formasyonu belirtilen organik çözücülerde ve reaksiyon karışımında hesaplanmış ve bu reaksiyonların termodinamikleri kısaca özetlenmiştir [48].

Melero ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada, asetik asit ve gliserolün esterleşme reaksiyonu asidik mezogözenekli silika varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürünlerden digliserin (DA) ve özellikle trigliserin (TA) (triasetin olarak da adlandırılır) yakıt katkı maddesi olarak etkili ajanlardır ve hem dizel yakıtla karıştırıldığında viskozite özelliklerini artırırılar hem de benzinle karıştırıldığında vuruntu önleyici olarak görev yapmaktadırlar. Kullanım alanlarının öneminden dolayı bu iki ürünün seçiciliğini artırmaya yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, aktiviteleri ve ürün seçiciliği açısından sülfonik asit ile fonksiyonlandırılmış mezoyapılı katalizörler, her zaman kullanılan asidik yapılı katalizörlerle kıyaslanmıştır. 4 saat sonucunda %90 gliserol dönüşümü ve toplamda %80 DA ve TA seçiciliğine ulaşılmıştır. Sülfonik asit bölgesinin asit şiddetinin, hazırlanan bu malzemelerin katalitik performanslarını etkilemede önemli bir faktör olduğu görülmüştür. Dahası, sülfolanmış bu mezogözenekli malzeme katalitik proseslerde tekrar tekrar kullanılmıştır [25].

Gonçalves ve arkadaşları (2008), asetik asit ve gliserol esterifikasyonunu çeşitli asidik katalizörler varlığında gerçekleştirmişler ve bu katalizörlerin kendi aralarında kıyaslamasını yapmışlardır. Reçine olarak kullanılan A-15'in en aktif olduğu ve daha fazla dönüşüm gerçekleştirdiği görülmüştür. Onun yanı sıra K-10 Montmorillonit, niobik asit, HZSM-5 ve H-USY kullanılmıştır. Reaksiyonlar kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir ve 30 dk sonunda A-15'in %97 gliserol dönüşümü verdiği görülmüştür. A-15'in yüksek gliserin dönüşümü vermesinin yanı sıra, yüksek di ve triasetin seçicilikleri verdiği de görülmüştür. Yine 30 dk sonucunda %31 mono, %54 di ve %13 triasetin seçicilikleri elde edilmiştir. Diasetinin triasetine yüksek seçiciliğinin, seri esterleşme reaksiyonuyla dönüşümlerinden kaynaklandığı görülmüştür. Daha sonra sırasıyla K-10, niobik asit, HZSM-5 ve H-USY yüksek

gliserin dönüşümü vermişlerdir. Bu çalışmada; reçinelerin zeolitlere kıyasla esterleşme reaksiyonları için, daha iyi performans gösterdikleri ve daha iyi dönüşüm ve seçicilik verdikleri görülmüştür [49].

Galan ve arkadaşları (2009), gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu karıştırmalı reaktörde 1070 kPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Katı katalizör kullanılmamış onun yerine aşırı miktarda asetik asit katalizör olarak kullanılmıştır. Reaksiyon performansının fazla asetik asit varlığında daha iyi olduğu görülmüştür. 100- 120 ve 150°C sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilerek sıcaklığın reaksiyon üzerine etkisine bakılmıştır ve yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonun daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Aşırı asetik asit kullanımının ve yüksek sıcaklığın daha fazla triasetin seçiciliği verdiği görülmüştür. Triasetinin kullanım alanından dolayı, seçiciliğini artırmaya yönelik çalışmalar gerçekleştirildiği görülmüştür [50].

Ferreira ve arkadaşları (2009), gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu USY zeolitine tutuklanmış dodeka-molibdofosforik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar karıştırmalı kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Na-USY zeolitine farklı miktarlarda molibdofosforik asit bağlanmış ve bu miktarlar doğrultusunda hazırlanan katalizörlerin yüzey alanları ve mikrogözenek hacimlerine bakılmıştır. Na-USY zeolitine bağlanan molibdofosforik asit miktarı arttıkça, hazırlanan katalizörün yüzey alanının ve mikrogözenek hacminin azaldığı görülmüştür. Reaksiyon sonuçlarına bakıldığında ise, maksimum HPA bileşimiyle hazırlanan katalizörün katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu ve 3 saat sonucunda %68 gliserol dönüşümü ve %59 diasetin seçiciliği verdiği görülmüştür [14].

Ferreira ve arkadaşları (2009), gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunu, katalizör olarak silika matriks içerisine tutuklanmış dodekatungstofosforik asit varlığında gerçekleştirmişlerdir. Silika içerisine tutuklama işlemi 2 farklı teknikle gerçekleştirilmiştir. Sol-jel ve emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları gerçekleştirilerek reaksiyonda aktivitelerine bakılmıştır. Karıştırmalı kesikli reaktörde 500 rpm karıştırma hızında reaksiyonlar

gerçekleştirilmiştir. Nitrojen adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi sonucunda HPA'nın silika matrikse sol-jel metoduyla tutuklanmasıyla, mikrogözenekli malzeme olduğu gözlenmiştir. 120°C reaksiyon sıcaklığında emdirme yöntemiyle oluşturulan katalizörün, 7 saat sonunda %87 gliserol dönüşümü ve %59 diasetin seçiciliği verdiği görülmüştür. En iyi sonuçlara bu katalizör üzerinden ulaşılmıştır. Farklı başlangıç reaktan molar oranları, farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı katalizör miktarlarıyla da reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir [51].

Liao ve arkadaşları (2009), gliserol ve asetik asit esterifikasyonunu incelemişler, triasetil gliserol (TAG) üretimini artırmak için asetilasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. TAG kullanım alanı bakımından önemli bir ajan olduğu için son yıllarda üretimini artırmaya yönelik çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Daha çok yakıt katkı maddesi olarak kullanılan TAG üretimi için reaksiyon, reçineler ve zeolitler varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon üç boyunlu cam reaktörde, 105°C sıcaklıkta, 9:1 asetik asit/ gliserol molar oranında gerçekleştirilmiştir. Reçine olarak Amberlit-35 (A-35) ve Amberlit-15 (A-15); zeolit olarak ise, HY ve HZSM-5 kullanılmıştır. Reçinelerin zeolitlere kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bunun sebebinin de, reçinelerin daha yüksek gözenek çapı ve yüzey alanına sahip olmalarından dolayı olduğu bilinmektedir. A-35, A-15'e kıyasla biraz daha iyi sonuçlar vermiştir. A-35'in asit kapasitesinin daha iyi olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda da reaksiyonların A-35 üzerinden yapılmasına karar verilmiştir. 95-115°C sıcaklık aralığında, 1:6 ve 1:9 gliserol/ asetik asit molar oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve 4 saat sonunda %100 gliserol dönüşümüne ulaşılmıştır. Asetik asit oranı artırıldığında yani asit konsantrasyonu arttığında ve yüksek sıcaklıkta TAG seçiciliğinin arttığı görülmüştür. Dönüşümün %100'e ulaşmasını takiben, TAG seçiciliğini artırmak için asetilasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Asetik asit türevi olan asetik anhidrit eklenmesiyle 15 dk sonunda %100 TAG seçiciliği elde edilmiştir. Asetik anhidritin iyi bir asetilasyon ajanı olduğu görülmüştür. Asetik anhidrit asetik asite göre oldukça pahalı bir madde olduğu için öncelikle ucuz olan asetik asit kullanımına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Katalizör varlığında gliserolle asetik asit esterleşmesi sonucunda ürün olarak MAG, DAG ve TAG karışımı üretilmiştir [52].

Balaraju ve arkadaşları (2010), gliserolün asetilasyon reaksiyonunu tungstofosforik asit (TPA) destekli niobik asit üzerinden gerçekleştirmişlerdir. Öncelikle niobik asit üzerine, çeşitli miktarlarda TPA'yı emdirme yöntemiyle yüklemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları sonucunda aktiviteleri öncelikle esterifikasyon ve daha sonra triasetin seçiciliği için asetilasyon reaksiyonunda incelenmiştir. Reaksiyonlar cam reaktörde, 40- 120°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. TPA içeriği arttıkça katalizörün asitliğinin arttığı ve maksimuma % 25 TPA miktarında ulaştığı görülmüştür. Reaksiyonda, TPA içeriğinin artmasıyla monoasetin seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. En yüksek dönüşüm ve seçiciliğe %25 TPA destekli niobik asitle ulaşıldığı görülmüştür. 30 dakikada yüksek gliserol dönüşümü elde edilmiş ve yaklaşık 1 saat sonunda maksimum dönüşüme ulaşılmıştır. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı, gliserol/ asetik asit molar oranı ve katalizör miktarı değişimlerinin reaksiyona etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Niobik asit üzerinde TPA miktarı arttıkça asitlik artmış ve 30 dk gibi kısa bir süre sonunda %90 gliserol dönüşümü elde edildiği görülmüştür [53].

Liao ve arkadaşları (2010), gliserolün asetilasyon reaksiyonunu hem asetik asit hem de asetik anhidrit varlığında gerçekleştirmişlerdir. Triasetinin yakıt katkı maddesi olarak kullanımından dolayı, bu maddenin seçiciliğini arttırmaya yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Asetik asit türevi olan asetik anhidrit kullanımıyla gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonu sonucunda %100 triasetin seçiciliğine ulaşılmaktadır. Bu çalışmada da, termodinamik hesaplamalar üzerinden asetilasyon reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyonun ekzotermik reaksiyon olduğu bulunmuştur. Gliserolün asetilasyonu sonucunda triasetin seçiciliği artmaktadır fakat fazla miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Bu fazla miktarda ısının asetilasyonun ilk basamağında açığa çıktığı ve diğer basamaklarda sırayla azaldığı görülmüştür. Bunun sonucunda da, esterifikasyon ve asetilasyon reaksiyonlarının kombinasyonu teorik olarak test edilmiştir. Öncelikle, gliserol esterleşmesi sonucunda monoasetin üretimi

gerçekleştirilmiş ve daha sonra monoasetin asetilasyonu ile de triasetin üretilmiştir. Sonuçta reaksiyon entalpisi -64,69 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Devam eden çalışmada ise; gliserol esterleşmesi ile diasetin üretilmiş ve onun asetilasyonu ile de triasetin oluşmuştur. Bunun sonucunda da, reaksiyon entalpisinin 3,09 kJ/mol yani endotermik olduğu bulunmuştur. Yani yüksek ısının asetilasyon esnasında oluştuğu görülmüştür. Ayrıca asetik anhidritin, asetik asite kıyasla oldukça pahalı bir malzeme olduğu bilinmektedir [54].

Yapılan kaynak araştırmaları sonucunda; öncelikle farklı asitlerle farklı alkol çeşitlerinin çeşitli katalizörler varlığında esterleşme reaksiyon çalışmaları incelenmiş, daha sonra asetik asitin farklı alkol çeşitleriyle yine farklı katalizörler eşliğinde esterleşme reaksiyon çalışmalarına bakılmış ve bütün bu çalışmalar ışığında son yıllarda biyodizele artan talep doğrultusunda, biyodizel üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkan gliserolün değerlendirilmesine yönelik, farklı ticari iyon değiştirici reçineler varlığında gliserol ile asetik asit esterleşme reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmesi üzerine karar verilip, bunun ışığında literatür taraması yapılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Etanol ve Asetik Asit Esterleşme Reaksiyon Çalışmaları

Etanol ve asetik asit ile gerçekleştirilen ön deneylerin temel amacı; deney şartlarının düzenlenmesi ve test edilmesine yönelik farklı katalizör miktarları, farklı reaksiyon sıcaklıkları, farklı başlangıç reaktan molar oranları ve farklı ticari asidik iyon değiştirici reçineler varlığında esterleşme reaksiyonunun sıvı fazda gerçekleştirilmesi, reaksiyon kinetiğinin incelenmesi ve reaksiyonun termodinamiğinin araştırılmasıdır. Deneyler 50 ml hacimli üç boyunlu cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmayı özetlemek gerekirse:

- Etanolün asetik asit ile esterleşme reaksiyonlarının sıvı fazda, farklı ticari asidik iyon değiştirici reçineler (A-15, Dowex HCR W2 ve Lewatit K2629) varlığında gerçekleştirilmesi,
- Farklı katalizör miktarlarının, farklı reaksiyon sıcaklıklarının ve farklı etanol/asetik asit molar oranlarının asetik asit dönüşümüne etkisinin Amberlit-15 (A-15) katalizörü varlığında incelenmesi,
- A-15 dışında, farklı ticari asidik iyon değiştirici reçinelerin (Dowex HCR W2 ve Lewatit K2629) reaksiyondaki aktivitelerinin, referans kabul edilen A-15 için belirlenen optimum şartlarda incelenmesi

şeklindedir.

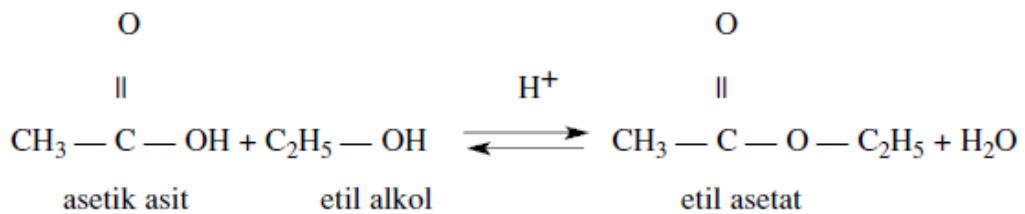
Ön deneyler kapsamında gerçekleştirilen etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan katalizörler ve belirlenen deney şartları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunda kullanılan katalizörler ve deney şartları

Yapılan Çalışma	Kullanılan Katalizör	Deney Şartları
Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu	Amberlit-15 (A-15)	Katalizör miktarı: 0,1- 2,0 g Reaksiyon sıcaklığı: 30- 70°C EtOH/Ac molar oranı: 4/1- 4/4
	Dowex HCR W2	Katalizör miktarı: 1,2 g Reaksiyon sıcaklığı: 70°C EtOH/Ac molar oranı: 4/1
	Lewatit K2629	Katalizör miktarı: 1,2 g Reaksiyon sıcaklığı: 70°C EtOH/Ac molar oranı: 4/1

Etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu sonucunda oluşan etil asetat sentezinde (Şekil 5.1) reaktan ve ürün analizi gaz kromatografi (GC) cihazıyla (Agilent 6890 GC) yapılmıştır. Deneylere uygun olarak alev iyonlaştırmalı dedektör (FID) ve HP-Innowax kapiler kolon kullanılmıştır. GC cihazı çalışma prensibi ve FID dedektörüne ait bilgiler EK- 1’de mevcuttur.

FID’de yanma gerçekleşebilmesi için sisteme 300 ml/dakika akış hızında kuru hava ve 30 ml/dakika akış hızında hidrojen gazı gönderilmiştir. Taşıyıcı gaz (hareketli faz) olarak ise helyum gazı kullanılmıştır. Enjeksiyon miktarı 0,5 µl olarak alınmıştır. Gaz kromatografının çalışma şartları Çizelge 5.2’de verilmektedir.



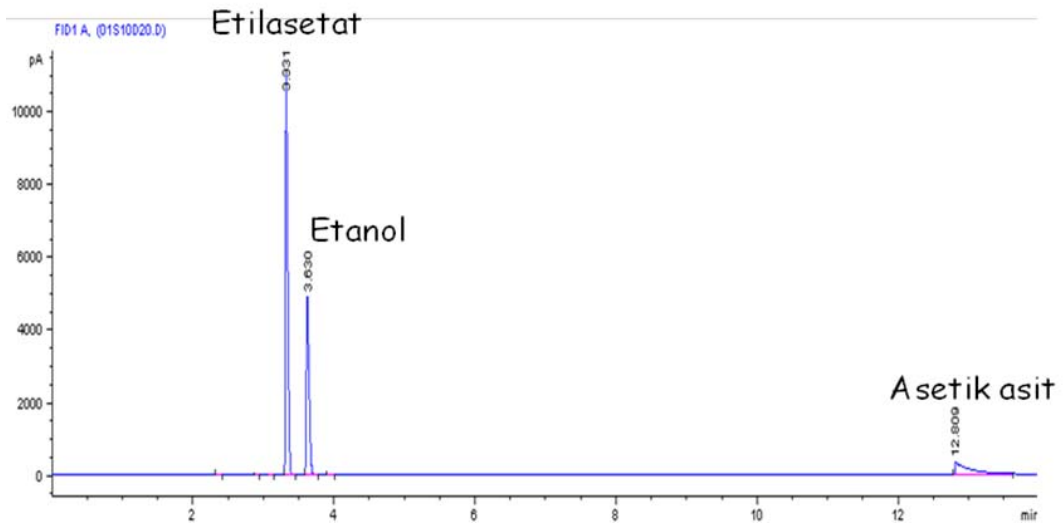
Şekil 5.1. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu

Çizelge 5.2. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için GC çalışma şartları

Kolon	HP-Innowax kapiler kolon (30 m, 0,32 mm i.d., 0,5 µm film thickness)
Dedektör	FID (Alev iyonlaştırıcı dedektör)
Taşıyıcı gaz (He) akış hızı	1,2 ml/dak
Kolon sıcaklık programı	80°C (5 dakika) $\xrightarrow{10^0 \text{ C / dakika}}$ 160°C (1 dakika)
Dedektör sıcaklığı	300 °C
Enjeksiyon giriş sıcaklığı	300 °C

Reaktan ve ürün konsantrasyonlarının doğru bir şekilde bulunması için öncelikle kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamanın yapılabilmesi için analizi yapılacak maddelerin saf olarak ve ayrıca farklı hacim oranlarında karışımları hazırlanarak GC cihazında analizleri yapılmıştır.

Farklı oranlarda etanol/ asetik asit, etanol/ etil asetat karışımlarının analizi ile asetik asit ve etil asetat kalibrasyon faktörleri bulunmuş ve etanolün kalibrasyon faktörü 1 olarak alınmıştır. Kalibrasyon faktörlerini bulmaya ait hesaplamalar EK-2’de verilmiştir. Etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen örnek kromatogram Şekil 5.2. ‘de gösterilmektedir.



Şekil 5.2. Etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen örnek kromatogram (Agilent 6890 GC cihazı, FID alev iyonlaştırıcı dedektör ve HP Innowax kapiler kolon)

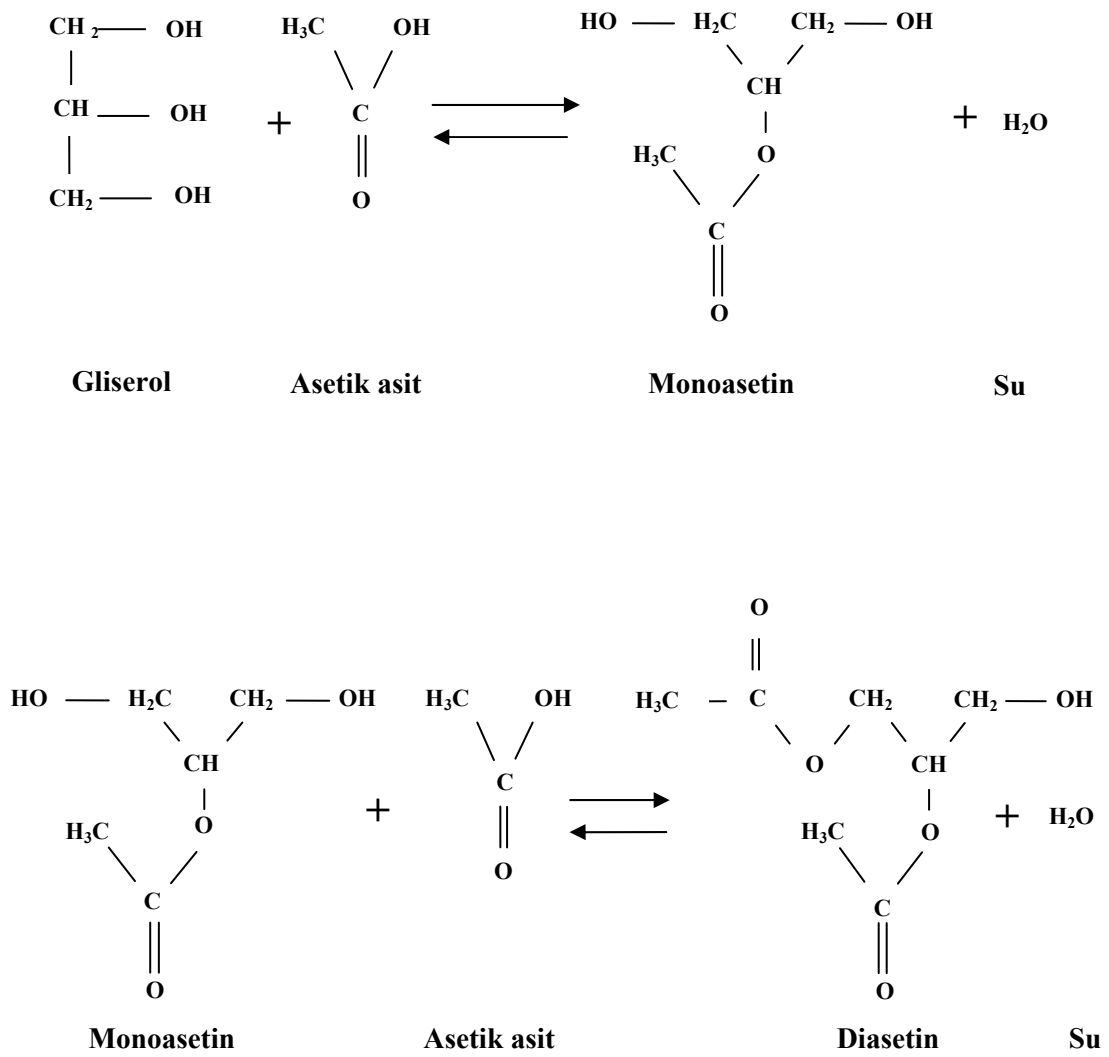
5.2. Gliserol ve Asetik Asit Esterleşme Reaksiyon Çalışmaları

Bitkisel yağların transesterifikasyonu sonucunda meydana gelen biyodizel üretiminde yan ürün olarak oluşan gliserolün, asetik asit ile esterleşme reaksiyonu basınç kontrollü kesikli otoklav reaktörde sıvı fazda gerçekleştirilmiştir. Farklı ticari asidik iyon değiştirici reçineler varlığında reaksiyon incelenmiş, gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri hesaplanmıştır. Çalışmalar 100 ml hacimli, sabit basınçlı kesikli otoklav reaktörde gerçekleştirilmiştir. 50 ml reaksiyon hacminde deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmaları özetlemek gerekirse;

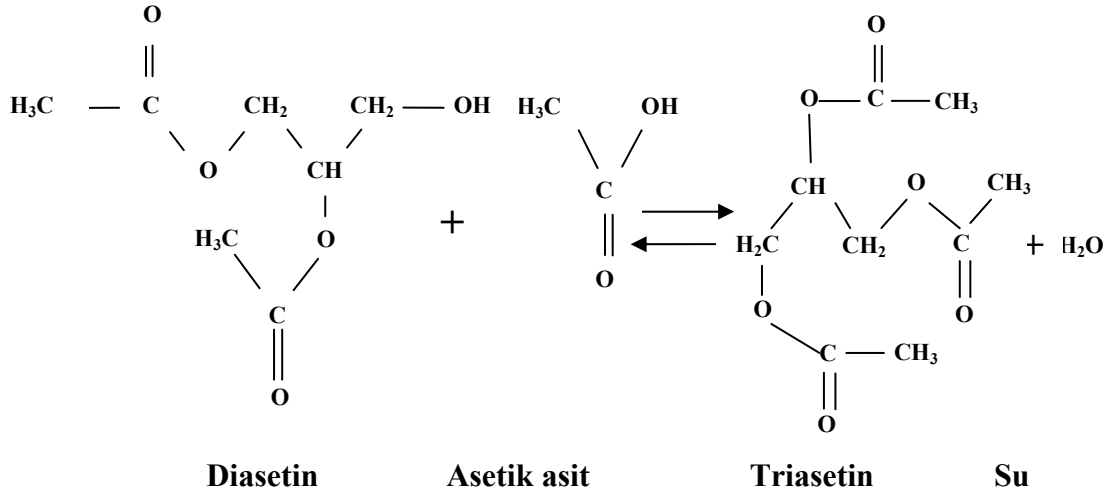
- Gliserolün asetik asit ile esterleşme reaksiyonunun Amberlit gruplarından olan Amberlit IR-120 (A IR-120) ayrıca yeni nesil reçine çeşitlerinden olan Smopex-101 ve Relite EXC 8D varlığında sıvı fazda gerçekleştirilmesi,
- Farklı asidik iyon değiştirici reçinelerle gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında, gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliklerine farklı reaksiyon sıcaklıklarının, farklı başlangıç molar oranlarının ve farklı karıştırma hızlarının etkisinin incelenmesi

şeklindedir.

Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu Şekil 5.3, kullanılan katalizörler ve belirlenen deney şartları ise Çizelge 5.3' te verilmiştir.



Şekil 5.3. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu



Şekil 5.3. (Devam) Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu

Çizelge 5.3. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan katalizörler ve deney şartları

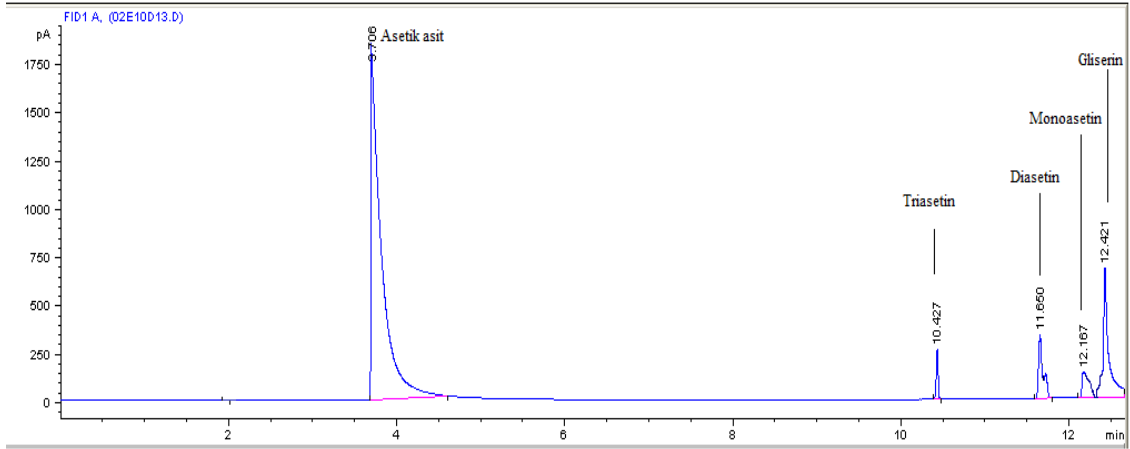
Yapılan Çalışma	Kullanılan Katalizör	Deney Şartları
Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu (Katalizör miktarı: 0,5 g, Ac/G molar oranı: 6/1- 9/1-12/1)	A IR-120	Reaksiyon sıcaklığı: 85- 90- 105- 115°C Karıştırma hızı: 1000 rpm
	Smopex-101	Reaksiyon sıcaklığı: 70- 80- 90°C Karıştırma hızı: 300-600-1000 rpm
	Relite EXC 8D	Reaksiyon sıcaklığı: 90-110- 130- 150°C Karıştırma hızı: 300-600-1000 rpm

Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyon çalışmasında; etanol ve asetik asit esterleşmesi ön deneylerine benzer şekilde, reaktan ve ürün analizleri split/splitless enjeksiyon bloğu donanımlı gaz kromatografi cihazıyla (Agilent 6890 GC) yapılmıştır. Çalışmaya uygun olarak alev iyonlaşma dedektörü (FID) ve HP-Innowax kapiler kolon kullanılmıştır. FID’de yanmanın olabilmesi için sisteme 300 ml/dakika akış hızında kuru hava ve 30 ml/dakika akış hızında hidrojen gazı gönderilmiştir. Çalışmada taşıyıcı gaz (hareketli faz) olarak helyum kullanılmıştır. Numune enjeksiyon miktarı, 0,5 µl alınmıştır. Çizelge 5.4’ te gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için gaz kromatografinin çalışma şartları verilmiştir.

Çizelge 5.4. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için GC çalışma şartları

Kolon	HP-Innowax kapiler kolon (30 m, 0,32 mm i.d., 0,5 µm film thickness)
Dedektör	FID
Taşıyıcı gaz (He) akış hızı	1,4 ml/dak
Kolon sıcaklık programı	150°C(5 dakika) $\xrightarrow{15^{\circ}C / dakika}$ 250°C (1 dakika)
Dedektör sıcaklığı	300 °C
Enjeksiyon giriş sıcaklığı	295 °C

Reaktan ve ürün konsantrasyonlarının doğru bir şekilde bulunması için etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyon deneylerine benzer şekilde öncelikle kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamanın yapılabilmesi için analizi yapılacak maddelerin saf olarak ve ayrıca farklı hacim oranlarında karışımları hazırlanarak GC cihazında analizleri yapılmıştır. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerini bulmaya ait hesaplamalar EK-3' te verilmiştir. Asetik asitin kalibrasyon faktörü 1 olarak alınmış ve farklı oranlarda asetik asit/ gliserol, asetik asit/ diasetin, asetik asit/ triasetin karışımlarının analizi ile gliserol ve reaksiyon sonucu meydana gelen diasetin ve triasetinin kalibrasyon faktörleri bulunmuştur. Monoasetin piyasada ticari olarak temin edilemediği için, kalibrasyon faktörü diasetinin kalibrasyon faktörü ile aynı alınmıştır. Ürünlere ait kalibrasyon faktörleri ve bunların fiziksel- kimyasal özellikleri EK-3' te verilmiştir. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen örnek kromatogram Şekil 5.4' te görülmektedir.



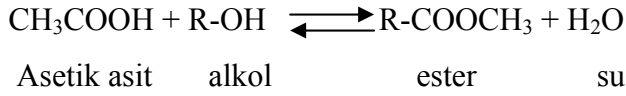
Şekil 5.4. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen örnek kromatogram (Agilent 6890 GC cihazı, FID alev iyonlaştırıcı dedektör, HP Innnowax kapiler kolon)

5.3. Gliserol ve Asetil Klorür Asetilasyon Reaksiyon Çalışmaları

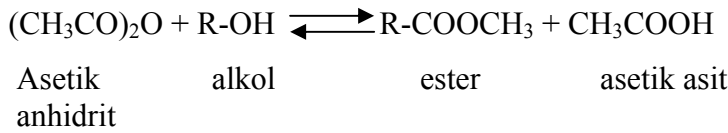
Gliserolün, asetik asitin türevlerinden olan asetil klorür ile verdiği reaksiyon sonucunda esterleşme reaksiyonuna benzer şekilde MA, DA ve TA esterleri; esterleşme reaksiyonundan farklı olarak ise su yerine hidroklorik asit meydana gelmektedir. Gliserolün herhangi bir asitle esterleşme reaksiyonunun ardından asit türevi bir asetilasyon ajanıyla olan bu reaksiyonuna da asetilasyon reaksiyonu denmektedir [55]. Reaksiyonu hızlandırıp, TA seçiciliğini arttırmaya yönelik reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

TA' in yakıt katkı maddesi olarak kullanım alanı bulmasından dolayı, son yıllarda bu esterlerin seçiciliğini arttırmaya yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. TA seçiciliğini arttırmaya yönelik yapılan bir çalışmada, öncelikle gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu asidik bir katalizör çeşidi olan A-35 varlığında gerçekleştirilmiş, reaksiyonda % 100 gliserol dönüşümüne ulaşıldıktan sonra ortama asetilasyon ajanı ilave edilerek reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi sağlanmıştır. Kısa zaman içerisinde TA oluşumunun arttığı gözlenmiştir. Asetilasyon ajanı olarak asetik asit türevi olan ve anestezi amaçlı kullanılan asetik anhidrit kullanılmış ve bir saat gibi kısa bir süre sonunda % 100 TA seçiciliğine ulaşıldığı gözlenmiştir [52]. Asetik

anhidrit güçlü bir asit olup, asetik asite göre daha kuvvetli bir asetilasyon ajanıdır. Bu iki maddenin alkollerle olan reaksiyonlarına bakıldığında, asetik anhidritin neden daha kuvvetli olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.5' te asetik asitin alkol ile verdiği esterleşme reaksiyonu, Şekil 5.6' da ise asetik anhidritin alkol ile verdiği asetilasyon reaksiyonu görülmektedir.



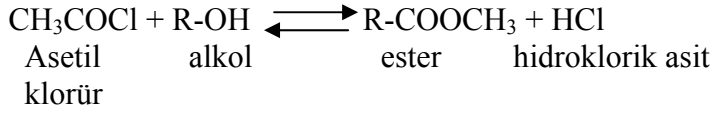
Şekil 5.5. Asetik asit ve alkollerin esterleşme reaksiyonu



Şekil 5.6. Asetik anhidrit ve alkollerin asetilasyon reaksiyonu

Şekil 5.5 ve Şekil 5.6' da verilen reaksiyonlarda görüldüğü üzere, asetik asitin alkolle esterleşme reaksiyonu sonucunda ester ve su oluşurken; asetik anhidritin alkolle verdiği reaksiyon sonucunda ester ve asetik asit meydana gelmektedir. Esterleşme ve asetilasyon reaksiyonları asidik bir ortamda gerçekleştiğinden dolayı; asetilasyon reaksiyonu sonucunda oluşan asetik asitin, asetik anhidritle birlikte reaksiyonu daha da hızlandırdığı ve böylelikle TA seçiciliğinin kısa sürede arttığı düşünülmektedir. Oluşan asetik asitle birlikte reaksiyon ortamı daha da asitlenmekte ve bu durum reaksiyona olumlu yönde etki etmektedir.

Tüm bu araştırmalar ışığında tez kapsamı doğrultusunda yürütülen çalışmalar da, asetilasyon ajanı olarak yine asetik asitin farklı bir türevi olan asetil klorür kullanılmıştır. Asetil klorüre ait bazı özellikler ve kullanım alanları EK- 4' te mevcuttur. Asetil klorürün alkol eşliğinde vermiş olduğu asetilasyon reaksiyonu da Şekil 5.7' de görülmektedir.



Şekil 5.7. Asetil klorür ve alkollerin asetilasyon reaksiyonu

Asetil klorürün alkolle olan asetilasyon reaksiyonu sonucunda Şekil 5.7’ de görüldüğü üzere HCl meydana gelmektedir. Oluşan HCl’ in de reaksiyon ortamında homojen katalizör gibi hareket ederek ortamı daha da asitlendirip, TA seçiciliğini kısa sürede arttırdığı düşünülmektedir. Kuvvetli asidik ortamda reaksiyon daha hızlı gerçekleşmekte ve daha kısa sürede TA oluşmaktadır. Kuvvetli asidik ortamın, reaksiyon hızını arttırdığı ve TA oluşumu için olumlu etki verdiği görülmüştür.

Asetil klorür ve asetik anhidrit; asetik asitin bir türevi olup, her iki malzeme de morfinle tepkimeye sokularak anestezi madde yapımında kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca kuvvetli asidik yapıya sahip oldukları için çoğu metalde korozyona sebep olmaktadır [56]. Koroziyon etkilerinden ve kullanım alanlarından dolayı bu maddelerle çalışmak güçleşmektedir.

5.4. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Esterleşme reaksiyon deneylerinde kullanılan reaktanlar her iki reaksiyon çeşidi için sırasıyla; etanol, asetik asit ve gliserol olup her üç madde de Merck firmasından temin edilmiştir. Bu reaktanlar çalışmalara uygun; etanol için (hacimce $\geq$ %99), asetik asit için (hacimce $\geq$ %99) ve gliserol için (hacimce $\geq$ %99,5) saflıkta temin edilmiştir. Asetik asit ve gliserole ait fiziksel özellikler sırasıyla Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6’ da verilmektedir.

Çizelge 5.5. Asetik asite ait fiziksel özellikler [13]

Karboksilli Asit	Karbon-Çift Bağ Sayısı	Kimyasal Formül	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/mL)
Asetik Asit	2C:0	CH ₃ COOH	60,05	16,635	117,87	1,26

Çizelge 5.6. Gliserole ait fiziksel özellikler [15]

Moleküler Ağırlık (g/mol)	92,09
Erime noktası (° C)	18,17
Kaynama noktası (° C)	290
Yoğunluk (g/ml)	1,26
Oluşum ısısı (kJ/mol)	667,8
Parlama noktası (° C)	177
Alevlenme noktası (° C)	204

Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyon deneyleri için kullanılan A-15 (Merck), Dowex HCR W2 (Merck) ve Lewatit K2629 (Merck) katalizörlerine ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 5.7’ de, gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyon deneyleri için kullanılan A IR-120 (Merck), Smopex-101 (Alfa- Aesar) ve Relite EXC 8D (Resindion) katalizörlerine ait bazı fiziksel özellikler ise Çizelge 5.8’ de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan katalizörlere ait bazı fiziksel özellikler

Özellikler	Amberlit-15(A-15) [57]	Dowex HCR W2 [57]	Lewatit K2629*
Partikül boyutu	16-50 mesh	16-40 mesh	400-1300µm
Yüzey alanı (m ² /g)	53	-	40
Gözenek boyutu (nm)	30	-	65
Çapraz bağlanma derecesi	yüksek	düşük	-

Çizelge 5.7. (Devam) Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan katalizörlere ait bazı fiziksel özellikler

Özellikler	Amberlit-15(A-15) [57]	Dowex HCR W2 [57]	Lewatit K2629*
İyon değiştirme kapasitesi (meq/g)	5,2	4,8	-
Gözeneklilik (%)	33	-	-

* Sigma-Aldrich Co., <http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html> (2010)

Çizelge 5.8. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kullanılan katalizörlere ait bazı fiziksel özellikler

Özellikler	A IR-120[44]	Smopex-101 [58]	Relite EXC 8D*
İskelet yapısı	Stiren DVB	Fiber-polimer	Yüksek gözenekli kopolimer stiren-DVB
İyon değiştirme kapasitesi (meq/g)	4,4	2,6	5,0
Yüzey alanı	1,532 m ² /g	-	40 - 50m ² /g
Gözenek çapı	288,5 Å	-	200 - 300Å
Parçacık boyutu	0,3-0,4 mm	-	0,425 – 1,18 mm

* www.resindion.com (2010)

5.5. Deney Düzenegi ve Deneylerin Yapılışı

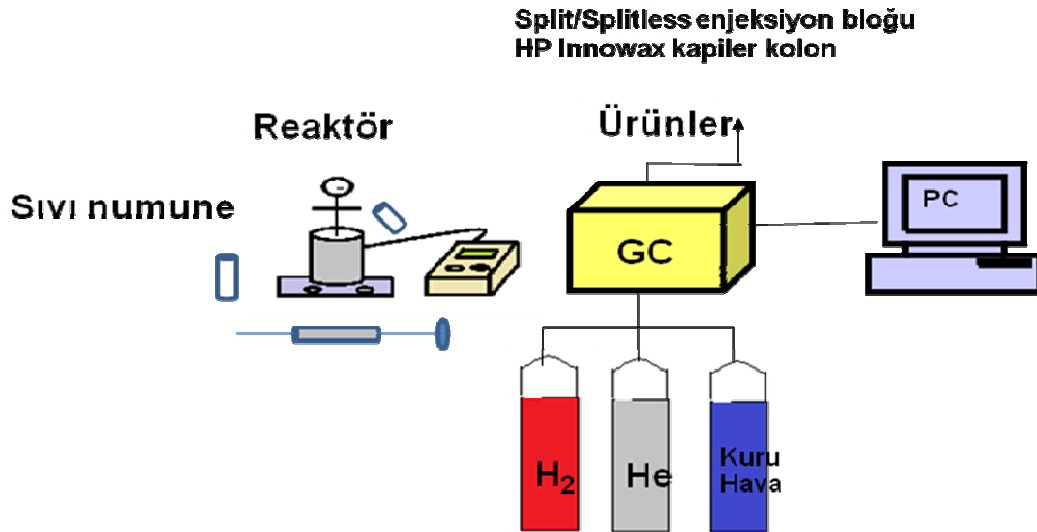
Etanol ile asetik asit esterleşme reaksiyon ön deneyleri sıvı fazda, atmosferik basınçta, 50 ml hacimli üç boyunlu cam balonda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde; cam balon içerisine, daha önceden belirlenmiş başlangıç reaktant molar oranlarında karışım hazırlanmış ve karışım reaksiyonun gerçekleştirileceği sıcaklığa getirilmiştir. Daha sonra katalizör ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon ortamından 0,5 µl numuneler alınarak, GC cihazına verilmiş ve bilgisayar ortamından veriler alınmıştır. Gliserol ile asetik asit esterleşme reaksiyon deneyleri; benzer şekilde sıvı fazda, sıcaklı ve basınç kontrollü (otojen basıçta) kapalı otoklav reaktörde

gerçekleştirilmiştir. Bu reaktör, toplam 100 ml hacimli ve basınç göstergeli olup 160 bar basınca kadar çalışmaya uygundur. Ayrıca 0- 1000 rpm karıştırma hızı aralığında manyetik karıştırıcılı ve ± 1 °C hassasiyetli sıcaklık kontrollüdür. Reaktörün ana hattına bağlı olarak sıcaklık, karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin ayarlanabileceği bir panel bulunmaktadır. Şekil 5.8’ de gliserol ile asetik asit esterleşme reaksiyon deneylerinin gerçekleştirildiği otoklav reaktör ve reaktöre bağlı bulunan panel görülmektedir. Deneylerde; öncelikle reaktöre bağlı olan panelde, çalışılacak olan sıcaklık ve karıştırma hızı ayarı yapılmıştır. Önceden belirlenen molar oranlarında reaktanlar hazırlanmış ve katalizör ile birlikte reaktörün içinde bulunan teflon kaba konup, reaktörün kapağı tamamen kapatılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon ortamından 0,5 µl numuneler alınarak GC cihazına verilmiş ve bilgisayar ortamından veriler alınmıştır.



Şekil 5.8. Sabit basınçlı kesikli otoklav reaktör

Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik görünümü Şekil 5.9 ve GC cihazı görünümü Şekil 5.10’ da verilmiştir.



Şekil 5.9. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik görünümü



Şekil 5.10. Esterleşme reaksiyonlarında numune analizlerinin alındığı GC cihazı

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

6.1. Etanol ve Asetik Asitin Sıvı Fazda Esterleşme Reaksiyon Çalışmaları; Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonları üç boyunlu cam balonda; kütle transfer limitasyonlarını ihmal etmek amacıyla reaktörün en yüksek çıkabileceği 1000 rpm karıştırma hızı sabit tutularak farklı katalizör miktarları (0,1- 1,2 g), farklı reaksiyon sıcaklıkları (303- 343°K) ve farklı başlangıç reaktan molar oranlarında (EtOH/Ac; 4/1- 4/2- 4/3- 4/4) A-15 katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. A-15 reçinesinin yanı sıra farklı ticari asidik iyon değiştirici reçinelerin aktivitelerinin karşılaştırılmasına yönelik, Dowex HCR W2 ve Lewatit K2629 ile (1,2 g katalizör, T: 343°K, EtOH/Ac molar oranı: 4/1 ve 1000 rpm karıştırma hızı) deneyler gerçekleştirilmiştir.

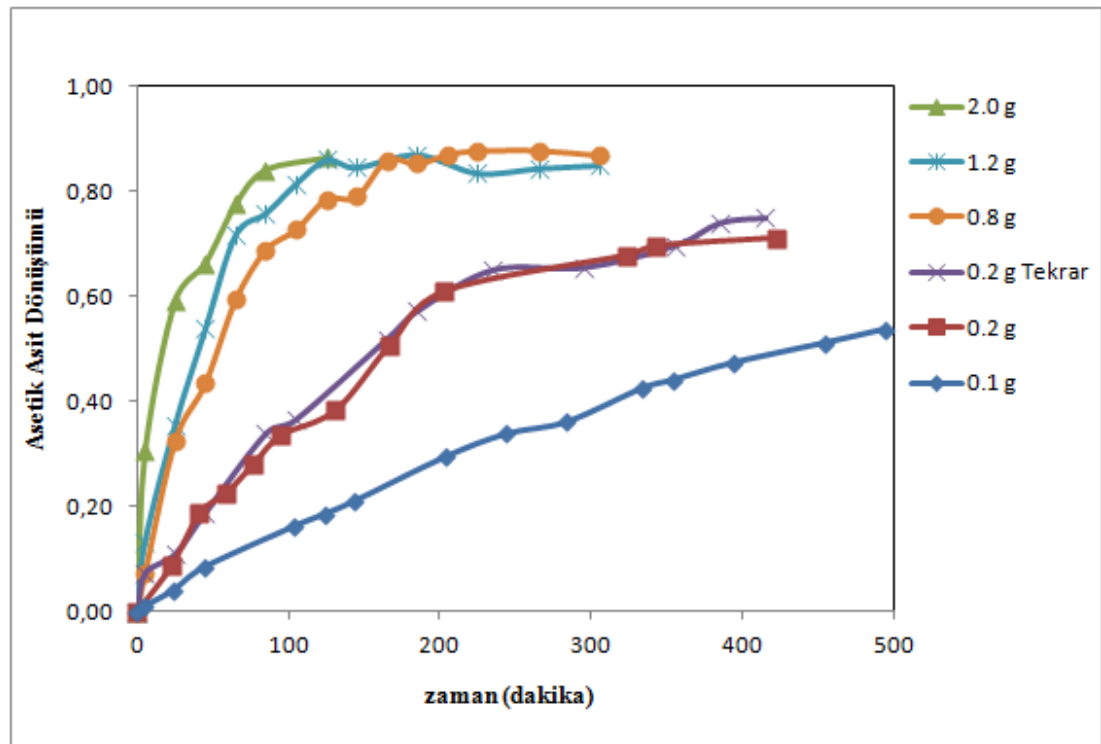
Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu ön deneylerinde, reaksiyonu etkileyen farklı parametreler A-15 asidik iyon değiştirici reçinesiyle denenmiş ve bu reçine kullanılarak belirlenen optimum şartlarda, Dowex HCR W2 ve Lewatit K2629 ticari iyon değiştirici reçineler ile de deneyler gerçekleştirilmiştir. Asetik asitin dönüşüm hesaplamaları EK-5' te verilmektedir.

6.1.1. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunu etkileyen parametrelerin incelenmesi

Yapılan ön deneylerde katalizör miktarının, farklı reaksiyon sıcaklığının ve farklı başlangıç reaktan molar oranı değişiminin asetik asit dönüşümüne etkileri incelenmiş; A-15 reçinesi referans alınarak, Dowex HCR W2 ve Lewatit K2629 ile bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Katalizör miktarının asetik asit dönüşümüne etkisinin incelenmesi

343°K reaksiyon sıcaklığında, EtOH/Ac; 4/1 reaktan molar oranında ve 1000 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen deneylerde farklı miktarlarda (0,1- 2 g) A-15 reçinesi kullanılarak, katalizör miktarının dönüşümüne etkisi incelenmiştir (Şekil 6.1). Katalizör miktarının artması ile reaksiyon ortamındaki toplam aktif sitelerin arttığı ve dolayısıyla yüksek dönüşümlere daha kısa sürede ulaşıldığı düşünülmektedir. Reaksiyonun tekrarlanabilirliği, 0,2 g katalizörün kullanıldığı deneylerde gerçekleştirilmiş ve benzer sonuçların elde edilmesiyle çalışmaların tekrarlanabilir olduğu görülmüştür.



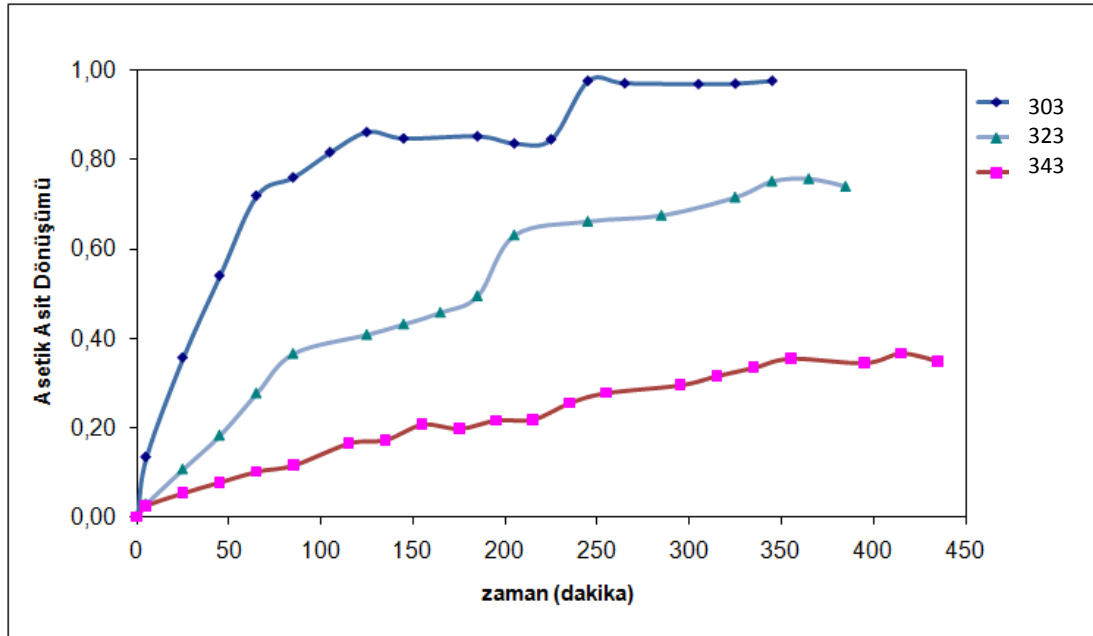
Şekil 6.1. Amberlit-15 varlığında etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı katalizör miktarlarının asetik asit dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=343^{\circ}\text{K}$, molar oranı; EtOH/Ac: 4/1, karıştırma hızı; 1000 rpm)

Yapılan çalışmalara benzer şekilde, farklı araştırmacılar tarafından A-15 varlığında ve kesikli reaktörde gerçekleştirilmiş olan esterleşme reaksiyon çalışmaları sonucunda, farklı katalizör miktarlarında (15- 40 g) deneyler gerçekleştirilmiş ve 40

g katalizör kullanıldığında % 100 Ac dönüşümüne ulaşıldığı gözlenmiştir [34]. Şekil 6.1' de görüldüğü üzere; 0,1- 2 g katalizör miktarları aralığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, 2 g katalizör varlığında daha kısa sürede daha yüksek (0,85) Ac dönüşümüne ulaşılmıştır.

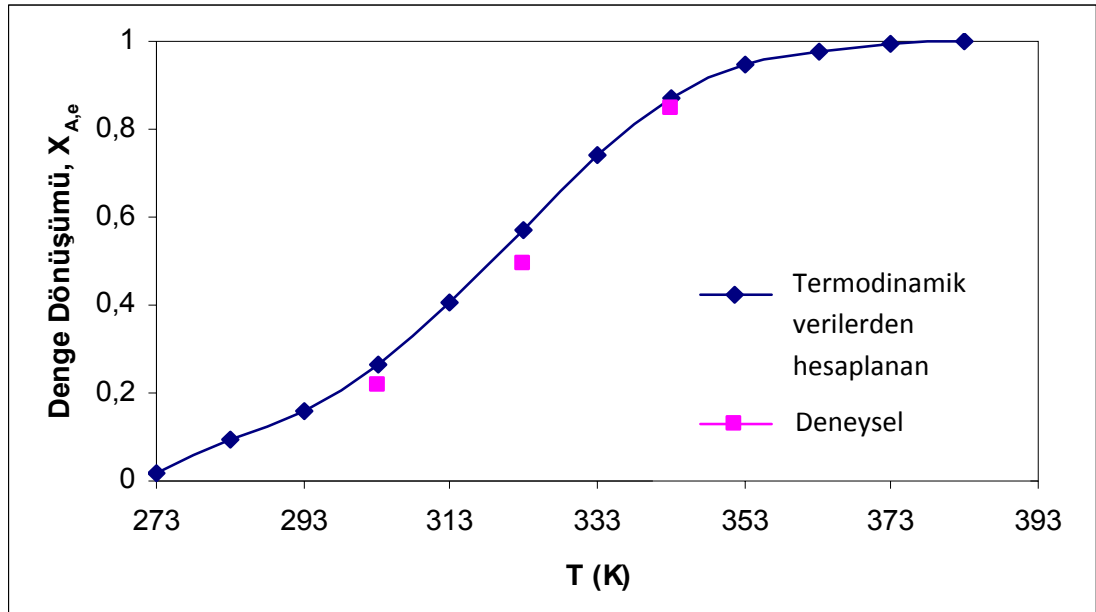
Reaksiyon sıcaklığının asetik asit dönüşümüne etkisinin incelenmesi

Etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonunda sıcaklığın dönüşüme etkisini görmek amacıyla 1,2 g A-15 varlığında, EtOH/Ac; 4/1 molar oranında ve 1000 rpm karıştırma hızında, farklı sıcaklıklarda (303- 323- 343°K) deneyler gerçekleştirilmiş ve sıcaklık arttıkça dönüşümün de arttığı gözlenmiştir (Şekil 6.2). Literatürde etanol-asetik asit reaksiyonuna ait termodinamik inceleme bulunmamaktadır ancak gerçekleştirilen deneyler sonucunda sıcaklığın artışı ile reaksiyon hızının arttığı belirtilmektedir. Kaynaklarda reaksiyon ısısının düşük olmasından dolayı, sıcaklığın denge dönüşümüne etkisinin az olduğu söylenmiştir [59].



Şekil 6.2. Amberlit-15 varlığında etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sıcaklıklarının asetik asit dönüşümüne etkisi ($W_{kat}=1,2$ g, molar oranı; EtOH/Ac: 4/1, karıştırma hızı; 1000 rpm)

Etanol- Ac esterleşme reaksiyonun termodinamik açıdan incelenmesi sonucunda endotermik bir reaksiyon olduğu yani sıcaklık arttıkça dönüşümün arttığı görülmüştür (Şekil 6.3). 200 dakika sonunda elde edilen dönüşümlerin, EK-6’ da verilen termodinamik olarak hesaplanan etil asetat denge dönüşümlerine yaklaştığı gözlenmiştir.



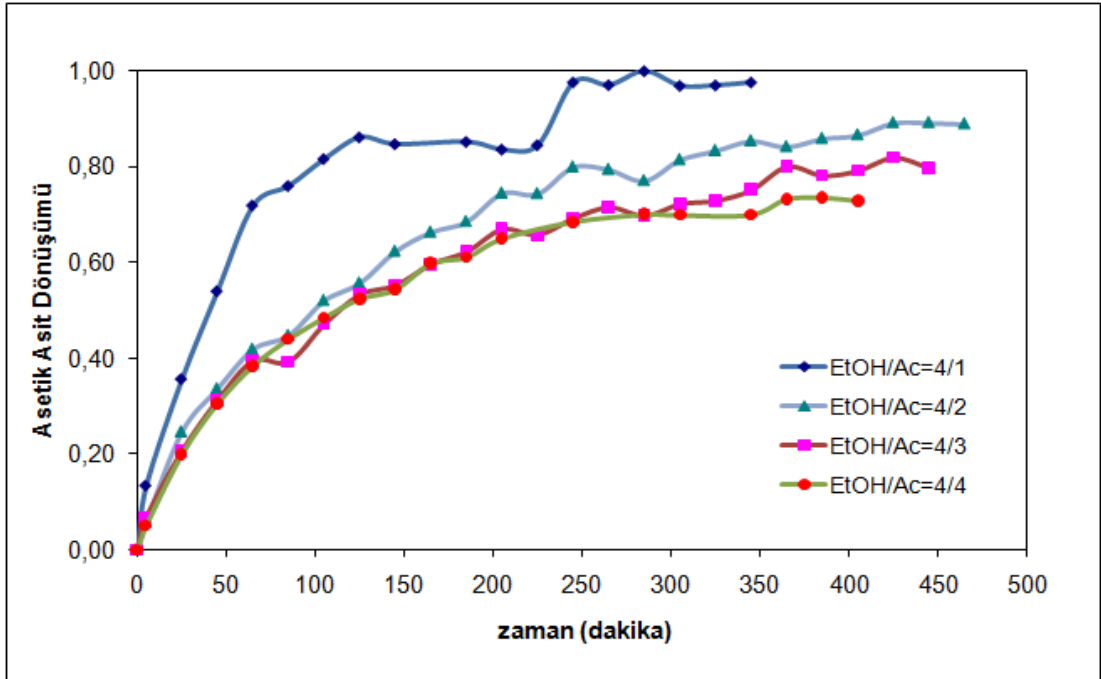
Şekil 6.3. Etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu denge eğrisi (EtOH/Ac molar oranı; 4/1)

Şekil 6.3’ te görüldüğü üzere, termodinamik verilerden faydalananarak etanol- Ac reaksiyonu için hesaplanan denge eğrisinde sıcaklık arttıkça denge dönüşümü artmaktadır. Deneysel olarak alınan veriler de (303- 323- 343 K), denge eğrisinde gösterilmiştir. Termodinamik verilerden hesaplanan değerlerle, deneysel değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir.

Reaktan molar oranının asetik asit dönüşümüne etkisinin incelenmesi

Reaktan molar oranı değişiminin dönüşüme etkisini incelemek için reaksiyonda kullanılan reaktanlardan birinin molar olarak diğerinden daha fazla kullanılması gerekmektedir. Esterleşme reaksiyonları tersinir ve denge limitli reaksiyonlardır.

Yapılan çalışmada asetik asitin korozif etkisinden dolayı kolona zarar vermemesi açısından etanol konsantrasyonu fazla alınmıştır. Deneyler 343°K reaksiyon sıcaklığında, 1,2 g A-15 varlığında ve 1000 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Reaktan molar oranları Şekil 6.4' te görüldüğü üzere EtOH/Ac; 4/1- 4/2- 4/3- 4/4 olarak değiştirilmiş ve alkol molar oranı fazlalığında asetik asit dönüşümünün daha da arttığı gözlenmiştir. EtOH/ Ac molar oranının 4/1 olduğu durumda, 350 dakika sonunda yaklaşık % 100 Ac dönüşümü elde edilmiştir.

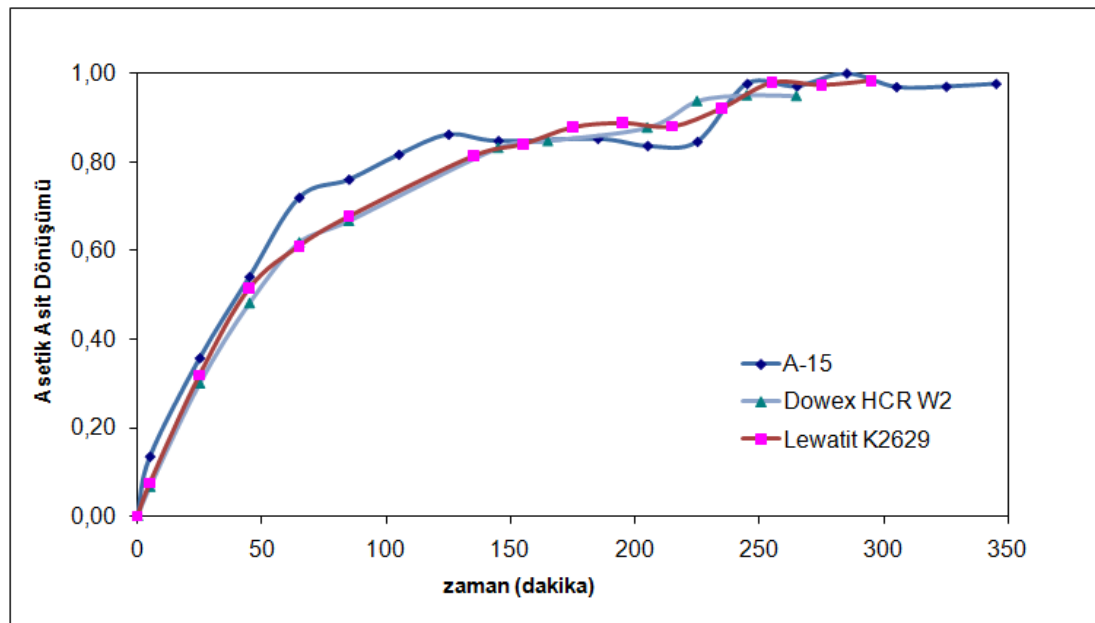


Şekil 6.4. Amberlit-15 varlığında etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı molar oranlarının asetik asit dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=343^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=1,2$ g, karıştırma hızı; 1000 rpm)

Sonuç olarak yüksek lisans tezi kapsamında gerçekleştirilen etanol-Ac esterleşme reaksiyonunda A-15 varlığında; sıcaklığın, katalizör miktarının ve EtOH/Ac başlangıç molar oranının artmasıyla başlangıç reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir.

Farklı ticari asidik iyon değiştirici reçinelerin asetik asit dönüşümüne etkisinin incelenmesi

Etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu A-15 reçinesinin yanı sıra, Dowex HCR W2 ve Lewatit K2629 asidik iyon değiştirici reçineleri varlığında da gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar 343°K sıcaklıkta, 1,2 g katalizör varlığında, EtOH/Ac; 4/1 molar oranında ve 1000 rpm karıştırma hızında yapılmış ve asetik asit dönüşümü için katalizörlerin yakın sonuçlar verdikleri görülmüştür (Şekil 6.5). Çalışmalar sonucunda katalizörlerin aktivitelerinin birbirleriyle benzer olduğu anlaşılmıştır. Benzerliğin sebebinin de, Çizelge 5.7’ de katalizörlerin özelliklerinin verildiği tabloda da gösterildiği üzere partikül boyutu, yüzey alanı, iyon değiştirme kapasiteleri gibi özelliklerinin birbirine yakın olmasından kaynaklı olduğu söylenebilir. Ayrıca katalizörlerin Hammet asiditelerine bakılmış ve Hammet asiditeleri $-5,6 > H_0 \geq -3,0$ aralığında bulunmuştur. Hammet asiditesi deney yapıları EK- 7’ de verilmektedir. Tüm bu benzerliklerden dolayı yakın dönüşüm değerlerini verdikleri söylenebilir.



Şekil 6.5. Etanolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı iyon değiştirici reçinelerin asetik asit dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=343^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=1,2$ g, molar oranı; EtOH/Ac: 4/1, karıştırma hızı; 1000 rpm)

6.2. Gliserol ve Asetik Asitin Sıvı Fazda Esterleşme Reaksiyon Çalışmaları

Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sıvı fazda otoklav reaktörde farklı reaksiyon şartlarında (reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, başlangıç reaktan molar oranları) ve katalizörler varlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda iyon değiştirici reçinelerin dayanım sıcaklıkları göz önünde bulundurularak çalışılacak sıcaklık aralığı belirlenmiştir. A IR-120 katalizörü için 358- 388°K aralığında, Smopex-101 katalizörü için 343- 363°K aralığında ve son olarak Relite EXC 8D katalizörü için 363- 423°K sıcaklık aralığında, farklı Ac/G (6/1, 9/1, 12/1) molar oranlarda ve aynı karıştırma hızlarında (300, 600, 100rpm), sabit katalizör miktarında (0,5g) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, amberlit gruplarından olan A IR- 120' nin reaksiyonda aktivitesine bakılmış daha sonra alternatif olarak yeni nesil reçine çeşitlerinden Smopex-101 ve Relite EXC 8D ile deneyler gerçekleştirilmiştir. A IR- 120 katalizörü, amberlit grubu reçinelere benzer şekilde stiren divinilbenzen (DVB) yapısında, polistirenin DVB' ne çapraz bağlanması sonucu oluşan sülfonik asit destekli bir katalizör çeşididir. Smopex-101, fiber polimer destekli sülfonik asit içerikli katalizör bir katalizördür ve yapısında etilenin polistirene yapısal ilavesi ile sentezlenen ipliksi yapıya sahip bir katalizördür. Relite EXC 8D, yüksek gözenekli kopolimer stiren DVB yapısında, geniş yüzey alanına sahip bir katalizör çeşididir. Katalizörlere ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 5.8' de gösterilmiştir. Bu katalizörlere ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve mono, di ve tri esterlerine ait seçicilik değerleri sırasıyla Çizelge 6.1, Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3' te bulunmaktadır. Gliserole ait örnek dönüşüm hesaplamaları ile ürünlere ait örnek seçicilik hesaplamaları EK- 8' de verilmektedir.

Çalışmada gliserolün monoasetine (MA), diasetine (DA) ve triasetine (TA) toplam dönüşümü (X_G) Eş. 6.1' deki gibi hesaplanmıştır.

$$x_G = \frac{\alpha_{MA}A_{MA} + \alpha_{DA}A_{DA} + \alpha_{TA}A_{TA}}{\alpha_{GLY}A_{GLY} + \alpha_{MA}A_{MA} + \alpha_{DA}A_{DA} + \alpha_{TA}A_{TA}} \quad (6.1)$$

α_{MA} , α_{DA} , α_{TA} sırasıyla MA, DA ve TA kalibrasyon faktörü değerlerini, A_{GLY} , A_{MA} , A_{DA} ve A_{TA} ise sırasıyla gliserol, MA, DA ve TA' ne ait piklerin alan değerlerini göstermektedir.

Reaksiyon sonucunda oluşan MA, DA ve TA esterlerine ait seçicilik değerleri de sırasıyla Eş. 6.2, Eş. 6.3 ve Eş. 6.4' te verildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$S_{MA} = \frac{\alpha_{MA} A_{MA}}{\alpha_{MA} A_{MA} + \alpha_{DA} A_{DA} + \alpha_{TA} A_{TA}} \quad (6.2)$$

$$S_{DA} = \frac{\alpha_{DA} A_{DA}}{\alpha_{MA} A_{MA} + \alpha_{DA} A_{DA} + \alpha_{TA} A_{TA}} \quad (6.3)$$

$$S_{TA} = \frac{\alpha_{TA} A_{TA}}{\alpha_{MA} A_{MA} + \alpha_{DA} A_{DA} + \alpha_{TA} A_{TA}} \quad (6.4)$$

Çizelge 6.1. A IR-120 katalizörüne ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve gliserol esterlerine ait seçicilik değerleri

Çalışma	Kullanılan katalizör	Deney şartları	Gliserol dönüşümü	Ürün seçicilikleri
1) Sıcaklık değerleri değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.				
Gliserol + Asetik asit esterleşmesi	0,5 g AIR-120	T= 358°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t= 285 dk. sonunda %100 dönüşüm	MA: %38 DA: %54 TA: %8
		T= 363°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t= 285 dk. sonunda %100 dönüşüm	MA: %35 DA: %56 TA: %9
		T= 378°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t= 285 dk. sonunda %100 dönüşüm	MA: %37 DA: %52 TA: %11
		T= 388°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t= 285 dk. sonunda %100 dönüşüm	MA: %24 DA: %60 TA: %16

Çizelge 6.1. (Devam) A IR-120 katalizörüne ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve gliserol esterlerine ait seçicilik değerleri

2) Başlangıç reaktan molar oranları değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.				
Gliserol + Asetik asit esterleşmesi	0,5 g AIR-120	T= 378°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t= 285 dk. sonunda %100 dönüşüm	MA: %37 DA: %52 TA: %11
		T= 378°K 1/9 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t= 285 dk. sonunda %100 dönüşüm	MA: %17 DA: %60 TA: %23
		T= 378°K 1/12 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t= 285 dk. sonunda %100 dönüşüm	MA: %20 DA: %58 TA: %22

Çizelge 6.2. Smopex-101 katalizörüne ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve gliserol esterlerine ait seçicilik değerleri

Çalışma	Kullanılan katalizör	Deney şartları	Gliserol dönüşümü	Ürün seçicilikleri
1) Sıcaklık değerleri değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.				
Gliserol + Asetik asit esterleşmesi	0,5 g Smopex-101	T= 343°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk. sonunda %100 dönüşüm	MA: %47 DA: %50 TA: %3
		T= 353°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk. sonunda %100 dönüşüm	MA: %60 DA: %36 TA: %4
		T= 363°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %24 DA: %62 TA: %14
2) Başlangıç reaktan molar oranları değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.				
Gliserol + Asetik asit esterleşmesi	0,5 g Smopex-101	T= 363°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %24 DA: %62 TA: %14
		T= 363°K 1/9 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %29 DA: %56 TA: %15
		T= 363°K 1/12 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: - DA: %77 TA: %23

Çizelge 6.2. (Devam) Smopex-101 katalizörüne ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve gliserol esterlerine ait seçicilik değerleri

3) Karıştırma hızları değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.				
Gliserol + Asetik asit esterleşmesi	0,5 g Smopex-101	T= 363°K 1/6 molar G./Ac 300 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %72 dönüşüm	MA: %43 DA: %52 TA: %5
		T= 363°K 1/6 molar G./Ac 600 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %31 DA: %59 TA: %10
		T= 363°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %24 DA: %62 TA: %14

Çizelge 6.3. Relite EXC 8D katalizörüne ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve gliserol esterlerine ait seçicilik değerleri

Çalışma	Kullanılan katalizör	Deney şartları	Gliserol dönüşümü	Ürün seçicilikleri
1) Sıcaklık değerleri değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.				
Gliserol + Asetik asit esterleşmesi	0,5 g Relite EXC 8D	T= 363°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %89 DA: %9 TA: %2
		T= 383°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %43 DA: %49 TA: %8
		T= 403°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %23 DA: %55 TA: %22
		T= 423°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: - DA: %67 TA: %33
2) Başlangıç reaktan molar oranları değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.				
Gliserol + Asetik asit esterleşmesi	0,5 g Relite EXC 8D	T= 383°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %43 DA: %49 TA: %8
		T= 383°K 1/9 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %35 DA: %50 TA: %15

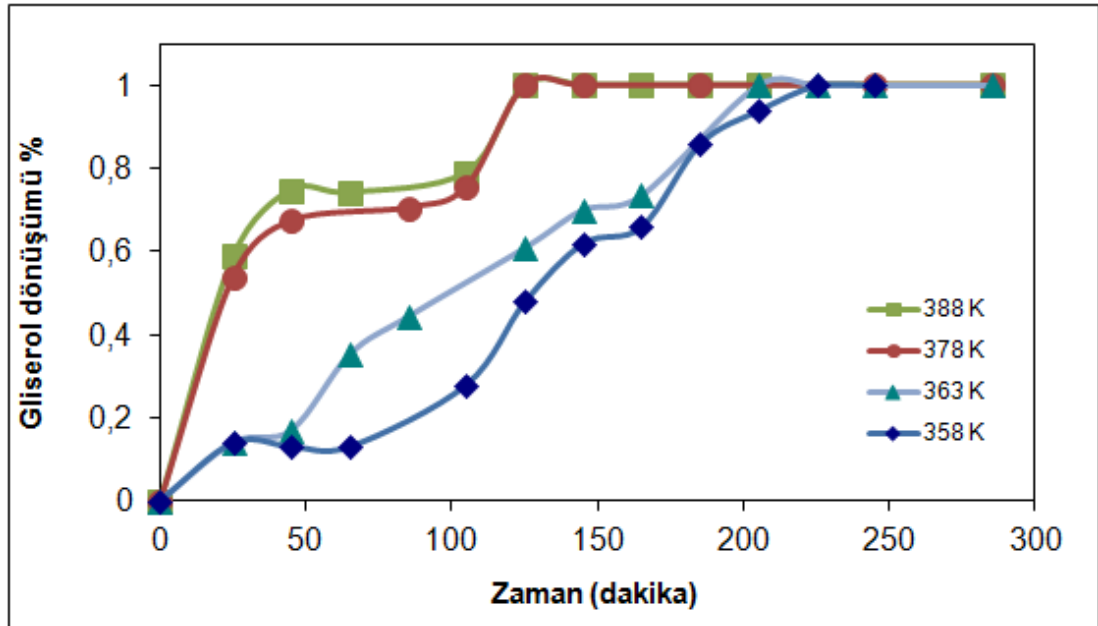
Çizelge 6.3. (Devam) Relite EXC 8D katalizörüne ait deney şartları, gliserol dönüşümü ve gliserol esterlerine ait seçicilik değerleri

Gliserol + Asetik asit esterleşmesi	0,5 g Relite EXC 8D	T= 383°K 1/12 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %28 DA: %54 TA: %18
3) Karıştırma hızları değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.				
Gliserol + Asetik asit esterleşmesi	0,5 g Relite EXC 8D	T= 383°K 1/6 molar G./Ac 300 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %47 DA: %43 TA: %10
		T= 383°K 1/6 molar G./Ac 600 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %31 DA: %53 TA: %16
		T= 383°K 1/6 molar G./Ac 1000 rpm karıştırma hızı	t=285 dk sonunda %100 dönüşüm	MA: %43 DA: %49 TA: %8

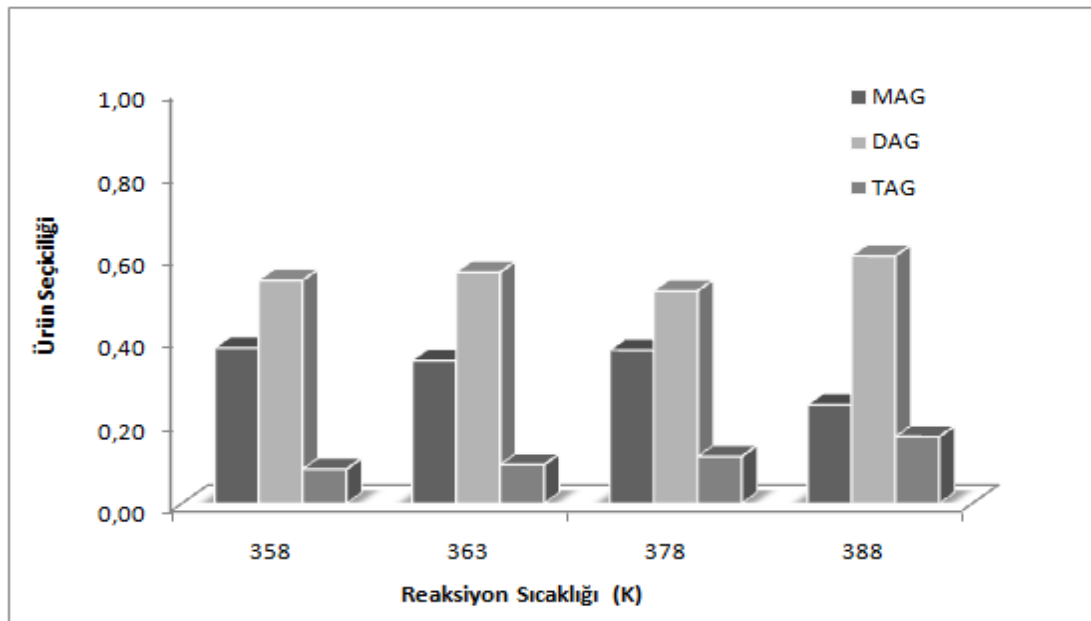
6.2.1. Reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisinin incelenmesi

A IR-120 katalizörüne ait gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu A IR-120 katalizörü varlığında 358-388°K sıcaklık aralığında, Ac/G molar oranı: 6/1 ve karıştırma hızı 1000 rpm’ de sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı 0,5 g alınarak yapılan deneyler sonucunda sıcaklık arttıkça daha kısa sürede daha yüksek gliserol dönüşümüne ulaşıldığı (Şekil 6.6) ve ürün seçicilikleri incelendiğinde ise sıcaklık arttıkça MA seçiciliği azalırken, sırasıyla DA ve TA seçiciliklerinin artmaya başladığı gözlenmiştir (Şekil 6.7). Yapılan çalışmada kütle transfer limitasyonlarını bertaraf etmek amacıyla sistemin elverdiği en yüksek karıştırma hızı olan 1000 rpm’ de deneyler gerçekleştirilmiştir.

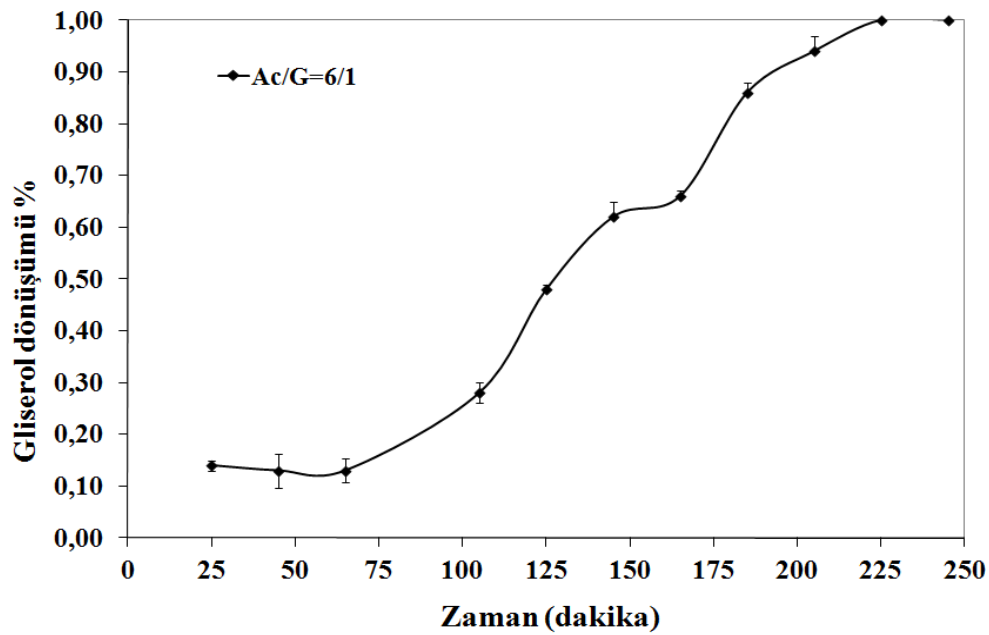


Şekil 6.6. A-IR120 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1 , karıştırma hızı; 1000 rpm)



Şekil 6.7. A-IR120 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının ürün seçiciliğine etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm)

Deney tekrarlanabilirliğinin testi açısından, 0,5 g A IR-120 varlığında 358°K reaksiyon sıcaklığında, 1/6 molar G/Ac oranında ve 1000 rpm karıştırma hızında, deneyler 3 kez tekrarlanmış ve standart sapma hesabı yapılmıştır. Şekil 6.8’ de gliserol dönüşümü ve deneysel noktalardaki hata aralıkları görülmektedir. Deneylere ait hesaplanan veriler EK- 9’ da verilmiştir.



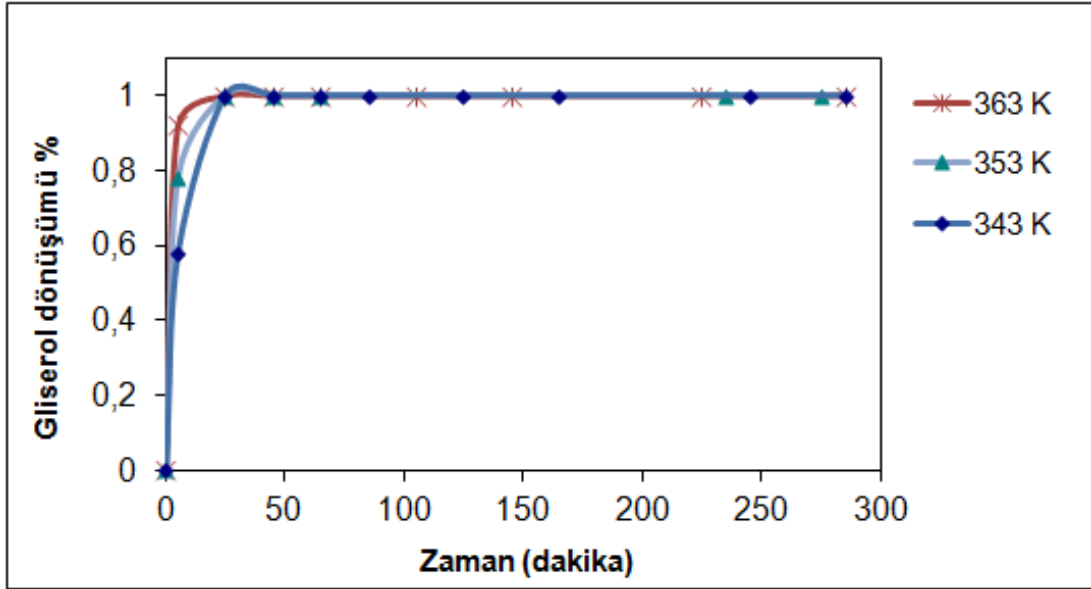
Şekil 6.8. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan gliserol dönüşümü ve hata payları

Şekil 6.8’ de görüldüğü üzere 358°K reaksiyon sıcaklığında A IR-120 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneylerden alınan numuneler GC cihazına verilerek alan değerleri bulunmuş, gliserol dönüşümleri hesaplanmış ve hata payları çizilerek grafik oluşturulmuştur. Şekilden görüldüğü üzere aynı deney için alınan sonuçlarda önemli farkların olmadığı gözlenmiştir.

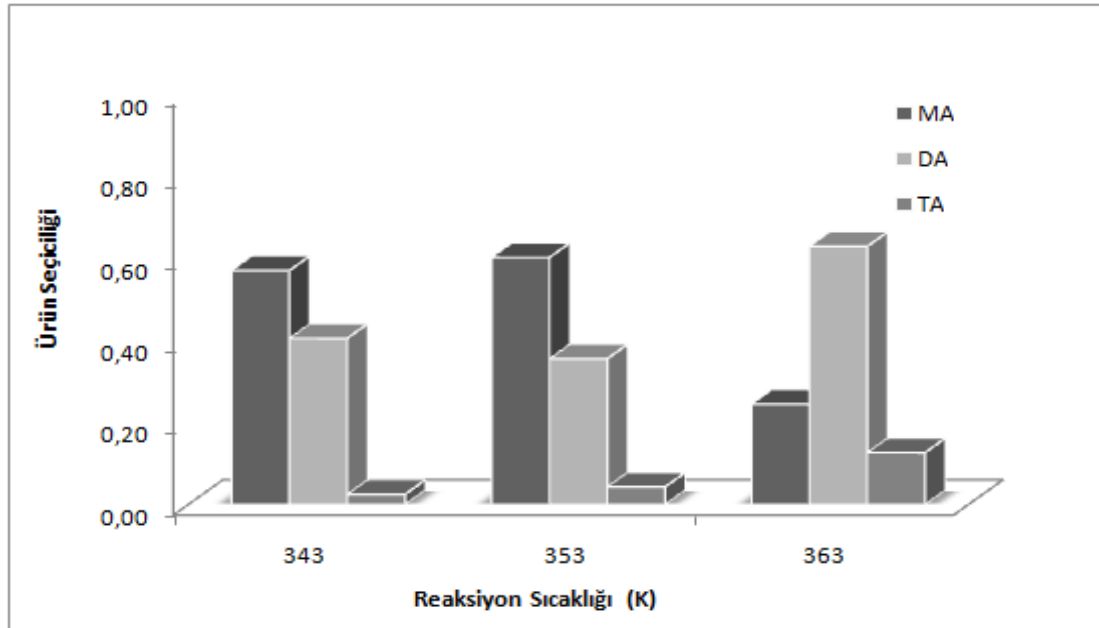
Smopex-101 katalizörüne ait gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu yeni nesil reçine çeşitlerinden olan fiber bazlı, polimerik yapıya sahip Smopex-101 katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir.

Bu katalizörün dayanım sıcaklığı 363°K olduğu için, uygun sıcaklık aralığı olan ($343- 363^{\circ}\text{K}$) değerleri arasında çalışmalar yapılmıştır. A IR-120 ile benzer şartlarda Ac/G molar oranı: 6/1 ve karıştırma hızı 1000 rpm’ de sabit tutularak, 0,5 g katalizör miktarında deneyler gerçekleştirilmiştir. A IR-120 katalizörlerinden farklı olarak; Smopex-101 katalizörünün, her üç reaksiyon sıcaklığı için de 25 dakikadan itibaren % 100 gliserol dönüşümü verdiği (Şekil 6.9) görülmüştür. Bunun sonucu olarak reaksiyon sıcaklığı değişiminin gliserol dönüşümüne etkisi görülmemiş ancak ürün seçiciliklerine bakıldığında, sıcaklık arttıkça MA seçiciliği azalırken, sırasıyla DA ve TA seçiciliklerinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 6.10). 363°K reaksiyon sıcaklığında, 285 dakika sonunda DA seçiciliği % 63 ve TA seçiciliği % 14’ e yükseltilmiştir. Farklı araştırmacıların, Smopex-101 ile farklı asit ve farklı alkol çeşitleriyle gerçekleştirmiş oldukları esterleşme reaksiyonları sonucunda sülfonik asit destekli fiber bazlı bu katalizörün kimyasal olarak çok aktif olduğu ve kısa alkol zincirlerinde daha yüksek reaksiyon hızı verdiği ifade edilmektedir [12].



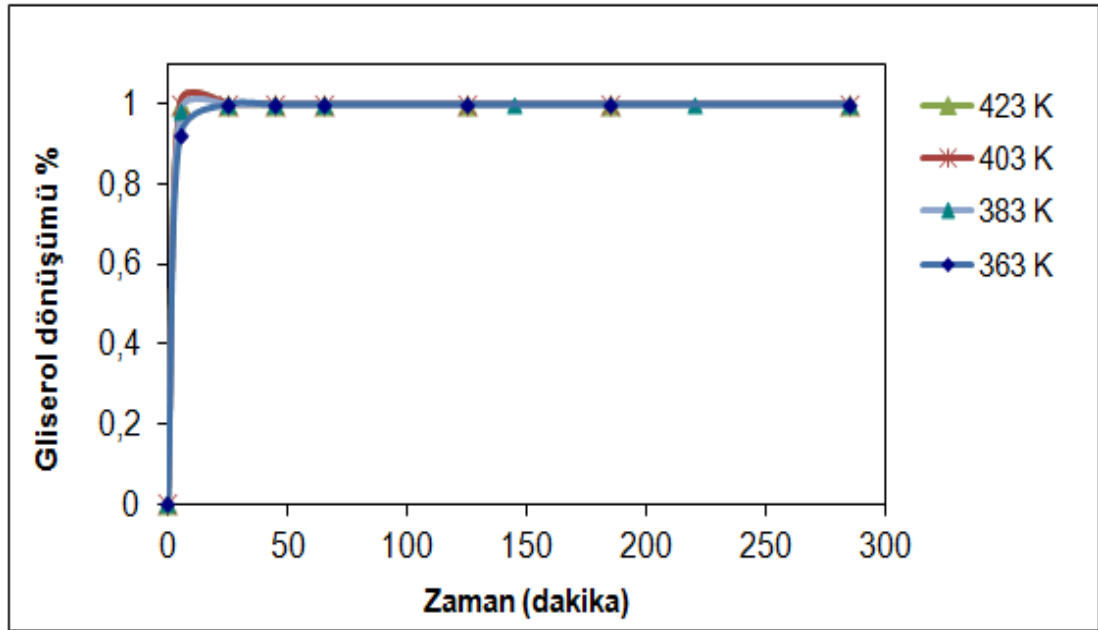
Şekil 6.9. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, karıştırma hızı; 1000 rpm)



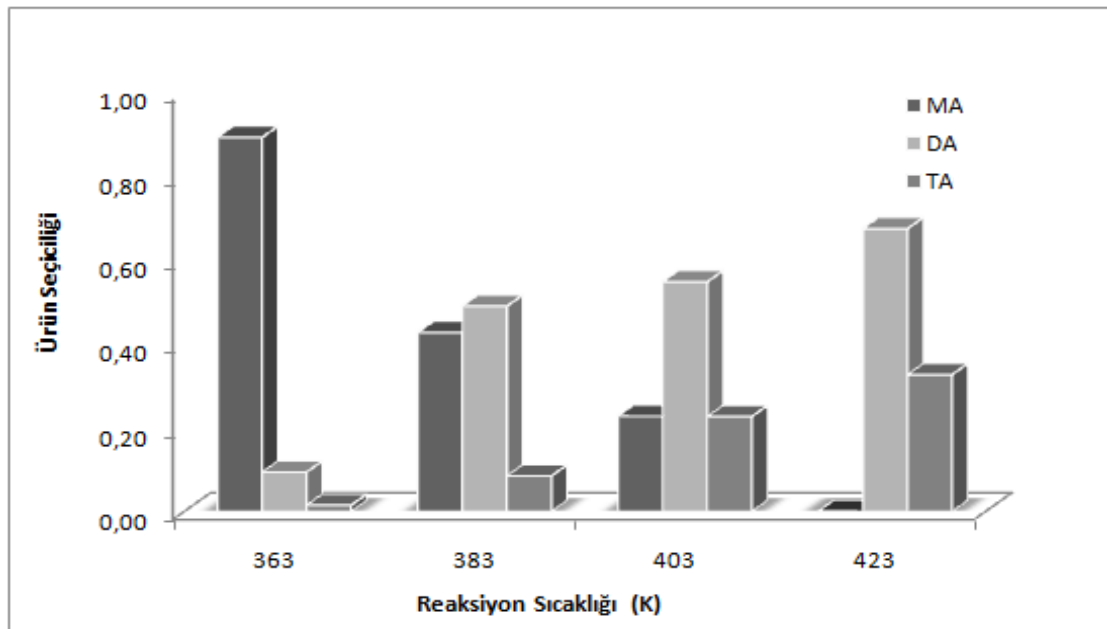
Şekil 6.10. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının ürün seçiciliğine etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm)

Relite EXC 8D katalizörüne ait gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

Yeni nesil reçine çeşidi olan Relite EXC 8D varlığında 363- 423°K reaksiyon sıcaklık aralığında, Ac/G 6:1 molar oranında ve 1000 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, 25 dakikadan itibaren % 100 gliserol dönüşümüne ulaşıldığı görülmüştür (Şekil 6.11). Ürün seçiciliklerine bakıldığında, sıcaklık arttıkça sırasıyla DA ve TA seçicilikleri artarken MA seçiciliğinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 6.12). Bu katalizörün dayanım sıcaklığı 433°K olduğu için en yüksek 423°K sıcaklığa çıkılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. 403°K reaksiyon sıcaklığında DA seçiciliği % 55 ve TA seçiciliği % 23 iken, çıkılabilen en yüksek 423°K reaksiyon sıcaklığında bu değerler DA seçiciliği için %67 ve TA seçiciliği için de %33'e yükseltilmiştir. Relite EXC 8D' nin dayanım sıcaklığının diğer katalizörlere kıyasla fazla olması, 423°K gibi yüksek sıcaklıkta çalışmalar yapılmasına olanak sağlamıştır. Esterleşme reaksiyonu ile ilgili literatür araştırmalarında bu katalizöre ait herhangi bir çalışmaya rastlanmamaktadır.



Şekil 6.11. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, karıştırma hızı; 1000 rpm)



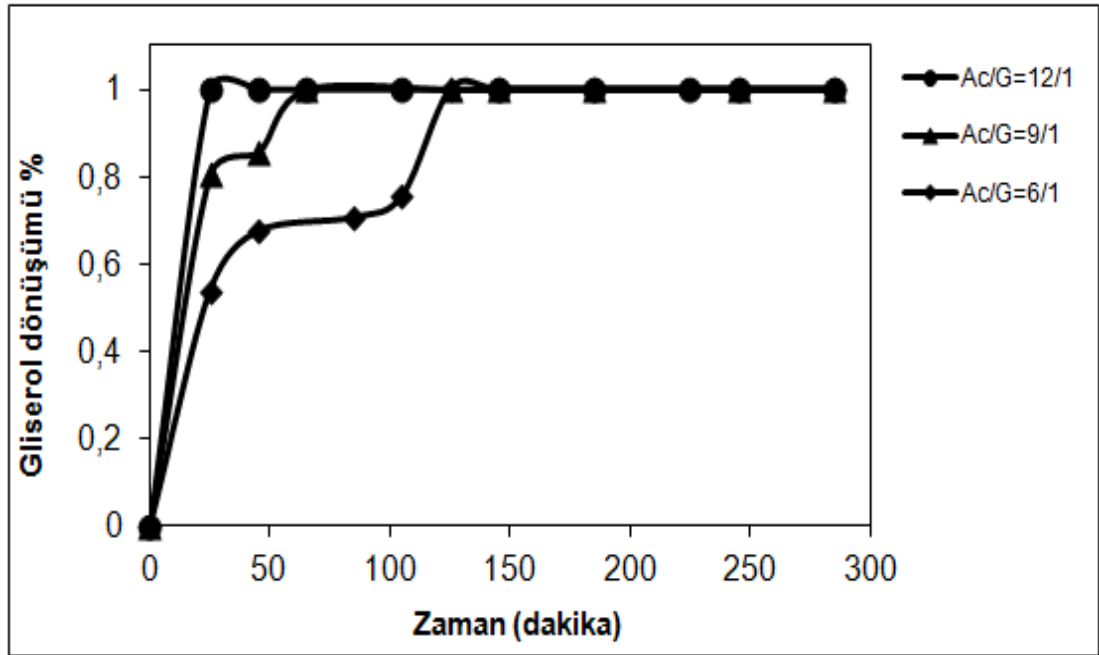
Şekil 6.12. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının ürün seçiciliğine etkisi ($W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/G molar oranı; 6/1, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm)

Şekil 6.12’ de görüldüğü üzere 423 °K reaksiyon sıcaklığında MA ortamda hiç görülmezken, DA ve TA seçicilikleri en yüksek değerlere ulaşmıştır. Reaksiyon sıcaklığının ürün seçiciliklerinde önemli ölçüde etkili olduğu gözlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, Relite EXC 8D’ nin asetik asit- gliserol esterleşme reaksiyonları için aktif bir katalizör olduğu görülmüştür.

6.2.2. Başlangıç reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisinin incelenmesi

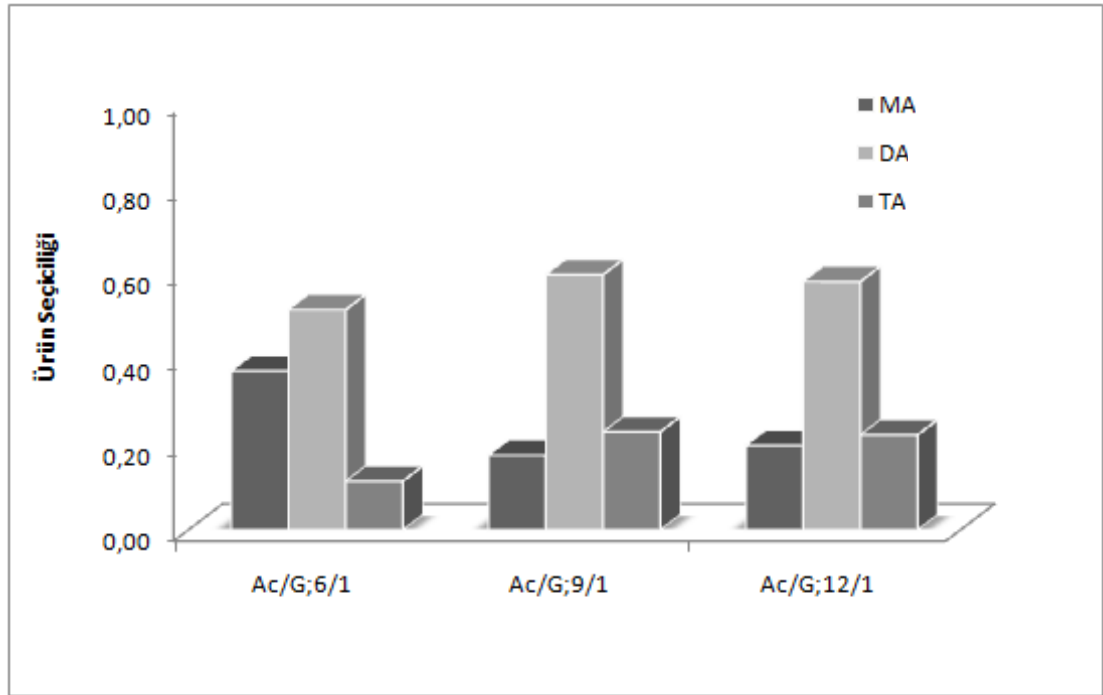
A IR-120 katalizörüne ait gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunda MA, DA ve TA oluşumu birbirini takip eden seri reaksiyonlar olarak devam ettiği için asit miktarı arttırıldığında gliserol dönüşümünün arttığı görülmektedir. Benzer şekilde yüksek asit konsantrasyonunda TA seçiciliğinin de zamana bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. Reaksiyon süresi uzun tutuldukça, buna paralel olarak TA seçiciliğinin fazlalaştığı görülmektedir. Çünkü TA, seri esterleşme reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Şekil 6.13’ te Ac/G molar oranlarının 6/1- 9/1- 12/1 olduğu durumlarda 0,5 g A IR-120 varlığında, 378°K reaksiyon sıcaklığında, 1000 rpm karıştırma hızında meydana gelen gliserolün zamana göre dönüşüm değerleri görülmektedir. Ac/G molar oranının 12/1 olduğu durumda daha kısa sürede daha yüksek gliserol dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 6.13. A -IR120 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=378^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, karıştırma hızı; 1000 rpm)

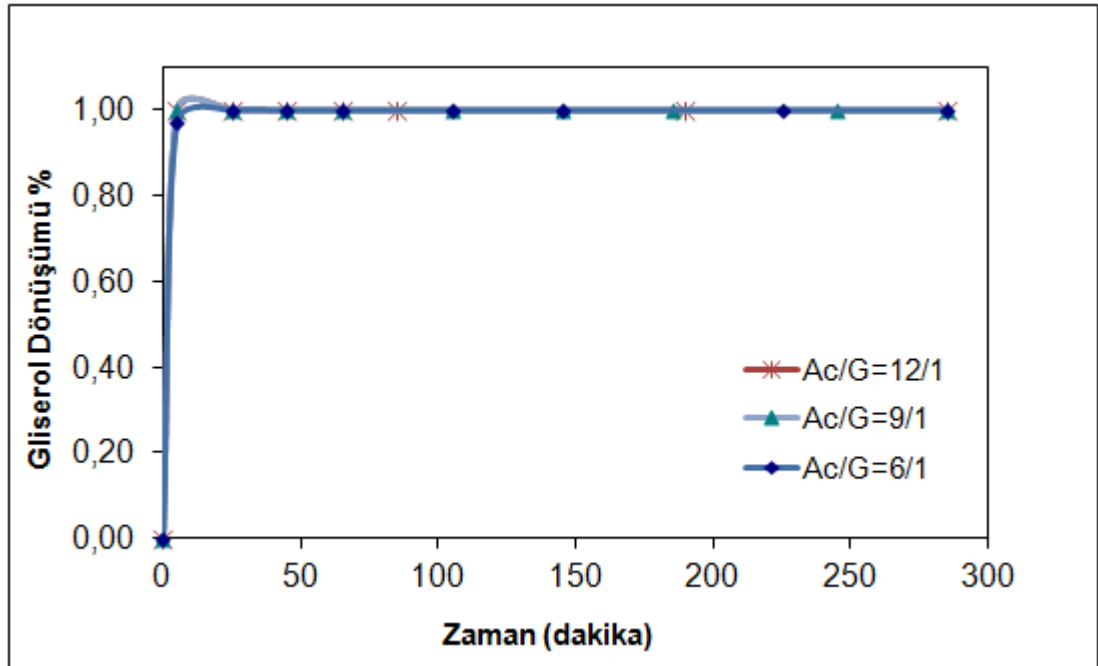
Şekil 6.14' te görüldüğü üzere Ac/G molar oranı arttıkça zamanla MA seçiciliği düşerken, DA ve TA seçicilikleri artmıştır. Farklı araştırmacıların A-15 ve A-35 varlığında gerçekleştirdikleri asetik asit- gliserol esterleşme reaksiyonu sonucunda; farklı molar oranlarında yapılan deneylerde, asetik asit miktarı arttırılmasının TA seçiciliğini arttırdığı rapor edilmiştir [52].



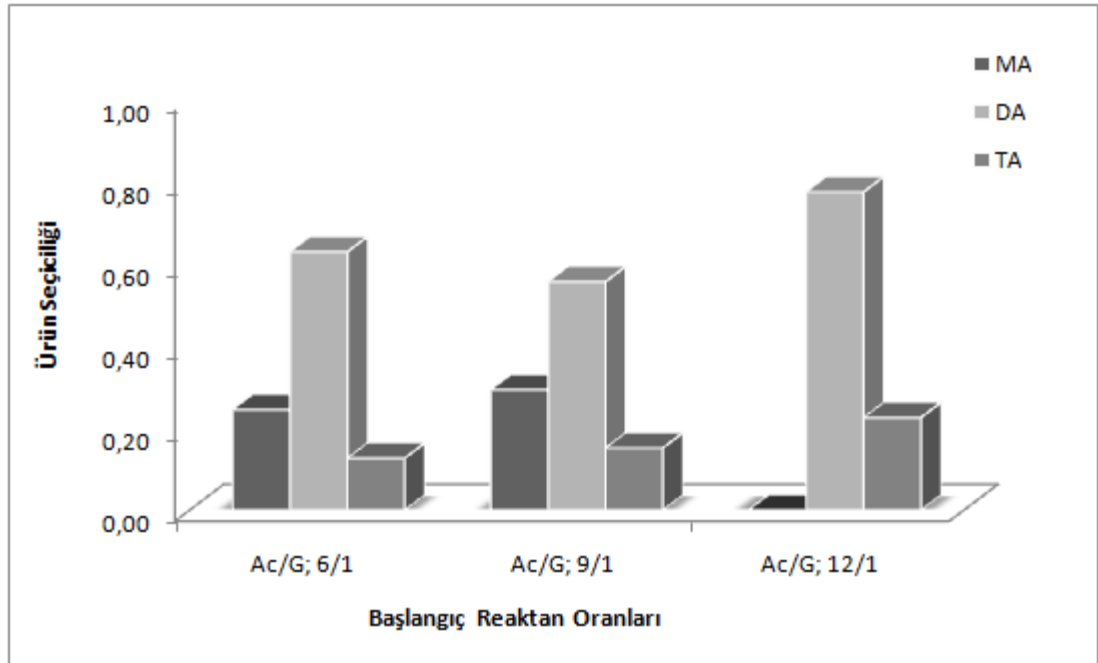
Şekil 6.14. A -IR120 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktan molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=378^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, $t= 285$ dakika, karıştırma hızı, 1000 rpm)

Smopex-101 katalizörüne ait gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

Fiber bazlı Smopex-101 katalizörü ile farklı başlangıç reaktan molar oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, üç farklı molar oranı değişimi için de 25 dakikadan itibaren % 100 gliserol dönüşümü gözlenmiştir (Şekil 6.15). Molar oranı değişiminin gliserol dönüşümüne etkisi gözlenmemiştir; ancak ürün seçiciliklerini incelemek amacıyla reaksiyonlara devam edilmiş ve 285 dakika sonunda sırasıyla DA ve TA seçicilikleri artarken, MA seçiciliğinin azaldığı görülmüştür (Şekil 6.16).



Şekil 6.15. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=363^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, karıştırma hızı; 1000 rpm)

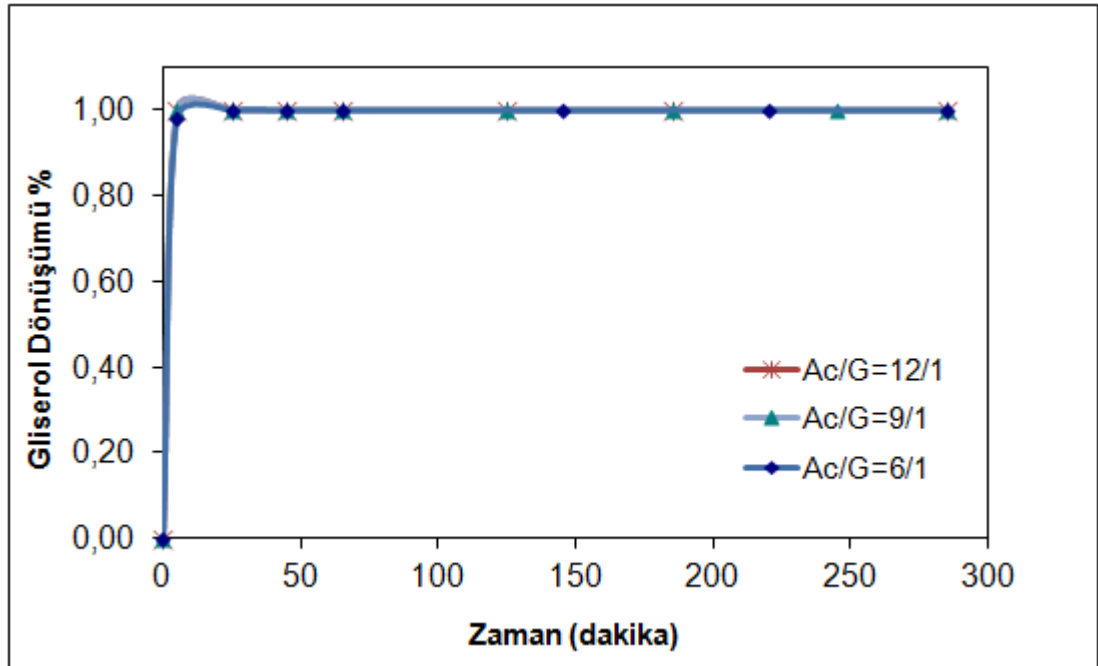


Şekil 6.16. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktan molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=363^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm)

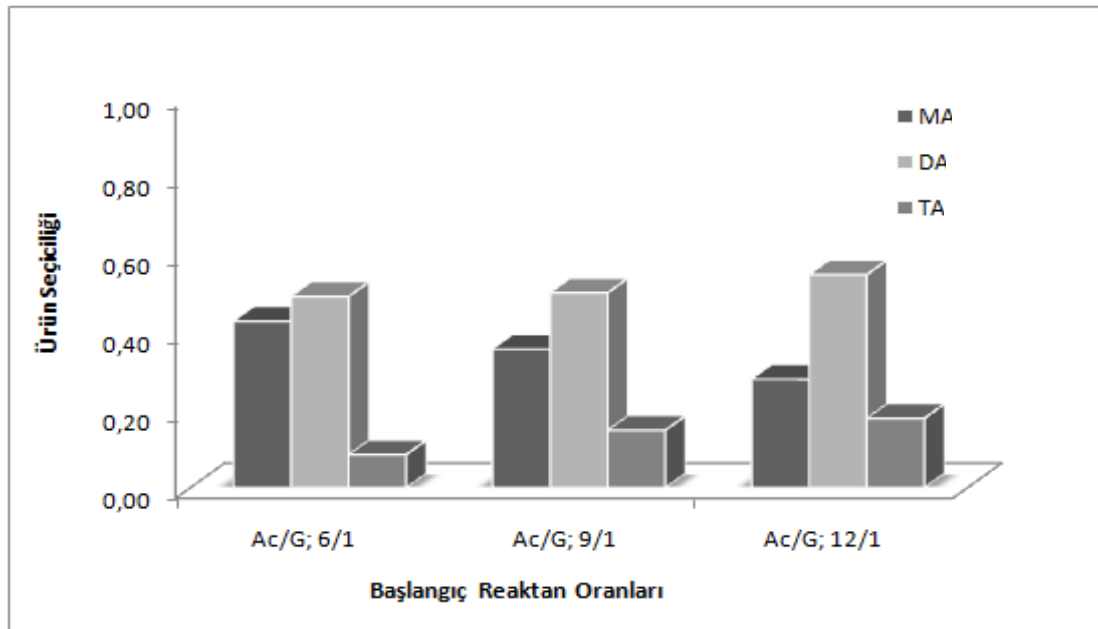
Şekil 6.16’ da görüldüğü üzere Ac/G molar oranının 12/1 olduğu durumda 285 dakika sonunda, DA seçiciliği %77 ve TA seçiciliği ise %23 olarak bulunmuştur. Belirtilen deneysel koşullarda MA oluşumu gözlenmemiştir. Smopex-101 katalizörü için, 363°K sıcaklıkta ve 12/1 molar Ac/G oranında DA ve TA seçiciliklerinin yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Smopex-101 katalizörü varlığında, en yüksek 363°K reaksiyon sıcaklığına çıkılabildiği göz önünde bulundurulduğunda, Ac/G molar oranı arttırıldıkça yüksek DA ve TA seçiciliklerine ulaşılacağı düşünülmektedir.

Relite EXC 8D katalizörüne ait gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

Relite EXC 8 D katalizörüyle farklı başlangıç reaktan molar oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda her üç molar oranı değişimi için de % 100 gliserol dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 6.17). Molar oranı değişiminin gliserol dönüşümüne etkisi gözlenmemiştir. Ürün seçiciliklerine bakıldığında ise Şekil 6.18’ den görüldüğü üzere molar oranı arttırıldıkça sırasıyla DA ve TA seçicilikleri artmıştır. Bu katalizöre ait önceden gerçekleştirilmiş esterleşme reaksiyonu çalışmaları bulunmamaktadır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda Smopex-101’e benzer şekilde bu katalizörün de gliserol dönüşümü ve TA seçiciliğinde iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.



Şekil 6.17. Relite EXC-8D varlığında gliserol asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=383^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, karıştırma hızı; 1000 rpm)



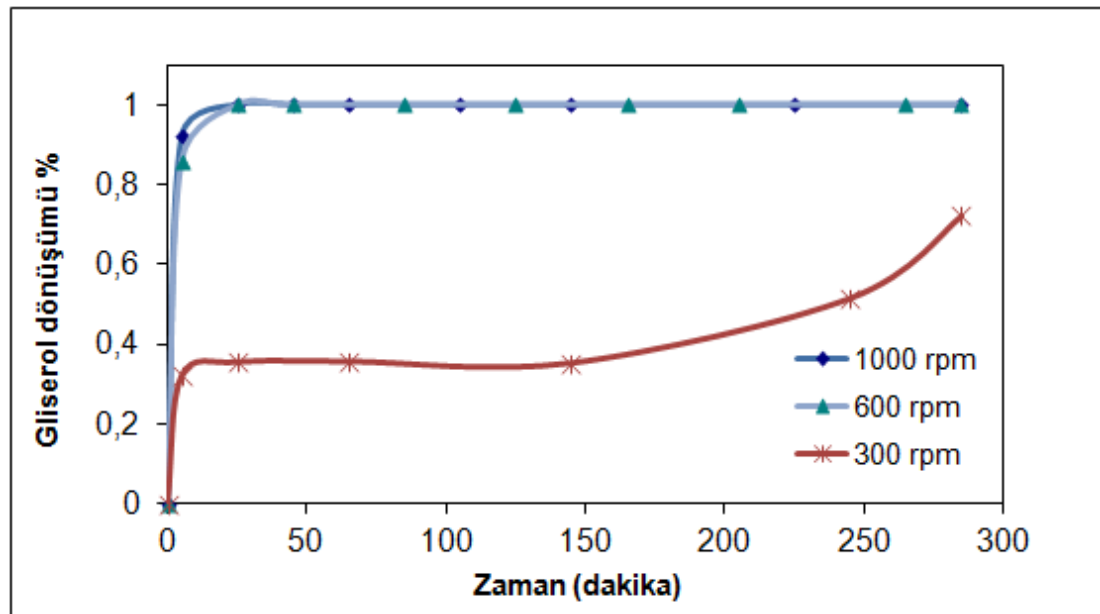
Şekil 6.18. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktan molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=383^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, $t=285$ dakika, karıştırma hızı; 1000 rpm)

6.2.3. Karıştırma hızının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisinin incelenmesi

Reaksiyonlarda kütle transfer limitasyonunun kontrolü; parçacık boyutu değişimi, damköhler sayısının değeri ve karıştırma hızı değişimi incelenerek gerçekleştirilmektedir. Yapılan çalışmada kütle transfer limitasyonunun etkisini incelemek amacıyla karıştırma hızları değiştirilerek Smopex-101 ve Relite EXC 8D katalizörleriyle üç farklı karıştırma hızında (300- 600- 1000 rpm), bu katalizörler için belirlenen çalışma şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

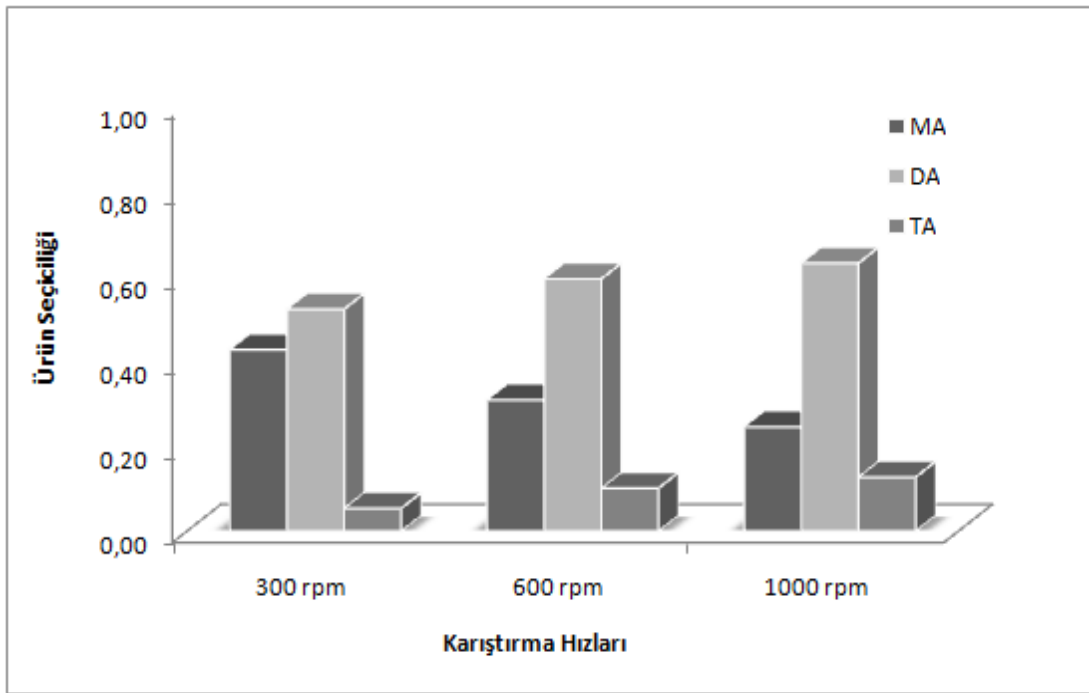
Smopex-101 katalizörüne ait gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

Smopex-101 varlığında karıştırma hızları değiştirilerek yapılan deneyler sonucunda 600 ve 1000 rpm karıştırma hızlarında 25 dakikadan itibaren % 100 gliserol dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 6.19). Kütle transfer limitasyonlarının her iki karıştırma hızı değeri için de bertaraf edildiği söylenebilir.



Şekil 6.19. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, karıştırma hızının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=363^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/ G molar oranı; 6/1)

Karıştırma hızı değişiminin gliserol dönüşümüne etkisinin Şekil 6.19’ daki gibi görülmesinde Smopex-101’ in iplikli yapısının da etkili olduğu söylenebilir. Karıştırma hızı değişiminin ürün seçiciliklerine etkisi Şekil 6.20’ de görülmektedir. Karıştırma hızı arttıkça MA seçiciliği düşerken, sırasıyla DA ve TA seçiciliklerinin arttığı gözlenmektedir.

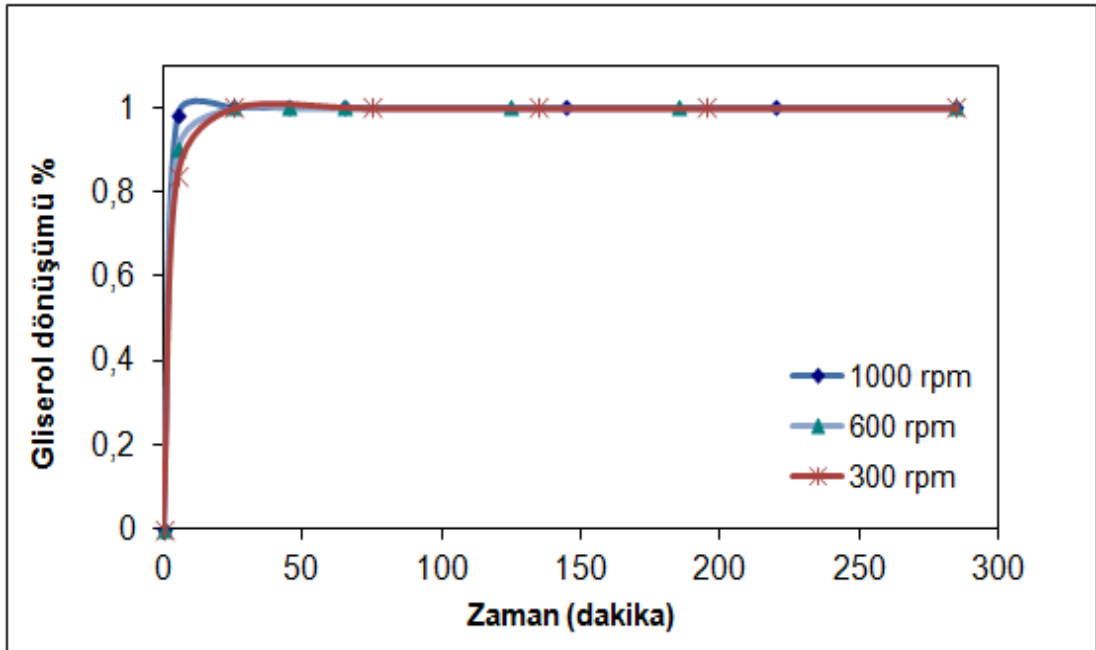


Şekil 6.20. Smopex-101 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, karıştırma hızının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=363^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5\text{ g}$, Ac/ G molar oranı; 6/1, $t=285\text{ dakika}$)

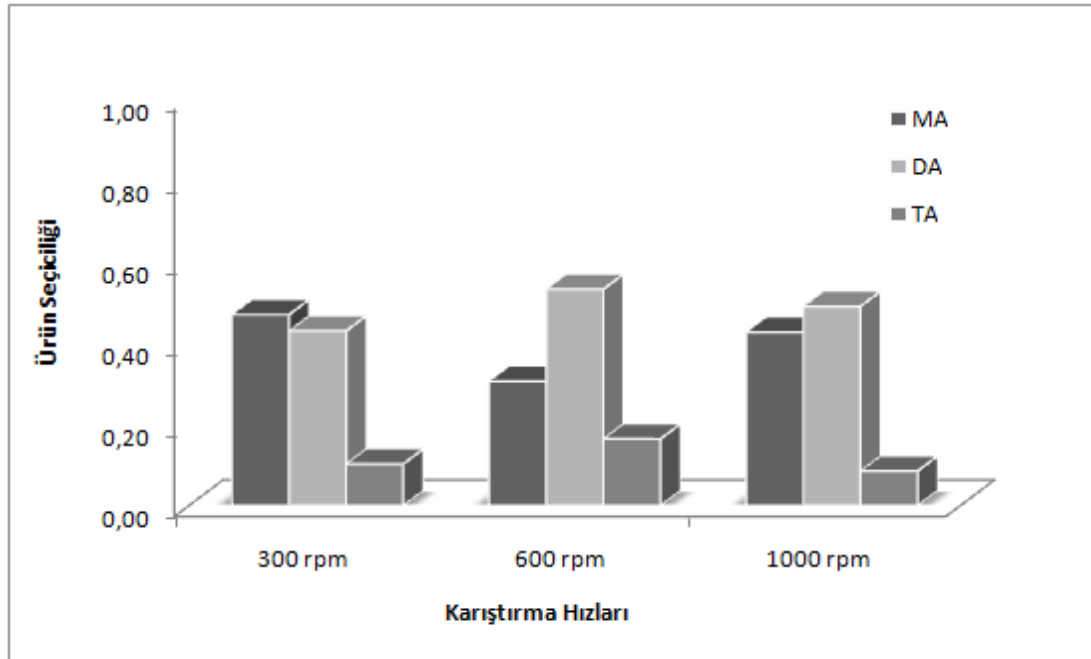
Şekil 6.20’ de kütle transfer etkisinin en az indirgendiği 1000 rpm karıştırma hızında MA seçiciliğinin az, DA ve TA seçiciliklerinin ise diğer karıştırma hızlarına kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Kütle transfer direncinin ihmal edilmesiyle DA ve TA seçicilikleri bakımından olumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Çalışılan otoklav reaktörde mümkün olan en yüksek karıştırma hızı 1000 rpm değeri olduğu için, daha yüksek karıştırma hızları test edilememiştir.

Relite EXC 8D katalizörüne ait gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

Relite EXC 8D katalizörüyle farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda her üç farklı karıştırma hızı için de % 100 gliserol dönüşümüne 25 dakikadan itibaren ulaşılmıştır (Şekil 6.21). karıştırma hızı değişiminin gliserol dönüşümüne etkisi gözlenmemiştir. Ürün seçiciliklerine etkisini görmek amacıyla 383°K reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak 6/1 molar Ac/G oranında 285 dakika boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Karıştırma hızı değişiminin ürün seçiciliklerine etkisi Şekil 6.22’ de verilmiştir.



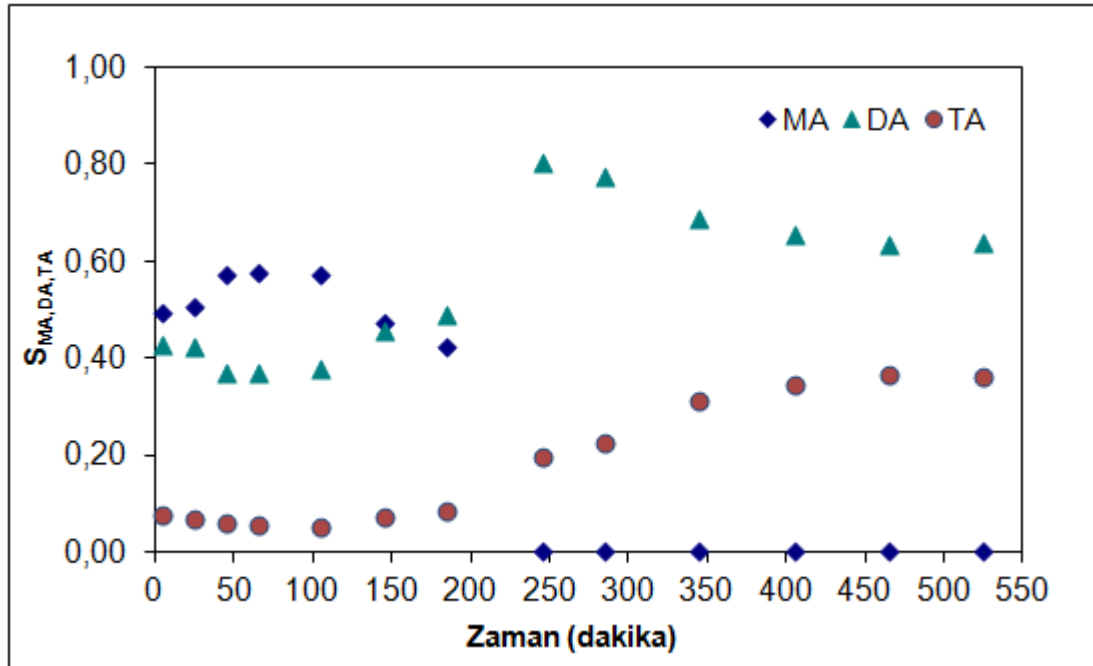
Şekil 6.21. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, karıştırma hızının gliserol dönüşümüne etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=383^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/ G molar oranı; 6/1)



Şekil 6.22. Relite EXC-8D varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, karıştırma hızının ürün seçiciliğine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=383^{\circ}\text{K}$, $W_{\text{kat}}=0,5$ g, Ac/ G molar oranı; 6/1, $t=285$ dakika)

Relite EXC 8D katalizörü için farklı karıştırma hızlarında, gliserol dönüşümlerinde farklılıklar gözlenmezken; Şekil 6.22' de görüldüğü üzere MA, DA ve TA seçiciliklerine bakıldığında karıştırma hızı değişiminin ürün seçiciliklerinde etkili olduğu gözlenmiştir.

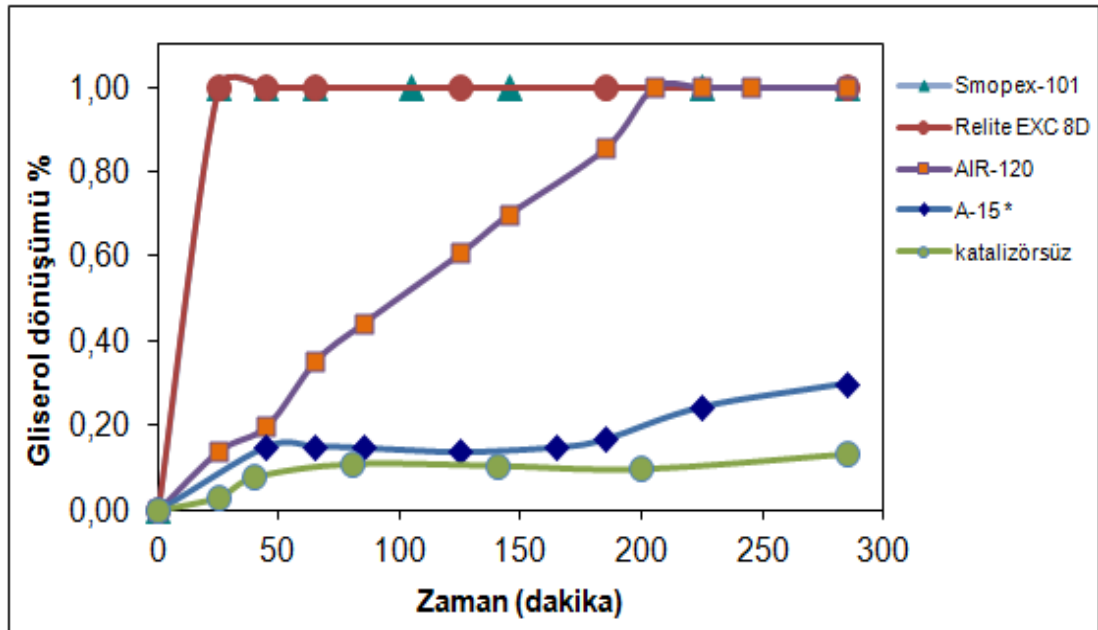
Gliserol- asetik asit esterleşme reaksiyonlarında hem gliserol dönüşümü hem de ürün seçicilikleri açısından iyi sonuçlar veren ve aktivitesi yüksek olan Smopex-101 katalizörü varlığında uzun süreli inceleme (525 dk.) sonucunda meydana gelen MA, DA ve TA seçicilik değerleri Şekil 6.23' te görülmektedir.



Şekil 6.23. Uzun süreli inceleme sonucunda meydana gelen MA, DA ve TA seçicilikleri ($T_{\text{reaksiyon}}: 363^{\circ}\text{K}$, molar oranı: Ac/G 9/1, 0,5 g Smopex-101, 1000 rpm karıştırma hızı)

Smopex-101 katalizörü ile gerçekleştirilen uzun süreli inceleme sonucunda Şekil 6.23’ te görüldüğü üzere zamanla MA seçiciliği gözle görülür şekilde azalmıştır. Bununla birlikte DA ve TA seçiciliklerinde artış gözlenmiş, daha sonra DA seçiciliği azalırken, TA seçiciliği ise artmaya devam etmiştir. Reaksiyon denklemlerinden görüldüğü gibi G-Ac reaksiyonu seri yürüyen bir reaksiyondur. Öncelikle ilk ürün olarak MA, sonra DA ve en son da TA oluşmaktadır. Artan zamana bağlı olarak DA ve TA oluşumunun artması, reaksiyonların seri olması ile açıklanmıştır. Smopex-101 varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 25. dakikadan itibaren % 100 gliserol dönüşümüne ulaşılmış, reaksiyon takip eden sürelerde asetik asit, MA, DA ve TA arsında seri reaksiyon şeklinde devam etmiştir. Şekil 6.23’te görüldüğü üzere deneyler 525dakika süresince izlenmiş ve yaklaşık olarak 450dakikadan itibaren seçicilikler belli bir değere ulaşmış ve değişim göstermemiştir. Bu sonuç asetik asit ile mono, di ve tri asetin arasındaki reaksiyonlarının belli bir zamandan sonra dengeye ulaşması ile açıklanmıştır.

Yapılan çalışmada kullanılan katalizörlerin (A IR 120, Smopex 101, Relite EXC 8 D) birbirlerine göre aktivitelerini karşılaştırmak amacıyla: her bir katalizör için 363 °K reaksiyon sıcaklığı, 6/1 molar Ac/G oranı ve 1000 rpm karıştırma hızında 265 dakika boyunca deneyler gerçekleştirilmiştir. Literatürde yapılan bir çalışmada A-15 varlığında yapılan deneyler sonucunda % 32 gliserol dönüşümü bulunmuştur. Yüksek lisans tez kapsamında yapılan bu çalışmada ise A IR-120, Smopex-101 ve Relite EXC 8D varlığında % 100 gliserol dönüşümü elde edilmiştir. Şekil 6.24' te katalizörsüz ve farklı reçineler varlığında gerçekleştirilen deney sonuçları görülmektedir.



Şekil 6.24. Esterleşme reaksiyonlarında katalizör karşılaştırması

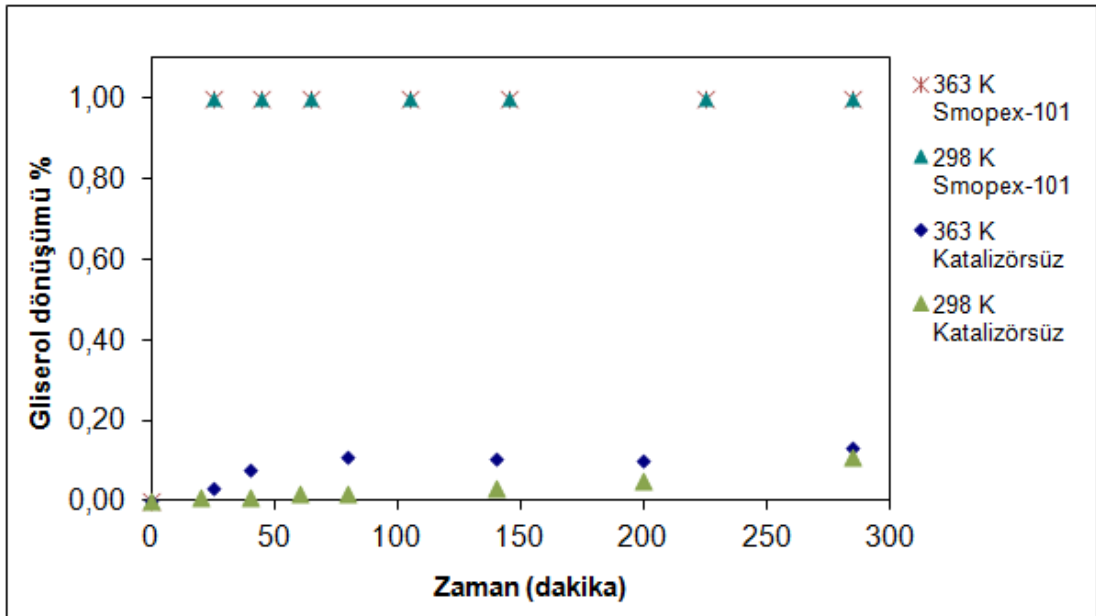
($T_{\text{reaksiyon}}$: 363 K, Ac/G: 6/1, 1000 rpm karıştırma hızı)

*Ekinci, E., Oktar, N., Ion-exchange acidic resin catalysed esterification reaction of glycerol, 8th ECCE, Berlin.

Şekil 6.24' te görüldüğü üzere katalizörsüz ortamda % 11 gliserol dönüşümü elde edilirken, farklı araştırmacıların gerçekleştirmiş olduğu A-15 varlığında yapılan deneylerde bu değer % 32 olarak bulunmuştur. A IR-120 ve yeni nesil reçine çeşitlerinden olan Smopex-101 ve Relite EXC 8D varlığında ise gliserol dönüşümü % 100 olarak elde edilmiştir. Smopex-101 ve Relite EXC 8D ile yapılan deneylerde 25 dakikadan itibaren % 100 gliserol dönüşümüne ulaşılmıştır. Yeni nesil reçineler

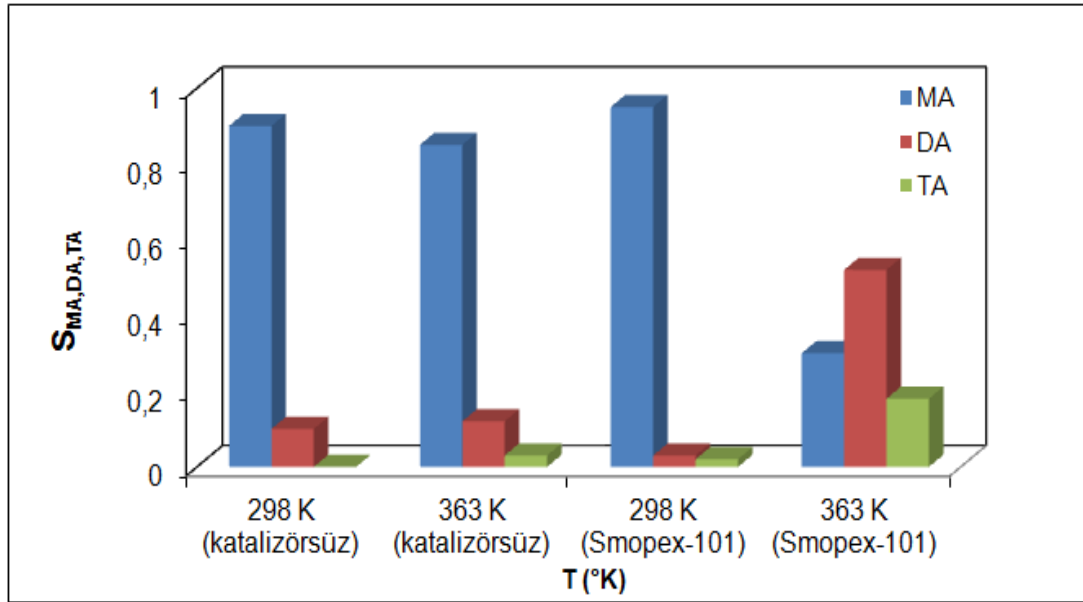
amberlit gruplarına alternatif olarak bulunan asidik iyon değıştirici katalizör çeşitleridir. Amberlit gruplarına kıyasla her iki reçinenin de esterleşme reaksiyonlarında daha etkili oldukları görülmüştür.

Esterleşme reaksiyonlarında, katalizörlü ve katalizörsüz ortamın yanı sıra farklı reaksiyon sıcaklıklarının gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliklerine etkisini görmek amacıyla zamana karşı incelenen gliserol-asetik asit esterleşme reaksiyonu gliserol dönüşüm değerleri Şekil 6.25’te görülmektedir. 298°K sıcaklıkta, 265 dakika sonunda katalizörsüz ortamda % 11 gliserol dönüşümü elde edilirken, 363°K sıcaklıkta katalizörsüz ortamda bu değer % 13 bulunmuştur. Bu çalışma ile sıcaklık artışının gliserol dönüşümünü arttırdığı gözlenmiştir. 298°K ve 363°K sıcaklıklarda, Smopex-101 varlığında her iki reaksiyonda da % 100 gliserol dönüşümüne ulaşılmıştır. Smopex-101’ in esterleşme reaksiyonları için etkili bir katalizör olduğu görülmüştür.



Şekil 6.25. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu gliserol dönüşüm değerleri (1/6 molar Ac/G, 1000 rpm karıştırma hızı)

Gliserol-asetik asit esterleşme reaksiyonu ürün seçicilikleri Şekil 6.26’da verilmektedir.



Şekil 6.26. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu ürün seçicilikleri (t=265dk., 1/6 molar Ac/G, 1000 rpm karıştırma hızı)

Şekil 6.26’ da görüldüğü üzere ürünlerin seçicilik değerlerine bakıldığında, 298-363°K katalizörsüz ve 298- 363°K katalizörlü ortamlarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonları sonucunda 363°K’ de Smopex-101 varlığında, DA seçiciliği % 63’ e ve TA seçiciliği % 14’ e yükseltilmiştir. Esterleşme reaksiyonlarında, katalizör varlığında yüksek sıcaklıkta DA ve TA seçiciliklerinin giderek daha da arttığı gözlenmektedir.

Otoklav reaktörde, katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda, 298°C ve 363°K reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen gliserol- asetik asit esterleşme reaksiyonu deney şartları ve sonuçlar toplu olarak Çizelge 6.4’ te verilmiştir.

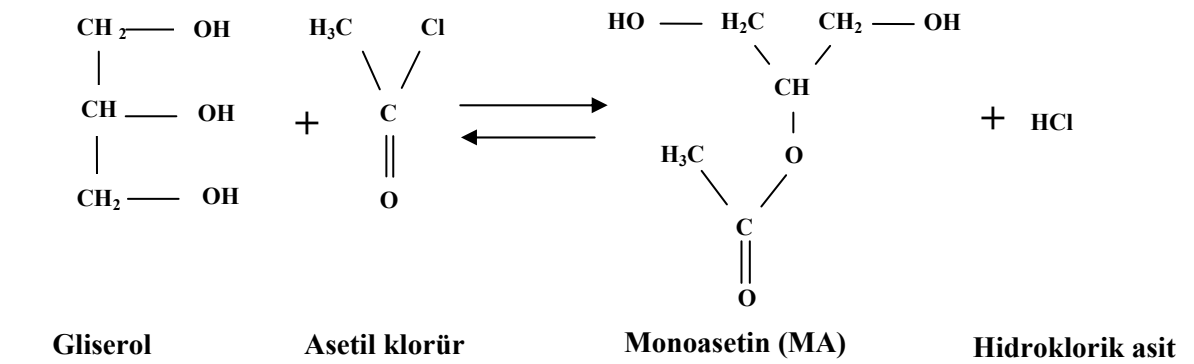
Çizelge 6.4. Gliserol asetik asit esterleşme reaksiyonu deney şartları ve sonuçlar

Çalışma	Kullanılan katalizör	Deney şartları	Gliserol dönüşümü	Ürün seçicilikleri
Gliserol+asetik asit esterleşmesi	Katalizörsüz	T:298°K 1/6molar gliserol/Ac 1000rpm karıştırma hızı	%11 dönüşüm t:265 dk.	MA: %90 DA: %10 TA: %0
		T:363°K 1/6molar gliserol/Ac 1000rpm karıştırma hızı	%13 dönüşüm t:265 dk.	MA: %85 DA: %12 TA: %3
	Smopex-101	T:298°K 1/6molar gliserol/Ac 1000rpm karıştırma hızı	%100 dönüşüm t:265 dk.	MA: %95 DA: %3 TA: %2
		T:363°K 1/6molar gliserol/Ac 1000rpm karıştırma hızı	%100 dönüşüm t:265 dk.	MA: %23 DA: %63 TA: %14

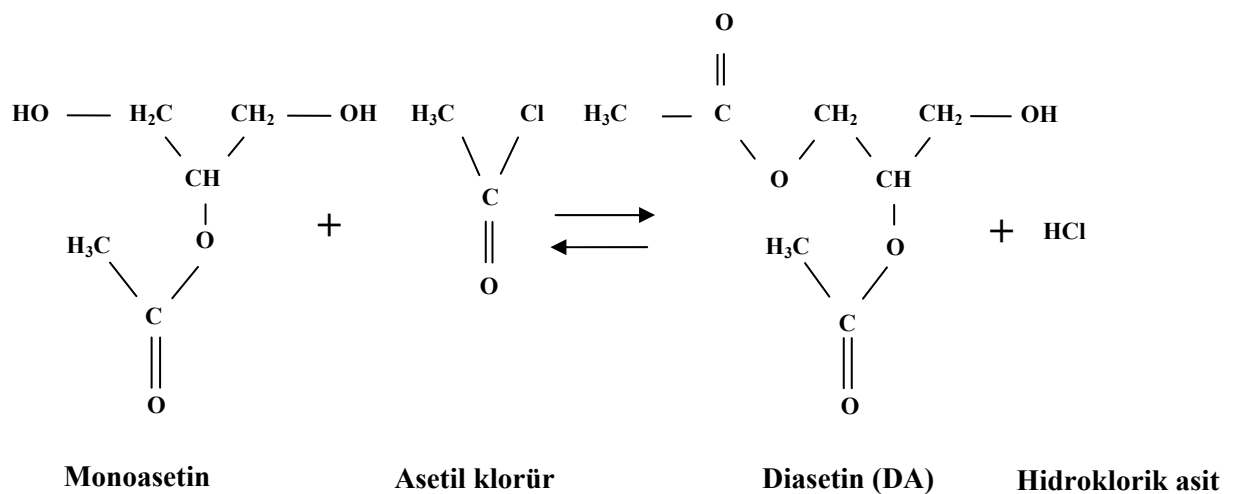
Reaksiyon sonucu oluşan TA esterinin benzin ve dizel yakıtlarda, yakıt katkı maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir [54]. TA, benzindeki oktan sayısını arttırmaktadır. Oktan sayısı arttıkça benzin daha zor tutuşur ve vuruntu olmaması için, bu istenen bir özelliktir. Oktan sayısının artmasıyla benzinin vuruntu kalitesi değerlendirilir aynı zamanda yanma kalitesi ve zor koşullara dayanma yeteneği belirlenir. TA' in bu kullanım alanından dolayı, son yıllarda seçiciliğini arttırmaya yönelik çalışmalar geliştirilmektedir. Tez kapsamı doğrultusunda yürütülen deneylerde; TA oluşumunu arttırmaya yönelik asetik asitin farklı türevi olan asetil klorür ile asetilasyon reaksiyon çalışmaları da gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

6.3. Gliserol ve Asetil Klorür Asetilasyon Reaksiyon Çalışmaları Sonuçları ve Değerlendirilmesi

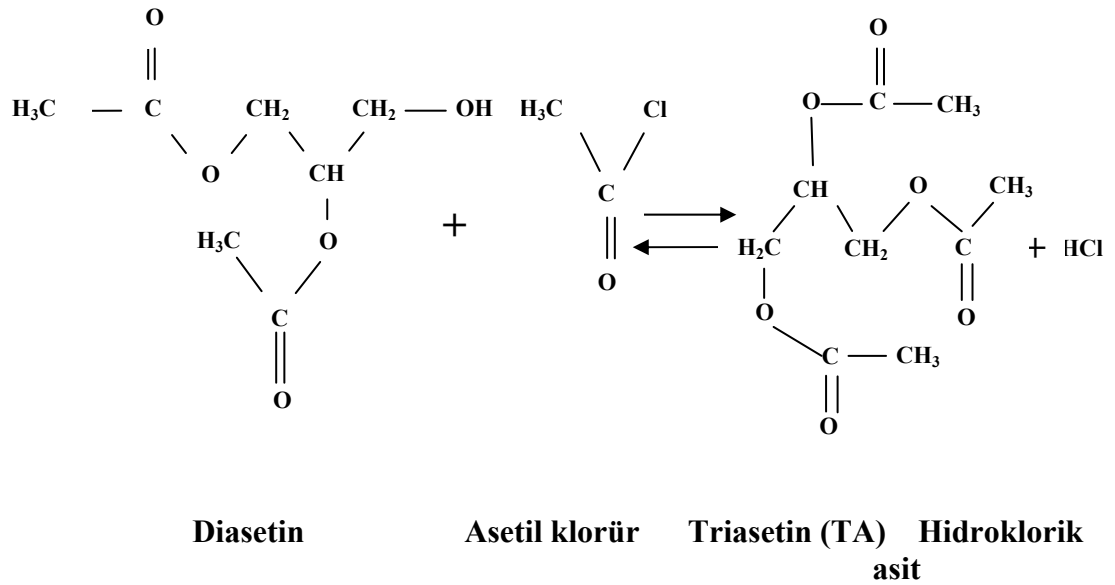
Gliserol ve asetil klorürün asetilasyon reaksiyon çalışmaları için, esterleşme reaksiyonunda, hem gliserol dönüşümü hem de TA seçiciliği açısından iyi sonuçlar veren Smopex-101 fiber bazlı katalizörü seçilmiştir. Deneylerde öncelikle gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş, gliserol dönüşümü % 100' e ulaştıktan sonra ortama asetil klorür ilave edilerek asetilasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Asetilasyon reaksiyonu esterleşme reaksiyonuna benzer şekilde seri yürüyen bir reaksiyondur. Öncelikle gliserol ve asetil klorür tepkimesinden monoasetin (MA) ve hidroklorik asit (HCl), oluşan MA ve asetil klorür tepkimesinden diasetin (DA) ve HCl, son olarak DA ve asetil klorür tepkimesinden triasetin (TA) ve HCl meydana gelmektedir (Şekil 6.27).



1. Reaksiyon: Gliserol ve asetil klorür asetilasyonu



2. Reaksiyon: MA ve asetil klorür asetilasyonu



3. Reaksiyon: DA ve asetil klorür asetilasyonu

Şekil 6.27 . Gliserol ve asetil klorür asetilasyon reaksiyonları

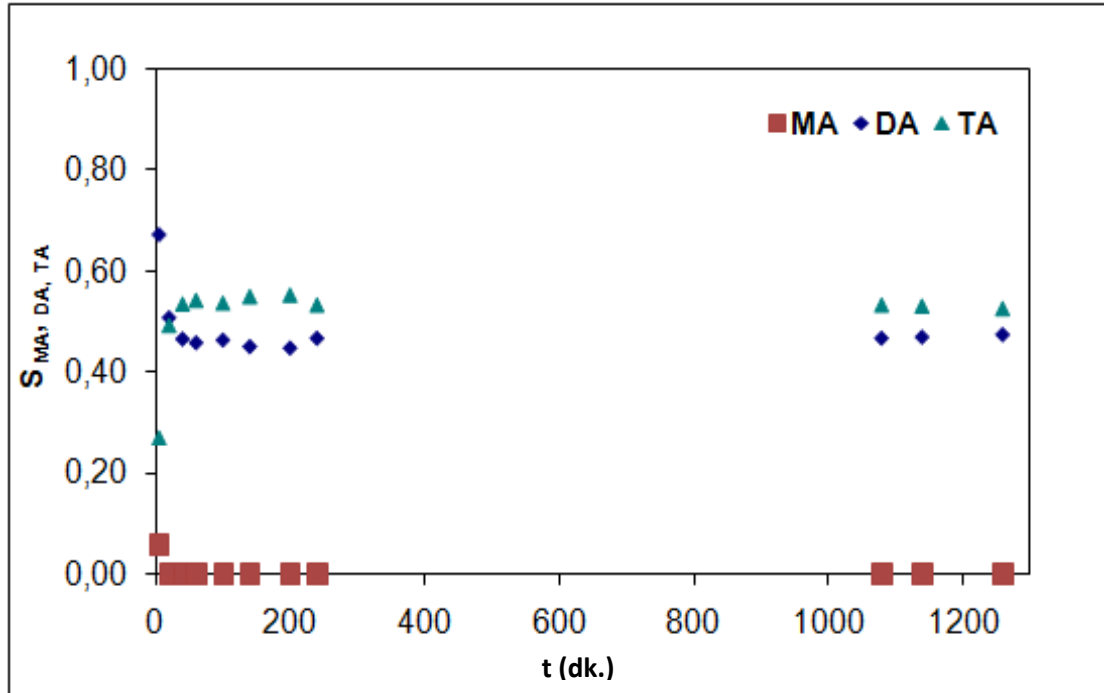
Asetil klorürün otoklav reaktörde korozyona sebebiyet vermesinden dolayı, asetilasyon reaksiyon deneyleri cam balonla gerçekleştirilmiştir. Gliserol- asetil klorür asetilasyon reaksiyonu ve karşılaştırma yapmak amacıyla aynı şartlarda gerçekleştirilen gliserol- asetik asit esterleşme reaksiyonu deney şartları ve sonuçlar Çizelge 6.6’ da verilmiştir. Asetilasyon reaksiyonlarında, katalizörsüz ve katalizörlü ortamda TA seçiciliğinin belli bir değerde kaldığı 1200 dakika boyunca deneylere devam edilmiştir. Yapılan çalışmalarda aynı şartlarda gerçekleştirilen asetilasyon ve esterleşme reaksiyonları sonucunda bulunan gliserol dönüşümleri ve ürün seçicilikleri karşılaştırılmıştır. 1200 dakika sonunda, katalizörsüz ve katalizörlü ortamda bulunan asetilasyon reaksiyonu ürün seçicilikleri sırasıyla Şekil 6.28 ve Şekil 6.29’ da görülmektedir.

Çizelge 6.5. Gliserol- asetil klorür asetilasyon reaksiyonu ve gliserol- asetik asit esterleşme reaksiyonu deney şartları ve sonuçları

Çalışma	Kullanılan katalizör	Deney şartları	Gliserol dönüşümü	Ürün Seçicilikleri
Gliserol+asetik asit+asetil klorür asetilasyonu (cam balon)	Katalizörsüz	T:298°K 1/1/6molar gliserol/asetilklorür/Ac	%100 dönüşüm	t:1200dk sonunda MA: %0 DA: %47 TA: %53
	Smopex-101	1000 rpm karıştırma hızı	%100 dönüşüm	t:1200dk sonunda MA: %5 DA: %35 TA: %60
Gliserol+asetik asit esterleşmesi (cam balon)	Katalizörsüz	T:298°K 1/6molar gliserol/Ac	%13 dönüşüm	t:1200dk sonunda MA: %96 DA: %3 TA: %1
	Smopex-101	1000 rpm karıştırma hızı	%100 dönüşüm	t:1200dk sonunda MA: %90 DA: %6 TA: %4

298°K’ de cam balonla gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonu deneylerinde 1200 dakika sonunda, katalizörsüz ortamda % 47 DA ve % 53 TA seçiciliğine ulaşılırken, Smopex-101 katalizörü varlığında % 35 DA ve % 60 TA seçiciliğine ulaşılmıştır. Asetilasyon reaksiyonu ile karşılaştırma yapmak amacıyla aynı koşullarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu deneyleri sonucunda ise, katalizörsüz ortamda % 3 DA ve % 1 TA seçiciliğine ulaşılırken, Smopex-101 katalizörü varlığında bu değerler % 6 DA ve % 4 TA şeklindedir. Gliserol ve asetil klorür asetilasyon reaksiyonu sonucunda meydana gelen HCl’ nin bu sonuçların elde edilmesinde oldukça etkili olduğu düşünülmektedir. Asetilasyon ve esterleşme reaksiyonları asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonlardır. Reaksiyonda giderek HCl’ nin oluşmasıyla ortamın asit oranının arttığı ve böylelikle reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği ve TA oluşumunun daha da arttığı düşünülmektedir. Oluşan HCl ortamda homojen katalizör gibi davranarak, asidik katı katalizörle birlikte reaksiyonu

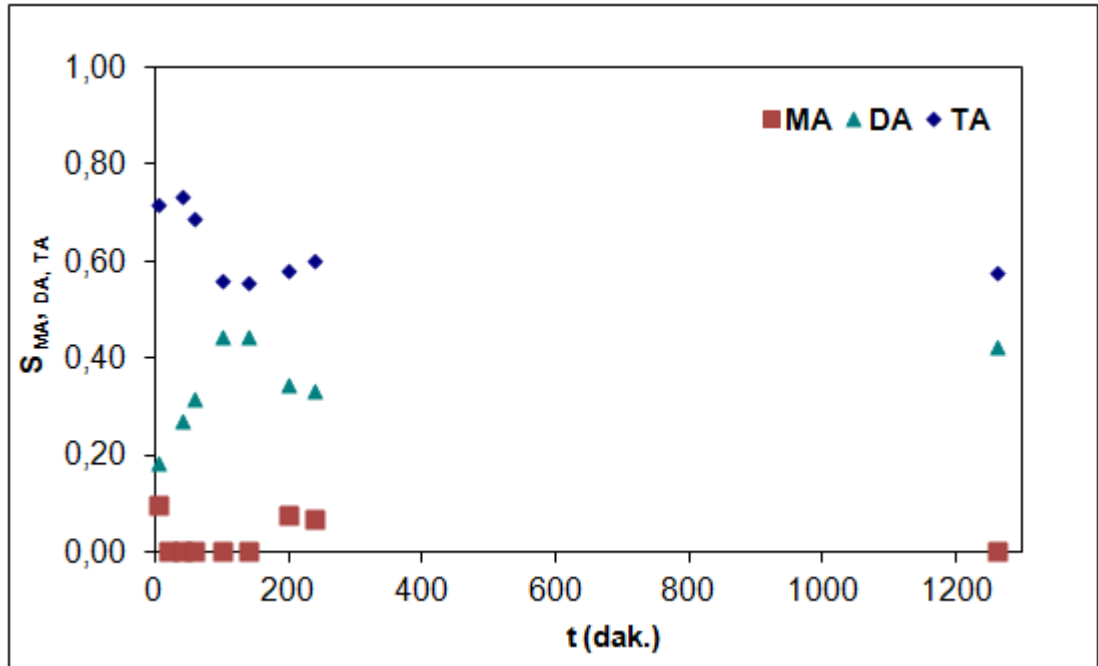
katalizlemekte ve böylelikle reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle, asetilasyon reaksiyonlarında esterleşme reaksiyonlarına kıyasla daha yüksek DA ve TA seçiciliklerine ulaşılmasının sebebinin, HCl' nin ortamda homojen katalizör gibi davranarak reaksiyon hızını arttırmasından kaynaklı olduğu söylenebilir.



Şekil 6.28. Gliserol ve asetil klorür asetilasyon reaksiyonu
(t: 1200dk., T:298°K, 1/1/6 molar Asetil klorür/ G/ Ac, katalizörsüz, 1000 rpm karıştırma hızı)

Şekil 6.28' de görüldüğü üzere katalizörsüz, sadece reaktanların varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda zamanla MA ve DA seçicilikleri düşerken, TA seçiciliği artmış ve yaklaşık % 53 değerinde kalmıştır. Çalışma 1200 dk. süresince incelenmiştir.

Şekil 6.29' da 25°C' de katalizörlü ortamda gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonu sonucunda oluşan MA, DA, TA seçicilikleri görülmektedir.



Şekil 6.29. Gliserol ve asetil klorür asetilasyon reaksiyonu

(t: 1200dk., T:298°K, 1/1/6 molar Asetil klorür/gliserol/Ac, 0,5 g Smopex-101, 1000 rpm karıştırma hızı)

Şekil 6.29’ da görüldüğü üzere katalizör varlığında, 1200 dk. sonunda yaklaşık % 60 TA seçiciliğine ulaşılmıştır. Smopex-101 varlığında gliserol dönüşümü % 100’ e ulaştıktan sonra reaksiyon asetik asit, MA, DA ve TA varlığında gerçekleşmektedir. Son basamakta TA seçiciliğinin belli bir değerde (%60) kalması, reaksiyonun dengeye ulaşması şeklinde yorumlanabilir. Aynı zamanda bu sonucun izlenmesinin bir diğer nedeni reaktanlar, ürünler ve katalizör aktif bölgeleri arasındaki sterik etkidir.

Gliserol ve asetil klorür asetilasyon reaksiyonları ile gliserol asetik asit esterleşme reaksiyonları sonuçlarından görüldüğü üzere, yüksek sıcaklık ve katalizör varlığında her iki reaksiyon için de % 100 gliserol dönüşümleri elde edilirken, TA seçiciliklerinde gözle görülür farklar elde edilmiştir. G- Ac esterleşme reaksiyonlarında düşük TA seçicilikleri görülürken, asetil klorürle gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonlarında yüksek TA seçiciliklerine ulaşılmıştır. Bu durum, asetil klorürün TA seçiciliği için olumlu bir asetilasyon ajanı olduğunu göstermektedir.

Literatürde asetilasyon reaksiyonlarına dair fazla bir çalışma bulunmamakla birlikte, son yıllarda TA seçiciliğini artırmaya yönelik farklı araştırmacıların yapmış oldukları deneylerde A-35 asidik reçinesi varlığında öncelikle gliserol asetik asit esterleşmesi gerçekleştirilmiş, daha sonra % 100 gliserol dönüşümüne ulaşıldıktan sonra ortama asetik anhidrit ilave edilerek 1 saat sonunda % 100 TA seçiciliğine ulaşılmıştır. Reaksiyonlar birinci aşamada esterleşme, ikinci aşamada ise asetilasyon olarak sınıflandırılmıştır [54].

Sonuç olarak asetilasyon reaksiyonları, TA seçiciliğini arttırmak için oldukça etkili reaksiyonlardır. Hem otoklav hem de üç boyunlu cam balonda reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ancak asetil klorürün otoklav reaktörde korozyona sebebiyet vermesinden dolayı sınırlı setlerde deneyler yapılmıştır. Asetilasyon deneylerine daha sonra cam balonda devam edilmiştir. Esterleşme reaksiyonuna kıyasla, daha kısa sürede TA seçiciliklerinde yüksek değerlere ulaşıldığı gözlenmiştir. Smopex-101 ile gerçekleştirilen hem esterleşme hem de asetilasyon reaksiyonlarında gliserol dönüşümlerinde farklar görülmemiştir. Cam balonla, katalizörsüz ve katalizörlü ortamlarda 298°K sıcaklıkta dahi gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonları sonucunda yüksek TA seçicilikleri elde edilmiştir.

Asetil klorürün, literatürdeki asetik anhidrit maddesine benzer şekilde TA seçiciliğini artırmak için etkili bir asetilasyon ajanı olduğu görülmüştür. Ancak kullanım alanı ve aşırı koroziv etkisinden dolayı, farklı katalizör çeşitleriyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarına kıyasla daha da geliştirilmesi gereken bir reaksiyon çeşidi olduğu düşünülmektedir. Çalışmada kullanılan katalizörler karşılaştırıldığında, özellikle Smopex-101 ve Relite EXC 8D' nin hem gliserol dönüşümü hem de DA ve TA seçicilikleri açısından daha kısa sürede daha yüksek değerler verdikleri görülmüştür.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmanın amacı, farklı alkol türleriyle asetik asitin esterleşme reaksiyonlarını belirlenen parametrelerde farklı asidik iyon değiştirici reçineler varlığında gerçekleştirmektir. Bu çalışma için öncelikle ön deneyler adı altında etanol- asetik asit esterleşme reaksiyonu; referans kabul edilen A-15 reçinesi varlığında farklı katalizör miktarları, farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı reaktan başlangıç molar oranlarında gerçekleştirilmiştir. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucunda etil asetat esteri meydana gelir. Bu çalışmada A-15 için belirlenen optimum şartlarda farklı reçinelerle de (Dowex HCR W2 ve Lewatit K2629) deneyler yapılmış ve en iyi sonuçların alındığı şartlar bulunmuştur. Reaksiyonda kullanılan bu reçinelerin aktivitelerinin benzer oldukları görülmüştür. En iyi asetik asit dönüşümüne (0,85) 1,2 g A-15 varlığında, 115°C reaksiyon sıcaklığında, 4/1 molar etanol/asetik asit oranında ve 1000 rpm karıştırma hızında ulaşılmıştır. Deneylerde kütle transfer direncini bertaraf etmek amacıyla karıştırma hızı 1000 rpm'de sabit tutulmuştur.

Esterleşme reaksiyonları için en çok kullanılan katalizör tipleri katı asidik reçineler olup, çalışmalar farklı çeşit ve özelliklerdeki reçineler varlığında gerçekleştirilmiştir. Reçinelerin özellikle gözeneklilikleri fazla olmakla birlikte reaktanların gözenek içindeki aktif sitelere ulaşmaları diğer asidik katalizör çeşitlerine nazaran kolay olmaktadır. Bu da kullanımını arttıran bir sebep olmuştur. Aynı zamanda iyon değiştirme kapasiteleri yüksek ve reaksiyon ortamından ayrılmasının kolay olması da diğer önemli tercih sebepleridir.

Çalışmanın temel amacı ise; biyodizel üretiminde yan ürün olarak meydana gelen gliserolü değerlendirmeye yönelik esterleşme reaksiyonunu gerçekleştirmektir. Gliserolün asetik asitle esterleşmesi sonucunda ürün olarak MA, DA ve TA organik esterleri meydana gelir ve hepsinin kullanım alanları oldukça geniştir. Gliserol-asetik asit esterleşme reaksiyonları ön deneylere benzer şekilde farklı ticari asidik iyon değiştirici reçineler varlığında, farklı başlangıç reaktan molar oranlarında, farklı

reaksiyon sıcaklıklarında ve farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle aynı şekilde referans kabul edilen A-15 reçinesi varlığında, belirlenen koşullarda deneyler yapılmıştır. Daha sonra da diğer reçine tipi olan A IR-120, fiber bazlı polimer katalizör Smopex-101 ve bir diğer reçine çeşidi olan Relite EXC 8D katalizörleri varlığında da deneyler gerçekleştirilmiştir. Katalizörler için uygun olan dayanım sıcaklıklarına göre reaksiyonların sıcaklık aralığı belirlenmiştir. Diğer parametreler (molar oranı, karıştırma hızı) tüm deneylerde aynı şekilde değiştirilmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda en iyi gliserol dönüşümüne; Smopex-101 ve Relite EXC 8D (% 100) katalizörleriyle, her iki katalizör çeşidi için uygun görülen dayanım sıcaklıklarında (Smopex-101; 90°C ve Relite EXC 8D; 150°C) ulaşılmıştır. Bu katalizörlerin aktivitelerinin esterleşme reaksiyonları için yüksek olduğu, yapılan çalışmalar sonucunda bulunmuştur. Gliserol-asetik asit esterleşme reaksiyonları seri yürüyen reaksiyonlardır ve öncelikle asetik asit gliserol reaksiyonu ile MA ve su meydana gelmektedir. Bu nedenle reaksiyonun ilk aşamasında MA seçiciliği oldukça yüksektir. Reaksiyon uzun süre incelendiğinde sırasıyla DA seçiciliği ve daha sonra da TA seçiciliğinin arttığı gözlenmektedir. En yüksek DA (% 67) ve TA (% 33) seçiciliğine Relite EXC 8D varlığında 150°C reaksiyon sıcaklığında, 6/1 Ac/G molar oranında ve 1000 rpm karıştırma hızında ulaşılmıştır. Katalizörsüz yapılan deneylerle kıyaslandığında da katalizörün reaksiyonlarda ne kadar etkili olduğu bir kez daha görülmüştür.

Her üç ürünün kullanım alanlarının geniş olması, bu maddelere olan gereksinimi arttırmaktadır. Son yıllarda biyodizele artan talep doğrultusunda benzin veya dizel yakıtları etkin ve ekonomik şekilde üretmeye yönelik yapılan çalışmalarda gliserol üretimi artmakla beraber, gliserol esterlerinin de üretimi önem kazanmıştır. Özellikle TA esteri son zamanlarda üzerinde oldukça durulan bir bileşen haline gelmiştir. Öncelikle dizel ve benzinde yakıt katkı maddesi olarak kullanılmasından dolayı bu esterlerin seçiciliğini arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Yüksek lisans tez kapsamında yapılan asetilasyon reaksiyonu deneylerinde asetil klorür kullanılmış ve TA seçiciliğinin artırılması üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Esterleşme

reaksiyonu sonucunda en yüksek % 33 TA seçiciliğine ulaşılırken, asetilasyon reaksiyonu sonucunda ise TA seçiciliği % 60' a yükseltilmiştir.

Asetil klorürün, literatürdeki asetik anhidrit maddesine benzer şekilde TA seçiciliğini artırmak için etkili bir asetilasyon ajanı olduğu görülmüştür. Ancak asetil klorürün fazlaca korozyif olmasından ve kritik kullanım alanından (uyuşturucu madde) dolayı üzerinde daha geniş çalışmalar yapılması ve geliştirilmesi gereken bir konu olduğu düşünülmektedir. Bundan dolayı Smopex-101 ve Relite EXC 8D ile gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonları hem yüksek gliserol dönüşüm değerleri hem de yüksek DA ve TA seçicilikleri açısından tercih sebebi olmuştur.

KAYNAKLAR

1. Rönneck, R., Salmi, T., Vuori, A., Haario, H., Lehtonen, J., Sundqvist, A., Tirronen, E., “ Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst”, **Chemical Engineering Science**, 52: 3369-3381 (1997).
2. Dufauré, C., Mouloungui, Z., “ Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2- ethyl hexanol”, **Applied Catalysis**, 204: 223-227 (2000).
3. Liu, W.T., Tan, C.S, “Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n-Butanol”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 40: 3281 (2001).
4. Corma, A., Garcia, H., Iborra, S., Primo J., “Modified faujasite zeolites as catalysts in organic reactions: Esterification of carboxylic acids in the presence of HY zeolites”, **Journal of Catalysis**, 120: 78 (1989).
5. Sawant, D. P., Vinu, A., Justus, J., Srinivasu, P., Halligudi S.B., “Catalytic performances of silicotungstic acid/zirconia supported SBA-15 in an esterification of benzyl alcohol with acetic acid”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 276: 150-157(2007).
6. Nebel, B., Mittelbach, M., Uray, G., “Determination of the composition of acetyl glycerol mixtures by ¹H NMR followed by GC investigation”, **Anal. Chem.**, 80: 8712-8716 (2008).
7. Helminen, J., Leppamäki, M., Paatero, E., Minkkinen, P., “Monitoring the kinetics of the ion-exchange resin catalysed esterification of acetic acid with ethanol using near infrared spectroscopy with PLS model”, **Chem. Int. Lab. Sys.**, 44: 341-352 (1998).
8. Mäki- Arvela, P., Salmi, T., Sundell, M., Ekman, K., Peltonen, R., Lehtonen, J., “Comparison of polyvinylbenzene and polyolefin supported sulphonic acid catalysts in the esterification of acetic acid”, **Applied Catalysis A: General**, 184: 25-32 (1999).
9. Oliveira, F. C., Dezaneti, M. L., Garcia, A. C., Macedo, J. L., Dias, J. “ Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia”, **Applied Catalysis A: General**, 372: 153-161 (2010).
10. Leveneur, S., Murzin, D., Salmi, T., “ Application of linear free- energy relationships to perhydrolysis of different carboxylic acids over homogeneous and heterogeneous catalysts”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 303: 148-155 (2009).

11. Castanheiro, J.E., Ramos, A.M., Fonseca, I.M., Vital, J., "Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups", ***Applied Catalysis A: General***, 311: 17-23, (2006).
12. Lilja, J., Aumo, J., Salmi, T., Murzin, D., Maki- Arvela, P., Sundell, M., Ekman, K., Peltonen, R., Vainio, H., " Kinetics of esterification of propanoic acid with methanol over a fibrous polymer- supported sulphonic acid catalyst", ***Applied Catalysis A: General***, 228: 253-267 (2002).
13. Othmer, K., " Encyclopedia of Chemical Technology", Fourth Edition, Volume 1, ***John Wiley and Sons Inc.***, 340-345, 1982.
14. Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., Castanheiro, J. E., "Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite", ***Catalysis Communications***, 10: 481-484 (2009).
15. Özbay, N., "Biyodizel Yan Ürünü Gliserinin Eterifikasyonu İle Yüksek Kalitede Yeni Yakıt Formülasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, (2008).
16. Zhou, C., Beltramini, J., Fan, Y., Lu, G. Q., " Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals", ***Chem. Soc. Rev.***, 37: 527-549 (2008).
17. Schildhauer, T. J., Hoek, I., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., " Zeolite BEA catalysed esterification of hexanoic acid with 1- octanol: Kinetics, side reactions and the role of water", ***Applied Catalysis A: General***, 358: 141-145 (2009).
18. Lilja, J., Murzin, D., Salmi, T., Aumo, J., Maki- Arvela, P., Sundell, M., " Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, 182-183: 555-563 (2002).
19. Lilja, J., Warna, J., Salmi, T., Pettersson, L., Ahlqvist, J., Grenman, H., Rönnholm, M., Murzin, D., " Esterification of propanoic acid with ethanol, 1-propanol and butanol over a heterogeneous fiber catalyst", ***Chemical Engineering Journal***, 115: 1-12 (2005).
20. Pitochelli, A. R., " Ion-exchange catalysis matrix effects" ***Rohm and Haas: Philadelphia***, (1980).
21. Sepulveda, J.H., Yori, J.C., Vera, C.R., "Repeated use of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ catalysts in the liquid phase esterification of acetic acid with butanol", ***Applied Catal. A: General***, 288: 18 (2005).

22. Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., Lindner, F., “ Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol”, **Green Chem.**, 10: 13-30 (2008).
23. Zheng, Y., Chen, X., Shen, Y., “ Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock”, **Chem. Rev.**, 108: 5253-5277 (2008).
24. Brandner, A., Lehnert, K., Bienholz, A., Lucas, M., Claus, P., “ Production of biomass- derived chemicals and energy: Chemocatalytic conversions of glycerol”, **Top Catal.**, 52: 278-287 (2009).
25. Melero, J. A., Grieken, R., Morales, G., Paniagua, M., “ Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: Synthesis of bioadditives to petrol fuel”, **Energy and Fuels**, 21: 1782-1791 (2007).
26. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi “ Biyodizelin Özellikleri” www.eie.gov.tr/biyodizel.html (2010).
27. Kumar, R., Mahajani, S. M., “ Esterification of lactic acid with n- butanol by reactive distillation”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46: 6873-6882 (2007).
28. Sakthivel, A., Nakamura, R., Komura, K., Sugi, Y., “ Esterification of glycerol by lauric acid over aluminium and zirconium containing mesoporous molecular sieves in supercritical carbon dioxide medium”, **J. of Supercritical Fluids**, 42: 219-225 (2007).
29. Marchetti, J. M., Errazu, A. F., “ Comparison of different heterogeneous catalysts and alcohols for the esterification reaction of oleic acid”, **Fuel**, 87: 3477-3480 (2008).
30. Xu, L., Yang, X., Yu, X., Guo, Y., “ Preparation of mesoporous polyoxometalate-tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid”, **Catalysis Communications**, 9: 1607-1611 (2008).
31. Morales, G., Grieken, R., Martin, A., Martinez, F., “ Sulfonated polystyrene-modified mesoporous organosilicas for acid- catalyzed processes”, **Chemical Engineering Journal**, (2010).
32. Pinnarat, T., Savage, P. E., “ Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol”, **J. of Supercritical Fluids**, 53: 53-59 (2010).
33. Xu, Z. P., Chuang, K. T., “ Kinetics of acetic acid esterification over ion exchange catalysts”, **The Canadian J. of Chem. Eng.**, 24: 493-500 (1996).
34. Mazzotti, M., Neri, B., Gelosa, D., Kruglov, A., Morbidelli, M., “ Kinetics of liquid- phase esterification catalyzed by acidic resins”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36: 3-10 (1997).

35. Song, W., Venimadhavan, J., Manning, J. M., Malone, M. F., Doherty, M. F., “ Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 1917-1928 (1998).
36. Kırbaşlar, Ş. İ., Baykal, Z. B., Dramur, U., “ Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidic ion- exchange resin”, *Turk J. Eng. Environment Sci.*, 25: 569-577 (2001).
37. Altıokka, M. R., Çıtak, A., “ Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, 239: 141-148 (2003).
38. Yu, W., Hidajat, K., Ray, A. K., “ Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst 15”, *Applied Catalysis A: General*, 260: 191-205 (2004).
39. Tang, Y., Chen, Y., Huang, H., Yu, C., Hung, S., Lee, M., “ Design of reactive distillations for acetic acid esterification”, *American Institute of Chem. Engineers*, 51: 1683-1699 (2005).
40. Blagov, S., Parada, S., Bailer, O., Moritz, P., Lam, D., Weinand, R., Hasse, H., “Influence of ion- exchange resin catalysts on side reactions of the esterification of n- butanol with acetic acid”, *Chemical Eng. Sci.*, 61: 753-765 (2006).
41. Peters, T., Benes, N., Holmen, A., Keurentjes, J. T. F., “ Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol”, *Applied Catalysis A: General*, 297: 182-188 (2006).
42. Calvar, N., Gonzalez, B., Dominguez, A., “ Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column”, *Chem. Eng. and Proces.*, 46: 1317-1323 (2007).
43. Das, J., Parida, K. M., “ Heteropoly acid intercalated Zn/ Al HTIc as efficient catalyst for esterification of acetic acid using n- butanol”, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264: 248-254 (2007).
44. Izci, A., Bodur, F., “ Liquid- phase esterification of acetic acid with isobutanol catalyzed by ion- exchange resins”, *Reactive and Functional Polymers*, 67: 1458-1464 (2007).
45. Yu, G. X., Zhou, X. L., Li, C. L., Chen, L. F., Wang, J. A., “ Esterification over rare earth oxide and alumina promoted $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ”, *Catalysis Today*, (2009).

46. Wang, Y., Gan, Y., Whiting, R., Lu, G., “ Synthesis of sulfated titania supported on mesoporous silica using direct impregnation and its application in esterification of acetic acid and n-butanol”, **J. of Solid State Chemistry**, 182: 2530-2534 (2009).
47. Heykants, E., Verrelst, W. H., Parton, R. F., Jacobs, P. A., “ Shape-selective zeolite catalysed synthesis of monoglycerides by esterification of fatty acids with glycerol”, **Progress in Zeolite and Microporous Materials**, 105: 1277-1284 (1997).
48. Tewari, Y., Bunk, D., “ Thermodynamics of the lipase-catalyzed esterification of glycerol and n-octanoic acid in organic solvents and in the neat reaction mixture”, **J. of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 15: 135-145 (2001).
49. Gonçalves, V. L. C., Pinto, B. P., Silva, J. C., Mota, C. J. A., “ Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids”, **Catalysis Today**, 133-135: 673-677 (2008).
50. Galan, M. I., Bonet, J., Sire, R., Reneaume, J. M., Pleşu, A. E., “ From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis”, **Bioresource Technology**, 100: 3775-3778 (2009).
51. Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., Castanheiro, J. E., “ Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst”, **Applied Catalysis B: Environmental**, 91: 416-422 (2009).
52. Liao, X., Zhu, Y., Wang, S. G., Li, Y., “ Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation”, **Fuel Processing Technology**, 90: 988-993 (2009).
53. Balaraju, M., Nikhitha, P., Jagadeeswaraiyah, K., Srilatha, K., Prasad, P. S., Lingaiah, N., “ Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungtosphoric acid catalysts”, **Fuel Processing Technology**, 91: 249-253 (2010).
54. Liao, X., Zhu, Y., Wang, S., Chen, H., Li, Y., “ Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride”, **Applied Catalysis B: Environmental**, 94: 64-70 (2010).
55. Morrison, R.T., Boyd, R.N., Organic Chemistry 3rd Edition, **Allyn & Bacon**, 665 (1997).
56. İnternet: Kriminoloji Polis Laboratuvarı, “ Uyuşturu malzemeler” www.kpl.gov.tr/uyusturu.html (2010).

57. Özbay, N., Oktar, N., Tapan, N. A., “ Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion- exchange resins”, **Fuel**, 87: 1789-1798 (2008).
58. Leveneur, S., Murzin, D.Yu., Salmi, T., Mikkola, J.P., Kumar, N., Eranen, K., Estel, N., “Synthesis of peroxypropionic acid from propionic acid and hydrogen peroxide over heterogeneous catalysts”, **Chem Eng J.**, 147: 323-329 (2009).
59. Pereira, C. S. M., Pinho, S., Silva, P., Rodrigues, A., “ Thermodynamic equilibrium and reaction kinetics for the esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by ion-exchange resin”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 47: 1453 (2008).
60. Oktar, N., “ Kurşunsuz benzin katkı maddesi tersiyer eterlerin üretim reaksiyon kinetiği”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 158-159 (2001).
61. Perry, R.H., Gren, D.W., “Perry's Chemical Engineers' Handbook”, 7th Edition **McGraw-Hill**, 235- 245, 1997.

EKLER

EK- 1 Gaz Kromatograf (GC) Cihazı

Uçucu olan karışımdaki bileşenlerin birbirinden ayrılması ve analizleri için uygulanan basit bir tekniktir. Gaz kromatograf cihazında yapılacak olan analizler için az miktarda numuneyi cihaza vermek yeterlidir. GC cihazı numuneyi vermek için enjeksiyon bloğu sistemi, sıcaklığı ayarlanabilir fırın içerisine yerleştirilmiş kolon ve dedektör sisteminden oluşmaktadır. Cihazda hareketli faz inert bir gazdır, hareketli fazın işlevi analiti kolon içerisinde taşımaktır. Durağan faz ise katı veya sıvı bileşendir. Kolon içerisinde analizi yapılacak numunelerin taşınması için inert gaz olarak azot veya helyum kullanılmaktadır. Analiz için öncelikle numune enjeksiyon bloğuna enjekte edilir, buharlaşan numune daha sonra taşıyıcı gaz yardımıyla kolon boyunca taşınır. Ölçümler zamana karşı pikler şeklinde oluşur. Sistemde taşıyıcı görevindeki gaz kullanılacak dedektöre göre seçilir. Dedektörler kolon çıkışına yerleştirilir [60]. Alev iyonlaştırmalı dedektör (FID) sistemde kullanılan en yaygın dedektör tipidir. Ayrıca GC’ de analizlenecek maddelere göre dolgulu ve kapiler kolonlar kullanılmaktadır. Bizim deneylerimizde sisteme uygun olarak FID dedektör ve HP Innowax kapiler kolon kullanılmıştır. FID dedektörünün çalışma şartları kısaca aşağıda verilmiştir.

FID (Alev İyonlaştırmalı Dedektör):

Kolondan çıkan gazlar hidrojen- oksijen ile karıştırılarak yakılır ve iyonlaştırılır. Reaksiyon mekanizması bakımından organik bir bileşiği yakmak oldukça karışıktır. Bu dedektör, alevde iyonlaşabilen moleküllere karşı duyarlıdır. N₂, O₂, CO₂, H₂O ve inorganik bileşiklerin çoğuna karşı ise duyarsızdır [60].

EK- 2 Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması

AA: Asetik asite ait alan

AB: Etanole ait alan

AC: Etil asetata ait alan

y_i : i bileşenine ait hacim kesri

x_i : i bileşenine ait mol kesri

α_i : i bileşenine ait relatif kalibrasyon faktörü

Etanol/Asetik asit: 4/1 oranında hazırlanan karışım için örnek hesaplama yapılırsa;

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{y_A}{y_B} \times \frac{\frac{\rho_A}{M_A}}{\frac{\rho_B}{M_B}} \longrightarrow \frac{x_A}{x_B} = \frac{1}{4} \times \frac{\frac{1,05}{60,05}}{\frac{0,79}{46,07}} = 0,25$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A = 0,2 \quad x_B = 0,8$$

$$\frac{x_A}{x_B} = 0,25$$

$$\alpha = \frac{\frac{AA}{AB} x_A}{(1 - x_A)} = \frac{\frac{11022,3}{42329,6} \cdot 0,2}{(1 - 0,2)} = 1,0$$

Etanolün kalibrasyon faktörü belirtildiği üzere 1 alınmıştır.

Yapılan analizler sonucunda elde edilen kalibrasyon faktörleri Çizelge 2.1 ve 2.2 ‘de verilmiştir.

EK-2 (Devam) Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması

Çizelge 2.1. Asetik asite ait alan değerleri ve kalibrasyon faktörleri

Etanol/Asetik asit	Alan _{EtOH}	Alan _{Ac}	Alan _{EtOH} /Alan _{Ac}	α	α_{ortalama}
4/1	42329,6	11022,3	3,84	1,0	1,0
4/1	41852,7	9903,2	4,23	1,1	
4/1	38351,1	9495,7	4,04	1,0	
4/1	47830,2	11895	4,02	1,0	
4/2	30737,9	13050,1	2,36	1,2	1,2
4/2	34653,5	14856,6	2,33	1,2	
4/2	35765,3	16497,1	2,17	1,1	
4/3	29526,3	22747,5	1,30	1,0	1,0
4/3	27241,1	20951,9	1,30	1,0	
4/3	34432,9	25178,2	1,37	1,0	
4/3	29364,1	20899,2	1,41	1,1	
4/4	26024,1	23939,9	1,09	1,1	1,1
4/4	22517,3	20587,5	1,09	1,1	
4/4	25930,2	25474,1	1,02	1,0	

$$\alpha_{\text{ortalama(Ac)}}=1,08$$

Çizelge 2.2. Etil asetata ait alan değerleri ve kalibrasyon faktörleri

Etanol/Etil asetat	Alan _{EtOH}	Alan _{EtAc}	Alan _{EtOH} /Alan _{EtAc}	α	α_{ortalama}
4/1	49690,8	13329,2	3,73	0,56	0,55
4/1	64528,5	17924,4	3,60	0,54	
4/1	63050,6	17098,5	3,69	0,55	
4/1	65971,1	18146,3	3,64	0,54	
4/2	55569,4	25170,4	2,21	0,66	0,66
4/2	54275	24331,4	2,23	0,66	
4/2	62183,1	27649,1	2,25	0,67	
4/3	47861,2	30337,7	1,58	0,70	0,73
4/3	31109,1	18738,6	1,66	0,74	
4/3	34188,1	20735,2	1,65	0,74	0,73
4/4	43115,8	34811,1	1,24	0,74	
4/4	26497,3	21895,2	1,21	0,72	
4/4	28730,5	23754,8	1,21	0,72	

$$\alpha_{\text{ortalama(EtAc)}}=0,66$$

EK- 3. Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması

AA: Gliserole ait alan

AB: Asetik aside ait alan

y_i : i bileşenine ait hacim kesri

x_i : i bileşenine ait mol kesri

α_i : i bileşenine ait relatif kalibrasyon faktörü

Gliserol/Asetik asit: 1/6 oranında hazırlanan karışım için örnek hesaplama yapılırsa;

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{y_A}{y_B} \times \frac{\frac{\rho_A}{M_A}}{\frac{\rho_B}{M_B}} \longrightarrow \frac{x_A}{x_B} = \frac{1}{6} \times \frac{\frac{1,26}{92,09}}{\frac{1,05}{60,05}} = 0,16$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A = 0,14 \quad x_B = 0,86$$

$$\frac{x_A}{x_B} = 0,16$$

$$\alpha = \frac{x_A}{\frac{AA}{AB}(1 - x_A)} = \frac{0,14}{\frac{4461,6}{15701,3}(1 - 0,14)} = 0,59$$

Belirtildiği üzere asetik asitin kalibrasyon faktörü 1, monoasetinin kalibrasyon faktörü de diasetinin kalibrasyon faktörü ile aynı alınmıştır.

Yapılan analizler sonucunda elde edilen kalibrasyon faktörleri Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3 'de verilmiştir. Ayrıca ürünlere ait özellikler Çizelge 3.4' te mevcuttur.

EK- 3 (Devam) Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması

Çizelge 3.1 Gliserole ait alan değerleri ve kalibrasyon faktörleri

Gliserol /Asetik asit	Alan _G	Alan _{Ac}	Alan _G / Alan _{Ac}	α	α_{ortalama}
1/6	4461,6	15701,3	0,28	0,59	0,59
1/6	4626,8	16029,1	0,29	0,58	
1/6	4558,7	16846	0,27	0,62	
1/9	2952,9	12028,9	0,25	0,45	0,44
1/9	3055,9	12299,5	0,25	0,45	
1/9	3341,2	12445,9	0,27	0,41	
1/12	4664,2	13152,2	0,35	0,23	0,20
1/12	5161,5	10867	0,47	0,18	
1/12	5220,8	12876,2	0,41	0,21	
1/12	4730,1	10217,2	0,46	0,18	

Çizelge 3.2 Diasetine ait alan değerleri ve kalibrasyon faktörleri

Diasetin/Asetik asit	Alan _{DA}	Alan _{Ac}	Alan _{DA} / Alan _{Ac}	α	α_{ortalama}
1/6	7179,3	9529,6	0,75	0,22	0,22
1/6	6746,3	8982,2	0,75	0,22	
1/6	9320,7	12484,6	0,75	0,22	
1/6	8203,1	10593,5	0,77	0,22	
1/9	5896,2	11885,1	0,50	0,22	0,21
1/9	6809,9	12834,7	0,53	0,21	
1/9	6209,7	11567,4	0,54	0,21	
1/9	8666,8	16523,3	0,52	0,21	
1/12	7460,4	13280,9	0,56	0,15	0,15
1/12	7734,1	13782,1	0,56	0,15	
1/12	6027,5	10817,1	0,56	0,15	

EK- 3 (Devam) Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için kalibrasyon faktörlerinin bulunması

Çizelge 3.3 Triasetine ait alan değerleri ve kalibrasyon faktörleri

Triasetin/Asetik asit	Alan _{TA}	Alan _{Ac}	Alan _{TA} / Alan _{Ac}	α	α_{ortalama}
1/6	9766,4	14530,6	0,67	0,25	0,25
1/6	9321,2	13907,5	0,67	0,25	
1/6	8753	13104	0,67	0,25	
1/6	8095,8	12255,8	0,66	0,25	
1/9	7725,4	12922,1	0,60	0,19	0,19
1/9	8376,6	14192,8	0,59	0,19	
1/9	8437,1	14605,7	0,58	0,19	
1/12	7701,2	15609,8	0,49	0,17	0,17
1/12	8420,9	17013,1	0,49	0,17	
1/12	7995,5	16025,3	0,50	0,17	

Çizelge 3.4. Ürünlere ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler*

	Özgül ağırlığı	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	Çözünürlük özellikleri
Monoasetin	1,21	134,13	258	3	Suda çözünür.
Diasetin	1,18	176,17	259	-	Suda ve alkolde çözünür.
Triasetin	1,16	218,21	259	4,1	Kısmen soğuk suda çözünür.

*Ürünlerin özellikleri kendilerine ait olan formlardan alınmıştır.

EK- 4 Asetil klorüre ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler

Esterleşme reaksiyonlarından sonra TA seçiciliğini artırmaya yönelik gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonlarında kullanılan asetil klorüre ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Asetil klorür bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri*

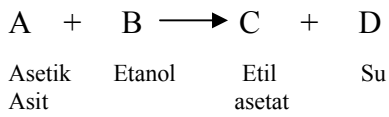
	Molekül ağırlığı	Özgül ağırlığı	Kaynama noktası	Erime noktası	Çözünürlüğü
Asetil klorür	78,5 g/mol	1,10 g/cm ³	52°C	-112°C	Suda 20°C’de (şiddetli reaksiyonlarda risk içerir)

* Özellikler maddeye ait formlardan alınmıştır.

Asetil klorür; asetik anhidritle benzer şekilde, morfinle tepkimeye girerek anestezi madde eldesinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda ilaç sanayinde, aspirin elde etmek için de kullanılır.

EK- 5 Asetik asit dönüşüm değerinin hesaplanması

Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucunda; A-15 katalizörü varlığında, 70°C reaksiyon sıcaklığında, asetik asit/etanol molar oranı 1/4 olduğu durumda asetik asit dönüşüm değeri hesabı örnek olarak verilmiştir.



A_i : i bileşenine ait alan

y_i : i bileşenine ait hacim kesri

x_i : i bileşenine ait mol kesri

α_i : i bileşenine ait relatif kalibrasyon faktörü

C_i : i bileşenine ait konsantrasyon

$$0 - 0 + (-r_A)V = \frac{dN_A}{dt}$$

$$(-r_A)V = \frac{dN_A}{dt}$$

Kapalı sistemde, Giren madde= Çıkan madde=0

$$N_A = C_A V$$

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

$$C_C = C_{A0} - C_A$$

$$x_A = \frac{C_C}{C_C + C_A}$$

Asetik asit dönüşümü

Asetik asit/ Etanol molar oranı 1/4, 70°C reaksiyon sıcaklığı ve 1,2 g A-15 varlığında yapılan deney sonucunda GC' den alınan alan değerleri ve sonuçta hesaplanan Ac dönüşümleri Çizelge 5.1'de verilmektedir.

EK- 5 (Devam) Asetik asit dönüşüm değerinin hesaplanması

GC' den alınan alan değerleri sonucunda Ac dönüşümü, aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi elde edilmektedir.

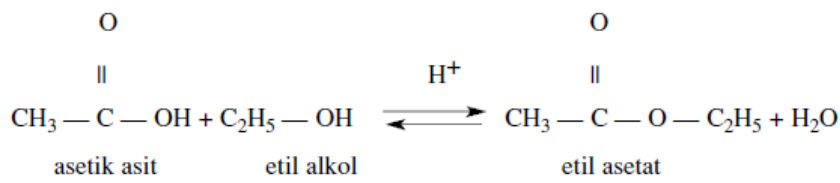
$$x_A = \frac{A_C \alpha_C}{A_C \alpha_C + A_A \alpha_A}$$

Çizelge 5.1. Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucu alınan alan değerleri ve hesaplanan Ac dönüşümleri
(Ac/EtOH oranı:1/4, T: 70°C, 1,2 g A-15, 1000 rpm karıştırma hızı)

A_A	A_B	A_C	$A_A \alpha_A$	$A_C \alpha_c$	$t(\text{dk.})$	X_{Ac}
0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
0,13	5	0,13	5	0,13	5	0,13
0,36	25	0,36	25	0,36	25	0,36
0,54	45	0,54	45	0,54	45	0,54
0,72	65	0,72	65	0,72	65	0,72
0,76	85	0,76	85	0,76	85	0,76
0,82	105	0,82	105	0,82	105	0,82
0,86	125	0,86	125	0,86	125	0,86
0,85	145	0,85	145	0,85	145	0,85
0,85	185	0,85	185	0,85	185	0,85
0,84	205	0,84	205	0,84	205	0,84
0,85	225	0,85	225	0,85	225	0,85
0,98	245	0,98	245	0,98	245	0,98
0,97	265	0,97	265	0,97	265	0,97
0,97	305	0,97	305	0,97	305	0,97
0,97	325	0,97	325	0,97	325	0,97
0,98	345	0,98	345	0,98	345	0,98

EK- 6 Etil asetatın denge dönüşüm hesabı

Etanol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan etil asetata ait denge dönüşümü hesabı aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.1. Asetik asit etanol esterleşme reaksiyonu

Reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu oluşan maddelere ait oluşum entalpileri ve gibbs enerjileri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu oluşan bileşiklerin oluşum entalpileri ve gibbs enerjileri [61]

	H ₂₉₈ kJ/mol	G ₂₉₈ kJ/mol
Etanol	-277,61	-174,72
Ac	-486,18	-391,455
Etil Asetat	-463,25	-318,444
Su	-285,84	-237,191

$$\Delta G_{298} = -RT \ln K_{298}$$

Asetik asit etanol esterleşme reaksiyonuna ait 298 K’ de toplam entalpisi, gibbs serbestlik enerjisi ve reaksiyon denge sabiti Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Reaksiyona ait toplam entalpi, gibbs enerjisi ve reaksiyon denge sabiti

ΔH_{298} j/mol	ΔG_{298} j/mol	$\ln K$	K_{298}
14700,0	10540,0	-4,3	1,42E-02

EK- 6 (Devam) Etil asetatın denge dönüşüm hesabı

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\ln K_f)_T = \ln K + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta c_p \longrightarrow \int_{T_R}^T d\Delta H = \int_{T_R}^T \Delta c_p dT$$

Reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu oluşan bileşiklere ait c_p değerleri Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Reaksiyona giren ve oluşan bileşiklere ait c_p değerleri [61]

	a	cp, kJ/mol.K	
		b	c
Etanol	102640	-139,63	-0,030341
Ac Asit	139640	-320,8	0,8986
Etil Asetat	226230	-624,8	1,472
Su	276370	-2090,1	8,125

A	+	B	→	C	+	D	
Asetik Asit		Etanol		Etil asetat		Su	
1		1		0		0	$n_{\text{toplam}} = 2$
-a		-a		a		a	
1-a		1-a		a		a	$n_{\text{toplam}} = 2$

$$a = C_A X_{Ae} ; \quad C_A = 1 \Rightarrow a = 1 \cdot X_{Ae}$$

$$K_f = K_\delta K_y P^{\Delta n}$$

$$K_y = \frac{y_C \cdot y_D}{y_A \cdot y_B}$$

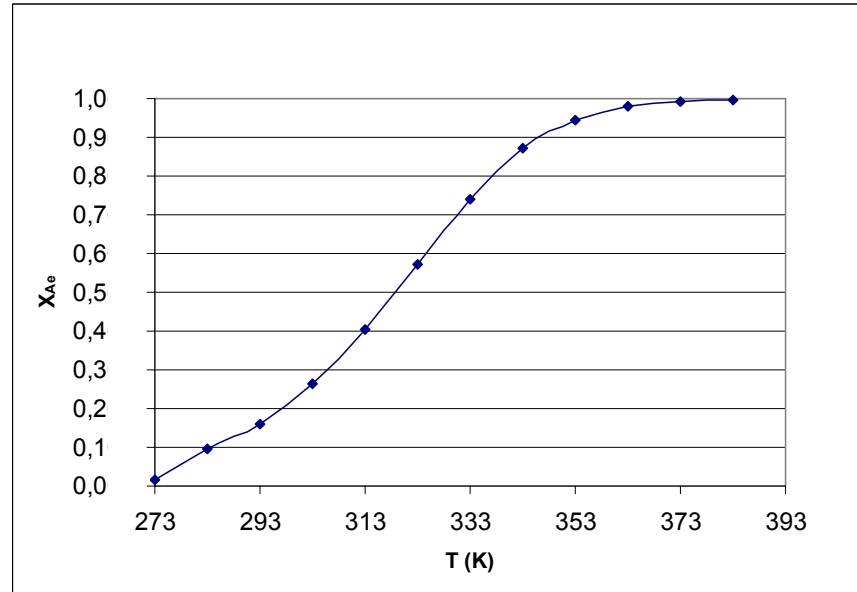
EK- 6 (Devam) Etil asetatın denge dönüşüm hesabı

$$y_A = \frac{1 - X_{Ae}}{2} \quad y_B = \frac{1 - X_{Ae}}{2} \quad y_C = \frac{X_{Ae}}{2} \quad y_D = \frac{X_{Ae}}{2}$$

$$K_y = \frac{\left[\frac{X_{Ae}}{2} \right]^2}{\left[\frac{1 - X_{Ae}}{2} \right]^2} = \frac{(X_{Ae})^2}{(1 - X_{Ae})^2}$$

Asetik asit/etanol 1/4 molar oranında, hesaplanan denge dönüşüm örnek grafiği Şekil 6.2'de verilmiştir.

T (K)	X _{Ae}
273	0,017
283	0,095
293	0,161
303	0,263
313	0,403
323	0,572
333	0,741
343	0,871
353	0,946
363	0,979
373	0,993
383	0,997



Şekil 6.2 Asetik asit/etanol molar oranı 1/4 olduğu durumda örnek denge dönüşümü

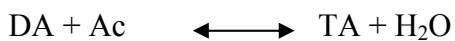
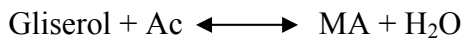
EK- 7 Hammett asidite deney tayini

Katalizörlerin Hammett asidite değerlerinin bulunması için öncelikle dicinnamol aceton ve benzoacetophenon indikatörleri hazırlanmıştır. Dicinnamol aceton indikatörü toz halinde bulunan 0,05 g dicinnamol aceton ile 56,8 ml benzen karışımından oluşmaktadır. Benzoacetophenon indikatörü ise, 0,05 g benzoacetophenon ile 56,8 ml benzen karışımından oluşmaktadır.

Deney tayini için toz haline getirilmiş katalizör hazırlanarak 0,1 g alınıp üzerine 3 ml benzen damlatılır. Daha sonra hazırlanan indikatörler, üzerine benzen damlatılmış katalizöre 1-2 ml damlatılarak katalizörün renk değişimine göre Hammett asidite değerleri bulunur. Dicinnamolaceton indikatörü sarı renktedir, katalizörün renk değişimi kırmızı olursa değer -3,0 olarak alınır. Benzoacetophenon indikatörü ise renksizdir ve katalizörün renk değişimi sarı olursa değer -5,6 olarak bulunur. Denenen katalizörlerde belirtilen renk değişimleri elde edildiği için Hammett asiditeleri $-5,6 > H_0 \geq -3,0$ aralığında bulunmuştur.

EK- 8 Gliserol dönüşüm değerinin hesaplanması

Gliserol asetik asit esterleşme reaksiyonu için GC cihazından alınan alan değerlerine göre gliserol dönüşüm hesaplamaları aşağıda verilmiştir.



α_{Gly} ; gliserolün kalibrasyon faktörü

α_{MA} ; monoasetinin kalibrasyon faktörü

α_{DA} ; diasetinin kalibrasyon faktörü

α_{TA} ; triasetinin kalibrasyon faktörü

A_{Gly} ; gliserole ait pikin alanı

A_{MA} ; monoasetine ait pikin alanı

A_{DA} ; diasetine ait pikin alanı

A_{TA} ; triasetine ait pikin alanı

$$x_{Af} = \frac{\alpha_{MA} A_{MA} + \alpha_{DA} A_{DA} + \alpha_{TA} A_{TA}}{\alpha_{GLY} A_{GLY} + \alpha_{MA} A_{MA} + \alpha_{DA} A_{DA} + \alpha_{TA} A_{TA}}$$

Yukarıda denklemde verildiği üzere gliserol dönüşümü GC'den alınan alan değerlerine göre hesaplanmaktadır.

Gliserol/Ac molar oranı 1/6, T:105°C reaksiyon sıcaklığı ve 0,5 g A-15 varlığında yapılan deney sonucunda GC' den alınan alan değerleri ve hesaplanan gliserol dönüşümlerine ait örnek tablo Çizelge 8.1'de verilmektedir.

EK- 8 (Devam) Gliserol dönüşüm değerinin hesaplanması

Çizelge 8.1 Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonu için örnek alan değerleri ve gliserol dönüşümleri
(G/Ac molar oranı: 1/6, T:105°C, 0,5 g A-15, 1000 rpm karıştırma hızı)

A _G	A _{AC}	A _{MA}	A _{DA}	A _{TA}	α _{MA}	α _{DA}	α _{TA}	X _a	t
3155	17140	0	862	415	0,21	0,21	0,19	0,08	65
3392	17421	0	886	415	0,21	0,21	0,19	0,08	85
2695	16818	0	715	320	0,21	0,21	0,19	0,08	105
2669	15077	237	719	315	0,21	0,21	0,19	0,10	125
2688	16014	434	830	319	0,21	0,21	0,19	0,12	145
2199	16528	598	928	283	0,21	0,21	0,19	0,16	165
2134	15413	734	1177	318	0,21	0,21	0,19	0,20	185
1005	15881	1579	1341	352	0,21	0,21	0,19	0,43	205
989	16140	2148	2209	519	0,21	0,21	0,19	0,54	225
547	12926	2006	2387	568	0,21	0,21	0,19	0,68	245
655	14924	2457	3167	776	0,21	0,21	0,19	0,70	265
364	13986	2135	2934	714	0,21	0,21	0,19	0,79	285
0	12965	2072	3295	870	0,21	0,21	0,19	1,00	305
0	13063	1927	3256	866	0,21	0,21	0,19	1,00	325
0	12985	2323	4326	1245	0,21	0,21	0,19	1,00	345
0	12453	1995	4144	1254	0,21	0,21	0,19	1,00	365

Reaksiyon sonucunda oluşan MA, DA ve TA esterlerine ait seçicilik değerleri de aşağıdaki denklemlerde verildiği şekilde hesaplanmaktadır.

$$S_{MA} = \frac{\alpha_{MA} A_{MA}}{\alpha_{MA} A_{MA} + \alpha_{DA} A_{DA} + \alpha_{TA} A_{TA}}$$

$$S_{DA} = \frac{\alpha_{DA} A_{DA}}{\alpha_{MA} A_{MA} + \alpha_{DA} A_{DA} + \alpha_{TA} A_{TA}}$$

$$S_{TA} = \frac{\alpha_{TA} A_{TA}}{\alpha_{MA} A_{MA} + \alpha_{DA} A_{DA} + \alpha_{TA} A_{TA}}$$

EK- 8 (Devam) Gliserol dönüşüm değerinin hesaplanması

Gliserol/Ac molar oranı 1/6, T:105°C reaksiyon sıcaklığı ve 0,5 g A-15 varlığında yapılan deneyler sonucunda oluşan MA, DA ve TA seçiciliklerinin zamanla değişimini gösteren değerlere ait örnek tablo Çizelge 8.2’de verilmektedir.

Çizelge 8.2. MA, DA ve TA seçiciliklerinin zamanla değişim değerleri
(T: 105°C, Ac/G molar oranı:6/1, 0,5 g A-15, 1000 rpm karıştırma hızı)

t	S _{MA/Glyc.}	S _{DA/Glyc.}	S _{TA/Glyc.}
25	0,36	0,50	0,13
45	0,42	0,47	0,11
65	0,46	0,45	0,09
85	0,46	0,45	0,09
105	0,54	0,39	0,06
125	0,53	0,41	0,06
145	0,50	0,43	0,07
165	0,47	0,46	0,07
185	0,44	0,48	0,08
205	0,42	0,50	0,09
225	0,35	0,54	0,11
245	0,30	0,57	0,13
265	0,29	0,57	0,14

EK- 9 Reaksiyonda hata payının (standart sapma) bulunması

Gliserol ve asetik asit reaksiyonlarında yapılan deneylerde hata oranını ölçmek için 0,5 g A IR-120 varlığında başlangıç reaktant molar oranı G/Ac: 1/6 olduğu durumda ve 85°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde alınan numuneler, reaksiyon bittikten sonra da 3 kere GC cihazına verilerek alan değerleri alınıp gliserol dönüşümleri hesaplanmış ve hata payları bulunmuştur. Bu çalışma sonunda aynı deney üzerinde yapılan hata oranları görülmüştür.

Zamana göre gliserol dönüşümleri ve dönüşümlerdeki hata payları Çizelge 9.1’de verilmektedir.

Çizelge 9.1 Reaksiyon sonunda oluşan gliserol dönüşümleri ve hata payları
(T_{reaksiyon}: 85°C, Ac/G molar oranı: 6/1, 0,5 g A IR-120, 1000 rpm karıştırma hızı)

t(min)	X _{Gliserin}	Hata _{Gliserin}
25	0,14	0,01
45	0,13	0,03
65	0,13	0,02
105	0,28	0,02
125	0,48	0,01
145	0,62	0,03
165	0,66	0,01
185	0,86	0,02
205	0,94	0,03
225	1,00	0,01
245	1,00	0,01

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜNDÜZ, Gamze
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 13.02.1984- Muğla
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (252) 513 5603
 Fax : -
 e-mail : gndzg@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Ankara Üniversitesi/ Kimya Müh.	2008
Lise	Muğla Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-2009	EMES Elektromekanik Ltd.Şti. (Ankara)	Proses Kontrol Mühendisi

Yabancı dil

İngilizce, Almanca, Macarca

Tebliğler

1. Gunduz, G., Oktar, N., Dogu, G., “Production of glycerol esters in autoclave batch reactor” 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, November 15-18, 2011, Barcelona, Spain. (Poster)

2. Gündüz, G., Ekinci, E., Oktar, N., “Esterification of acetic acid with ethanol via acidic ion-exchange resins” Third National Catalysis Conference (NCC3), April 24-28, 2010, Zonguldak, Türkiye. (Poster)
3. Gündüz, G., “Kemoenzimatik reaksiyon katalizörleri” Ankara Kimya Mühendisliği Bölümleri Birlikteliği (AKMBB), Haziran, 2008, Ankara, Türkiye. (Poster)