

**BİYODİZEL YAN ÜRÜNÜ GLİSEROLÜN DEĞERLİ  
KİMYASALLARA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ ÜZERİNE KİNETİK  
ÇALIŞMALAR**

**Ayşegül ÖZTÜRK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2013**

**ANKARA**

Ayşegül ÖZTÜRK tarafından hazırlanan BİYODİZEL YAN ÜRÜNÜ GLİSEROLÜN DEĞERLİ KİMYASALLARA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ ÜZERİNE KİNETİK ÇALIŞMALAR adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Nuray OKTAR .....

Tez Danışmanı, Kimya Müh. Anabilim Dalı

Prof. Dr. Gülşen DOĞU .....

Ortak Tez Danışmanı, Kimya Müh. Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Gülşen DOĞU .....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Pınar ÇALIK .....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, O.D.T.Ü.

Doç. Dr. Nuray OKTAR .....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Meltem DOĞAN .....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü.

Yrd. Doç. Dr. Dilek VARIŞLI .....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü.

Tez Savunma Tarihi: 27/09/2013

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

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU .....

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 bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ayşegül ÖZTÜRK

# BİYODİZEL YAN ÜRÜNÜ GLİSEROLÜN DEĞERLİ KİMYASALLARA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ ÜZERİNE KİNETİK ÇALIŞMALAR

(Yüksek Lisans Tezi)

Ayşegül ÖZTÜRK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2013

## ÖZET

Potansiyeli yüksek olan yenilenebilir enerji kaynaklarından dizel yakıtının özelliklerine yakın özellik göstermesiyle biyodizel alternatif olarak öne çıkmaktadır. Biyodizel üretimi sırasında toplam ürün miktarının ağırlıkça yaklaşık %10'u kadar yan ürün gliserol oluşmaktadır. Oluşan gliserol doğrudan yakıt olarak kullanılabilir veya değerli ürünlerine dönüştürülebilmektedir. Çalışma kapsamında gliserolün değerlendirilmesi açısından gliserol eter ve esterleri üretilmiştir. Gliserol eterleri yakıtı ilave edildiğinde yakıtın oktan/setan sayılarını artırmakta, gliserol esterleri ise dizel yakıtında viskozite ve soğuk akış özelliklerini iyileştirici olarak kullanılmaktadırlar.

Çalışma kapsamında gliserolün (G) tersiyer bütil alkol (TBA) ile eterifikasyonu ve gliserolün asetik asit (Ac) ile esterifikasyonu asidik karakterli Dowex-HCR W2 katalizörü ve çalışma kapsamında hazırlanan %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında incelenmiştir. Bu reaksiyonlar sıvı fazda kesikli otoklav reaktörde "auto-genous" basınçta gerçekleştirilmiştir. Gliserol eterleşme reaksiyonu ile mono-, di- ve tri- eterler; gliserol esterleşme reaksiyonu ile mono-, di- ve triasetin üretilmiştir. Farklı reaktan molar oranlarının ve farklı reaksiyon sıcaklıklarının gliserol dönüşümleri ve ürün seçicilikleri üzerine etkisi

incelenmiştir. Ayrıca ticari Dowex HCR W2 ve sentezlenen %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörlerinin aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

Çalışmada gliserol eterleşme reaksiyonu farklı reaktan molar oranlarında (3/1, 5/1 ve 8/1) 90°C sıcaklıkta 0,3 g ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında kesikli reaktörde sıvı fazda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda reaktan molar oranı (TBA/G) arttıkça gliserol dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Devam eden deneysel çalışmalarda gliserol eterleşme reaksiyonları 8/1 reaktan molar oranında farklı reaksiyon sıcaklıklarında (90-120°C) 0,3 g ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 1300 rpm karıştırma hızında kesikli reaktörde sıvı fazda gerçekleştirilmiştir. Ticari Dowex HCR W2 katalizörü ile 8/1 reaktan molar oranında 100°C sıcaklıkta %83 gliserol dönüşümü ve %23 dieter seçiciliği elde edilmiştir.

Çalışmada gliserol esterleşme reaksiyonu farklı reaktan (Ac/G) molar oranlarında (6/1, 9/1 ve 12/1) ve farklı sıcaklıklarda (90, 100 ve 110°C) 0,3 g ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 1300 rpm karıştırma hızında kesikli reaktörde sıvı fazda gerçekleştirilmiştir. Gliserol esterleşme reaksiyonlarında reaktan molar oranı arttıkça tam gliserol dönüşümünün daha kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleştiği ve tri-asetin seçiciliğinin zamanla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı arttıkça reaksiyon hızı artmıştır. Gliserol esterleşme reaksiyonunda 12/1 reaktan molar oranında 110°C reaksiyon sıcaklığında yaklaşık 80 dakikalık reaksiyon süresinde tam gliserol dönüşümüne ve %19 tri asetin seçiciliğine ulaşılmıştır. Ayrıca ticari Dowex HCR W2 katalizörünün farklı miktarlarda reaksiyona eklenmesiyle 12/1 reaktan molar oranında 110 °C'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 0,5 g katalizör kullanılan reaksiyonda di- ve tri-asetin için seçicilik %51 ve %39 olarak elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada gliserol eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında kullanılmak üzere literatürde örneği bulunmayan ağırlıkça %15 Pd metal içerikli yeni nesil destek malzemesi Aerosil200 kullanılarak emdirme yöntemiyle

asidik karakterli %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (Hammett asiditesi, DRIFTS, BET, XRD, TEM, SEM-EDX analizleri) gerçekleştirilmiştir. İndirgenmiş katalizör yüzey alanı 166 m<sup>2</sup>/g olarak elde edilmiştir. Piridin DRIFTS analizlerinde Bronsted asit bölgeleri olduğu tespit edilmiş ve asidik reaksiyonlar için uygun olduğu belirlenmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörün aktivitesi gliserolün eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında test edilmiştir. Gliserol eterleşme reaksiyonu farklı reaksiyon sıcaklıklarında (100, 150 ve 200 °C) 8/1 (TBA/G) reaktan molar oranında 0,3 g indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. En iyi gliserol dönüşümüne (%93) ve en iyi di-eter seçiciliğine (%68) 200°C sıcaklıkta 8/1 reaktan molar oranında ulaşılmıştır. Gliserol esterleşme reaksiyonu ise farklı reaksiyon sıcaklıklarında (150 ve 200°C) 12/1 (Ac/G) reaktan molar oranında 0,3 g Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. En yüksek tri-asetin seçiciliğine (%61) çalışma kapsamında sentezlenen asidik yapılu Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında 200°C'de ulaşılmıştır. Gliserol esterleşme reaksiyonunun 200 °C'de 12/1 reaktan molar oranında 0,3 g Pd/Aerosil200 katalizörü yanında 1/1 oranda (katalizör/zeolit5A) su tutucu ajan olarak zeolit 5A varlığında gerçekleştirilmiştir. Böylece denge reaksiyonunun ürünler yönüne kayması sağlanmış ve %60 triasetin seçiciliği elde edilmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonda zeolit etkisinin yeterince ortaya çıkamamasının, sentezlenen katalizörde kullanılan yeni nesil destek malzemesi Aerosil200 silika kaynağının kendi ağırlığının %120'si kadar nem tutabilme kapasitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Bilim Kodu** : 912.1.080  
**Anahtar Kelimeler** : Gliserol, biyodizel, değerli organikler  
**Sayfa Adedi** : 142  
**Tez Yöneticileri** : Doç. Dr. Nuray OKTAR  
Prof. Dr. Gülşen DOĞU

**KINETIC STUDIES ON PRODUCTION OF VALUABLE ORGANICS FROM  
GLYCEROL WHICH IS A BY-PRODUCT OF BIODESEL**

**(M.Sc. Thesis)**

**Ayşegül ÖZTÜRK**

**GAZİ UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**September 2013**

**ABSTRACT**

**Biodiesel is suggested as an alternative with a high potential of renewable energy sources that has closest characteristic properties of diesel fuel. When biodiesel is produced, by-product glycerol consists about 10% by weight of the total amount of product. Glycerol can be used directly as a fuel or can be converted to valuable products. In the scope of work, glycerol ethers and glycerol esters were produced for the evaluation of glycerol. Ethers of glycerol are added to fuel, the fuel octane/cetane number increases, esters of glycerol are used improving viscosity and the cold flow properties of diesel fuel.**

**In this work etherification of glycerol with tert-butyl alcohol and the esterification of glycerol with acetic acid were studied in the presence of acidic resin catalyst Dowex HCR W2 and %15 Pd/Aerosil200 which is synthesized in the scope of work. These reactions have been examined in the liquid phase in a batch reactor at auto-genous pressure. Glycerol ethers and esters formed as a result of etherification and esterification. Mono- ethers, di-ethers and tri-ethers were obtained in the glycerol etherification reaction; monoacetin, diacetin and triacetin were obtained in the glycerol esterification reaction. The effect of different reactant molar ratios and different reaction temperatures on glycerol conversion and product selectivity were investigated. Additionally, activities of**

commercial Dowex HCR W2 and activities of %15 Pd/Aerosil200 catalysts were compared.

In this study, etherification of glycerol reaction was carried out at different reactant molar ratios (3/1, 5/1 ve 8/1), 1300 rpm stirring rate, at 90°C in the presence of 0.3 g of commercial Dowex HCR W2 catalyst in the liquid phase batch reactor. It was observed that glycerol conversion increased with increasing reactant molar ratio (TBA/G). Then, reactions of etherification of glycerol were realized at 8/1 reactant molar ratio, at different reaction temperatures (90-120°C), with 1300 rpm stirring rate in the presence of 0.3 g of commercial Dowex HCR W2 catalyst in the liquid phase batch reactor. Conversion of glycerol and selectivity of di-ether were obtained as %83 and %23 respectively in the presence of commercial Dowex HCR W2 catalyst, at 8/1 reactant molar ratio and at 100°C reaction temperature.

In this study, esterification of glycerol reaction was realized at different reactant (Ac/G) molar ratios (6/1, 9/1 ve 12/1) and at different reaction temperatures (90, 100 ve 110°C), with 1300 rpm stirring rate in the presence of 0.3 g of commercial Dowex HCR W2 catalyst in the liquid phase batch reactor. It was observed that full conversion of glycerol was realized at shorter reaction times and selectivity of triacetin increased with increasing reactant molar ratio (TBA/G). Besides, rate of reaction increased with increasing reaction temperature. In the reactions of esterification of glycerol, full conversion of glycerol was reached at about 80 minutes reaction time and selectivity of triacetin was obtained as %19 at 12/1 reactant molar ratio, at 110°C reaction temperatures. Glycerol esterification was also carried out at 12/1 reactant molar ratio and at 110°C reaction temperatures utilizing different amounts of commercial Dowex HCR W2 catalyst. Selectivities of di- and tri-acetin were obtained as %51 and %39 respectively in the presence of 0.5 g of commercial Dowex HCR W2 catalyst.

In this study, the metal content of %15 Pd (by weight) was loaded by impregnation method on a new generation support material of Aerosil200 which was not tried in the literature for glycerol etherification and esterification reactions. Characterization studies for the determination of structural and physical properties of %15 Pd/Aerosil200 catalyst (Determination of Hammett acidity, DRIFTS, BET, XRD, TEM, SEM-EDS analysis) were also carried out. Acidity of the catalysts which has synthesized in this work was tested on glycerol etherification and esterification reactions. Surface area of the reduced catalyst was obtained as 166m<sup>2</sup>/g. Brønsted acid sites have been identified in pyridine DRIFTS analysis and it was observed that the synthesized catalyst was suitable for acidic reactions. Etherification of glycerol reaction was realized at different reaction temperatures (100, 150 ve 200°C), 8/1 (TBA/G) reactant molar ratio in the presence of 0.3 g of. The best conversion of glycerol (%93) and the highest selectivity of di-ether (%68) were achieved on reduced %15 Pd/Aerosil200 catalyst when the molar ratio of reactants was 12/1 at 200°C reaction temperature. Esterification of glycerol reaction was realized at different reaction temperatures (150 ve 200°C), 12/1 (Ac/G) reactant molar ratio in the presence of 0.3 g of reduced %15 Pd/Aerosil200 catalyst. The highest selectivity of triacetin (%61) was reached at 200°C reaction temperature in the presence of reduced %15 Pd/Aerosil200 catalyst which synthesized in the scope of work. Esterification of glycerol reaction was realized at 200°C reaction temperature, 12/1 (Ac/G) reactant molar ratio in the presence of 0.3 g of reduced %15 Pd/Aerosil200 catalyst and the water-retaining agent of Zeolit 5A with 1/1 molar ratio of catalyst/Zeolit5A. Thus, the equilibrium reaction was provided to shift toward products and selectivity of triacetin was obtained as %60. The effect of zeolite was not appreciable because the support material (Aerosil200) has also moisture-capture capacity (120% of its own weight).

Science Code : 912.1.080  
Keywords : Glycerol, biodiesel, valuable organics  
Page Number : 142  
Supervisors : Assoc. Dr. Nuray OKTAR-  
Prof. Dr. Gülşen DOĞU

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni engin bilgi ve tecrübeleriyle aydınlatan, her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen, bana her zaman vakit ayıran ve benim birçok konuda gelişmeme yardımcı olan çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU'ya ve Sayın Doç. Dr. Nuray OKTAR'a,

Okul hayatım boyunca her anlamda desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU'na,

Deneysel çalışmalarım sırasında gerekli madde ve cihaz kullanımında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Meltem DOĞAN'a, Sayın Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye ve Sayın Doç. Dr. N. Alper TAPAN'a,

Hayatım boyunca bana her zaman sabır gösteren, bugünlere gelmem için ellerinden gelenin en iyisini yapmaya çalışan, beni istediğim her şeyi başarabileceğime inandıran ve zorlukları aşmamda her zaman yardımcı olan, benden maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevdiğim annem Bahriye ÖZTÜRK'e ve babam Mehmet ÖZTÜRK'e,

Lisans eğitimim sırasında ben mühendis olmaya çalışırken, kendi halinde adım adım yürümeye ve büyümeye çalışan, her zaman neşe kaynağım olan, cantanem, miniğim İrem ÖZTÜRK'e ve benim şımarıklığımdan usanmayan, beni koruyup kollayan, doğrularıyla ve yanlışlarıyla beni yargılamadan hep destek olan biricik ablam Züleyha ÖZTÜRK'e,

Hayatın bana kazandırdıklarından ve şükrettiğim dostluklardan bir tanesi olan ve baktığım yerde görmeyi isteyeceğim yegâne kişi olan çok sevgili Cihan CAN'a,

Hayatıma Gazi Üniversitesi ile giren çok sevdiğim, birlikte ağlayıp güldüğüm, doğrusuyla yanlışıyla her zaman yanımda olan pek sevgili güzel meslektaşım, dostum Gülşah ARSLAN'a ve çok değerli ailesine,

Zor zamanlarım dediğim her durumda bana huzurlu hissettiren, yeri geldiğinde çalışma ortamımda bana eşlik eden ve her zaman yanımda olmalarını istediğim çok değerli dostlarım Burcu D. GÜNGÖR'e ve Serap TEK'e,

İlköğretimle başlayan, çok uzun yıllar devam edeceğine inandığım sevgisi ve saygısıyla her zaman yanımda olmaya çalışan, karşıma çıkan fırsatları değerlendirmemde de çok fazla varlığını hissettiren sevgili Mert İ. ÜNSAL'a ve çok değerli annesi Belma ÜNSAL'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca sabırla beni dinleyen, telkin eden ve yardımcı olmaya çalışan sevgili Efe Erbil KIRKOĞLU'na, samimiyeti ve gülyüzüyle daimi dostlarımdan olan sevgili Seval EROĞLU'na

Sabırlı ve gülyüzlü olmalarıyla bana her anlamda yardımcı ve destek olan çok değerli Nalan ÖZBAY'a ve Özge AKTAŞ'a, sevgili Gazi Üniversitesi Araştırma Görevlileri Birce PEKMEZCİ'ye, Emine EKİNCİ'ye, Hüseyin ARBAĞ'a, Dolunay KOYUNCU'ya, Mehmet TAŞDEMİR'e ve Saliha ÇETİNYOKUŞ'a

Deneysel çalışmalarımda gerekli madde ve cihaz temininde bana yardımcı olan çok değerli kimya mühendisliği hocalarım ve kinetik laboratuvarı çalışma arkadaşlarımdan Feride AKYAVAŞOĞLU'na, Burçin İKİZER'e ve Hande MUŞTU'ya,

Tez çalışmama devam edebilmemi ve gerektiğinde deneylerime vakit ayırmamı sağlayan Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü İş Güvenliği Daire Başkanı Sayın Ümit TARHAN'a ve bana moral vererek destek olan sevgili mesai arkadaşlarım Deniz COŞKUN'a, Esra AKBAŞ'a ve M. Çağrı ERDEM'e,

Sonsuz teşekkürler...

**İÇİNDEKİLER****Sayfa**

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER.....	xii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xvi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xviii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Biyodizel ve Genel Özellikleri.....	4
2.2. Biyodizel Üretim Yöntemleri.....	5
2.3. Gliserol ve Genel Özellikleri.....	6
2.4. Gliserol Üretim Yöntemleri.....	7
2.4.1 Yağların sabunlaştırılması ile gliserol üretimi.....	8
2.4.2 Propilen sentezi ile gliserol üretimi.....	9
2.4.3 Sürekli prosesle sabun üretiminden gliserol üretimi.....	9
2.4.4. Biyodizel üretimi ile gliserol üretimi.....	10
2.5. Gliserol Kullanım Alanları.....	10

2.6. Gliserolün Değerli Kimyasallara Dönüştürülmesi.....	11
2.7. Gliserolün Tersiyer Bütil Alkolle Eterifikasyonu ile Yakıt/Yakıt Katkı Maddesi Üretimi Çalışmaları.....	13
2.8. Gliserolün Asetik Asitle Esterifikasyonu ile Yakıt/Yakıt Katkı Maddesi Üretimi Çalışmaları.....	18
2.9. Eterleşme ve Esterleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler.....	21
2.10. Katalizör Karakterizasyon Yöntemlerinden Bazıları.....	23
2.10.1. Hammet asidite tayini .....	23
2.10.2. X-Işınımı kırınım desen analizi (XRD).....	24
2.10.3. Azot adsorbsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	25
2.10.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDS).....	26
2.10.5. Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM).....	27
2.10.6. Piridin DRIFTS analizi.....	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	28
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	28
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	30
3.2.1. Kesikli Reaktör.....	30
3.2.2. Gaz Kromatogramı (GC).....	31
3.3. Deneylein Yapılışı.....	33
3.3.1. Gliserolün tersiyer bütil alkolle eterifikasyonu .....	33
3.3.2. Gliserolün asetik asitle esterifikasyonu .....	34

**Sayfa**

3.3.3. Pd/Aerosil200 Katalizörünün Hazırlanması ve Karakterizasyonu...	37
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	42
4.1. Gliserolün TBA ile Eterifikasyon Çalışmaları.....	42
4.1.1. Farklı reaktan molar oranlarında gliserol eterlerinin üretimi.....	42
4.1.2. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol eterlerinin üretimi.....	47
4.1.3. Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserol eterlerinin üretimi.....	50
4.2. Gliserolün Asetik Asit ile Esterifikasyon Çalışmaları.....	56
4.2.1. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol esterlerinin üretimi.....	57
4.2.2. Farklı reaktan molar oranlarında gliserol esterlerinin üretimi.....	69
4.2.3. Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserol esterleri üretimi.....	73
4.2.4. Farklı katalizör miktarları ile gliserol esterleri üretimi.....	78
4.3. Pd/Aerosil200 Katalizörünün Karakterizasyon Sonuçları.....	80
4.3.1. X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) sonuçları.....	81
4.3.2. Taramalı Elektron spektroskopisi (SEM-EDX) sonuçları.....	82
4.3.3. Piridin DRIFTS analizi sonuçları.....	83
4.3.4. TEM analizi sonuçları.....	85
4.3.5. BET analiz sonuçları.....	87
4.3.6. Hammett asidite tayini sonuçları.....	90
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR.....	94

**Sayfa**

EKLER.....	101
Ek- 1. Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gaz Kromatograf Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması.....	102
Ek- 2. Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması .....	106
Ek- 3. Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gaz Kromatograf Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması.....	116
Ek- 4. Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması.....	119
Ek- 5. %15'lik Pd/Aerosil200 Katalizörüne Ait Örnek Konsantrasyon Hesaplanması.....	129
Ek- 6. Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz Kromatogram Alan Değerleri.....	130
Ek- 7. Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz Kromatogram Alan Değerleri.....	135
ÖZGEÇMİŞ .....	141

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge		Sayfa
Çizelge 2.1.	Gliserolün Özellikleri.....	7
Çizelge 2.2.	Asetik asitin farklı alkollerden elde edilen esterleri ve kullanım alanları.....	18
Çizelge 3.1.	Deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri...	28
Çizelge 3.2.	Dowex HCR W2 bazı fiziksel özellikleri.....	29
Çizelge 3.3.	Aerosil200 fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	30
Çizelge 3.4.	Gaz kromatografi cihazının esterifikasyon reaksiyonu için çalışma şartları.....	32
Çizelge 3.5.	Gaz kromatografi cihazının esterifikasyon reaksiyonu için çalışma şartları.....	32
Çizelge 3.6.	Kesikli sistemde 8 saat reaksiyon süresince 1300 rpm karıştırma hızında yürütülen gliserol eterleşme reaksiyonları için belirlenen şartlar.....	34
Çizelge 3.7.	Kesikli sistemde 4 saat reaksiyon süresince 1300 rpm karıştırma hızında yürütülen gliserol esterleşme reaksiyonları için belirlenen şartlar.....	36
Çizelge 3.8.	Çalışmada kullanılan bazı indikatörlerin özellikleri.....	41
Çizelge 4.1.	Farklı reaktan molar oranları için hesaplanan kalibrasyon faktörleri.....	43
Çizelge 4.2.	Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tersiyer bütül alkolle eterleşme reaksiyonunda farklı reaktan molar oranlarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri ( $T_{\text{Reaksiyon}} = 90^{\circ}\text{C}$ , $W_{\text{kat}} = 0,3\text{g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm).....	46
Çizelge 4.3.	Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tersiyer bütül alkolle eterleşme reaksiyonunda farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri ( $\text{TBA/G} = 8/1$ , $W_{\text{kat}} = 0,3\text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm).....	47

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>	
Çizelge 4.4.	Gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyon gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (TBA/G= 8/1, T <sub>reaksiyon</sub> = 100°C W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	52
Çizelge 4.5.	İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile 8/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklarda gliserol eterleşme reaksiyonu gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri.....	53
Çizelge 4.6.	İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sürelerinde gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (TBA/G= 8/1, T <sub>reaksiyon</sub> = 150°C, W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	55
Çizelge 4.7.	Farklı reaktan molar oranlarında reaktan ve ürünlerin kalibrasyon faktörleri.....	58
Çizelge 4.8.	Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Ac/G = 6/1, W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	59
Çizelge 4.9.	Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Ac/G = 9/1, W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	64
Çizelge 4.10.	Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Ac/G = 12/1, W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	67

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin İyileştirilmesi.....	6
Şekil 2.2. Gliserolün farklı kullanım alanları.....	10
Şekil 2.3. Gliserolün farklı proseslerde kullanımı sonucu oluşan ürünler.....	12
Şekil 2.4. Gliserolün tersiyer bütül alkol ile eterifikasyonu.....	13
Şekil 2.5. Gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu.....	15
Şekil 3.1. Gliserol tert-bütül alkol eterifikasyonunda elde edilen örnek kromatogram.....	34
Şekil 3.2. Gliserol asetik asit eterifikasyonunda elde edilen örnek kromatogram...	36
Şekil 3.3. Kütlece %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü sentez basamakları.....	39
Şekil 4.1. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert- bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 90^{\circ}\text{C}$ , $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm).....	36
Şekil 4.2. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert- bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının monoeter seçiciliğine etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 90^{\circ}\text{C}$ , $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm).....	45
Şekil 4.3. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert- bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının dieter seçiciliğine etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 90^{\circ}\text{C}$ , $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm).....	45
Şekil 4.4. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert- bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi ( $T_{\text{BA/G}} = 8/1$ , $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm).....	48
Şekil 4.5. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının monoeter seçiciliğine etkisi ( $T_{\text{BA/G}} = 8/1$ , $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm).....	49
Şekil 4.6. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert- bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının dieter seçiciliğine etkisi ( $T_{\text{BA/G}} = 8/1$ , $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm).....	49

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.7. Gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G= 8/1, $T_{\text{reaksiyon}}= 100^{\circ}\text{C}$ , $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	51
Şekil 4.8. Gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün monoeter seçiciliğine etkisi (TBA/G= 8/1, $T_{\text{reaksiyon}}= 100^{\circ}\text{C}$ $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	51
Şekil 4.9. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G= 8/1, $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	54
Şekil 4.10. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının ürün seçiciliğine etkisi (TBA/G= 8/1, $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	54
Şekil 4.11. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi (Ac/G = 6/1, $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	59
Şekil 4.12. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının monoasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 6/1, $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	60
Şekil 4.13. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının diasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 6/1, $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	61
Şekil 4.14. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının triasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 6/1, $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	61
Şekil 4.15. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi (Ac/G = 9/1, $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	63
Şekil 4.16. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının monoasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 9/1, $W_{\text{kat}}= 0,3$ g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	64

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.17. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının diasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 9/1, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	65
Şekil 4.18. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının triasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 9/1, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	65
Şekil 4.19. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi (Ac/G = 12/1, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	66
Şekil 4.20. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının monoasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 12/1, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	67
Şekil 4.21. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının diasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 12/1, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	68
Şekil 4.22. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının triasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 12/1, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	69
Şekil 4.23. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan başlangıç molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ( $T_{reaksiyon}$ = 90°C, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	70
Şekil 4.24. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan başlangıç molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ( $T_{reaksiyon}$ = 90°C, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	70
Şekil 4.25. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan başlangıç molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ( $T_{reaksiyon}$ = 100°C, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	71
Şekil 4.26. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan başlangıç molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ( $T_{reaksiyon}$ = 100°C, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	72
Şekil 4.27. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan başlangıç molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ( $T_{reaksiyon}$ = 110°C, $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	72

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.28. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, başlangıç reaktan molar oranının ürün seçiciliğine etkisi (T <sub>reaksiyon</sub> = 110°C, W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm).....	73
Şekil 4.29. İndirgenmiş Pd/Aerosil200 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, sıcaklık değişiminin gliserol dönüşümüne etkisi (Ac/G = 12/1 , W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	74
Şekil 4.30. İndirgenmiş Pd/Aerosil200 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının ürün seçiciliğine etkisi (Ac/G = 12/1,W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	75
Şekil 4.31. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 ve Zeolit 5A varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu gliserol dönüşümü (T <sub>reaksiyon</sub> = 200 °C, Ac/G = 12/1, W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	76
Şekil 4.32. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 ve Zeolit 5A varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu monoasetin seçiciliği (T <sub>reaksiyon</sub> = 200°C, Ac/G = 12/1,W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	77
Şekil 4.33. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 ve Zeolit 5A varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu diasetin seçiciliği (T <sub>reaksiyon</sub> = 200 °C , Ac/G = 12/1 , W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	77
Şekil 4.34. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 ve Zeolit 5A varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu triasetin seçiciliği (T <sub>reaksiyon</sub> = 200 °C, Ac/G = 12/1, W <sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm).....	78
Şekil 4.35. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, katalizör miktarının gliserol dönüşümüne etkisi (Ac/G = 12/1, T <sub>reaksiyon</sub> = 110°C, karıştırma hızı=1300 rpm).....	79
Şekil 4.36. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, katalizör miktarının ürün seçiciliğine etkisi (Ac/G = 12/1, T <sub>reaksiyon</sub> = 110°C, karıştırma hızı=1300 rpm).....	80
Şekil 4.37. Hazırlanan %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörüne ait XRD desenleri.....	81
Şekil 4.38. SEM-EDX analizi (30000 büyütme).....	83

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.39. %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün piridin DRIFTs analizi.....	84
Şekil 4.40. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün piridin DRIFTs analizi.....	85
Şekil 4.41. %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü azot adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	87
Şekil 4.42. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü azot adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	88
Şekil 4.43. %15'lik Pd/Aerosil200 gözenek boyut dağılımı.....	89
Şekil 4.44. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 gözenek boyut dağılımı.....	89

**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 3.1. Kesikli sistem otoklav reaktör.....	30
Resim 4.1. Pd/Aerosil200 SEM fotoğrafları (a) 1000 büyütme, (b) 5000 büyütme, (c) 10000 büyütme, (d) 30000 büyütme.....	82
Resim 4.2. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü TEM fotoğrafları.....	86

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$X_G$	Gliserol Dönüşümü
Pd	Palladyum
$PdCl_2$	Palladyum Klorür
$A_i$	i bileşenin gaz kromatograf pik alanı
m	Katalizör miktarı, g
MW	Molekül ağırlığı, g/mol
T	Reaksiyon sıcaklığı, °C
$X_i$	i bileşenin dönüşümü
$X_i$	i bileşenin mol kesri
$\alpha_i$	i bileşenin kalibrasyon faktörü
$S_i$	i bileşenin seçiciliği
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>A-15</b>	Amberlyst-15
<b>Ac</b>	Asetik asit
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
<b>BJH</b>	Barrett-Joyner-Halenda metodu
<b>DA</b>	Diasetin
<b>DTBG1</b>	Gliserolün di- eteri (1,3-di-tert-bütoksi-propan-2-ol)
<b>DTBG2</b>	Gliserolün di- eteri (2,3-di-tert-bütoksi-propan-1-ol)
<b>EDS</b>	Elektron dağılm X-ışını spektroskopisi
<b>FID</b>	Alev iyonlaşma dedektörü
<b>G</b>	Gliserol

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>GC</b>	Gaz kromatografi
<b>GTBE</b>	Gliserolün tert-bütül eteri
<b>HPA</b>	Heteropoli asitler
<b>IB</b>	i-bütülen
<b>MA</b>	Monoasetin
<b>MTBE</b>	Metil tersiyer bütül eter
<b>MTBG1</b>	Gliserolün mono- eteri (3-tert-bütoksi- propan-1,2-diol)
<b>MTBG2</b>	Gliserolün mono- eteri (2-tert-bütoksi- propan-1,3-diol)
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TA</b>	Triasetin
<b>TBA</b>	Tersiyer bütül alkol
<b>TEM</b>	Geçirmeli (transition) elektron mikroskobu
<b>TTBG</b>	Gliserolün tri- eteri (1,2,3-tri-tert- bütoksi-propan)
<b>XRD</b>	X-ışını kırınım desenleri
<b>W<sub>kat</sub></b>	Katalizör miktarı

## 1. GİRİŞ

Çağın gereği olarak hızla artış gösteren nüfus ve endüstriyel gelişmelerin hız kazanması enerji ihtiyacının giderek artmasına neden olmaktadır. Süregelen bu artış kullanılan fosil kaynaklı enerjilerin tükenmesine ve çevresel sorunlara neden olurken alternatif enerji kaynaklarına, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır. Ayrıca petrol rezervlerinin azalmasıyla birlikte de alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Gündeme bakıldığında yoğun araştırması yapılan alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyokütle öne çıkmaktadır. Bu anlamda potansiyeli yüksek olan yenilenebilir enerji kaynaklarından dizel yakıtının özelliklerine yakın özellik gösteren biyokütle kökenli biyodizel, temiz ve ucuz bir alternatif yakıttır.

Biyodizelin doğrudan veya motorin ile belirli oranlarda karıştırılarak kullanılması mümkündür. Dizeli yakıt olarak kullanan tüm araçlarda motor aksamında bir değişiklik yapılmaksızın kullanılabilen biyodizel, çeşitli bitkisel ve hayvansal yağların, düşük molekül ağırlıklı alkollerle bir katalizör varlığında transesterifikasyon reaksiyonu ile üretilir. Bu reaksiyonda metil esterlerinin yanı sıra yan ürün olarak gliserol oluşmaktadır. Oluşan gliserol toplam ürün miktarının ağırlıkça yaklaşık %10'una karşılık gelmektedir ve bu miktar oldukça önemlidir. Biyodizel üretimi arttıkça dünya pazarında gliserol fazlalığı oluşmuştur. Ancak bu durum, gliserolün farklı kullanım alanları oluşturulmasıyla biyodizel üretimi daha değerli hale getirilebilecektir.

Gliserol yüksek viskositeye ve hidrokarbonlarda düşük çözünürlüğe sahiptir. Doğrudan yakıt olarak kullanılabilir ancak yüksek sıcaklıklarda ayrışma ve polimerizasyon gibi reaksiyonlar verdiği için motor problemlerine yol açabilmektedir. Gliserol pek çok prosesin hammaddesi olarak kullanılabilirdiği gibi farklı sistemler ile değerli ürünlerine dönüştürülebilmektedir. Gliserol esterleşme ve eterleşme reaksiyonları ile gliserol eter ve esterleri üretilmektedir. Gliserol eterleri ve esterleri; boya, gıda, kozmetik ve otomotiv gibi birçok alanda üretimin hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Gliserol eterleri, gliserolün alkollerle veya alkenlerle

eterifikasyonu ile oluşmaktadır ve yakıt/çözücü olarak farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Ayrıca, gliserol eterleri yakıtta ilave edildiğinde yakıtın oktan/setan sayılarını artırmaktadır. Gliserol esterleri, gliserolün karboksilli asit varlığında esterifikasyonu ile oluşmaktadır. Gliserol esterleri çevre dostu çözücüler, kokular, plastikler, gıda, kozmetik, kimyasal madde endüstrisi ve dizel motorlar için yakıt olarak kullanılmaktadır.

Fermantasyon ile dieter üretimi, dehidrasyon ile akrolein üretimi gibi birçok gliserol değerlendirme yöntemi bulunmaktadır. Gliserolden elde edilen ürünler farklı birçok alanda kullanılabilir ve bu şekilde biyodizel ekonomik açıdan da değerlendirilmiş olmaktadır.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmanın amacı biyodizel yan ürünü gliserolün değerli kimyasallara dönüştürülerek yüksek kalitede yakıt/yakıt katkı maddesi üretmektir. Bu kapsamda, gliserolün tersiyer bütül alkol ile eterifikasyonu ve gliserolün asetik asitle esterifikasyonu asidik karakterli ticari Dowex HCR W2 katalizörü ve çalışma kapsamında emdirme yöntemiyle sentezlenen %15 Pd metali içeren yeni nesil Aerosil200 destekli katalizör varlığında gliserol eterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonları sıvı fazda kesikli otoklav reaktörde gerçekleştirilmiştir. Gliserolün tersiyer bütül alkol ile eterleşmesi sonucunda mono-eterler, di-eterler ve tri- eter üretilmiştir. Yapısındaki hidroksil grupları sayesinde monoeterlerin polar çözücülerdeki çözünürlüğü yüksektir. Di- ve tri-eterlerin ise hidrokarbonlar gibi polar olmayan ortamlarda çözünürlükleri yüksektir. Sahip oldukları bu özellik ile gliserol eterleri yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilirler. Ayrıca gliserol eterleri, yakıtların soğuk akış özelliklerini iyileştirebilme, dizel yakıtlarda partiküler madde miktarını ve zararlı egzoz emisyonlarının azalmasını sağlama gibi özelliklere sahiptirler. Oktan sayılarının yüksek olmasıyla oksijenli bileşiklere alternatif oluştururlar [11]. Gliserolün asetik asitle esterleşmesi sonucunda ise mono-asetin, di-asetin ve tri-asetin üretilmiştir. Çalışmada farklı reaktan molar oranlarının, farklı reaksiyon sıcaklıklarının ve katalizörün farklı miktarlarda kullanılmasının gliserol dönüşümleri ve ürün seçicilikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında gliserol eterifikasyon ve gliserol esterifikasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere literatürde herhangi bir örneği bulunmayan yeni nesil destek malzemesi olan Aerosil200 üzerine %15 Pd metal emdirilmesiyle asidik karakterli Pd/Aerosil200 katalizörü sentezlenmiştir. Hazırlanan asidik karakterli katalizörün karakterizasyon çalışmaları (yüzey asit grupları hakkında bilgi edinilebilmesi için DRIFTS analizleri, yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında bilgi edinilebilmesi için BET yüzey alanı analizi, X-ışını kırınım desenleri hakkında bilgi edinilebilmesi için XRD analizleri, gözenek boyut ve yapısının tayini için TEM analizleri, yüzey morfolojisinin belirlenebilmesi için SEM-EDX analizleri) gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörün aktivitesi gliserolün eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında test edilmiştir. Çalışma sonunda katı asidik karakterli polimerik bir katalizör olan Dowex-HCR W2 ve çalışma kapsamında sentezlenen Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında sıvı fazda yüksek kalitede yakıt/yakıt katkı maddeleri olan gliserol eterleri ve esterleri üretilmiştir. Böylece biyodizel yan ürünü gliserol değerlendirilmiş ve biyodizelin ekonomik kullanımı da çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Biyodizel ve Genel Özellikleri

Biyodizel kanola, pamuk ve soya gibi birçok yağlı tohum bitkisinden elde edilen yağlar ile atık kızartma yağlarının veya hayvansal yağların bir katalizör varlığında kısa zincirli bir alkolle reaksiyonu sonucu oluşmakta ve yakıt olarak kullanılmaktadır[1].

Bitkisel yağlar, herhangi bir işlem yapılmadan önce motorine alternatif olarak direk dizel motorlarda motorin yerine kullanıldığında ortaya çıkan bazı olumsuz etkileri vardır. Bunlar; yağların viskozitesinin çok düşük olması ve düşük sıcaklıklarda katılaşması gibi sıralanmaktadır.

Genellikle metil ve etil alkol kullanılarak sentezlenen bir yakıt olan biyodizel, metil veya etil esterleri halinde oluşan bir yakıttır. Petrol ve petrol benzeri/türevi yakıtlara göre üretimi ve yapısı açısından çevre dostudur. Biyodizelin genel özellik ve diğer yakıtlara göre avantajları şu şekildedir;

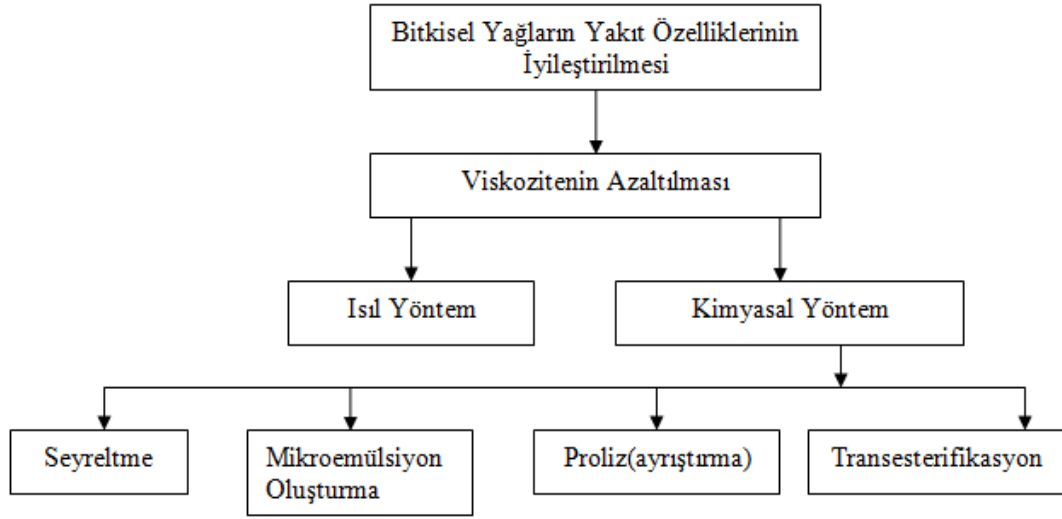
- ✓ Ana ham maddesi bitkisel ve hayvansal yağlardır. Kullanılan yağların yeni ve atık olmasının önemi yoktur.
- ✓ Motorin kullanılan her motorda hiçbir ayar ve değişiklik gerektirmeksizin kullanılabilir.
- ✓ Bir ülkenin dışa bağımlı olmadan üretebileceği bir yakıttır.
- ✓ Çevre dostu bir yakıttır.
- ✓ Petrolden üretilen motorin gibi çevreye zararlı değildir, motorin yerine kullanıldıkça zararı olmadığı için çevreye faydası olur.
- ✓ Biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabilir.
- ✓ Tarımsal sanayinin güçlenmesini sağlar ve kırsal alandan göçü azaltır.
- ✓ Motorin ile kolayca karıştığı için saf veya karışım olarak kullanılabilir.
- ✓ %30'lara varan düzeyde yakıt ekonomisi sağlar.
- ✓ Motorine göre daha yüksek performanslıdır.

- ✓ Benzen veya benzeri başka kanser üreten maddeler içermez.
- ✓ Tehlikeli maddeler sınıfından değildir, patlamaz, alev alması 110°C dir.
- ✓ Kara ve deniz taşımacılığında kullanılabilir.
- ✓ Ticari başarıyı yakalamış bir yeşil yakıttır.
- ✓ Yurdumuzda yetiştirilen yağlı bitkilerden ve kullanılmış sıvı nebati yağlardan üretildiği için hem döviz israfını önler hem de tarımımıza destek olarak gerçek ve devamlı istihdam yaratır.
- ✓ Kabiliyet ve ciddiyetinize bağlı olarak enerji sektörüne girmenizi ve sonsuz gelir elde etmenizi sağlar.
- ✓ % 8- 10 arası yakıttan tasarruf sağlar, %8- 10 arası motor çekişini artırır.
- ✓ Sıfıra yakın kükürt içerir (%0,001).
- ✓ Kalite kontrollü bir mamuldür, yurt ve Dünya standartlarına uygundur [1].

## 2.2. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Bitkisel yağlardan hidrokarbon kökenli dizel yakıtı yakın özelliklerde ve performansta yakıt elde etmek için şimdiye kadar birçok çalışma yapılmıştır. Trigliseridlerin dizel yakıtı olarak kullanımında karşılaşılan sorunlar çoğunlukla onların yüksek viskozite, az uçuculuk ve çoklu doymamışlık özellikleri ile ilişkilidir. Bu nedenle, bunların yakıt olarak kullanılabilmesi için öncelikle viskozitelerini düşürecek işlemlerin uygulanması gerekmektedir.

Yağların viskozitesi, ısı ve kimyasal yöntem uygulanarak azaltılabilmektedir. Bu yöntemlerin şematize edilmiş hali Şekil 2.1'de verilmiştir. Ancak ısı yönteminin hareketli bir araç motorunda uygulaması sırasında oluşabilecek sıkıntılar nedeniyle kimyasal yöntem daha çok tercih edilmektedir. Kimyasal yöntem kullanılan metodlar piroliz, mikroemülsiyon, dilüsyon ve transesterifikasyondur. Bunların içinde en çok transesterifikasyon tercih edilmektedir. Bu yöntemde biyodizel, gliserolün yağ ve/veya bitkisel yağdan ayrıldığı transesterleşme reaksiyonu ile elde edilir [2].



Şekil 2.1. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin İyileştirilmesi [2]

Transesterifikasyon, bir trigliserit molekülünün bir alkol ile katalizör eşliğinde reaksiyona girerek, gliserol ve yağ esterleri üretmesi sürecidir. Biyodizel olarak adlandırılan monoesterler, bitkisel veya hayvansal yağların transesterifikasyonu ile üretilmektedir. Stokiyometrik bir transesterifikasyon reaksiyonu sağlanması için alkol ve yağın mol oranı 3:1 olmalıdır. Transesterifikasyon işleminde kullanılan alkol ve katalizörün reaksiyonda kullanım miktarları, reaksiyon zamanına ve reaktan dönüşümüne etki etmektedir. Gerçekleşen reaksiyonda diğer önemli bir parametre ise reaksiyon sıcaklığıdır [2].

### 2.3. Gliserol ve Genel Özellikleri

Gliserol renksiz, kokusuz, viskoz ve toksik olmayan trihidrik bir alkoldür. Su ve alkol ile karışabildiği gibi asetonda çözünebilmektedir. Oda sıcaklığında erime noktasının (18°C) üzerinde bulunur. Kozmetikten patlayıcı madde yapımına kadar çok sayıda kullanım alanına sahiptir. Nemlendirme özelliği sayesinde özellikle kişisel bakım ürünlerinde ve aynı zamanda birçok farklı sektörde kullanımı oldukça yaygındır. Hacminin 4 katı kadar su absorbe edebilir.

1889 yılına kadar daha çok mum yapımında kullanılan gliserol, bu yılda sabun yapımı sırasında geri alımının keşfedilmesiyle beraber, sabun yapımının vazgeçilmez girdilerinden biri olmuştur. Gliserolün özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Gliserolün Özellikleri [3]

<b>Erime Noktası (°C)</b>	18
<b>Kaynama Noktası (°C)</b>	290
<b>Yoğunluk (g/ml)</b>	1,26
<b>Yüzey Gerilimi (dyn/cm)</b>	63,4
<b>Viskozite (cP)</b>	1499
<b>Oluşum Isısı (kJ/mol)</b>	667,8
<b>Termal İletkenlik (W/m K)</b>	0,28
<b>Alevlenme Noktası (°C)</b>	204

#### 2.4. Gliserol Üretim Yöntemleri

Gliserol sabunlaşma ve yağ hidrolizasyonu gibi reaksiyonlarda yan ürün olarak üretilebilmektedir. Ancak üretilen gliserol pazar ihtiyacını karşılamadığı için propilen kaynaklı üretim yoluna gidilmiştir [4,5]. Diğer taraftan petrokimyasal kökenli propilenin yenilenebilir bir kaynak olmaması nedeniyle gliserolün elde edilebileceği yeni üretim yöntemleriyle ilgili araştırmalar hız kazanmıştır.

Gliserol fermantasyon ile karbohidratlardan da üretilebildiği gibi son yıllarda giderek yaygınlaşan biyodizel üretiminde önemli bir yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır [6]. Bu üretim sırasında gliserolün toplam ürünün ağırlıkça % 10’u oranında oluşmasıyla birlikte, kullanımına yönelik çalışmalar artmıştır. Bu sayede 2001 ve 2010 yılları arasında gliserol pazarında giderek artan bir durum ortaya çıkmıştır [5,7,8].

#### **2.4.1. Yağların sabunlaştırılması ile gliserol üretimi**

Yağların kostiklerle sabunlaştırılmasından elde edilen lessiv çözeltisinden (gliserol+su) gliserol üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Ancak bu yöntem, gliserollü suyun kirliliğinden dolayı pahalı olmaktadır. Çözeltideki gliserol miktarı, yağın cinsine ve sabunlaşma metoduna bağlı olarak değişmektedir ve %10-12 kadardır. Sürekli metodlarla daha düşük gliserol elde edilmektedir. Sabunlaşma metoduna göre çözelti kalevi veya asitlidir.

Gliserollü çözeltinin asitli olması durumunda, çözeltiye kireç sütü ve alüminyum sülfat veya baryum hidroksit ile muamele edilmektedir. Çözeltinin kalevi olması durumunda alüminyum hidroksit yabancı maddeleri beraberinde sürüklemekte ve filtre presten süzülmemektedir.

Gliserollü su, çinko tozu içermekteyse veya kalevi ise, yağların kostiklerle sabunlaştırılmasında olduğu gibi sulu çözelti önce  $H_2SO_4$  ile turnusol kağıdı karşı asit reaksiyonu verinceye kadar nötrale edilmektedir. Sülfat asiti fazlası  $Ba(OH)_2$  ile,  $Ba(OH)_2$  fazlası da  $(NH_4)_2SO_4$  ve soda veya  $CO_2$  ile çöktürülmektedir. Böylelikle temizlenmiş olan gliserollü su hemen işlenmelidir, aksi takdirde mikroorganizmalar faaliyete geçerek gliserollü suyun bozunmasına sebep olmaktadır [9].

#### **2.4.2. Propilen sentezi ile gliserol üretimi**

Propilen sentezi ile gliserol üretimi metodu, en ekonomik metot olduğundan günümüzde halen kullanılmaktadır. Metanol sentezinde yan ürün olarak elde edilen propanolden propilene ve yüksek baskı klorlaması ile alilklorürden gliserol sentezine geçilmektedir. Bunun yanı sıra, Kraming gazlarından elde edilen propilenden, alilklorür üretilip, gliserol sentezine geçmek mümkündür [3,9].

### 2.4.3. Sürekli prosesle sabun üretiminden gliserol üretimi

Sürekli prosesle sabun üretiminde, lessiv suyundan itibaren gliserol eldesinde 15-20 tonluk tanklara lessiv suyu depolanır. pH' ı 13-14 olan lessiv suyunun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmesiyle pH 2,5 3' e düşürülmektedir. Daha sonra Al<sub>2</sub>(SO)<sub>3</sub> ilave edilerek çöktürme sağlanmaktadır. Çöktürme sağlandıktan sonra, NaOH ilavesiyle pH 4,5-5' e çıkarılmakta ve kullanılan bu tanklarda işlem sona ermektedir. Bu tanklarda dinlendirilen çözelti, filtreye alınır ve filtreden çıktıktan sonra A31-A32 adı verilen kostikleme tanklarına alınır. Çözeltiyeye, kostikleme tanklarında tekrar NaOH ilavesi yapılarak pH'nın 8,5-9 olması sağlanır. Çözelti, kostikleme tanklarından ikinci bir filtreye alınarak yabancı maddelerden arandıktan sonra 631-832 adı verilen tanklara alınır. Çözeltiyeye ikinci filtreden geçişi sırasında, EDTA çözeltisi ilave edilir.

Gliserol çözeltisi % 10-20' liktir. % 10-20' lik gliserol çözeltisi, B31-B32 tanklarından alınarak evaporatöre gönderilir. Evaporatöre 760 mmHg' lik basınçta, vakum altında buhar gönderilerek buharlaştırma sağlanır. Evaporatörde, tuz çözeltisi toplama tankı bulunmaktadır. Çözeltinin yoğunlaşmasıyla ayrılan tuzlar, buharlaştırıcının alt kısmında toplanarak ayrı bir kaba alınır.

Gliserol çözeltisi %80' lik olarak evaporatörden çıkar. %80' lik gliserol çözeltisi, A1-A2 tanklarına alınır ve tekrar NaOH verilerek, gliserol çözeltisinin kalevi ayarı yapılır. Gliserol çözeltisi, bu halde distilasyona hazırdır. İkinci bir vakum sistemi altında distilasyon yapılması verimi arttırır. Distilasyon işleminde, 160-170 °C ye kadar ısıtma yapılır. Gliserolün kaynama noktası 290 °C iken, vakum altında yapılan su buharı distilasyonu sonucunda bu sıcaklık 160 °C ye düşer. Buradan farklı kalitede iki gliserol elde edilmektedir. Elde edilen birinci gliserol %99' luk farma gliserol, ikinci gliserol %95-98' lik teknik gliseroldür. Her iki gliserolde aktif kömürle 80 °C de ağartılır ve bir ağartma filtresinden geçirildikten sonra fiçılanır [9].

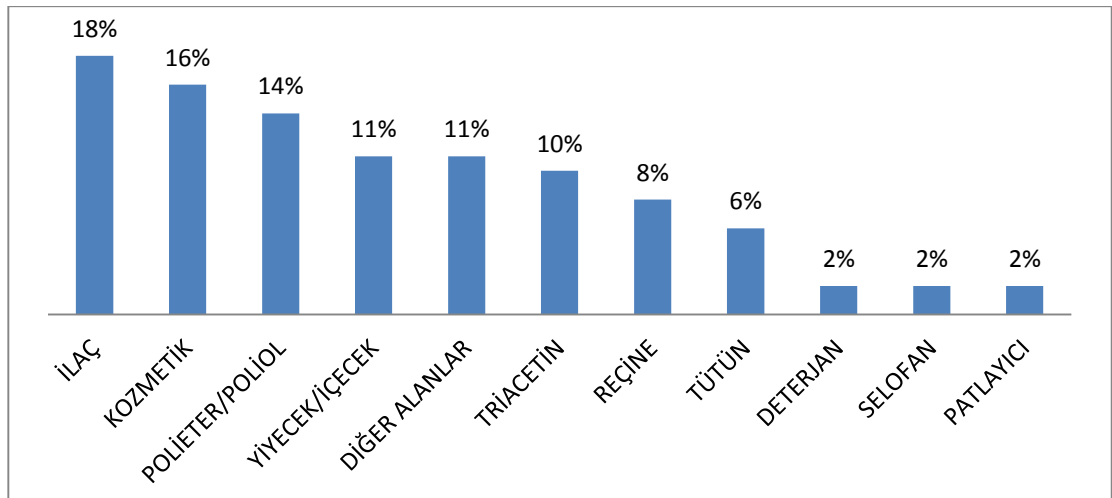
#### 2.4.4. Biyodizel üretimi ile gliserol üretimi

Bitkisel ve hayvansal yağların transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretiminde yan ürün olarak önemli miktarda gliserol oluşmaktadır. Oluşan gliserol toplam ürünün ağırlıkça %10'u kadarına eşit olduğundan son yıllarda pazar oranında önemli artışlar gözlenmiştir.

Günümüz teknolojisinde biyodizele artan ilgi ve fosil kaynaklı yakıtların kullanımının azalmasına doğru gidilmesi biyodizel üretimini öne çıkarmaktadır. Giderek artan gliserolün değerlendirilmesiyle biyodizel üretimi de ekonomik hale gelmektedir [10].

#### 2.5. Gliserol Kullanım Alanları

Gliserolün bugün bilinen yaklaşık 1500 kullanımı bulunmakta ve kozmetikten patlayıcıya kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Gıda ve içeceklerde nem tutucu, çözücü ve tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Gıdaların korunmasına yardımcı olduğu gibi dondurmada yapıyı düzeltmektedir. Ayrıca düşük yağlı gıdalarda dolgunlaştırıcı, likörlerde kalınlaştırıcı olarak kullanılır. Gliserolün farklı kullanım alanları Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Gliserolün farklı kullanım alanları [7]

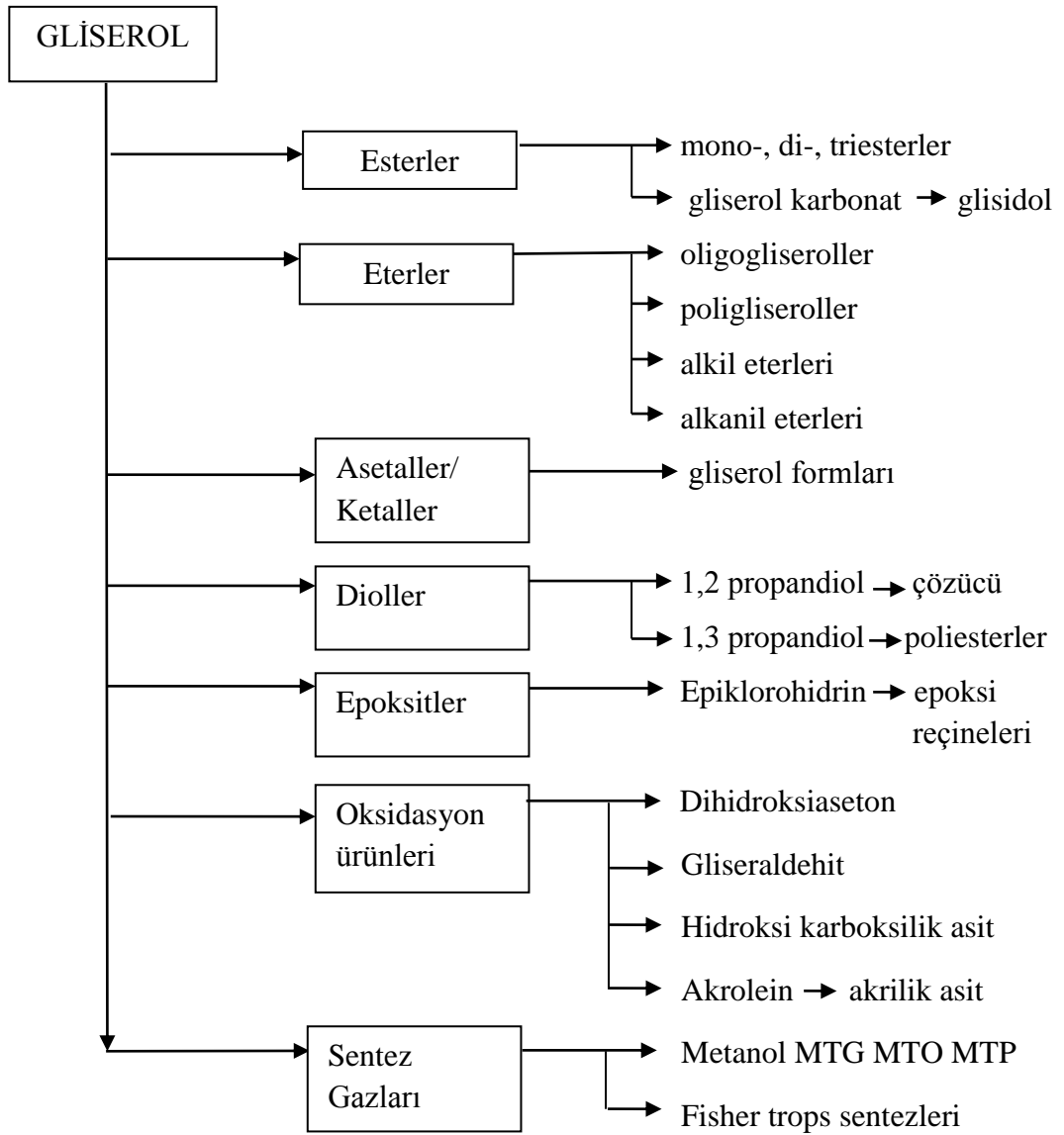
Biyodizelin yan ürünü olarak açığa çıkan gliserol, biyodizel üretiminin giderek artmasıyla piyasada değerlendirilmeyi bekleyen bir gliserol fazlalığına neden olmaktadır. Yan ürün olarak açığa çıkan gliserolün değerli kimyasallara dönüştürülmesi üzerine akademik çalışmalar yapılmaktadır. Gliserol dönüşümünün biyokütleden üretilen biyodizel ve yanında yan ürün gliserol, gliserolden katalitik dönüşümler ile ilaç, kimyasal ve yakıt üretimi, kimyasallarda katalitik dönüşümler ile polimer üretimi söz konusudur.

## **2.6. Gliserolün Değerli Kimyasallara Dönüştürülmesi**

Gliserolün bilinen çok farklı kullanım alanlarının olmasının yanı sıra çoğu proseste hammadde olarak kullanılabilir. Son yıllarda giderek artan gliserol miktarının farklı yöntemlerle kullanılarak değerli kimyasalların oluşturulması üzerine çalışmalar halen devam etmektedir. Şekil 2.3’de gliserolün farklı proseslerde kullanımını sonucu oluşan ürünler verilmektedir [11].

Gliserol pek çok prosesin hammaddesi olarak kullanılabilirdiği gibi farklı sistemler ile değerli ürünlerine dönüştürülebilmektedir. Fermantasyon yöntemiyle dieter üretimi, dehidrasyon ile akrolein üretimi, hidrojenoliz ile propilen glikol üretimi ve seçici oksidasyon ile birçok değerli kimyasal elde etmek mümkündür. Akrolein; akrilik asit üretimi, farmasötikler ve fiber uygulamalar için önemli bir kimyasal maddedir [12].

Gliserolün indirgenmesi ile 1,3- propandiol ve 1,2- propandiol oluşmaktadır. 1,3- propandiolün terftalik asitle kopolimerizasyonu ile polyester üretilmektedir. Ayrıca polikarbon ve poliüretan üretiminde de kullanılmaktadır. 1,2- propandiol ise, boya çözücü, dondurucu ajan ve polimer üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır [11].



Şekil 2.3. Gliserolün farklı proseslerde kullanımı sonucu oluşan ürünler [11]

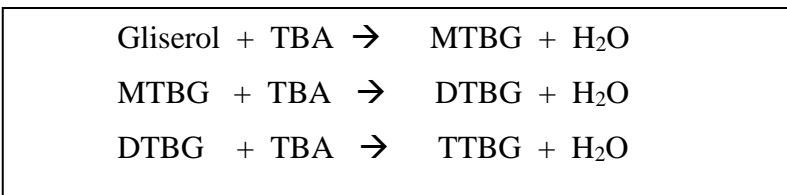
Gliserol yüksek viskositeye ve hidrokarbonlarda düşük çözünürlüğe sahiptir. Doğrudan yakıt olarak kullanılabilir ancak yüksek sıcaklıklarda ayrışma ve polimerizasyon gibi reaksiyonlar verdiği için motor problemlerine yol açabilmektedir. Gliserol reaktan olarak kullanılarak eterifikasyon ve esterifikasyon ile gliserol eter ve esterleri üretilmektedir. Gliserol eterleri ve esterleri; boya, gıda, kozmetik ve otomotiv gibi birçok alanda üretimin hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Gliserol eterleri, gliserolün alkollerle veya alkenlerle eterifikasyonu ile oluşmaktadır ve yakıt/çözücü olarak farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Ayrıca, gliserol eterleri yakıtı ilave edildiğinde yakıtın oktan/setan sayılarını

artırmaktadır. Oksijen katkılı dizel yakıtlar çevreyle uyum içindedirler ve verimliliği artırırlar [11]. Gliserol esterleri, gliserolün karboksilli asit varlığında esterifikasyonu ile oluşmaktadır. Gliserol esterleri çevre dostu çözücüler, kokular, plastikler, gıda, kozmetik, kimyasal madde endüstrisi ve dizel motorlar için yakıt olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gliserol esterleri dizel yakıtında viskozite ve soğuk akış özelliklerini iyileştirici ve benzinde vuruntu önleyici olarak kullanılmaktadırlar [11, 12].

## 2.7. Gliserolün Tersiyer Bütil Alkole Eterifikasyonu ile Yakıt/Yakıt Katkı Maddesi Üretimi Çalışmaları

Gliserol asidik karakterli katalizörler varlığında kısa zincirli alkollerle eterifikasyon reaksiyonuyla gliserol eterlerini oluşturmaktadır. Gliserol eterleri oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Gliserolün tersiyer bütil alkol ile oluşturduğu gliserol tersiyer bütil eterleri yakıt karışımlarında kullanılabilir yüksek potansiyele sahip oksijenli bileşiklerdir. Egzoz emisyonlarını ve partiküler madde miktarını azalttıkları gibi dizel yakıtta çözünebilirler. Ayrıca, benzinde oktan yükseltici ve biyodizel soğuk akış özelliklerini iyileştirici olarak da kullanım alanı bulabilmektedirler. Monoeterler dizel yakıtında daha az çözünürlüğe sahipken di- ve tri- eterlerin karışımlarının dizel yakıtındaki çözünürlükleri sonsuzdur [13, 14].

Gliserolün tert-bütil alkole asidik katalizör eşliğinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda 2 adet mono- eter, 2 adet di- eter ve 1 adet tri- eter olmak üzere 5 adet eter oluşmaktadır. Gliserolün tert-bütil alkole eterleşme reaksiyonları Şekil 2.4'te verildiği gibidir.



Şekil 2.4. Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyonu

Karinen ve Krause yaptıkları çalışmada gliserolün yeni kullanımları üzerine çalışmışlardır. Gliserolün izobüten ile eterleşme reaksiyonu sıvı fazda asidik iyon değiştirici reçine katalizör Amberlit 35 ile incelenmiştir. Sistemde farklı reaksiyon şartları üzerinde çalışılmış ve optimum seçicilik için 80°C’de reaktan molar oranı 1/3 (gliserol/i-büten) olarak belirlenmiştir. Reaksiyon şartları değiştirilerek ana ürün eterlerinin farklı seçiciliklerde oluşabileceği belirlenmiştir [15].

Tejero ve arkadaşları di-n-pentil eter kullanımını ve 1-pentanolden asidik iyon değiştirici reçine eşliğinde oksijenli katkı maddesi sentezini incelemişlerdir [16]. Yanma karakteristiği iyi olup yüksek setan sayısına sahip di-n-oktil eter de dizel yakıtı için farklı bir oksijenli bileşiktir [16,17].

Özbay ve arkadaşları gliserolün yakıt eterleri dönüşümü üzerine yaptıkları çalışmalarda farklı katı asit katalizörleri kullanmışlardır. Eterleşme reaksiyonu, tersiyer bütil alkol ile sıvı fazda ilk defa sürekli akışkan reaktörde gerçekleştirilmiştir. Literatürde yapılmış olan önceki çalışmalarda genellikle kesikli reaktör kullanılmıştır. Bu çalışma da öncelikle yüksek kalitede yakıt elde edilmesi üzerinde durulmuş ve asidik reçine katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırılmıştır. En yüksek aktiviteyi 110°C’de Amberlit-15 vermiş olup gliserol dönüşümü yaklaşık 0.5 çıkmıştır. A-15 makro gözenekli bir katalizör olması nedeniyle daha küçük gözenekli olanlardan daha yüksek aktiviteye sahiptir. Aktiflik, asidik makroretikular reçinelerde A-15>A-35>A-16 olarak belirlenmiştir. Di-eter seçiciliği yönünden de A-16 daha yüksektir. Yapılan çalışmada Nafion-SAC-13 yüksek sıcaklıkta aktifleşirken 400°C’de  $\gamma$ -alüminanın aktivitesinin çok düşük olduğu belirlenmiştir [18].

Klepacova ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sıvı fazda gliserolün isobüten veya tersiyer bütil alkol ile eterifikasyonunu çözücü olmadan incelemişlerdir. Bu çalışmada kuvvetli asidik iyon değiştirici reçineler ve geniş gözenekli zeolitlerle (H-Y ve H-Beta) çalışılmıştır. Amberlit tipi ticari makroretiküler jel tipi iyon değiştirici reçinelerin şişme durumu ve bunun reaksiyona olan etkisi üzerine çalışılmıştır. Çalışma sonunda kuru formda olan asidik makroretiküler reçinelerin eterleşme

reaksiyonunda gliserol dönüşümü ve seçicilikleri için aktivitelerinin yüksek olduğu belirlenmiştir [19].

Klepacova ve arkadaşları, Amberlit tipi kuvvetli asidik iyon değiştirici reçineler varlığında gliserolün sıvı fazda tersiyer bütül alkol ile eterifikasyonu üzerine çalışmışlardır. Çalışmada reaktan molar oranı, sıcaklık, oluşan su ve jelin şişmesi incelenmiş ve makroretiküler tip polimer katalizörlerin reaksiyona olan etkisi incelenmiştir. Gliserol dönüşümü ve eterlerin seçiciliği reaktan molar oranı ile değiştiği ve uygun sıcaklığın 75°C olduğu belirlenmiştir. Ayrıca makroretiküler katalizörlerin kuru formlarının daha etkin ve iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir [20].

Kijenski ve diğer araştırmacılar tarafından gliserolün eterifikasyonu için katalizör geliştirilmesi ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, silika destek üzerine Nafion NR 50 emdirme yöntemiyle Nafion/SiO<sub>2</sub> kompozit katalizörü sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen bu katalizör Amberlit-35, Amberlit-36 ve Nafion NR 50 katalizörleri ile karşılaştırılarak katalizörlerin asiditeleri Amberlit-36>Amberlit-35>Nafion NR 50>Nafion/SiO<sub>2</sub> şeklinde belirlenmiştir. Ancak, DTBG seçicilikleri Nafion/SiO<sub>2</sub>>Amberlit-36>Amberlit-35>Nafion NR 50 olarak sıralanmıştır. Gliserol dönüşümü Amberlit 35 katalizörü varlığında % 83 olurken dönüşümün sentezlenen Nafion/SiO<sub>2</sub> kompozit katalizörü üzerinde % 97 olduğu belirlenmiştir [21].

Silva ve arkadaşlarının yürüttüğü bir çalışmada gliserolün farklı katı asidik katalizörler varlığında benzil alkol ile eterleşme reaksiyonu incelenmiştir. Çalışmada β-zeolit ve asidik iyon değiştirici reçine olan Amberlit-35 katalizörü varlığında monobenzilgliseroleter üretilmiştir. Ayrıca p-toluen-sülfonik asit ve K-10 montmorillonit katalizör olarak kullanıldığı durumda dibenzil eterin de oluştuğu belirlenmiştir. Reaksiyonda niobik asidin inaktif olduğu ve gözenekli yapıdaki zeolitlerin di ve tri benzil gliserol eter oluşumuna engel olduğu saptanmıştır [22].

Ziyang ve arkadaşlarının yürüttüğü farklı bir çalışmada doğrudan metanol ve tersiyer bütül alkolden eter sentezinde adsorpsiyon ve kinetik parametrelerin belirlenmesi üzerine çalışılmıştır. Çalışmada doğrudan tert-bütül alkolle (TBA) ile metanol

reaksiyonunda yüksek oktanlı, motor benzinine karışma ajanı olan metil tersiyer bütül eter (MTBE) asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 varlığında sabit yataklı reaktörde 318-328 K sıcaklıklarında üretilmiştir. Çalışma kapsamında homojen polimer faz olduğu varsayılarak kinetik matematiksel model geliştirilmiş, TBA ve MTBE'nin kinetik parametrelerinin sıcaklığa bağlı olduğu belirlenmiştir [53].

Lee ve arkadaşları tarafından gliserolün izobütenle eterleşme reaksiyonu iyon değiştirici reçineler varlığında incelenmiştir. Çalışmada iyon değiştirici reçinedeki asidik grupların yoğunluklarının ürün dağılımı üzerindeki etkileri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Heterojen katalizör olarak Amberlit-15, homojen katalizör olarak da P-toluensülfonik asit kullanılmıştır. Amberlit-15 ilk reaksiyon kompozisyonunda güçlü bir iç difüzyon sınırlaması sergilemiştir. Amberlit-15 varlığında reaksiyonda yüksek izobüten/gliserol oranında ve uzun temas süresinde izobüten oligomerize olmuştur. Asidik proton yoğunluğu azaltıldığında izobüten kayıplarının azaldığı gözlenmiştir [55].

Özbay ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada gliserolün TBA ile eterleşme reaksiyonu asidik karakterli Amberlit-15 katalizörü varlığında sıvı fazda, sürekli akışlı reaktörde incelenmiştir. Çalışma kapsamında bazı deneysel çalışmalar “auto-geneous” basınçta kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sürekli akışlı reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonda; besleme kompozisyonunun, reaksiyon sıcaklığının (70-110°C) ve reaksiyon basıncının (1-5 bar) ürün dağılımındaki etkisi incelenmiştir. Sürekli reaktör sisteminde basınç 5 bardan 1 bara düşürüldüğünde gliserol dönüşümün arttığı ve i-büten oluştuğu belirlenmiştir. 110°C ve 18 s.g.cm<sup>-3</sup> alıkonma süresi ile gliserol dönüşümünde % 66'ya ulaşılmıştır. Kesikli reaktör kullanılan reaksiyonlarda 400 dakikadan fazla devam eden reaksiyon sürelerinde gliserol dönüşümü %90 olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlarda denge limitasyon etkisinin olduğu belirtilmiştir. Sürekli reaktörde suyun adsorplanması amacıyla su tutucu ajan olarak Zeolit 4A ve 5A kullanılmıştır. Adsorpsiyon performansında Zeolit 4A daha iyi sonuç vermiştir [44].

Xiao ve arkadaşlarının di-tert-bütül gliserol eter (DTBG) ve tri-tert-bütül gliserol eter (TTBG) üretmek amacıyla yaptıkları çalışmada gliserolün izobüten ile eterleşme reaksiyonu asidik karakterli H-Y zeoliti varlığında incelenmiştir. H-Y zeolitinin aktivitesini artırmak amacıyla nitrik ve sitrik asit ile mamele edilmiştir. Mikro gözenekli yapı asit ile yıkandıktan sonra gözenekliliği, gözenek çapı ve hacminin arttığı gözlenmiştir. Sitrik asitle yıkanmış H-Y zeolit varlığında katalizör miktarı gliserolün kütlece %1 oranında iken 70 °C'de 7 saat reaksiyon süresinde gliserolün dönüşümü % 85, DTBG ve TTBG seçiciliklerinin toplamı % 58 elde edilmiştir. Bu katalizörün eter seçiciliğinin asidik reçine SAC-13 ile karşılaştırıldığında daha iyi olduğu belirlenmiştir. Sitrik asit yerine nitrik asit çözeltisi kullanıldığında aynı performansa ulaşılmıştır. Tekrar deneyleri yapıldığında katalizörün deaktive olduğu gözlenmiştir [56].

Zhao ve arkadaşlarının çalışmasında karbon bazlı katı asidik karakterli katalizör kısmen kömürleşmiş fıstık kabuğunun sülfolanması ile sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörün SEM, EDS, BET analizi, FTIR spektroskopisi, TPD ve TGA ile karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde katalizörün gözenekli amorf yapıda, yüksek asit kapasiteli ve termal olarak istikrarlı olduğu gözlenmiştir. Katalizörün aktivitesi gliserolün izobüten ile eterleşme reaksiyonunda test edilmiş ve reaksiyon sonuçları Amberlit-15 varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Sülfolanmış fıstık kabuğu ile sentezlenen katalizörün Amberlit-15'e göre daha iyi katalitik aktivite sağladığı belirtilmiştir. İzobüten/gliserol molar oranının 4/1, 343K sıcaklığında ve katalizör miktarının gliserolün kütlece %6'sı kadar olduğu reaksiyonda tam gliserol dönüşümü sağlanmış ve gliserol eterleri (mono- tert-bütül gliserol (MTBG), di-tert-bütül gliserol (DTBG) ve tri-tert-bütül gliserol (TTBG)) üretilmiştir. Bu reaksiyon şartları altında DTBG ve TTBG seçiciliklerin toplamı %92 olarak elde edilmiştir. Tekrar deneylerinde katalizörün tekrar kullanılabilir özellikte olduğu gözlenmiştir [57].

## 2.8. Gliserolün Asetik Asitle Esterifikasyonu ile Yakıt/Yakıt Katkı Maddesi Üretimi Çalışmaları

Esterleşme reaksiyonları, alkollerin karboksilli asitler ile asidik karakterli katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sonucu oluşan kısa zincirli organik asitlerin esterleri endüstride oldukça önemli bir yere sahiptir. Organik esterlerin kullanım alanı oldukça geniş olduğu gibi kimya endüstrisinde tatlandırıcı ve çözücü olarak, ilaç, gıda ve plastik sanayinde farklı kullanım alanına sahiptirler.

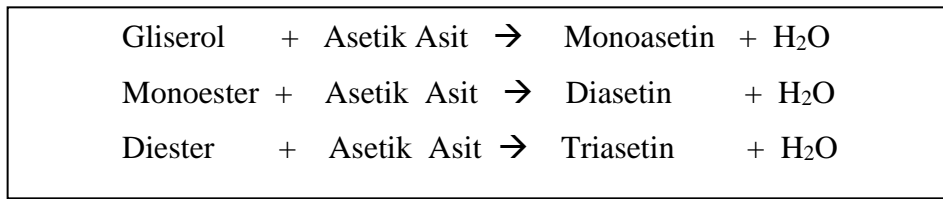
Esterleşme reaksiyonları yavaş yürüyen denge limitasyonu olan reaksiyonlardır. Endüstriyel olarak bu reaksiyonlar sıvı fazda kesikli sistemlerde incelenmektedir. Reaksiyon hızını artırmak amacıyla asidik karakterli katalizörlere gereksinim olmaktadır. Yapılan çalışmalarda farklı karboksilli asitler ve farklı alkol türevleri kullanılmaktadır. En çok kullanılan karboksilli asitler asetik asit, oleik asit, laurik asit; en çok kullanılan alkoller ise etanol, metanol, benzil alkol, gliserol gibi sıralanmaktadır. Asetik asitle farklı alkoller kullanılarak yapılan esterleşme reaksiyonları sonucu oluşan esterler ve kullanım alanları Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Asetik asitin farklı alkollerden elde edilen esterleri ve kullanım alanları

Esterin Üretiminde Kullanılan Alkol+Karboksilli Asit	Kullanım Alanları
Metilasetat (metanol + asetik asit)	Boya inceltici, çözücü ve ilaç sanayi
Etilasetat (etanol + asetik asit)	Boya inceltici, çözücü ve ilaç sanayi
İsobutilasetat (isobütanol + asetik asit)	Boya sanayi
Oktilasetat (oktanol+ asetik asit)	Tatlandırıcı olarak gıda sanayi
Tertamilasetat (tert-amil alkol+ asetik asit)	Parfümeri ve çözelti olarak
İsoamilasetat (isoamil alkol + asetik asit)	Aroma olarak gıda endüstrisi
Benzilasetat (benzil alkol + asetik asit)	Parfümeri ve çözelti olarak

Gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonunda oluşan ürünler monoasetin (monoasetilgliserid), diasetin (diasetilgliserid) ve triasetin (triasetilgliserid)' dir.

Triasetin yakıtın oktan sayısını artırdığı için yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilir. Mono ve diasetin polyeşter üretiminde hammadde olarak kullanılabilirler. Ayrıca monoasetin gıda ve ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadır. Gliserolün asetik asit ile esterifikasyon reaksiyonu tersinir seri reaksiyonlar olup Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu

Dufaure ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, oleik asit ve 2- etil hekzanolün esterleşme reaksiyonunu katalizörlü ve katalizörsüz olarak incelemiştir. Çalışmada para- toluen sulfonik asit (p-TSA) katalizörünün reaksiyondaki aktivitesi incelenerek reaksiyonlar küçük ölçekli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlenmiştir. Reaktanlar ve katalizör eklendikten sonra ksilen konularak ksilen içinde p-TSA katalizör olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlar 170°C sıcaklıkta meydana gelmekte ve reaksiyon karışımı homojen yapıdadır. % 2 p-TSA katalizörü varlığında 5 saat sonunda %100 ester dönüşümü gözlenmiştir [23].

Kumar ve arkadaşları, n-butanol ve laktik asit ile esterleşme reaksiyonunu reaktif distilasyon kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Kesikli reaktör kullanılan sistemde katalizör Amberlit-15 ön işlem yapılmadan kullanılmıştır. Kesikli ve sürekli reaktif distilasyon ile gerçekleştirilen deneylerde %92 laktik asit dönüşümüne yaklaşık 5 saatte ulaşılmıştır. Reaktif distilasyon yöntemiyle reaksiyonda ortaya çıkan su ayrılmış ve denge dönüşümüne ulaşılmıştır [24].

Yu ve arkadaşları asetik asit ve etanol ile esterleşme reaksiyonunu  $SO_4/ZrO_2$  katı süper asit katalizör varlığında incelemiştir. Hazırlanan bu katalizörlerde güçlü Lewis asiditesinin katalitik aktivite üzerinde etkisi olduğu belirlenmiştir. Katalizörün  $87^\circ C$ 'de 2:1 etanol/asetik asit reaktan molar oranında, yaklaşık 150 dakikada %86,6 dönüşüm olmasını sağladığı gözlenmiştir [26].

Melero ve arkadaşları asetik asit ve gliserolün esterleşme reaksiyonunu asidik mezogözenekli silika varlığında incelemiştir. Yapılan çalışmada esterleşme reaksiyonlarında genellikle kullanılan asidik karakterli katalizörler ile sülfonik asitle yapılandırılmış mezoyapılı katalizörler reaksiyondaki aktiviteleri açısından karşılaştırılmıştır. %90 gliserol dönüşümüne 4 saatte ulaşıldığı gözlenmiştir. sülfonik asit gruplarının reaksiyonda etkili olduğu ve katalitik reaksiyonlarda tekrar kullanılabilir olduğu belirlenmiştir [27].

Galan ve arkadaşları, gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunu karıştırmalı reaktörde gerçekleştirmiştir. Reaksiyon sırasında katalizör kullanılmayarak asetik asit miktarı yüksek tutulmuştur. Asetik asit miktarı fazla olduğunda reaksiyon veriminin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda çalışılarak yüksek sıcaklığın daha iyi triasetin seçiciliği verdiği belirlenmiştir [28].

Morales ve arkadaşları n- butanol ile oleik asit esterleşme reaksiyonunu kendi hazırlamış oldukları sülfolanmış polistirene modifiye edilmiş mezogözenekli organosilika ile gerçekleştirmiştir. Katalizörün aktivitesi için gerçekleştirilen reaksiyonların tamamı sıcaklık ve basınç kontrollü otoklav reaktörde gerçekleştirilmiştir.  $115^\circ C$  reaksiyon sıcaklığında, 1:1,2 asit/ alkol molar oranında ve kütlece % 2'lik katalizör miktarında esterleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaksiyon sıcaklıkları  $100$  ve  $135^\circ C$  ile molar oranları 1:1 ve 1:1,4 asit / alkol olarak değiştirilerek reaktan dönüşümü ve ürün seçicilikleri incelenmiştir. En iyi oleik asit dönüşümüne (% 92),  $135^\circ C$  ve 1:1,4 asit/ alkol molar oranında ulaşıldığı gözlenmiştir. Ayrıca SAC- 13 ve Amberlit- 15 katalizörleri referans alınarak  $115^\circ C$  ve 1:1,2 asit/ alkol molar oranında, kütlece % 2 katalizör varlığında gerçekleştirilen

reaksiyonlar sonucunda; çalışma kapsamında hazırlanan katalizörün ticari katalizörlere kıyasla daha iyi (% 82) oleik asit dönüşümü verdiği gözlenmiştir [58].

Liao ve arkadaşları gliserolün asetilasyon reaksiyonu üzerine yaptıkları çalışmada hem asetik asit hem de asetik anhidrit varlığında reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Triasetinin yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilmesi ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda bu maddenin seçiciliğini arttırmaya yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Asetik asit türevi olan asetik anhidrit kullanımıyla gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonu sonucunda %100 triasetin seçiciliğine ulaşılmaktadır. Çalışmada termodinamik hesaplamalar üzerinden asetilasyon reaksiyonu incelenmiş ve reaksiyonun ekzotermik reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Gliserolün asetilasyonu sonucunda triasetin seçiciliği artmaktadır ancak fazla miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Bu ısının asetilasyonun ilk basamağında büyük bir kısmının açığa çıktığı ve diğer basamaklarda sırayla azaldığı gözlenmiştir. Bu şekilde 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. Devam eden çalışmada ise; gliserol esterleşmesi ile diasetin üretilmiş ve onun asetilasyonu ile de triasetin oluşmuştur [59].

## **2.9. Eterleşme ve Esterleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler**

Eterleşme ve esterleşme reaksiyonları denge limitasyonuna sahip oldukları için yavaş gerçekleşmektedir ve katalizör varlığında daha aktif olan reaksiyonlardır. Reaksiyon hızının artırılması için homojen veya heterojen katalizörlere ihtiyaç vardır. Homojen katalizörler reaksiyonda aktif rol oynamasına rağmen reaksiyon sonucunda ortamdan zor ayrılmaları, ortamda çözünmeleri ve ortamda korozif etki yaratmaları sebebiyle çok fazla tercih edilmemektedir. Homojen katalizör olarak mineral asitlerden HCl, HI ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en çok kullanılan tipleridir [29].

Esterleşme ve eterleşme reaksiyonlarında heteropoli asitler de düşük yüzey alanları ve termal kararlılıkları nedeniyle destek maddeleri kullanılarak reaksiyonlarda daha

etkin kullanılabilir. Seçilen destek maddesi yüksek yüzey alanına sahip, mezogözenekli ve yüksek termal dayanıma sahip olmalıdır [30].

Gliserol eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında, asidik karakterli heterojen reçine katalizörler yaygın kullanım alanı bulmuştur. Reçinelerin şişme kabiliyetleri ve reaktanlarının seçici adsorpsiyon özelliği ile eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarını katalizleyerek dengeye ulaşmalarını sağlarlar. Polar ortamlarla kolay uyuşup ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılabilirler. En çok kullanılan iyon değiştirici reçinelerden bazıları Amberlit-15, Amberlit-16, Amberlit-18, Amberlit-35, Amberlit-36, Amberlit-IR 120, Lewatit K2631, Lewatit SPC 118, Bayer K2631 olarak sıralanabilir. Yüksek katalitik aktiviteye sahiptirler ve asit içerisinde çözünmezler [31, 32].

Y, X, BEA, ZSM-5 ve MCM-41 gibi zeolit çeşitleri de bu reaksiyonlarda alternatif katalizör çeşitlerini oluşturmaktadırlar. Zeolitler büyük oranda boşluk ve kanal içermektedir ve bunlar sayesinde ortamda bulunan suyu yüksek sıcaklıklarda yapısında bozulma olmadan yok edebilmektedirler. Yapıları içinde değiştirilebilir katyonlara sahiptirler ve adsorpsiyon, iyon değişimi gibi uygulamalarda etkin rol oynarlar [33].

Son yıllarda eterleşme ve esterleşme reaksiyonları için mezogözenekli silika destekli katalizörlerde oldukça önem kazanmıştır. Asidik iyon değiştirici reçinelerin yüksek sıcaklıklarda bozunması nedeniyle yüksek termal dayanıklılığa sahip heterojen asidik karakterli katalizörler sentezlenmektedir. Katalizör sentez yöntemi, sentezlenecek katalizörün istenen özelliklerine ve eklenen destek maddesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre belirlenmektedir.

Katı katalizörler bir ya da daha fazla bileşenden oluşabilmektedir. Katalizör aktivitesini; katalizörün yüzey alanı, boşluk kesri, içerdiği metal miktarı ve türü etkilemektedir. Tüm bu değişkenler katalizörün istenilen özelliğe sahip olmasında yeterli olmamaktadır. Katalizör aktivitesini etkileyen diğer önemli nokta ise katalizör sentez yöntemidir. Katalizör sentez yöntemleri; emdirme (impregnation),

çöktürme/birlikte çöktürme, sol-jel yöntemi, ıslak kuru karıştırma, termal bozunma ve benzeri sayılabilir.

Katalizör sentez yöntemleri içinde emdirme (impregnation) yöntemi en çok ve kolaylıkla kullanılabilen bir yöntemdir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler diğer yöntemlerle hazırlanmış katalizörlere göre yüzey alanlarının daha geniş olması ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır. Üretim şartlarına bağlı olarak aktif komponentin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Sonuç olarak katalizör üzerinde düzenli olmayan bir dağılım oluştururlar. Tez kapsamında yapılan çalışmada asidik karakterli Pd/Aerosil200 katalizörü yeni nesil silika destek malzemesi Aerosil200 üzerine PdCl<sub>2</sub> tuzundan emdirme yöntemiyle ağırlıkça %15 Pd metali içerecek şekilde sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan asidik karakterli Pd/Aerosil200 katalizörünün gliserol eterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarında aktivitesi test edilmiştir. Yapılan çalışmada yüksek sıcaklıklarda gliserol ester ve gliserol eterleri sentezlenmiştir.

## **2.10. Katalizör Karakterizasyon Yöntemlerinden Bazıları**

Hazırlanan katalizörlerin gerçek yapılarını bilmek ve güçlendiricilerinin yüzeyde nerelerde olduğunu bilmek önemlidir. Malzeme karakterizasyonundaki esas amaç reaksiyon koşullarında ya da dışında malzeme yüzeyini her ayrıntısıyla incelemektir. Karakterizasyon sırasında malzemenin moleküler boyutta reaksiyon koşulları altında ya da değilken aktif yüzeyiyle ilgili bilgi edinilebilir ve katı yüzeyi analizi için pek çok spektroskopik yöntem kullanılabilir.

### **2.10.1. Hammett asidite tayini**

Hammett asidite tayini sentezlenen malzemenin asiditesini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemle derişik çözeltilerin asitlik kuvvetleri belirlenebilmektedir. Asiditesi belirlenmek istenen malzeme ve indikatör etkileşimi incelenmesi üzerine dayanan yöntemde, indikatör ile renk değişimi gözlenmesiyle

asitlik derecesi ölçülmektedir. Asitlik derecesinin ölçülmesi için disinamalaseton(dicinnamalacetone), antrakinon(anthraquinone), benzelasetofenon (benzalacetophenone) gibi indikatörler kullanılmaktadır. Hammett asidite tayin yöntemine göre belirli miktar alınan örneğe saf benzen damlatılarak çözülmesi sağlanmakta ve yine benzen damlatılarak çözülen indikatörle muamele edilmektedir. Örneğe damlatılarak eklenen indikatörle renk değişimleri gözlenmekte ve renk değişiminin gözlenmediği indikatörde işlem sonlandırılarak asidite belirlenmektedir [60].

### 2.10.2. X-Işınımı kırınım desen analizi (XRD)

X-ışını dalga boyları angstrom boyutundadır, katının içine girmek için yeterli miktarda enerjetiktir ve içyapıyı ölçmek için uygun bir yöntemdir. XRD yığın faz yapısını belirlemek, yığın fazdaki dönüşüm kinetiğini incelemek ve parçacık boyutunu belirlemek için kullanılmaktadır. Tekniğin en önemli özelliği in-situ olarak uygulanabilmesidir. Bu metotta X-ışınlarının mineralin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanır. Kristal malzemeden 5-6 mg toz örnek alınarak bir cam üzerindeki yarığa yönlendirilerek yerleştirilir ve hazırlanan numunelerin üzerine monokromatik x-ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile  $\theta$  açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı ( $\theta$ ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında Bragg yasası eşitliğine uyan matematiksel bir bağıntı vardır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Bu eşitlikten (2.1) yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur.

Bir kristaldeki her d değeri  $2\theta$  açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı için, bir kristal örgü “d değeri serisi” ile karakterize edilir [34].

### 2.10.3. Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

Azot adsorpsiyonu deneyleri malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı (makro, mezo, mikro) hakkında bilgi vermektedir. Azot adsorpsiyonu ve desorpsiyon izotermi Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen metot ile malzeme yüzey alanının hesaplanmasında kullanılmaktadır [36].

Katı bir malzeme, kapalı bir alanda belirli bir basınç altında, gaz ya da buhar ile karşılaştırıldığında katı malzeme gazı adsorplamaya başlayacaktır ve katı malzemenin ağırlığı artarken gazında basıncı azalacaktır. Belirli bir süre sonra basınç P değerinde sabitlenerek katı malzemenin ağırlığının artışı devam etmeyecektir. Adsorplanan gazın miktarı, gaz kanunları ile basınçtaki azalmadan bulunmaktadır. Bu hesaplamalarda, uygulamada kullanılan kabın hacmi ve katının ağırlığının da bilinmesi gerekmektedir ya da doğrudan katı miktarındaki yükselmeden hesaplanabilmektedir. Bununla birlikte fiziksel adsorpsiyon sonucu oluşan bu izotermi en önemlileri, en uygun olarak beş sınıfta toplanmıştır. I. izoterm, çok küçük gözenek ya da mikrogözenekli katılarda görülmektedir. II. izoterm, fiziksel adsorpsiyonda görülen normal bir davranış olup oldukça genel bir örnektir. Sigmond ve S-izotermi olarak adlandırılmaktadır. Genellikle gözeneksiz ya da mikrogözenekli yapılardan daha büyük olan katılarda karşılaşırlar. III. izoterm adsorplama gücü düşük katılar bu eğilimi göstermektedir. IV. izoterm son zamanlarda geliştirilmiş olup farklı boyuttaki gözenekleri içeren katılarda görülmektedir. V. izoterm, tek tabaka adsorpsiyon genellikle zayıftır. Bu tip eğriler birçok çeşit gözenekli yapıda oldukça sık görülmektedir. Kapiler kondenzasyon eğrisi gözenek boyutu dağılımını tayin etmekte kullanılabilir.

Bir katının içindeki gözenekler boyut ve şekil olarak birbirinden farklıdır ve bu farklılık bir katı malzemedeki diğer katı malzemeye göre değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyon yöntemi çoğunlukla yüzey alanını ölçmek için kullanılmaktadır. Adsorplanan moleküller ya da atomlarla katı yüzeyi arasındaki etkileşime cinsine

bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon yöntemi arasındaki fark ortaya çıkmaktadır. Katının yüzey alanını ölçmek için fiziksel adsorpsiyon kullanılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonla katının toplam yüzey alanının ölçülmesi tek sıra adsorbent ile katının yüzeyinin kaplanması için gerekli olan gaz moleküllerinin sayısının belirlenmesidir. Eğer tek bir molekül tarafından kaplanan alan biliniyorsa, katının yüzey alanı volumetrik ya da gravimetrik olarak ölçülen adsorplanan gaz moleküllerinin sayısından hesaplanmaktadır. Gazın katı yüzeyinde adsorpsiyonu bir izoterm ile karakterize edilmektedir. İzoterm dengede katı yüzeyinde adsorplanan gaz moleküllerini sıcaklığa yada basınca bağlı olarak göstermektedir [35].

#### **2.10.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDS)**

Elektron mikroskopisi yüzey topografyasını, yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini, yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek için kullanılmaktadır. Belirli bileşenlerin (metal/destek katalizördeki metal parçacıkları) yerleşmeleri ve boyut dağılımı ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Endüstriyel katalizörler taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) ile incelenmektedir.

Elektron mikroskopisi çalışmalarında katının yüzey yapısı ölçüm için gerekli koşullar olan vakum, elektron bombardımanı ve ısıtma altında değişebilmektedir. Taramalı elektron mikroskopisinde yüzey, 5-20 nm odaklanmış elektron ışını ile nokta nokta taranmaktadır. Elektron ışını ve katı örnek arasındaki etkileşmeler uygun dedektör kullanılarak görüntü üretmek için kullanılmaktadır.

SEM incelemeleri için yüzeyin elektrik iletkenliği özelliğine sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle iletken olmayan katılar elektriksel iletken tabaka ile kaplanmaktadır. Emisyon çalışma moduna ek olarak, taramalı elektron mikroskopları farklı çalışma modlarında yürütülebilmektedir. Geçirme modundaki katı örnek yeterince ince (<100 nm) olmalıdır ve katıda elektron ışınlarının olduğu yerde değişik sinyaller ölçülmelidir [34].

### **2.10.5. Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM)**

Elektron mikroskopisi desteklenmiş partiküllerin şeklini ve boyutunu belirlemede oldukça doğru sonuçlar veren bir tekniktir. Aynı zamanda katının bileşimi ve partiküllerin iç yapısı ile ilgili de bilgi sağlamaktadır. Geçirmeli elektron mikroskopisinde (TEM) geçen ve saçılan elektronlar kullanılmaktadır. TEM’de yüksek enerjili ve yüksek şiddetli elektron ışını paralel rayler için yoğunlaştırıcıda geçmektedir. Geçen elektronlar örneğin kütesini iki boyutlu göstermektedir. Bu iki boyutlu gösterim daha sonra elektron optiklerinde büyütülmekte ve parlak alanlı imaj olarak adlandırılmaktadır. Kara alanlı imaj saçılan elektrob ışınlarından elde edilmektedir. Taramalı elektron mikroskobunun ışın yolu optikal mikroskobunununkine benzemektedir.

Yüksek enerji öncelikli elektronlar (100keV- 1MeV arasında uygulanan) ve katı örnek arasındaki güçlü etkileşmeden dolayı TEM incelemeleri için örnek kalınlığı 100-500 nm arasında olmalıdır. Bu aralık içindeki maksimum kalınlık katı örneğe ve elektron ışını enerjisine bağlıdır. TEM analizi katalizörlerde boyut dağılımı ve destek/metal katalizörlerde metal parçacıkların yerleşiminin belirlenmesinde kullanılmaktadır [34].

### **2.10.6. Piridin DRIFTS**

DRIFTS analizlerinde kızılötesi spektroskopi ile malzemelerin kimyasal ve fiziksel yapıları incelenmektedir. DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) analizi özellikle heterojen katalizörün yüzey kimyası katalizörün sıcaklık ve çevresi hücre içinde in-situ olarak kontrol edilebilmektedir. Numunelere piridin adsorplaması yapılmakta ve analizler oda sıcaklığında Perkin-Elmer Spectrum One cihazında gerçekleştirilmektedir. Analizlerde 0,07 g KBr ile 0,02 g katalizörün karıştırılmasıyla elde edilen örnekler kullanılmaktadır. Katalizörlerin asit bölgeleri  $400-4500 \text{ cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığının incelenmesi ile belirlenmektedir [35].

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Gliserol eterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan kimyasal maddeler; gliserol, asetik asit, tersiyer bütül alkol, ticari Dowex HCR W2 katalizörü ve hazırlanan Pd/Aerosil200 katalizörüdür.

Reaksiyonlarda kullanılan gliserol (hacimce  $\geq$  %99,5), asetik asit (hacimce  $\geq$  %99), tersiyer bütül alkol (hacimce  $\geq$  %99) saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir. Gliserol, asetik asit ve tersiyer bütül alkole ait fiziksel özellikler Çizelge 3.1’de verilmektedir [37].

Çizelge 3.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri [37]

Kimyasal	Kimyasal Formül	Kaynama Noktası, °C	Saflık, %	Yoğunluk, g/ml	Mol. Ağ. g/mol	Firma
Gliserol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	290	$\geq$ % 99.5	1,261	92,095	Merck
TBA	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	82,5	$\geq$ % 99	0,787	74,123	Merck
Asetik Asit	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	117,87	$\geq$ % 99	1,26	60,05	Merck

Asetik asit, keskin kokulu, korozif, yakıcı bir organik maddedir. Okyanus sularında, petrol sahasında ve yağmur suyunda bulunmaktadır.asetik asit üretim yerleri USA, Almanya, Britanya, Japonya, Fransa, Kanada ve Meksika’dır. Bu ülkeler için toplam üretim 4 milyon tona yakındır. Asetik asit ile daha çok vinil asetat ve asetik anhidrit üretimi yapılmaktadır. Vinil asetat boyalarda emülsiyon reçine, yapıştırıcı olarak ve tekstil endüstrisinde kullanılır. Asetik anhidrit ise selüloz asetat fiber yapımı ve selülozik plastik üretiminde kullanılır [38].

Kuvvetli asidik iyon değiştirici reçinelerden biri olan Dowex HCR W2, üç boyutlu çapraz bağlı polimerik bir yapıya sahiptir. Stiren monomerinin divinilbenzen ile çapraz bağlanması ile elde edilen ve polimerik yapının sülfolanması ile asidik özellik kazanan ticari bir katalizördür. Avantajları makro gözenekli kopolimer yapısındaki reğinenin polar ortamlarla uyuşabilirliği, seçiciliği, reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilmesi ve tekrar kullanılabilirliği olarak sıralanmaktadır. Çizelge 3.2’de ticari Dowex HCR W2 katalizörünün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [39].

Çizelge 3.2. Dowex HCR W2 bazı fiziksel özellikleri [39]

İskelet Yapısı	Stiren-Divinil benzen
Aktif Grupları	Sülfonik asit (-SO <sub>3</sub> H)
İyon Değiştirme Kapasitesi (meq/g)	4,8
Partikül apı (mm)	>1,2 (%2), <0,42 (%1)
Maksimum Dayanım Sıcaklığı	120 °C
Yoğunluğu (g/ml)	1,040

Çalışma kapsamında hazırlanan ağırlıkça %15’lik Pd/Aerosil200 katalizöründe yeni nesil destek maddesi olarak silika kaynağı Degussa firmasına ait Aerosil200, metal kaynağı olarak da Sigma-Aldrich firmasına ait PdCl<sub>2</sub> (%59) kullanılmıştır. Paladyum (II) klorid yoğunluğu 4 g/ml olan ve iletken sentezi için metal ihtiva eden polipirol omurga yapısına sahip kimyasal maddedir [40].

Aerosil200 amorf ince kristalin toz olan silikon dioksit; ilaç sanayinde tablet yapımında, endüstride yüksek dayanıklılığa sahip boyaların yapımında kullanılmaktadır. Kendi ağırlığının %120’si kadar nem çekme özelliğine sahiptir. Bu özelliği ile bazı toz karışımlar için nem tutucu ve topaklanmayı önleyici ajan olarak kullanılmaktadır. Farklı kombinasyon ve saflıktaki değerleri, filtre yardımcı maddesi olarak istenen sonuçlar vermektedir. Topaklanmayı önleme amaçlı olarak silikon dioksitin sodyum, kalsiyum ve magnezyum tuzları uygulama alanı bulmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri izelge 3.3’de verilmektedir [41].

Çizelge 3.3. Aerosil200 fiziksel ve kimyasal özellikleri [41]

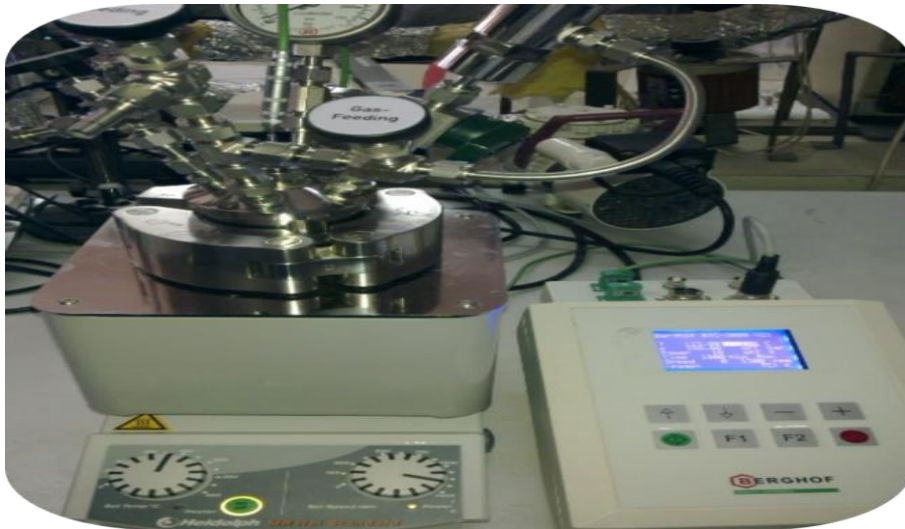
Kimyasal	Kimyasal Formül	Kaynama Noktası, °C	Yüzey alanı m <sup>2</sup> /g	pH	Yoğunluk g/ml	Mol. Ağ. g/mol	Firma
Aerosil200 (Silikon dioksit)	SiO <sub>2</sub>	2230	200	3,7-4,7	2,2	60,08	Degussa

### 3.2.Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Çalışmada gliserol eterleşme ve gliserol esterleşme reaksiyonları için kesikli reaktör kullanılmıştır. Reaktan ve ürünlerin analizi için gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.

#### 3.2.1. Kesikli reaktör

Eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında “auto-genous” basınçlı otoklav reaktör kullanılmıştır. Reaksiyonların gerçekleştirildiği reaktör Resim 3.1’de verilmektedir. Otoklav reaktör manyetik karıştırıcılı (0-1400 rpm karıştırma hızına sahip) ve sıcaklık kontrollüdür ( $\pm 1^\circ\text{C}$  hassasiyetli).



Resim 3.1. Kesikli sistem otoklav reaktör

Kesikli otoklav reaktörü gaz ve sıvı numune girişi olmak üzere iki giriş ve iki çıkışa sahiptir. Reaktöre bağlı bir basınç göstergesi vardır. Reaktörün ana hattına bağlı olan sıcaklık, karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin manual ayarlanabildiği bir paneli mevcuttur. Sistem 160 bar basınca ve 230°C sıcaklığa kadar çalışılmasına uygundur. Kesikli reaktör toplam 100 ml hacme sahiptir.

### 3.2.2. Gaz Kromatogramı (GC)

Eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında reaktan ve ürün analizleri için split/splitless enjeksiyon bloğuna sahip Agilent 6890N tipi gaz kromatografi cihazı, alev iyonlaşma dedektörü (FID) ve HP-Innowax kapiler kolon kullanılmıştır. FID dedektörü kromatograma giren maddelerin verdiği karbon atomlarının sayısı ile doğru orantılıdır ve kütle duyarlıdır. Bu dedektör He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi alevde iyonlaşmayan moleküller için uygun değildir. Dedektörün duyarlılığı molekülde bulunan karbon atomu sayısı arttıkça artar ve yapıdaki oksijen, azot, kükürt veya halojen atomu sayısı arttıkça azalır.

Uçucu karışımların ayrılması ve analizi için kolaylıkla uygulanabilen basit bir teknik gaz kromatografisidir. Gaz kromatografisi için az miktarda (0,5 µl) numune yeterlidir. Kullanılan cihaz; numune enjeksiyon sistemi, sıcaklığı ayarlanabilir bir fırın içine yerleştirilmiş bir kolon ve dedektörden oluşmaktadır. Kromatografide hareketli faz (gaz) ve duragan faz (katı veya sıvı) olmak üzere iki ayrı faz mevcuttur. Cihazda analizi yapılan maddelerin kolon boyunca taşınmasını sağlamak amacıyla helyum veya azot (inert) gazları kullanılmaktadır.

Numune analizi için örnek enjeksiyon bloğuna enjekte edilir, örnek buharlaşır ve taşıyıcı gaz tarafından kolona süpürülür. Örneğin içindeki komponentler, kolonun başındaki durağan faza adsorbe ettirilir ve taşıyıcı gaz tarafından yavaş yavaş desorbe ettirilir. İki faz arasındaki partiyon, kolon boyunca tekrar tekrar gerçekleşir. Elüe olan komponentler detektöre ulaşır ve elektiriksel sinyale dönüşür. Ölçümler, zamana karşı pik olarak kaydedilir.

Gliserol eterleşme ve esterleşme reaksiyonları için GC çalışma şartları birbirinden farklıdır. Bu durum, kullanılan reaktan maddeler ve elde edilen ürünlerin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5’de bu reaksiyonlara ait gaz kromatogramı çalışma şartları verilmektedir.

Çizelge 3.4. Gaz kromatografi cihazının gliserol eterifikasyon reaksiyonu için çalışma şartları

Kolon	HP Innowax Kapiler Kolon (30 m, 0,32 mm i.d., 0,5 µm film kalınlığı)
Dedektör	FID
Taşıyıcı gaz (He) akış hızı	1,4 ml/dak
Kolon sıcaklık programı	50 °C (10 dakika) $\xrightarrow{4\text{°C/dakika}}$ 115 °C 115 °C $\xrightarrow{15\text{°C/dakika}}$ 250 °C
Dedektör sıcaklığı, °C	270
Enjeksiyon sıcaklığı, °C	295

Çizelge 3.5. Gaz kromatografi cihazının gliserol esterifikasyon reaksiyonu için çalışma şartları

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

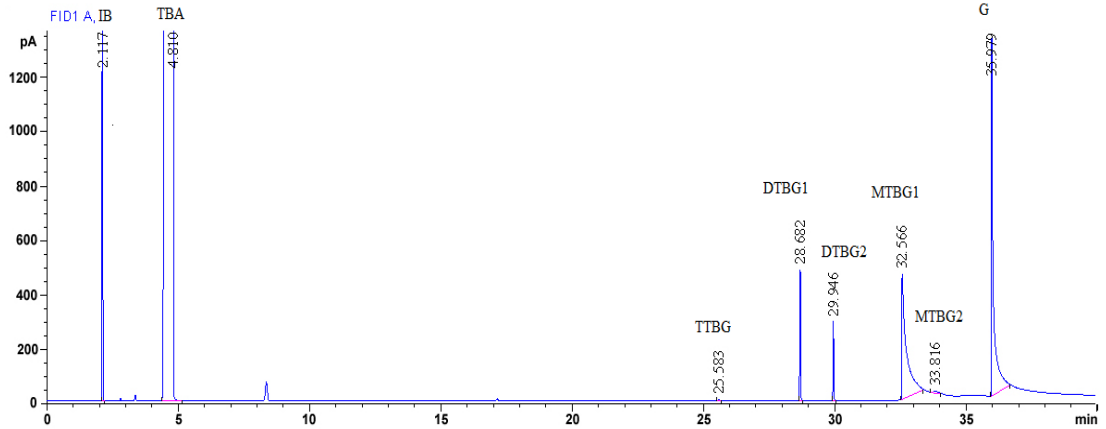
### 3.3. DeneYlerin Yapılışı

#### 3.3.1. Gliserolün tersiyer bütül alkolle eterifikasyonu

Çalışmada gliserol (G) ve tert-bütül alkolün (TBA) eterleşme reaksiyonu sıvı fazda otoklav tipi kesikli reaktörde “autogenous” basınçta incelenmiştir. Bu çalışmada katalizör olarak asidik iyon değiştirici reçine olan ticari Dowex-HCR W2 katalizörü ve çalışma kapsamında hazırlanan %15’lik Pd/Aerosil200 katalizörü kullanılmıştır.

Reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklık aralığı ticari Dowex-HCR W2 katalizörünün kullanıldığı reaksiyonda katalizör deaktivasyon sıcaklığı göz önüne alınarak 90-120°C olarak belirlenmiştir. Pd/Aerosil200 katalizörü için ise 100, 150 ve 200°C reaksiyon sıcaklıkların gliserol eterleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında gliserol eterleşme reaksiyonu için çalışma şartları; farklı reaktan molar oranlarında (3/1, 5/1 ve 8/1) 90°C sıcaklıkta 0,3 g ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 1300 rpm karıştırma hızında kesikli reaktörde sıvı fazda gerçekleştirilmiştir. Sabit reaksiyon sıcaklığında farklı reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda kütle transfer etkilerini en aza indirmek amacıyla 1300 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Devam eden deneysel çalışmalarda gliserol eterleşme reaksiyonları 8/1 reaktan molar oranında farklı reaksiyon sıcaklıklarında (90-120°C) 0,3 g ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 1300 rpm karıştırma hızında kesikli reaktörde sıvı fazda gerçekleştirilmiştir. Reaktan ve ürün analizleri alev iyonlaşma dedektörlü, HP Innowax kapiler kolonlu gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örnek gaz kromatogramı Şekil 3.1’de verilmektedir. Eterleşme reaksiyonlarında kullanılan reaktanlar GC çalışmalarına uygun saflıktadır (Gliserol hacimce % 99,5 ve tersiyer bütül alkol hacimce % 99 saflıkta).



Şekil 3.1. Gliserol tert-bütül alkol eterifikasyonunda elde edilen örnek kromatogram

Gliserolün tert-bütül alkolle asidik katalizör eşliğinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda 2 adet mono- eter, 2 adet di- eter ve 1 adet tri- eter olmak üzere 5 adet eter oluşmaktadır.

Çizelge 3.6. Kesikli sistemde 8 saat reaksiyon süresince 1300 rpm karıştırma hızında yürütülen gliserol eterleşme reaksiyonları için belirlenen şartlar

Deney setleri	Katalizör tipi	Katalizör miktarı	Reaktan molar oranları (TBA/G)	Reaksiyon sıcaklığı
Set 1	Dowex HCR W2	0,3 g	3/1, 5/1, 8/1	90 °C
Set 2	Dowex HCR W2	0,3 g	8/1	90-120 °C
Set 3	%15'lik Pd/Aerosil200	0,3 g	8/1	100 °C
Set 4	İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200	0,3 g	8/1	100, 150 ve 200°C

### 3.3.2. Gliserolün asetik asitle esterifikasyonu

Yapılan çalışmada gliserol ve asetik asitin esterifikasyonu sıvı fazda otoklav tipi kesikli reaktörde “autogenous” basınçta incelenmiştir. Bu çalışmada katalizör olarak

asidik iyon değiştirici reçine olan Dowex-HCR W2 katalizörü, sentez katalizör Pd/Aerosil200 ve sentez katalizör ile birlikte Zeolit 5A katalizörü kullanılmıştır. Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı reaktan molar oranlarının (Ac/G) gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliğine etkileri incelenmiştir.

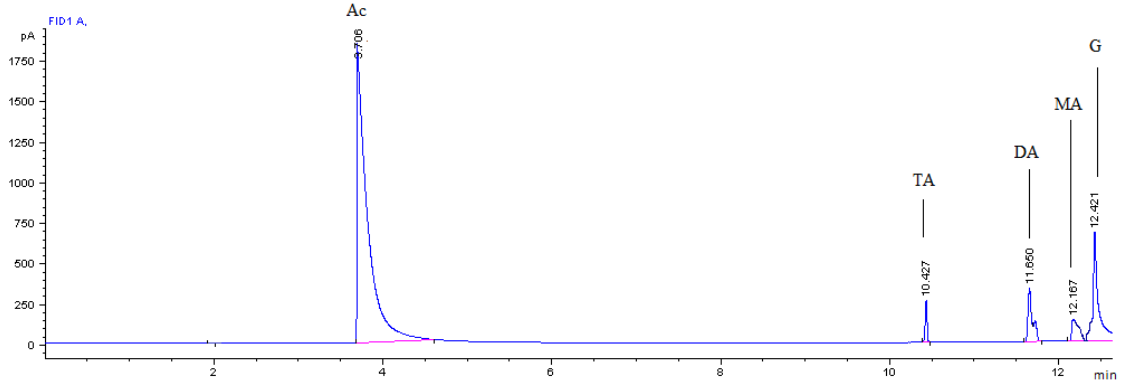
Çalışmada gliserol esterleşme reaksiyonu için çalışma şartları; farklı reaktan (Ac/G) molar oranlarında (6/1, 9/1 ve 12/1) ve farklı sıcaklıklarda (90, 100 ve 110°C) 0,3 g ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 1300 rpm karıştırma hızında kesikli reaktörde sıvı fazda geręekleřtirilmiřtir. Ayrıca ticari Dowex HCR W2 katalizörünün farklı miktarlarda (0,3-0,8g) reaksiyona eklenmesiyle 8/1 reaktan molar oranında 110°C'de reaksiyonlar geręekleřtirilmiřtir. Reaksiyonun geręekleřeceęi sıcaklık aralığı asidik karakterli reçine katalizör olan ticari Dowex-HCR W2 katalizörünün kullanıldığı reaksiyonlarda katalizörün deaktivasyon sıcaklığı göz önüne alınarak 90-110°C olarak belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü için gliserol esterleşme reaksiyonu ise farklı reaksiyon sıcaklıklarında (150 ve 200°C) 12/1 (Ac/G) reaktan molar oranında 0,3 g Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında geręekleřtirilmiřtir.

Gliserol esterleşme reaksiyonları birbirini takip eden seri denge reaksiyonlarından oluşmaktadır. Üretilen her ürünle birlikte su da elde edilmektedir. Ortamda oluşan su uzaklaştırıldığında denge reaksiyonlarında dengenin ürünler yönüne kayması sağlanmaktadır. Reaksiyonla oluşan su uzaklaştırıldığında diasetin ve triasetin seçicilikleri artmaktadır. Çalışma kapsamında ortamdaki suyu uzaklaştırmak için su tutucu ajan olarak Zeolit 5A kullanılmıştır. Gliserol esterleşme reaksiyonu 200°C sıcaklıkta 12/1 reaktan (Ac/G) molar oranında, 0,3 g %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile 1/1 oranda (katalizör/zeolit) su tutucu ajan olarak zeolit 5A'nın birlikte kullanılmasıyla geręekleřtirilmiřtir.

Çalışmalarda kütle transfer etkilerini en aza indirmek amacıyla 1300 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Reaktan ve ürün analizleri alev iyonlaşma

dedektörlü, HP Innowax kapiler kolonlu gaz kromatografında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örnek gaz kromatogramı Şekil 3.2’de verilmektedir. Esterleşme reaksiyon deneylerinde kullanılan reaktanlar GC çalışmalarına uygun saflıktadır (Gliserol hacimce % 99.5 ve asetik asit hacimce % 99 saflıkta).



Şekil 3.2. Gliserol asetik asit esterifikasyonunda elde edilen örnek kromatogram

Çizelge 3.7. Kesikli sistemde 4 saat reaksiyon süresince 1300 rpm karıştırma hızında yürütülen gliserol esterleşme reaksiyonları için belirlenen şartlar

Deney setleri	Katalizör tipi	Katalizör miktarı	Reaktan molar oranları (Ac/G)	Reaksiyon sıcaklığı
Set 1	Dowex HCR W2	0,3 g	6/1	90-110°C
Set 2	Dowex HCR W2	0,3 g	9/1	90-110 °C
Set 3	Dowex HCR W2	0,3 g	12/1	90-110 °C
Set 4	Dowex HCR W2	0,3 - 0,8 g	12/1	110°C
Set 5	İndirgenmiş %15’lik Pd/Aerosil200	0,3 g	12/1	150 ve 200°C
Set 6	İndirgenmiş %15’lik Pd/Aerosil200+ Zeolit 5A (1/1 oran)	0,3 g	12/1	200°C

### 3.3.3. Pd/Aerosil200 katalizörünün emdirme yöntemi ile hazırlanması ve karakterizasyonu

Gliserolün tersiyer bütül alkolle eterleşme ve asetik asitle esterleşme reaksiyonlarında kullanılmak üzere ticari mezo gözenekli yeni nesil destek malzemesi Aerosil200 destek üzerine PdCl<sub>2</sub> tuzunun eklenmesiyle ağırlıkça %15'lik Pd metal içerikli Pd/Aerosil200 katalizörü sentezlenmiştir. Literatüre bakıldığında Pham ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada SiO<sub>2</sub> destekli Pd katalizörü kullanılmıştır. Çalışmada metal kaynağı olarak Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, destek malzemesi olarak 124 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip (SiO<sub>2</sub>) silika kullanılmıştır. Çalışmada kütlece %3, %10 ve %16 metal yüklemesi yapılmıştır. Yüklenen metal miktarı arttıkça elde edilen ürünlerin seçicilikleri artmıştır. Yapılan çalışmada aldehitler, alkoller ve bunların karışımlarının eterleşme reaksiyonu üzerinde Pd katalizörlerinin aktivitesi test edilmiştir. Aldehit ve alkol karışımlarının eterleşme reaksiyonu aldehit/alkol molar oranı 12/1 ve 125°C sıcaklıkta atmosferik basınçta 0,05-0,15 g katalizör miktarları ile sürekli reaktörde gaz fazında gerçekleştirilmiştir. Reaktanlar; 2-metilpentanal, 2-metil pentanol, n-bütanol ve n-propanal olarak belirlenmiş ve bunların karışımları reaksiyonda kullanılmıştır. %16 Pd metali yüklemesi yapılarak sentezlenen Pd/SiO<sub>2</sub> katalizörü C<sub>12</sub> ürünlerinin seçiciliği diğerlerine göre daha yüksek (%50,1) elde edilmiştir. Ancak daha fazla metal yüklemesi yapıldığında büyük metal parçacıkları indirgeme sırasında sinterleşmeye neden olmakta ve eterleşme reaksiyonunda daha düşük eter seçiciliği göstermektedir [42].

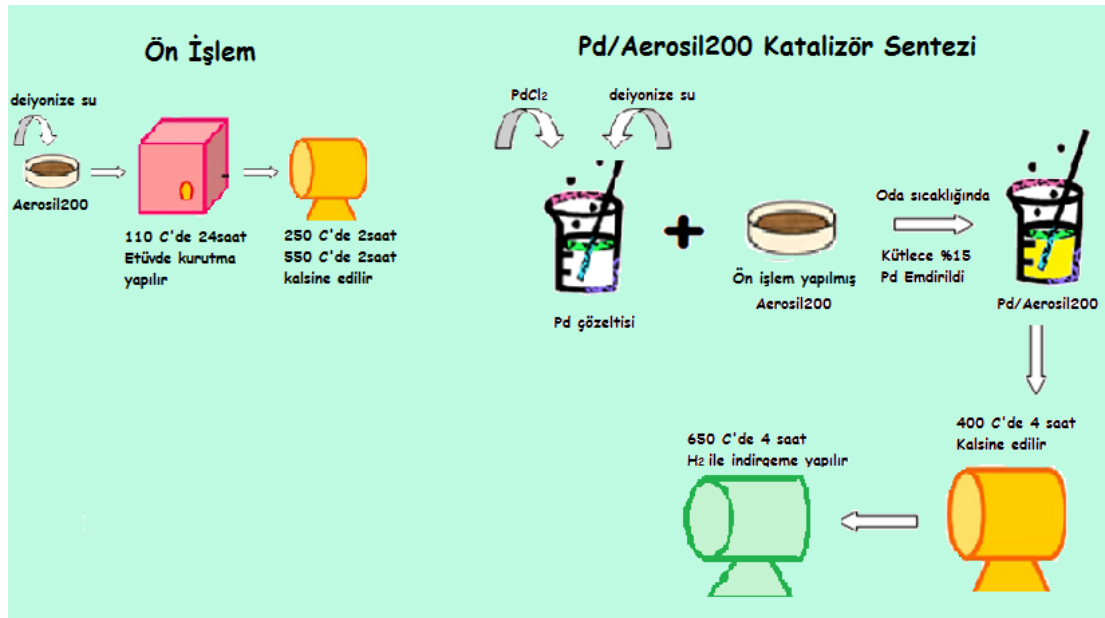
Literatürde belirtilen bu çalışma dikkate alınarak yapılan sentez çalışmasında çok bilinen bir katalizör sentez yöntemi olan emdirme (impregnation) yöntemi kullanılmış ve %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü sentezlenmiştir. Emdirme yöntemi aktif bileşenleri (metal, metal oksit) ya da destek (metal/destek ya da metal oksit/destek) üzerindeki bileşenleri kapsamaktadır. Amaç gözenekleri yeterli konsantrasyonda metal tuz çözeltisiyle doldurmaktır. Bu yöntemde sırasıyla desteğin gözenekleri metal tuz çözeltisiyle doldurulur, çözücünün buharlaşması sağlanır ve son olarak metal tuzunun indirgenmesi ya da parçalanması sağlanmaktadır. Gözeneklerin içini dolduracak ve parçacıkların dış yüzeyini ıslatacak kadar çözelti

kullanılmaktadır. Metal içeriği metal çözeltisinin konsantrasyonundan hesaplanmaktadır. Metal konsantrasyonu, aktif bileşene uygulanacak olan ardışık emdirme işlemleri ile artırılabilir. Çözücü buharlaşırken metal tuzu kristallenmeye başladığı yerde konsantre olmaktadır. Buharlaşma sırasında küçük gözeneklerden gelen sıvı büyük gözeneklerden gelen sıvı ile yer değiştirmektedir. Bu nedenle düzgün olmayan metal dağılımı elde edilmektedir. Kurutma ile metal tuz çözeltisinin kristalleşmesini sağlamak kristalleşme başlangıcında gözenek içindeki miktarına bağlıdır. Eğer başlangıçta çok seyreltik çözelti kullanılmış ise, kristalleşmenin başladığı sırada bazı gözeneklerde hiç metal tuzu çözeltisi olmayacaktır. Metal kristallerinin sayısı destekteki gözenek sayısından daha az olacaktır. Emdirme işleminde kullanılan çözeltinin derişimi artırıldığında kristal içeren gözeneklerin sayısı da artacaktır.

Çalışma kapsamında sentezlenen %15'lik Pd/Aerosil200 katalizöründe destek malzemesi olarak daha önce farklı bir katalizör sentez çalışmasında kullanılmamış olan yeni nesil destek malzemesi Aerosil200 kullanılmıştır. Aerosil200 silika yapılı destek malzemesi olup kendi ağırlığının %120'si kadar nem tutma kapasitesine sahiptir. Ayrıca destek malzemesinin termal bozunma sıcaklığının çok yüksek olması, gliserol eterleşme ve gliserol esterleşme reaksiyonlarının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesine olanak sağlamaktadır. Yeni nesil destek malzemesi Aerosil200 literatüre bakıldığında katalizör destek malzemesi olarak daha önce kullanılmadığı gözlenmiştir. Çalışma kapsamında ilk defa Aerosil200 destek malzemesi üzerine Pd metali emdirilerek katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Aerosil200 destek malzemesi deiyonize su ile yıkanmış ve 1 gece etüvde 110°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan Aerosil200, kuru hava akışı altında 1 °C/dakika ısıtma hızında belirlenen kalsinasyon sıcaklığına kadar önce 250°C'de 2 saat ve ardından 550 °C'de 2 saat kalsinasyona tabi tutulmuştur.

Metal çözeltisinde kullanılmak üzere metal kaynağı olarak PdCl<sub>2</sub> tuzu ve çözücü olarak da su kullanılmıştır. PdCl<sub>2</sub> ve su oda sıcaklığında 2 saat karıştırılarak metal çözeltisi hazırlanmıştır. Katalizörün kütlece %15 Pd içerecek şekilde hazırlanan metal çözeltisi, önışlemi tamamlanan Aerosil200 destek malzemesi üzerine damla

damla emdirilmiştir. Pd/Aerosil200 katalizörüne ait örnek konsantrasyon hesaplaması Ek-5’de verilmiştir. Çözeltinin emdirildiği yeni karışım 10 dakika oda sıcaklığında, daha sonra 40°C’de 300 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Kristallenen kütlece %15’lik Pd/Aerosil200 katalizörü kuru hava akışı altında 1°C/dakika ısıtma hızında belirlenen kalsinasyon sıcaklığına kadar (400 °C) getirilerek 4 saat bu sıcaklıkta kalsine olması sağlanır. Pd/Aerosil200 katalizörünün kalsinasyon sıcaklığı literatürde yer alan Aerosil200 destek malzemesi ve metal kaynağı olarak kullanılan PdCl<sub>2</sub> tuzu için yapılan farklı çalışmalar dikkate alınarak belirlenmiştir [42]. Kalsine edilen katalizör hidrojen akışı altında belirlenen indirgenme sıcaklığına kadar (650 °C) getirilerek 4 saat bu sıcaklıkta indirgenmesi sağlanmıştır. İndirgeme sıcaklığının belirlenmesinde PdO moleküllerinin indirgenerek Pd’un metalik özellik kazanarak asidik hale gelmesi amaçlanmış ve literatürdeki çalışmalar incelendiğinde indirgeme sıcaklığı 650 °C olarak belirlenmiştir [43]. Sentez çalışmasında izlenen yol şematik olarak Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3. Kütlece %15’lik Pd/Aerosil200 katalizörü sentez basamakları

Çalışma kapsamında hazırlanan mezogözenekli kütlece %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, Hammett asidite tayini, X-ışını kırınımı(X-ray diffraction, XRD), N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri, taramalı elektron mikroskopisi(Scanning Electron Microscopy, SEM-EDS), geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM), piridin DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanı analizi(multi point) gibi analizler gerçekleştirilmiştir.

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar ve malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi verir. Hazırlanan kütlece %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün kalsinasyon öncesi, kalsinasyon sonrası ve indirgeme sonrası örneklerinin X-ışını kırınım desen analizi için Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan CuK $\alpha$  radyasyonu (dalga boyu 1,5406 Å) ile Rigaku Ultima-IV model X-Işını Kırınım Cihazı kullanılmıştır.

Hazırlanan kütlece %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün indirgeme sonrası örneğinin yüzey morfolojisinin ve yüklenen metal miktarının belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizleri için Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında Hazırlanan kütlece %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün indirgeme sonrası örneğinin yüksek kontrastlı görüntülerinin incelenmesi için Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Lantan hekzaborür (LaB<sub>6</sub>) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G2 Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) kullanılmıştır.

Çalışmada kütlece %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün kalsinasyon sonrası alınan örneğinin yüzey alanının, gözenek boyutu dağılımının ve gözenek şeklinin elde edilmesi amacıyla BET yüzey alanı analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Quantachrome Corporation, Autosorb-6 cihazı kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörün kalsinasyon sonrası ve indirgeme sonrası alınan örneklerine asidik bölgelerin belirlenmesi amacıyla piridin adsorplanmış ve analizler oda sıcaklığında Perkin-Elmer Spectrum One cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 0,07 g KBr ile 0,02 g katalizörün karıştırılmasıyla elde edilen örnekler kullanılmıştır. Katalizörlerin asit bölgeleri 400-4500  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığının incelenmesi ile belirlenmiştir.

Hammett asidite tayini sentezlenen %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün indirgeme sonrası alınan örneğinin asidite tayini için gerçekleştirilmiştir. Katalizör üzerine uygulanan indikatör ile renk değişimi gözlenmiş ve asitlik derecesi ölçülmüştür. Hammett asidite tayin yöntemine göre 0,1g örnek alınan katalizöre saf benzen damlatılarak çözülmesi sağlanmıştır. Daha sonra yine benzende çözünerek hazırlanan indikatörler çözünen katalizör üzerine damlatılarak renk değişimleri gözlenmiştir. Renk değişiminin gözlenmediği indikatörde işlem sonlandırılmış ve asidite belirlenmiştir.

Çizelge 3.8. Çalışmada kullanılan bazı indikatörlerin özellikleri

İndikatör	Baz Rengi	Asit Rengi	pKa
p-Nitrobenzeneazo- (p-nitro-dipehylamine)	Turuncu	Mor	+0,43
Dicinnamalacetone	Sarı	Kırmızı	-3,0
Benzalacetophenone	Renksiz	Sarı	-5,6
Anthraquinone	Renksiz	Sarı	-8,2

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

### 4.1. Gliserolün TBA ile Eterifikasyon Sonuçları

Çalışmada gliserolün TBA ile asidik iyon değiştirici reçine olan Dowex-HCR W2 katalizörü varlığında eterleşme reaksiyonu sonucu gliserol tersiyer eterlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Gliserol ile TBA birbiri içinde tam karışma özelliğine sahiptirler. Gliserol ile TBA reaksiyonunda yan ürünlere rastlanmamıştır.

Deneysel çalışmalarda Eterleşme reaksiyon hızı, gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliğine etki eden parametreler arasında; katalizör tipi, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan reaktiflerin molar oranları, reaktör tipi (kesikli, sürekli), kesikli sistemde yapılan çalışmalarda reaksiyon süresi ve karıştırma hızı sayılabilir. Yapılan çalışmalarda başlangıç molar oranlarının, reaksiyon sıcaklığının ve farklı katalizör kullanımının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisi incelenmiştir.

#### 4.1.1. Farklı reaktan molar oranlarında gliserol eterlerinin üretimi

Reaksiyon çalışmalarında tersiyer bütül alkol konsantrasyonunun gliserol konsantrasyonuna molar oranı (TBA/G) 3:1 ile 8:1 arasında incelenmiştir. Reaksiyon sıvı fazda 0,3 g Dowex HCR W2 asidik reçine katalizörü ile 90°C reaksiyon sıcaklığında yürütülmüştür. Reaksiyonlar çalışılan tüm konsantrasyon aralıklarında 1300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmada, eterleşme reaksiyonu sonunda elde edilen ürünler; monoeterler(MTBG1, MTBG2), dieterler(DTBG1, DTBG2), trieter (TTBG) ve i-büten(IB)'dir.

Çalışmada gliserolün mono-, di- ve tri-etere olan toplam dönüşümü ( $X_G$ ) 4.1-4.4 ifadelerinde verildiği şekilde hesaplanmıştır. Trieter miktarı çok az olmasına rağmen dönüşüm hesaplanmıştır.

$$X_G = \frac{\alpha_{\text{monoeter}}(A_{\text{monoeter}}) + \alpha_{\text{dieter}}(A_{\text{dieter}}) + \alpha_{\text{trieter}}(A_{\text{trieter}})}{\alpha_G(A_G) + \alpha_{\text{monoeter}}(A_{\text{monoeter}}) + \alpha_{\text{dieter}}(A_{\text{dieter}}) + \alpha_{\text{trieter}}(A_{\text{trieter}})} \quad (4.1)$$

Monoeter, dieter ve trieterin gliserole göre ürün seçiciliği oluşan eterlerin dönüşen gliserole oranları olmak üzere aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$S_{\text{monoeter/G}} = \frac{\alpha_{\text{monoeter}}(A_{\text{monoeter}})}{\alpha_{\text{monoeter}}(A_{\text{monoeter}}) + \alpha_{\text{dieter}}(A_{\text{dieter}}) + \alpha_{\text{trieter}}(A_{\text{trieter}})} \quad (4.2)$$

$$S_{\text{dieter/G}} = \frac{\alpha_{\text{dieter}}(A_{\text{dieter}})}{\alpha_{\text{monoeter}}(A_{\text{monoeter}}) + \alpha_{\text{dieter}}(A_{\text{dieter}}) + \alpha_{\text{trieter}}(A_{\text{trieter}})} \quad (4.3)$$

$$S_{\text{trieter/G}} = \frac{\alpha_{\text{trieter}}(A_{\text{trieter}})}{\alpha_{\text{monoeter}}(A_{\text{monoeter}}) + \alpha_{\text{dieter}}(A_{\text{dieter}}) + \alpha_{\text{trieter}}(A_{\text{trieter}})} \quad (4.4)$$

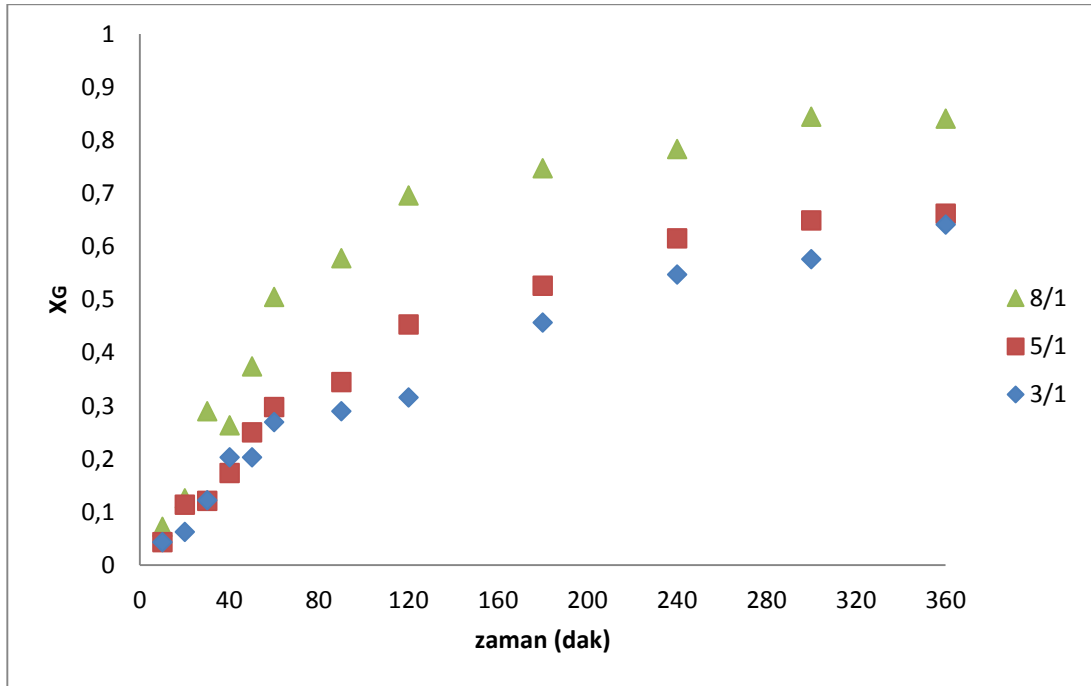
$\alpha_{\text{monoeter}}$ ,  $\alpha_{\text{dieter}}$ ,  $\alpha_{\text{trieter}}$  sırasıyla mono, di ve tri-eterin kalibrasyon faktörleri olup  $A_{\text{monoeter}}$ ,  $A_{\text{dieter}}$ ,  $A_{\text{trieter}}$  ise mono, di ve tri-eterin gaz kromatografında okunan alan değerleridir.

3/1-8/1 tersiyer bütül alkol gliserol molar oranları için kalibrasyon faktörlerinin hesaplanma yöntemi ve alan değerleri EK-1' de yer almaktadır. Çizelge 4.1'de farklı molar oranları için kalibrasyon faktörleri özetlenmiştir.

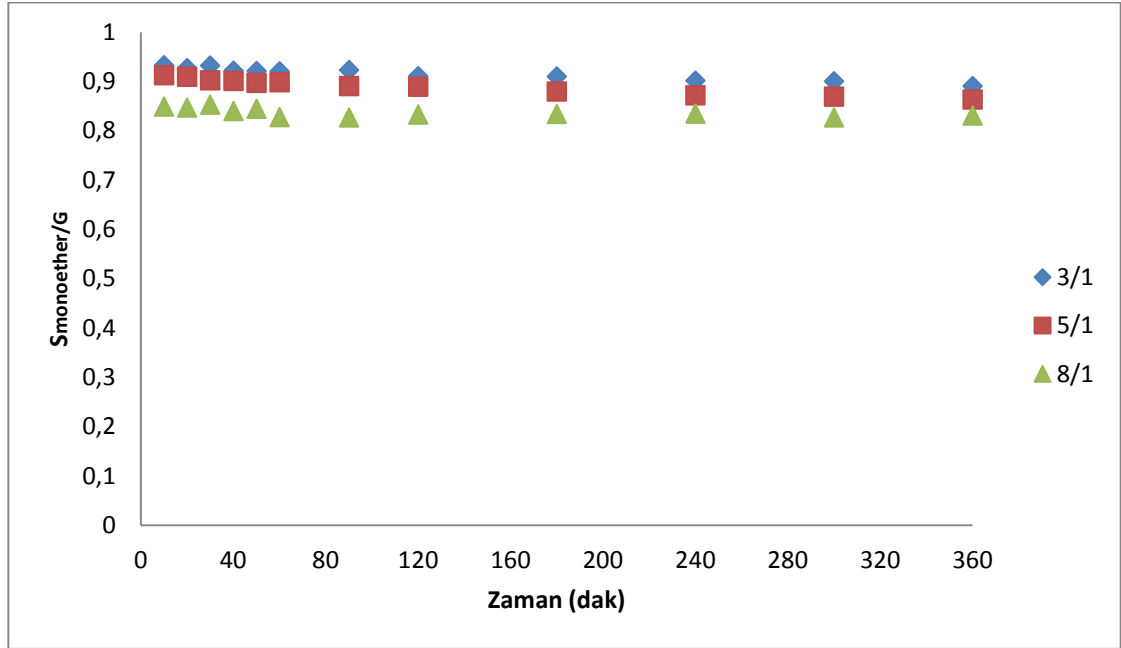
Çizelge 4.1. Farklı reaktan molar oranları için hesaplanan kalibrasyon faktörleri

<b>Molar oran TBA/G</b>	$\alpha_G$	$\alpha_{TBA}$	$\alpha_{IB}$	$\alpha_{\text{monoeter}}$	$\alpha_{\text{dieter}}$	$\alpha_{\text{trieter}}$
3/1	1,21	1	0,39	0,58	0,49	0,4
5/1	1,88	1	0,59	0,9	0,76	0,62
8/1	2,86	1	0,89	1,38	1,15	0,94

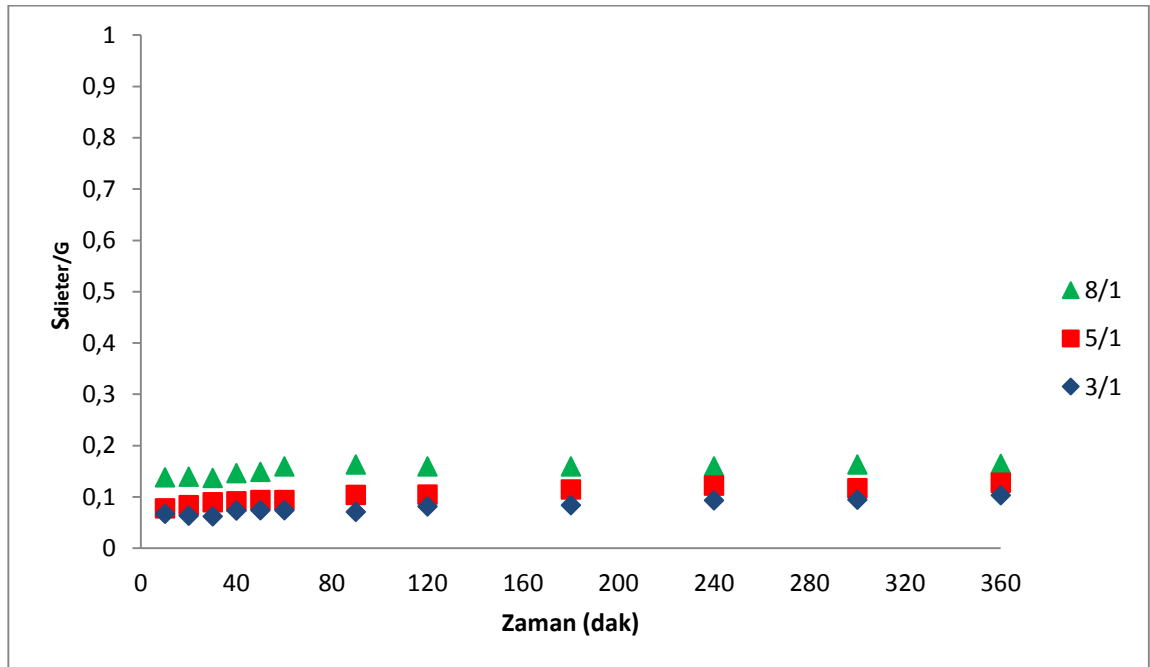
Dowex HCR W2 katalizörünün kullanıldığı çalışmada 90°C’de sıvı fazda 3/1, 5/1 ve 8/1 molar oranlarında “auto-genous” basınçta gliserol eterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ön deneylerin gerçekleştirilmesi için ticari Dowex HCR W2 katalizörünün dayanım sıcaklığı göz önüne alınarak 120°C reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta çalışılmamıştır. Gliserol eterleşme reaksiyonlarında sıcaklığın artırılmasıyla katalizörlerin şişme özellikleri artarak reaktanların katalizör gözeneklerine ulaşması kolaylaşmakta ve bu da dönüşümü artmaktadır. Bu nedenle ön deneyler için reaksiyon sıcaklığı optimum 90°C belirlenerek gliserol dönüşümünün daha yüksek elde edilmesi istenmiştir. Üretilen gliserol eterlerinin gaz kromatografında yapılan analizlerine göre belirlenen pik alanlarına göre gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri belirlenmiştir. Ek-2’de eterifikasyon reaksiyonu için dönüşüm ve seçicilik hesap yöntemi verilmiştir.



Şekil 4.1. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert- bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi (T<sub>reaksiyon</sub> = 90°C, W<sub>kat</sub> = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm)



Şekil 4.2. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının monoeter seçiciliğine etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm)



Şekil 4.3. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının dieter seçiciliğine etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm)

Ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen gliserol eterleşme reaksiyonu gliserol dönüşümü açısından incelendiğinde, Şekil 4.1’de verildiği gibi 90°C’de TBA/G reaktan molar oranı arttıkça gliserol dönüşümü de giderek artmaktadır. Reaktanların birinin reaksiyondaki miktarı artırıldığında diğer reaktanın daha fazla harcanmasına neden olmaktadır ve böylece TBA miktarının artırılmasıyla gliserol dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’e bakıldığında monoeter seçiciliğinin TBA miktarı arttıkça azaldığı, dieter seçiciliğinin TBA miktarı arttıkça arttığı gözlenmiştir. Çizelge 4.2’de farklı başlangıç molar oranlarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tersiyer bütül alkolle eterleşme reaksiyonunda farklı reaktan molar oranlarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri ( $T_{\text{Reaksiyon}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı=1300 rpm)

TBA/G	3/1	5/1	8/1
$X_G$	0,64	0,66	0,84
$S_{\text{Monoeter/G}}$	0,89	0,86	0,83
$S_{\text{Dieter/G}}$	0,10	0,13	0,16
$S_{\text{Trieter/G}}$	0,01	0,01	0,01

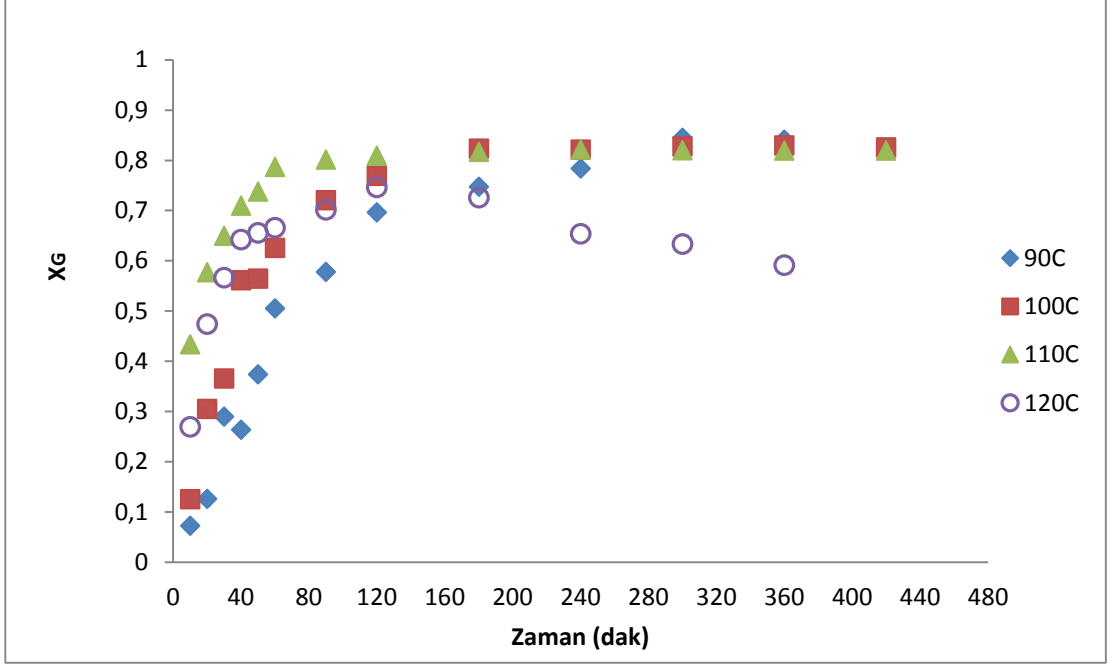
Çalışmada 90°C’de ticari Dowex HCR W2 katalizörü ile farklı reaktan molar oranları kullanılarak gerçekleştirilen gliserol eterleşme reaksiyonlarında en iyi gliserol dönüşümü (%84) ve en iyi dieter seçiciliği (%16) 8/1 TBA/G reaktan molar oranında elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada eser miktarda tri-eter seçiciliği elde edilmiştir. Reaksiyon sonuçlarından yararlanılarak çizilen grafiklerdeki dönüşüm ve seçicilik değerleri, her molar oran için reaksiyon dengeye ulaştıktan sonraki 480 dakika boyunca alınan verilerdir (Çizelge 4.2.). Reaksiyonun dengeye ulaşması yaklaşık 10 dakika sürmektedir.

#### 4.1.2. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol eterlerinin üretimi

Yapılan çalışmada gliserol eterleşme reaksiyonu sıvı fazda kesikli reaktörde 8/1 (TBA/G) reaktan molar oranında ticari Dowex HCR W2 asidik reçine katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kullanılan ticari katalizörün deaktivasyon sıcaklığı göz önüne alınarak reaksiyon sıcaklığı 90-120°C aralığında tutulmuştur. Reaksiyonlar, çalışılan tüm sıcaklık aralıkları için 1300 rpm karıştırma hızında ve 0,3 g ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen ürünlerin gaz kromatografında yapılan analizler yardımıyla belirlenen pik alanlarına göre gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri belirlenmiştir. 8/1 (TBA/G) reaktan molar oranında farklı sıcaklıklarda elde edilen gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri tablo halinde Çizelge 4.3'te özetlenmiştir.

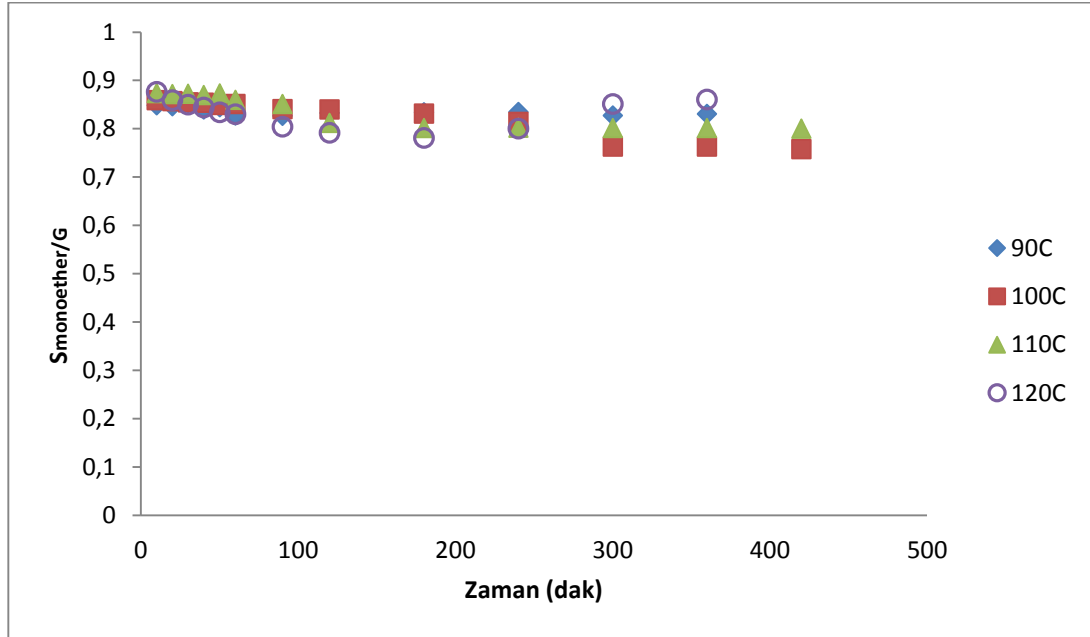
Çizelge 4.3. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tersiyer bütül alkolle eterleşme reaksiyonunda farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (TBA/G = 8/1,  $W_{kat}$  = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm)

<b>T (°C)</b>	<b>90</b>	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>
<b>X<sub>G</sub></b>	0,84	0,84	0,82	0,74
<b>S Monoeter/G</b>	0,83	0,76	0,80	0,86
<b>S Die,ter/G</b>	0,16	0,23	0,19	0,13
<b>S Trieter/G</b>	0,01	0,01	0,01	0,01

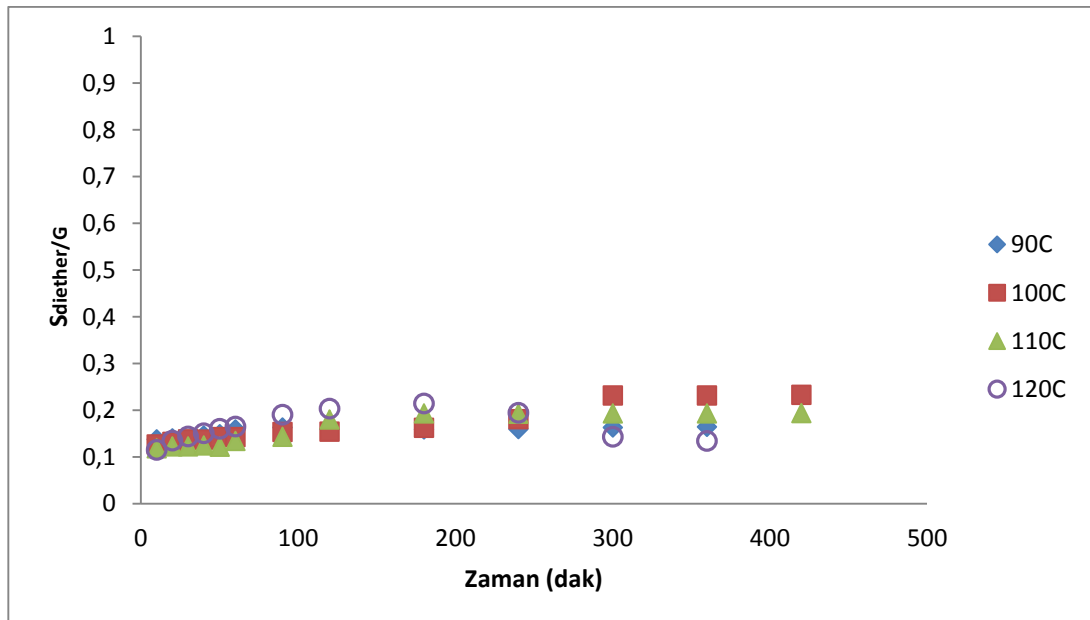


Şekil 4.4. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tersiyer bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G = 8/1,  $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm)

Yapılan çalışmada 120°C reaksiyon sıcaklığında yapılan deneylerde zamanla gliserol dönüşümlerinde azalma gözlenmiş ve bu sonuç reaksiyonda kullanılan ticari Dowex HCR W2 katalizörünün deaktivasyonu ile açıklanmaktadır. Şekil 4.4 incelendiğinde gliserol dönüşümünün reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon sonuçlarından yararlanılarak oluşturulan grafik ve çizelgelerde dönüşüm ve seçicilik değerleri, her sıcaklık için reaksiyon dengeye ulaştıktan sonraki 480 dakika boyunca alınan verilerdir. Reaksiyonun dengeye ulaşması yaklaşık 10 dakika sürmektedir.



Şekil 4.5. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının monoeter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı=1300 rpm)



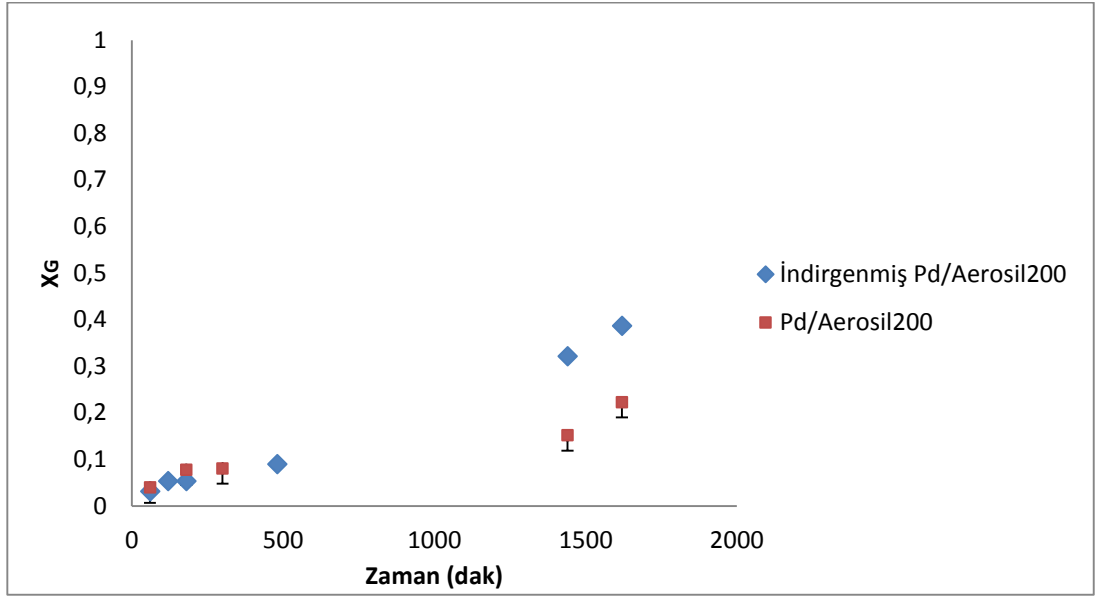
Şekil 4.6. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının dieter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı=1300 rpm)

Gliserol eterleşme reaksiyonu ürün seçilicilerinin zamanla değişimini gösteren grafikler Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerde 100°C reaksiyon sıcaklığında en iyi dieter seçiciliği (%16) elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla polimerik yapıli katalizörün şişme kapasitesi artmış gliserolün katalizör gözeneklerine yerleşmesi kolaylaşmıştır. En iyi gliserol dönüşümüne (%84) 8/1 molar oranında 100 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonda ulaşılmıştır. Ayrıca çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonlarda eser miktarda tri-eter seçiciliği de elde edilmiştir.

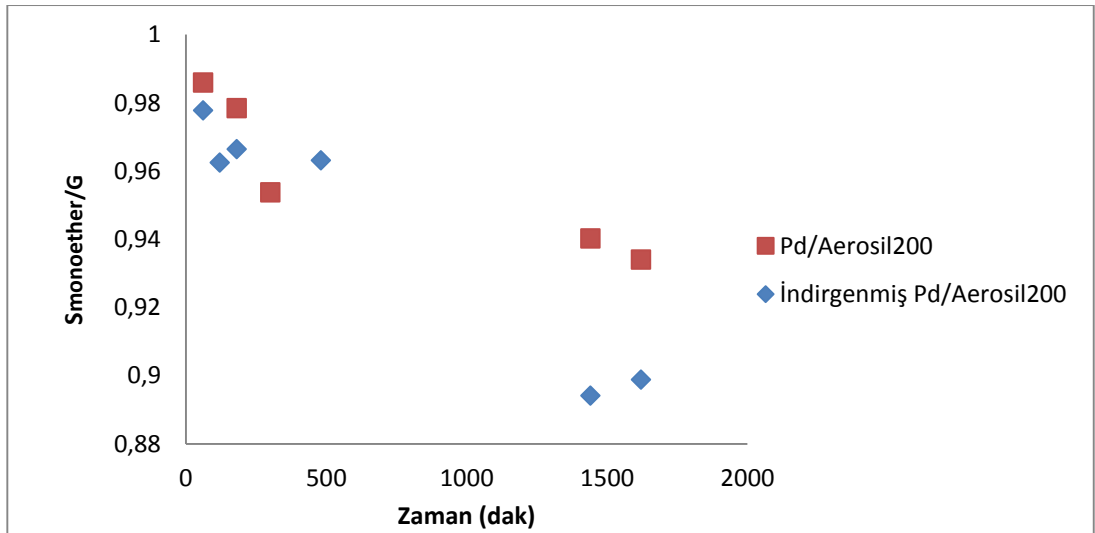
#### **4.1.3. Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserol eterlerinin üretimi**

Yapılan çalışmada ticari Dowex HCR W2 katalizörünün yanı sıra çalışma kapsamında asidik özellikler taşıyan kütlece %15'lik Pd/Aerosil200 sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizör ile ticari Dowex HCR W2 katalizörünün en iyi gliserol dönüşümü verdiği şartlarda 8/1 (TBA/G) reaktan molar oranında ve 100°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ön deneylerin devamında ise aynı reaktan molar oranında, farklı sıcaklıklarda (100, 150 ve 200°C) gliserol eterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, çalışılan tüm sıcaklık aralıklarında kesikli reaktörde sıvı fazda, 8/1 reaktan molar oranında, 1300 rpm karıştırma hızında ve 0,3 g indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile yapılmıştır.

Katalizör sentez basamaklarına ek olarak ayrıca 650°C'de H<sub>2</sub> ile 4 saat indirgeme işlemine tabi tutularak sentezlenen %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün indirgeme öncesindeki aktivitesini test etmek amacıyla gliserol eterleşme reaksiyonu 100°C reaksiyon sıcaklığında 8/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilmiştir. İndirgenme işlemi ile sentezlenen katalizörün yapısında bulunan PdO moleküllerinin Pd metaline indirgenmesini sağlanmış ve yapının asiditesi artırılmıştır. Sentezlenen katalizöre indirgeme işlemi yapılmadan önce gliserol eterleşme reaksiyonunda aktivitesi test edilerek indirgeme işleminin etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.7. Gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G= 8/1, Treaksiyon= 100°C, Wkat= 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm)



Şekil 4.8. Gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün monoeter seçiciliğine etkisi (TBA/G= 8/1, Treaksiyon= 100°C Wkat= 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm)

Şekil 4.7 incelendiğinde indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile gerçekleştirilen deneylerde gliserolün zamana bağlı dönüşümünde %15'lik Pd/Aerosil200 aktivitesinin çok düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca katalizörün indirgenmemiş haliyle gerçekleştirilen reaksiyonda monoeter oluşumu gözlenirken dieter seçiciliği eser miktardadır (Şekil 4.8). Trieter seçiciliği gözlenmemiştir. 100°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonun tekrar deneyleri yapılarak sonuçların güvenilirliği test edilmiştir ve birbirine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.7'de yer alan grafik üzerinde %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü için hata çubukları verilmiştir. Sonuç olarak elde edilen veriler göz önünde alındığında çalışma kapsamında yapılan diğer deneylerde, çalışmada sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. Gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyon gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (TBA/G= 8/1,  $T_{\text{reaksiyon}}= 100^{\circ}\text{C}$   $W_{\text{kat}}= 0,3$  g, karıştırma hızı=1300 rpm)

Katalizör	Pd/Aerosil200	İndirgenmiş Pd/Aerosil200
<b>X<sub>G</sub></b>	0,22	0,38
<b>S Monoeter/G</b>	0,93	0,90
<b>S Dieter/G</b>	0,07	0,1
<b>S Trieter/G</b>	-	-

Gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonununun 100 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerinde çalışma kapsamında sentezlenen %15'lik Pd/Aerosil200 ve indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü kullanılmıştır. Katalizörün indirgenmesiyle gliserol dönüşümünün arttığı gözlenmektedir. Bu durum, katalizör yapısında bulunan PdO moleküllerinin indirgeme işlemi ile Pd metale indirgenmesi sonucu asiditesinin artması ile açıklanabilir (Çizelge 4.4).

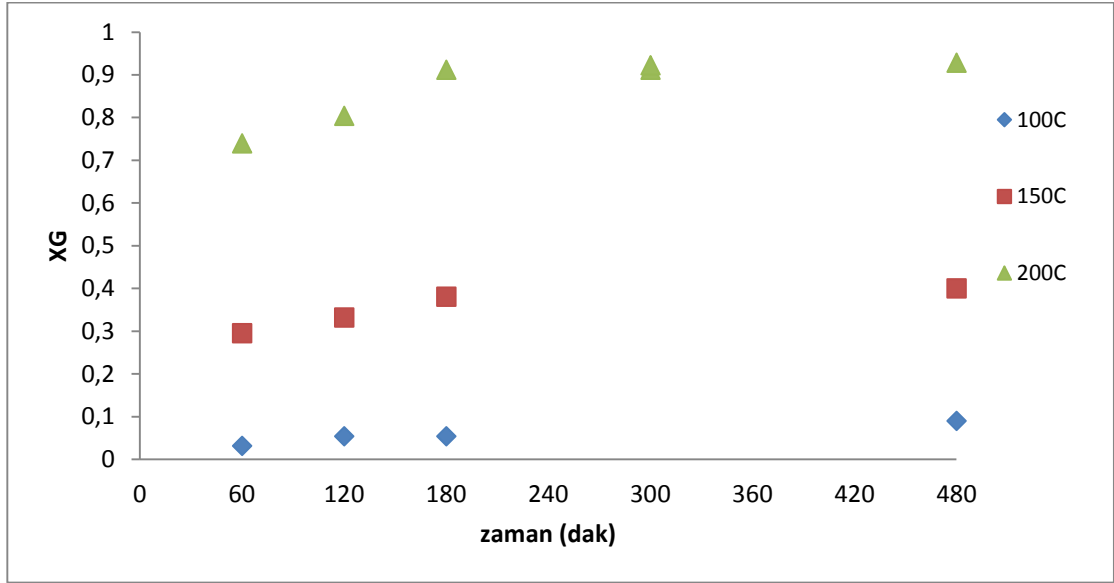
İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivitesinin incelenmesi

100°C reaksiyon sıcaklığında ön deneyleri gerçekleştirilen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü gliserol eterleşme reaksiyonu için farklı sıcaklıklarda test edilmiştir. Çalışmada gliserol eterleşme reaksiyonları, kesikli reaktörde sıvı fazda incelenmiş olup 8/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilmiştir. Dowex HCR W2 ile yapılan çalışmalarda gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliği yüksek olan reaksiyon şartları kullanılmıştır. Reaksiyonlar, 150 ve 200°C reaksiyon sıcaklıklarında, 1300 rpm karıştırma hızında ve 0,3 g indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.5. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile 8/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklarda gliserol eterleşme reaksiyonu gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

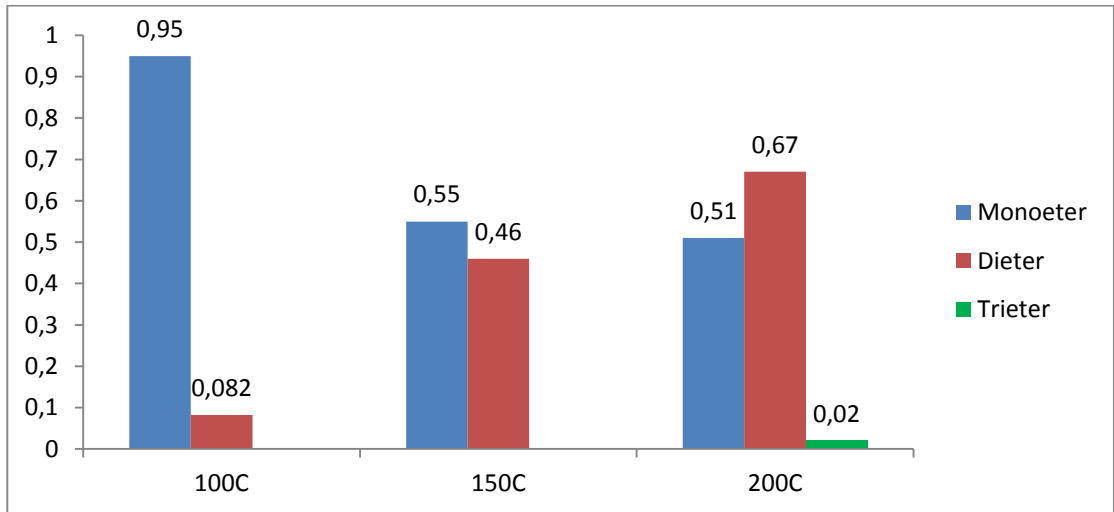
<b>T (°C)</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>200</b>
<b>X<sub>G</sub></b>	0,22	0,41	0,92
<b>S<sub>Monoeter/G</sub></b>	0,95	0,57	0,30
<b>S<sub>Dieter/G</sub></b>	0,07	0,43	0,67
<b>S<sub>Trieter/G</sub></b>	-	-	0,02

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyon sonrası elde edilen ürünlerin gaz kromatografında yapılan analizler yardımıyla belirlenen pik alanlarına göre gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Bilindiği üzere kinetik açıdan reaksiyon sıcaklığı artırıldığında reaksiyon hızı artmakta ve buna bağlı olarak gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliklerinin zamana bağlı olarak arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.9-4.11).



Şekil 4.9. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G= 8/1,  $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm)

200°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda gliserol dönüşümü %92 elde edilmiştir ve literatüre bakıldığında gliserol eterleşme reaksiyonu için elde edilen bu dönüşüm oldukça umut vericidir.



Şekil 4.10. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının ürün seçiciliğine etkisi (TBA/G= 8/1,  $W_{kat}$ = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm)

Dowex HCR W2 tipi asidik reçineler kullanımı kolay, kararlı bir yapıya sahiptirler. Ancak yaklaşık olarak 120 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunmaktadırlar. Termal dayanıklılığı fazla olan yeni nesil destek malzemesi Aerosil200 kullanılarak sentezlenen katalizörün yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada 150°C reaksiyon sıcaklığında, 8/1 reaktan molar oranında, indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda reaksiyon süresi diğerlerinden farklı olarak 48 saat alınmıştır. Yapılan diğer gliserol eterleşme reaksiyonları 8 saat süreyle incelenmiştir. Reaksiyon dengeye ulaştıktan sonraki 8 saat sonunda %40 gliserol dönüşümü ile %50 civarında mono- ve di- eter oluşumu gözlenirken trieter oluşmadığı gözlenmiştir. 48 saat sonunda ise gliserol dönüşümünün %46 olduğu ve %6 trieter ürün seçiciliğinin olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.6). Eterleşme reaksiyonunda zamanla ürün seçiciliklerinin değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sürelerinde gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (TBA/G= 8/1, Treaksiyon= 150°C, Wkat= 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm)

Süre	X <sub>G</sub>	S <sub>monoeter/G</sub>	S <sub>dieter/G</sub>	S <sub>trieter/G</sub>
8 saat	0,4	0,55	0,45	0
24 saat	0,45	0,64	0,33	0,03
48 saat	0,46	0,56	0,38	0,06

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda kesikli otoklav reaktör kullanılmıştır. Deney verileri genellikle reaksiyonların dengeye ulaşmasını takip eden 8 saat süresince alınmıştır. Çalışmada en yüksek gliserol dönüşümü indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında 8/1 reaktan molar oranında 200°C'de kesikli reaktörde gözlenmiştir. Literatüre bakıldığında Oktar ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, gliserol eterleşme reaksiyonunda kesikli reaktör sisteminden farklı olarak dolgulu akış reaktör sistemi

kullanılmıştır. Oktar ve arkadaşları, farklı katalizörler ile sürekli dolgulu akış reaktör sisteminde gerçekleştirdikleri eterleşme reaksiyonunda çok düşük alıkonma sürelerinde yüksek gliserol dönüşümlerine ulaşmışlardır. Yaptıkları çalışmada asidik reçine katalizörlerden Amberlit-15,16 ve 35 ile Nafion-SAC-13 ve  $\gamma$ -alumina kullanılarak aktivitelerini incelemişlerdir. Amberlit-15 katalizörü ile 110°C sıcaklıkta 18 s.g.cm<sup>-3</sup> alıkonma süresinde %66 gliserol dönüşümü gözlemlemişlerdir [18,44]. Dolgulu akış reaktörü kullanıldığında, kesikli reaktör sistemine göre çok kısa sürelerde yüksek gliserol dönüşümleri elde edilebildiği görülmüştür. Ancak bu çalışmada kesikli reaktörde ticari katalizörler varlığında gerçekleştirilen gliserol eterleşme reaksiyonları tez çalışması kapsamında sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü kadar iyi sonuçlar vermemiştir. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 varlığında 200°C reaksiyon sıcaklığında %92 gliserol dönüşümüne ulaşılmış ve ticari katalizörlere göre elde edilen gliserol dönüşümü oldukça yüksek elde edilmiştir.

#### **4.2. Gliserolün Asetik Asit ile Esterifikasyon Çalışmaları**

Gliserol ve asetik asitin esterifikasyonu sıvı fazda otoklav tipi kesikli reaktörde “autogenous” basınçta gerçekleştirilmiştir. Gliserolün esterleşme reaksiyonu birbirini takip eden üç reaksiyondan oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar sonunda mono-, di- ve tri-asetin ile su oluşmaktadır.

Esterleşme reaksiyon hızı, gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliğine etki eden parametreler arasında; katalizör tipi, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan reaktiflerin ve mol oranları sayılabilir. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında, farklı asetik asit/gliserol başlangıç molar oranlarının, reaksiyon sıcaklığının ve katalizör miktarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile yüksek sıcaklıklarda katalizörün aktifliği, gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri incelenmiştir. İndirgenmiş Pd/Aerosil200 katalizörü ile birlikte su tutucu ajan olarak Zeolit 5A gliserol esterleşme reaksiyonunda kullanılmış ve reaksiyondaki etkisi incelenmiştir.

#### 4.2.1. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol esterlerinin üretimi

Çalışmada katalizör olarak ticari asidik iyon değiştirici reçine olan Dowex-HCR W2 katalizörü kullanılmıştır. Reaksiyon sıvı fazda kesikli reaktörde 1300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Her molar oranda gerçekleşen reaksiyonlar için ürün seçicilikleri ve gliserol dönüşümleri hesaplanmıştır.

Reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklık aralığı Dowex-HCR W2 katalizörünün deaktivasyon sıcaklığı göz önüne alınarak 90-110°C olarak belirlenmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı reaktan molar oranlarının (Ac/G) 6:1, 9:1 ve 12:1 gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliğine etkileri incelenmiştir.

Gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliklerinin hesaplanmasında gaz kromatogramından elde edilen veriler kullanılmıştır. Çalışmada gliserolün mono-, di- ve tri-asetine olan toplam dönüşümü ( $X_G$ ) 4.5-4.8 ifadelerinde verildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$X_G = \frac{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})}{\alpha_G(A_G) + \alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})} \quad (4.5)$$

Monoasetin, diasetin ve triasetinin gliserole göre ürün seçiciliği oluşan esterlerin dönüşen gliserole oranları olmak üzere aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$S_{\text{monoasetin}/G} = \frac{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}})}{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})} \quad (4.6)$$

$$S_{\text{diasetin}/G} = \frac{\alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}})}{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})} \quad (4.7)$$

$$S_{\text{triasetin}/G} = \frac{\alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})}{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})} \quad (4.8)$$

$\alpha_{\text{monoasetin}}$ ,  $\alpha_{\text{diasetin}}$ ,  $\alpha_{\text{triasetin}}$  sırasıyla mono, di ve tri-asetinin kalibrasyon faktörleri olup  $A_{\text{monoasetin}}$ ,  $A_{\text{diasetin}}$ ,  $A_{\text{triasetin}}$  ise mono, di ve tri-asetinin gaz kromatografında okunan alan değerleridir.

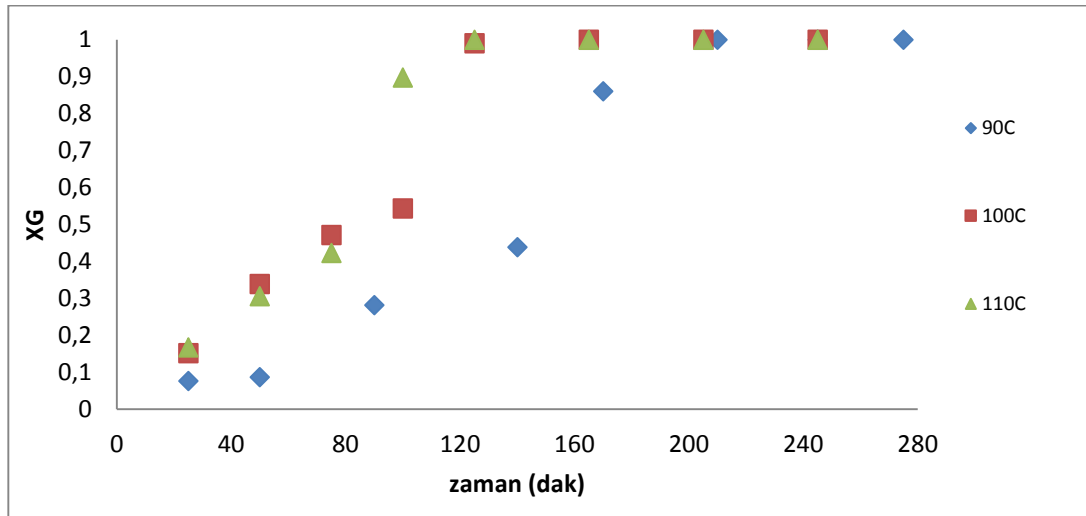
6/1-12/1 asetik asit ve gliserol molar oranları için kalibrasyon faktörlerinin hesaplanma yöntemi ve alan değerleri Ek-3' te yer almaktadır. Çizelge 4.7'de farklı molar oranları için kalibrasyon faktörleri yer almaktadır.

Çizelge 4.7. Farklı reaktan molar oranlarında reaktan ve ürünlerin kalibrasyon faktörleri

<b>Molar oran Ac/G</b>	$\alpha_{Ac}$	$\alpha_G$	$\alpha_{TA}$	$\alpha_{DA}$	$\alpha_{MA}$
6:1	1	0,59	0,2	0,2	0,2
9:1	1	0,44	0,2	0,2	0,2
12:1	1	0,2	0,17	0,15	0,2

#### 6/1 (Ac/G) reaktan molar oranında farklı sıcaklıklarda gliserol esterleri üretimi

Gliserol ve asetik asitin 6:1 (Ac/G) reaktan molar oranında sıvı fazda kesikli otoklav reaktörde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Dowex HCR W2 katalizörü kullanılmıştır.



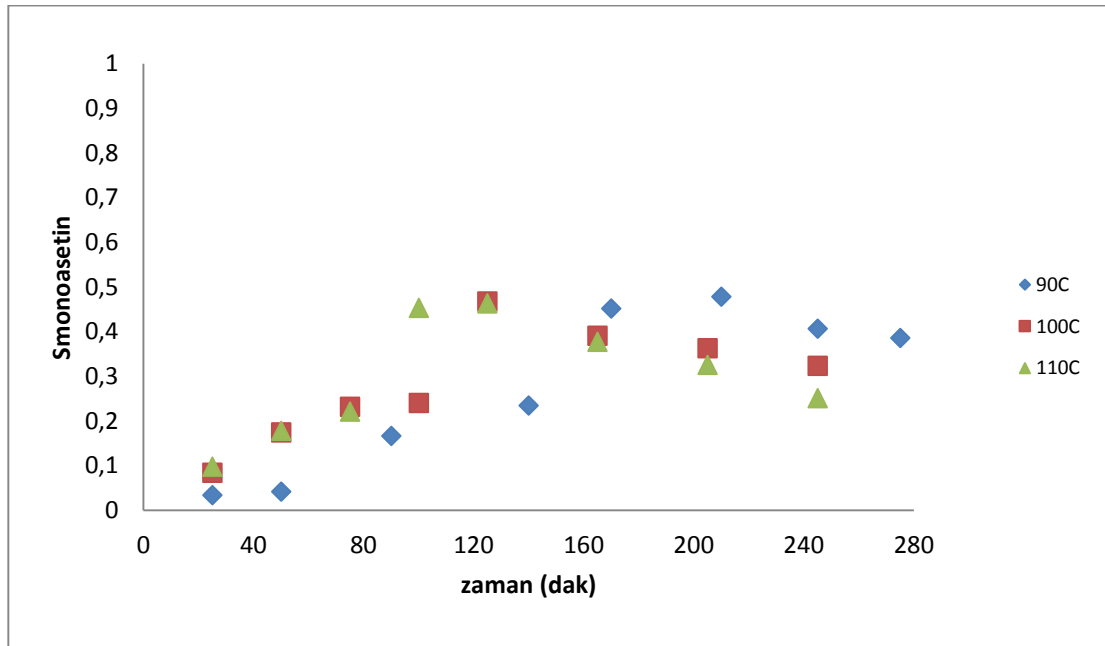
Şekil 4.11. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi (Ac/G = 6/1,  $W_{kat}$  = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm)

Dowex HCR W2 ticari katalizörü varlığında yapılan reaksiyon çalışmalarında, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla 90, 100 ve 110°C’lerde esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda katalizör deaktive olmaktadır. Ek-4’te esterifikasyon reaksiyonu için dönüşüm ve seçicilik hesap yöntemi verilmiştir.

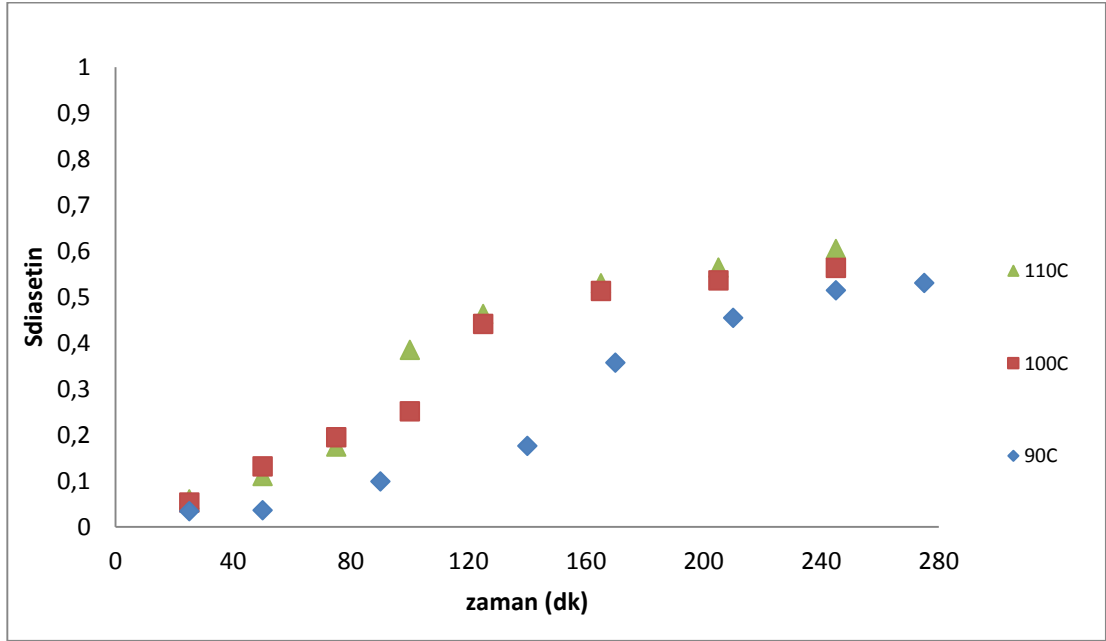
Çizelge 4.8. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Ac/G = 6/1,  $W_{kat}$  = 0,3 g, karıştırma hızı=1300 rpm)

T (°C)	90	100	110
X <sub>G</sub>	1	1	1
S <sub>Monoasetin/G</sub>	0,38	0,32	0,25
S <sub>Diasetin/G</sub>	0,53	0,56	0,60
S <sub>Triasetin/G</sub>	0,08	0,11	0,14

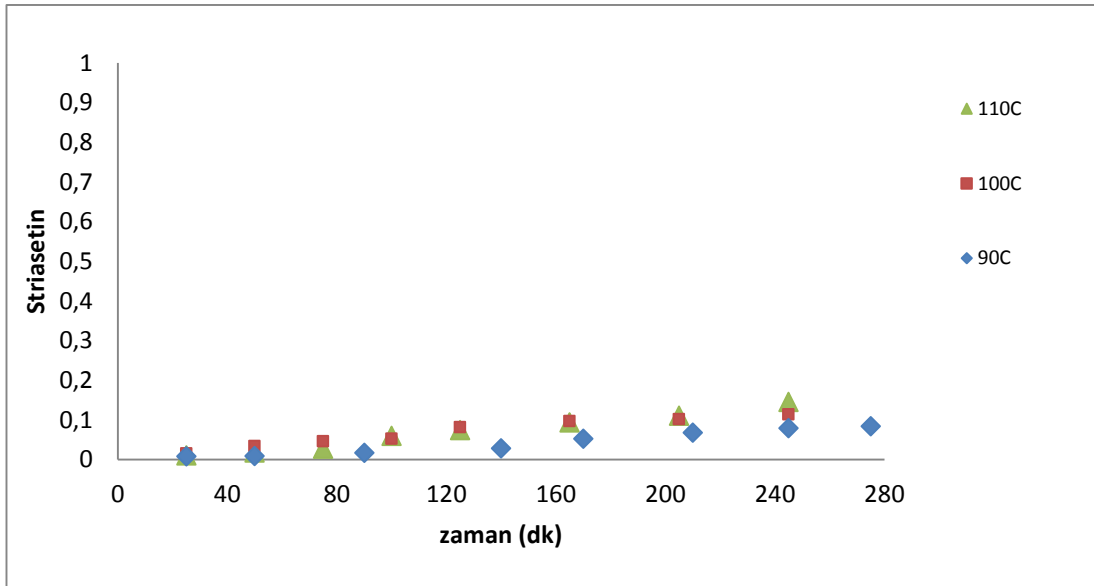
Şekil 4.11’de verilen grafikte farklı sıcaklıklara ait gliserol dönüşümü zamana bağlı olarak incelendiğinde; artan sıcaklıkla birlikte gliserolün dönüşüm hızının arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte ticari katalizörün şişme özelliği artarak reaktanların katalizörün aktif sitelerine girmeleri kolaylaşmaktadır ve gliserol dönüşümü bununla birlikte artmaktadır. 110°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda, daha kısa sürede %100 gliserol dönüşümüne ulaşılmış ve %60 diasetin seçiciliği elde edilmiştir.



Şekil 4.12 Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının monoasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 6/1,  $W_{kat}$  = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm)



Şekil 4.13. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitlesterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının diasetin seçiciliğine etkisi ( $Ac/G = 6/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)



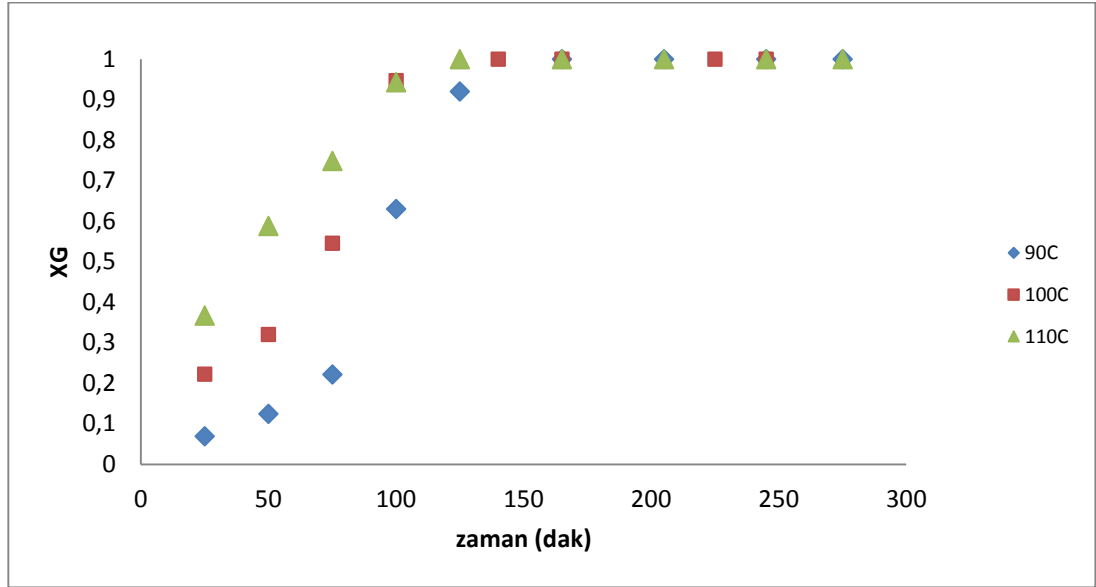
Şekil 4.14. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının triasetin seçiciliğine etkisi ( $Ac/G = 6/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

Esterleşme reaksiyonu birbirini izleyen seri reaksiyonlardan oluşmaktadır. Başlangıç reaksiyonunda gliserol ve asetik asitin reaksiyona girmesiyle monoasetin ve su oluşmaktadır. Devamında oluşan monoasetinle asetik asit reaksiyona girerek diasetin ve suyu oluşturmaktadır. Son olarak da diasetin asetik asitle reaksiyona girerek triasetin ve suyu oluşturmaktadır. Son ürün olan triasetin seçiciliği reaksiyon süresi arttıkça artmaya devam etmektedir. Öncelikle reaksiyon süreleri her sıcaklık için yaklaşık 300 dakika alınmış ve gliserolün tam dönüşüme ulaşmasını takip eden yaklaşık 2 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Şekil 4.12-14 incelendiğinde yüksek sıcaklıkta reaksiyon oldukça hızlı gerçekleşmektedir. 110°C’de mono- ve diasetin seçicilikleri oldukça yüksek çıktığı gibi triasetin seçiciliği de % 14,5 civarındadır ve literatürde yapılan çalışmalarla uyumludur (Çizelge 4.8).

#### 9/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklarda gliserol esterleri sentez çalışmaları

Gliserol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu 9/1 (Ac/G) reaktan molar oranında Dowex HCR W2 katalizörü ile sıvı fazda kesikli otoklav reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon çalışmalarında, yüksek sıcaklıklarda katalizör deaktive olduğu için 90, 100 ve 110°C’lerde esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisini incelenmiştir.

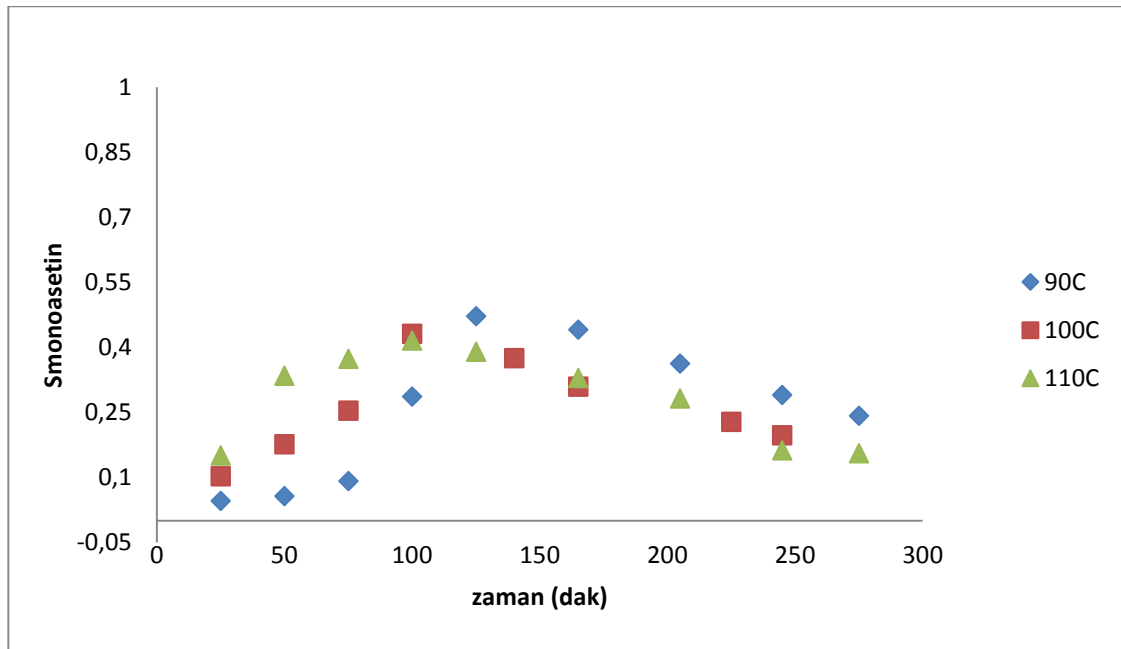


Şekil 4.15. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi (Ac/G = 9/1,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

Şekil 4.15’de verilen grafikte 9/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklara ait gliserol dönüşümü zamana bağlı olarak incelendiğinde; artan sıcaklıkla birlikte gliserolün dönüşüm hızının arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte ticari Dowex HCR W2 katalizörünün şişme özelliği artarak reaktanların katalizörün aktif sitelerine girmeleri kolaylaşmaktadır ve gliserol dönüşümü bununla birlikte artmaktadır. Ayrıca 6/1 reaktan molar oranına göre tüm sıcaklıklarda, daha kısa sürede %100 gliserol dönüşümüne ulaşıldığı gözlenmiştir. 100 ve 110°C’lerde gliserol dönüşümü birbirine yakın çıksa da 110°C’de daha iyi olduğu görülmektedir.

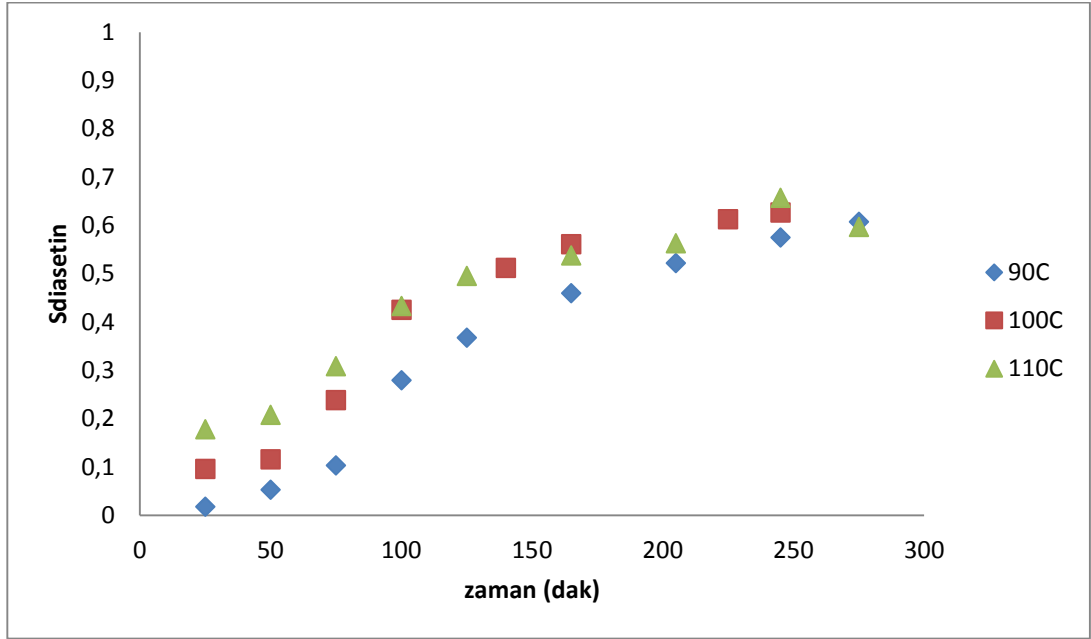
Çizelge 4.9. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri ( $Ac/G = 9/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı=1300 rpm)

T (°C)	90	100	110
<b>X<sub>G</sub></b>	1	1	1
<b>S Monoasetin/G</b>	0,24	0,19	0,16
<b>S Diasetin/G</b>	0,60	0,63	0,60
<b>S Triasetin/G</b>	0,15	0,17	0,25

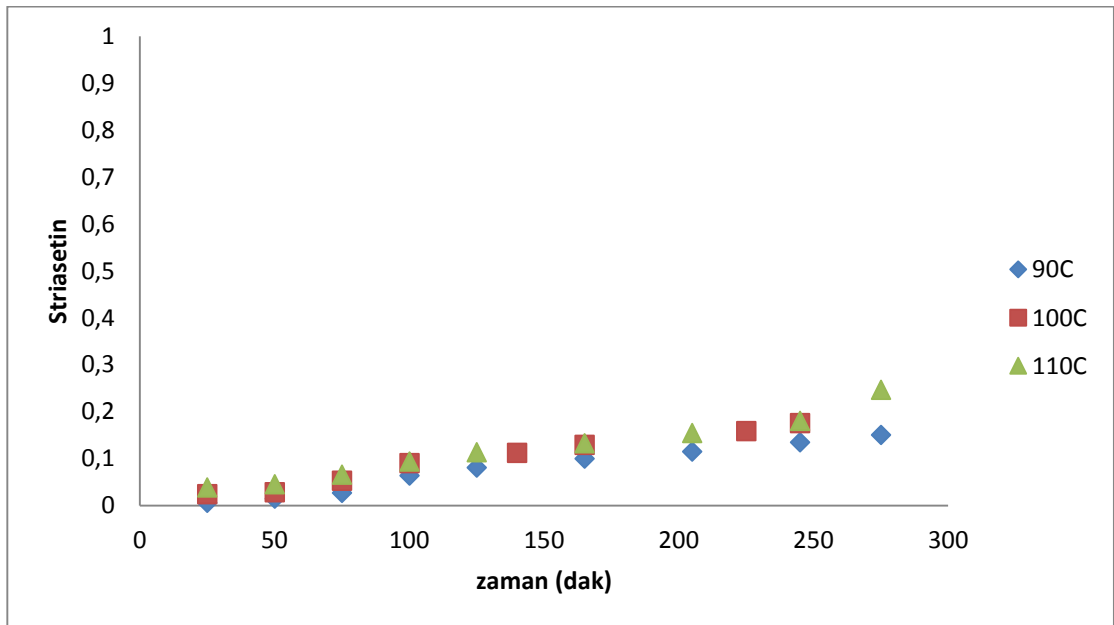


Şekil 4.16. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının monoasetin seçiciliğine etkisi ( $Ac/G = 9/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı=1300 rpm)

Esterleşme reaksiyonunda sıcaklığın artmasıyla 110°C’de mono-, di- ve triasetin seçicilikleri sırasıyla 0,16; 0,60; 0,25 olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.9). Sıcaklığın artmasıyla birlikte, seri reaksiyonlardan oluşan gliserol esterleşme reaksiyonunda zamana bağlı olarak mono ve diasetin seçicilikleri azaldığı, triasetin seçiciliğinin arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni ise seri reaksiyon halinde yürüyen esterleşme reaksiyonunda triasetin son üründür.



Şekil 4.17. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının diasetin seçiciliğine etkisi ( $Ac/G = 9/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı=1300 rpm)



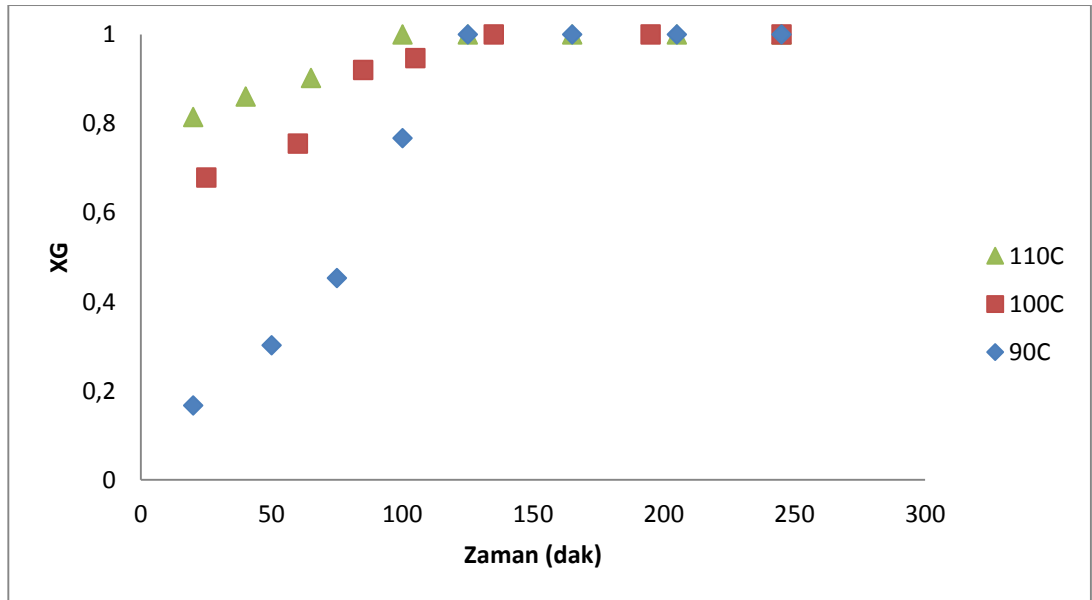
Şekil 4.18. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının triasetin seçiciliğine etkisi ( $Ac/G = 9/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı=1300 rpm)

Şekil 4.16-18 incelendiğinde artan sıcaklıkla ürün seçiciliklerinin zamana bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir. 9/1 reaktan molar oranında sıcaklığın artışı ile mono ve diasetin seçiciliklerinin benzer değişimler gösterdiği, triasetin seçiciliğinin ise giderek arttığı gözlenmiştir.

#### 12/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklarda gliserol esterleri sentez çalışmaları

Gliserol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu 12/1 (Ac/G) reaktan molar oranında Dowex HCR W2 katalizörü varlığında sıvı fazda kesikli otoklav reaktörde autogenous basınçta gerçekleştirilmiştir.

Ticari Dowex HCR W2 katalizörünün üretici firma tarafından 120°C sıcaklıkta deaktive olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle, çalışmada 90, 100 ve 110°C reaksiyon sıcaklıklarında esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi incelenmiştir.

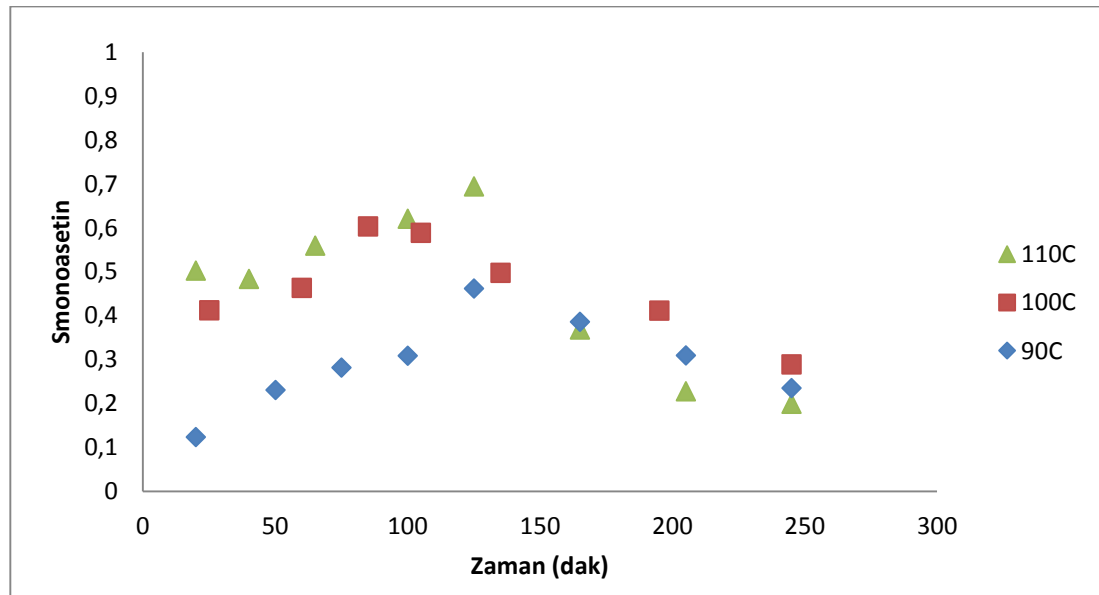


Şekil 4.19. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi (Ac/G = 12/1,  $W_{kat}$  = 0,3 g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

Esterleşme reaksiyonunun zamana bağlı gliserol dönüşümü incelendiğinde 110°C’de yaklaşık 100 dakikada tam dönüşüm gerçekleştiği görülmektedir. Sıcaklığın yüksek olması ve bunun yanında asetik asitin miktarının artmasıyla dönüşüm daha kısa sürede gerçekleşmektedir (Şekil 4.19).

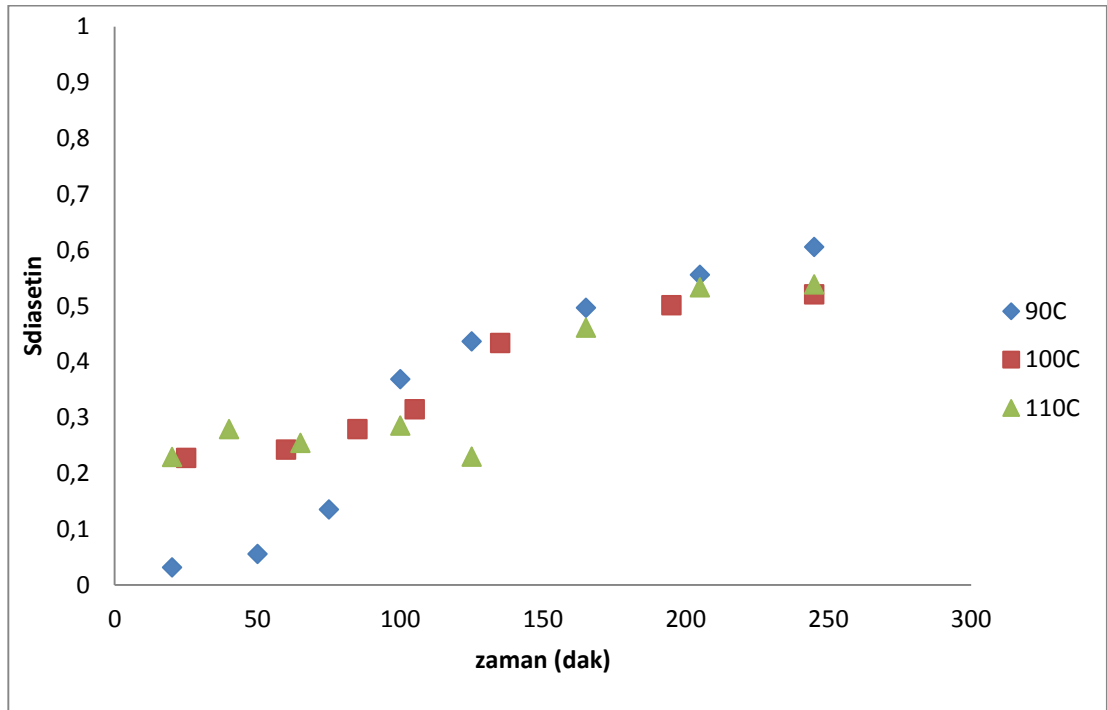
Çizelge 4.10. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon sıcaklıklarında gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri ( $Ac/G = 12/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı=1300 rpm)

T (°C)	90	100	110
X <sub>G</sub>	1	1	1
S Monoasetin/G	0,24	0,29	0,20
S Diasetin/G	0,61	0,52	0,54
S Triasetin/G	0,16	0,19	0,26

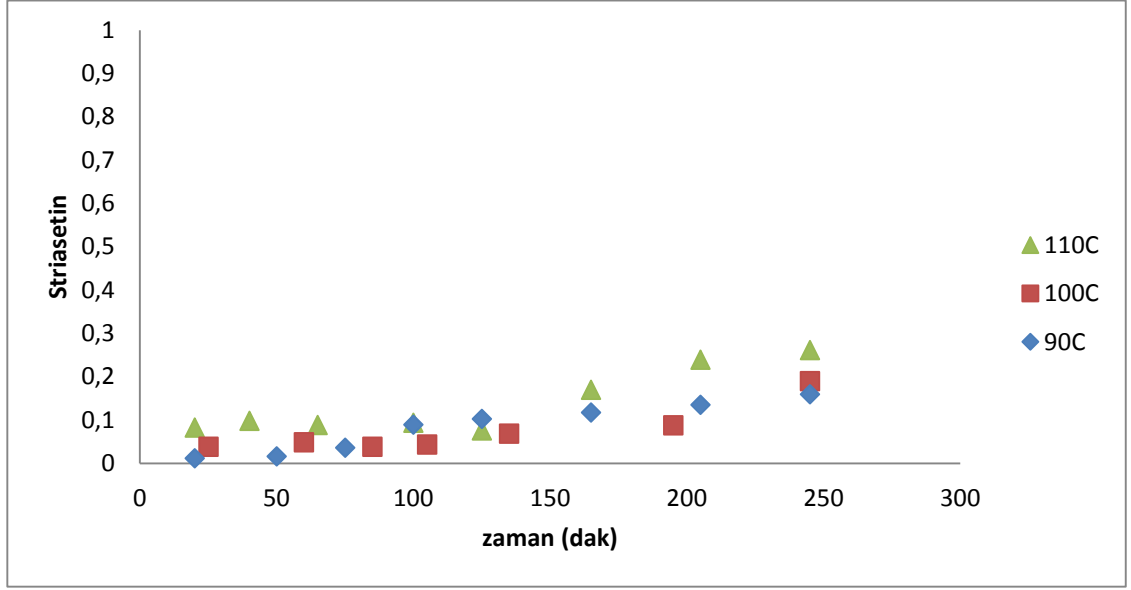


Şekil 4.20. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının monoasetin seçiciliğine etkisi ( $Ac/G = 12/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

110°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde mono-, di- ve triasetin seçicilikleri sırasıyla 0,20; 0,54; 0,26 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.10). Sıcaklığın artmasıyla mono ve diasetin seçicilikleri azalırken triasetin artmıştır. Ancak 12/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonları için (Şekil 4.19-21) ürün seçicilikleri incelendiğinde, 9/1 molar oranında yapılan esterleşme reaksiyonu ile yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu durum asetik asit miktarının artmasıyla gliserol dönüşümünün kısa sürelerde gerçekleştiğini ve ürün seçiciliklerinde benzerlik olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.21. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının diasetin seçiciliğine etkisi (Ac/G = 12/1,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

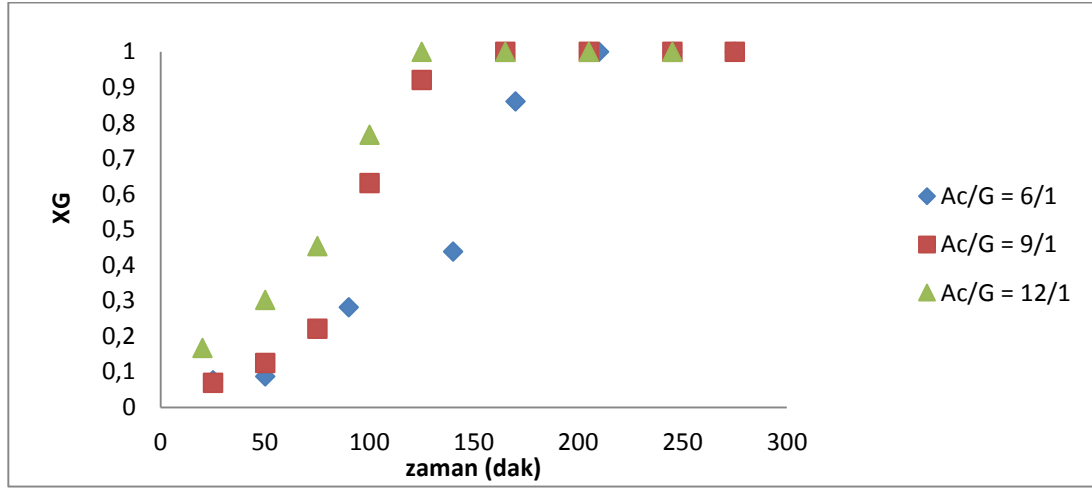


Şekil 4.22. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının triasetin seçiciliğine etkisi ( $Ac/G = 12/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

110°C’de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında (Şekil 4.22) triasetin seçiciliğinin 12/1 reaktan molar oranında oldukça yüksek çıktığı görülmektedir. Bunun sebebinin hem sıcaklık hem de asetik asit miktarının artmasından kaynaklandığı görülmektedir.

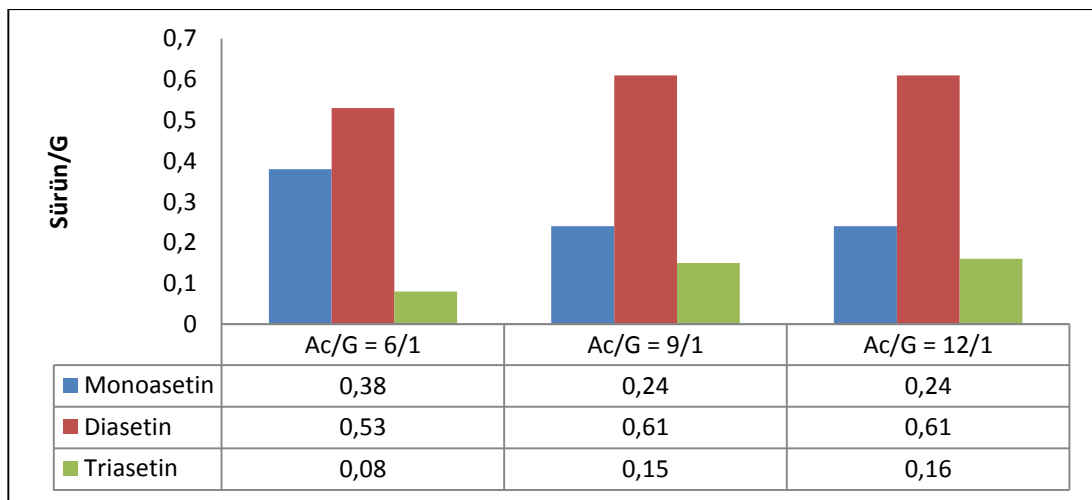
#### 4.2.2. Farklı reaktan molar oranlarında gliserol esterlerinin üretimi

Gliserol asetik asit esterleşme reaksiyonu 90 °C,100 °C ve 110°C’lerde farklı molar oranlarında Dowex HCR W2 katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon, karıştırma hızı 1300 rpm alınarak kesikli reaktörde 0,3 g katalizör miktarı ile incelenmiş ve değişen molar oranlarıyla gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri belirlenmiştir.



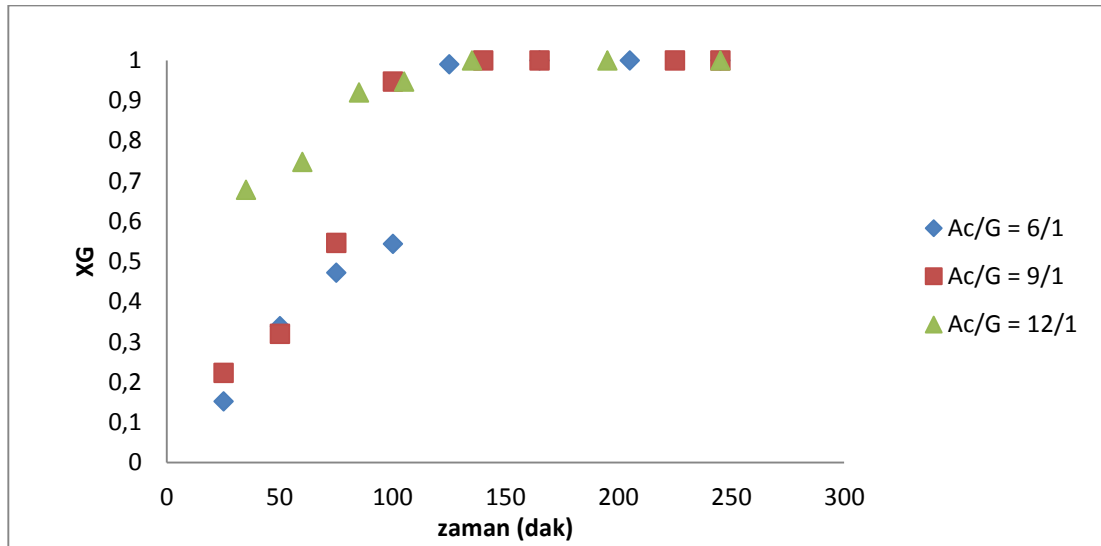
Şekil 4.23. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan başlangıç molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

Esterleşme reaksiyonunun zamana bağlı gliserol dönüşümü incelendiğinde  $90^{\circ}\text{C}$ 'de yaklaşık 125 dakikada gliserolde tam dönüşüm gerçekleştiği görülmektedir. Asetik asit miktarının artmasıyla dönüşüm diğer molar oranlara göre daha kısa sürede gerçekleşmektedir (Şekil 4.23). Kinetik açıdan denge reaksiyonlarında reaktanlardan birinin miktarı artırıldığında denge ürünler yönüne kaymaktadır ve bu nedenle de gliserol dönüşümü artmaktadır.



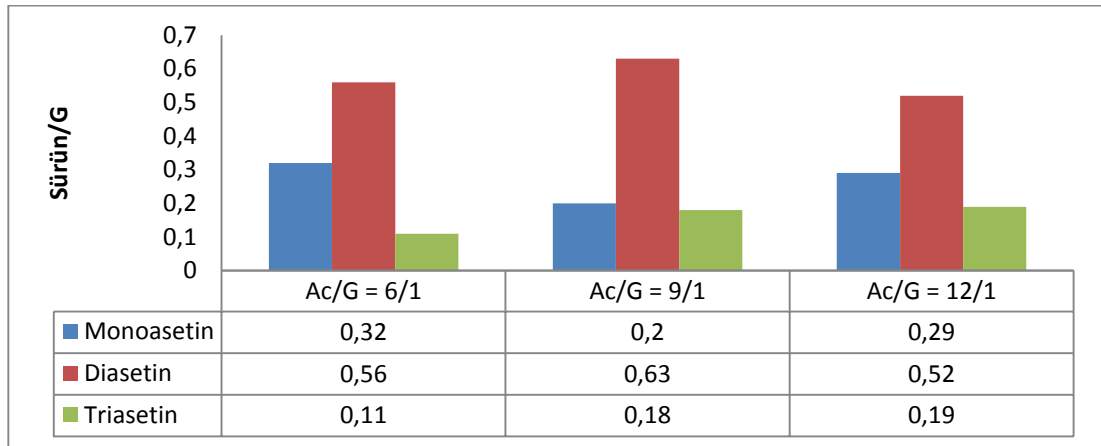
Şekil 4.24. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan başlangıç molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

Şekil 4.24'de verilen grafikte farklı molar oranlarına ait ürün seçicilikleri verilmiştir. Diasetin ve triasetin ürün seçiciliklerinin 9/1 ve 12/1 reaktan molar oranlarında birbirlerine çok yakın çıktığı görülmektedir.



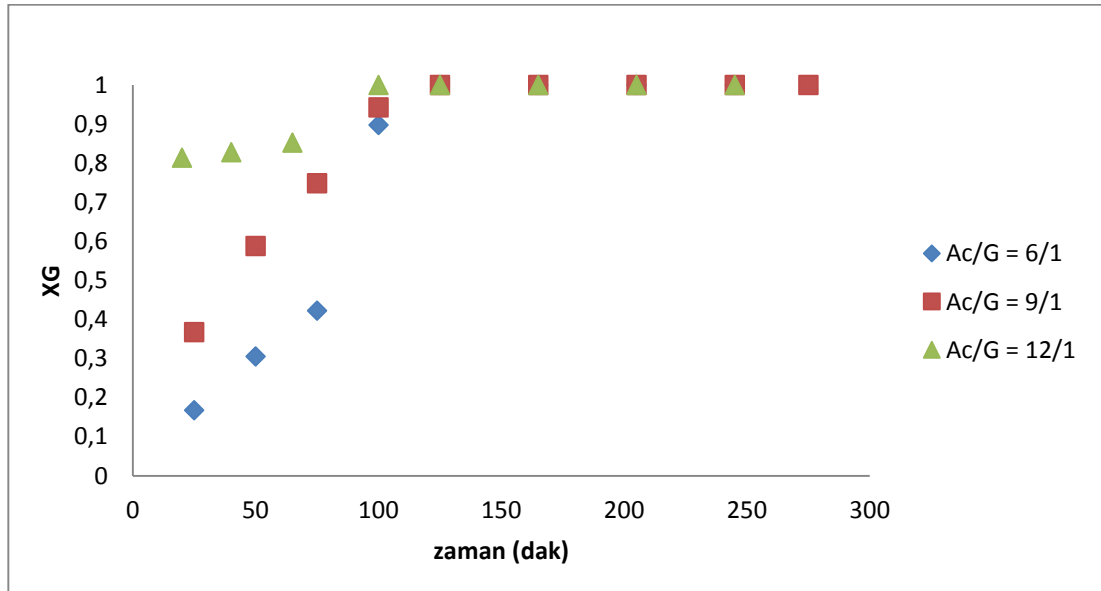
Şekil 4.25. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan başlangıç molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $W_{\text{kat}} = 0,3\text{ g}$ , karıştırma hızı = 1300 rpm)

100°C'de farklı başlangıç molar oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklıklara ait gliserol dönüşümü zamana bağlı olarak incelendiğinde; artan sıcaklıkla birlikte gliserolün dönüşüm hızının arttığı görülmektedir (Şekil 4.25). Şekil 4.26 incelendiğinde diasetin ve triasetin seçiciliklerinin, reaktan molar oran arttıkça birbirine yakın çıktığı görülmektedir.

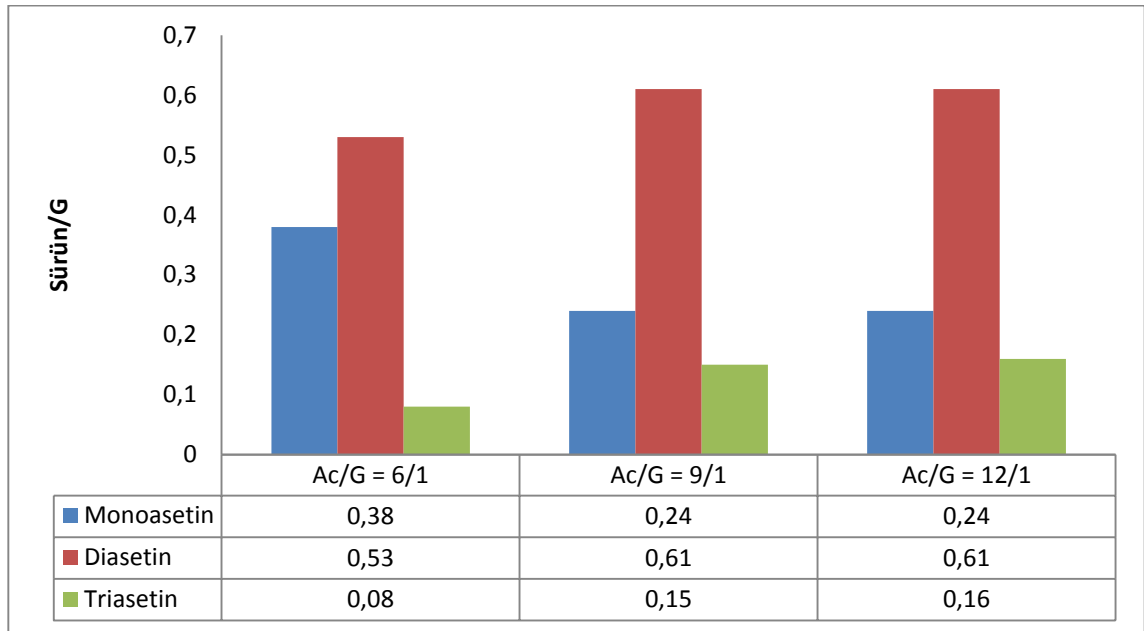


Şekil 4.26. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3\text{ g}$ , karıştırma hızı = 1300 rpm)

110°C reaksiyon sıcaklığında yapılan bir diğer reaksiyon çalışmasında ise, farklı başlangıç molar oranları için daha kısa sürede %100 gliserol dönüşümüne ulaşıldığı ve yaklaşık 100-125 dakika süren tam gliserol dönüşümü ile yüksek sıcaklıkta reaksiyon süresinin kısaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan başlangıç molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3\text{ g}$ , karıştırma hızı = 1300 rpm)



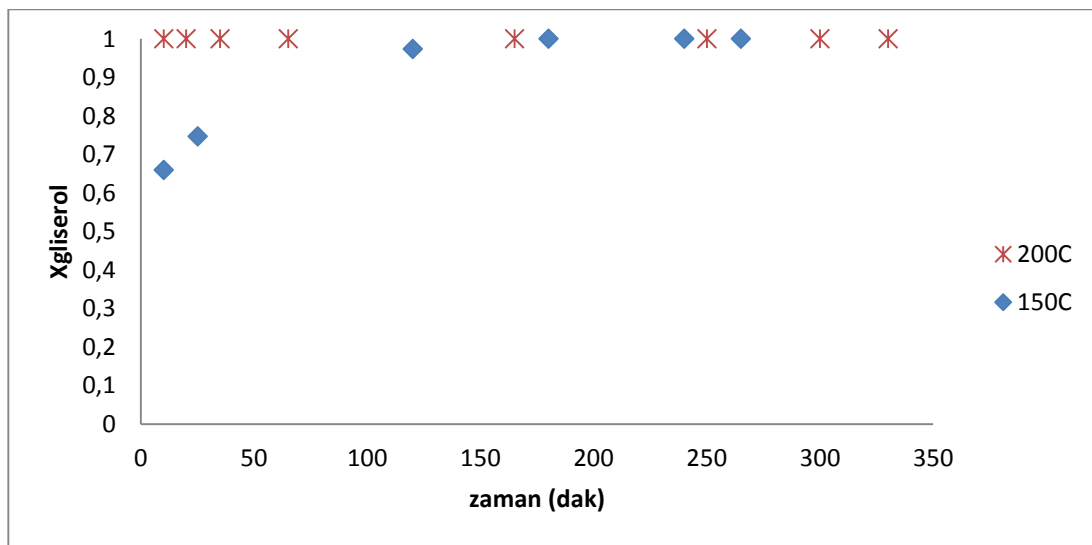
Şekil 4.28. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ( $T_{\text{reaksiyon}} = 110^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3 \text{ g}$ , karıştırma hızı = 1300 rpm)

Şekil 4.28 incelendiğinde  $110^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen gliserol esterleşme reaksiyonunda reaktan molar oranı arttıkça di- ve tri- asetin seçiciliği artmıştır. Yapılan çalışmada 9/1 ve 12/1 reaktan molar oranında gliserol dönüşümleri ve ürün seçicilikleri birbirine çok yakın çıktığı görülmektedir. Burada kinetik açıdan reaktanlarının birinin miktarca fazla eklenmesiyle reaksiyonunun ürünler yönüne kaydığı ancak belirli bir değerden sonra reaktan miktarını artırmanın gliserol dönüşümünü ve ürün seçiciliğini etkilemediği görülmektedir.

#### 4.2.3. Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında gliserol esterleri üretimi

Gliserol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu çalışmalarında ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneylerde 12/1 (Ac/G) reaktan molar oranında yüksek ürün seçicilikleri elde edilmiştir. Bu nedenle çalışma kapsamında sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda da 12/1 reaktan molar oranı kullanılmıştır. Gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonları, sıvı fazda kesikli otoklav reaktörde 1300 rpm karıştırma hızında, 150

ve 200°C reaksiyon sıcaklıklarında, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada gliserol eterleşme reaksiyonları sırasında 100°C reaksiyon sıcaklığında indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü yüksek gliserol dönüşümü ve dieter seçiciliğini eser miktarda vermesinden dolayı, gliserol esterleşme reaksiyonunda bu sıcaklıkta çalışılmamıştır. İndirgenmiş kütlece %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü yüksek sıcaklıkta aktivite göstermektedir.

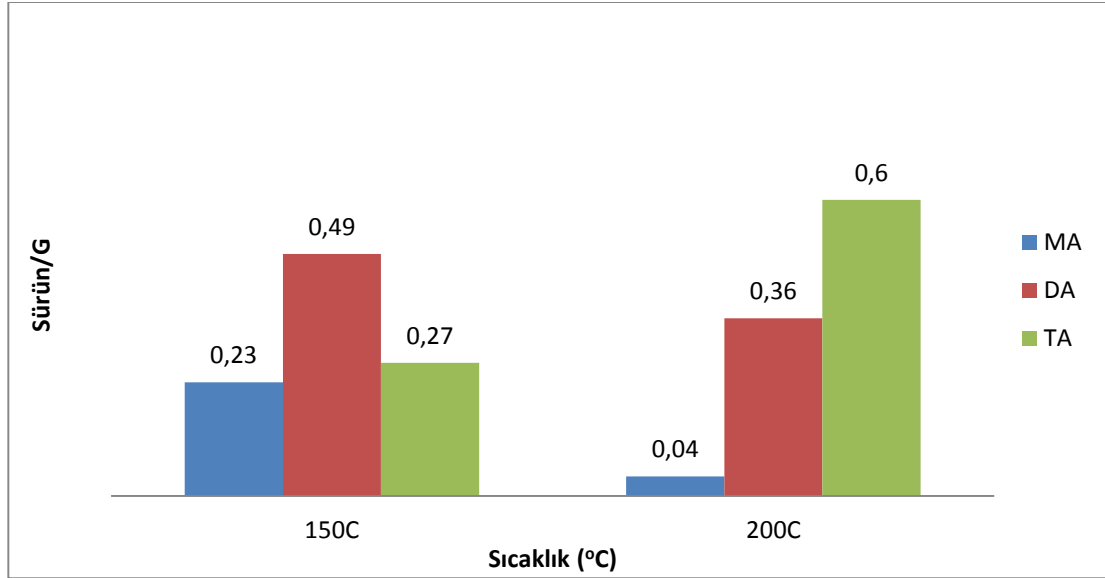


Şekil 4.29. İndirgenmiş Pd/Aerosil200 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, sıcaklık değişiminin gliserol dönüşümüne etkisi ( $A_c/G = 12/1$  ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

Şekil 4.29'da verilen grafikte farklı sıcaklıklara ait gliserol dönüşümü zamana bağlı olarak incelendiğinde; artan sıcaklıkla birlikte gliserolün dönüşüm hızının attığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızı artmaktadır ve 200°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonda, çok kısa sürede (10 dakika) %100 gliserol dönüşümüne ulaşıldığı gözlenmiştir.

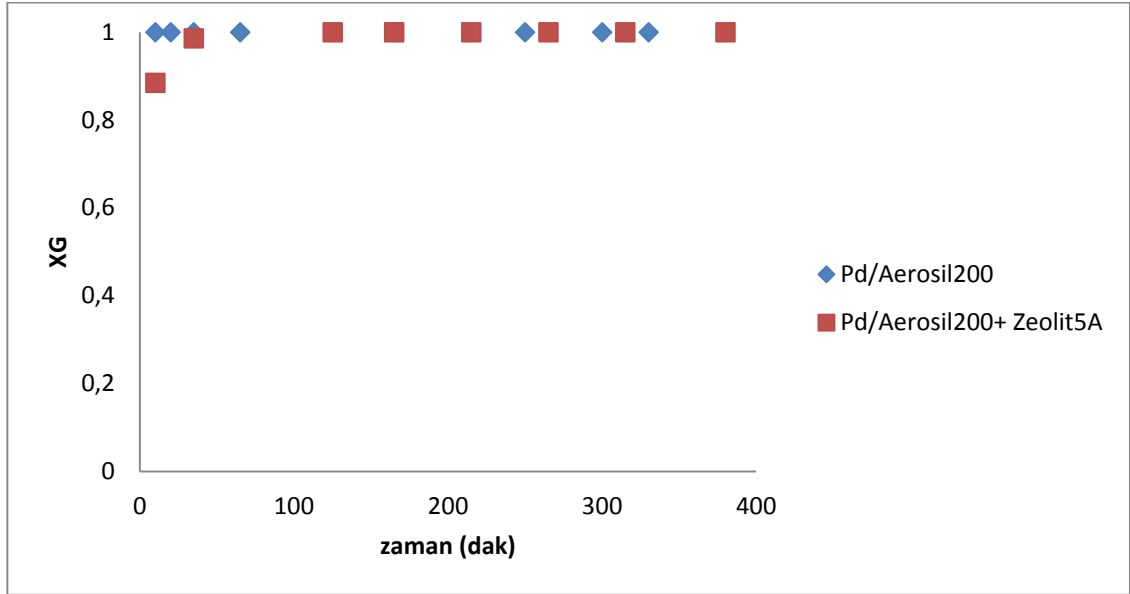
Esterleşme reaksiyonu birbirini izleyen seri reaksiyonlar olduğu için son ürün olan triasetin seçiciliği reaksiyon süresi arttıkça artmaya devam etmektedir. Bu nedenle reaksiyon süreleri her sıcaklık için yaklaşık 300-330 dakika alınmıştır. Şekil 4.29-30

incelendiğinde gliserol dönüşümü hızlı olurken triasetin ürün seçiciliğinin de sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir.



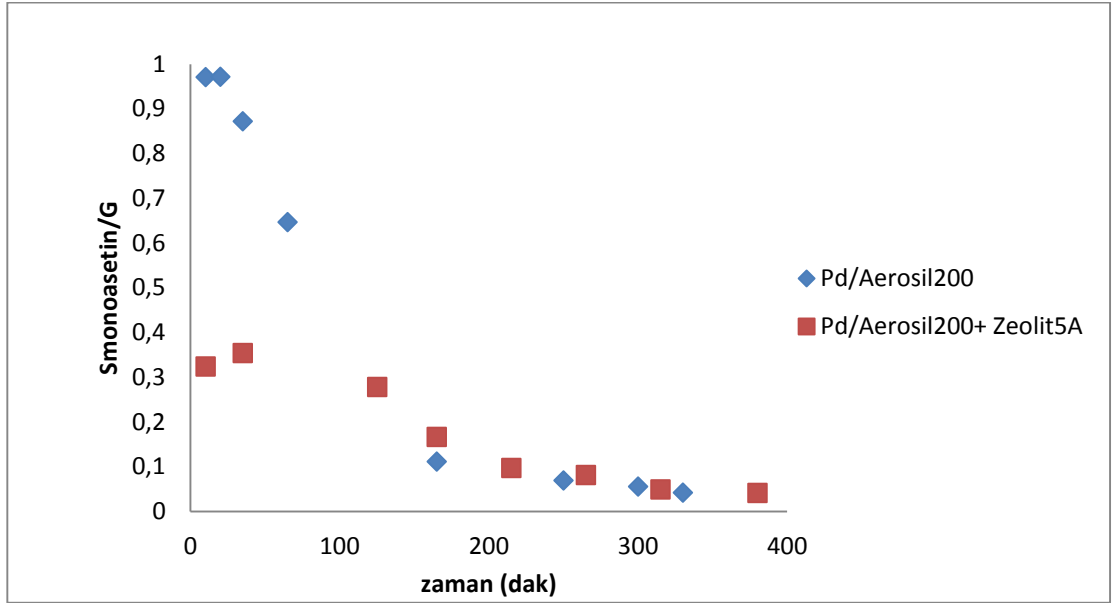
Şekil 4.30. İndirgenmiş Pd/Aerosil200 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, reaktan molar oranının ürün seçiciliğine etkisi ( $Ac/G = 12/1$ ,  $W_{kat} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

Literatürde Ekinci tarafından yapılan bir çalışmada gliserol asetik asit esterleşme reaksiyonu için sentezlenen %20STA@ZrO<sub>2</sub> ve %30STA@ZrO<sub>2</sub> katalizörleri ile benzer şartlarda gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda %41 triasetin seçiciliğine ulaşılmıştır [45]. Tarafımızdan sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile 200°C'de, 12/1 reaktan molar oranında triasetin seçiciliği %60 elde edilmiştir (Şekil 4.30). Tez kapsamında sentezlenen katalizörün daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

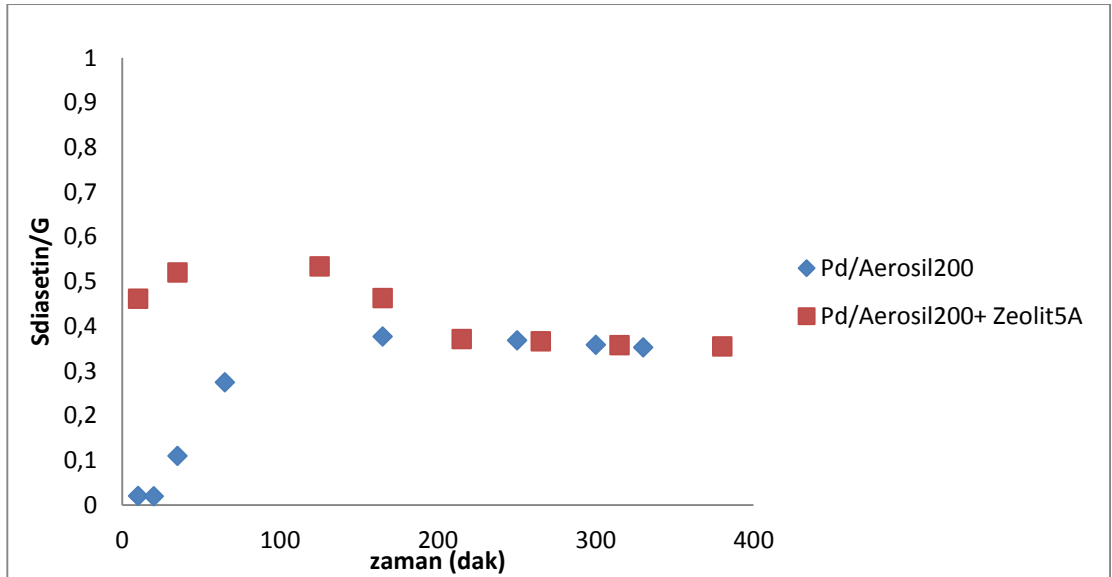


Şekil 4.31. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 ve Zeolit 5A varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu gliserol dönüşümü ( $T_{\text{reaksiyon}} = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $Ac/G = 12/1$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

Esterleşme reaksiyonlarında ürün olarak gliserol esterleri yanında su da oluşmaktadır. Denge reaksiyonları olan gliserol esterleşme reaksiyonlarında ürünlerden biri uzaklaştırıldığında reaksiyon ürünler yönüne doğru ilerlemektedir. Bu nedenle çalışmada sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile su tutucu zeolit 5A birlikte  $200^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında birlikte kullanılmıştır. Şekil 4.31 incelendiğinde reaktan başlangıç molar oranı 12/1, karıştırma hızı 1300rpm ve katalizör oranı 1:1 (indirgenmiş Pd/Aerosil200:Zeolit 5A) olarak alınan reaksiyonda gliserol dönüşümlerine bakıldığında Zeolit 5A eklenmesinin gliserol dönüşümü açısından belirgin bir etkisi görülmemiştir.



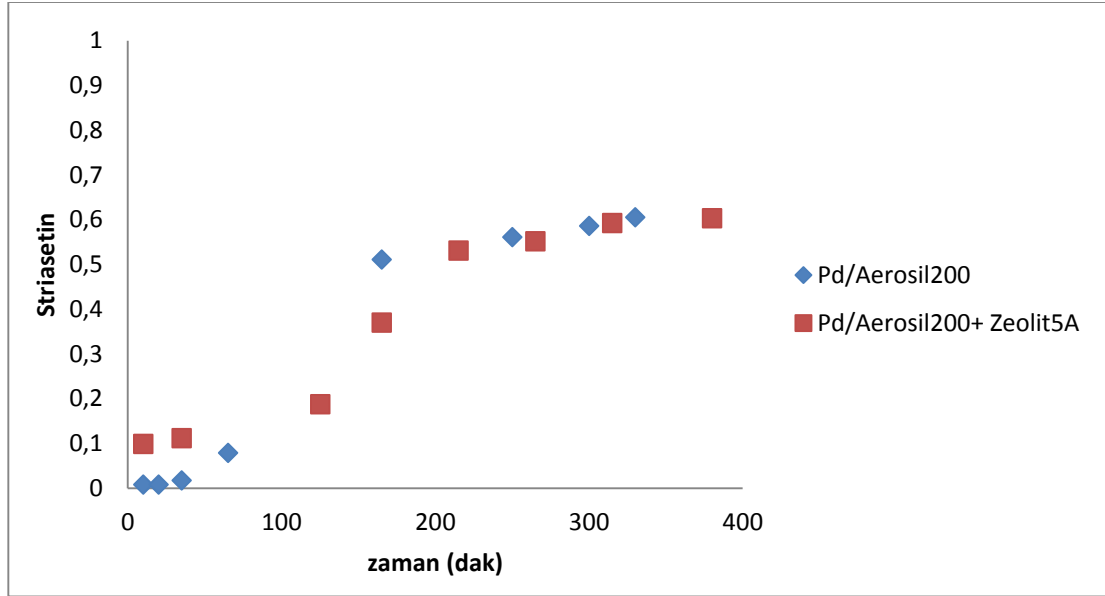
Şekil 4.32. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 ve Zeolit 5A varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu monoasetin seçiciliği  
( $T_{\text{reaksiyon}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Ac/G} = 12/1$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3\text{ g}$ , karıştırma hızı = 1300 rpm)



Şekil 4.33. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 ve Zeolit 5A varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu diasetin seçiciliği ( $T_{\text{reaksiyon}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Ac/G} = 12/1$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3\text{ g}$ , karıştırma hızı = 1300 rpm)

Şekil 4.31-33 incelendiğinde su tutucu zeolit 5A kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde ortamdaki suyun tutulmasıyla diasetin seçiciliğinin arttığı gözlenmiştir.

ürünler yönüne kayan reaksiyonda monoasetin seçiciliği beklenildiği gibi daha az ve triasetin seçiciliği de daha yüksek elde edilmiştir.



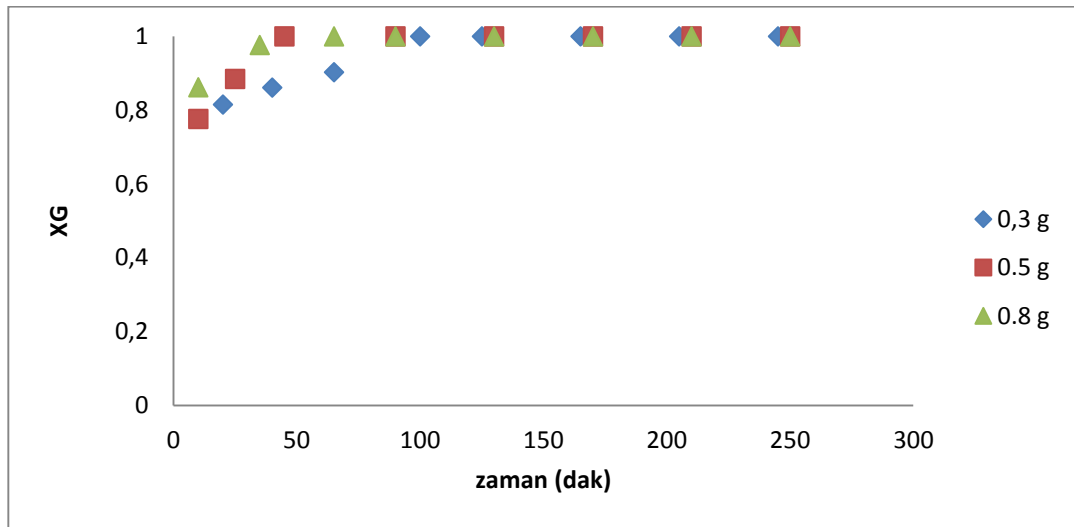
Şekil 4.34. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 ve Zeolit 5A varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu triasetin seçiciliği ( $T_{\text{reaksiyon}} = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Ac/G} = 12/1$ ,  $W_{\text{kat}} = 0,3$  g, karıştırma hızı = 1300 rpm)

Literatürde Ekinci tarafından yapılan bir çalışmada, zeolit 5A kullanılarak gerçekleştirdiği esterleşme reaksiyonunda 6/1 reaktan molar oranında  $105^{\circ}\text{C}$ 'de reçine katalizör Amberlit 15 varlığında ancak %13 triasetin seçiciliğine ulaşmıştır [45]. Çalışma kapsamında sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve Zeolit 5A ile gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda triasetin seçiciliği %60 elde edilmiştir. Burada yapılan çalışmada başlangıç molar oranının ve sıcaklığın yüksek olması önemli bir faktördür. Ekinci tarafından yapılan çalışmada reaksiyonlarda daha düşük molar oranı ve daha düşük reaksiyon sıcaklığı kullanılmıştır.

#### 4.2.4. Farklı katalizör miktarları ile gliserol esterleri üretimi

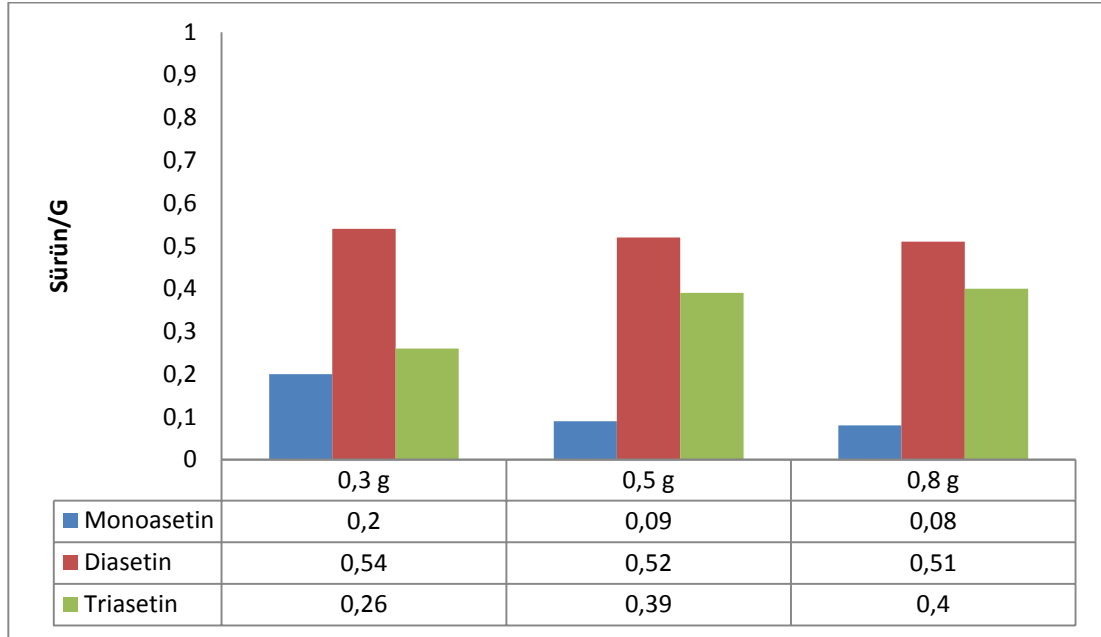
Gliserol ve asetik asit esterleşme reaksiyonunda gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri katalizör miktarı değişimi ile incelenmiştir. Reaksiyonlarda önemli bir

rol oynayan katalizörler, miktarı artırıldıkça var aktif sitelerin sayısı artmakta ve reaktanlar daha fazla aktif sitelere ulaşmaktadır. Böylece kısa sürelerde yüksek reaktan dönüşümleri elde edilebilmektedir. Reaksiyon ticari katalizörlerden Dowex HCR W2 varlığında 12/1 reaktan başlangıç molar oranında 110°C’de, 1300 rpm karıştırma hızında farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.35. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, katalizör miktarının gliserol dönüşümüne etkisi (Ac/G = 12/1,  $T_{\text{reaksiyon}} = 110^{\circ}\text{C}$ , karıştırma hızı = 1300 rpm)

Reaksiyon süreleri 250 dakika alınarak gaz kromatogramından alınan alan değerleri ile gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri hesaplanmıştır. Zamana bağlı gliserol dönüşümü incelendiğinde katalizör miktarındaki artışın gliserol dönüşümünün zamana bağlı hızını etkilediği görülmektedir (Şekil 4.35). 0,3 g katalizör kullanıldığında 70 dakikada, 0,5 ve 0,8 g katalizör kullanıldığında yaklaşık 35 dakikada tam dönüşüm gerçekleşmiştir.



Şekil 4.36. Dowex HCR W2 varlığında gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu, katalizör miktarının ürün seçiciliğine etkisi (Ac/G = 12/1,  $T_{\text{reaksiyon}} = 110^{\circ}\text{C}$ , karıştırma hızı = 1300 rpm)

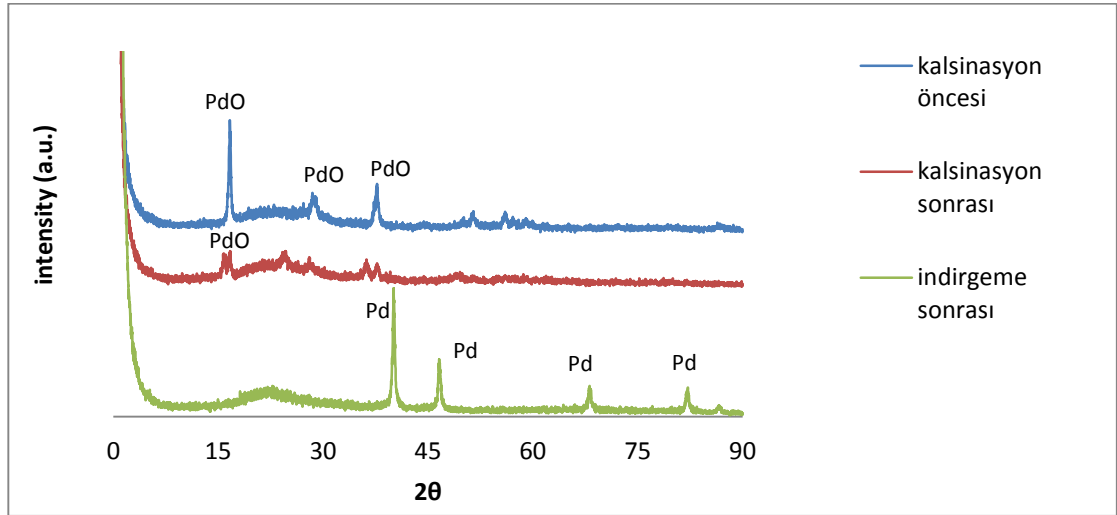
Katalizör miktarının artmasıyla gliserol dönüşüm hızının arttığı görülmektedir. Ancak katalizör miktarında sürekli bir artışın seçicilikler üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı 0,5 ve 0,8 g arasındaki benzerlik incelenerek görülmektedir. Triasetin seçiciliği 0,8 g katalizör miktarı için %40 elde edilmiştir (Şekil 4.36).

#### 4.3. Pd/Aerosil200 Katalizörünün Karakterizasyon Sonuçları

Çalışma kapsamında ticari Dowex HCR W2 katalizörüne alternatif olarak %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla Hammett asidite tayini, X-ışını kırınım (XRD), BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı (multi point), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve Piridin DRİFT analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 4.3.1. X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) sonuçları

Pd/Aerosil200 mezo gözenekli katalizörüne temel karakterizasyon yöntemlerinden biri olan X-ışını kırınım analizi yapılmıştır. Hazırlanan katalizörün yapı tayini için düşük ve geniş açılarda ( $2\theta$ ; 1-90° aralığı) inceleme gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon öncesi, kalsinasyon sonrası ve indirgeme sonrası katalizöre yapılan XRD analizleri ile yapının karakteristik kristalin amorf yapısı belirlenmiştir. Literatürde yapılan farklı malzemeler için Pd ihtiva eden kırınım desenleri incelendiğinde destek malzemesinin de amorf yapıda olmasıyla bağlantılı olarak sentezlenen katalizörün amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. Mezo gözenekli malzemeler için kırınım modelleri için düşük açı aralığında yansıma pikleri dikkate alınmaktadır. Amorf yapıda olmasından dolayı Bragg yasası kullanılarak düzlemler arası uzaklık tayin edilememiştir. Kullanılan destek maddesi Aerosil200 silika kaynağı da amorf yapıdadır. X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.37’te verilmiştir.



Şekil 4.37. Hazırlanan %15’lik Pd/Aerosil200 katalizörüne ait XRD desenleri

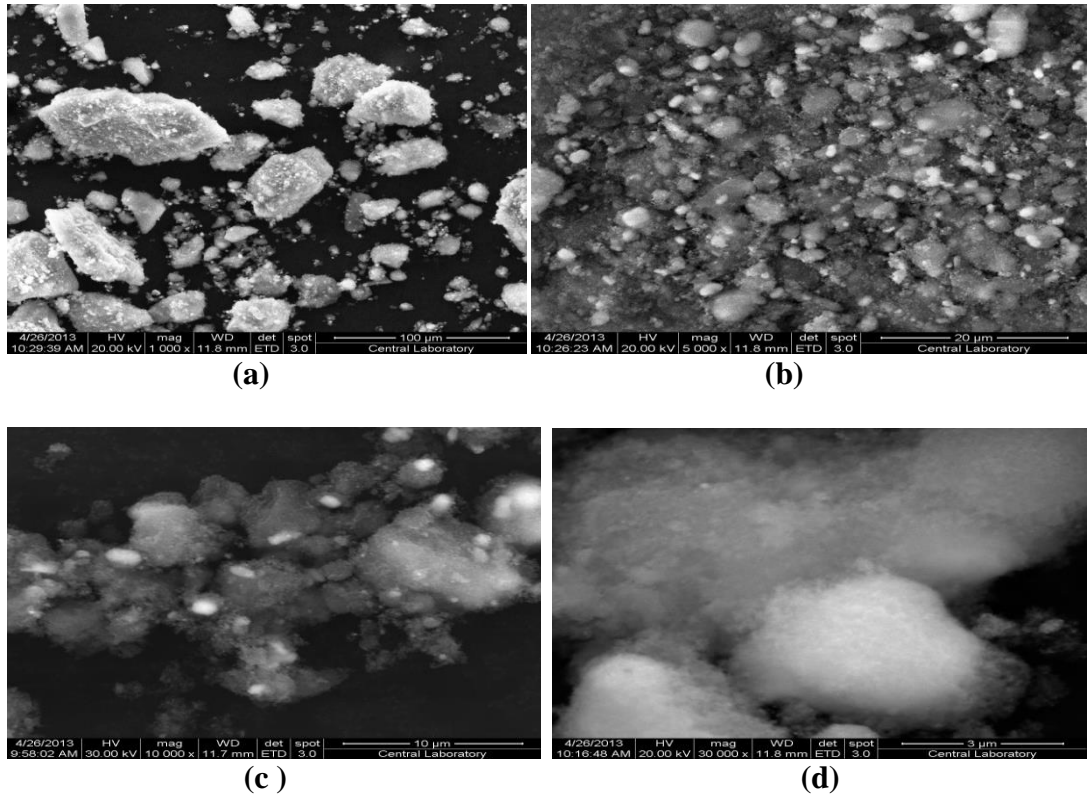
Kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrası numunede  $2\theta$ ; 18°, 25°, 30°, 38°, 53°, 58° görülen yansımalar PdO’ye aittir. Kalsinasyon 400°C’de yapılmıştır, kalsinasyon öncesi numunede PdO’ye ait yansımalar daha büyükken kalsinasyon sonrası azalmıştır. İndirgeme 650°C’de yapılmıştır ve bu sıcaklıkta PdO tamamen kaybolmuştur. Karakteristik paladyum metalinin XRD desenleri  $2\theta$ ; 40°, 47°, 68° ve

82 °’de gözlenmiştir. Paladyuma ait yansımaların birim hücresi (111) ve (200) olarak indekslenebilir [46-51].

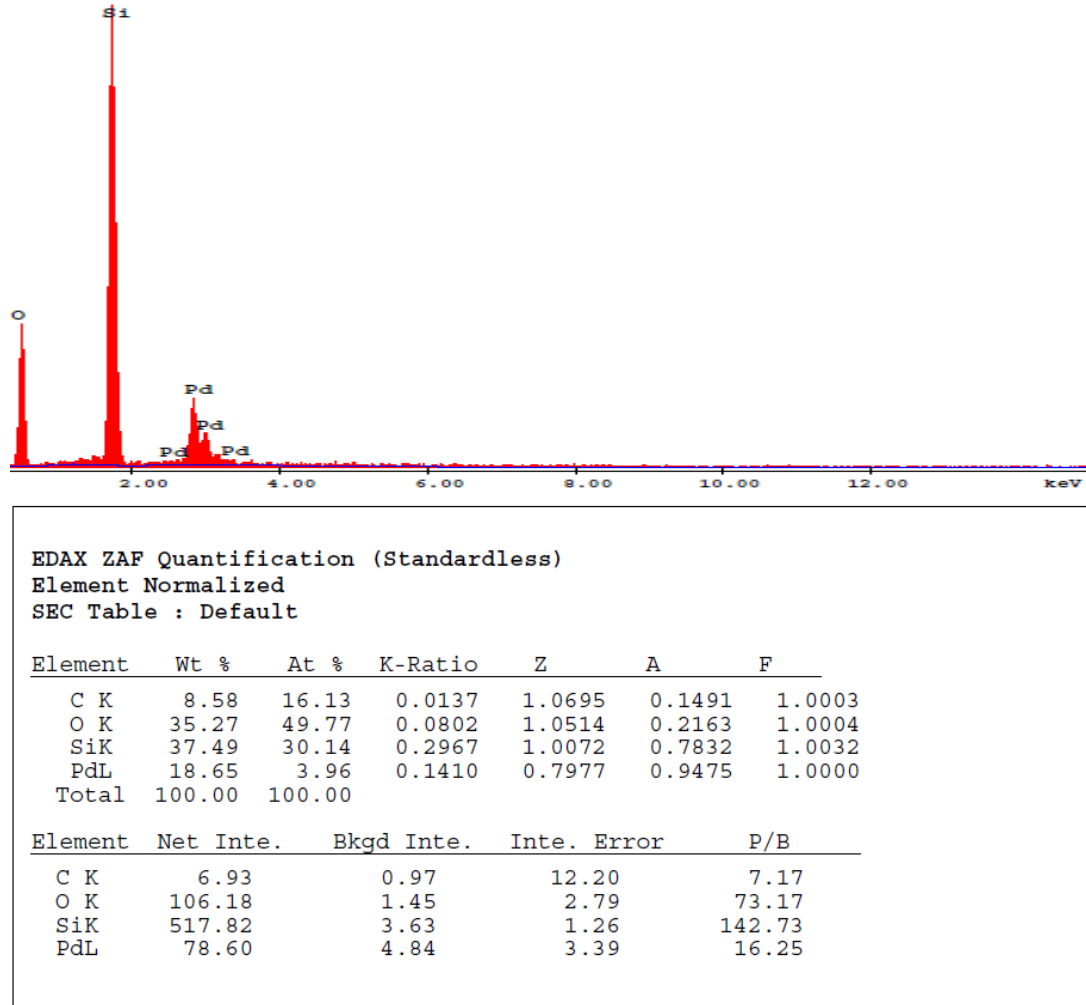
#### 4.3.2. Taramalı Elektron spektrokopisi (SEM-EDS) sonuçları

Malzemenin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Pd/Aerosil200 katalizörünün SEM fotoğrafı Resim 4.1’de verilmektedir.

Katalizörün SEM fotoğraflarından, pamuksu amorf bir yapıda olduğu ve emdirme yöntemiyle destek maddesine yüklenen paladyum metali dağınık halde gözlenmiştir. SEM-EDX analiz grafiği 5000 büyütme için Şekil 4.38’de verilmektedir.



Resim 4.1. Pd/Aerosil200 SEM fotoğrafları (a) 1000 büyütme, (b) 5000 büyütme, (c) 10000 büyütme, (d) 30000 büyütme



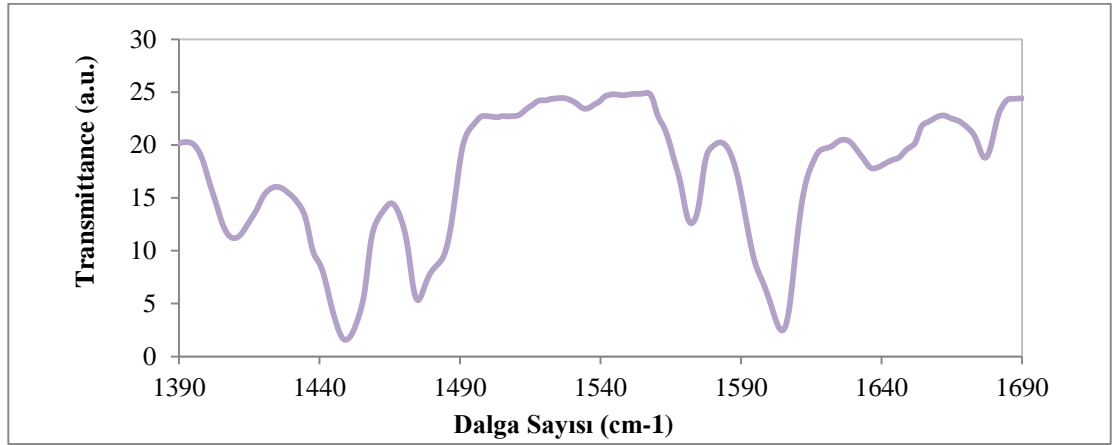
Şekil 4.38. SEM-EDX analizi (5000 büyütme)

Şekil 4.38 incelendiğinde kütlece %15’lik sentezlenen Pd/Aerosil200 katalizörünün yapısında aktif olarak Pd metalinin yüklendiği, çekilmiş olan EDS analizi görüntüleri ile belirtilen grafikte de kütlece yaklaşık %18,65 Pd metalinin yapıya yüklendiği gözlenmiştir. Pd metalinin yükleme miktarının EDS sonuçları ile tutarlı olduğu ancak pamuksu yapıdan dolayı bir kısım dağınık yüklemeler olduğu belirlenmiştir.

#### 4.3.3. Piridin DRİFTs analizi sonuçları

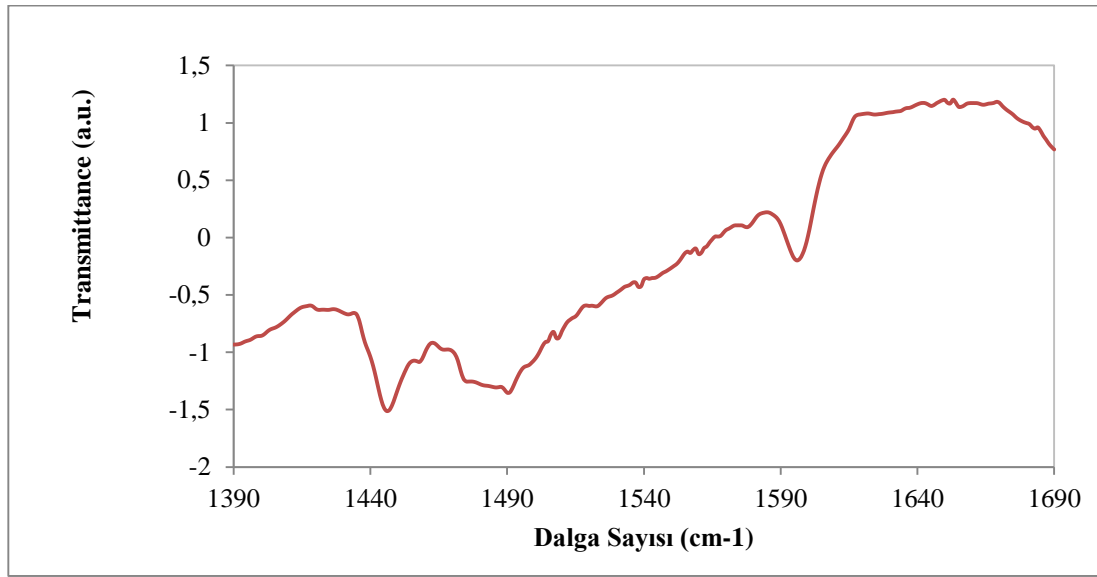
Gliserolün eterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonları için sentezlenen katalizörün asidik bölgelerinin tayini için piridin adsorplanan katalizörlerin DRİFTs (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz

öncesinde piridin ile muamele edilen katalizör bir saat kurutulduktan sonra ATR (Attenuated Total Reflectance) metodu kullanılarak  $4000-380\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında incelenmiştir. Gerçekleştirilen DRIFTS analizi sonunda  $1390-1690\text{ cm}^{-1}$  dalga boyları arasında katalizördeki aktif yapıya ait Lewis ve Brønsted asit bölgeleri tanımlanmaktadır.



Şekil 4.39. %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün piridin DRIFTS analizi

Çalışma kapsamında hazırlanan %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiş ve asidik bölge tayinleri yapılmıştır. %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü için Şekil 4.39'da verilen spektrumlar incelendiğinde %15'lik Pd/Aerosil200 için,  $1540-1640\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında Brønsted asiditelerinin belirgin pik vermediği görülmüştür.  $1600-1630\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında Lewis asit bölgesine ait pikler daha belirgindir.  $1535\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda Brønsted asiditesine ait pik gözlenmiştir. Elde edilen pikler dikkate alındığında, %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün gliserol eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında kullanılabilmesi için yeterli asiditeye sahip olmadığı belirlenmiştir. İndirgenme sırasında paladyum metalinin aktifleşmesiyle Brønsted asit bölgeleri oluşmaktadır ve reaksiyonda aktif siteler kullanılabilir hale gelmektedir.

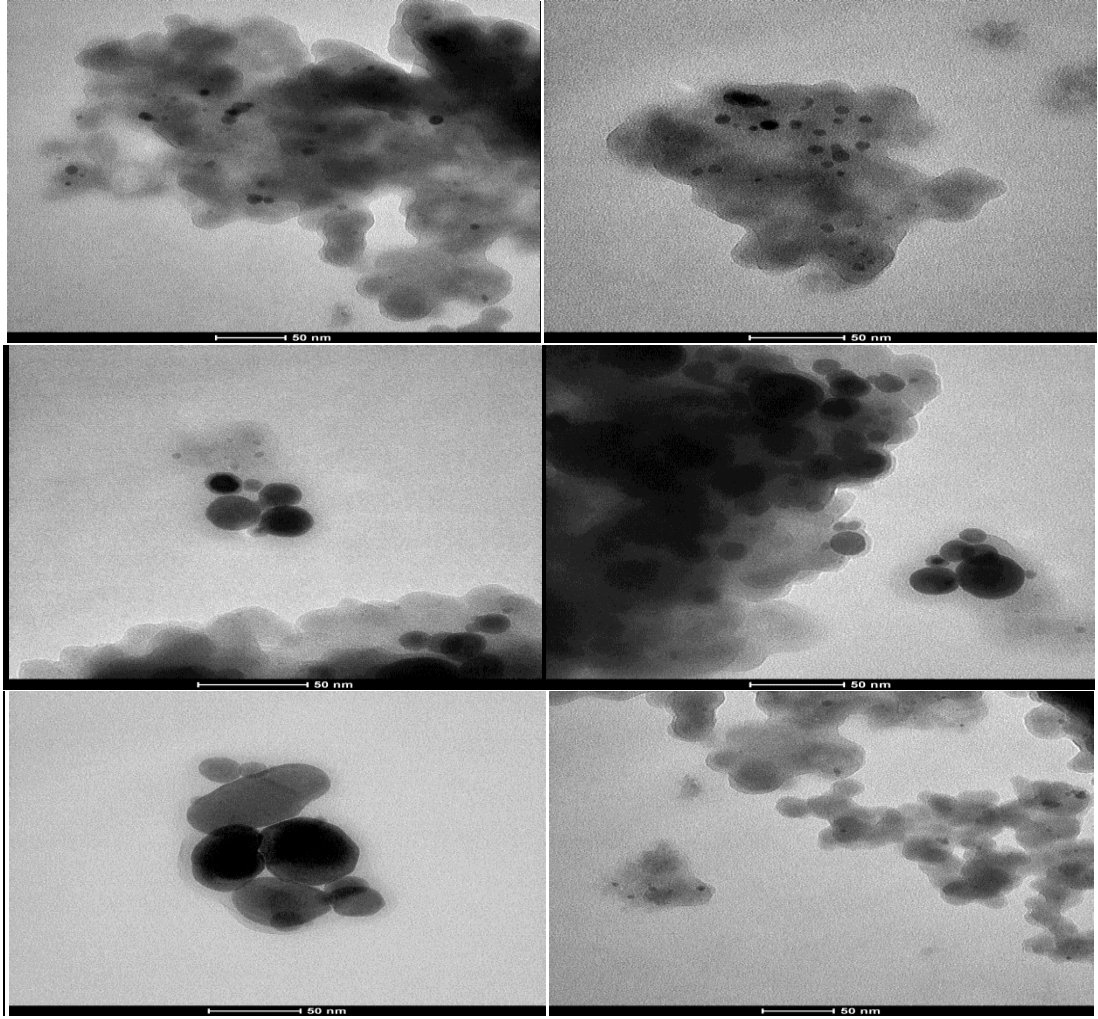


Şekil 4.40. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün piridin DRIFTS analizi

İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü için, Şekil 4.40'da elde edilen spektrumlar verilmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde, 1540-1640 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında Brønsted asit bölgelerine ait, 1445 ve 1598 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında Lewis asit bölgesine ait ve 1492 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda Lewis- Brønsted asit bölgelerine ait pik verdiği gözlenmiştir [44, 52]. Brønsted asit siteleri reaksiyon sırasında proton verici olarak görev yaparlar. Bu özelliklerinden dolayı eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında Brønsted asiditesine sahip katalizörler tercih edilmektedirler. Çalışma kapsamında sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün Brønsted asit bölgesinde pik vermesi nedeniyle, gliserol esterleşme ve eterleşme reaksiyonlarında aktif olarak kullanılması uygun görülmüştür.

#### 4.3.4. TEM analizi sonuçları

Çalışma kapsamında hazırlanan indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün gözenek yapısını aydınlatmak için TEM elektron mikroskobu kullanılmaktadır. Resim 4.2'de 34 Å gözenek çapına sahip katalizörün TEM fotoğrafları verilmektedir. Bu analiz sonucunda indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün düzenli olmayan amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

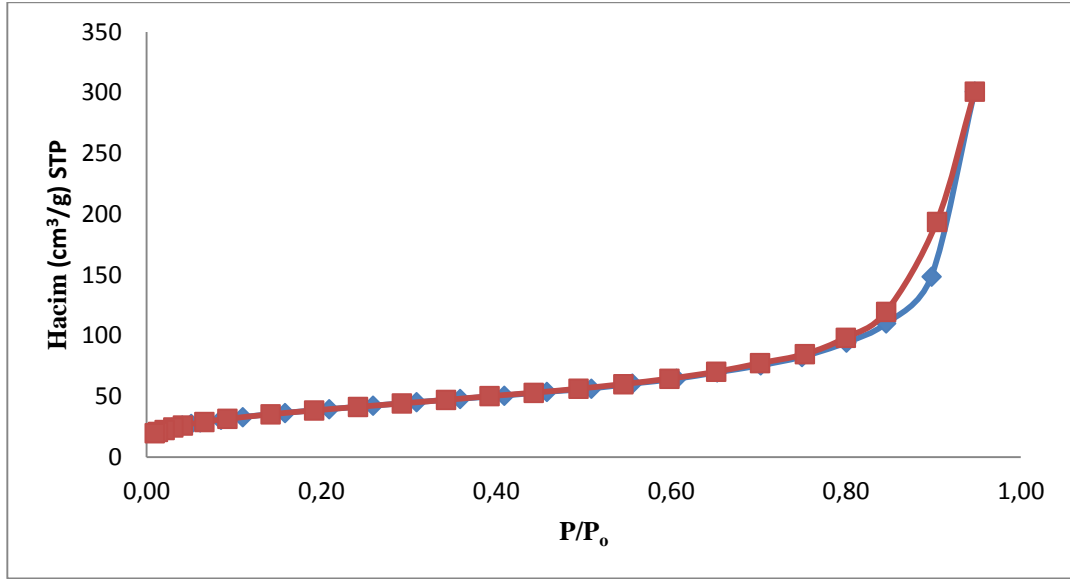


Resim 4.2. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü TEM fotoğrafları

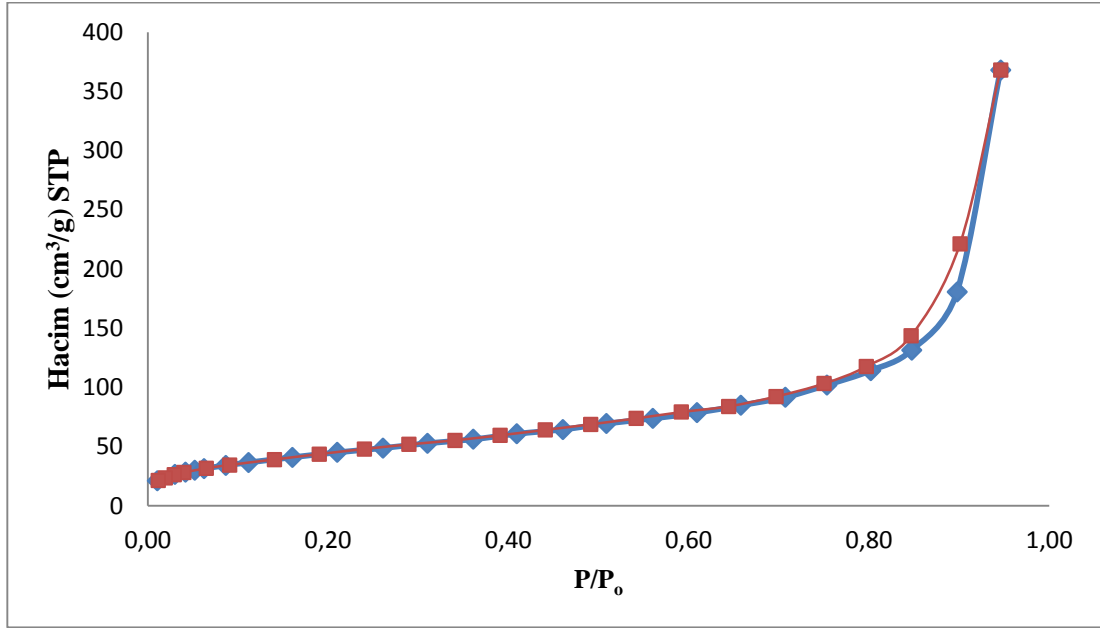
Çalışma kapsamında sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü için çekilen TEM fotoğrafları incelendiğinde yapıya Pd metal yüklemesinin başarıyla gerçekleştirildiği gözlenmiştir. Yeni nesil destek Aerosil200 malzemesinin amorf yapıda oluşu, sentezlenen katalizöründe aynı yapıda olmasına ve pamuksu bir görüntü sergilemesine neden olmuştur. Fotoğraflarda pamuksu yapı üzerinde gözlenen siyah görünümlü noktasal parçalar Pd metaline aittir.

#### 4.3.5. BET analizi sonuçları

Çalışma kapsamında sentezlenen %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün ve indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün yüzey alanını, adsorpsiyon davranışını ve gözenek boyut dağılımını belirlemede BET ve BJH (Barrett, Joyner ve Halenda) yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 4.41'de %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörüne ait, Şekil 4.42'de İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörüne ait çok nokta BET yöntemiyle elde edilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Hazırlanan katalizör BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içinde IV. tip adsorpsiyon davranışı göstermektedir. Bu adsorpsiyon davranışıyla sentezlenen katalizörün mezo gözenek yapısına sahip olduğu ve ideal adsorpsiyon davranışı gösterdiği söylenebilmektedir [36].

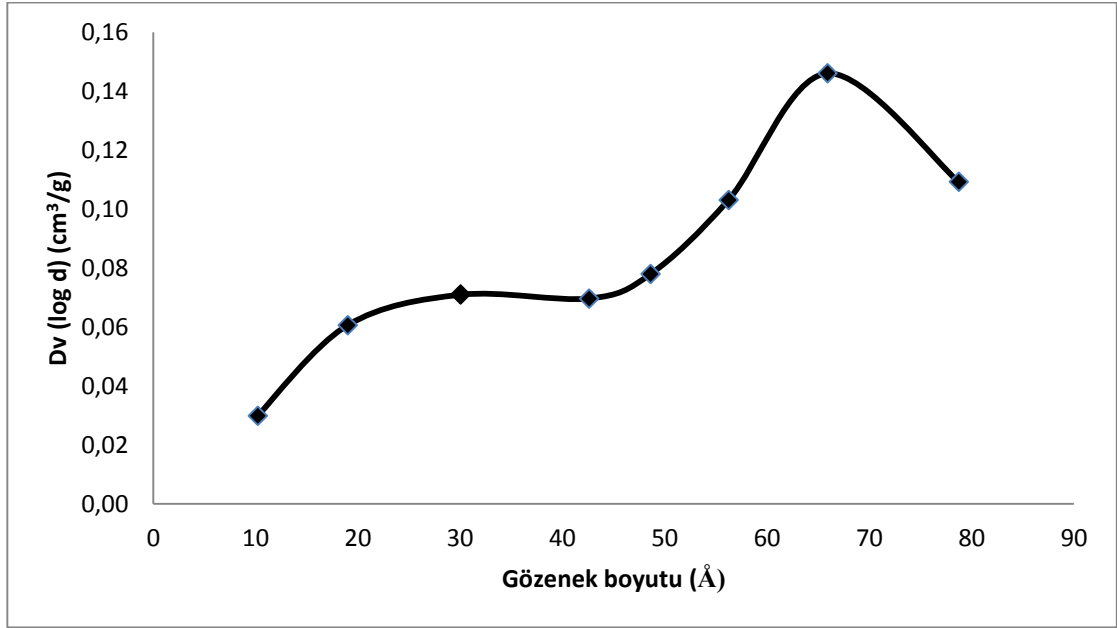


Şekil 4.41. %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

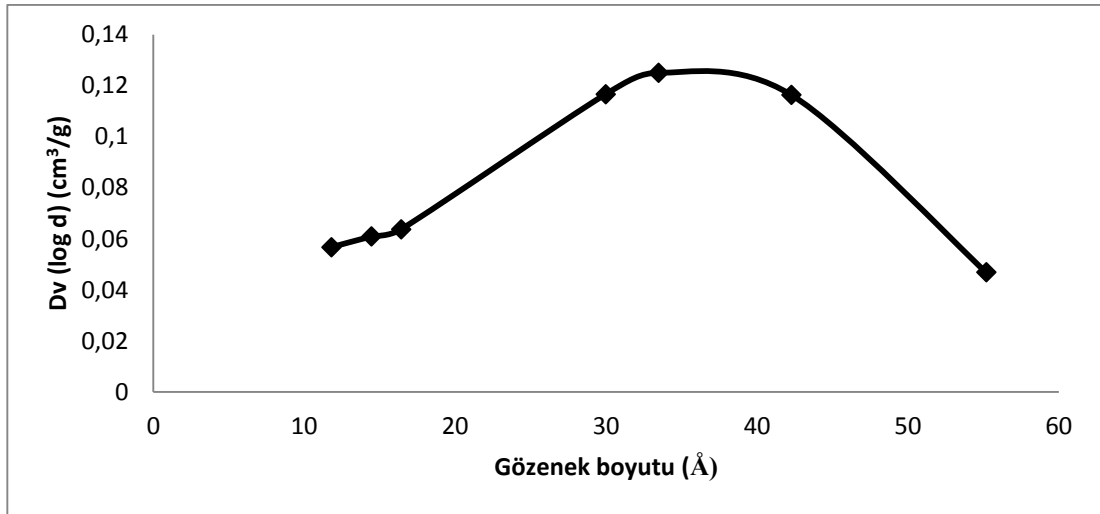


Şekil 4.42. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.41-42'de verilen grafiklerde farklı bölgelere ayrılarak incelendiğinde IV. tip adsorpsiyon davranışı gösteren katalizörün yüksek basınçlarda ( $p/p_0$ ), yüksek miktarda azot tutunması olduğu görülmektedir. Düşük basınçta azot tutunması genellikle mikro gözenek içinde azot yoğunlaşması olarak tayin edilmektedir.



Şekil 4.43. %15'lik Pd/Aerosil200 gözenek boyut dağılımı



Şekil 4.44. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 gözenek boyut dağılımı

%15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü yüzey alanı  $141 \text{ m}^2/\text{g}$  iken indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü yüzey alanı  $165,8 \text{ m}^2/\text{g}$  elde edilmiştir. İndirgeme yapılmasıyla yapıdan PdO molekülünün tamamen uzaklaştırılmasıyla aktif sitelerdeki gözeneklilik artmış ve yüzey alanı büyümüştür. Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de sırasıyla %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ve indirgenmiş %15'lik

Pd/Aerosil200 katalizörü gözenek boyut dağılımı verilmektedir. Gözenek boyutu %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü için 78 Å, indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü için 34 Å elde edilmiştir. Şekil 4.43 incelendiğinde homojen bir gözenek dağılımı göstermediği de gözlenmiştir. İndirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ise homojen bir gözenek boyut dağılımı elde edilmiştir (Şekil 4.44).

#### **4.3.6. Hammett asidite tayini sonuçları**

Hammett asidite tayini sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün asidite tayini için gerçekleştirilmiştir. Katalizör üzerine uygulanan disinalaseton indikatörü ( $pK_a = -3,0$ ) ile sarı renkten kırmızıya renk dönüşümü gözlenmiştir. Aynı işlem benzelasetofenon indikatörü ( $pK_a = -5,6$ ) ile yapılmış ancak renk değişimi gözlenmemiştir. Renk değişiminin gözlenmediği indikatörde işlem sonlandırılmış ve katalizörün Hammett asiditesinin  $-3,0 < H_0 < -5,6$  olduğu belirlenmiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Biyokütle kökenli biyodizel üretimi sırasında yan ürün olarak önemli miktarda gliserol ortaya çıkmaktadır. Giderek artan enerji ihtiyacı sonunda biyodizel üretimindeki artış, dünya gliserol pazarında önemli bir gliserol fazlalığına neden olmaktadır. Biyodizelin ekonomik olan kullanımının değer kazanabilmesi için oluşan gliserolün değerlendirilerek yeni kullanım alanlarının bulunması gerekmektedir.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gliserolün değerlendirilmesi açısından gliserolün tert-bütül alkolle eterleşme ve gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ve sonuçları aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir;

- Gliserolün tersiyer bütül alkolle eterleşme reaksiyonunda başlangıç molar oranı arttıkça gliserol dönüşümünün ve ürün seçiciliklerinin arttığı gözlenmiştir. Dowex HCR W2 varlığında 100°C'de, Tersiyer bütül alkol/Gliserol; 8/1 molar oranında gerçekleştirilen reaksiyonda %84 gliserol dönüşümü elde edilmiştir.
- Gliserolün asetik asitle esterleşme reaksiyonu öncelikle ticari Dowex HCR W2 katalizörü varlığında reaktan molar oranı arttıkça daha kısa sürelerde tam gliserol dönüşümünün sağlandığı ve ürün seçiciliklerinin arttığı gözlenmiştir. Yapılan deney setlerinde en yüksek triasetin seçiciliğine (%26) 12/1(Ac/G) reaktan molar oranında ve 110 °C reaksiyon sıcaklığında ulaşılmıştır.
- Dowex HCR W2 varlığında 110 °C reaksiyon sıcaklığında, 0,5 g katalizör kullanılarak 12/1(Ac/G) reaktan molar oranında gerçekleştirilen reaksiyonda tri-asetin seçiciliği %39 elde edilmiştir. Esterleşme reaksiyonunda reaktan başlangıç molar oranı arttıkça daha kısa sürelerde gliserol dönüşümü sağlanmış ve daha yüksek ürün seçicilikleri elde edilmiştir.

- Ticari katalizörün yanı sıra gliserol eterleşme ve gliserol esterleşme reaksiyonlarında kullanılmak üzere emdirme yöntemiyle hazırlanan indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü sentezlenmiştir. %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü ile yüksek sıcaklıklara çıkılabildiği gibi iyon değıştirici reçineler kadar iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.
- Pd/Aerosil200 katalizörünün XRD desenleri incelendiğinde literatürle eş yansıma pikleri elde edilmiştir. Katalizörün BET izotermi incelendiğinde, BDDT (Brunauer, Deming, and Teller) sınıflandırmasına göre IV. tip izoterm davranışı gösterdiği gözlenmiştir.
- Sentezlenen Pd/Aerosil200 katalizörünün asidik bölge tayini için gerçekleştirilen piridin DRIFTS analizlerine göre Brønsted asit bölgelerine ait 1540-1640  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında pik verdiği görülmüştür. Asidik reaksiyonlar olan gliserol esterleşme ve eterleşme reaksiyonlarında aktivitesi test edilmiştir.
- Sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörünün yüzey alanı çoklu nokta BET analizleri ile 165,8  $\text{m}^2/\text{g}$  olarak elde edilmiştir.
- Çalışma kapsamında hazırlanan indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizör varlığında gliserol eterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 200°C'de 8/1 (TBA/G) reaktan molar oranında gliserol dönüşümü %92 elde edilmiştir.
- Hazırlanan indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizör ile gliserol asetik asit esterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 200°C'de Asetik asit/Gliserol; 12/1 molar oranında yaklaşık 10 dakikada tam gliserol dönüşümü sağlanmış ve triasetin seçiciliği %60,5 elde edilmiştir.

- Su tutucu adsorbentlerden zeolit 5A sentez katalizör indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 ile birlikte kullanılarak 200°C'de Asetik asit/Gliserol; 12/1 molar oranında gliserolün esterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda triasetin seçiciliği %60,3 elde edilmiştir.

Yüksek lisans tez konusu kapsamında yapılan çalışmalarla gliserolün tersiyer bütül alkolle eterifikasyonu ve asetik asitle esterifikasyonu reaksiyonlarında kullanılmak üzere indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü sentezlenmiş, karakterizasyonu yapılmış ve reaksiyonlardaki aktivitesi incelenmiştir. Sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizörü literatüre bakıldığında gliserol eterleşme ve esterleşme reaksiyonlarında daha önce kullanılmamış olup elde edilen etkin sonuçlar ile literatüre katkı sağlamaktadır. Özellikle eterleşme reaksiyonlarında ortamın asiditesini katalizör sağladığı için asiditesi yüksek katalizörler ile çalışılarak yüksek reaktan dönüşümleri elde edilebilir. Ticari katalizörlerin yanı sıra sentez katalizörler de kullanılarak farklı çalışmalar yapılabilir.

Esterleşme reaksiyonunda gliserol tam dönüşüme ulaştığında reaksiyon genellikle sonlandırılmaktadır. Reaksiyon süresinin ürün dağılımı üzerinde etkili olduğu, süresi uzatılan reaksiyonlarda triasetin seçiciliğinin artışıyla gözlenmiştir. bundan sonra yapılacak çalışmalarda reaksiyon süreleri daha uzun tutularak di- ve tri- asetin seçiciliklerinin artması sağlanabilir.

Çalışma kapsamında sentezlenen indirgenmiş %15'lik Pd/Aerosil200 katalizöründen yola çıkılarak destek malzemesinin değiştirilmesiyle daha fazla Brønsted asit sitelerine sahip yüksek aktivite veren katalizörler sentezlenebilir. Sentezlenen katalizörler ile hem eterifikasyon hem esterifikasyon reaksiyonları üzerinde çalışılarak en yüksek gliserol dönüşümüne ve en yüksek ürün seçiciliğine ulaşılabilir. Bu çalışmada geliştirilen Pd/Aerosil200 katalizörü, farklı gliserol değerlendirme yöntemlerinde de test edilerek denenmesi önerilebilir.

**KAYNAKLAR**

1. Koçar, G. ve Demir, B., ‘Yeni Bir Yerli Yenilenebilir Enerji, Biyodizel’, **TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi**, 39(467): 36-41 (2006).
2. Alptekin, E., Çanakçı, M., ‘Biyodizel ve Türkiye’deki Durumu’, **Mühendislik ve Makine**, 47(561): 57-64 (2006).
3. Othmer, K., ‘Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed.’, Vol. 11, **Mc Graw Hill**, New York, 921- 931 (1978).
4. Brooks, B. T., ‘Synthetic Organic Chemicals From Petroleum’, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 31 (5): 515-519 (1939).
5. Wang, Z. X., Zhuge, J., Fang, H., Prior, B.A., ‘Glycerol production by microbial fermentation: A review’, **Biotechnology Advances**, 19: 201–223 (2001).
6. Overkamp, K. M., Bakker, B. M., Kötter, P., Luttk, M. A. H., Dijken, J. P., Pronk, J. T., ‘Metabolic Engineering of Glycerol Production in *Saccharomyces cerevisiae*’, **Applied and Environmental Microbiology**, 68 (6): 2814–2821 (2002).
7. Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., Pina, C. D., ‘From Glycerol to Value-Added Products’, **Angewandte Chemie International Edition**, 46: 2-20 (2007).
8. Henard, M. C., ‘Bio-Fuels Impacts on Oilseed Industry following Biofuel Boom’, **USDA Foreign Agricultural Service GAIN Report**, 2-5 (2007).
9. Shreve, R. N., Brink J. A., ‘Kimyasal Proses Endüstrileri-2 1<sup>st</sup> ed.’, Çataltaş, A. İ., **Mc Graw Hill**, Tokyo, 144-161 (1985).

10. Chi, Z., Pyle, D., Wen Z., Frear C., Chen S., “A laboratory study of producing docosahexaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation”, *Process Biochemistry*, 42: 1537–1545 (2007).
11. 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).
12. Zheng, Y., Chen, X., Shen, Y., “ Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock”, *Chem. Rev.*, 108: 5253-5277 (2008).
13. Nouredini, H., Dailey, W. R., Hunt, B. A., “Production of Ethers of Glycerol from Crude Glycerol”, *Chemical Engineering Papers: Biomaterials*, 18: 1-14 (1998).
14. Viinikainen, T. S., Karinen, R. S., Krause, A. O. I., “Conversion of Glycerol into Traffic Fuels”, *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production* 1st ed., *Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA*, Weinheim, 209-222 (2007).
15. Karinen, R.S. and Krause A.O.I., “New biocomponents from glycerol”, *Appl Catal. A-Gen.*, 306: 128–133 (2006).
16. Tejero J., Cunill, F., Iborra, M., Izquierdo, J. F., Fite', C., “Dehydration of 1-pentanol to di-n-pentyl ether over ion-exchange resin catalysts” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 182-183:541–544 (2002).
17. Hek, I., Nijhuis, T. A., Stankiewicz, A. I., Moulijn J. A., “Kinetics of solid acid catalysed etherification of symmetrical primary alcohols: zeolite BEA catalysed etherification of 1-octanol” *Appl. Catal. A: Gen.*, 266: 109-116 (2004).

18. Ozbay, N.; Otkar, N.; Dogu, G.; Dogu, T. "Conversion of Biodiesel By-Product Glycerol to Fuel Ethers over Different Solid Acid Catalysts", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, A18 (2010).
19. Klepacova, K., Mravec, D., Bajus, M., "tert-Butylation of glycerol catalysed by ion exchange resins", *Appl. Catal. A-Gen.*, 294:141-147 (2005).
20. Klepacova, K., Mravec, D., Bajus, M., "Etherification of Glycerol with tert-Butyl Alcohol Catalysed by Ion-Exchange Resins", *Chem. Pap.*, 60(3): 224-230 (2006).
21. Kijenski, J., Jamroz, M. E., Tecza, W., Migdal, A., Jarosz, M., "Solid acid catalysis for glycerol ethers synthesis", *Polish Journal of Environmental Studies*, 14:13-16 (2005).
22. Silva, C. R. B., Gonçalves L. C., "Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids", *J. Braz. Chem. Soc.*, 20(2):201-204 (2009).
23. Dufaure, C., Mouloungui, Z., "Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2- ethyl hexanol", *Applied Catalysis*, 204: 223-227 (2000).
24. Kumar, R., Mahajani, S. M., "Esterification of lactic acid with n- butanol by reactive distillation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46: 6873-6882 (2007).
25. 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).
26. 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*, 148: 1-2 (2009).

27. 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).
28. 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).
29. 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).
30. 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).
31. Silva, V. M. and Rodrigues, E. A., “Kinetic Studies In a Batch Reactor Using Ion Exchange Resin Catalysts For Oxygenates Production: Role Of Mass Transfer Mechanisms”, *Chemical Engineering Science*, 61:316 – 331 (2005).
32. Milt, V. G., Querini, C. A., Miro, E. E., Ulla, M. A., “Abatement of diesel exhaust pollutants: NO<sub>x</sub> adsorption on Co,Ba,K/CeO<sub>2</sub> catalysts”, *Journal of Catalysis*, 220: 424-432 (2003).
33. Yörükoğulları, E., “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”, *Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, Eskişehir, 23-29 (1997).
34. İnternet: Orta Doğu Teknik Üniveristesi Merkez Laboratuvarı, <http://merlab.metu.edu.tr/> (28.07.2013).
35. İnternet: Intertek Home Page, <http://www.intertek.com/analysis/drifts/> (28.07.2013).

36. Gispen ,W.H., “MCM-41 and Catalyst Preparation” , On the preparation and characterisation of MCM-41 supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts, *Ponsen & Looijen BV*, Chapter 2, 7-26 (2003).
37. Othmer, K., ” Encyclopedia of Chemical Technology”, Fourth Edition, Volume 1, *John Wiley and Sons Inc.*, 340-345 (1982).
38. Othmer, K., ” Encyclopedia of Chemical Technology”, Fourth Edition, Volume 1, *John Wiley and Sons Inc.*, 73-79, (1982).
39. İnternet: Merck Home Page,  
<http://www.merckmillipore.com> (28.07.2013).
40. İnternet: Sigma –Aldrich Home Page,  
<http://www.sigmaaldrich.com> (28.07.2013).
41. İnternet: Evonik Industries Home Page,  
<https://www.aerosil.com> (28.07.2013).
42. Pham, T.,T., Crossley, S., P., Sooknoi, T., “Etherification of aldehydes, alcohols and their mixtures on Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 379; 135-140 (2010).
43. Doğan, M., “Palladyum-Alumina Tabletlerde Hidrojen Difüzyonu ve Membran Reaktör Uygulamaları”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 45-56 (2001).
44. Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G., Dogu, T, “Effects of Sorption Enhancement and Isobutene Formation Etherification of Glycerol with tert-Butyl Alcohol in a Flow Reactor”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:8788-8795 (2012).
45. Ekinci, E., “Gliserin Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 50-60 (2013).

46. Akyıldız, H., Öztürk, T., “Amorf/Nanoyapılı Mg-esaslı İnce Filmlerin Hidrojen Depolama Uygulamaları İçin Çok Elementli Kaynaklardan Üretimi”, *Selçuk Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Derg.*, 28:1, (2013).
47. Işık, A., “FePd Ferromagnetik Şekil Hafıza Alaşımının Kristalografisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 35-40 (2007).
48. Yazawa, Y., Yoshida, H., Takagi, N., “ Oxidation state of palladium as a factor controlling catalytic activity of Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in propane combustion”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 19: 261-266, (1998).
49. Venezia, A., M., Liotta, L., F., “ Activity of SiO<sub>2</sub> supported gold-palladium catalysts in CO oxidation”, *Applied Catalysis A: General*, 251: 359-368 (2003).
50. Usami, Y., Kagawa, K., “Catalytic methanol decomposition at low temperatures over palladium supported on metal oxides”, *Applied Catalysis A: General*, 171: 123-130 (1998).
51. Huang, W., Zuo, Z., Han, P., “ XPS and XRD investigation of Co/Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst by different preparation methods”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 173: 88-95 (2009).
52. Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H., “New Solid Acids and Bases Their Catalytic Properties”, Determination of acidic and basic properties on solid surfaces, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 51: 5-25 (1989).
53. Ziyang, Z., Hidajat, K., Ray, A. K., “Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl tert-butyl Ether Synthesis from tert-Butyl Alcohol and Methanol ”, *Journal of Catalysis*, 200: 209–221 (2001).

54. Kotomin, A. A., Kozlov, A. S., “Calculation of Densities of Organic Compounds from Contributions of Molecular Fragments”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79:957-966 (2006).
55. Jong, L., H., Seung, D., Filimonov, I., N., Kim, H., “Etherification of glycerol by isobutylene. Effects of the density of acidic sites in ion-exchange resin on the distribution of products”, *Korean J. Chem. Eng.*, 28(3):756-762 (2011).
56. Xiao, L., Mao, J., Zhou, J., Guo, X., Zhang, S., “Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene”, *Applied Catalysis A: Gen.*, 393:88-95 (2011).
57. Zhao, W., Yang, B., Yi, C., Lei, Z., Xu, J., “Etherification of glycerol with isobutylene to produce oxygenate additive using sulfonated peanut shell catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49:12399–12404 (2010).
58. Morales, G., Grieken, R., Martin, A., Martinez, F., “Sulfonated polystyrenemodified mesoporous organosilicas for acid-catalyzed processes”, *Chemical Engineering Journal*, 161, 388-396 (2010).
59. 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).
60. Yurdakoç, M., Akçay, M., Tonbul, Y., Yurdakoç, K., “Acidity of Silica-Alumina Catalysts By Amine Titration Using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption”, *Turkish J. Of Chemistry*, 23:319-327 (1999).
61. Özbay, N., “Gliserin Tersiyer Eterlerinin Sentezi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 48-70 (2013).

**EKLER**

## Ek -1 Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gaz Kromotograf Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

Yapılan deneysel çalışmada reaktant ve ürünlerin analizlerinin yapılmasında kullanılan gaz kromotografından elde edilen alan piklerinin doğru ve güvenilir bir şekilde değerlendirilebilmesi ve incelenen maddelere ait kalibrasyon faktörlerinin hesaplanabilmesi için gaz kromotograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması gerekmektedir. Kalibrasyon faktörleri deneysel çalışma sırasında kromotogramdan kaynaklanabilecek olası hataların ortadan kalkması için önemlidir.

Yapılan çalışmada gliserol, tersiyer bütil alkol, mono-, di- ve tri-eterler ve izobütene ait kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Her bir madde için faktörler literatürde verilen kalibrasyon faktörlerine göre normalize edilerek [54] her reaksiyon deneyinden önce alınan reaktan verilerinden hesaplanmıştır. Literatürdeki kalibrasyon faktörleri Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bileşenlere ait kalibrasyon faktörleri [54]

$\alpha_{IB}$	1
$\alpha_G$	3,2
$\alpha_{MTBG}$	1,54
$\alpha_{DTBG}$	1,29
$\alpha_{TTBG}$	1,05

Gliserolün kalibrasyon faktörü hesaplaması için farklı molar oranlarında hazırlanan gliserol ve tersiyer bütil alkol karışımları gaz kromotografi cihazına enjekte edilerek elde edilen alan değerleri ve buna göre normalizasyon için yapılan örnek hesaplama aşağıda gösterilmektedir.

Ek -1 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gaz Kromotograf Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

$A_A$  = Gliserole ait alan

$A_B$  = TBA 'e ait alan

$X_i$  = i bileşenine ait mol kesri

$y_i$  = i bileşenine ait hacim kesri

$\alpha_i$  = i bileşenine ait kalibrasyon faktörü

$\beta_i$  = i bileşenine ait sistem kalibrasyon faktörü

$$A_A\beta_A + A_B\beta_B = 1.0$$

$$X_A = \frac{A_A\beta_A}{A_B\beta_B + A_A\beta_A} = \frac{\frac{A_A\beta_A}{A_B\beta_B}}{\frac{A_B\beta_B}{A_B\beta_B} + \frac{A_A\beta_A}{A_B\beta_B}}$$

$$\alpha_C = \frac{\beta_A}{\beta_B}$$

$$X_A = \frac{\frac{A_A}{A_B}\alpha_A}{\frac{A_A}{A_B}\alpha_A + 1} \quad \text{ve} \quad \alpha_A = \frac{X_A}{\frac{A_A}{A_B}(1 - X_A)}$$

$$\frac{X_A}{X_B} = \frac{y_A}{y_B} \times \frac{\frac{\rho_A}{MW_A}}{\frac{\rho_B}{MW_B}} \quad X_A + X_B = 1.0$$

Gliserolün kalibrasyon faktörünün hesabı için hazırlanan farklı orandaki karışımlar için cihazdan okunan alan değerleri ve yapılan hesaplamalar aşağıda gösterilmiştir. Gliserolün ve ürünlerin farklı konsantrasyonlardaki kalibrasyon değerleri, tersiyer bütül alkole ait kalibrasyon faktörünün birim alınması ve diğerlerinin buna göre

Ek -1 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gaz Kromotograf Kalibrasyon  
Faktörlerinin Hesaplanması

oranlanması ile hesaplanmıştır. Aşağıdaki çizelgelerde tüm deney setleri için ayrı ayrı hesaplanan kalibrasyon faktörleri verilmiştir.

Çizelge 1.2. Gliserol ve TBA için gaz kromatografi cihazından okunan alan değerleri

<b>A<sub>A</sub> (G)</b>	<b>A<sub>B</sub> (TBA)</b>
10275,1	293988,7
10271,7	323841,1
6404,1	143197,2
8920,8	199508,7
6927,6	151187,3
<b>A<sub>A</sub>(ort)=8559,9</b>	<b>A<sub>B</sub>(ort)= 222344,6</b>

A<sub>A</sub>: Gliserol'e ait alan

A<sub>B</sub>: TBA'a ait alan

y<sub>i</sub> = i bileşenine ait hacim kesri

x<sub>i</sub> = i bileşenine ait mol kesri

α<sub>i</sub> = i bileşenine ait kalibrasyon faktörü

A: G B: TBA

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{1}{8} = 0,125$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_B = 1 - x_A$$

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = 0,125$$

$$x_A = 0,111$$

$$x_B = 0,889$$

Ek -1 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gaz Kromotograf Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

Gliserol için Kalibrasyon Faktörü

$$\frac{A_A \alpha_A}{A_B \alpha_B} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{0,111}{0,889} = 0,125$$

$$\alpha_B = 1$$

$$\alpha_A = 0,125 \times \frac{A_B}{A_A} = 0,125 \times \frac{222344,6}{8559,9} = 3,24$$

MTBG için Kalibrasyon Faktörü

$$\alpha_{MTBG} = 1,54 \times \frac{3,24}{3,2} = 1,56$$

DTBG için Kalibrasyon Faktörü

$$\alpha_{DTBG} = 1,29 \times \frac{3,24}{3,2} = 1,42$$

TTBG için Kalibrasyon Faktörü

$$\alpha_{TTBG} = 1,05 \times \frac{3,24}{3,2} = 1,06$$

IB için Kalibrasyon Faktörü

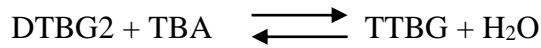
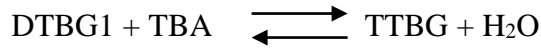
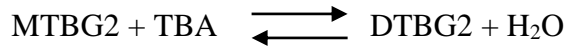
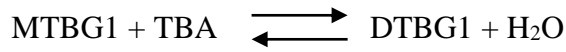
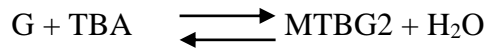
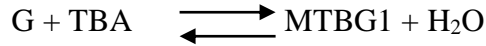
$$\alpha_{IB} = 1,0 \times \frac{3,24}{3,2} = 1,01$$

Çizelge 1.3. Farklı molar oranları için hesaplanmış reaktan ve ürünlerin kalibrasyon faktörleri

<b>Molar oran TBA/G</b>	$\alpha_G$	$\alpha_{TBA}$	$\alpha_{IB}$	$\alpha_{monoeter}$	$\alpha_{dieter}$	$\alpha_{trieter}$
3/1	1,21	1	0,39	0,58	0,49	0,4
5/1	1,88	1	0,59	0,9	0,76	0,62
8/1	2,86	1	0,89	1,38	1,15	0,94

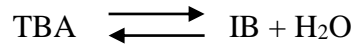
## Ek-2 Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Gliserolün eterleşme reaksiyonları aşağıda şekildedir.



Deneysel çalışmalar sırasında TBA'in dehidrasyon reaksiyonu bir yan reaksiyon olarak gözlenmiştir.

Yan Reaksiyon:



→ Gliserol Dönüşümü Hesabı:

$$X_G = \frac{G^0 - G}{G} \quad [E.2.1.]$$

Eş. E.2.1. gaz kromatografından elde edilen pik alanları cinsinden yazıldığında;

$$X_G = \frac{\alpha_G A_G + \alpha_{MTBG} A_{MTBG1} + \alpha_{MTBG} A_{MTBG2} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG1} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG2} + \alpha_{TTBG} A_{TTBG} - \alpha_G A_G}{\alpha_G A_G + \alpha_{MTBG} A_{MTBG1} + \alpha_{MTBG} A_{MTBG2} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG1} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG2} + \alpha_{TTBG} A_{TTBG}} \quad [E.2.2.]$$

Ek-2 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Eş. E.2.2. düzenlendiğinde Eş. E.2.3. elde edilmektedir.

$$X_G = \frac{\alpha_{MTBG} (A_{MTBG1} + A_{MTBG2}) + \alpha_{DTBG} (A_{DTBG1} + A_{DTBG2}) + 2\alpha_{TTBG} A_{TTBG}}{\alpha_G A_G + \alpha_{MTBG} (A_{MTBG1} + A_{MTBG2}) + \alpha_{DTBG} (A_{DTBG1} + A_{DTBG2}) + \alpha_{TTBG} A_{TTBG}} \quad [E.2.3.]$$

Gliserolün dönüşümü reaktanların farklı molar oranlarında örnek hesaplamadaki gibi hesaplanmıştır.

Örnek hesaplama

Dowex HCR W2 katalizörlüğünde, TBA/G=8/1 reaktan molar oranında gliserol dönüşümünün hesabı:

$$X_G = \frac{\alpha_{MTBG} (A_{MTBG1} + A_{MTBG2}) + \alpha_{DTBG} (A_{DTBG1} + A_{DTBG2}) + 2\alpha_{TTBG} A_{TTBG}}{\alpha_G A_G + \alpha_{MTBG} (A_{MTBG1} + A_{MTBG2}) + \alpha_{DTBG} (A_{DTBG1} + A_{DTBG2}) + \alpha_{TTBG} A_{TTBG}} \quad [E.2.3.]$$

Eşitlikte,

$A_i$  : i bileşenine ait alan

$\alpha_i$  : i bileşenine ait kalibrasyon faktörü

$X_i$  : i bileşenine ait dönüşüm değeri

Dowex HCR W2 katalizörlüğünde, TBA/G=8/1 reaktan molar oranında ürün seçiciliklerinin hesabı:

→ MTBG Seçiciliği:

Ek-2 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

MTBG seçiciliği iki şekilde hesaplanabilir. Bunlardan birincisi gliserole göre diğeri de TBA'ye göre MTBG seçiciliğidir. Hesaplar aşağıda gösterilmektedir.

Mono- eterlerin gliserole göre seçiciliği:

$$S_{MTBG/G} = \frac{MTBG}{G^0 - G}$$

[E.2.4.]

Eş. E.2.4. cihazdan okunan alanlar cinsinden yazılırsa;

$$S_{MTBG/G} = \frac{\alpha_{MTBG} A_{MTBG1} + \alpha_{MTBG} A_{MTBG2}}{\alpha_G A_G + \alpha_{MTBG} A_{MTBG1} + \alpha_{MTBG} A_{MTBG2} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG1} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG2} + \alpha_{TTBG} A_{TTBG} - \alpha_G A_G} \quad [E.2.5.]$$

Eşitlik düzenlenirse;

$$S_{MTBG/G} = \frac{\alpha_{MTBG} (A_{MTBG1} + A_{MTBG2})}{\alpha_{MTBG} (A_{MTBG1} + A_{MTBG2}) + \alpha_{DTBG} (A_{DTBG1} + A_{DTBG2}) + \alpha_{TTBG} A_{TTBG}} \quad [E.2.6.]$$

haline gelir.

→ DTBG Seçiciliği:

DTBG seçiciliği iki şekilde hesaplanabilir. Bunlardan birincisi gliserole göre diğeri de TBA'ye göre DTBG seçiciliğidir. Hesaplar aşağıda gösterilmektedir.

Di- eterlerin gliserole göre seçiciliği:

$$S_{DTBG/G} = \frac{DTBG}{G^0 - G} \quad [E.2.7.]$$

$$S_{DTBG/G} = \frac{\alpha_{MTBG} A_{MTBG1} + \alpha_{MTBG} A_{MTBG2}}{\alpha_G A_G + \alpha_{MTBG} A_{MTBG1} + \alpha_{MTBG} A_{MTBG2} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG1} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG2} + \alpha_{TTBG} A_{TTBG} - \alpha_G A_G} \quad [E.2.8.]$$

Ek-2 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Eş. E.2.8. düzenlenirse;

$$S_{DTBG/G} = \frac{\alpha_{DTBG} (A_{MTBG1} + A_{MTBG2})}{\alpha_{MTBG} (A_{MTBG1} + A_{MTBG2}) + \alpha_{DTBG} (A_{DTBG1} + A_{DTBG2}) + \alpha_{TTBG} A_{TTBG}} \quad [E.2.9.]$$

→ TTBG Seçiciliği:

TTBG seçiciliği iki şekilde hesaplanabilir. Bunlardan birincisi gliserole göre diğeri de TBA'e göre TTBG seçiciliğidir. Hesaplar aşağıda gösterilmektedir.

Tri-eterin gliserole göre seçiciliği:

$$S_{TTBG/G} = \frac{TTBG}{G^0 - G} \quad [E.2.10.]$$

$$S_{TTBG/G} = \frac{2\alpha_{TTBG} A_{TTBG}}{\alpha_G A_G + \alpha_{MTBG} A_{MTBG1} + \alpha_{MTBG} A_{MTBG2} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG1} + \alpha_{DTBG} A_{DTBG2} + \alpha_{TTBG} A_{TTBG} - \alpha_G A_G} \quad [E.2.11.]$$

elde edilir.

Eş. E.2.11. düzenlenirse;

$$S_{TTBG/G} = \frac{2\alpha_{TTBG} A_{TTBG}}{\alpha_{MTBG} (A_{MTBG1} + A_{MTBG2}) + \alpha_{DTBG} (A_{DTBG1} + A_{DTBG2}) + \alpha_{TTBG} A_{TTBG}} \quad [E.2.12.]$$

haline gelir.

**T=90 °C ve TBA/G=8/1**

Reaksiyon verileri formülde yerine konulduğunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmektedir.

Ek-2 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Gliserol Dönüşümü:

$$X_G = \frac{1,38(3061) + 1,15(596,9) + 0,94(70,1)}{2,86(22224,2) + 1,38(3061) + 1,15(596,9) + 0,94(70,1)} = 0,07$$

Gliserole göre ürün seçicilikleri:

MTBG'nin gliserole göre seçiciliği:

$$S_{MTBG/G} = \frac{1,38(3061)}{1,38(3061) + 1,15(596,9) + 0,94(70,1)} = 0,84$$

DTBG'nin gliserole göre seçiciliği:

$$S_{DTBG/G} = \frac{1,15(596,9)}{1,38(3061) + 1,15(596,9) + 0,94(70,1)} = 0,14$$

TTBG'nin gliserole göre seçiciliği:

$$S_{TTBG/G} = \frac{0,94(70,1)}{1,38(3061) + 1,15(596,9) + 0,94(70,1)} = 0,013$$

Hesaplama kullanılan kalibrasyon faktörü değerleri ( $\alpha_i$ ) Ek-1'den ve alan ( $A_i$ ) değerleri Ek-6'dan alınmıştır. Örnek hesaplamada 8/1 reaktan molar oranında gliserolün dönüşüm ve seçicilikleri hesaplanmıştır. Diğer molar oranlar (3/1-5/1) için gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri örnek hesaplamadaki gibi hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2.1-Çizelge 2.9. arasında gösterilmiştir.

Ek-2 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 2.1. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 90°C’de TBA/G=3/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

t(min)	X <sub>G</sub>	S <sub>monoeter/G</sub>	S <sub>dieter/G</sub>	S <sub>strieter/G</sub>
10	0,04	0,93	0,06	0
20	0,06	0,92	0,06	0,009
30	0,12	0,93	0,06	0,005
40	0,20	0,92	0,07	0,005
50	0,20	0,92	0,07	0,005
60	0,26	0,92	0,07	0,005
90	0,29	0,92	0,07	0,006
120	0,31	0,91	0,08	0,008
180	0,45	0,91	0,08	0,005
240	0,54	0,90	0,09	0,005
300	0,57	0,90	0,09	0,005
360	0,64	0,89	0,10	0,005
420	0,63	0,88	0,10	0,005
480	0,63	0,89	0,10	0,006

Çizelge 2.2. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 90°C’de TBA/G=5/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

t(min)	X <sub>G</sub>	S <sub>monoeter/G</sub>	S <sub>dieter/G</sub>	S <sub>strieter/G</sub>
10	0,04	0,91	0,07	0,009
20	0,11	0,90	0,08	0,006
30	0,12	0,90	0,08	0,008
40	0,17	0,90	0,09	0,007
50	0,25	0,89	0,09	0,008
60	0,29	0,89	0,09	0,007
90	0,34	0,89	0,10	0,005
120	0,45	0,88	0,10	0,005
180	0,52	0,87	0,11	0,005
240	0,61	0,87	0,12	0,006
300	0,64	0,86	0,12	0,013
360	0,66	0,86	0,12	0,009
420	0,65	0,85	0,13	0,009
480	0,66	0,85	0,13	0,009

Ek-2 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 2.3. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 90°C’de TBA/G=8/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

t(min)	X G	Smonoeter/G	Sdieter/G	Strieter/G
20	0,07	0,84	0,13	0,01
30	0,12	0,84	0,13	0,01
40	0,28	0,85	0,13	0,01
50	0,26	0,83	0,14	0,01
60	0,37	0,84	0,14	0,01
90	0,50	0,82	0,15	0,01
120	0,57	0,82	0,16	0,01
180	0,69	0,83	0,15	0,007
240	0,74	0,83	0,15	0,006
300	0,78	0,83	0,15	0,005
360	0,84	0,82	0,16	0,009
420	0,84	0,83	0,16	0,005

Çizelge 2.4. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 100°C’de TBA/G=8/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

t(min)	X G	Smonoeter/G	Sdieter/G	Strieter/G
10	0,12	0,85	0,12	0,01
20	0,30	0,85	0,13	0,01
30	0,36	0,85	0,13	0,007
40	0,56	0,85	0,13	0,009
50	0,56	0,84	0,14	0,008
60	0,62	0,85	0,14	0,006
90	0,72	0,84	0,15	0,006
120	0,76	0,83	0,15	0,005
180	0,82	0,83	0,16	0,006
240	0,82	0,81	0,18	0,005
300	0,82	0,76	0,23	0,005
360	0,82	0,76	0,23	0,005
420	0,82	0,75	0,23	0,009
480	0,83	0,76	0,23	0,005

Ek-2 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 2.5. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 110°C’de TBA/G=8/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

t(min)	X G	Smonoeter/G	Sdieter/G	Strieter/G
10	0,43	0,87	0,11	0,007
20	0,57	0,87	0,12	0,006
30	0,65	0,87	0,12	0,005
40	0,70	0,87	0,12	0,005
50	0,73	0,87	0,12	0,005
60	0,78	0,85	0,13	0,005
90	0,80	0,85	0,14	0,005
120	0,80	0,81	0,18	0,007
180	0,81	0,80	0,19	0,005
240	0,82	0,80	0,19	0,005
300	0,82	0,80	0,19	0,005
360	0,81	0,80	0,19	0,005
420	0,81	0,80	0,19	0,005
480	0,82	0,80	0,19	0,005

Çizelge 2.6. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 120°C’de TBA/G=8/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

t(min)	X G	Smonoeter/G	Sdieter/G	Strieter/G
10	0,26	0,87	0,11	0,008
20	0,47	0,85	0,13	0,006
30	0,56	0,85	0,14	0,006
40	0,64	0,84	0,15	0,005
50	0,65	0,83	0,16	0,005
60	0,66	0,83	0,16	0,005
90	0,70	0,80	0,19	0,005
120	0,74	0,79	0,20	0,005
180	0,72	0,78	0,21	0,005
240	0,65	0,80	0,19	0,005
300	0,63	0,85	0,14	0,005
360	0,59	0,86	0,13	0,005

Ek-2 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 2.7. Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında 100°C’de TBA/G=8/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

t(min)	X G	Smonoeter/G	Sdieter/G	Strieter/G
30	0,05	0,92	0,07	0
60	0,04	0,94	0,05	0
120	0,04	0,96	0,03	0
180	0,05	0,97	0,02	0
240	0,05	0,97	0,02	0
300	0,07	0,97	0,02	0
360	0,06	0,97	0,02	0
420	0,09	0,97	0,02	0
480	0,09	0,96	0,03	0
1440	0,26	0,91	0,08	0

Çizelge 2.8. Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında 150°C’de TBA/G=8/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

t(min)	X G	Smonoeter/G	Sdieter/G	Strieter/G
60	0,29	0,53	0,46	0
120	0,33	0,54	0,45	0
180	0,38	0,55	0,44	0
480	0,40	0,54	0,45	0
1440	0,45	0,63	0,33	0,03
2880	0,45	0,55	0,38	0,06

Ek-2 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve  
Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 2.9. Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında 200°C’de TBA/G=8/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri

t(min)	X G	Smonoeter/G	Sdieter/G	Strieter/G
60	0,73	0,49	0,50	0,005
120	0,80	0,51	0,47	0,007
180	0,91	0,46	0,52	0,01
300	0,91	0,31	0,67	0,01
300	0,92	0,30	0,67	0,01
480	0,92	0,29	0,68	0,02

### Ek-3 Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gaz Kromotograf Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

Yapılan deneysel çalışmada reaktant ve ürünlerin analizlerinin yapılmasında kullanılan gaz kromotografından elde edilen alan piklerinin doğru ve güvenilir bir şekilde değerlendirilebilmesi ve incelenen maddelere ait kalibrasyon faktörlerinin hesaplanabilmesi için gaz kromotograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması gerekmektedir. Kalibrasyon faktörleri deneysel çalışma sırasında kromotogramdan kaynaklanabilecek olası hataların ortadan kalkması için önemlidir.

Yapılan çalışmada gliserol, asetik asit, mono-, di- ve tri-esterlere ait kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Her bir madde için faktörler reaksiyon öncesi molar oranlar ile elde edilen pikler üzerinden hesaplanmıştır.

Gliserolün kalibrasyon faktörünün hesabı için hazırlanan farklı orandaki karışımlar için cihazdan okunan alan değerleri ve yapılan hesaplamalar aşağıda gösterilmiştir. Gliserolün ve ürünlerin farklı konsantrasyonlardaki kalibrasyon değerleri, asetik asite ait kalibrasyon faktörünün birim alınması ve diğerlerinin buna göre oranlanması ile hesaplanmıştır. Aşağıdaki çizelgelerde tüm deney setleri için ayrı ayrı hesaplanan kalibrasyon faktörleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Gliserol ve Asetik asit için gaz kromatografi cihazından okunan alan değerleri

<b>A<sub>A</sub> (G)</b>	<b>A<sub>B</sub> (Ac)</b>
13408,4	46252,7
15045	50912
11967,7	41268
13415	46261,4
A <sub>A</sub> (ort)=13459	A <sub>B</sub> (ort)= 46173

Ek-3 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gaz Kromotograf Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

$G/Ac=1/6$  gliserol asetik asit molar oranında hazırlanan reaktan karışımı için kalibrasyon örnek hesaplaması şu şekildedir:

$A_A$ : Gliserol'e ait alan

$A_B$ : Asetik asit'e ait alan

$y_i$  = i bileşenine ait hacim kesri

$x_i$  = i bileşenine ait mol kesri

$\alpha_i$  = i bileşenine ait kalibrasyon faktörü

Hesaplamalarda asetik asidin kalibrasyon faktörü 1 olarak alınmıştır.

A: G B: Asetik asit

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{1}{6} = 0,1667$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_B = 1 - x_A$$

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = 0.1667$$

$$x_A = 0,143$$

$$x_B = 0,857$$

Gliserol için kalibrasyon faktörü;

Ek-3 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gaz Kromotograf Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

$$\frac{A_A \alpha_A}{A_B \alpha_B} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{0,143}{0,857} = 0,1667$$

$$\alpha_B = 1$$

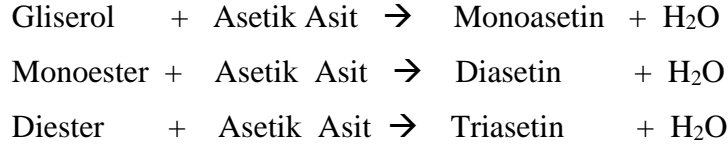
$$\alpha_A = 0,1667 \times \frac{A_B}{A_A} = 0,1667 \times \frac{46173}{13459} = 0,59$$

Çizelge 3.2. Esterleşme reaksiyonunda kullanılan reaktan ve elde edilen ürünlerin farklı molar oranları için kalibrasyon faktörleri

<b>Molar oran Ac/G</b>	$\alpha_{Ac}$	$\alpha_G$	$\alpha_{TA}$	$\alpha_{DA}$	$\alpha_{MA}$
6/1	1	0,59	0,2	0,2	0,2
9/1	1	0,44	0,2	0,2	0,2
12/1	1	0,2	0,17	0,15	0,2

#### Ek-4 Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Gliserolün asetik asit ile esterleşme reaksiyonları aşağıda şekildedir.



Gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliklerinin hesaplanmasında gaz kromatogramından elde edilen veriler kullanılmıştır. Çalışmada gliserolün mono-, di- ve tri-asetine olan toplam dönüşümü ( $X_G$ ) E.3.1. ifadesinde verildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$X_G = \frac{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{dieter}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})}{\alpha_G(A_G) + \alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})} \quad [\text{E.3.1.}]$$

Monoasetin, diasetin ve triasetinin gliserole göre ürün seçiciliği oluşan esterlerin dönüşen gliserole oranları olmak üzere aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$S_{\text{monoasetin/G}} = \frac{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}})}{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})} \quad [\text{E.3.2.}]$$

$$S_{\text{diasetin/G}} = \frac{\alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}})}{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})} \quad [\text{E.3.3.}]$$

$$S_{\text{triasetin/G}} = \frac{\alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})}{\alpha_{\text{monoasetin}}(A_{\text{monoasetin}}) + \alpha_{\text{diasetin}}(A_{\text{diasetin}}) + \alpha_{\text{triasetin}}(A_{\text{triasetin}})} \quad [\text{E.3.4.}]$$

$\alpha_{\text{monoasetin}}$ ,  $\alpha_{\text{diasetin}}$ ,  $\alpha_{\text{triasetin}}$  sırasıyla mono, di ve tri-asetinin kalibrasyon faktörleri olup  $A_{\text{monoasetin}}$ ,  $A_{\text{diasetin}}$ ,  $A_{\text{triasetin}}$  ise mono, di ve tri-asetinin gaz kromatografında okunan alan değerleridir.

Ek-4 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Örnek hesaplama

**T=90 °C ve Ac/G=6/1**

Reaksiyon verileri formülde yerine konulduğunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmektedir.

Gliserol Dönüşümü:

$$X_G = \frac{0,2(1584) + 0,2(1603,9) + 0,2(395,9)}{0,59(14740) + 0,2(1584) + 0,2(1603,9) + 0,2(395,9)} = 0,07$$

Gliserole göre ürün seçicilikleri:

Monoasetinin gliserole göre seçiciliği:

$$S_{MA/G} = \frac{0,2(1584)}{0,2(1584) + 0,2(1603,9) + 0,2(395,9)} = 0,033$$

Diasetin gliserole göre seçiciliği:

$$S_{DA/G} = \frac{0,2(1603,9)}{0,2(1584) + 0,2(1603,9) + 0,2(395,9)} = 0,034$$

Triasetinin gliserole göre seçiciliği:

$$S_{TBG/G} = \frac{0,2(395,9)}{0,2(1584) + 0,2(1603,9) + 0,2(395,9)} = 0,008$$

Ek-4 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Hesaplama da kullanılan kalibrasyon faktörü değerleri ( $\alpha_i$ ) Ek-3'den ve alan ( $A_i$ ) değerleri Ek-7'den alınmıştır. Örnek hesaplamada 6/1 reaktan molar oranında gliserolün dönüşüm ve ürün seçicilikleri hesaplanmıştır. Diğer molar oranlar (9/1-12/1) için gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri örnek hesaplamadaki gibi hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1-Çizelge 4.14. arasında gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 90°C'de Ac/G=6/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

t(min)	X G	Smonoasetin/G	Sdiasetin/G	Striasetin/G
25	0,07	0,03	0,03	0,008
50	0,08	0,04	0,03	0,009
90	0,28	0,16	0,09	0,016
140	0,43	0,23	0,17	0,028
170	0,86	0,45	0,35	0,052
210	1	0,47	0,45	0,068
245	1	0,41	0,51	0,078
275	1	0,38	0,53	0,084

Ek-4 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 4.2. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 100°C’de Ac/G=6/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

<b>t(min)</b>	<b>X G</b>	<b>Smonoasetin/G</b>	<b>Sdiasetin/G</b>	<b>Striasetin/G</b>
25	0,15	0,08	0,05	0,015
50	0,33	0,17	0,13	0,033
75	0,47	0,23	0,19	0,045
100	0,54	0,24	0,25	0,052
125	0,99	0,46	0,44	0,081
165	1	0,39	0,51	0,096
205	1	0,36	0,53	0,101
245	1	0,32	0,56	0,113

Çizelge 4.3. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 110°C’de Ac/G=6/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

<b>t(min)</b>	<b>X G</b>	<b>Smonoasetin/G</b>	<b>Sdiasetin/G</b>	<b>Striasetin/G</b>
25	0,16	0,09	0,05	0,010
50	0,30	0,17	0,11	0,017
75	0,42	0,22	0,17	0,027
100	0,89	0,45	0,38	0,059
125	1	0,46	0,46	0,074
165	1	0,37	0,52	0,093
205	1	0,32	0,56	0,110
245	1	0,25	0,60	0,145

Ek-4 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 4.4. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 90°C’de Ac/G=9/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

t(min)	X G	Smonoasetin/G	Sdiasetin/G	Striasetin/G
25	0,06	0,04	0,01	0,005
50	0,12	0,05	0,05	0,014
75	0,22	0,09	0,10	0,026
100	0,63	0,28	0,27	0,064
140	0,92	0,47	0,36	0,081
165	1	0,44	0,45	0,099
225	1	0,36	0,52	0,114
245	1	0,29	0,57	0,134

Çizelge 4.5. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 100°C’de Ac/G=9/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

t(min)	X G	Smonoasetin/G	Sdiasetin/G	Striasetin/G
25	0,22	0,10	0,09	0,02
50	0,32	0,17	0,11	0,02
75	0,54	0,25	0,23	0,05
100	0,94	0,43	0,42	0,09
140	1	0,37	0,51	0,11
165	1	0,30	0,56	0,12
225	1	0,22	0,61	0,15
245	1	0,19	0,62	0,17

Ek-4 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 4.6. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 110°C’de Ac/G=9/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

t(min)	X G	Smonoasetin/G	Sdiasetin/G	Striasetin/G
25	0,36	0,15	0,17	0,03
50	0,58	0,33	0,20	0,04
75	0,74	0,37	0,30	0,06
100	0,94	0,41	0,43	0,09
125	1	0,39	0,49	0,11
165	1	0,32	0,53	0,13
205	1	0,28	0,56	0,15
245	1	0,16	0,65	0,18
275	1	0,15	0,59	0,24

Çizelge 4.7. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 90°C’de Ac/G=12/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

t(min)	X G	Smonoasetin/G	Sdiasetin/G	Striasetin/G
20	0,16	0,12	0,03	0,01
50	0,30	0,23	0,05	0,01
75	0,45	0,28	0,13	0,03
100	0,76	0,30	0,36	0,08
125	1	0,46	0,43	0,10
165	1	0,38	0,49	0,11
205	1	0,30	0,55	0,13
245	1	0,23	0,60	0,15

Ek-4 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 4.8. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 100°C’de Ac/G=12/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

<b>t(min)</b>	<b>X G</b>	<b>Smonoasetin/G</b>	<b>Sdiasetin/G</b>	<b>Striasetin/G</b>
35	0,67	0,41	0,22	0,03
60	0,74	0,33	0,35	0,05
85	0,92	0,60	0,27	0,03
105	0,94	0,58	0,31	0,04
135	1	0,49	0,43	0,06
195	1	0,41	0,50	0,08
245	1	0,28	0,52	0,18

Çizelge 4.9. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 110°C’de Ac/G=12/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

<b>t(min)</b>	<b>X G</b>	<b>Smonoasetin/G</b>	<b>Sdiasetin/G</b>	<b>Striasetin/G</b>
20	0,81	0,50	0,22	0,08
40	0,82	0,46	0,26	0,09
65	0,85	0,52	0,24	0,08
100	1	0,62	0,28	0,09
125	1	0,69	0,23	0,07
165	1	0,36	0,46	0,17
205	1	0,22	0,53	0,23
245	1	0,19	0,53	0,26

Ek-4 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 4.10. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 110°C’de Ac/G=12/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,5g)

t(min)	X G	Smonoasetin/G	Sdiasetin/G	Striasetin/G
10	0,77	0,59	0,13	0,03
25	0,88	0,45	0,33	0,08
45	1	0,39	0,47	0,12
90	1	0,35	0,48	0,16
130	1	0,14	0,58	0,27
170	1	0,12	0,55	0,31
210	1	0,09	0,54	0,36
250	1	0,09	0,51	0,39

Çizelge 4.11. Dowex HCR W2 katalizörü varlığında 110°C’de Ac/G=12/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,8g)

t(min)	X G	Smonoasetin/G	Sdiasetin/G	Striasetin/G
10	0,86	0,51	0,28	0,06
35	0,97	0,54	0,34	0,08
65	1	0,44	0,43	0,11
90	1	0,31	0,41	0,26
130	1	0,14	0,60	0,25
170	1	0,11	0,57	0,30
210	1	0,07	0,53	0,38
250	1	0,08	0,51	0,40

Ek-4 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 4.12. Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında 150°C’de Ac/G=12/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

t(min)	X G	Smonoasetin/G	Sdiasetin/G	Striasetin/G
10	0,17	0,09	0,06	0,02
25	0,65	0,39	0,23	0,02
120	0,74	0,42	0,29	0,02
180	0,97	0,34	0,45	0,17
240	1	0,24	0,49	0,26
265	1	0,25	0,48	0,25
290	1	0,23	0,49	0,27

Çizelge 4.13. Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında 200°C’de Ac/G=12/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

t(min)	X G	Smonoasetin/G	Sdiasetin/G	Striasetin/G
10	1	0,97	0,02	0,008
20	1	0,97	0,02	0,008
35	1	0,87	0,10	0,017
65	1	0,64	0,27	0,078
165	1	0,11	0,37	0,51
250	1	0,06	0,36	0,56
300	1	0,05	0,35	0,58
330	1	0,04	0,35	0,60

Ek-4 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Gliserol Dönüşümlerinin ve Seçiciliklerin Hesaplanması

Çizelge 4.14. Pd/Aerosil200+Zeolit 5A katalizörü varlığında 200°C'de Ac/G=12/1 reaktan molar oranında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu için hesaplanan gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (Wkat= 0,3g)

<b>t(min)</b>	<b>X G</b>	<b>Smonoasetin/G</b>	<b>Sdiasetin/G</b>	<b>Striasetin/G</b>
10	0,88	0,32	0,46	0,09
35	0,88	0,31	0,46	0,09
125	0,90	0,25	0,48	0,17
165	0,99	0,16	0,45	0,36
215	1	0,09	0,37	0,53
265	1	0,08	0,36	0,55
315	1	0,04	0,35	0,59
380	1	0,04	0,35	0,60

### Ek-5 %15'lik Pd/Aerosil200 Katalizörüne Ait Örnek Konsantrasyon Hesaplanması

Sentezlenen Pd/Aerosil200 katalizörü kütlece %15'lik Pd içerecek şekilde hazırlanmıştır. Pd kaynağı olarak PdCl<sub>2</sub>, destek malzemesi olarak da Aerosil200 kullanılmıştır.

Örnek hesaplama;

$$M_{Pd} = 106 \text{ g/mol}$$

$$M_{PdCl_2} = 177,33 \text{ g/mol}$$

Temel 2,5 g katalizör alınır,

Pd miktarı;

$$m_{Pd} = 2,5 \times 0,15$$

$$= 0,375 \text{ g Pd}$$

$$n_{Pd} = \frac{0,375 \text{ g Pd}}{106 \text{ g/mol Pd}} = 3,54 \times 10^{-3} \text{ gmol Pd}$$

$$m_{PdCl_2} = (3,54 \times 10^{-3} \text{ gmol}) \frac{1 \text{ mol PdCl}_2}{1 \text{ mol Pd}} \times 177,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ PdCl}_2$$

$$= 0,63 \text{ g PdCl}_2$$

$$m_{Aerosil200} = 2,5 \times 0,85$$

$$= 2,125 \text{ g Aerosil200}$$

Kütlece 15'lik Pd içeren 2,5 g katalizör sentezlemek için Pd kaynağı olan PdCl<sub>2</sub>'den 0,63 g, destek malzemesi olan Aerosil200'den ise 2,125 g kullanılacağı hesaplama ile belirlenmiştir.

Ek-6 Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 6.1. Gliserol ve TBA'in farklı molar oranlarında 90°C'de reaksiyon verileri (Dowex HCR W2 katalizörü varlığında)

Molar Oran	A <sub>IB</sub>	A <sub>TBA</sub>	A <sub>TTBG</sub>	A <sub>DTBG</sub>	A <sub>MTBG</sub>	A <sub>G</sub>
3/1	193.5	52028.6	0	165.8	1948.2	22066.8
	395.6	46458.9	44.3	232.9	2876.1	22222.1
	1211.5	91698.7	65.4	582.3	7358.7	27070.7
	2468.2	156560.3	105.5	1228.5	13043.7	26620.2
	1376.6	67438.8	106.3	1232.1	13021.5	26543.1
	2792.6	176403.4	145.2	1692	17739.9	25026.6
	1352.3	57932.9	123.6	1135.7	12538.2	15932.3
	1355.5	52379.6	127.9	1049.3	9928.2	11317.2
	3273.2	72911.2	195.5	2275.4	20838.6	13031
	2866.3	72695.8	204	3006.6	24565.8	10795.4
	2518.3	51659.8	206	3072.4	24659.4	9663
	2004.5	68601.1	295.2	4212.2	30651.9	9220.5
	1897.3	44395.4	287.4	4222.8	30382.2	9273.5
2737.1	41532.3	285.2	4112	29995.3	9189.1	
5/1	70.5	50135.3	33.4	220.3	2192.9	25211.7
	1480.7	216353.4	63	658.7	6032.7	24691.6
	600.5	52091.6	52	448.9	3833.8	14753.9
	758.7	39722.8	62	656.8	5454.8	13765.2
	897.1	56727.1	72.9	633.4	5099.8	8146.3
	628.7	49591.6	74.4	754.3	6101.3	7666.1
	1178.6	51896.2	73.4	1243.3	8992.9	9170.4
	1263.9	63562.9	96	1368.3	9827.3	6381.9
	1644.7	67226.7	102.6	1789.8	11593.5	5680.7
	5755.9	134664.2	255.3	4083.6	24698.2	8466.2
	744.7	39744	269.8	1898.1	11904	3540.5
	957.8	45473	292.5	3234.8	18537.6	5251
	326.1	43655	293.5	3326.7	18432.1	5324
920.9	27540.8	281.4	3451.2	18532.5	5276	

Ek-6 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz  
Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 6.1. (Devam) Gliserol ve TBA'in farklı molar oranlarında 90°C'de  
reaksiyon verileri (Dowex HCR W2 katalizörü varlığında)

Molar Oran	A <sub>IB</sub>	A <sub>TBA</sub>	A <sub>TTBG</sub>	A <sub>DTBG</sub>	A <sub>MTBG</sub>	A <sub>G</sub>
8/1	2116.3	315314.8	70.1	596.9	3061	22224.2
	2102.6	255487.5	75.6	641.2	3241.1	12767.2
	1084	243759.2	80.3	887.1	4615.6	6396.3
	1395.5	75675.7	60.8	508.9	2439.5	3917
	2928.9	138921.4	66.4	1167.1	5533.5	5285.1
	4064.2	135233.7	167.3	1633.9	7082.7	4040.6
	3298.5	144276.4	172.7	2222.2	9400.4	4006.8
	6527.7	204568.3	199.7	3469	15080.8	3812.8
	4550.9	112283.7	166.8	3156.4	13778.3	2696.3
	8008.9	193450.4	188.5	4287.4	18686.5	2980.4
	4774.1	69413.5	151.2	2137	9023.3	968.1
	762.9	66464.9	116.5	3039.2	12808.8	1408.3

Çizelge 6.2. Gliserol ve TBA'in 8/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklardaki  
reaksiyon verileri (Dowex HCR W2 katalizörü varlığında)

T (°C)	A <sub>IB</sub>	A <sub>TBA</sub>	A <sub>TTBG</sub>	A <sub>DTBG</sub>	A <sub>MTBG</sub>	A <sub>G</sub>
100	960	68274.8	50.3	361.5	2044.4	8004.2
	5877.9	272507.8	150.8	1582.6	8553.1	10958.2
	7157.8	245584.6	129.6	1943.2	10024.9	9809.6
	7854.6	199425	155.1	1886.7	9802.5	4324.4
	7361.2	160873.8	140.7	1988	9891.8	4334.2
	892.1	192990.6	159.7	2955.4	14752.4	5006.4
	6362.7	162991.3	149	3078	14076	3129.3
	10938.2	166017.1	131.7	2876.3	13047.8	2253.8
	6398.5	86688.3	128.9	2797.7	11934.2	1488
	382	57787.3	142.5	4011.8	15073.6	1941.6
	13652.6	159895.4	179.7	6121.4	16831.3	2210.9
	11683.9	164421.6	164.8	5932.9	16289.3	2112.4

## Ek-6 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz

## Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 6.2. (Devam) Gliserol ve TBA'in 8/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklardaki reaksiyon verileri (Dowex HCR W2 katalizörü varlığında)

T (°C)	A <sub>B</sub>	A <sub>TBA</sub>	A <sub>TTBG</sub>	A <sub>DTBG</sub>	A <sub>MTBG</sub>	A <sub>G</sub>
100	9374.8	191196.3	508	10126.1	27473.4	3682.5
	12098.1	164580.4	189.2	6831.3	18788.6	2366
110	326.5	121794.6	91.9	1162.5	7150.3	5147.4
	10067.9	196792.7	105.6	1742.1	10343.2	4190.7
	4698.5	148406.7	106	2010.9	11936	3554.7
	5751	128901	121.4	2404.4	13963.9	3169.2
	5005.7	103689.2	108.3	2013	12041.6	2366.3
	10338.9	134404.1	141.8	2713.5	14483	2197.2
	13793.3	197244.1	209.2	4601.4	22820.7	3194.4
	10324.9	144718.9	176.2	3575.9	13420.6	1880.4
	3480.2	66298.9	123	3604.8	12456.5	1684.4
	10467.4	130668.4	190.1	5756.4	19966.9	2617.1
	5538	95629.8	180.6	4959.9	17168.4	2263.6
	4543.8	96937.8	176	5461	18887.4	2499.7
	3174	80159.1	154.8	4099.6	14124.9	1878.6
	8145.5	114360.6	195.6	5904.3	20507.5	2622.1
120	93.7	46084.7	67.2	717	4557.6	6804.9
	6853.4	152900.9	78.1	1410	7491.3	4663.6
	5686.3	97687.8	74.4	1397.7	6890.5	2990.2
	8883.6	143250.2	81.2	1703.3	7962.5	2539.4
	7058	137837.4	95.2	2401.9	10408.9	3161.3
	3738.8	83499.6	115.6	3082.8	12929.2	3769.4
	11256.2	188788.1	105.6	2987	10525.8	2685
	10392.3	134258.8	138.2	4570.3	14845.5	3080.1

## Ek-6 (Devam) Eterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz

## Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 6.2. (Devam) Gliserol ve TBA'in 8/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklardaki reaksiyon verileri (Dowex HCR W2 katalizörü varlığında)

T (°C)	A <sub>IB</sub>	A <sub>TBA</sub>	A <sub>TTBG</sub>	A <sub>DTBG</sub>	A <sub>MTBG</sub>	A <sub>G</sub>
120	6123.5	122212.4	162.4	5648	17165.6	4001.3
	1576.4	44550.9	148.2	4572.2	15698.3	5009.6
	2163	55285.5	191.4	4475.3	22148.8	7262.9
	3813.4	68859.1	228.3	4890.7	26062.9	10106.3

Çizelge 6.3. Gliserol ve TBA'in 8/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklardaki reaksiyon verileri (Pd/Aerosil katalizörü varlığında)

T (°C)	A <sub>IB</sub>	A <sub>TBA</sub>	A <sub>TTBG</sub>	A <sub>DTBG</sub>	A <sub>MTBG</sub>	A <sub>G</sub>
100	669,5	273541,2	0	92,1	1079,8	10363,6
	707,2	259601,5	0	48,3	806,8	8160,3
	627,2	167405,8	0	41	993,2	10705,5
	762,1	166658,7	0	22,7	764,7	6732,2
	663,3	171829,7	0	26,8	965	8479,5
	987,6	170049,9	0	32,9	1092,5	6219,8
	1283,7	212615,6	0	46,1	1624,6	11734,4
	1665,9	203964	0	56,4	1726,1	8561,9
	1973,6	194532,6	0	66,1	1810,4	9125,9
	4917,3	271381,2	0	300,7	3080,1	4503,8
150	184,2	267699,7	0	764,6	741,7	1585,7
	129,9	204303,2	0	820	826	1464,1
	119,6	177551,7	0	961,8	998	1412,5
	146	1864583	0	1021	1026	1358
	138	196682,8	59,4	504,5	802,3	731,1
	154,5	214427,5	103,9	512,6	624,8	641,7

Çizelge 6.3. (Devam) Gliserol ve TBA'in 8/1 reaktan molar oranında farklı sıcaklıklardaki reaksiyon verileri (Pd/Aerosil katalizörü varlığında)

T (°C)	A <sub>IB</sub>	A <sub>TBA</sub>	A <sub>TTBG</sub>	A <sub>DTBG</sub>	A <sub>MTBG</sub>	A <sub>G</sub>
200	2583,5	213085,6	12,9	1024,8	845,2	289,8
	1668,1	87254,6	24,8	1268,8	1140,8	260
	2094,5	74792,5	45,8	1727,1	1290,8	128,4
	93,4	20715,7	80,1	4019,7	1564,2	231,8
	95,7	20538,4	79,1	3563,9	1356	177,3
	59,7	8388,4	137,6	3930,3	1416,8	178

Ek-7 Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 7.1. Gliserol ve Ac'nin 6/1 reaktan molar oranında farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon verileri (0,3 g Dowex HCR W2 katalizörü varlığında)

T (°C)	A <sub>Ac</sub>	A <sub>TA</sub>	A <sub>DA</sub>	A <sub>MA</sub>	A <sub>G</sub>
90	41525,4	395,9	1603,9	1584	14740
	49643,8	407,7	1645,4	1860,7	13980,5
	48095,5	714,4	4197,1	7060,2	10351,2
	43667,8	1089	6799,4	9036,5	7354,2
	38788,8	1260,8	8617,7	10896,3	1142,7
	47878,6	2306,5	15407,8	16203,3	0
	39301,9	2344,7	15275,8	12061,5	0
39371,7	2660,3	16770,3	12186,1	0	
100	30761,6	513,3	1727,5	2751,7	9446,4
	40453,3	1094,9	4260,9	5634	7266,3
	47952,6	1569,8	6685,9	7942,2	6146,1
	37666,6	1984,8	9498,3	9088,7	5856,4
	41554,5	2352	12710,9	13468,7	98,9
	39486,6	2632	13969,4	10625,5	0
	32952,4	2281,5	12027,6	8137,7	0
39947,3	3431,2	16973,7	9733,5	0	
110	18831,4	333,1	1930,1	3151	9133,6
	31725	514,3	3201	5143,9	6820,5
	31535,6	698,1	4479,5	5667,8	5019,8
	31300	1192,2	7658	9003,4	690,5
	27495,8	1350,7	8413,8	8424	0
	35734,3	2474,2	13967,4	9936,4	0
	33359,2	2660,2	13571	7827,6	0
18008	2570,5	10693,4	4432,9	0	

## Ek-7 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz

## Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 7.2. Gliserol ve Ac'nin 9/1 reaktan molar oranında farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon verileri (0,3 g Dowex HCR W2 katalizörü varlığında)

T (°C)	A <sub>Ac</sub>	A <sub>TA</sub>	A <sub>DA</sub>	A <sub>MA</sub>	A <sub>G</sub>
90	53050,7	119,4	367,7	953	8810,7
	52201,2	346,2	1245,7	1350	9402,1
	50695,7	623	2408,1	2134,2	8248,3
	52470,4	1176,7	5141,5	5263,6	3086,5
	50489,3	1622,5	7361,7	9449,3	724,8
	47883,9	1826,1	8416,4	8073,9	0
	43994,7	2319,6	10541,7	7322,3	0
	51567,3	2964,3	12666,8	6391,2	0
	47500,1	3534,4	14283,9	5701,8	0
100	53249,4	566,7	2260,5	2424,1	8323,1
	60821,6	767	3171	4822,6	8452,4
	59007	1362,5	6149,9	6537,4	5318
	53714,1	2091,2	9799,2	9939,7	556,7
	51341,6	2727,8	12442,6	9116,8	0
	45383,3	2586,6	11194,2	6178,7	0
	41619,1	3360,5	12977,7	4828,5	0
	46757,7	4541,3	16196,5	5104,2	0
110	34575,6	844,7	3893,5	3304,6	6290,8
	34280,3	817,6	3746,5	6013,8	3365
	32490,6	1128,9	5291,5	6395,6	1958,3
	38299,9	1631,7	7510,4	7210,2	446,5
	44562,7	1880,4	8188,1	6449	0
	43951,7	2460,8	9981,9	6117,2	0
	50614,3	3398,7	12386,8	6209,8	0
	46848,7	4493,9	16361,7	4037,8	0
	42966,3	5372,2	13001,8	3396,6	0

## Ek-7 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz

## Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 7.3. Gliserol ve Ac'nin 12/1 reaktan molar oranında farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki reaksiyon verileri (0,3 g Dowex HCR W2 katalizörü varlığında)

T (°C)	A <sub>Ac</sub>	A <sub>TA</sub>	A <sub>DA</sub>	A <sub>MA</sub>	A <sub>G</sub>
90	36945,7	158,6	425,8	1681	11319,7
	52389,4	165,7	578,3	2406,3	7279,7
	49079,5	391,8	1470,8	3064,2	5945,2
	64297,3	1283,2	5293,6	4435	3345,1
	62368,6	1659	7077,7	7494,3	0
	60146,9	2111,5	8951,7	6969,5	0
	55875,5	2492,7	10269,7	5721,8	0
	46078,6	2548,5	9693,2	3770,1	0
100	47548,9	295,1	1972,4	2685,4	2092,1
	65344,9	547,2	4409,9	3118,2	2333,6
	57044	605,3	5007,8	8122,5	1070,4
	60355,7	805,4	6596,2	9250,6	832,5
	35813,5	817,8	5881,7	5065,7	0
	27824,7	737,6	4780	2943,2	0
	46889,9	3735,5	11614,1	4837,2	0
110	35466,7	770,4	2416,3	3969,6	1464,4
	40069,5	884,6	2860,1	3717,8	1371,7
	43019,9	714,7	2325,3	3830,9	1067,1
	36464,6	768,1	2657,2	4327,9	0
	42396,5	1245,1	4289,1	9705,7	0
	31726	2466	7569,4	4545,4	0
	54270,4	4210,7	10643,1	3409,5	0
	48265,8	4202,2	9803,3	2725,3	0

## Ek-7 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz

## Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 7.4. Gliserol ve Ac'nin 12/1 reaktan molar oranında 110°C reaksiyon sıcaklığındaki farklı katalizör miktarları için reaksiyon verileri (Dowex HCR W2 katalizörü varlığında)

Katalizör Miktarı (g)	AAc	ATA	ADA	AMA	AG
0,5	38509,1	234,8	953,6	3122,2	1168,2
	46060,1	852,4	3720,8	3749,8	952,4
	48654,1	1012,7	4417,7	2780,4	0
	54389,3	2661,6	9063,6	5054	0
	47361,5	4426,6	10866,5	2009	0
	39294	4783,6	9529,9	1662,5	0
	48106,8	7463	12556,4	1654,8	0
	52935,6	8147,6	12188,5	1611,6	0
0,8	28475,6	443,1	2046,5	2792,4	754,9
	33070,1	605	2767,6	3312,3	141,9
	42540,9	1129,4	4741	3583,9	0
	42682,6	2886,2	5065,4	2836,8	0
	34657,3	2900,6	7826,5	1368,8	0
	41581,6	5108,9	10911,3	1611	0
	32664,6	5273,9	8263,3	926,1	0
	45579,6	7216,3	10435	1335,6	0

## Ek-7 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz

## Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 7.5. Gliserol ve Ac'nin 12/1 reaktan molar oranında farklı reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyon verileri (0,3 g Pd/Aerosil200 katalizörü varlığında)

T (°C)	A <sub>Ac</sub>	A <sub>TA</sub>	A <sub>DA</sub>	A <sub>MA</sub>	A <sub>G</sub>
150	23142,4	254,1	915,8	918,9	8306,8
	35781,6	654,8	7385	9155,6	7862,6
	28365,6	498,2	5744,5	6243,3	3712
	23612,4	4529,2	13299,3	7410,9	569,7
	22810	5901,1	12717,1	4696,9	0
	25990,9	7186,6	15568,8	6117,6	0
	24991,3	6917,7	14169	5017,3	0
200	33731,2	42,3	120,4	4182,2	0
	34444,2	45,9	129,5	4716,5	0
	38255,4	148,6	1051	6259,8	0
	33611,9	767,2	3029	5352	0
	30863,7	13891	11607,1	2571,8	0
	28840,5	16663,1	12403,8	1751,1	0
	30289,9	19221,2	13314,2	1548,3	0
	28083,9	19633,7	12968	1152,4	0

## Ek-7 (Devam) Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Reaktan ve Ürünlerin Gaz

## Kromatogram Alan Değerleri

Çizelge 7.6. Gliserol ve Ac'nin 12/1 reaktan molar oranında 200°C reaksiyon sıcaklığında reaksiyon verileri (0,3 g Pd/Aerosil200+ Zeolit 5A katalizörü varlığında)

<b>A<sub>Ac</sub></b>	<b>A<sub>TA</sub></b>	<b>A<sub>DA</sub></b>	<b>A<sub>MA</sub></b>	<b>A<sub>G</sub></b>
31696,3	1102	5820,6	3064,3	1091,6
35711,9	1226,9	6472,3	3301,1	1249,3
35649,2	2663,7	8598,2	3362,2	1230,4
29801,7	7629	10802,3	2919,1	131,7
33588,2	15830,1	12531,9	2455,5	0
29820,5	18483,8	13910,5	2320,2	0
28521,7	20742,2	14178,5	1466,2	0
31333,7	20128	13425,5	1167,8	0

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZTÜRK, Ayşegül  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 18.04.1987 Çankırı  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (312) 367 27 22  
 Faks : -  
 e-mail : ayseguloz@ymail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh.	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Hazırlık	2006
Lise	Türküzü Şehit Nuri Pamir YDAL	2005

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-Halen	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı	İSG Uzm. Yrd.

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayın Listesi

#### Projeler

- 1. Gazi Üniversitesi Araştırma Projesi: BAP 06/2011-43 Dowex-HCR W2 Katalizörlüğünde Gliserin Tersiyer Eterlerinin Sentezi, 2011-2012,** (Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Nuray Oktar, Yrd. Araştırmacı: Prof. Dr. Gülşen Doğu, Yrd. Araştırmacı: Nalan Özbay, **Yrd. Araştırmacı: Ayşegül Öztürk**)

**Tebliğler**

1. Özbay N., Akyavaşoğlu F., **Ozturk A.**, Oktar N., Dogu G., “ Synthesis of Glycerol tert-Ethers in the Presence of Acidic Ion Exchange Resins”, 9th European Congress on Chemical Engineering (ECCE-9), The Hague, The Netherlands, 21-25 April **2013**. (Poster)