
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BİYODİZEL YAN ÜRÜNÜ GLİSEROLÜN ETERLEŞME REAKSİYON ÇALIŞMALARI

Feride KURU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2016

Feride KURU tarafından hazırlanan "BİYODİZEL YAN ÜRÜNÜ GLİSEROLÜN ETERLEŞME REAKSİYON ÇALIŞMALARI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum ..……..

Başkan: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum ……..

Üye: Doç. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum ……..

Tez Savunma Tarihi: 13/06/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

……..…….

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Feride KURU

13.06.2016

BİYODİZEL YAN ÜRÜNÜ GLİSEROLÜN ETERLEŞME REAKSİYON ÇALIŞMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Feride KURU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2016

ÖZET

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında; biyodizel yan ürünü olan gliserolün tersiyer bütil alkolle ticari asidik iyon değiştirici reçine katalizörler varlığında eterleşme reaksiyonu ile yüksek oktan/setan sayısına sahip yakıt/yakıt katkı maddeleri olan gliserol eterlerinin (mono-,di- ve tri-eter) üretimi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ticari, asidik iyon değiştirici reçine olan Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030, Dowex Monosphere M 31, Relite EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörlerinin; gliserolün (G) tersiyer bütil alkol (TBA) ile eterleşme reaksiyonundaki aktiviteleri belirlenmiştir. Deneyler; sıvı fazda, kesikli otoklav reaktörde, otojen ("autogenous") basınçta, 90-120 °C sıcaklık aralığında ve farklı reaktan molar oranlarında (TBA/G: 3/1, 5/1, 8/1) gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sıcaklığın, reaktan molar oranların ve katalizör çeşidinin gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Gliserol dönüşümü, di-eter ve tri-eter seçiciliği genel olarak sıcaklığın ve reaktan molar oranın (TBA/G) artmasıyla artma eğilimi göstermiştir. Tri-eter artma eğilimi gösterse de reaksiyonlarda eser miktarda oluşmuştur. Mono-eter seçiciliği ise sıcaklığın ve molar oranın (TBA/G) artması ile azalma eğilimi göstermiştir. Sabit reaksiyon sıcaklığında (120 °C) ve sabit reaktan molar oranında (TBA/G=8/1) katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Katalizörlerin aktivite sıralaması Relit EXC8D=Lewatit K 2629=Dowex Monosphere DR 2030>Purolit CT 175>Amberlit IR 120>Dowex Monosphere M 31 şeklinde bulunmuştur. Dowex Monosphere DR 2030, Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 varlığında gliserolün tam dönüşümü (%100) gözlenmiştir. Reaksiyon sonuçlarına bakıldığında en yüksek di-eter seçiciliği (0,44) Dowex Monosphere DR 2030 varlığında TBA/G=3/1 molar oranında ve 120 °C'de elde edilmiştir. Dowex Monosphere DR 2030, Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörlerinin iyon değiştirme kapasitesi, yüzey alanı gibi özelliklerine bakıldığında; diğerlerine göre daha yüksek yüzey alanına ve iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Katalizörlerin bu üstün özellikleri reaksiyon sonuçlarını destekler niteliktedir. Çalışmada ayrıca gliserolün farklı alkoller ile (izopropil alkol, n- propanol) eterifikasyon reaksiyonu Amberlit IR 120, Purolit CT 175 ve Amberlit 15 katalizörleri varlığında, test edilmiş ve gliserol dönüşümü görülmemiştir. Tezin son aşamasında sürekli sistem ile kesikli sistem deney sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla sürekli dolgulu akış reaktöründe; Amberlit IR 120, Purolit CT 175, Dowex Monosphere DR 2030 ve Dowex Monosphere M 31 katalizörleri varlığında 120 °C'de, TBA/G=1/8 molar oranında ve 18 g s cm^{-3} alıkonma süresinde gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterleşme reaksiyonları yürütülmüştür. Sürekli sistemde düşük alıkonma süresine rağmen gliserol dönüşümleri ve di-eter seçicilikleri oldukça yüksek çıkmıştır. Sürekli sistemde en yüksek gliserol dönüşümü (%39) Dowex Monosphere DR 2030 varlığında, en yüksek di-eter seçiciliği (0,22) Amberlit IR 120 ve Dowex Monosphere M 31 varlığında gözlenmiştir. Sürekli sistem ile kesikli sistem karşılaştırıldığında, sürekli sistem avantajlı durumdadır.

Bilim Kodu	:	91209
Anahtar Kelimeler	:	Biyodizel, gliserol, eterleşme reaksiyonu, asidik iyon değiştirici reçine katalizörler, gliserol eterleri
Sayfa Adedi	:	145
Danışman	:	Prof. Dr. Nuray OKTAR

STUDIES OF ETHERIFICATION REACTION OF GLYCEROL WHICH IS BY-PRODUCT IN BIODIESEL PRODUCTION

(M. Sc. Thesis)

Feride KURU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2015

ABSTRACT

In this study, the etherification reaction of glycerol (G) with tert-butyl alcohol (TBA) has been carried out. The aim of this study is to obtain ethers (mono-, di- and tri-ethers) of glycerol which are fuel/fuel additives with high octone/cetane numbers. Purolite CT 175, Amberlite IR 120, Dowex DR Monosphere 2030, Monosphere Dowex M 31, Relite EXC8D and Lewatit K 2629, which are commercial and acidic ion exchange resin catalysts' activities, have been determined in the etherification reaction of glycerol (G) with tert-butyl alcohol (TBA). The experimental works have been carried out in liquid phase, in a batch reactor at autogenous pressure and 90-120 °C temperature range with different molar ratio (TBA/G= 3/1, 5/1, 8/1). The effects of temperatures, different reactant molar ratios and types of catalyst on glycerol conversion and the product distribution have been investigated. Glycerol conversion, selectivities of di-ether and tri-ether increased with an increase in the temperature and TBA/G molar ratio. Although tri-ether had a tendency to increase, it occured in trace amounts in the reactions. Also, the selectivity of mono-ether decreased with an increase in the temperature and TBA/G molar ratio. In the batch reactor, at 120 °C and TBA/G= 8/1 molar ratio, activities of the catalysts were compared. The order of the catalytic activities was found as Relite EXC8D=Lewatit K 2629=Dowex Monosphere DR 2030>Purolite CT 175>Amberlite IR 120>Dowex Monosphere M 31. Complete conversion of glycerol (100%) was observed in the presence of Dowex Monosphere DR 2030, Relite EXC8D and Lewatit K 2629. According to the experimental results, the highest selectivity of di-ether (0.44) was observed in the presence of Dowex Monosphere DR 2030 at 120 °C and TBA/G= 3/1 molar ratio. Dowex Monosphere DR 2030, Relite EXC8D and Lewatit K 2629 have higher surface area and ion exchange capacity than other resins. Moreover, in this study, the etherification reaction of glycerol (G) with different alcohol (isopropanol, n-propanol) has been carried out in batch reactor, in the presence of Amberlite IR 120, Purolite CT 175 and Amberlite 15, and glycerol conversions were not observed. Finally, the etherification of glycerol with TBA was investigated in a continuous flow reactor using Amberlite IR 120, Purolite CT 175, Dowex Monosphere DR 2030 ve Dowex Monosphere M 31 at 120 °C and TBA/G=8/1 molar ratio. Quite high glycerol conversion and selectivity of di-ether values were obtained in very short residence times (18 g s cm^{-3}) at the flow reactor. In the continuous flow system, the highest glycerol conversion (39%) was obtained with Dowex Monosphere DR 2030 and also the highest di-ether selectivity (0.22) was obtained with Amberlite IR 120 and Dowex Monosphere M 31. The experiment results have showed that the continuous flow system has more advantages than the batch system.

ScienceCode : 91209

KeyWords : Biodiesel, glycerol, reaction of etherification, acidic ion exchange resin catalysts, ethers of glycerol

PageNumber : 145

Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana tecrübesiyle ve bilgisiyle çalışmalarıma ışık tutan ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nuray OKTAR hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgisi ve tecrübesiyle tez çalışmamı katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU hocama sonsuz teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenim hayatımda yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen, yol göstericim olan Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ hocama ve ailesine, Sevgili ablam Nihal BABAGİL'e ve ailesine, evini, kalbini açan dostum Berna BATTAL'a ve ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Nalan ÖZBAY'a; laboratuvarda deney yaparken manevi destek olan çalışma arkadaşlarım Hande MUŞTU, Burcin İKİZER, Ayşegül ÖZTÜRK'e; hocalarım Arş. Gör. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU, Arş. Gör. Dr. Hüseyin ARBAĞ, Arş. Gör. Dr. Emine KAYA EKİNCİ, Arş. Gör. Dr. Mehmet TAŞDEMİR, Dr. Saliha ÇETİNYOKUŞ ve Yrd. Doç. Dr. Veli ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Hayatımda önemli yere sahip olan, zor günlerimde destek olan ve desteğini hiç esirgemeyen eşim Kerim İslam KURU' ya ve ailesine teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, hayatımın her döneminde yanımda olan ve desteklerini hiç esirgemeyen canım AİLEME teşekkür ederim.

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine ve Kimya Mühendisliği Kimya Laboratuvarı çalışanlarına çok teşekkür ederim. Yüksek Lisans tez çalışmamı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK (Proje No: 112M234) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birim'ine (Proje No: 06/2012-17) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii

RESİMLERİNLİSTESİ vi

SİMGELER VE KISALTMALAR xvii

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER 3

2.1. Biyodizel 3

2.2. Biyodizel Üretim Metotları 3

2.2.1. Seyreltme (İnceltme) 4

2.2.2. Mikro-emülsiyon 4

2.2.3. Piroliz 5

2.2.4. Transesterifikasyon 5

2.3. Biyodizelin Genel Özellikleri 8

2.4. Gliserol 10

2.4.1. Gliserolün fiziksel ve kimyasal özellikleri 10

2.4.2. Gliserolün kullanım alanları 11

2.4.3. Gliserolün yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesi 13

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 19

3.1. Gliserolün İzobüten ile Eterifikasyon Reaksiyonu 20

Sayfa

3.2. Gliserolün Tersiyer Bütil Alkol ile Eterfikasyonu 25

4. MATERYAL VE METOT 29

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar 30

4.2. Deney Düzeneği 31

4.3. Gliserolün Tersiyer Bütil Alkol ile Eterifikasyon Reaksiyon Çalışmaları 34

4.4. Gaz Kromatografi Cihazı (GC) 36

4.5. Katalizörlerin Hammet Asidite Tayini 37

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 39

5.1. Kesikli Sistemde Gliserolün Tersiyer Bütil alkol ile Eterifikasyon Reaksiyon Çalışmaları 41

5.1.1. Purolit CT 175 katalizörü varlığında sıcaklığın ve reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkisi 41

5.1.2. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında sıcaklığın ve reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkisi 49

5.1.3. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında sıcaklığın ve reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkisi 56

5.1.4. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında sıcaklığın ve reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkisi 61

5.1.5. Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörleri varlığında sıcaklığın gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi 68

5.1.6. Farklı iyon değiştirici reçineler varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyonunda karşılaştırılması (T_R=120 °C) 73

5.2. Gliserolün Farklı Alkoller ile Eterifikasyon reaksiyonu 75

5.2. Sürekli Sistemde Gliserolün Tersiyer Bütil Alkol ile Eterifikasyon Reaksiyonun Sonuçları 75

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 79

Sayfa

KAYNAKLAR 83

EKLER 89

EK-1 90

EK-2 94

EK-3 119

ÖZGEÇMİŞ 144

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Kimyasal yöntemle biyodizel üretim metotları 4

Çizelge 2.2. Gliserolün fiziksel ve kimyasal özellikleri 11

Çizelge 2.3. Gliserolün çeşitli kullanım alanları..... 11

Çizelge 2.4. Gliserolün yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesi reaksiyonları 14

Çizelge 4.1. Reaksiyonlarda kullanılan kimyasalların özellikleri 30

Çizelge 4.2. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan katalizörlerin fiziksel özellikleri..... 30

Çizelge 4.3. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan deneyler..... 35

Çizelge 4.4. Gaz kromatografisinin analiz program bilgileri 36

Çizelge 4.5. Hammet asidite tayini deneyinde kullanılan indikatörler 37

Çizelge 5.1. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=100 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g) 48

Çizelge 5.2. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=110 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 48

Çizelge 5.3. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 48

Çizelge 5.4. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=100 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 54

Çizelge 5.5. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=110 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 55

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 5.6. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 55

Çizelge 5.7. Farklı katalizörler varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu, gliserol dönüşüm değerleri ve ürün seçicilikleri (T_R=120 °C, TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)..... 74

Çizelge 5.8. Sürekli sistem ile kesikli sistemin sonuçları (sürekli sistemin koşulları, T_R=120 ^oC, TBA/G=8/1, alıkonma süresi=18 gcm^{-3}.s W_k=0,3 g) (kesikli sistemin koşulları, T_R=120 °C, TBA/G=8/1, reaksiyon süresi= 8 sa, W_k=0,3 g)..... 76

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Transesterifikasyon yöntemi ile biyozel üretimi. 6

Şekil 2.2. Biyodizel üretiminin temel prensibi 7

Şekil 2.3. Gliserolün saflaştırılması 9

Şekil 2.4. Gliserolün molekül formülü. 10

Şekil 4.1. Eterifikasyon reaksiyonların gerçekleştirildiği kesikli otoklav reaktör sisteminin şematik gösterimi 31

Şekil 4.2. Eterifikasyon reaksiyonların gerçekleştirildiği sürekli akış reaktör sisteminin şematik gösterimi 33

Şekil 5.1. Purolit CT 175 varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda veri güvenirliğinin analizi (reaksiyon sıcaklığı=100 °C, TBA/G molar oranı=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm) 41

Şekil 5.2. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g). 42

Şekil 5.3. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 43

Şekil 5.4. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 43

Şekil 5.5. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 44

Şekil 5.6. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi (TR=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 45

Şekil 5.7. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının mono-eter seçiciliğine etkisi (TR=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 46

Şekil 5.8. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının di-eter seçiciliğine etkisi (TR=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 46

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.9. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının tri-eter seçiciliğine etkisi (TR=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 47

Şekil 5.10. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 49

Şekil 5.11. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)…… 50

Şekil 5.12. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1,karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 51

Şekil 5.13. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 51

Şekil 5.14. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 52

Şekil 5.15. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının mono-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)..... 53

Şekil 5.16. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının di-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 53

Şekil 5.17. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının tri-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 54

Şekil 5.18. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi, (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) ... 56

Şekil 5.19. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 57

Şekil 5.20. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g) 58

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.21. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g) 58

Şekil 5.22. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne etkisi (T_R=120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 59

Şekil 5.23. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının mono-eter seçiciliğine etkisi (T_R =120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 60

Şekil 5.24. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının di-eter seçiciliğine etkisi (T_R =120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 60

Şekil 5.25. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının tri-eter seçiciliğine etkisi (T_R =120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 61

Şekil 5.26. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 62

Şekil 5.27. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 63

Şekil 5.28. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 63

Şekil 5.29. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 64

Şekil 5.30. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne etkisi (T_R= 90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)..... 65

Şekil 5.31. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının mono-eter seçiciliğine etkisi (T_R= 90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 66

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.32. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının di-eter seçiciliğine etkisi (T_R= 90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 66

Şekil 5.33. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının tri-eter seçiciliğine etkisi (T_R= 90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g) 67

Şekil 5.34. Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 68

Şekil 5.35. Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 69

Şekil 5.36. Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 69

Şekil 5.37. Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 70

Şekil 5.38. Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 71

Şekil 5.39. Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 72

Şekil 5.40. Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 72

Şekil 5.41. Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)..... 73

Şekil 5.42. Sürekli sistemde farklı katalizörler varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu, gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (T_R=120 °C, TBA/G=8/1, alıkonma süresi=18 gcm^{-3}.s W_k=0,3 g) 75

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. Deneylerde kullanılan kesikli reaktör. 32

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
$\mathbf{A_i}$	i bileşenin gaz kromotografisindeki pik alanı
$\mathbf{C_i}$	i bileşeninin başlangıç konsantrasyonu, mol/l
m	Katalizör miktarı, g
$\mathbf{X_i}$	i bileşeninin dönüşümü
$\mathbf{X_G}$	Gliserol Dönüşümü
$\mathbf{x_i}$	i bileşeninin mol kesri
$\mathbf{y_i}$	i bileşeninin hacim kesri
$\boldsymbol{\alpha_i}$	i bileşenininin kalibrasyon faktörü
$\mathbf{S_i}$	i bileşeninin seçiciliği
s	Zaman, saniye
T	Reaksiyon sıcaklığı, °C

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
A	Alkol
A-15	Amberlit-15
A-16	Amberlit-16
A-35	Amberlit-35
A-36	Amberlit-36
$\mathbf{DTBG_1}$	Gliserolün di- eteri (1,3-di-tert-bütoksi-propan-2-ol)
$\mathbf{DTBG_2}$	Gliserolün di- eteri (2,3-di-tert-bütoksi-propan-1-ol)
ETBE	Etil tersiyer bütil eter
FID	Alev iyonlaşma dedektörü
G	Gliserol
GC	Gaz kromatografisi
$\mathbf{GTBE_s}$	Gliserol tersiyer bütil eterleri

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
IB	i-bütilen
MTBE	Metil tersiyer bütil eter
$MTBG_1$	Gliserinin mono- eteri (3-tert-bütoksi-propan-1,2-diol)
$MTBG_2$	Gliserinin mono- eteri (2-tert-bütoksi-propan-1,3-diol)
TTBG	Gliserinin tri- eteri (1,2,3-tri-tert-bütoksi-propan)
TBA	Tersiyer bütil alkol
W_{kat}	Katalizör miktarı

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ve sanayileşmenin artması; fosil kaynaklı yakıt rezervlerin hızla tükenmesine neden olmuştur. Ayrıca son yıllarda, içten yanmalı motorlar tarafından yayılan egzoz gazlarının çevre kirliğine neden olması, ve petrol rezervlerinin hızla azalması yeni motorlu taşıt yakıt alternatiflerinin bulunmasına yönelik çalışmaları hızlandırmıştır. Yaşanan petrol krizleri; dizele ve benzine alternatif olacak yeni yakıtların bulunmasına yönelik araştırmaları arttırmıştır. Alternatif yakıtların en önemlilerinden biri biyodizeldir. Bitkisel, hayvansal ve atık yağların bazik bir katalizör varlığında transesterleşme reaksiyonu sonucunda biyodizel üretilir. Biyodizel yakıt özellikleri bakımından petrol türevi dizel yakıtına oldukça benzerdir ve daha yüksek setan sayısı içerir. Biyodizel, petrol kaynaklı yakıtlara göre daha çevrecidir. Biyoparçalanabilirdir, doğada kolayca bozulur ve zararlı emisyonlar ve sülfür içermez. Bu özelliklerinden dolayı biyodizele olan talep artmaktadır [1-3].

Biyodizel, dizel motorlarında saf olarak kullanılabildiği gibi petrol kökenli dizel yakıtlarıyla da karıştırılarak kullanılabilir. Transesterleşme reaksiyonunda biyodizelin yanında yan ürün olarak gliserol oluşur; oluşan bu gliserol stokiyometrik olarak toplam biyodizel ürünün kütlece %10'udur. Biyodizele olan talep artıkça piyasada yan ürün olan gliserol fazlalığı oluşacaktır. Böylelikle biyodizel yan ürünü gliserolün değerlendirilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Çünkü biyodizelin etkin ekonomik kullanımı ve çevre açısından gliserolün değerlendirilmesi gerekmektedir [1,2,4-6].

Gliserol; kozmetik, boya, otomotiv, ilaç gibi birçok sanayide hammadde olarak kullanılabilir. Gliserolün değerlendirme yöntemlerinden biri de; gliserolün izobüten ve tersiyer bütil alkol ile eterleşme reaksiyonunda gliserol eterlerine (3-tert-bütoksi-propan-1,2-diol, 2-tertbütoksi-propan 1,3-diol, 1,3-di-tert-bütoksi-propan-2-ol, 2,3-di-tert-bütoksi-propan-1-ol ve 1,2,3-tri-tert-bütoksi propan) dönüştürülmesi ve böylece yakıt/yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilmesidir. Oluşan gliserol eterleri yüksek setan/oktan sayılarına sahiptir ve yakıtların tam yanma özelliğini arttırırlar. Ayrıca yakıtın soğuk akış özelliğini iyileştirirler. Böylece yakıtın kalitesini arttırmış olur [2,4-8].

Gliserolün (G) eterleşme reaksiyonları ile ilgili literatür çalışmalarına bakıldığında reaktan olarak genellikle izobüten (IB) veya tersiyer bütil alkol (TBA) kullanılmıştır. Katalizör olarak; zeolitler (H-Y,H-Beta, Nafyon SAC 13 vb.), homojen katalizörler (p-toluen sülfonik vb.) ve asidik iyon değiştirici reçineler (Amberlit 15, Amberlit 16, Amberlit 35 Amberlit 39 vb.) kullanılmıştır. Asidik iyon değiştirici reçineler; reaksiyon ortamından daha kolay ayrılması, daha verimli olması ve tekrar tekrar kullanılabilirliğinden dolayı çalışmalarda daha çok tercih edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar genellikle sürekli akış ve kesikli otoklav reaktörlerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda; reaksiyon sıcaklıklarının, katalizör türlerinin ve reaktan molar oranlarının (IB/G veya TBA/G) gliserol dönüşümüne ve ürün dağılımına etkileri incelenmiştir [2-10].

Bu çalışmada biyodizelin yan ürünü olan gliserolü değerlendirmek amacıyla; gliserolün tert-bütil alkolle eterleşme reaksiyonları gerçekleştirilerek yakıt/yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilen ve yüksek oktan/setan sayısına sahip gliserol eterleri üretilmiştir. Eterleşme reaksiyonlarında katalizör olarak yüksek aktivite gösteren, daha yüksek ürün saflığının elde edilmesini sağlayan, asidik karakterli ve ticari iyon değiştirici reçineler; Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030, Dowex Monosphere M 31, Relite EXC8D ve Lewatit K 2629 kullanılmıştır. Eterleşme reaksiyonları; sıvı fazda, kesikli otoklav reaktörde ve otojen basınçta yürütülmüştür. Çalışmada, reaksiyon sıcaklığının, reaktan molar oranlarının ve katalizör çeşidinin gliserol dönüşümüne ve ürün dağılımına etkileri incelenmiştir. Çalışmanın son aşamasında, kesikli sistemde gerçekleştirilen deneylerin bazıları sürekli sistemde de gerçekleştirilerek sürekli sistem ile kesikli sistem sonuçları karşılaştırılmıştır. Çalışmada; biyodizelin yan ürünü olan gliserolün, önemli yakıt/yakıt katkı maddelerine dönüştürülerek değerlendirilmesi ve bu ürünlerin ekonomiye ve çevreye katkı sağlaması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyodizel

Biyodizel; yağ bitkisi olarak adlandırılan ayçiçeği, kanola (kolza), pamuk, keten tohumu, yer fıstığı, soya gibi bitkisel, atık yemeklik ve hayvansal yağların bir katalizör (asidik, bazik katalizörler ile enzimler) varlığında alkol (metanol, etanol vb.) ile kimyasal reaksiyonu sonucunda elde edilen ve dizel motorlarında kullanabilen bir alternatif yakıttır. Biyodizel; CO_2, partiküller madde ve sera gazı emisyonlarını azaltma potansiyeline sahiptir. Biyodizel, fiziksel ve kimyasal özellikleri yönünden petrol kökenli dizel yakıtına benzemektedir. Biyodizel saf olarak doğrudan dizel motorlarında kullanılabildiği gibi petrol kökenli dizel yakıtlarıyla karıştırılarak da kullanılabilir [1-3].

Son zamanlarda biyodizelin kullanımının artmasından dolayı biyodizel üretimi de artmaktadır. Özellikle 2003 yılındaki Avrupa birliği direktifi ile (2003/30/EC) biyodizelin fosil yakıtlara alternatif olarak üretilmesi ve kullanılması önem kazanmıştır. Bu direktife göre üye ülkeler 2010 yılına kadar petrol yakıtlarının %5,75'sini biyoyakıtlar olarak üretilmesini planlanmışlardır. Bu durumun 2020 yılına kadar devam ettirilmesi istenmektedir. Böylece tükenmesi kaçınılmaz bir gerçek olan fosil yakıtların ömrü uzatılmış, biyodizel üretimi ve kullanımı arttırılmış olunacaktır [11].

2.2. Biyodizel Üretim Metotları

Yağların yakıt olarak kullanılması için birtakım işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. İlk olarak viskozitelerini düşürecek işlemlerin yapılması gerekmektedir. Yağların viskozitesi kimyasal ve ısıl yöntem uygulanarak azaltılabilmektedir. Isıl yöntemde, ön ısıtma ile yağların viskozitesinin düşürülmesi amaçlanmaktadır. Isıl yöntemin hareketli bir araç motorunda uygulaması sırasında oluşabilecek problemler sebebiyle kimyasal yöntem daha çok tercih edilmektedir. Kimyasal yöntem; inceltme, mikro-emülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon olmak üzere 4 kısma ayrılır. Bu yöntemlerin arasından en çok kullanılan transesterifikasyon yöntemidir [12]. Kimyasal yöntemde kullanılan metotlar Çizelge 2.1' de özet olarak gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kimyasal yöntemle biyodizel üretim metotları [13].

Metot	Tanımı	Avantajı	Dezavantajı
Seyreltme (İnceltme)	Biyodizel, dizel yakıtı ya da başka bir çözeltiyle inceltilir.	Yenilenebilir, kullanıma hazır, doğal sıvıdır.	Yüksek vizkozite, düşük uçuculuk, doymamış hidrokarbon zincirlerin varlığıdır.
Mikro-emülsiyon	Normalde karışmayan iki sıvı ile iyonik veya iyonik olmayan organik karışımların bir araya gelmesiyle oluşur.	Yanma sırasında daha iyi spreyleme, düşük yakıt vizkozitesidir.	Düşük setan sayısı, düşük enerji içeriğidir.
Piroliz	Yüksek sıcaklıkta yüksek moleküllü bileşiklerin daha düşük moleküllü bileşiklere dönüşmesidir.	Benzin ve dizele kimyasal benzerliği vardır.	Yüksek enerjili olduğundan yüksek maliyetlidir.
Transesterifikasyon	Hayvansal ve bitkisel yağların alkol ile katalizör varlığında metil ester ve gliserol elde edilmesidir.	Yenilenebilir, yüksek setan sayısı, düşük emisyon, yüksek yanma verimidir.	Üründen suyu ve gliserolü ayırma güçlülüğüdür.

2.2.1. Seyreltme (İnceltme)

Bitkisel ve atık yağların belirli oranlarda dizel yakıtı ve bir başka çözücü ile karıştırılarak inceltilmesidir. Genellikle bitkisel ve atık yağlar belirli oranlarda dizel yakıtı ile karıştırılmaktadır. Böylece yağın viskozitesi azaltılmış olur. Seyreltme yöntemiyle elde edilen yakıtların yakıt maliyeti dizel yakıtlara göre daha düşüktür. Dizel yakıtı ve bitkisel yağdan elde edilen karışımlar incelendiğinde, karışımın ve dizel yakıtın özelliklerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Seyreltme yöntemi ile biyodizel üretiminde en çok kullanılan yağlar; atık yağlar ile yer fıstığı, ayçiçeği, kolza vb. bitkisel yağlardır [14].

2.2.2. Mikro-emülsiyon

Mikro-emülsiyon, 1–150 nm boyutlarında, karışmayan iki sıvı ile iyonik veya iyonik olmayan organik karışımların, kendiliğinden oluşturdukları dengeli kolloidal dağılımıdır. Bu metotla alternatif dizel yakıtları meydana getirmek mümkün olabilmektedir. Mikro-

mülsiyon işleminde kullanılan organik maddeler alkollerdir. Alkol olarak metanol, etanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılmaktadır [12].

2.2.3. Piroliz

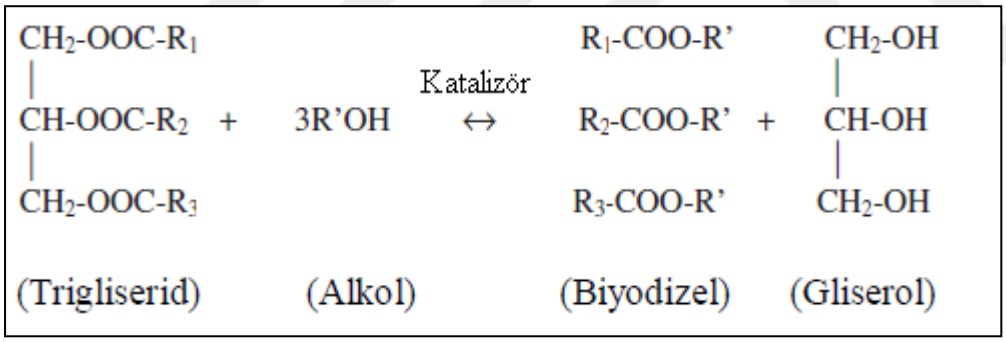
Piroliz yöntemi, yüksek sıcaklıkta büyük moleküllü bileşiklerin daha düşük moleküllü bileşiklere dönüşmesidir. Bitkisel yağların pirolizi iki şekilde meydana gelmektedir. İlkinde bitkisel yağlar, kapalı bir kapta ısının etkisiyle parçalanır. İkincisinde ise standart maddeler kullanılarak damıtma yöntemiyle bitkisel yağlar ısıl olarak parçalanır. İkinci işlemde elde edilen yakıtın özellikleri ilkine göre dizele daha yakındır [14]. Pirolizde bileşik, ısıyla ya da ısıyla birlikte katalizör kullanılarak havasız ortamda başka bir bileşiğe dönüşmektedir. İşlem sırasında aynı anda birçok farklı reaksiyon oluşur ve bundan dolayı piroliz işlemininin mekanizmasını anlamak oldukça zordur [15].

Yağları termal parçalama yöntemleri, özellikle petrol rezervlerinin az olduğu bölgelerde araştırılmaktadır. Bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, doğal yağ asitleri ve yağ asitlerinin metil esterleri piroliz edilebilir. Genellikle termal bozunmalar serbest radikal ya da karbonyum iyonu oluşumu yönünde ilerler. Piroliz yönteminde aynı anda birçok reaksiyon oluşması nedeniyle ürün elde etme zorluğunun ve maliyeti yüksek olmasının yanı sıra elde edilen ürünlerin kimyasal özellikleri benzin ve dizel yakıtı olan petrol ürünlerine benzemektedir [12].

2.2.4. Transesterifikasyon

Transesterifikasyon, bir trigliserit molekülünün bir kısa zincirli (metanol, etanol gibi) alkol ile bazik bir katalizör varlığında reaksiyona girerek gliserol ve yağ esterlerinin üretilmesidir. Polar olması, en kısa zincirli alkol olması ve trigliseritlerle kolay reaksiyona girebilmesi sebebiyle metanol kullanımı daha yaygındır. Metanolün yanı sıra; etanol, izopropil alkol ve bütil alkol gibi farklı alkoller de transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılabilmektedir. Ancak bu alkollerin kullanılmasıyla reaksiyon şartları değişmekte ve biyodizel üretimi zorlaşmaktadır. Ayrıca motor performansında etkin bir farklılık tespit edilmemiştir [16,17].

Transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretim reaksiyonu Şekil 2.1'de verilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonunda alkol ve yağın mol oranı (alkol/yağ) 3/1'dir ve reaksiyon sonucunda 3 mol yağ asidi esterleri (biyodizel) ve 1 mol gliserol üretilmektedir. Bitkisel yağların dizel motorlarında kullanımını sınırlayan özelliklerden viskozite, transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda yaklaşık 10 kat azalmaktadır. Transesterifikasyon yöntemiyle bitkisel yağların yoğunluk ve molekül ağırlığı düşer. Uçuculukta ise bir miktar iyileşme meydana gelir. Böylelikle bitkisel yağlardan elde edilen biyodizelin özellikleri dizel yakıtınınkine daha da yaklaşmış olur. Transesterifikasyon sonucu üretilen biyodizelin yakıt özelliği, diğer yöntemler kullanılarak elde edilen yakıtlara göre dizel yakıtına daha yakındır [18]. Transesterifikasyon yöntemi katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşebilir. Katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonlarında katalizör olarak genellikle alkali, bazik ve enzimatik katalizör kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda; mikroporöz zirkonyum, sülfatlı zirkonyum ve titanyum temelli zeolit gibi heterojen katalizörler de kullanılmaya başlanmıştır [19]. Katalizörsüz reaksiyonlarda ise süper kritik proses veya ko-solvent sistemleri kullanılmaktadır [20].



Şekil 2.1. Transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretimi [18]

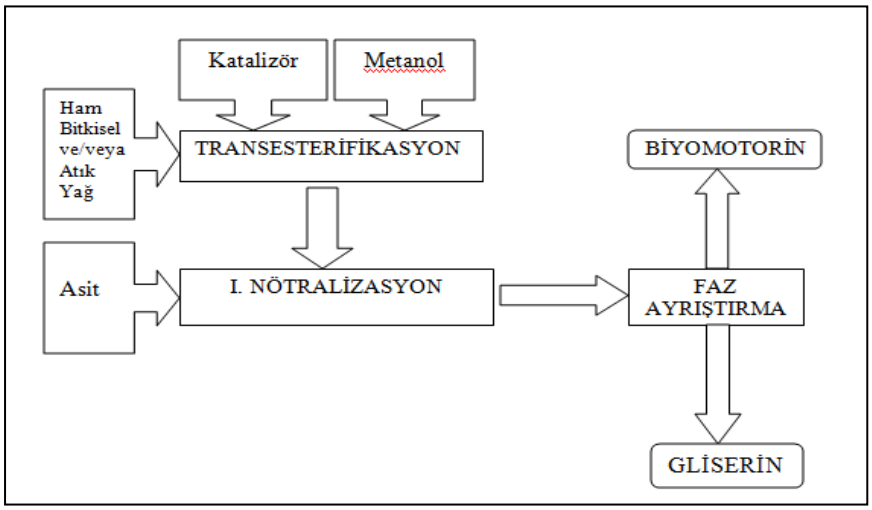
Biyodizelin transesterifikasyon reaksiyon metoduyla üretiminde uygulanan işlemler;

- Alkol ve katalizörün karıştırılması: Bir paslanmaz çelik tankta, alkolün (metil alkol, etil alkol vb.) üzerine miktarı titrasyon ile belirlenmiş kadar katalizör (sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH)) eklenir ve bir karıştırıcı yardımı ile katalizör alkolde tamamen çözülünceye kadar karıştırılır. Bu karışıma metoksit denir [21,22].
- Reaksiyon: Alkol-katalizör karışımı (metoksit), kapalı bir reaksiyon kabına doldurulur ve bitkisel veya hayvansal yağ karışımın üzerine ilave edilir. Alkol kaybını önlemek

için reaksiyon sistemi tamamen atmosfere kapatılır. Reaksiyonu hızlandırmak amacıyla, reaksiyon karışımı belirli bir sıcaklıkta tutulur ve reaksiyon gerçekleşir [21,22].

- Ayırma: Reaksiyon işlemi gerçekleştikten sonra belli bir süre reaktörde soğumaya ve çökmeye bırakılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaktörde biyodizel ve gliserol olmak üzere iki temel ürün oluşur ve yoğunluğu biyodizelden fazla olan gliserol tankın tabanına çöker. Bu iki temel ürün ayrı dinlenme ve yıkama tanklarına alınırlar [21,22].
- Alkolün uzaklaştırılması: Gliserol ve biyodizel fazları ayrıldıktan sonra her madde içindeki fazla alkol, bir flaş buharlaştırma veya distilasyon prosesi ile uzaklaştırılır [21,22].
- Gliserol nötralizasyonu: Gliserol yan ürünü, kullanılmamış katalizör ve bir asit ile nötralize edilmiş sabunlar içerir ve ham gliserol olarak depolanmak üzere depolama tankına gönderilir. Su ve alkol, ham gliserol olarak satışa hazır olan %80-88 saflıkta gliserol elde etmek amacıyla uzaklaştırılır. Gliserol daha hassas kullanımlar için %99 veya daha yüksek saflığa kadar distile edilir [21,22].
- Biyodizelin saflaştırılması: Biyodizel gliserolden ayrıldıktan sonra katalizör kalıntısı ve sabunları uzaklaştırmak amacıyla ılık suyla yavaşça yıkanır, daha sonra yıkama suyu uzaklaştırılır ve depolamaya gönderilir [21,22].

Transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretiminin aşamaları Şekil 2.2'de özetlenmiştir.



Şekil 2.2 Biyodizel üretiminin temel prensibi [22]

2.3. Biyodizelin Genel Özellikleri

Biyodizel, motorda yanma verimini artırır ve CO, partikül ve SO_x emisyonlarında azalma sağlar. Biyodizel, motorlarda %100 saf olarak kullanılabilmesinin yanında biyodizel-dizel karışımı şeklinde de kullanılabilir. Motorlarda biyodizelin kullanılması ile CO, PM, HF, SO_x ve CH_4 emisyonlarında azalma; NO_x, HCI ve HC emisyonlarında ise artma gözlenir [23].

Biyodizel biyolojik olarak ayrışabilir ve zehirli değildir. Yapılan testlere göre, kanoladan elde edilmiş biyodizelin 21 günde %99,6'sının ayrıştığı görülmüştür.

Çevre dostudur, alternatif bir enerji kaynağıdır ve yenilebilirdir. Dizelle karşılaştırıldığında CO_2 birikimine ve bunun sonucunda sera etkisine neden olmaz [24].

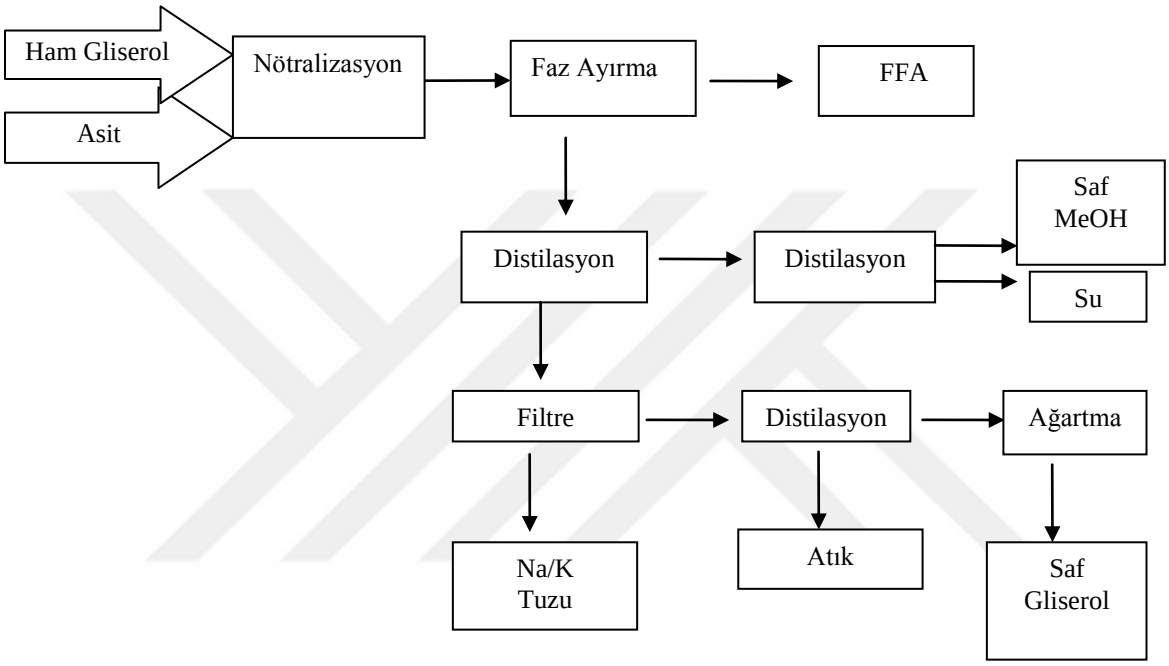
Kullanılmış yağların değerlendirilmesine olanak sağlar. Atık, bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilebilir. Atık maddelerin değerlendirilmesi yeryüzündeki atık madde miktarını azaltır. Böylelikle tarımsal ürünlere ikinci bir artı değer kazandırır [25].

Biyodizel, petrol kökenli dizel yakıtına göre daha yüksek tutuşma derecesine (>110 °C) sahiptir. Bu yanmaya doğrudan etki etmemesine rağmen, biyodizelin depolanması ve taşınabilirliği açısından daha güvenli hale getirmektedir [26].

Biyodizel, motorine göre daha iyi bir yağlayıcı olduğundan motor ömrünü uzatır. Çünkü biyodizelin yağlanma derecesi yüksektir. Biyodizel ağırlıkça %11 oksijen içerir. Oksijen içeriği fazla olduğu için yanma verimi daha yüksektir. Böylece tam yanma sağlayarak CO oluşumunu azaltır [24].

Biyodizel üretiminde en yüksek maliyet getirenlerden bir tanesi tohumdur. Ülkemizin farklı yerlerinde ayçiceği, aspir, soya, kanola vb. gibi yağlı tohum bitkileri yetiştirilmektedir ve bunların toplam ekim alanı tarım bitkilerinin toplam ekim alanlarının %3,5'ini oluşturmaktadır. Yağlı bitkilerin ekimi az olması biyodizel üretimini de etkilemektedir. Son yıllarda ülkemizde yağlı tohum bitkilerinin üretimi artış göstermiştir. Ayrıca biyodizel üretiminde atık yağların hammadde olarak kullanılabilmesi ve üretimde oluşan yan ürün gliserolün değerlendirilmesi biyodizel maliyetini düşürmektedir. Biyodizel

üretim maliyetini etkileyen en önemli unsurlardan biri de yan ürün gliseroldür. Yan ürün gliserol kozmetik, ilaç ve silah sanayisi gibi birçok sektörde hammadde olarak kullanılmaktadır. Gliserol son yıllarda eterleşme reaksiyonunda ve esterleşme reaksiyonlarında yakıt/yakıt katkı maddesine dönüştürülerek değerlendirilmektedir [27]. Ayrıca biyodizel yan ürünü olarak elde edilen gliserolün saflaştırılması işlemi, biyodizel prosesinin maliyetini arttırmaktadır. Gliserolün saflaştırma prosesi Şekil 2.3'te verilmiştir.

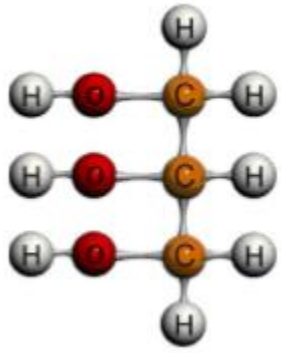


Şekil 2.3. Gliserolün saflaştırılması [28]

Gliserolün saflaştırma işleminde en etkin yöntem distilasyondur. Ancak, gliserolün kaynama noktası normal şartlarda çok yüksek olduğundan (290 °C) distilasyon ile saflaştırma işlemi düşük basınçlarda yapılmalıdır. Gliserol %98' in üzerinde saflaştırılmak isteniyorsa vakum distilasyon yapılmalıdır. Bu saflaştırma prosesin en hasas basamağı vakum distilasyonudur. Bu basamakta dikkatli olunmazsa, yüksek sıcaklıkta ve yüksek pH değerinde gliserolün polimerizasyonu gerçekleşebilir ve oluşan poligliserol, verimi olumsuz yönde etkiler. Düşük pH değerlerinde ise düşük kaynama noktasına (52 °C) sahip ve zararlı olan akrolein oluşumu gözlenebilir. Bu hususlara dikkat edilerek tasarlanmış ve işletilen distilasyon işlemi ile çok yüksek saflıkta gliserol elde edilebilir [28].

2.4. Gliserol

Gliserol'ün IUPAC'a göre adlandırılması 1,2,3-propantriol, propan-1,2,3-trioldür. Ticari olarak gliserin, 1,2,3-propantriol, 1,2,3-trihidroksi propan, gliseritol ya da gliseril alkol olarak da adlandırılmaktadır. Saf gliserol; renksiz, kokusuz, viskoz, şuruplu ve tatlı bir sıvıdır. Gliserolün molekül yapısında 3 tane hidrofilik hidroksil grubu vardır. Bu hidroksil grupları, gliserolün suda çözünmesini sağlar. Köken bakımından biyokimyasal bir bileşiktir. Çünkü bitkisel ve hayvansal yağların bileşiminde bulunur. Birçok kullanım alanı olduğu için endüstriyel açıdan önemli bir bileşiktir [29,30]. Gliserolün molekül formüllü hali Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Gliserolün molekül formülü [29]

2.4.1. Gliserolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Gliserol (trihidrik alkol, CH_2OH-$CHOH$-CH_2-OH) poli alkoller sınıfına girer. Poli alkollerin hidroksil grubu arttıkça; eter ve alkoldeki çözünürlükleri artar. Gliserol bu sınıfın en önemlisi ve hemen hemen hayvansal ve bitkisel yağların tamamında görülen gliseritlerin bir bileşenidir. Gliserol, yağlardan hem kimyasal özellikleri bakımından hem de yoğunluk bakımından farklılık gösterir [29].

Kaynama noktası yüksektir. Suda ve alkolde çözünür ancak yağda çözünmez ve eter, kloroform ve benzolde çözünmez. Gliserol, birçok madde için çok iyi bir çözücüdür. Gliserolün aynı zamanda havadaki nemi hapsetme özelliği vardır. Su çekici ve nemlendirici özelliğe sahip olduğundan kozmetik ve ilaç yapımında kullanılır. Gliserolün kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Gliserolün fiziksel ve kimyasal özellikleri [29]

Özellikleri	Değerleri
Kimyasal formülü	CH_2OH-CHOH-CH_2-OH
Molekül ağırlığı (g/gmol)	92,09
Formu ve rengi	Sıvı ve renksiz
Özgül ağırlığı	1,26
Erime noktası (°C)	17,9
Kaynama noktası (°C)	290
Visozite (cP)	1499

2.4.2. Gliserolün kullanım alanları

Gliserolü ilk defa İsveçli araştırmacı K.W. Scheele 1779 yılında bulmuştur. Zeytinyağı ile kurşunoksit ısıtılması reaksiyonunda tatlı madde olarak ortaya çıkmıştır. Günümüzde gliserolün çok geniş kullanım alanları vardır: yiyecek ve içecek sektöründe, kozmetikte, ilaç sanayide, birçok kimyasalın hammaddesi olarak ve laboratuvar araştırma konularında kullanılmaktadır. Gliserolün kullanım alanları, kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar olarak Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Gliserolün çeşitli kullanım alanları [29]

Ürün	Reaksiyon	Kullanımı
1-3 Propandiol	Gliserolün, Klepsiella Pneumoniae bakterisi ile fermantasyonu Gliserolün seçici dehidroksilasyonu	PTT, PET gibi birçok poliesterin sentezinde monomer olarak
Propilen glikol	Gliserolün hidrogenolizi	Doymamış poliester uygulamasında, antifriz sıvısında ve detejanların aktif maddesi olarak
Dokosaheksaenoik asit (DHA)	Ham gliserolün mikroalgal kültürü ile reaksiyonu	Alzaimer ve kanser gibi önemli hastalıkların ilaç yapımında
Gliserol karbonat	Gliserolün karbondioksit ile reaksiyonu	Yeni polimerlerin üretiminde monomer olarak
Dikloropropanol(DCP)	Gliserolün heteropoliasit ve hidroklorik asit ile katalizlenmesi	Organik bileşiklerin, monomerlerin ve plastik üretiminin reaktantı olarak
Bitonol	Gliserolün Clostridium pasteuriunum bakterisi ile fermantasyonu	Potansiyel bioyakıt, kimyasal çözücü, tiner kullanımında, parfümlerde

Çizelge 2.3. (Devam) Gliserolün çeşitli kullanım alanları [29]

Etanol	Gliserölün E.koli bakterisi ile fermantasyonu	Yakıt ve yakıt katkı maddesi olarak, organik birleşiklerin sentezinde kimyasal hammadde olarak, ilaç sanayisinde
Hidrojen	Gliserolün Nikel katalizörü ile buhar reformlama reaksiyonu Gliserolün Ni-Sn katalizörü ile sıvı fazda reformlama reaksiyonu Gliserolün metal destekli katalizörü ile sıvı fazda reformlama reaksiyonu Gliserolün Seryum destekli katalizörü ile buhar reformlama reaksiyonu	Elektrik güçleri için etkili cihaz üretiminde
Akrolin	Gaz halindeki gliserolün zeolit ile su reaksiyonu Gliserolün basınçlı su ile reaksiyonu Gliserolün mikro ve mezo gözenekli ZSM-5 ile dehidrasyonu Gliserolün silika destekli heteropoliasit ile dehidrasyonu Gliserolün aktif karbon destekli silikotungstik asit ile dehidrasyonu	Akrelik asit esterleri ve süper absorbent polimerleri ve deterjanların üretiminde
Suksinik asit	Gliserolün anaerobiospirillum succiniciproducens bakterisi ile fermantasyonu	Kimyasal sentezlerde ve polimerlerde
Dihidroksilaseton	Gliserolün altın katalizörü ile oksidasyonu Gliserolün karbon destekli altın katalizörü ile oksidasyonu Gliserolün Gluconobacter Oxydans ile oksidasyonu Elektrokatalik gliserol oksidasyonu	Kozmetik endüstrisinde

Yukarıda verilen çizelgede gliserolün bakterilojik transformasyonlarıyla plastik ürünlerde kullanılabilen hammaddelere dönüştürülebildiği gösterilmektedir. Yang ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ham gliserol fermantasyon ile başarılı bir şekilde 1,3 propandiol'e dönüştürülmüştür [31]. Gliserolün bakterilojik transformasyonuyla gliserol dihidroasetona dönüştürülerek kozmetikte kullanılır. Ayrıca gliserol suksin asit ve sitrik asite dönüştürülerek besin ve ilaç sanayisinde, polihidroksi asetona dönüştürülerek medikal ve tarım alanlarında kullanılmaktadır. Diğer gliserol ürünleri kimya sanayisinin temel hammadde ürünlerini oluşturur. Bunlara ilaveten biyolojik metot ve kimyasal reaksiyonlarla gliserol, daha değerli ürünlere dönüştürülür. Bu kimyasal reaksiyonlar; seçici oksidasyon, hidrogenoliz, dehidrasyon, asetillenme, karboksilasyon, ayrışma, dehidroksilasyon, seçici oligomerizasyon, sentez gazın reformu, esterleşme ve eterleşmedir. Gliserol, oksijenli yakıt ürünlerine eterleşme ve esterleşme metotlarıyla

dönüştürülür. Gliserolün oksijenli yakıt ürünlerine dönüştürülmesi çalışmaları günümüzde ilgi çeken çalışmalardır. Bu çalışmalar, biyodizel prosesinin yan ürün olan gliserolün değerlendirilmesi açısından ve biyodizel prosesine ekonomik olarak fayda sağlar [29].

2.4.3. Gliserolün yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesi

Gliserol otomotiv ve biyorafineri endüstrisinde potansiyel ve ümit vadeden bir değer olarak ön görülmektedir. Gliserolün yakıt ve yakıt katkı maddelerine dönüştürülerek kullanılması, petrol rezervlerinin azalmasından dolayı ekonomik olarak fayda sağlamaktadır. Gliserolün yakıt/yakıt katkı maddesine dönüştürülmesiyle gliserol eterleri, asetil gliserol ve gliserol asetat oluşur. Gliserolün dizel ve biyodizel formülasyonunda yakıt katkı maddesi olarak kullanılması; hidrokarbonların, karbonmonoksidin ve düzensiz aldehit emisyonlarını azaltır. Ayrıca gliserol eterleri biyodizelin soğuk akışkan özelliğini iyileştirir ve viskozitesini azaltır. Gliserol eterleri yenilenebilir ve toksik olmama özelliği açısından önemlidir. Bu eterler ticari MTBE ve ETBE' ye alternatif olarak benzine karıştırıldığında benzinin oktan sayısını artırır.

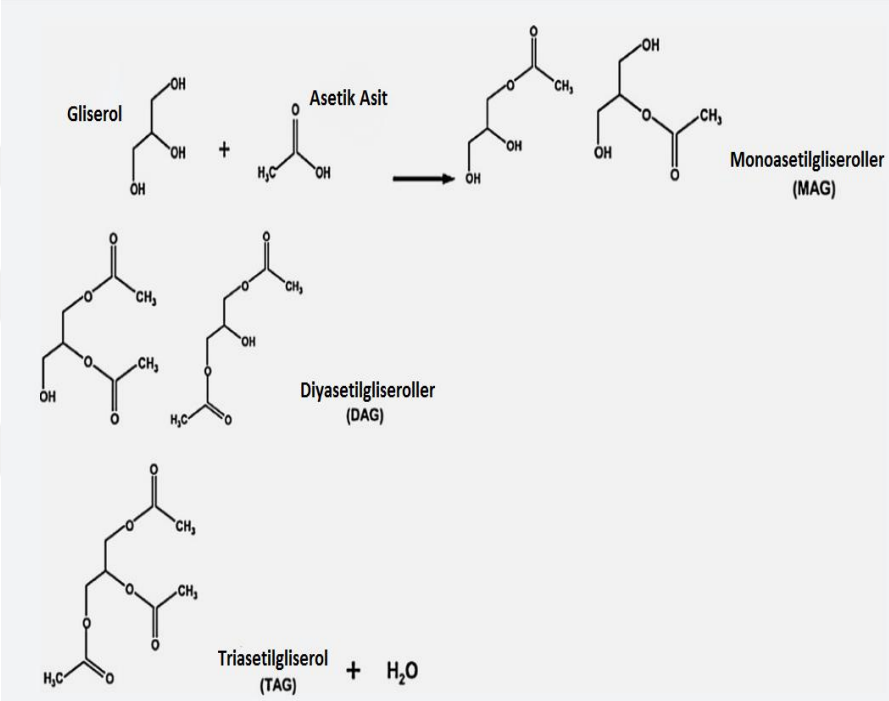
Gliserolün, modifikasyona uğramadan direk yakıta eklenmesi önerilmez. Çünkü gliserolün ayrıştırılması, polimerizasyonu zordur ve viskozitesi yüksektir. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta motor sorunlarına neden olabilir. Gliserolün yakıt katkı maddesine dönüştürülmesi çalışması ilk defa Malinavskii ve Vvedenskii tarafından 1953 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada gliserol, mono-tersiyer bütil gliserole dönüştürülerek yakıt katkı maddesi elde edilmiştir. O zamandan beri gliserolün yakıt katkı maddesi olarak kullanımı artmıştır [32].

Gliserolün yakıt katkı maddesine dönüştürülmesi aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşir:

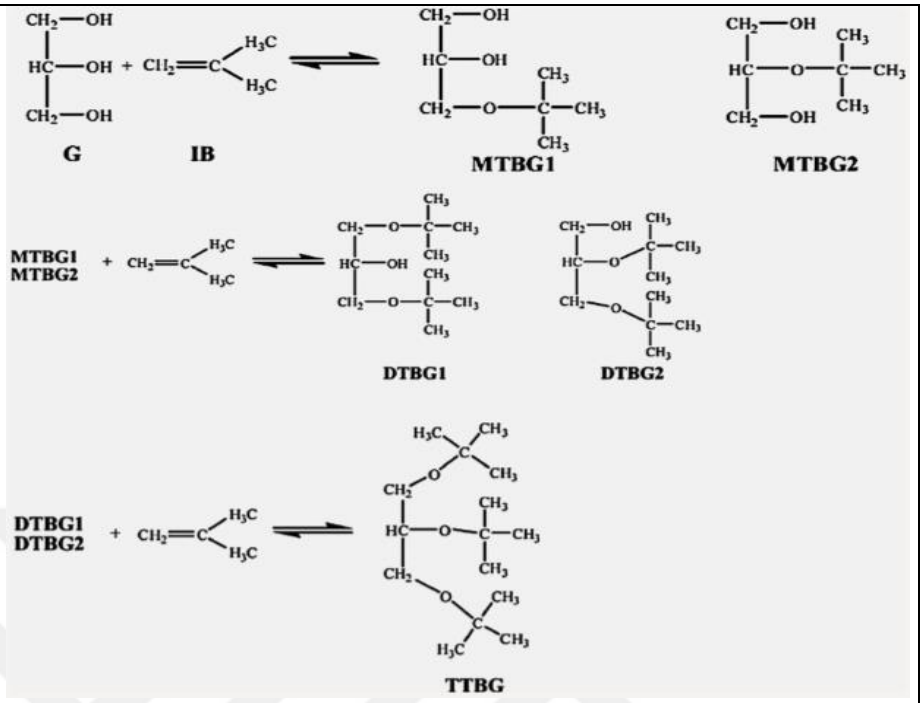
1- Gliserolün asetik asit ile esterifikasyon ya da asetilleme reaksiyonu
2- Gliserolün izobüten ile eterifikasyon reaksiyonu
3- Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyonu
4- Gliserolün C_5 olefinlerle eterifikasyonu
5- Gliserolün gliserol ile eterifikasyonu
6- Gliserolün aseton veya asit anhidrit ile asetilleme reaksiyonu

Gliserolün yakıt katkı maddesine dönüştürülmesi motor performansını iyileştirir ve çevresel açıdan da zararlı emisyonları azaltır. Gliserolden elde edilen katkı maddeleri yüksek oktan ve setan sayısına sahiptir. Yakıtın tam yanmasını sağlayarak CO oluşumunu azaltır. Yukarıda sıralanan kimyasal reaksiyonlar açık bir şekilde Çizelge 2.4'te verilmiştir [29,33].

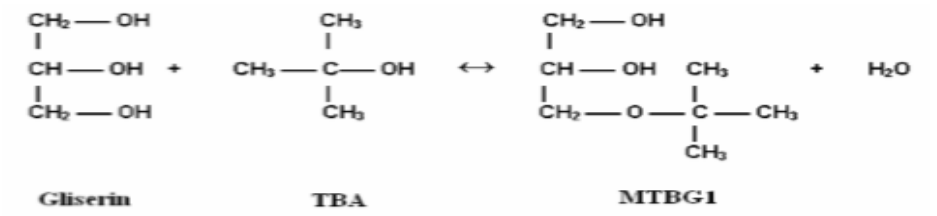
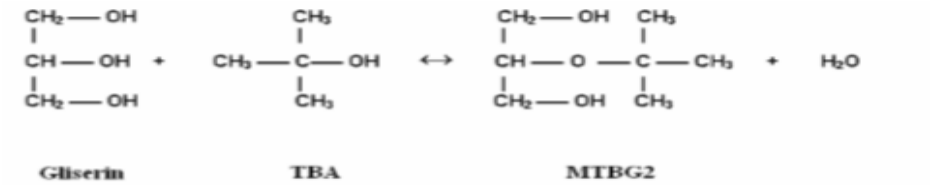
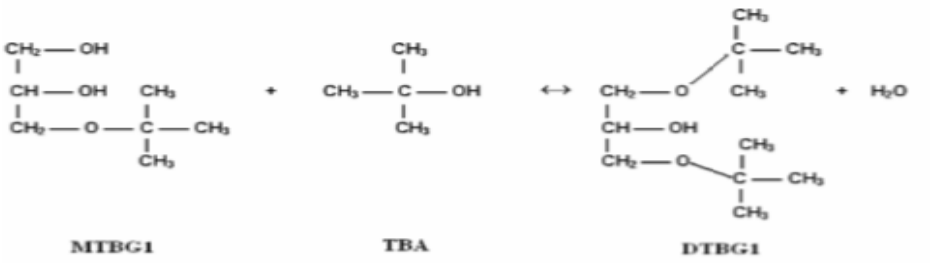
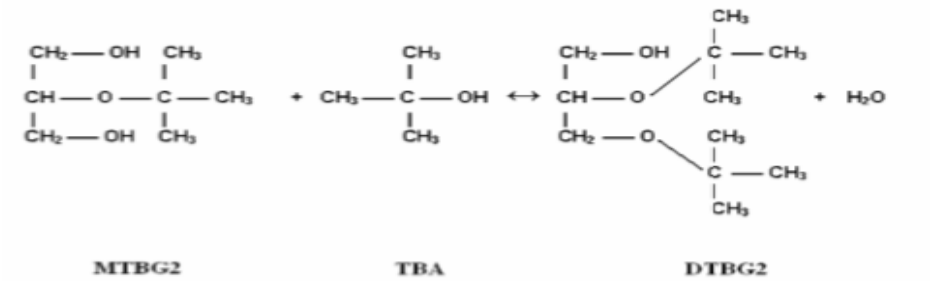
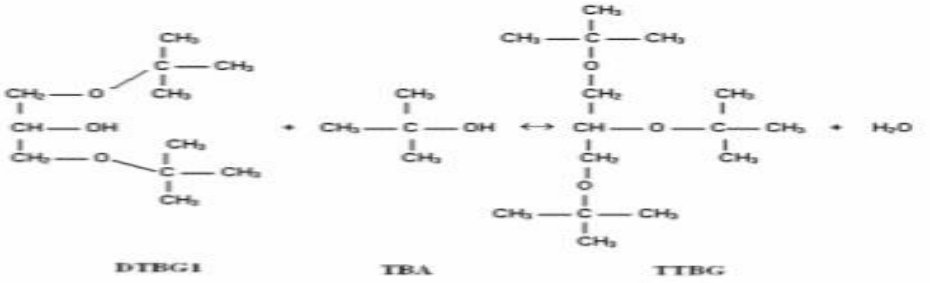
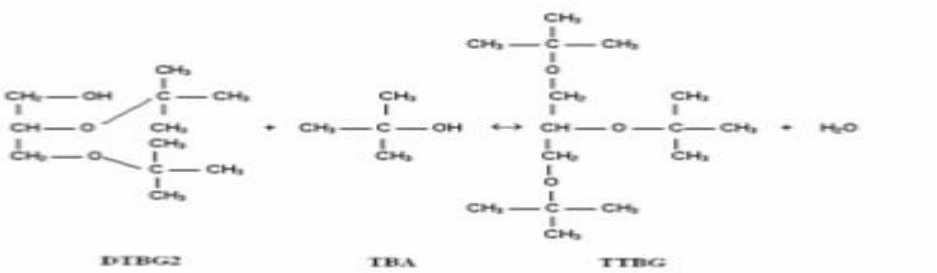
Çizelge 2.4. Gliserolün yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesi reaksiyonları

Reaksiyon	Reaksiyon genel mekanizması
Esterifikasyon (Gliserol+ Asetik asit) [29,34]	

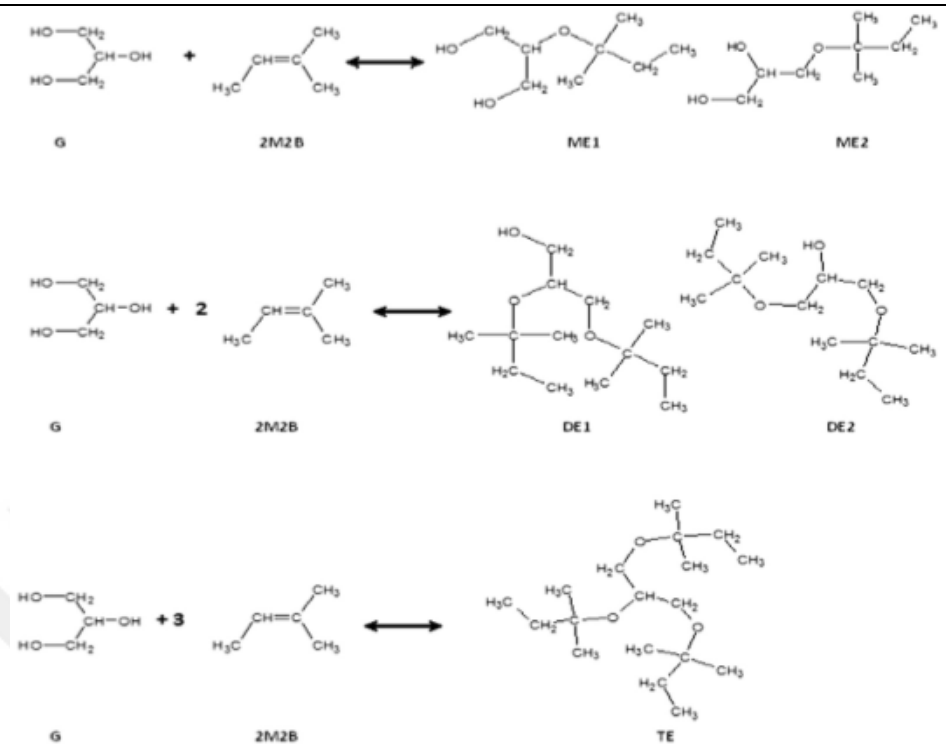
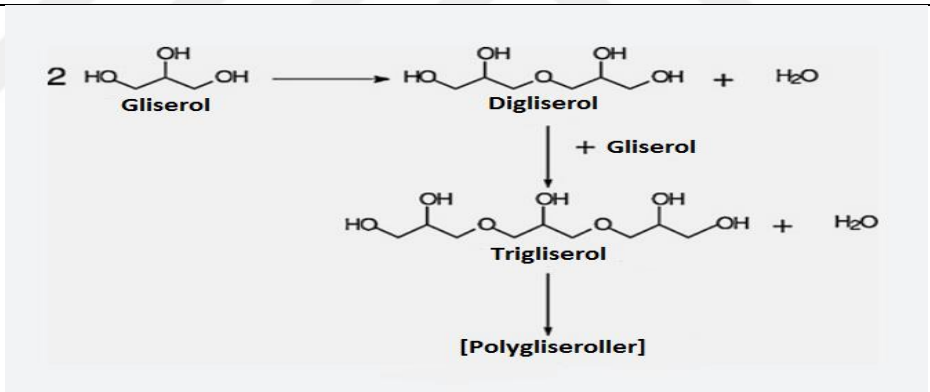
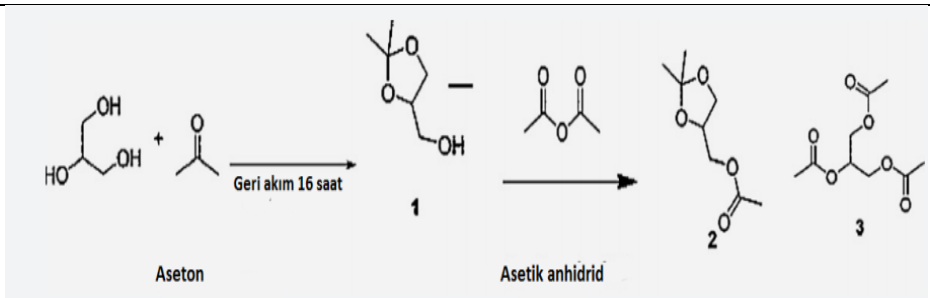
Çizelge 2.4. (Devam) Gliserolün yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesi reaksiyonları

Eterifikasyon (Gliserol+ İzobüten) [33]	

Çizelge 2.4. (Devam) Gliserolün yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesi reaksiyonları

Eterifikasyon (Gliserol+ Tersiyer Bütil Alkol) [8,35]	     

Çizelge 2.4. (Devam) Gliserolün yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesi reaksiyonları

Eterifikasyon (Gliserol+C_5 Olefinler) [33]	
Eterifikasyon (Gliserol+ Gliserol) [29]	
Asetilleme (Gliserol+ Aseton) [29]	

Gliserolün eterleşme reaksiyonu sonucunda oluşan gliserol eterlerinin; benzin, dizel, gemi yakıtı ve jet yakıtına karıştırılabilme potansiyeli vardır. Alkollerde ve benzinde gliserol eterlerinin oranı arttığında buhar basıncı istenilen orana iner ve yakıt tüketimini azaltır. Bu avantajlarından dolayı gliserol eterlerinin bütün yakıt türlerinde yakıt katkı maddesi olarak

kullanılması mümkündür ve yakıtın viskozitesini azaltır. Gliserol eterlerinde hidroksil gruplarının bulunması yakıtın NO_x emisyonunu azaltır. Özellikle gliserolün yüksek oranda di-eter içeren ter-bütil eterleri dizel yakıtlarda katkı maddesi olarak kullanıldığında umut verici sonuçlar elde edilmiştir [29, 30, 33-36].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dünya otomotiv sanayinin gün geçtikçe artması petrol ürünlerine olan talebi de hızla artırmaktadır. Buna karşılık petrol rezervlerinin sınırlı olması, dünyanın belirli bölgelerinde toplanması ve petrol krizleri motorlu taşıtlar için yeni enerji kaynaklarının araştırılması ihtiyacını ortaya çıkarmış ve dizel yakıtına alternatif olacak yeni yakıtların araştırılarak ortaya konmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu konuda, özellikle ülkemizde de olduğu gibi, tarımsal potansiyeli yüksek olan ülkelerde bitkisel yağlar ön plana çıkmaktadır. Bitkisel yağlardan üretilen en önemli yakıt biyodizeldir. Biyodizel; bitkisel ve hayvansal yağların bir katalizör varlığında transesterleşme reaksiyonu sonuncunda üretilir. Biyodizel, ana yakıt karakteristikleri bakımından petrol türevi dizel yakıtına oldukça benzerdir. Bu nedenle motorda herhangi bir modifikasyon gerektirmez. Biyodizel, biyoparçalanabilir olmasından dolayı doğada kolayca bozulur ve zararlı emisyonlar içermez [10]. Bu özelliklerinden dolayı biyodizele olan talep artmaktadır.

Biyodizel üretiminde transesterleşme reaksiyonunda yan ürün olarak gliserol açığa çıkmaktadır. Stokiyometrik bir trans-esterifikasyon reaksiyonu için alkol ve yağın mol oranı 3:1 olmalıdır. Reaksiyon sonunda 3 mol yağ asidi esterleri (biyodizel) ve 1 mol gliserol üretilir [18]. Biyodizele olan talep artıkça daha çok gliserol üretilecek ve piyasada gliserol fazlalığı oluşacaktır. Biyodizelin toplam ekonomisinden bahsetmek için yan ürünü olan gliserolün değerlendirilmesi gereklidir. Gliserolün çeşitli kullanım alanları vardır ve birçok kimyasal maddenin hammaddesi olarak da kullanılabilmektedir [3].

Eterleşme reaksiyonları gliserolün en önemli dönüşüm reaksiyonlarından birisidir. Eterleşme reaksiyonu gliserolun asidik karakter gösteren katalizörler varlığında TBA, IB veya C_5 reaktif olefinleri ile tepkimesidir ve ürün olarak gliserol eterleri (mono-, di- ve tri-eter) oluşur. Bu eterler dizel yakıt katkı maddesi olarak ya da doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Çünkü bu kimyasallar iyi bir karışma özelliğine ve yüksek setan/oktan sayısına sahiptir [37]. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gliserolun eterifikasyon reaksiyonu ile ilgili yapılan literatür çalışmaları aşağıdaki alt başlıklar halinde verilmiştir.

3.1. Gliserolun İzobüten ile Eterifikasyon Reaksiyonu

Literatüre bakıldığında gliserolün eterifikasyon reaksiyon çalışmalarının daha çok izobüten ile yapıldığı görülmüştür. Bu reaksiyon çalışmalarında genellikle gliserol ile izobüten birbiri içerisinde çözünmediği için ortak bir çözücü kullanılmıştır. Reaksiyonlarda, ticari asidik reçine katalizörler ya da asidik sentez katalizörler kullanılmıştır. Bu konu hakkında yapılan çalışmalar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

İkizer ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada gliserolün izobüten ve C_5 olefinleri ile eterifikasyon reaksiyonu; kesikli reaktörde Amberlit 36 (A-36), Dowex DR 2030 ve STA varlığında incelenmiştir. Eterifikasyon reaksiyonunda; A-36 katalizörü bronsted asiditesi, çalışılan diğer katalizörlere göre yüksek olduğu için yüksek aktivite göstermiştir. Dowex DR 2030 katalizörünün gözenekliği A-36 katalizörüne göre yüksek olduğu için reaktanların, katalizörün aktif bölgelerine ulaşması daha kolay gerçekleşmiştir. Çalışmada 90 °C'de Dowex DR 2030 katalizörü varlığında gliserol dönüşümü %100 olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık 120 °C'ye çıkartıldığında tüm katalizörler varlığında gliserol dönüşümü izobütenin oligomerleşmesinden dolayı azalmıştır [33].

Lee ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada gliserolün izobütilenle eterleşme reaksiyonu incelenmiştir. Bu çalışmada iyon değiştirici reçinedeki asidik kümelerin yoğunluklarının ürün dağılımı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmada gliserolün izobüten ile reaksiyonları kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Gliserolün izobütilen ile eterleşme reaksiyonunda farklı katalizörler kullanılmış ve aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada Amberlit 15 heterojen katalizör olarak, p-toluen sülfonik asit ise homojen katalizör olarak kullanılmıştır. Amberlit 15 varlığında, reaksiyon komposizyonunda güçlü bir iç difüzyon sınırlaması sergilemiştir. Reaksiyonda yüksek izobütilen/gliserol oranı için Amberlit 15 ile uzun temas süresi olduğunda izobütilen oligomerize olmuştur. Çalışmada, katalizörlerin asidik proton yoğunluğu azaltıldığında izobütilen kayıpları azalmıştır [38].

Lee ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada gliserolün, izobuten ile eterifikasyonunda reçine ve heterojen katalizörler kullanılarak katalizörlerin aktiviteleri belirlenmiştir. Çalışmada, reaksiyon başlamadan önce reaktör azot gazı ile temizlenmiştir. Basınç 2,0 MPa'a ayarlanmış ve izobuten sıvı hala getirilerek reaktöre eklenmiştir. Çalışmada reaksiyon koşulları: 11,50 g (0,125 mol) gliserol, 0,86 g kuru katalizör (kütlece

%7,5 gliserol) 28,2 g (0,503 mol) izobuten, 333 K reaksiyon sıcaklığı 1200 rpm karıştırma hızı (1000 rpm' den yüksek karıştırma hızında ürün dağılımı karıştırma hızına bağlı değildir) olarak belirlenmiştir. Çalışmada ikincil reaksiyonların bertarafı amacıyla katalizör kısmi asidik iyon değiştirici protonlar kullanılarak modifiye edilmiştir. En yüksek aktiviteyi Amberlit 15 katalizörü göstermiştir. Ancak bu katalizör varlığında izobutenin dimerleri artmıştır [39].

Klepacova ve arkadaşları çalışmalarında gliserolün ve etilen glikolün izobüten ile eterleşme reaksiyonlarını asidik iyon değiştirici reçine olan Amberlit-15, Amberlit-35, homojen katalizör P-toluensülfonik asit, yüksek gözenekli H-Y ve H-Beta zeolitleri varlığında incelemişlerdir. Reaksiyonlar otojen (''autogenus'') basınçta, 50-90 °C sıcaklık aralığında ve çözücü (dioksan, dimetil sülfoksit ve sülfolan) varlığında yürütülmüştür. Çalışmada katalizör, sıcaklık ve çözücü etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada gliserolün ve etilen glikolün eterleşme denge reaksiyonlarının kinetik parametreleri araştırılmış ve kinetik modelleri çıkarılmıştır. Ürünler HP-Innowax (30mx0,32mmx0,5µm) kapiler kolonlu CHROM 5 model gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. En yüksek gliserol dönüşümü H-Y zeolit varlığında 8 saat reaksiyon süresi sonrasında %87 olarak elde edilmiştir. Ancak bu katalizör varlığında tri tert-bütil gliserol (TTBG) oluşumu sterik olarak engellenmiştir. En fazla di ve tri-eter oluşumu Amberlit-35 varlığında gözlenmiştir. P-toluensülfonik asit varlığında en yüksek di-eter seçiciliğine ulaşılmıştır; ancak P-toluensülfonik asit varlığında çözücü olarak dioksan kullanıldığında eterleşme reksiyonu gözlenmemiştir ve homojen katalizör olduğu için reaksiyon ortamından uzaklaştırılması zor olmuştur. En yüksek dönüşüm değerine reaktan olarak etilen glikol ve çözücü olarak dioksan kullanıdığında ulaşılmıştır. Çözücü olarak sülfolan kullanıldığında yan reaksiyonlar gözlenmiştir. Sıcaklık artıkça gliserol ve etilen glikol eterlerin konsantrasyonlarının azaldığı belirlenmiştir. Yan reaksiyon olan izobütenin dimerizasyonu yüksek sıcaklıklarda ve uzun reaksiyon sürelerinde oluştuğu gözlenmiştir [5].

Klepacova ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada, gliserolün izobüten ya da tert-bütil alkol ile eterleşme reaksiyonu çözücü olmadan, sıvı fazda, kuvvetli asidik iyon değiştirici reçine olan Amberlit (Amberlit 15, 35, 36, 39, 31, 119) tipleri ve yüksek gözenekli H-Y, H-Beta zeolitleri varlığında incelenmiştir. Reaksiyonda ticari makroretiküler ve jel tipi iyon değiştirici reçinelerin şişme özelliği gösterdiği gözlenmiş ve bu durumun reaksiyona olan etkileri araştırılmıştır. Tüm deneylerde karıştırıcı hızı 1200

rpm olarak ayarlanmış ve kütle transfer limitasyonları ihmal edilmiştir. Reaksiyon ürün örnekleri HP-Innowax (30mx0,32mmx0.5µm) kapiler kolonlu CHROM 5 model gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Çalışmada kuru formda asidik makroretiküler asidik reçineler daha iyi aktivite göstermiştir. En iyi dönüşüm ve en yüksek di- ve tri-eter oluşumu kuvvetli asidik, makroretiküler iyon değiştirici reçine olan A-15 varlığında 333 K'de elde edilmiştir. Yüksek gözenekli zeolitler kullanıldığında iyon değiştirici reçinelere göre daha düşük seçicilik sağlanmıştır. Reaksiyonda su oluşumunun katalizörü inhibe ettiği gözlenmiştir. Ayrıca çalışmada reaksiyon sıcaklığını arttırmak, izobütenin dimerizasyonu gibi yan reaksiyonların oluşumunu arttırmıştır [6].

Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, gliserolun izobüten ile eterifikasyon reaksiyonunda test edilmesi amacıyla kısmen kömürleşmiş fıstık kabuğu sülfolanarak karbon bazlı katı asidik katalizör hazırlanmıştır. Bu katalizörün SEM, EDS, BET analizi, FTIR spektroskopisi NH_3 TPD ve TGA ile karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları sülfolanmış fıstık kabuğu katalizörünün gözenekli amorf yapıda yüksek asit kapasiteli ve termal istikrarlı olduğunu göstermiştir. Bu katalizörün aktivitesi gliserolün izobüten ile eterleşme reaksiyonunda incelenmiş ve Amberlit-15 ile karşılaştırılmıştır. Sülfolanmış fıstık kabuğu katalizörünün Amberlit-15'e göre daha iyi katalitik aktivite sergilediği belirtilmiştir. İzobüten/gliserol molar oranı 4/1 iken 343 K'de ve katalizör miktarı gliserolün kütlece %6'sı iken 2 saat reaksiyon süresinde gliserol tamamen gliserol eterlerine (mono- tert-bütil gliserol (MTBG), di-tert-bütil gliserol (DTBG) ve tri-tert-bütil gliserol (TTBG)) dönüşmüştür. Çalışmada ürünler FID dedektör ve HP-Innowax kolon (30mx0,32mmx0,25µm) donanımlı Agilent 4890 D model gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Ayrıca tekrarlanan deneylerde katalizörün tekrar kullanılabilir özelliği olduğu gözlenmiştir. Sülfonik gruplar, kovalent bağ yaparak bronsted asit merkezlerini oluşturmuş ve katalizör 573 K'de termal kararlılık göstermiştir [40].

Xiao ve arkadaşları ticari H-Y zeolitini sitrik ve nitrik asit ile iyileştirerek, di-tert-bütil gliserol eter (DTBG) ve tri-tert-bütil gliserol eter (TTBG) üretmek amacıyla gliserolün izobüten ile eterleşme reaksiyonunu bu katalizör varlığında incelemişlerdir. Sitrik asitle iyileştirme gliserolün DTBG ve TTBG' ye dönüşümünü olumlu etkileyecek şekilde katalizörün yüzey alanını, gözenek boyutunu ve gözenek hacmini arttırmıştır. Sitrik asitle yıkanmış H-Y zeolit varlığında 70 °C'de katalizör miktarı gliserolün kütlece %1 oranında iken ve 7 saat reaksiyon süresinde gliserolün dönüşümü %85, DTBG ve TTBG

seçiciliklerin toplamı %58 bulunmuştur. Bu katalizörün eter seçiciliği asidik reçine SAC-13'e göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Nitrik asit çözeltisi ile iyileştirilen katalizör varlığında aynı performansa ulaşılmıştır. Tekrar deneyler yapıldığında katalizörün deaktive olduğu gözlenmiştir [41].

Karinen ve Krause, çalışmalarında biyodizel yan ürünü gliserolün izobüten ile eterleşme reaksiyonunu, sıvı fazda ve iyon değiştirici reçine katalizör olan Amberlit 35 varlığında incelemişlerdir. Reaksiyonlar mekanik karıştırıcılı, 50 cm^3 kesikli reaktörde yürütülmüştür. Çalışmada gliserol eterlerin seçiciliğini arttırmak ve izobüten oligomerizasyonunu engellemek amacıyla izobuten/gliserol stokiyometrik oranı birbirine yakın ve reaksiyon sıcaklığı 343 K'den yüksek olmasına dikkat edilmiştir. Çalışmada reaksiyon koşulların etkisi incelenmiş ve izobüten/gliserol molar oranı 3 iken ve 353 K'de, 1,5 MPa başınçta ve 7 saat reaksiyon süresinde optimum seçiciliğe ulaşılmıştır. Karıştırma hızının 1000 rpm'den yüksek olması gerektiği tespit edilmiştir. Düşük karıştırma hızlarında yüksek oligomerizasyon oluşurken, yüksek karıştırma hızında yüksek gliserol eterleri seçiciliği elde edilmiştir. Bu çalışmada karıştırma hızı 1300 rpm seçilmiştir. Ürünler HP-Innowax kolon (30mx0,25mmx0,250µm) ve FID donanımlı gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir. Ayrıca reaksiyon ürünleri GC/MS ile tanımlanmıştır. İzobüten ve gliserol birbiri içerisinde çözünmediğinden reaksiyon karışımında iki faz oluşmuştur. Reaksiyon ürünleri çözünürlüklerinden dolayı iki fazda da toplanmışlardır. Bu nedenle mono-eterler daha polar olduğu için temel olarak gliserol fazdadır; di-eter, tri-eter ve C_8-C_{16} polar olmayan fazda daha konsantre olduğu belirlenmiş olsa da bütün bileşenler iki fazda da aynı derecede bulunmuştur. Ayrıca araştırmacılar iki faz arasında ve katalizörde kütle transferlerinde viskozitenin etkilerini de bulmuşlardır. Düşük IB/G oranı izobütenin oligomerizasyonunu desteklerken, viskoziteyi arttırmış ve reasksiyon hızını düşürmüştür. Bunlara ek olarak araştırmacılar izobütenin oligomerizasyonunu engellemek ve kütle transfer limitasyonlarını azaltmak amacıyla reaksiyon ortamına tersiyer bütil alkol eklenmesine dikkat çekmişlerdir [7].

Melero ve arkadaşları mezo yapılı propilsulfonik asit fonksiyonlu, silika (Pr-SBA-15) ve arensülfonik asit fonksiyonlu, mezo yapılı silikayı (AR-SBA-15) sentezlemişler ve bu katalizörlerin aktivitelerini; Nafyon-SiO_2 kompozit (SAC-13) (reçine oran aralığı %10-20), ticari Purolit CT 275 ve asidik makro gözenekli reçineler (Amberlit 15 ve Amberlit 36) ile karşılaştırmışlardır. Çalışmada optimum reaksiyon şartları: reaksiyon sıcaklığının 348 K,

IB/G molar oranının 4/1, katalizör miktarının gliserolün kütlece %5'i ve karıştırma hızının 1000 rpm olduğunu saptamışlardır. Çalışmada reaksiyon ürünleri CP-WAX 52 CB kolonlu (30mx0,25mmx0,25µm) ve FID dedektörlü Varian 3900 model gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Araştırmacılar çalışmada, sulfonik asit-fonksiyonlu mezo yapılı silikaların gliserolun izobüten ile eterifikasyonunda iyi aktivite gösterdiğini, silikanın matrisli yapısı olduğunu, izobüten oligomerizasyonun azaldığını ve yüksek di-eter ve tri-eter oluştuğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılar ek olarak katalizörlerin asidik kuvvetleri katalitik aktivitesinde etkileyici bir parametre olduğunu dikkat çekmişlerdir. Katalizörlerin kuvvetli asit merkezleri hem gliserol dönüşümünü hem de istenilen ürünlerin seçiciliğini arttırdığını saptamışlardır. Fakat araştırmacılar yüksek sıcaklıklarda DTBG ve TTBG' nin dealkilasyonundan dolayı MTBG oluşumunun arttığını gözlemlemişlerdir [42].

Di Serio ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, izobüten ve gliserolden direk olarak gliserol eterleri sentezlemişlerdir. Bu raksiyonda katalizör olarak Amberlit 15 kullanılmıştır. Çalışmada reaksiyon ortamından biyodizel ve gliserol eterleri iki farklı yöntem kullanılarak ekstrakte edilmiştir. İzobüten/gliserol molar oranı 2 iken 363 K'de ve 500 rpm karışma hızında yüksek dönüşüm ve seçicilik elde edilmiştir. Çalışmada yüksek izobüten/gliserol molar oranı ve yüksek sıcaklık izobutenin oligomerizasyonuna neden olmuştur. Reaksiyon ortamından gliserol eterleri ($GTBE_s$) ve biyodizel iki ayrı seperatör sistemi kullanılarak ekstrakte edilerek ayrılmıştır. İlk separatör sistemi kullanılarak ayrılan son gliserol ürünü EN14214:2003 gerekliliğine göre daha iyi özellik gösterirken, ikinci düzeneğe yıkama ünitesi eklenmiştir ve su istenilen özelliklerin düşmesine neden olmuştur. Birinci sistemde biyodizel gliserol eterleri karışımında %7,5 gliserol eterleri ($GTBE_s$) elde edilmiştir fakat bu karışım fazla gliserol içeriği özelliği göstermiştir. Yıkama ünitesi eklenen ikinci proseste aynı miktarda gliserol eterleri elde edilmiştir ancak bu karışımda gliserol miktarı %0,02'nin altında çıkmış ve bu onaylanabilen bir özellik olduğu için bu ürün biyodizel katkı maddesi olarak kullanılmıştır [43].

Vociu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, gliserolün eterifikasyonunda heteropoli asit ($H_4SiW_{12}O_{40}.30H_2O$) katalizör olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar süreksiz sistemde, 353K'de 1200 rpm karıştırma hızında ve 5 saat reaksiyon süresinde ve IB/G=3 molar oranında yürütülmüştür. Reaksiyon ürünleri FID dedektörlü ve DB-WAX polar kolonlu gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. En yüksek gliserol dönüşümü (%93,6) ve en yüksek gliserol eterleri verimi (%38,1 MTBG, %52,2 DTBG ve %3,3TTBG) elde

edilmiştir. Çalışmada iki faz arasındaki kütle transferini iyileştirmek için üç tane emülsiyonlaştırıcı kullanılmıştır: amfoterik amonyum kuaterner tuz C_{19}, iyonik olmayan etoksillenmiş alkol C_{12}-C_{14} ve katyonik Dinoram 5. Amfoterik amonyum kuaterner tuz C_{19} kullanıldığında gliserol tamamen dönüşmüş ve istenilen ürünler olan di-eter ve tri-eter seçiciliği (%56,1 DTBG ve %33,1 TTBG) artmıştır [44].

Jamroz ve arkadaşları yaptığı çalışmada, gliserolün izobüten ile eterifikasyon reaksiyonunda ürün olarak elde edilen gliserol eterlerinin kimliğini tanımlamaya çalışmışlardır. Bunun için GC, GC-MS NMR, FR-IR ve FT-Raman metotları kullanılmıştır. Çalışmada yalnızca eterler tanımlanmamış aynı zamanda eterlerin özellikleri de bulunmuştur [45].

3.2. Gliserolün Tersiyer Bütil Alkol ile Eterifikasyou

Literatürde gliserolün tersiyer bütil alkol (TBA) ile eterifikasyonuyla ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda gliserol ile TBA birbiri içerisinde çözünebilmektedir. Bunun için çalışmalarda, reaksiyon ortamına ayrı bir çözücü eklenmemiştir. Gliserolün TBA ile reaksiyon çalışmalarında asidik ticari reçine katalizörlerin, silikaların ve bu reaksiyon için sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri incelenmiş ve reaksiyon parametrelerin gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkileri incelenmiştir. Bu literatür çalışmaları aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

Frusteri ve arkadaşları oksijenli bileşikler üretmek amacıyla gliserolün tert-bütil alkolle reaksiyonunu, laboratuvar yapımı silika destekli asit katalizörler varlığında incelemişlerdir. Referans olarak iki ticari asit iyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Deneyler 303- 363 K aralığında, kesikli reaktörde, 1,0 MPa basınçta ve dış kütle transfer etkilerini yok etmek amacıyla 1200 rpm' de gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar 1-30 saat reaksiyon süresi, 2-5 reaktan molar oran (G/TBA) ve kütlece %0,3-7,5 katalizör miktarı aralıklarında yürütülerek reaksiyon koşulların etkileri incelenmiştir. Çalışmada yüksek asit kapasiteye sahip Amberlit 15 katalizörü de kullanılmıştır. Sıvı reaksiyon sonuçları HP-Innowax kapiler kolonlu HP 6890 N model gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Çalışmada reaksiyon sıcaklığın artmasıyla di-eter oluşumu ve gliserol dönüşümü (A-15 varlığında 6 saat reaksiyon süresinin sonunda %95) artmıştır. Reaksiyonda su oluşumu sterik engel oluşturarak tri-eter oluşumunu engellemiştir. Reaksiyon ortamından su uzaklaştırılarak

daha yüksek eter oluşumu gözlenmiştir. Çalışmada alkil eter oluşumu de-eterifikasyon reaksiyonlarına neden olmuştur. Katalizör miktarı arttığında gliserol dönüşümünün arttığı dikkat çekilmiştir. Reaksiyon süresi arttığında karışımda mono-eter miktarının azaldığı ve di-eter miktarının arttığı gözlenmiştir. Başka bir taraftan tersiyer butil alkolün dehidrasyonu ile izobüten miktarı artmıştır. Ancak izobütenin oligomerizasyonu oluşmamıştır. Çalışmada Amberlit-15 katalizörünün gözenek çapı daha yüksek olduğu için bu katalizör diğerlerine göre yüksek aktivite göstermiştir [2].

Özbay ve arkadaşları gliserolün tert- bütil alkolle eterleşme reaksiyonunu asidik karakterli Amberlit 15 katalizör kulanarak sıvı fazda, sürekli akış reaktöründe incelemişlerdir. Bazı deneysel çalışmalar otojen basınçta ve kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Besleme kompozisyonunun, reaksiyon sıcaklığının (70-110 °C) ve reaksiyon basıncın (1-5 bar) ürün dağılımdaki etkisi araştırılmıştır. Akışkan reaktörde basınç 5 den 1 bara indirgendiğinde gliserolün dönüşümün arttığı ve izobüten oluşumu gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile gliserol dönüşümü artmıştır. 110 ^{o}C ve 18 s.g.cm^{-3} alıkonma süresinde gliserol dönüşümü %66'ya ulaşılmıştır. Fakat kesikli reaktörde 400 dakikadan fazla reaksiyon süresinde gliserolün dönüşümü %90 olarak belirlenmiştir. Çalışmada, deneysel sonuçlardan denge limitasyonlarının önemli olduğu gözlemlenmiştir. Akışkan reaktörde suyu adsorplamak amacıyla zeolit 4A ve 5A kullanılmıştır. Adsorpsiyon performansında zeolit 4A daha iyi sonuç vermiştir [3].

Özbay ve arkadaşlarının yaptıkları başka bir çalışmalarında yüksek kalitede yakıt üretmek için gliserölün tersiyer bütil alkolle eterleşme reaksiyonunu incelemişlerdir. Reaksiyon sıvı fazda akışkan reaktörde ve farklı katalizörler kullanılarak yürütülmüştür. Çalışmada asidik karakterli reçinelerden olan Amberlit-15 (A-15), Amberlit-16 (A-16) ve Amberlit-35 (A-35), Nafyon-SAC-13 ve γ- alumina'nın aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla gliserol dönüşümü artmıştır. 110 °C reaksiyon sıcaklığında Amberlit-15 en yüksek aktiviteyi göstermiş ve gliserol %50 dönüşüm değeri vermiştir. Fakat Amberlit-16 en yüksek di-eter seçicilik değeri vermiştir. Makroretiküler reçinelerin aktiflik sıralaması şu şekilde bulunmuştur: A-15>A-35>A-16. Nafyon-SAC-13 yüksek sıcaklıklarda aktivite gösterirken γ-alumina' nın aktivitesi 400 °C'de çok düşük olduğu belirlenmiştir [4].

Chang ve Chen yaptığı bir çalışmada Gliserolün TBA ile etirifikasyonun sistematik optimizasyonu yapılmıştır. Araştırmacılar optimizasyon için TOMLAB/CGO rbfSolve

şablonunu kullanmışlardır. Maksimum mono- ve di-eterlerin oluşumu için gerekli koşulları araştırmışlardır. Deneyler 35 ml reaksiyon karışımında 1250 rpm karıştırma hızında ve 8 saat reaksiyon süresince yürütülmüştür. Çalışmada A-15 katalizör olarak kullanılmış ve TBA/G= 4 molar oranında deneyler yapılmıştır. Farklı reaksiyon koşullarında; sıcaklık 333-373 K, katalizör miktarı gliserolün kütlece % 2-10'u ve farklı oranlarda (% 0-30) n-hekzan çözücüsü kullanılarak deneyler yürütülmüştür. Optimum deneysel koşulu olarak; 362,4 K, kütlece gliserolün % 7,3'ü katalizör miktarı ve ortamda çözücünün olmadığı durum verilmiştir. Gliseol dönüşümü % 72,3'e ulaşmış ve bir mol gliserol başına 0,509 mol MTBG ve 0,205 mol DTBG oluşmuştur [46].

Kiatkittipong ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada gliserolun TBA ile eterifikasyon reaksiyonunun denge dönüşüm termodinamik analizleri ve kinetik model parametreleri belirlenmiştir. Deneyler otoklav reaktörde, 8 saat reaksiyon süresinde, 1,025 g katalizör miktarında, gliserol/TBA:1/4 molar oranında 0,5 MPa basınçta ve sıcaklık 338- 358 K arasında yürütülmüştür. Çalışmada RADFRAC simulasyon programı kullanılarak reaksiyonlarda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırma yapılmıştır. Çalışmada Langmuir-Hinshelwood aktivite temelli su adsorpsiyonu içeren kinetik modeli deneysel sonuçlara uyan en iyi kinetik model olarak seçilmiştir [37].

Özbay ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu 9 farklı katalizör (Amberlit-15, Amberlit-36, Amberlit-35, Amberlit-16, Relit EXC8D ve Lewatit K 2629, H-Beta, H-Mordenite ve Nafyon SAC-13) varlığında sürekli ve kesikli reaktörde incelenmiştir. Bu çalışmada sürekli reaktörde gliserol dönüşümü; reaktanlarla katı katalizörlerin etkili temasından dolayı çok kısa alıkonma süresinde oldukça yüksek çıkmıştır. Çalışmada reçine katalizörler diğer katalizörlere göre yüksek aktivite göstermişlerdir. Amberlit-15, 90-100 °C'de en yüksek gliserol dönüşümü sağlamıştır. Performansları 150 °C'ye kadar stabil olan Amberlit 36 ve Relit EXC8D katalizörlerin aktivitelerinin yüksek sıcaklıklarda daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar; özellikle düşük gözenek çaplı katalizörlerde ve düşük sıcaklıkta gliserolün katalizörlerin aktif sitelerine adsorplanma sınırı olan difüzyon direncinin önemini kanıtlamıştır. Yüksek sıcaklık; katalizörlerin şişme özelliğini artırmış ve reaktanların katalizörlerin aktif bölgelerine adsorplanması sağlanmıştır. Özellikle düşük çapraz bağlanma derecesi olan ve yapısı daha az sert olan A-36 katalizörünün aktivitesi sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca çalışmada eterifikasyon reaksiyonları boyunca su

oluşumu gözlenmiştir ve oluşan su, katalizörlerin aktif sitelerine adsorplanmış ve katalizörlerin deaktivasyonuna neden olmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 110-130 °C arasında A-36 katalizörü en iyi aktiviteyi göstermiştir. 110 °C'nin altında A-15 katalizörünün aktivitesinin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Çalışmada Nafyon SAC 13 katalizörü yüksek sıcaklıklarda (200 °C) kullanılabilmiştir [47].

Yüksek lisans tezi olarak yapılan bu çalışmada gliserolün TBA ile eterleşme reaksiyonu farklı asidik reçine katalizörerin varlığında, sıvı fazda, kesikli otoklav reaktörde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların bir kısmı sürekli dolgulu akış reaktörü kullanılarak yapılan deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çalışma kapsamında yapılan deneylerdeki materyal ve metot, Bölüm 4'te detaylı olarak verilmiştir.

4. MATERYAL VE METOT

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, biyodizel yan ürünü olan gliserolün değerlendirilmesi amacıyla; gliserolün (G), tersiyer bütil alkol (TBA) ile eterleşme reaksiyonları gerçekleştirilerek, değerli ürünler olan ve yakıt/yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilen gliserol eterleri elde edilmiştir. Bu kapsamda yapılan eterleşme reaksiyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

- Çalışmada öncelikli olarak deney sistem parametreleri belirlenmiş ve tekrarlanan deneylerle veri güvenirliği sağlanmıştır. Reaktan ve ürünlere ait kalibrasyon faktörleri maddelerin saf hallerinin kullanılması ile bulunmuştur.
- Eterleşme reaksiyonları otojen (‘‘autogenous’’) basınçta ve asidik iyon değiştirici reçine katalizörler olan Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030, Dowex Monosphere M 31, Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 varlığında kesikli otoklav reaktörde yürütülmüştür. Reaksiyonlar 0,3 g katalizör varlığında 1300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon çalışmalarında sıcaklığın gliserol dönüşümüne ve ürün seçicililiklerine etkisini incelemek amacıyla 90-120 °C sıcaklık aralığında eterleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda molar oranın etkisini incelemek amacıyla farklı reaktan molar (TBA/G:3/1, 5/1, 8/1) oranlarında deneyler yürütülmüştür.
- Kullanılan katalizörlerin asit yükünü belirlemek amacıyla Hammet Asidite tayini deneyleri yapılmıştır.
- Çalışmada ayrıca gliserolün eterifikasyon reaksiyonu reaktan olarak izopropanol ve n-propanol kullanılarak kesikli reaktörde; Amberlit 15 Purolit CT 175 ve Amberlit IR 120 katalizörleri varlığında yürütülmüştür.
- Son olarak kesikli sistem ile sürekli sistemi karşılaştırmak amacıyla, 120 °C sabit sıcaklıkta ve 8/1 reaktan molar (TBA/G) oranında, Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030 ve Dowex Monosphere M 31katalizörleri varlığında reaksiyonlar, sürekli dolgulu akış reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Dolgulu akış reaktöründe alıkonma süresi grubumuzun yaptığı daha önceki çalışmalar dikkate alınarak [8] optimum olarak 18 g s cm^{-3} seçilmiş reaksiyonlar bu alıkonma süresinde gerçekleştirilmiştir.

4.1. Deneysel Çalışmalarda kullanılan Kimyasallar

Biyodizel yan ürünü gliserolun tersiyer bütil alkol ile eterleşme reaksiyonlarında reaktan olarak yüksek saflıkta tersiyer bütil alkol (TBA) ve gliserol (G) kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir. Kimyasalların özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Reaksiyonlarda kullanılan kimyasalların özellikleri

Kimyasal	Kimyasal Formül	Kaynama Noktası, (^oC)	Saflık, %	Yoğunluk, (g/ml)	Mol. Ağ. (g/mol)	Firma
Gliserol	$C_3H_8O_3$	290	≥% 99,5	1,26	92,095	Merck
TBA	$C_4H_{10}O$	82,5	≥% 99	0,787	74,123	Merck

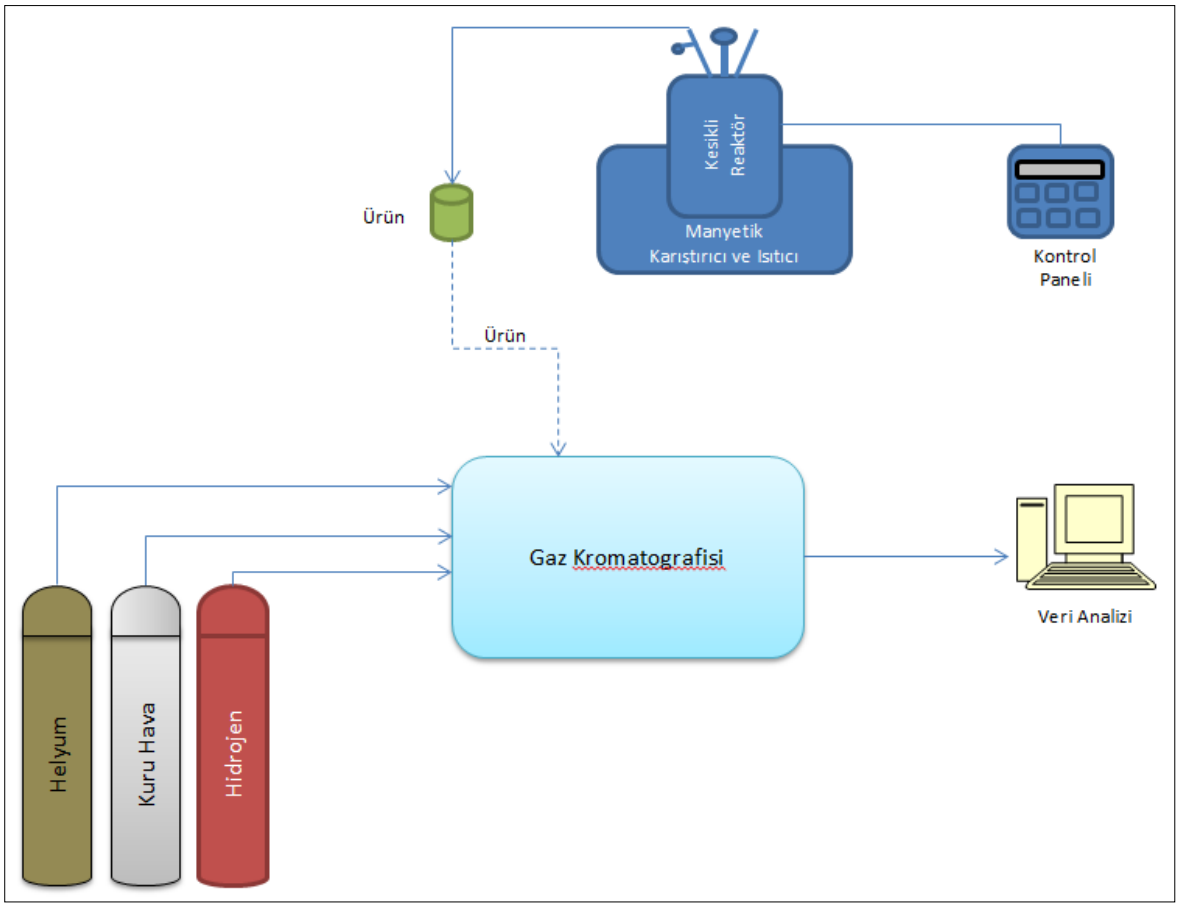
Reaksiyon çalışmalarında ticari, asidik karakterli, iyon değiştirici reçine katalizörler olan Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030, Dowex Monosphere M 31, Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 kullanılmıştır. Bu katalizörlerin iskelet yapısı Stiren-Divinil benzendir ve bu katalizörler H^+ formdadır. Bu katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir [48].

Çizelge 4.2. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan katalizörlerin fiziksel özellikleri

Özellik	Purolit CT 175 [48]	Amberlit IR 120 [49]	Dowex Monosphere DR 2030 [50]	Dowex Monosphere M 31 [53]	Relit EXC8D [52]	Lewatit K 2629 [51]
İskelet yapısı	Stiren-Divinil Benzen	Stiren-Divinil Benzen	Stiren-Divinil Benzen	Stiren-Divinil Benzen	Stiren-Divinil Benzen	Stiren-Divinil Benzen
İyon değiştirme kapasitesi (meq H^+/g)	4,9	4,4	4,7	5,0	5,0	4,8
Yüzey alanı (m^2/g)	30	2,52 [50]	31	30	40-50	40
Ortalama gözenek çapı (nm)	66,2	-	20	20	20-30	65
Maksimum dayanım sıcaklığı (°C)	130	120	130	130	140	125
Formu	H^+	H^+	H^+	H^+	H^+	H^+

4.2. Deney Düzeneği

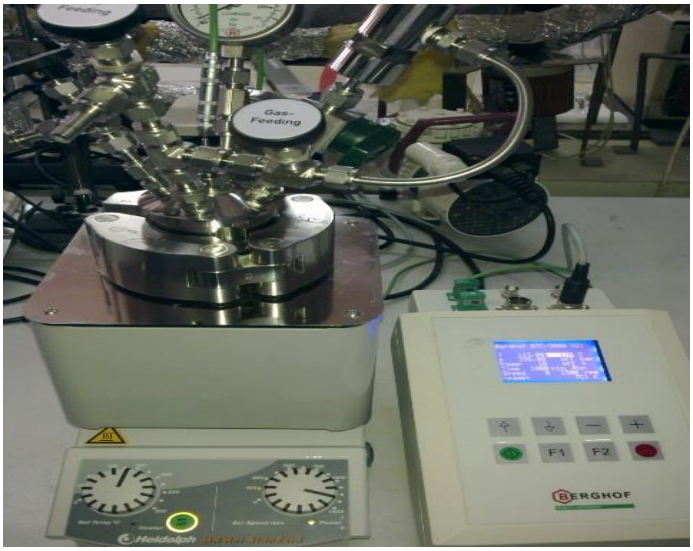
Çalışmada gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının bir kısmı kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu kesikli sistemin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Eterifikasyon reaksiyonların gerçekleştirildiği kesikli otoklav reaktör sisteminin şematik gösterimi

Kesikli sistemde eterleşme reaksiyonları belirli molar oranlarında hazırlanan reaktan karışımları (gliserol - TBA karışımı); 75 ml hacme sahip, paslanmaz çelik ve yüksek basınca (160 bar) ve sıcaklığa (250 °C) dayanıklı, manyetik karıştırıcılı ve sıcaklık kontrol panelli kesikli otoklav reaktöre eklenerek gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıkları ile alınan reaksiyon ürünleri Split/Splitless enjeksiyon bloğu, FID dedektör donanımlı ve kapiler kolonlu (HP-Innowax) Agilent 6890N model gaz kromatografisi cihazında analiz edilmiştir.

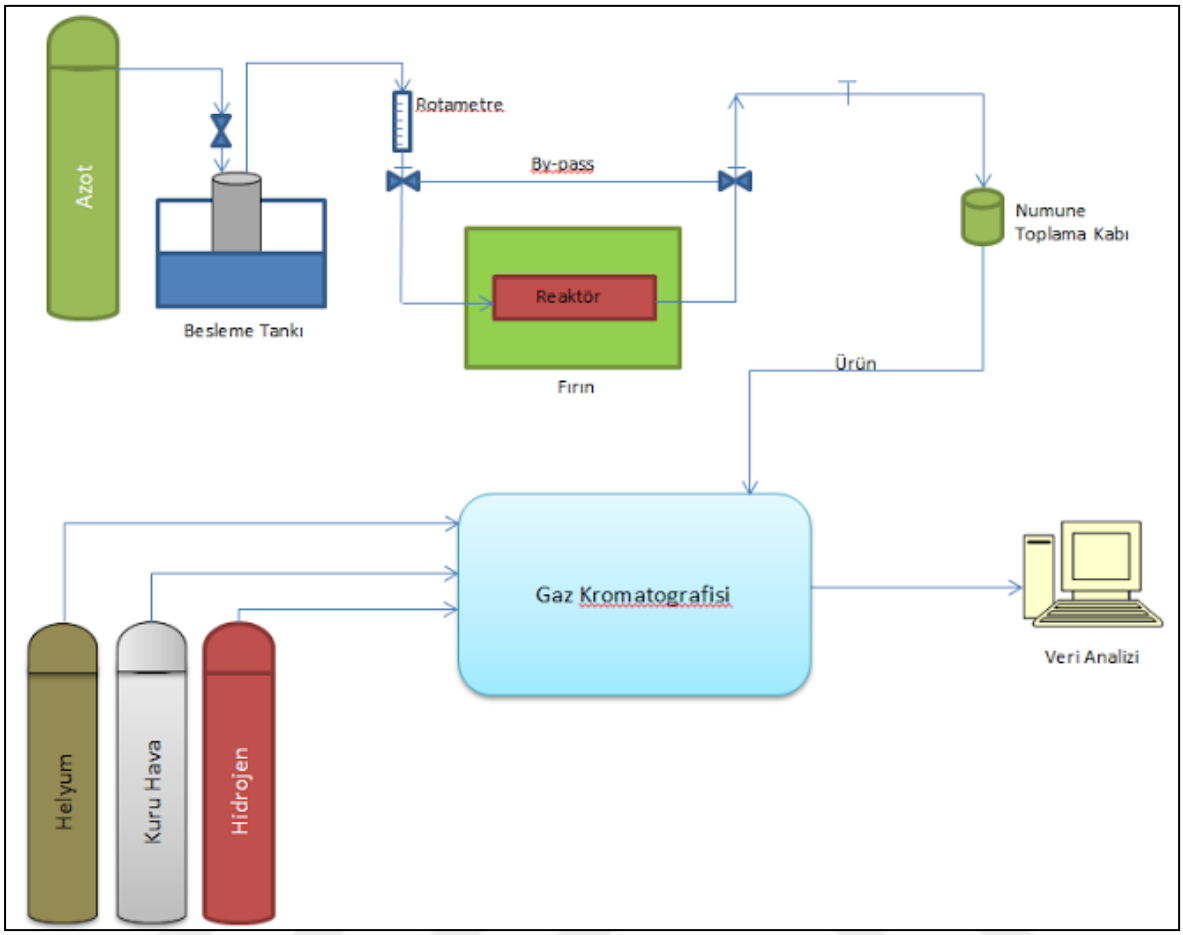
Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda kullanılan kesikli otoklav reaktörün resmi Resim 4.1'de verilmiştir.



Resim 4.1. Deneylerde kullanılan kesikli reaktör

Deneylerde kullanılan kesikli reaktör; paslanmaz çelik, otojen (‘‘autogenous’’) basınçta çalışan, kontrol panelli ve manyetik karıştırıcılı reaktördür. Reaktörün iki tane gaz çıkış ve giriş bölümü, bir tane sıvı giriş bölümü ve bir tane numune çıkış bölümü vardır. Bu reaktör maksimum 250 °C sıcaklıkta ve 160 bar basınçta çalışabilmektedir. Reaktörün kontrol paneli ile sıcaklık, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi ayarlanabilmektedir.

Çalışmanın son aşamasında kesikli sistemden elde edilen sonuçlar ile sürekli sistemin sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla, sürekli dolgulu akış reaktöründe deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu sürekli sistemin şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Eterifikasyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği sürekli akış reaktör sisteminin şematik gösterimi

Bu sistemde önce belirli molar oranlarında hazırlanan reaktan karışımı homojen hale getirildikten sonra su banyosu icerisindeki 1 dm^3 hacme sahip besleme tankına konulmuştur. Belirli miktarda kuru katalizör 19 cm uzunluktaki ve 0,3 cm çapa sahip paslanmaz çelik reaktörün ortasına yerleştirilmiş ve katalizörün iki tarafı cam yünü ile desteklenmiştir. Besleme tankın içerisindeki reaktan karışımı azot gazı ile basınçlandırılarak by-pass hattına verilmiş ve akış hızı 18 g s cm^{-3} olacak şekilde ayarlanmıştır. Akış hızı ayarlandıktan sonra reaktan karışımı by-pass hattından reaktöre verilmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen ürünler toplama kaplarına alınarak Split/Splitless enjeksiyon bloğu, FID dedektör donanımlı ve kapiler kolonlu (HP-Innowax) Agilent 6890N model gaz kromatografisinde analiz edilmiştir.

4.3. Gliserolün Tersiyer Bütil Alkol ile Eterifikasyon Reaksiyon Çalışmaları

Çalışmada biyodizel yan ürünü gliserol, tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda yakıt katkı maddelerine (mono-eter, di-eter ve tri-eter) dönüştürülmüştür. Reaksiyonlar sıvı fazda, kesikli reaktörde, otojen ("autogenous") basınçta ve ticari asidik iyon değiştirici reçine katalizörler olan Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030 Dowex Monosphere M 31 Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ürünlerinin gaz kromatografi cihazında hatasız ölçülebilmesi için hazırlanan farklı molar oranlarında reaktan karışımları için kalibrasyon faktörleri belirlenmiştir. Çalışmada reaksiyon çalışma şartlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkilerini araştırmak için; farklı molar oranlarında (TBA/G: 3/1, 5/1 ve 8/1) ve farklı sıcaklıklarda (90-120 °C) deneyler yürütülmüştür. Çalışmada reaksiyonların gerçekleşeceği sıcaklık aralığı (90-120 °C) katalizörlerin deaktivasyon sıcaklıkları dikkate alınarak belirlenmiştir. Kesikli sistemde yapılan deneylerde kütle transfer etkisini minimuma indirgemek için 1300 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Reaksiyonlar 8 saat süresince incelenmiştir. Çalışmanın son aşamasında kesikli sistemin sonuçları ile sürekli sistemin sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla TBA/G:8/1 molar oranında ve 120 °C sabit sıcaklıkta sürekli dolgulu akış reaktöründe, Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030, Dowex Monosphere M 31 Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörleri varlığında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Kesikli sistemde, önce istenilen molar oranında reaktan karışımı hazırlanmıştır. Karışım manyetik karıştırıcıda homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Homojen hale gelen karışım kesikli reaktöre konulmuştur. Reaktörün sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığına yaklaştığında 0,3 g kuru katalizör (bir gece önceden katalizör 12 saat 105 °C'de kurutulmuştur) reaktan karışıma eklenmiş ve reaktör kapatılmıştır. Sıcaklık reaksiyon sıcaklığına geldiğinde reaktörün manyetik karıştıcısı açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Belirli aralıklarla reaktörden numuneler alınmış ve bu numunelerin manuel olarak gaz kromatografisine enjeksiyonları yapılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sürekli sistemde hazırlanan 8/1 molar oranındaki reaktan karışımı homojen karışım haline getirildikten sonra paslanmaz çelik besleme tankına konmuştur. 0,3 g kuru katalizör dolgulu akış reaktörünün ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiş ve katalizörün her iki tarafı cam yünüyle desteklenmiştir. Sistem kontrol edilerek akış by-pass yönüne çevrilmiştir.

Sonra sistem azot gazı ile basınçlandırılarak (5 atm) akış sağlanmıştır. Reaktan akışı by-pass hattında iken akış hızı dakikada 1 ml (18 g s cm^{-3}) olacak şekilde ayarlanmıştır ve sıcaklık reaksiyon sıcaklığına geldiğinde, akış reaktöre verilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon başladıktan sonra yatışkın duruma gelmesi için beklenmiş (yaklaşık 15 -20 dak) ve ard arda 5 kez numune alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. Ard arda alınan numunelerin analiz sonuçlarının ortalaması alınarak gliserol dönüşümü ve eter seçicilikleri hesaplanmıştır.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan deneyler Çizelge 4.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan deneyler

Kesikli sistemde yapılan deneyler			
Reaksiyonlarda kullanılan katalizör	Katalizör miktar (g)	Reaktan molar oranı (TBA/G)	Reaksiyon sıcaklığı (°C)
Purolit CT 175	0,3	8/1	90, 100, 110, 120
		5/1	90, 100, 110, 120
		3/1	90, 100, 110, 120
Amberlit IR 120	0,3	8/1	90, 100, 110, 120
		5/1	90, 100, 110, 120
		3/1	90, 100, 110, 120
Dowex Monosphere DR 2030	0,3	8/1	90, 100, 110, 120
		5/1	120
		3/1	120
Dowex Monosphere M 31	0,3	8/1	90, 100, 110, 120
		5/1	90
		3/1	90
Relit EXC8D	0,3	8/1	90,100, 110, 120
Lewatit K 2629	0,3	8/1	90,100, 110, 120
Sürekli sistemde yapılan deneyler			
Purolit CT 175	0,3	8/1	120
Amberlit IR 120	0,3	8/1	120
Dowex Monosphere DR 2030	0,3	8/1	120
Dowex Monosphere M 31	0,3	8/1	120

4.4. Gaz Kromatografi Cihazı (GC)

Çalışmada kullanılan reaktanlar ve gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ürünler (mono-eter, di-eter ve tri-eter) Split/Splitless enjeksiyon bloğu, FID dedektör donanımlı ve kapiler kolonlu (HP-Innowax) Agilent 6890N model gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. FID dedektörü, gaz kromatografisinde analiz edilen numunelerin karbon atomlarının sayısına duyarlı bir dedektördür. He, CO_2, H_2O, O_2, N_2 ve CO gibi alevde iyonlaşmayan molekülleri algılayamamaktadır. Ürünlerin analiz edildiği sıcaklık programında, dedektör sıcaklığı 270 °C ve enjeksiyon sıcaklığı 295 °C'dir. Kolonun ilk giriş sıcaklığı 50 °C olarak belirlenmiş ve ilk 10 dakikada 50 °C'de tutularak TBA ve izobüten piklerinin, sıcaklık 10 dakikanın sonunda 4 °C/dak artış hızıyla 115 °C'ye çıkartılarak tri-eter pikinin sonra 15 °C/dakika artış hızıyla 250 °C'ye çıkartılarak mono-eter, di-eter ve gliserol piklerinin ayrımı sağlanmıştır. Ürünlerin toplam analiz süresi 45 dakikadır. Gaz kromatografisi cihazında taşıyıcı gaz olarak inert gaz He seçilmiş ve akış hızı 1,4 ml/dakika olarak belirlenmiştir. Ürünler enjektör kullanılarak 0,5 µ miktarında manuel olarak gaz kromatografisine enjeksiyon yapılmıştır. Gaz kromatografisinden analiz sonucunda alınan pik alan değerleri kullanılarak gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri hesaplanmıştır. Gaz kromatografisinin analiz program bilgileri Çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Gaz kromatografisinin analiz program bilgileri

Enjeksiyon miktarı	0,5 µ
Kullanılan dedektör	FID
Kullanılan kolon	HP-Innowax, kapiler kolon
Kolon sıcaklığı	Giriş sıcaklığı 50 °C İlk 10 dakikada 50 °C' de sabit 4 °C/dakika (50-115 °C) 15 °C/dakika (115-250 °C)
Toplam analiz süresi	45,25 dakika
Dedektör sıcaklığı	270 °C
Enjeksiyon sıcaklığı	295 °C

4.5. Katalizörlerin Hammet Asidite Tayini

Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda ticari, asidik, iyon değiştici reçine katalizörler kullanılmıştır. Bu katalizörlerin asit miktarını belirlemek amacıyla Hammet asidite deneyi yapılmıştır. Hammet asidite tayini deneyinde kullanılan indikatörler çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Hammet asidite tayini deneyinde kullanılan indikatörler [54]

İndikatör	Renk (Temel Hal)	Renk (Asit Hali)	pKa
Crystal violet	Mavi	Sarı	+0,8
p-Nitrobenzeneazo-(p-nitro-dipehylamine	Turuncu	Mor	+0,43
Dicinnamalacetone	Sarı	Kırmızı	-3,0
Benzalacetophenone	Renksiz	Sarı	-5,6
Anthraquinone	Renksiz	Sarı	-8,8
2,4,6-Trinitroaniline	Renksiz	Sarı	-10,10

Hammet asidite deneyinde katalizörler önce toz haline getirilmiştir. Toz halindeki katalizörlerden 0,1 g alınmıştır. Bu katalizörlerin üzerine 4-5 ml benzen damlatılmıştır. Daha sonra 56,8 ml benzen ile 0,05 g indikatör kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Bu indikatör çözeltisinden katalizörün üzerine damlatılarak renk değişimi gözlenmiştir. Renk değişimi olmadığında işlem sonlandırılmış ve katalizörün asiditesi belirlenmiştir.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüksek Lisans Tez çalışması kapsamında biyodizelin yan ürünü gliserol eterifikasyon reaksiyonunda, gliserol eterlerine dönüştürülerek değerlendirilmiştir. Biyodizel prosesinde oluşan toplam ürünün stokiyometrik olarak %10'unu gliserol oluşturmaktadır. Bu da oldukça önemli bir miktardır ve biyodizelin ekonomik olarak kullanımının sağlanabilmesi için, gliserolün değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada gliserolün tert-bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyon deneyleri yapılmış ve yakıt/yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilen gliserol eterlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda beş tane gliserol eteri oluşmuştur bu eterler; $MTBG_1$ (3-tert-butoksi-propan-1,2-diol), $MTBG_2$ (2-tert-butoksi-propan-1,3-diol), $DTBG_1$ (1,3-di-tert-butoksi-propan-2-ol), $DTBG_2$ (2,3-di-tert-butoksi-propan-1-ol) ve TTBG (1,2,3-tri-tert-butoksi-propan) şeklindedir. $MTBG_1$ ile $MTBG_2$ ve $DTBG_1$ ile $DTBG_2$ birbirinin izomeridir. Ayrıca eterifikasyon reaksiyonunda tersiyer bütil alkolün dehidrasyonu sonucunda yan ürün olarak izobüten oluşmuştur. Bu çalışmada istenilen ürünler; di- ve tri-eterlerdir. Çünkü mono-eterlerin yakıt içerisinde çözünürlüğü az, suda çözünürlüğü fazladır ve mono-eterin oktan/setan sayısı di-eterlere ve tri-etere göre daha azdır. Di-eter ve tri-eterin yakıt içinde çözünürlüğü yüksektir. Ayrıca yüksek oktan/setan sayısına sahiptir. Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyon çalışmasında reaksiyon sıcaklığının, katalizör türünün ve reaktan molar oranların gliserol dönüşümüne ve ürün şeçiciliklerine etkileri incelenmiştir. Çalışmada ayrıca eterifikasyon reaksiyonunda kullanılan Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030, Dowex Monosphere M 31, Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörlerinin asit miktarını belirlemek amacıyla Hammet asidite deneyi yapılmştır. Tüm katalizörlerin asidik yükü $-5{,}6<H_o<-3{,}0$ aralığında bulunmuştur.

Çalışmada ayrıca gliserolün eterifikasyon reaksiyonu reaktan olarak izopropanol ve n-propanol kullanılarak kesikli reaktörde, önce Amberlit 15 katalizörü varlığında incelenmiştir. Bu reaksiyonlarda Amberlit 15 aktivite göstermemiştir. Reaksiyon sonunda reaktör boşaltıldığında Amberlit 15 katalizörün çözündüğü görülmüştür. Reaksiyonlar Purolit CT 175 ve Amberlit IR 120 katalizörleri varlığında da yürütülmüştür. Bu katalizörlerin de aktivite göstermediği ve reaksiyon sonunda çözündüğü görülmüştür.

Gliserolün TBA ile eterifikasyon reaksiyonlarının sonucunda elde edilen ürünlerin analizi gaz kromatografisinde yapılmıştır. Gaz kromatografisinde ürünlerin doğru analizi yapılabilmesi için farklı molar oranlardaki reaktan karışımlarının kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Bu kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması için hazırlanan farklı molar oranlardaki (TBA/G= 8/1, 5/1 ve 3/1) reaktan karışım çözeltilerinden 5'er numune alınarak, gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Elde edilen alan değerlerinden kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar ve bulunan kalibrasyon faktör değerleri EK-1'de verilmiştir. Gliserolün TBA ile eterifikasyon reaksiyonundan elde edilen ürünler gaz kromatografisi cihazında analiz edilmiş ve gaz kromatografisi cihazından elde edilen alan değerlerinden yararlanarak, gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda ürün seçicilikleri gliserol dönüşümüne göre hesaplanmıştır. Gliserol dönüşümü aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$X_G = \frac{(\alpha_{ME1} x A_{ME1})+(\alpha_{ME2} x A_{ME2})+(\alpha_{DE1} x A_{DE1})+(\alpha_{DE2} x A_{DE2})+(\alpha_{TE} x A_{TE})}{(\alpha_{ME1} x A_{ME1})+(\alpha_{ME2} x A_{ME2})+(\alpha_{DE1} x A_{DE1})+(\alpha_{DE2} x A_{DE2})+(\alpha_{TE} x A_{TE})+(\alpha_G x A_G)} \quad (5.1)$$

Eterifikasyon reaksiyonunda oluşan, mono-eterler aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$S_{ME/G} = \frac{(\alpha_{ME1} x A_{ME1})+(\alpha_{ME2} x A_{ME2})}{(\alpha_{ME1} x A_{ME1})+(\alpha_{ME2} x A_{ME2})+(\alpha_{DE1} x A_{DE1})+(\alpha_{DE2} x A_{DE2})+(\alpha_{TE} x A_{TE})} \quad (5.2)$$

Di-eterler aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$S_{DE/G} = \frac{(\alpha_{DE1} x A_{DE1})+(\alpha_{DE2} x A_{DE2})}{(\alpha_{ME1} x A_{ME1})+(\alpha_{ME2} x A_{ME2})+(\alpha_{DE1} x A_{DE1})+(\alpha_{DE2} x A_{DE2})+(\alpha_{TE} x A_{TE})} \quad (5.3)$$

Oluşan tri-eter aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$S_{TE/G} = \frac{(\alpha_{TE} x A_{TE})}{(\alpha_{ME1} x A_{ME1})+(\alpha_{ME2} x A_{ME2})+(\alpha_{DE1} x A_{DE1})+(\alpha_{DE2} x A_{DE2})+(\alpha_{TE} x A_{TE})} \quad (5.4)$$

α_{ME}, α_{DE}, α_{TE} ve α_G sırasıyla mono-eterlerin, di-eterlerin, tri-eterin ve gliserolün kalibrasyon faktörlerini; A_{ME}, A_{DE}, A_{TE} ve A_G ise sırasıyla mono-eterlerin, di-eterlerin, tri-eterin ve gliserolün gaz kromatografında okunan alan değerlerini göstermektedir. Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünlerin

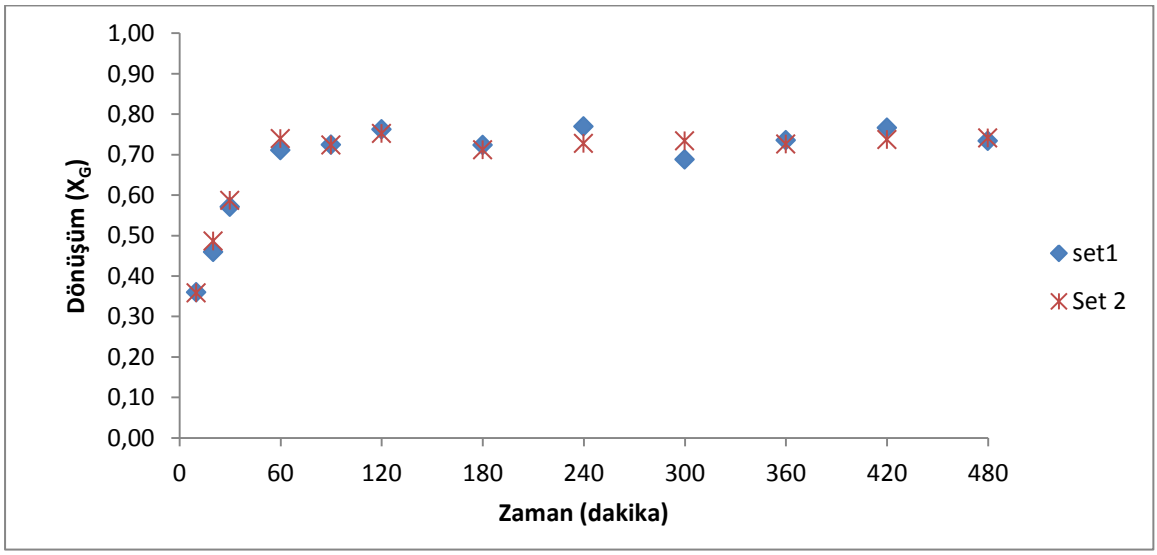
gaz kromatografisinde analizi sonucu elde edilen alan değerleri EK-2'de; bu alan değerlerinden hesaplanan gliserol dönüşüm ve ürün seçicilik değerleri EK-3'te verilmiştir.

Yüksek Lisans Tez çalışması kapsamında yapılan gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonun sonuçları aşağıda, alt başlıklar altında verilmiştir.

5.1. Kesikli Sistemde Gliserolün Tersiyer Bütil alkol ile Eterifikasyon Reaksiyon Çalışmaları

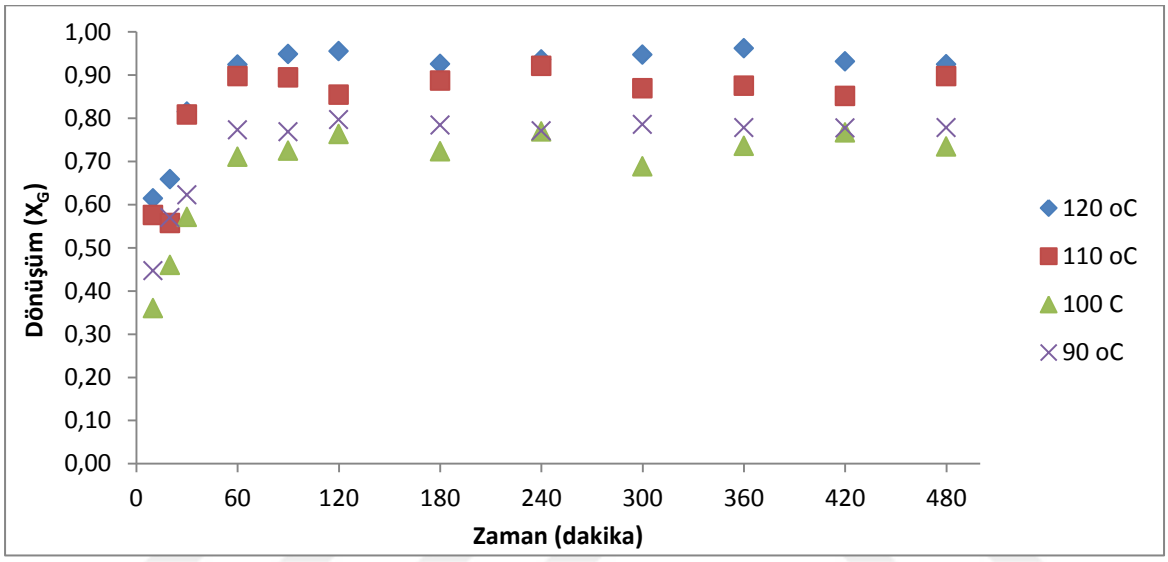
5.1.1. Purolit CT 175 katalizörü varlığında sıcaklığın ve reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkisi

Çalışmada gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda ilk katalizör olarak ticari asidik iyon değiştirici reçine olan Purolit CT 175 kullanılmıştır. Reaksiyonlar kesikli reaktörde, otojen basınçta, 8 saatlik reaksiyon süresinde ve 0,3 g kuru katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dış kütle transfer limitasyonlarını en aza indirgemek amacıyla karıştırma hızı 1300 rpm olarak seçilmiştir. Purolit CT 175 varlığında gerçekleştirilen reaksiyon ile deneyin tekrarlanabilirliği test edilmiştir. İki set halinde yapılan deneylerde benzer sonuçlar elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.1'de sunulmuştur.



Şekil 5.1. Purolit CT 175 varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda veri güvenirliğinin analizi (T_R=100 °C, TBA/G molar oranı=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm)

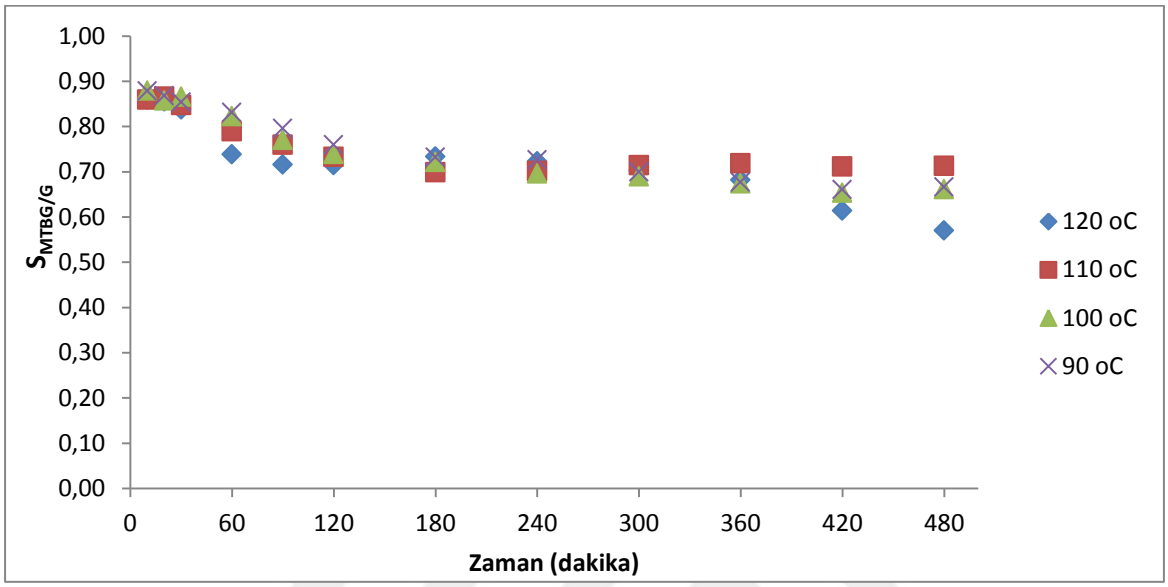
Purolit CT 175 katalizörü varlığında reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisini incelemek amacıyla reaksiyonlar 90-120 °C sıcaklık aralğında yürütülmüştür. Reaksiyon sıcaklık aralığı deneysel çalışmada tüm katalizörlerin deaktivasyon sıcaklıkları dikkate alınarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan Purolit CT 175 katalizörünün maksimum dayanım sıcaklığı 130 °C'dir. Şekil 5.2'de Purolit CT 175 katalizörü varlığında sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi verilmiştir.



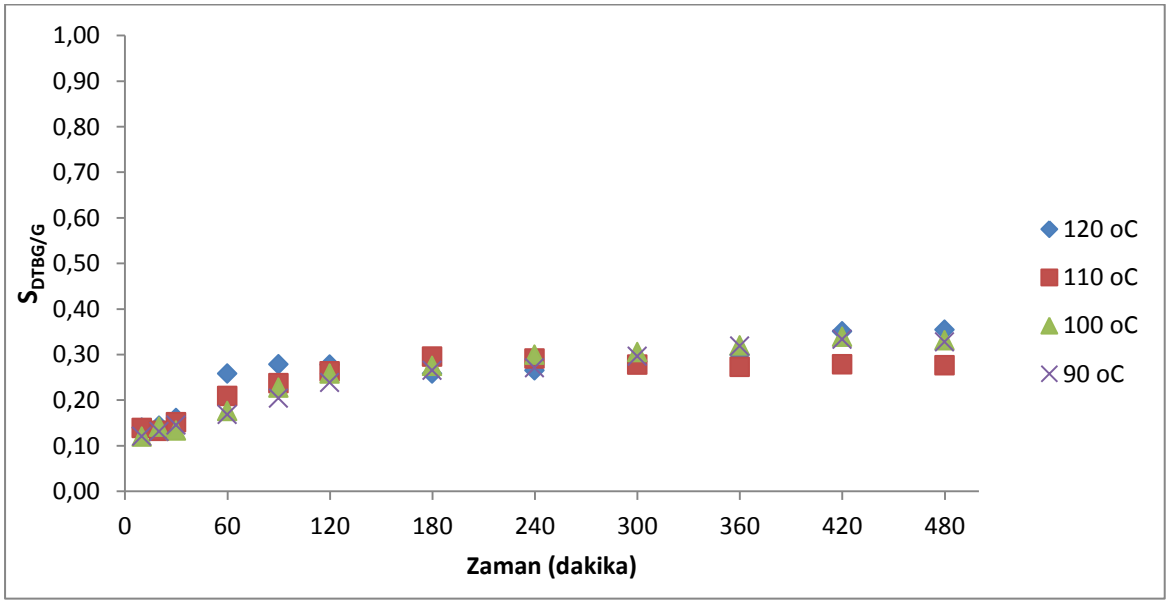
Şekil 5.2. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

Şekil 5.2'ye bakıldığında gliserol dönüşümü genel olarak sıcaklık arttığında artma eğilimi göstermiştir. 90 °C'de 8 saat reaksiyon süresinin sonunda gliserol dönüşümü %78 iken 120 °C'de %94'e ulaşmıştır. Sıcaklığın artması ile gliserol dönüşümünün artması reaksiyon kinetiğine göre beklenen bir durumdur. Çünkü sıcaklığın artması reaksiyon hız sabitini artırır. Klepacova ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, eterifikasyon reaksiyonunda, ticari makroretiküler ve jel tipi iyon değiştirici reçinelerin sıcaklıkla şişme özelliği gösterdiği gözlenmiş ve reaksiyona olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmada sonuç olarak katalizörlerin şişme özelliği göstermesi, gliserol dönüşümünü ve di-eter seçiciliğini artırmıştır [6]. Çalışmada kullanılan Purolit CT 175 katalizörü de polimerik yapıda olduğundan sıcaklığın arttırılması ile şişme özelliği göstermiştir. Böylece reaktanların katalizörün aktif bölgelerine ulaşması kolaylaşmıştır ve reaksiyonda gliserol dönüşümü artmıştır.

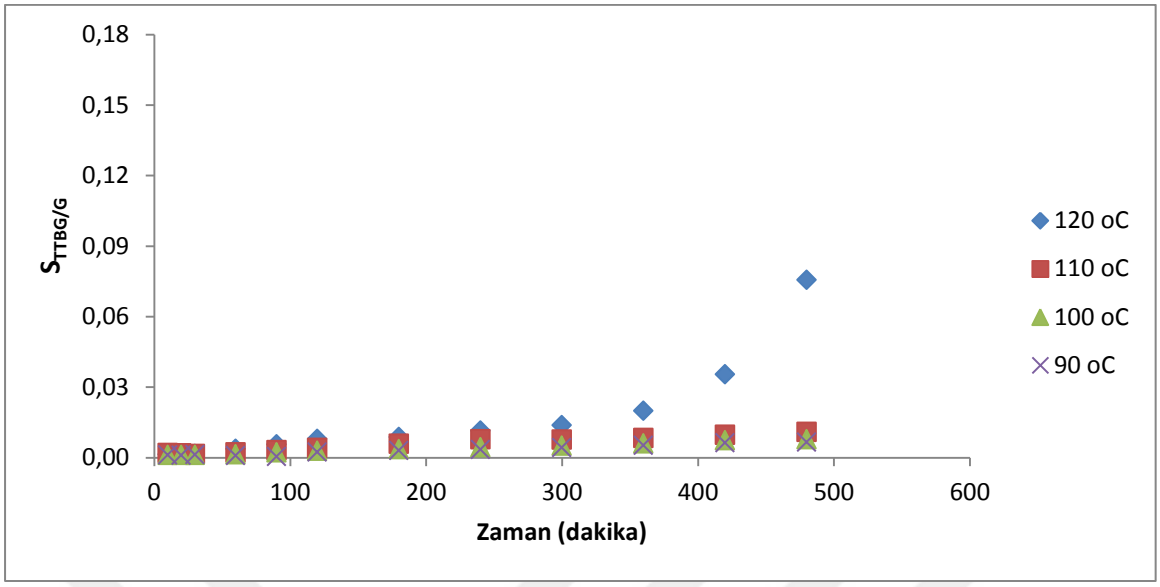
Purolit CT 175 katalizörü varlığında sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.3'te, di-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.4'te ve tri-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün teriyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



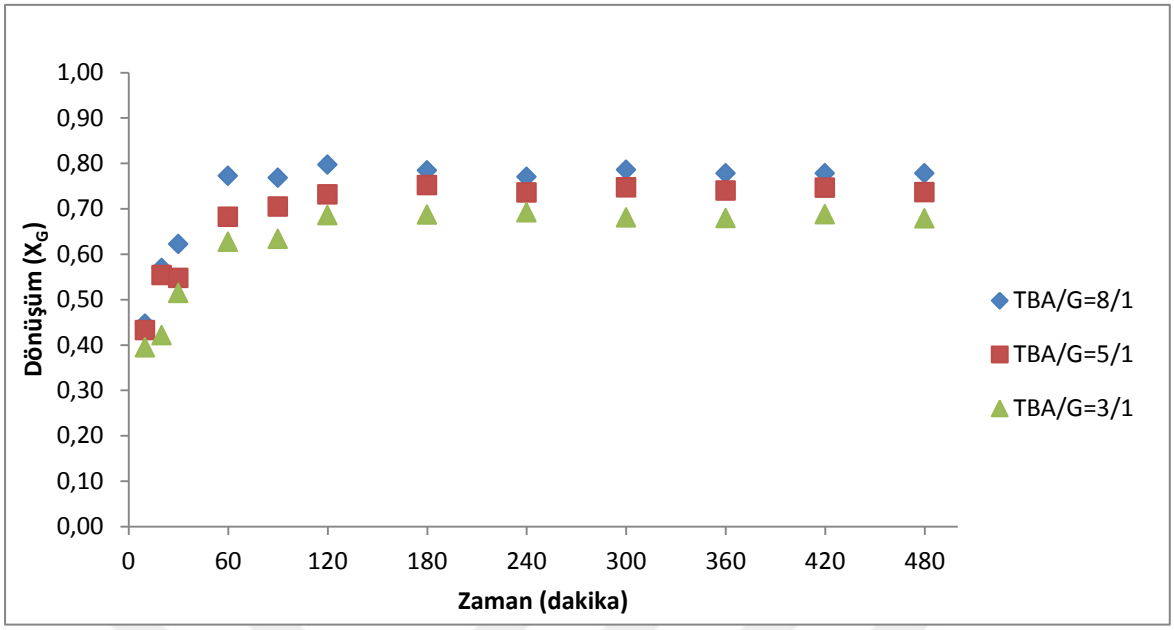
Şekil 5.4. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1 karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.5. Pulolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reasksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

Mono-eter, di-eter ve tri-eter seçiciliklerin verildiği grafiklere bakıldığında sıcaklığın artmasıyla mono-eter seçiciliğinde genel olarak bir azalma gözlenmiştir. Mono-eter seçiciliği 90 °C'de reaksiyon sonunda 0,67 iken sıcaklık 120 °C'ye yükseltildiğinde 0,57'ye azaldığı gözlenmiştir. Buna takiben di-eter seçiciliği, sıcaklığın artması ile genel olarak artma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Di-eter seçiciliği 90 °C'de 0,33 iken sıcaklık 120 °C'ye arttırıldığında 0,35 olmuştur. Tri-eter ise reaksiyonlarda sıcaklığın artmasıyla artma eğilimi gösterse de tüm sıcaklıklarda genel olarak eser miktarda olmuştur. Tri-eter seçiciliği 90 °C'de 0,01 iken sıcaklık 120 °C'ye arttırıldığında 0,08'e yükseldiği gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi, reaksiyonu di-eter ve tri-eter oluşumu yönünde etkilemiştir.

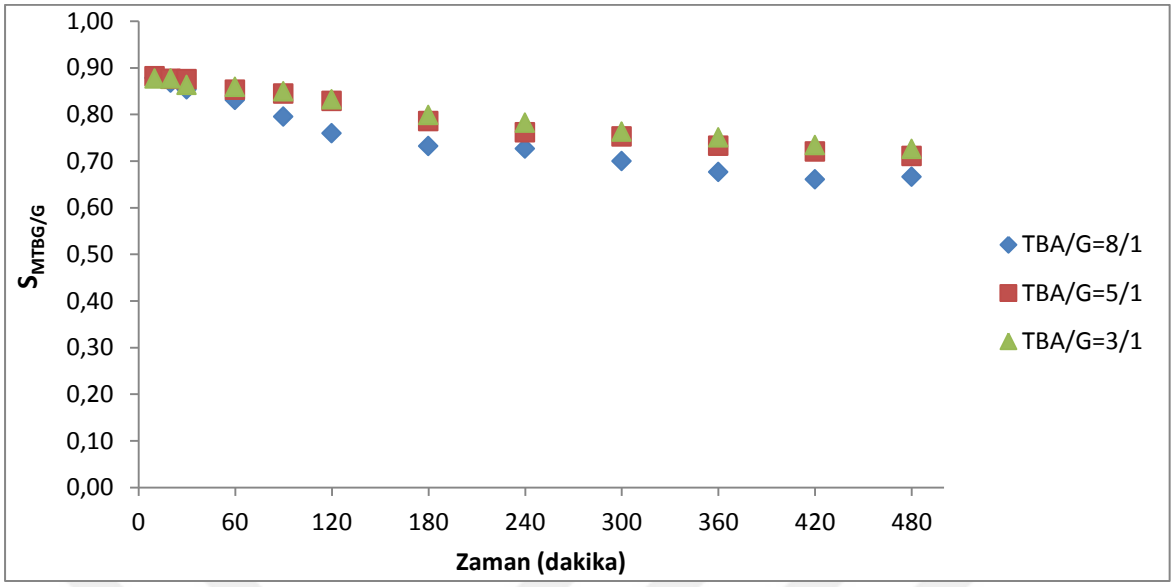
Purolit CT 175 katalizör varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranların gliserol dönüşümüne ve ürün dağılımına etkisini gözlemlemek amacıyla 90-120 °C sıcaklık aralığında, TBA/G=8/1 molar oranına ilaveten TBA/G=3/1 ve 5/1 reaktan molar oranlarında da reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. 90 °C'de reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne olan etkisi Şekil 5.6'da verilmiştir.



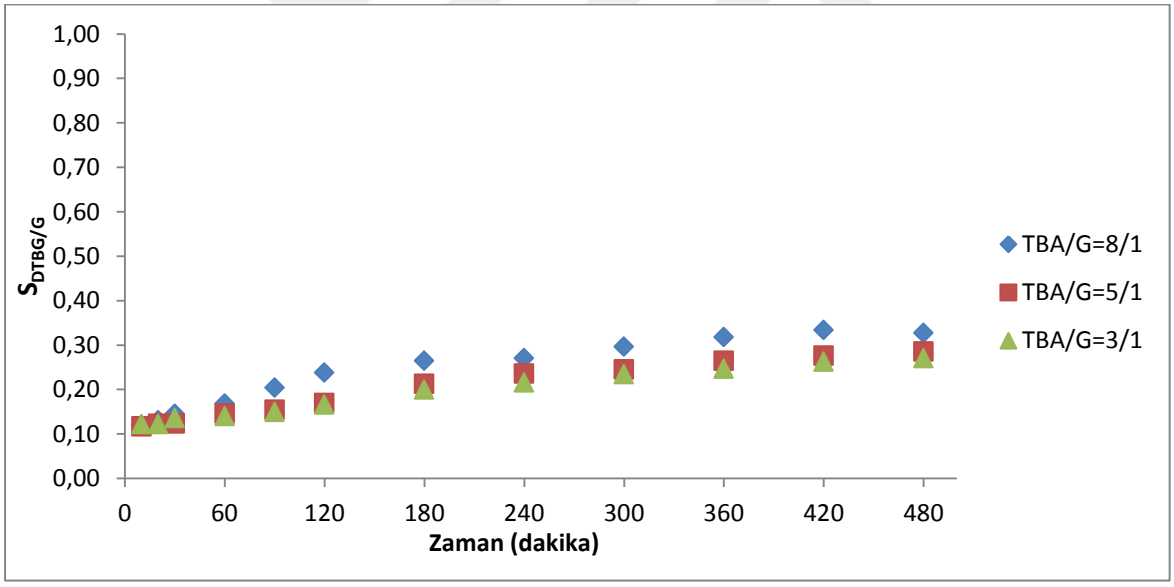
Şekil 5.6. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

Şekil 5.6'da verildiği gibi reaktan karışımda TBA oranı arttığında gliserol dönüşümü artma eğilimi göstermiştir. Çünkü gliserol viskoz bir sıvıdır ve reaktan karışımında TBA oranı arttığında karışımın viskozitesi azalır; reaktanlar katalizörün aktif bölgelerine daha kolay ulaşır ve gliserol dönüşümü artar. Gliserol dönüşümünün, TBA oranının artması ile reaksiyonun ilk 120 dakikasında artma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Reaksiyonun 120. dakikasından sonraki zamanlar için, çalışılan tüm reaktan molar oranlarında gliserol dönüşüm değerlerinin belirli stabil bir değerde kaldığı görülmüştür. Bunun sebebi, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda oluşan ürünlerin büyük molekül yapılı olması nedeniyle reaksiyonda sterik etkiye neden olduğu düşünülmüştür. Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda 90 °C'de, 8 saat reaksiyon süresinin sonunda, TBA/G=3/1 molar oranında gliserol dönüşümü %68 iken TBA/G=5/1 molar oranında %74 ve TBA/G=8/1 molar oranında %78'e yükselmiştir.

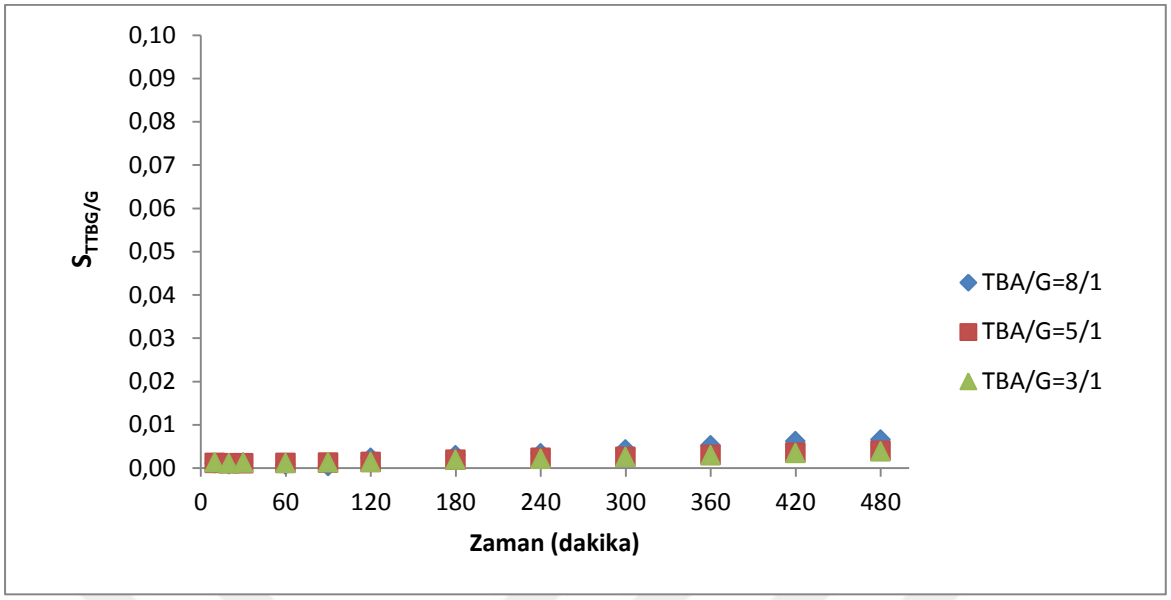
90 °C'de reaktan molar oranlarının mono-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.7'de, di-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.8'de, ve tri-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının mono-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.8. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının di-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.9. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserol tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının tri-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da görüldüğü üzere reaktan karışımında TBA oranı artırıldığında mono-eter seçiciliğinin azalma eğilimi ve di-eter seçiciliğinin artma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Reaktan karışımında TBA oranının arttırılması reaksiyonu di-eter oluşumu yönüne kaydırmıştır. Mono-eter seçiciliği TBA/G=3/1 reaktan molar oranında 8 saatlik reaksiyon süresinin sonunda 0,73 iken, reaktan karışımı TBA/G=8/1 olduğunda 0,67'ye düşmüştür. Buna takiben di-eter seçiciliği TBA/G=3/1 reaktan molar oranında reaksiyon sonunda 0,27 iken, reaktan karışımı TBA/G=8/1 olduğunda 0,33'e ulaştığı gözlenmiştir. 90 °C'de tüm molar oranlarında tri-eter oluşumu eser miktarda gözlenmiştir. Tri-eter seçiciliğinin eser miktarda oluşmasının nedeninin katalizör-reaktan/ürünler arasındaki sterik etkiden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Purolit CT 175 katalizörü varlığında 100 °C, 110 °C ve 120 °C'de reaktan molar oranların gliserol dönüşümüne ve ürün dağılımına etkileri sırasıyla Çizelge 5.1'de Çizelge 5.2'de Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.1. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=100 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

TBA/G	3/1	5/1	8/1
X_G	0,66	0,71	0,74
$S_{MTBG/G}$	0,72	0,68	0,66
$S_{DTBG/G}$	0,28	0,31	0,33
$S_{TTBG/G}$	0,00	0,01	0,01

Çizelge 5.2. Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=110 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

TBA/G	3/1	5/1	8/1
X_G	0,96	0,87	0,88
$S_{MTBG/G}$	0,74	0,70	0,71
$S_{DTBG/G}$	0,25	0,29	0,28
$S_{TTBG/G}$	0,01	0,01	0,01

Çizelge 5.3. Purolit CT 175 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi(T_R=120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

TBA/G	3/1	5/1	8/1
X_G	0,96	0,94	0,94
$S_{MTBG/G}$	0,65	0,71	0,57
$S_{DTBG/G}$	0,33	0,28	0,35
$S_{TTBG/G}$	0,02	0,01	0,08

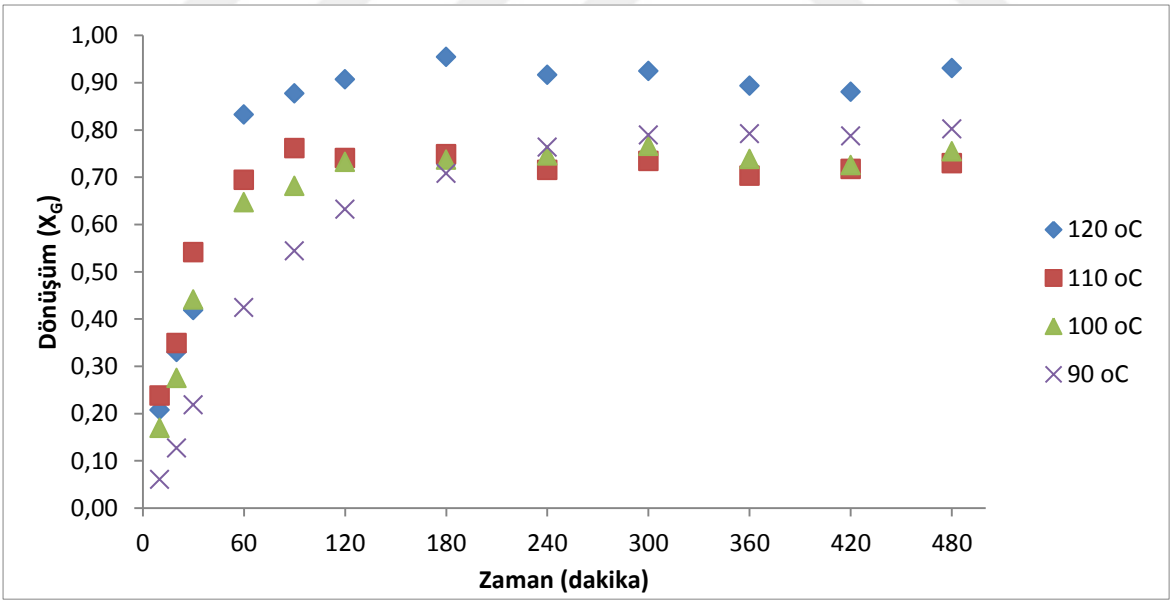
Çizelge 5.1'de, Çizelge 5.2'de ve Çizelge 5.3'te görüldüğü gibi çalışılan tüm sıcaklık değerlerinde (100 °C, 110 °C ve 120 °C'); reaktan karışımında TBA oranı artığında, gliserol dönüşümü ve di-eter seçiciliği artma eğilimi göstermiştir. Tri-eter seçiciliği artmasına rağmen reaksiyonlarda eser miktarda oluşmuştur. Çizelgeler sıcaklık etkisi yönünden incelendiğinde tüm reaktan molar oranlarında sıcaklığın artması ile gliserol dönüşümü ve di-eter seçiciliği artmıştır. Sıcaklığın artması ile tri-eter seçiciliği artmasına rağmen eser miktarda oluşmuştur. Mono-, di- ve tri-eter seçicilik değerleri 8 saatlik reaksiyon süresinin sonunda elde edilen sonuçlardır.

Sonuç olarak; Purolit CT 175 katalizörü varlığında en yüksek gliserol dönüşümü, 120 °C reaksiyon sıcaklığında ve TBA/G=3/1 molar oranında %96 olarak elde edilmiştir. En yüksek di-eter seçiciliği, 120 °C reaksiyon sıcaklığında ve TBA/G=8/1 molar oranında

0,35 olarak elde edilmiştir. Ayrıca en yüksek tri-eter seçiciliği, 120 °C reaksiyon sıcaklığında TBA/G=8/1 molar oranında 0,08 olarak elde edilmiştir.

5.1.2. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında sıcaklığın ve reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkisi

Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu ticari asidik iyon değiştirici reçine katalizörü olan Amberlit IR 120 varlığında da incelenmiştir. Bu katalizör varlığında yürütülen deneysel çalışmalar, Purolit CT 175 katalizörü varlığında yapılan çalışmaların reaksiyon şartları ile aynı reaksiyon şartlarında yapılmıştır. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklık parametresinin ve reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu katalizör varlığında 90-120 °C sıcaklık aralığında ve TBA/G=3/1, 5/1 ve 8/1 molar oranında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Amberlit IR 120 katalizörünün dayanım sıcaklığı 120 °C'dir. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında ve 8/1 (TBA/G) molar oranında, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne etkisi Şekil 5.10'da verilmiştir.

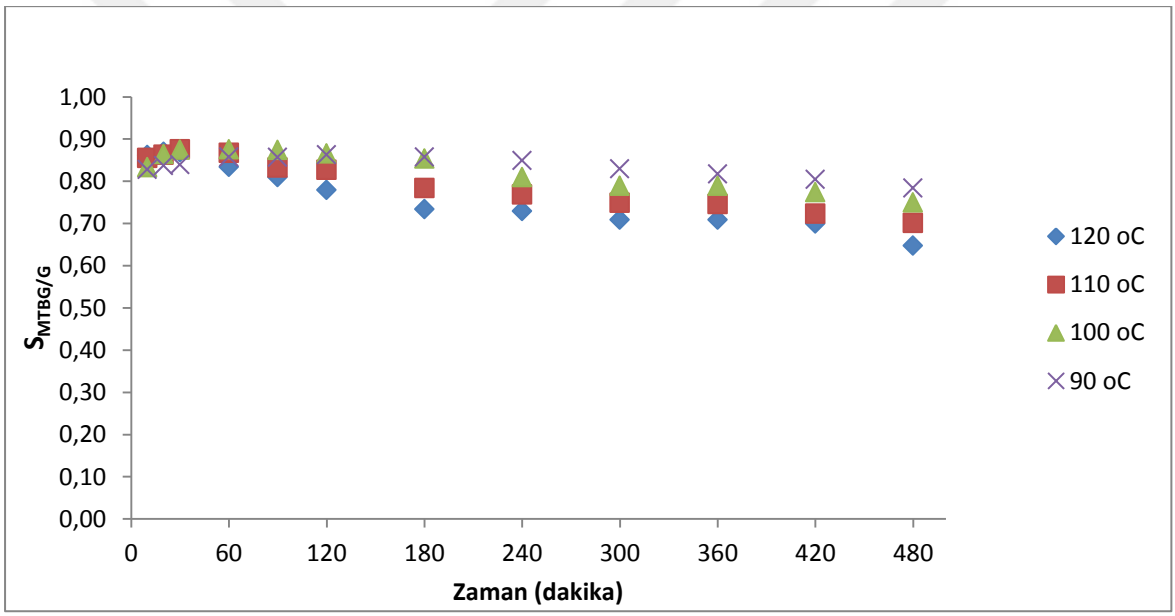


Şekil 5.10. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

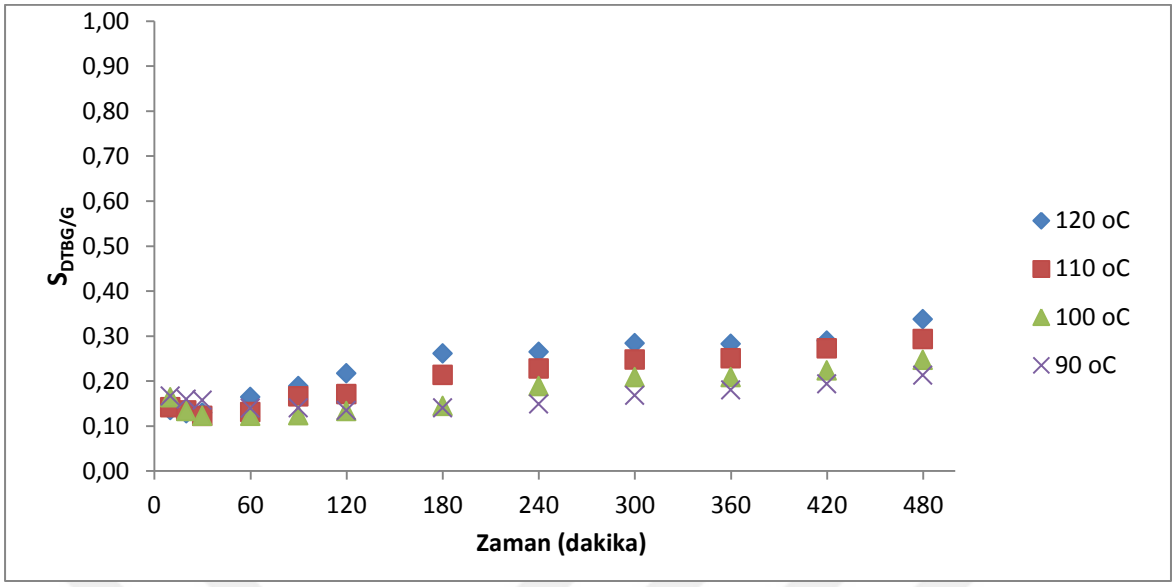
Şekil 5.10'da görüldüğü üzere reaksiyonda, sıcaklık arttığında gliserol dönüşümünde genel bir artma eğilimi gözlenmiştir. 90 °C'de gliserol dönüşümü %79 olurken, sıcaklık 120 °C'ye arttırıldığında ise gliserol dönüşümü %91'e ulaşmıştır. Reaksiyonda sıcaklığın

arttırılması, hem reaksiyon hız sabitini arttırmış hem de Amberlit IR 120 katalizörü polimerik bir yapıya sahip olduğu için katalizör şişme özelliği gösterek reaktanların katalizörün aktif bölgelerine ulaşmasını kolaylaştırmıştır. Böylece reaksiyonda gliserol dönüşümü artmıştır. Amberlit IR 120 katalizörünün yüzey alanı ve iyon değiştirme kapasitesi Purolit CT 175 katalizörüne göre düşük olduğu için 120 °C'de Amberlit IR 120 varlığında gliserol dönüşümü daha düşük çıkmıştır.

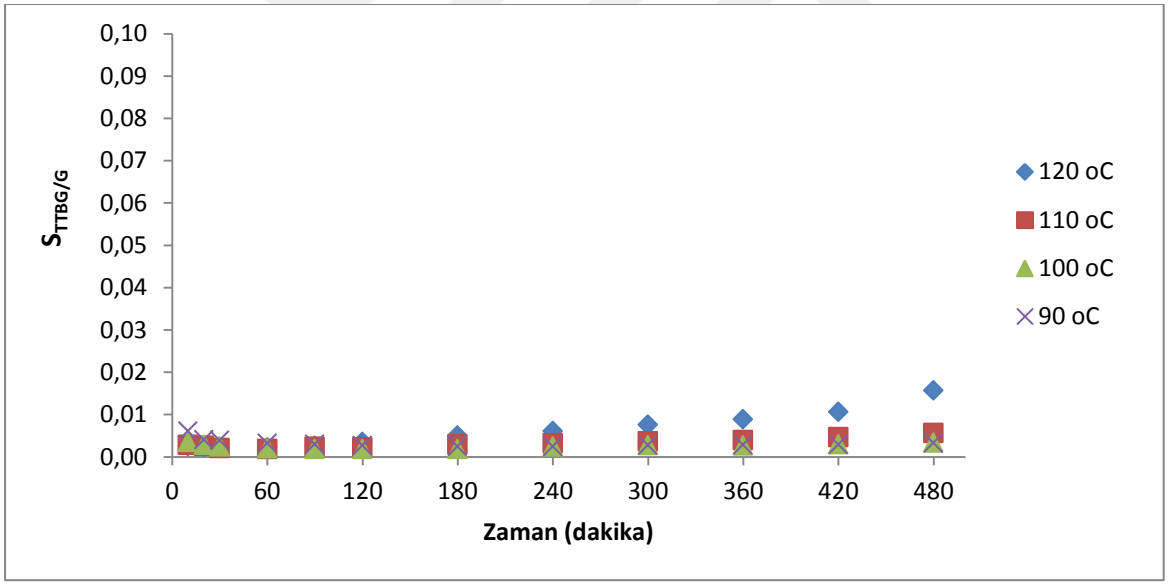
TBA/G=8/1 molar oranında, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında sıcaklık parametresinin mono-eter seçiciliğine etkisi Şeki 5.11'de, di-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.12'de ve tri-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.13'te verilmiştir.



Şekil 5.11. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



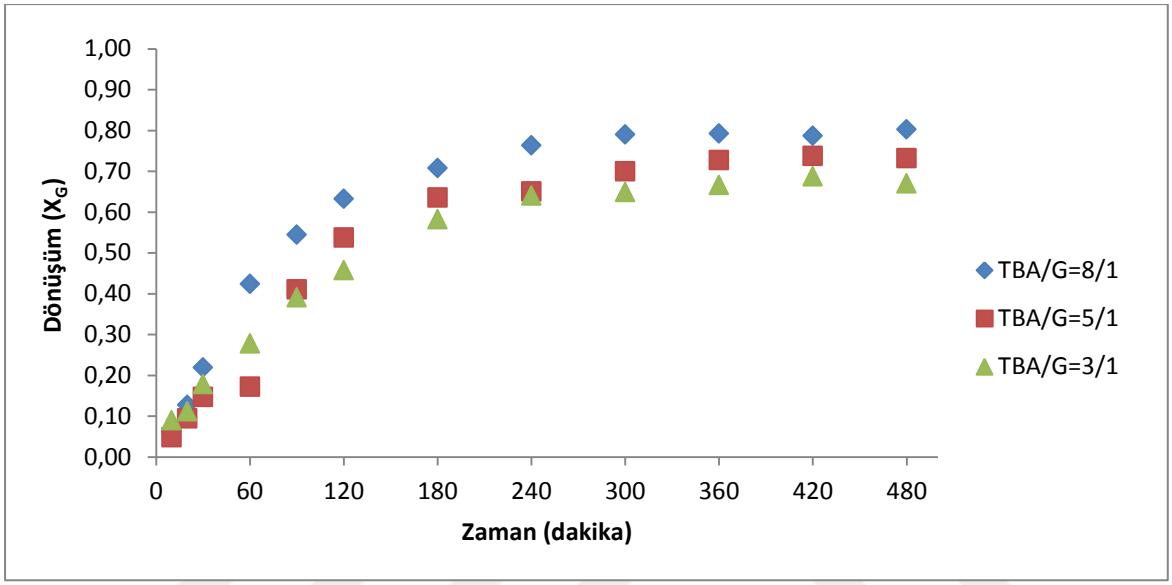
Şekil 5.12. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.13. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

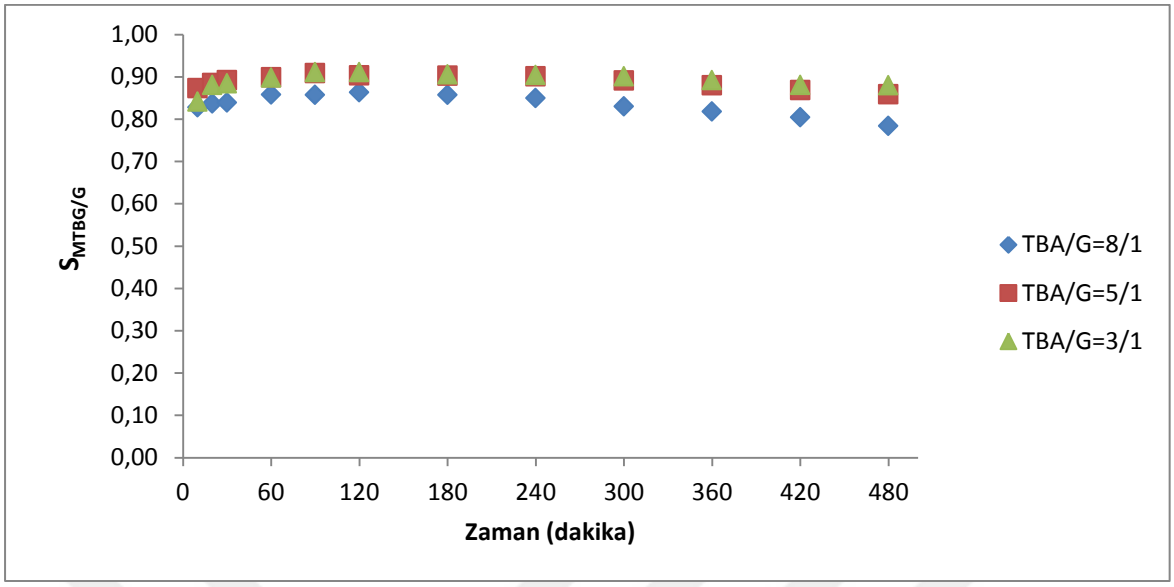
Şekil 5.11'de, Şekil 5.12'de ve Şekil 13'te görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığının artması ile mono-eter seçiciliği azalma eğilimi ve di-eter seçiciliği artma eğilimi göstermiştir. Tri-eter ise artma eğilimi gösterse de tüm sıcaklıklarda, katalizör-reaktan/ürünler arasındaki sterik etkiden dolayı eser miktarda oluşmuştur. Reaksiyonda sıcaklığın artması di-eter oluşumunun artması yönünde etki etmiştir. Di-eter seçiciliği 90 °C'de 0,21 iken sıcaklık 120 °C' ye arttırıldığında 0,34'e ulaşmıştır.

Amberlit IR 120 katalizörü varlığında reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisini incelemek amacıyla 90-120 °C sıcaklık aralıklarında 3/1, 5/1 ve 8/1 molar oranlarında (TBA/G) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. 90 °C'de Amberlit IR 120 varlığında reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne etkisi Şekil 5.14'te verilmiştir.

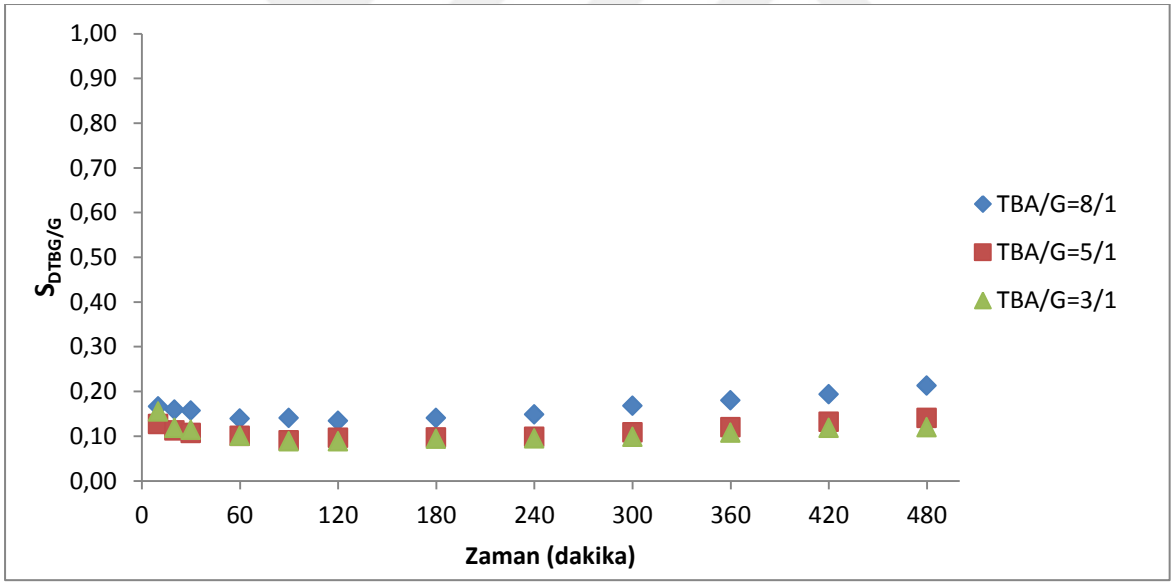


Şekil 5.14. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda, reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

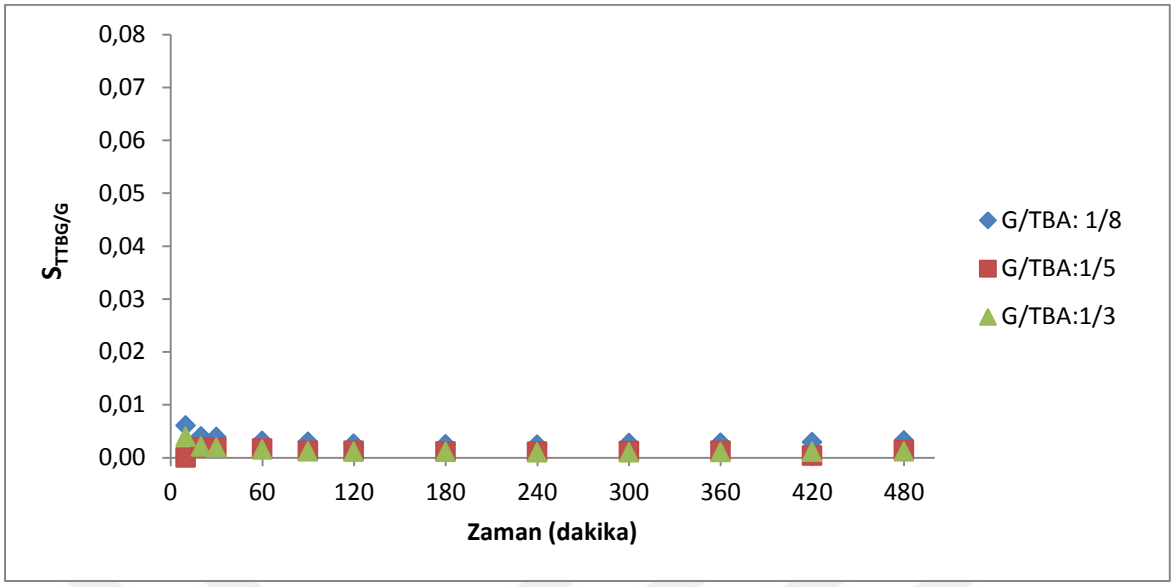
Şekil 5.14'te verildiği gibi Amberlit IR 120 katalizörü varlığında reaktan karışımında TBA oranı arttığında, gliserol dönüşümü artma eğilimi göstermiştir. Reaktan karışımında TBA oranı arttığında, gliserolün viskozitesi azalır ve reaktanlar katalizörün aktif bölgelerine daha kolay ulaşır. Böylece gliserol dönüşümü artar. Reaksiyon sonunda gliserol dönüşümü, 3/1 reaktan molar (TBA/G) oranında %66 iken, molar oranı 5/1 olduğunda %71'e ve molar oranı 8/1 olduğunda %79'a ulaşmıştır. 90 °C'de reaktan molar oranlarının mono-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.15'te, di-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.16'da ve tri-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.15. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının mono-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.16. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının di-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.17. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranının tri-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

Şekil 5.15'te, Şekil 5.16'da ve Şekil 5.17'de görüldüğü gibi, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda, reaktan karışımında TBA oranı arttığında mono-eter seçiciliği azalma, di-eter ve tri-eter seçiciliği artma eğilimi göstermiştir. Gliserol viskoz olduğu için reaktan çözeltisinde TBA oranı arttığında reaktan çözeltisinin viskozitesi düşer ve reaktanların reaksiyona girmesi kolaylaşır. Reaktan karışımında TBA oranı arttığında reaksiyon di-eter oluşumu yönüne kaymıştır. Tri-eter seçiciliği artma eğilimi gösterse de reaksiyonda eser miktarda oluşmuştur. Reaksiyon sonunda di-eter seçiciliği TBA/G=3/1 molar oranında 0,12 iken, molar oranı TBA/G=8/1 olduğunda 0,21'e ulaşmıştır.

Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, 100 °C'de reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün dağılımına etkisi Çizelge 5.4'te, 110 °C'deki etkisi Çizelge 5.5'te ve 120 °C'deki etkisi Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.4. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=100 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

TBA/G	3/1	5/1	8/1
X_G	0,59	0,71	0,75
$S_{MTBG/G}$	0,87	0,79	0,75
$S_{DTBG/G}$	0,13	0,21	0,25
$S_{TTBG/G}$	0,00	0,00	0,00

Çizelge 5.5. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=110 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

TBA/G	3/1	5/1	8/1
X_G	0,62	0,66	0,72
$S_{MTBG/G}$	0,79	0,75	0,70
$S_{DTBG/G}$	0,21	0,25	0,29
$S_{TTBG/G}$	0,00	0,00	0,01

Çizelge 5.6. Amberlit IR 120 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (T_R=120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

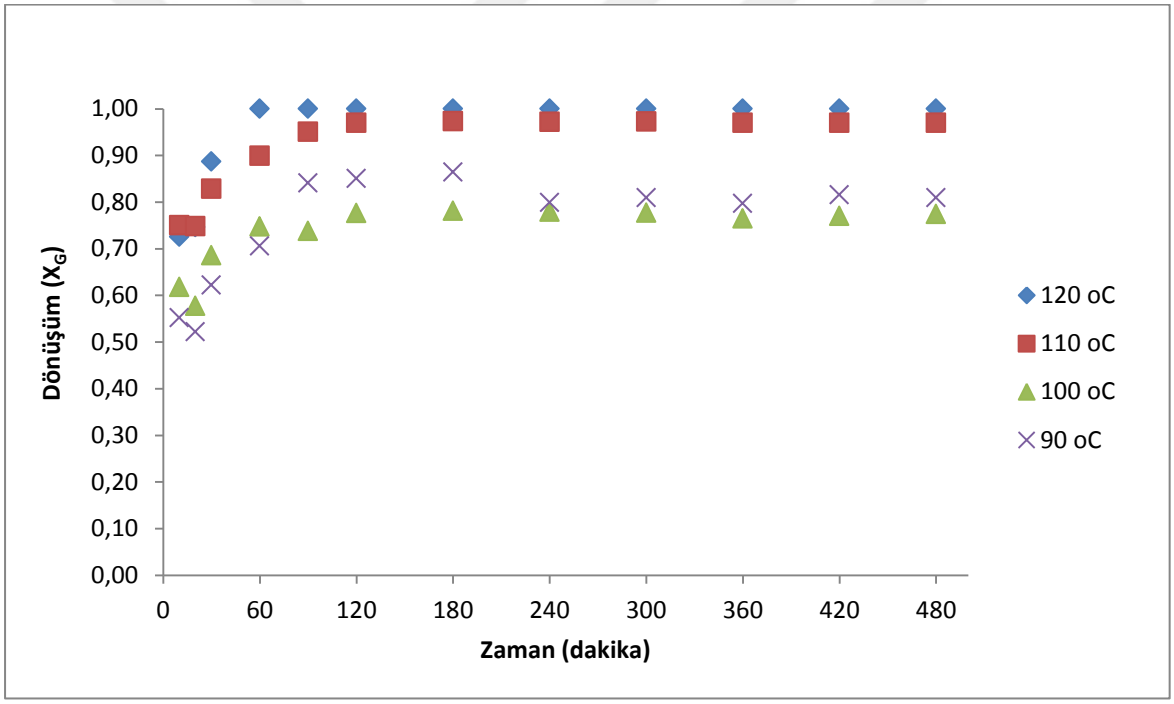
TBA/G	3/1	5/1	8/1
X_G	0,95	0,94	0,91
$S_{MTBG/G}$	0,70	0,71	0,65
$S_{DTBG/G}$	0,29	0,28	0,34
$S_{TTBG/G}$	0,01	0,01	0,02

Çizelge 5.4'e Çizelge 5.5'e ve Çizelge 5.6'ya bakıldığında tüm sıcaklıklarda, reaktan karışımında TBA molar oranı arttığında genel olarak gliserol dönüşümünde, di-eter seçiciliğide ve tri-eter seçiciliğinde artma eğilimi gözlenmiştir. Ayrıca çizelgeler reaksiyon sıcaklığının etkisi açısından incelendiğinde; reaksiyon sıcaklığının artması ile gliserol dönüşümünde, di-eter ve tri-eter seçiciliklerinde artma eğilimi gözlenmiştir.

Sonuç olarak; Amberlit IR 120 katalizörü varlığında en yüksek gliserol dönüşümü 120 °C'de ve TBA/G=3/1 molar oranında %95 olarak elde edilmiştir. En yüksek di-eter seçiciliği 120 °C' de ve TBA/G=8/1 molar oranında 0,34 olarak elde edilmiştir. Tri-eter seçiciliği Amberlit IR 120 katalizörü varlığında tüm reaksiyon koşullarında eser mikrarda oluşmuştur. Tri-eter seçiciliğinin eser miktarda oluşmasının sebebi, katalizör-reaktan/ürünler arasındaki sterik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Amberlit IR 120 varlığında, en yüksek tri-eter seçiciliği 120 °C'de ve TBA/G=8/1 molar oranında 0,02 olarak elde edilmiştir.

5.1.3. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında sıcaklığın ve reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkisi

Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu, ticari asidik iyon değiştirici reçine katalizörü olan Dowex Monosphere DR 2030 varlığında da yürütülmüştür. Bu katalizör varlığında da sıcaklığın ve reaktan molar oranının gliserol dönüşümüne, ürün seçiciliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu katalizör varlığında sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla TBA/G=8/1 reaktan molar oranında ve 90-120 °C sıcaklık aralığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Dowex katalizörünün dayanım sıcaklığı 130 °C'dir. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında ve TBA/G=8/1 molar oranında sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi Şekil 5.18'de gösterilmiştir.

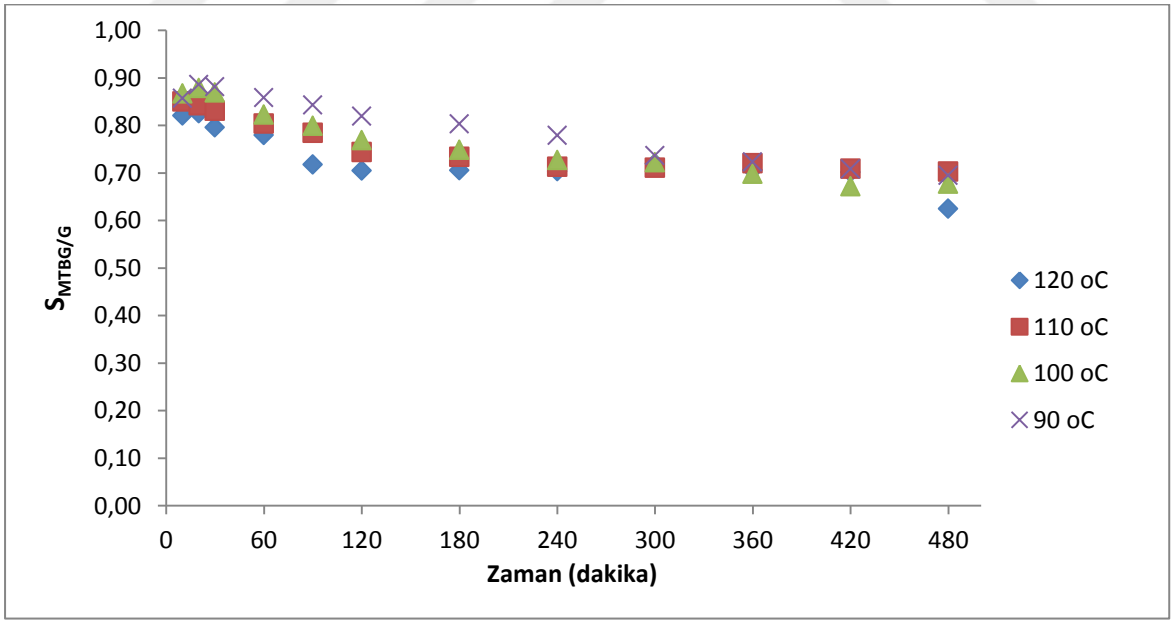


Şekil 5.18. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

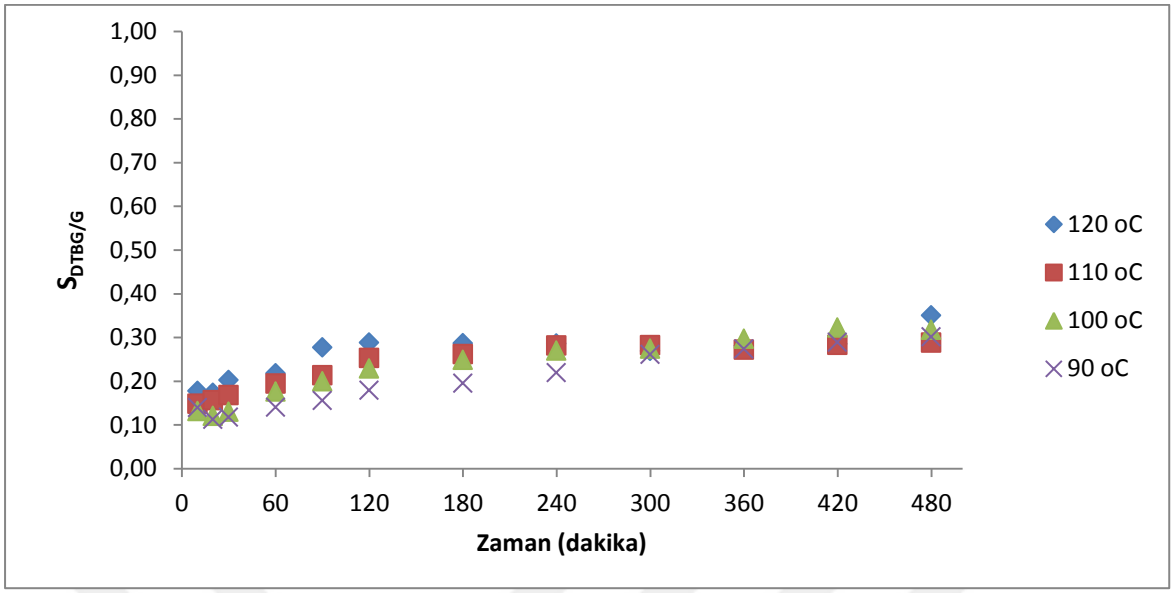
Şekil 5.18'de görüldüğü üzere, Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında reaksiyon sıcaklığı arttırıldığında gliserol dönüşümünde genel olarak artma eğilimi gözlenmiştir. 8 saatlik reaksiyon süresinin sonunda 90 °C'de gliserol dönüşümü %81 iken, sıcaklık 120 °C'ye arttırıldığında, reaksiyonun 60. dakikasında gliserolün tam dönüşümünün (%100) gerçekleştiği gözlenmiştir. Gliserol dönüşümünün sıcaklık ile artma eğilimi göstermesinin nedeni, katalizörün polimerik bir yapıya sahip olmasından dolayı,

sıcaklık arttırıldığında katalizörün şişme özelliği göstermesi ve reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla artması olarak açıklanmıştır. İkizer ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada gliserolün C_4 olefinler (izobüten) ile eterifikasyon reaksiyonunda Dowex Monosphere DR 2030 katalizörünün aktivitesini incelemişlerdir. Çalışmada Dowex katalizörü varlığında gliserol dönüşümü sıcaklıkla artmıştır ve gliserolün tam dönüşümü 90 °C'de gerçekleşmiştir. Sıcaklık 120 °C'ye çıkartıldığında izobütenin oligomerleşme reaksiyonları oluştuğu gözlenmiş ve gliserol dönüşümü artmıştır. Çalışmada Dowex katalizörünün bronsted asitliğinin yüksek olduğu bulunmuştur ve bronsted asitliliği katalizörün aktivitesini arttırdığı belirtilmiştir [33]. Bu çalışmada da Dowex Monosphere DR 2030 katalizörünün aktivitesi, Purolit CT 175 ve Amberlit IR 120 katalizörlerine göre yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni kullanılan Dowex Monosphere DR 2030 katalizörünün bronsted asitliğinin yüksek olması ile açıklanmıştır.

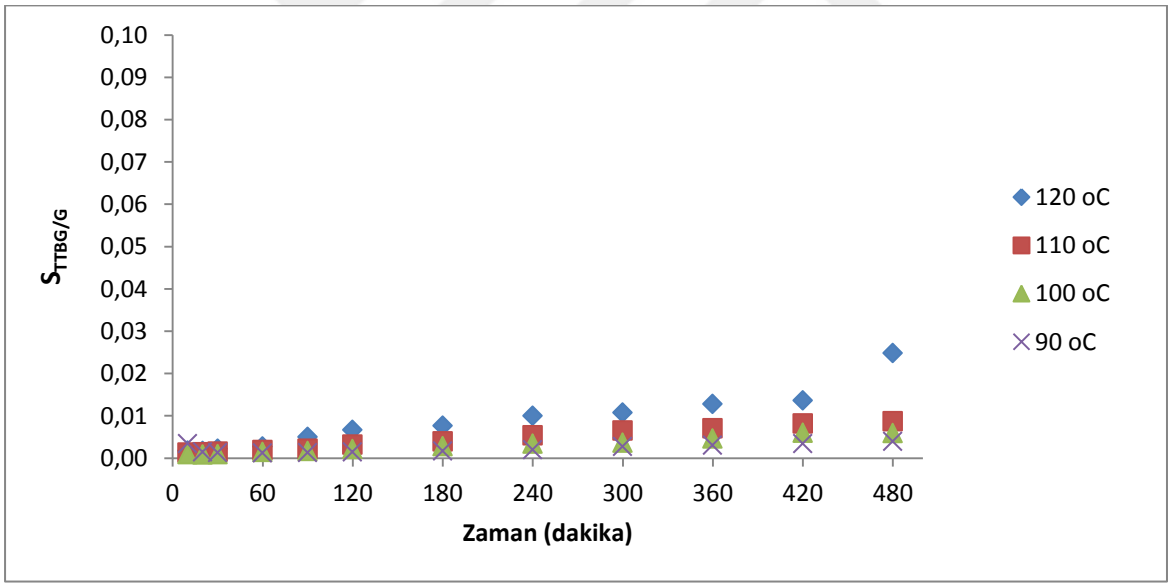
Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.19'da di-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.20'de ve tri-eter seçicilğine etkisi Şekil 5.21'de verilmiştir.



Şekil 5.19. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.20. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

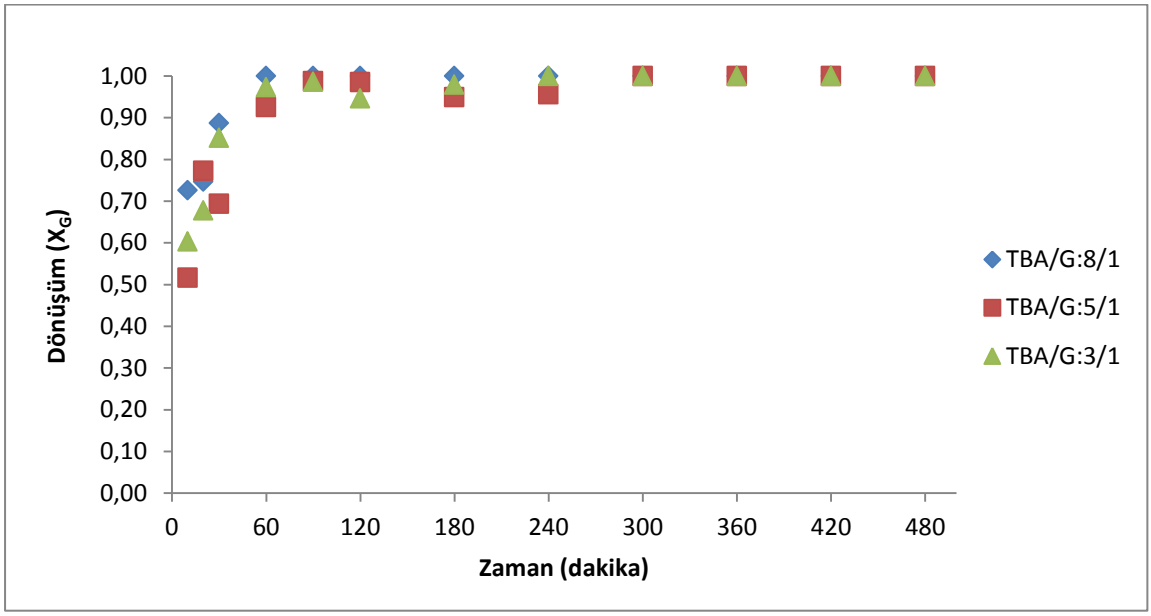


Şekil 5.21. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda Sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

Şekil 5.19'a, Şekil 5.20'ye ve Şekil 5.21'e bakıldığında sıcaklık arttırıldığında mono-eter seçiciliği azalma, di-eter seçiciliği artma eğilimi göstermiştir ve tri-eter seçiciliği sıcaklıkla artma eğilimi gösterse de reaksiyonda eser miktarda oluşmuştur. 90 °C'de 8 saat reaksiyon süresinin sonunda di-eter seçiciliği 0,30 iken, sıcaklık 120 °C'ye yükseltildiğinde 0,35'e

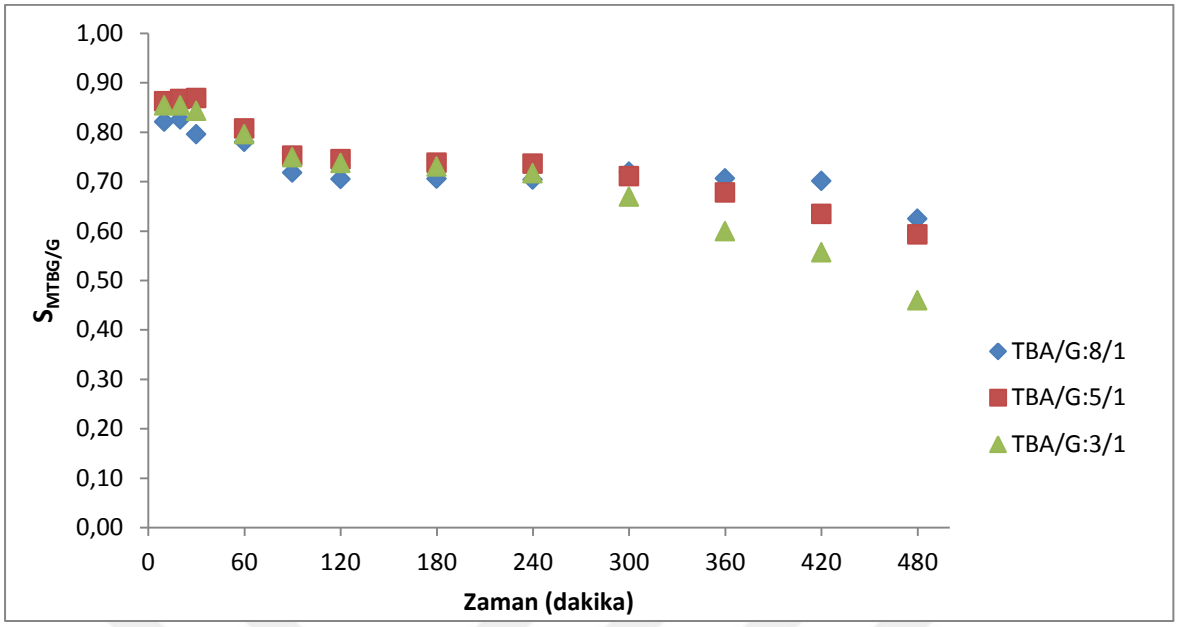
ulaşmıştır. Tri-eter seçiciliği 120 °C'de reaksiyon sonunda 0,02'ye ulaşmıştır. Reaksiyonda sıcaklığın arttırılması, reaksiyonu di-eter oluşumu yönünde etkilemiştir.

Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında reaktan molarının etkisi incelemek amacıyla 120 °C'de TBA/G= 8/1, 5/1 ve 3/1 molar oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Dowex Monosphere DR 2030 varlığında reaktan molar oranların gliserol dönüşümüne etkisi Şekil 5.22'de verilmiştir.

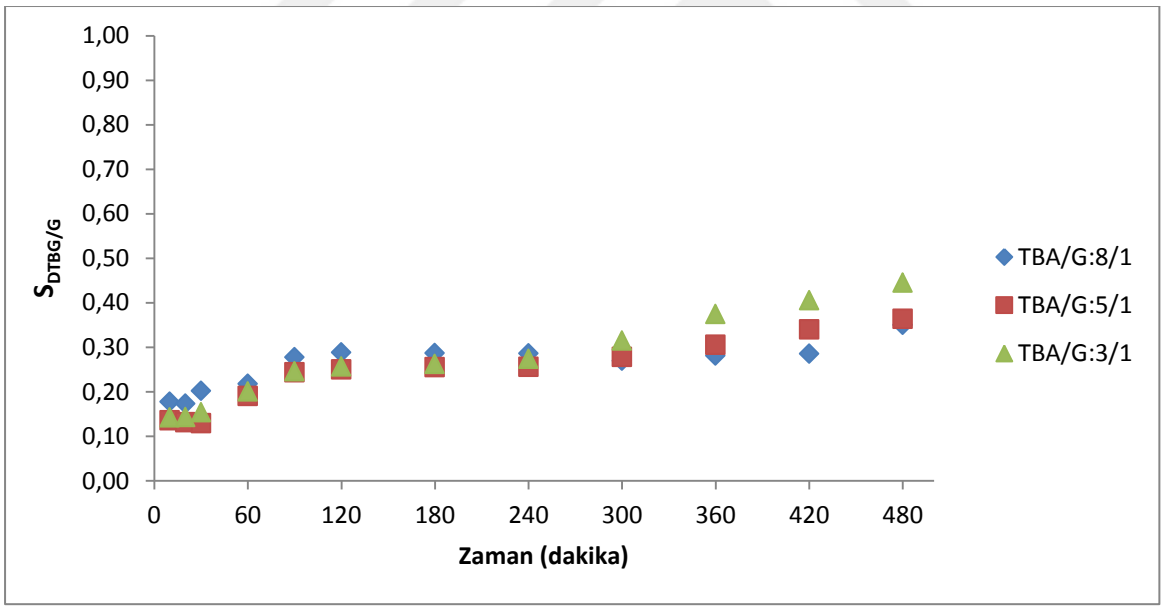


Şekil 5.22. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne etkisi (T_R=120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

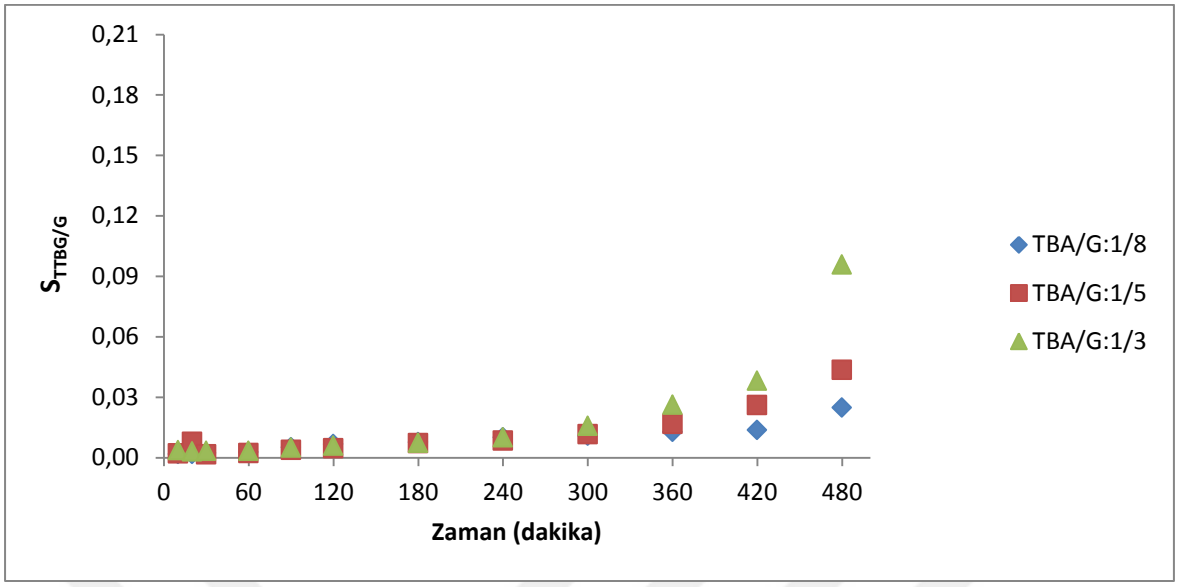
Şekil 5. 22' ye bakıldığında 120 °C'de reaktan karışımında TBA molar oranı arttığında, gliserol dönüşümünde artma eğilimi gözlenmiştir. Tüm reaktan molar oranlarında 8 saatlik reaksiyon süresinin sonunda gliserolün tam dönüşümü (%100) sağlanmıştır. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörünün yüzey alanı ve iyon değiştirme kapasitesi Purolit CT 175 ve Amberlit IR 120 katalizörlerine göre daha yüksektir. Reaksiyon sonuçları katalizörün üstün özelliklerini destekler niteliktedir. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında 120 °C'de reaktan molar oranlarının mono-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.23'te di-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.24'te ve tri-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.25'te verilmiştir.



Şekil 5.23. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının mono-eter seçiciliğine etkisi (T_R =120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.24. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının di-eter seçiciliğine etkisi (T_R =120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.25. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının tri-eter seçiciliğine etkisi (T_R=120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

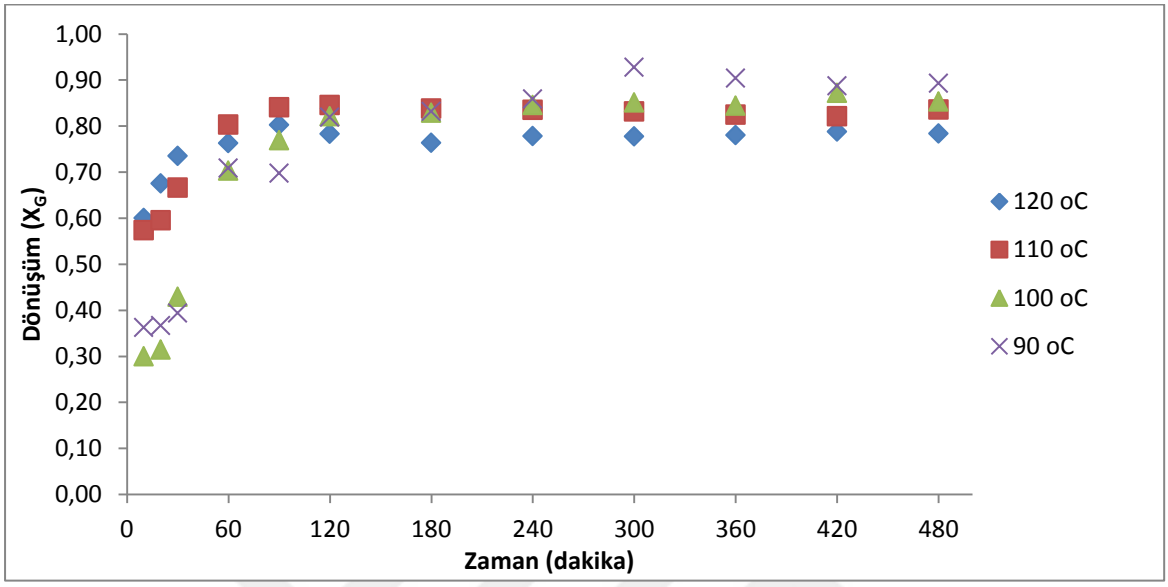
Şekil 5.23'te, Şekil 5.24'te ve Şekil 5.25'te görüldüğü gibi, asidik iyon değiştirici katalizör olan Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında TBA molar oranı, reaktan karışımında arttırıldığında reaksiyonlarda genel olarak mono-eter seçiciliğinde azalma eğilimi ve di-eter seçiciliğinde artma eğilimi gözlenmiştir. Tri-eter seçiciliği artma eğilimi gösterse de reaksiyonlarda tri-eter eser miktarda oluşmuştur.

Yapılan çalışmada Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında en iyi gliserol dönüşümü 120 °C'de ve TBA/G=8/1 molar oranında reaksiyon süresinin 60. dakikasından sonra %100 olarak elde edilmiştir. En iyi di-eter seçiciliği 120 °C'de ve TBA/G=3/1 molar oranında 0,44 ve en iyi tri-eter seçiciliği 120 °C'de ve TBA/G=3/1 molar oranında 0,10 olarak elde edilmiştir. Dowex Monosphere DR 2030 katalizörünün aktivitesi, Purolit CT 175 ve Amberlit IR 120 katalizörlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

5.1.4. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında sıcaklığın ve reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkisi

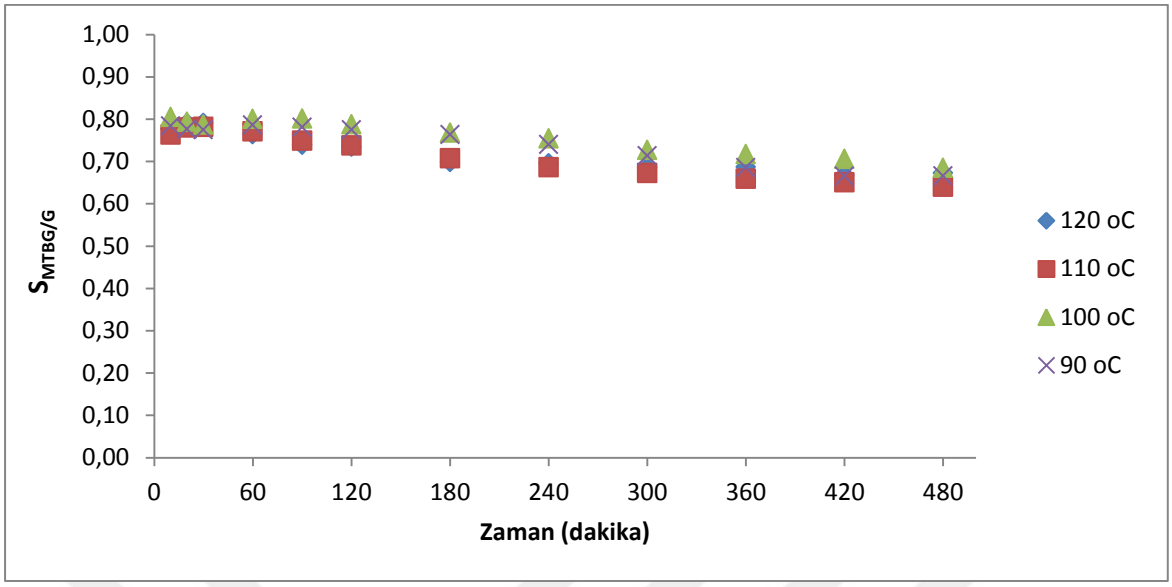
Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu ticari asidik iyon değiştirici olan Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında da yürütülmüştür. Bu katalizör varlığında gliserol ve ürün seçiciliklerine sıcaklığın ve TBA/G molar oranlarının etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla reaksiyonlar, TBA/G=8/1 molar oranında 90-120

°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında gliserol dönüşümüne sıcaklığın etkisi Şekil 5.26'da verilmiştir.

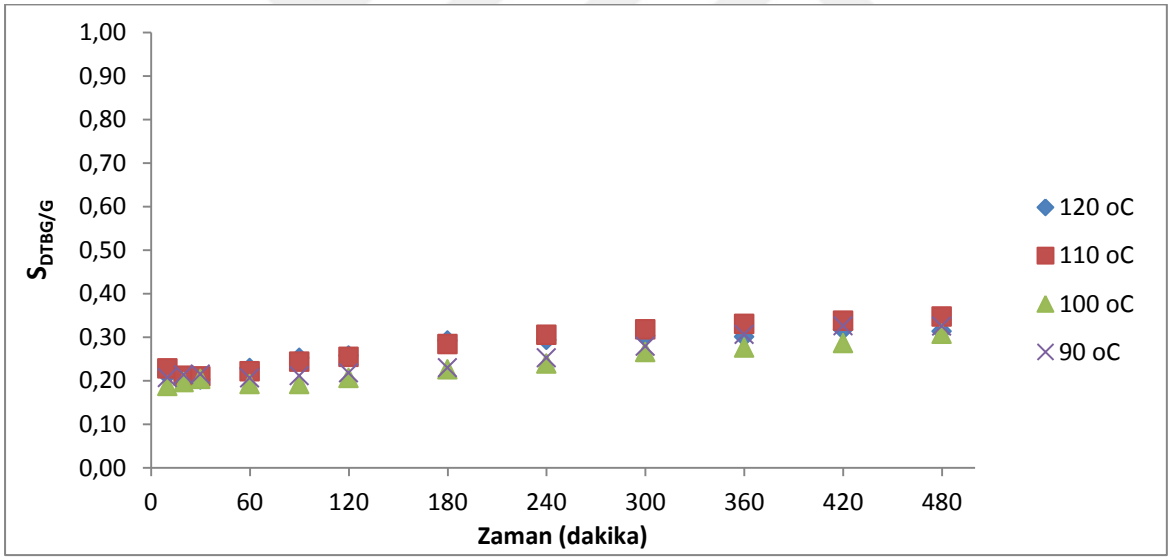


Şekil 5.26. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

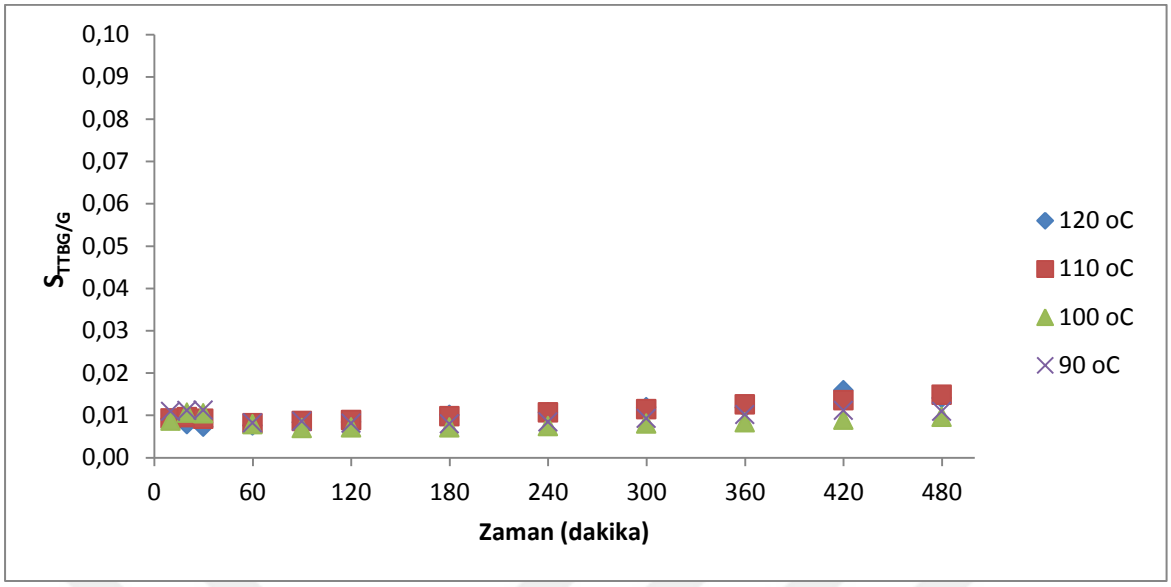
Şekil 5.26'taki grafiğe bakıldığında, reaksiyon sıcaklığının artırılması ile gliserol dönüşümünde genel olarak artma eğilimi gözlenmiştir. Bu kinetik teori açısından beklenen bir durumdur. Çünkü kimyasal bir reaksiyonda sıcaklığın arttırılması reaksiyon hız sabitini arttırır. Dowex Monosphere M 31 katalizörünün çapraz bağlanma derecesinin yüksek olmasından dolayı polar ortamlarda daha az şişme özelliği göstermiştir. Bu katalizör varlığında gliserol dönüşümü yaklaşık 240. dakikaya kadar artış göstermiş ve daha sonra belirli, stabil bir değere ulaşmıştır. TBA/G=8/1 molar oranında Dowex Monosphere M 31 katalizör varlığında sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.27'de di-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.28'de ve tri-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.27. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



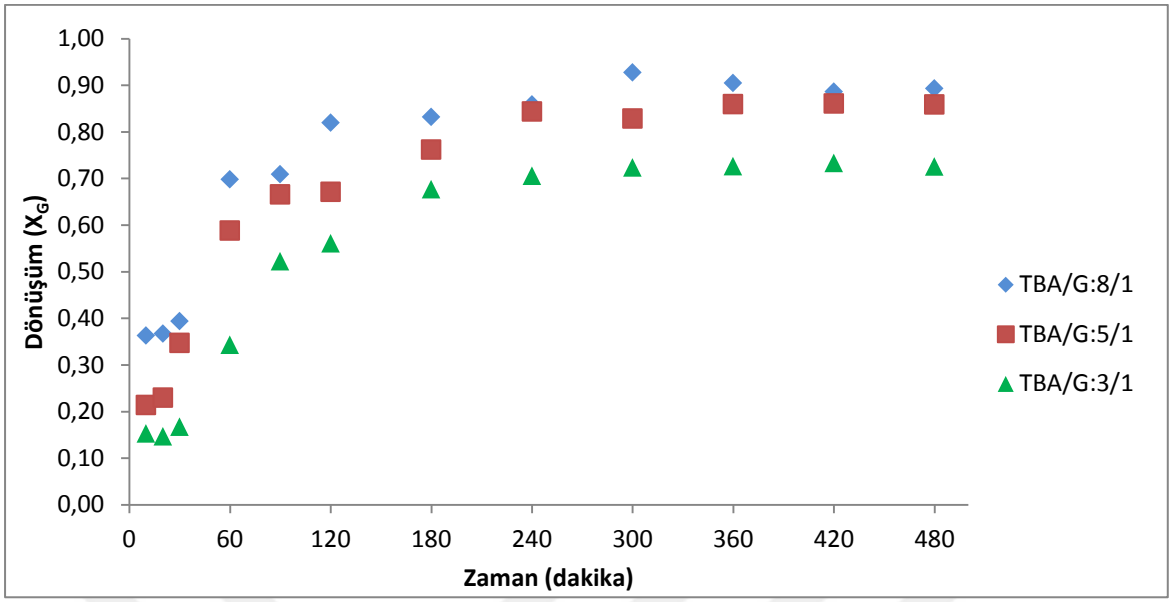
Şekil 5.28. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.29. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

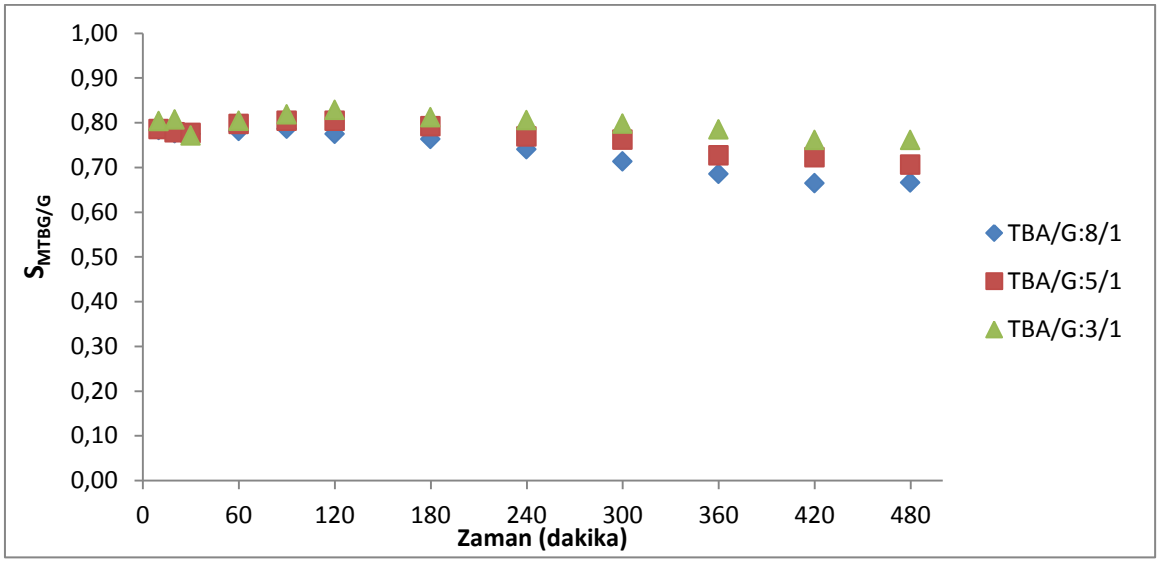
Şekil 5.27'ye, Şekil 5.28'e ve Şekil 5.29'a bakıldığında Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında sıcaklığın artırılması ürün seçicilikleri üzerinde net etkisi olmamıştır. Tüm sıcaklıklarda ürün seçicilikleri hemen hemen aynı kaldığı gözlenmiştir. Di-eter seçiciliği 90 °C'de 8 saat reaksiyon süresinin sonunda 0,32 olduğu ve 120 °C'de 0,31 olduğu gözlenmiştir.

Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisini araştırmak amacıyla 90 °C'de farklı reaktan molar oranlarında (TBA/G=3/1, 5/1 ve 8/1) reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaktan molar oranların gliserol dönüşümüne etkisi Şekil 5.30'da gösterilmiştir.

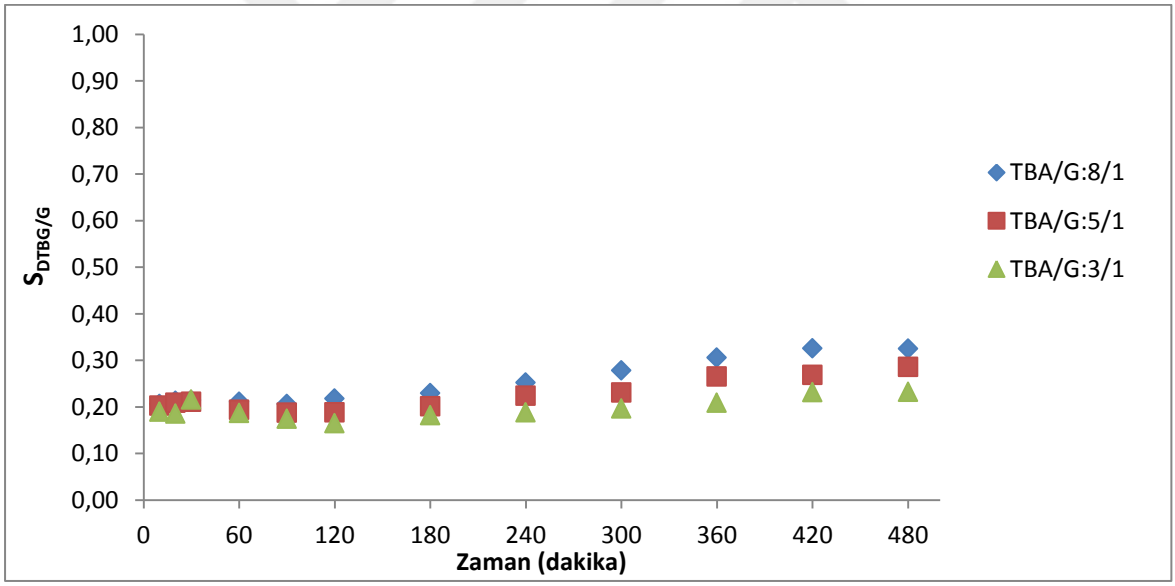


Şekil 5.30. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının gliserol dönüşümüne etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

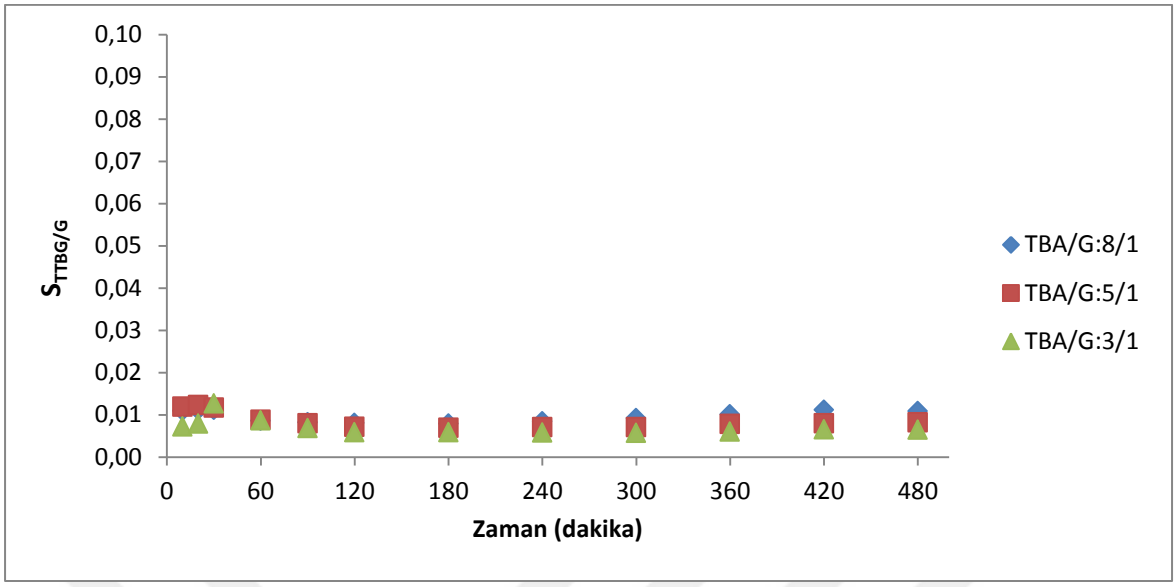
Şekil 5.30'da görüldüğü gibi 90 °C'de reaktan karışımında TBA oranı arttığında, gliserol dönüşümünde artma eğilimi gözlenmiştir. 8 saatlik reaksiyon süresinin sonunda gliserol dönüşümü TBA/G=3/1 molar oranında %72 iken, TBA/G molar oranı 8/1'e arttırıldığında dönüşüm %89'a yükseldiği görülmüştür. Gliserol viskoz bir sıvıdır, reaktan karışımında TBA molar oranı arttığında karışımın viskozitesi azalır ve reaktanlar katalizörün aktif sitelerine daha kolay ulaşır. Ayrıca bir reaksiyonda reaktanların miktarı arttığında reaksiyon ürünler yönüne kayar. Dowex Monosphere M 31 varlığında reaktan molar oranların mono-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.31'de, di-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.32'de ve tri eter seçiciliğine etkisi ise Şekil 5.33'te verilmiştir.



Şekil 5.31. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının mono-eter seçiciliğine etkisi (T_R= 90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



Şekil 5.32. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının di-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)



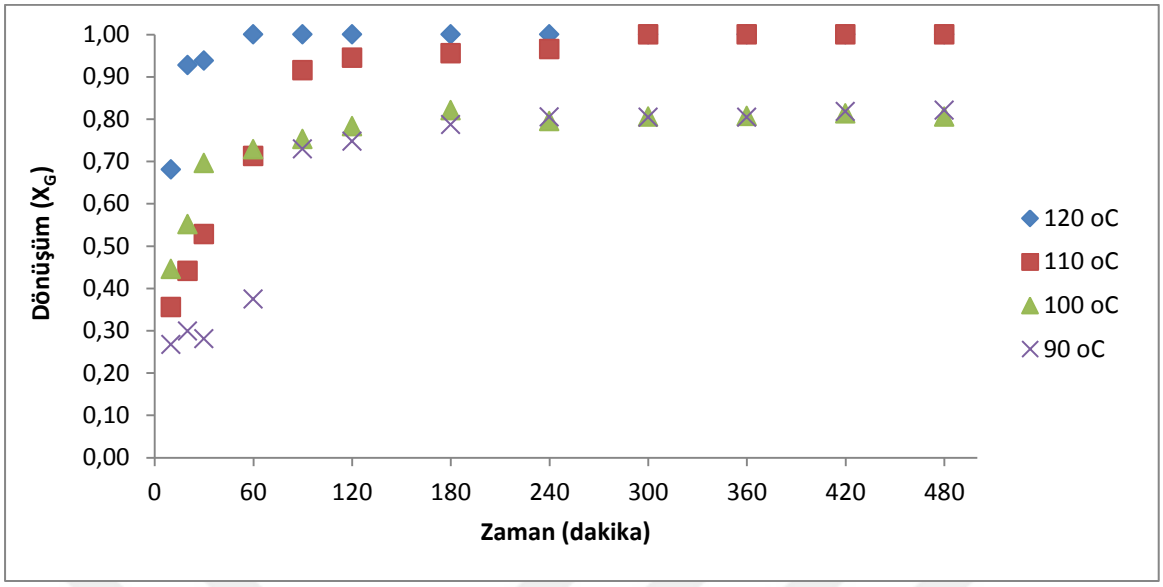
Şekil 5.33. Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında, gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda reaktan molar oranlarının tri-eter seçiciliğine etkisi (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

Şekil 5.31, Şekil 5.32 ve Şekil 5.33 incelendiğinde; reaktan karışımında TBA oranı arttırıldığında reaksiyonda di-eter oluşumu artma eğilimi göstermiştir. Mono-eter seçiciliği ise azalma eğilimi göstermiştir. Tri-eter tüm molar oranlarda eser miktarda oluşmuştur.

Şonuç olarak, Dowex Monosphere M 31 katalizörünün yüksek çapraz bağlanma derecesinden dolayı şişme özelliği diğer katalizörlere göre düşüktür. Dolayısıyla Dowex Monosphere M 31 katalizörü; Purolit CT 175, Amberlit IR 120 ve Dowex Monosphere DR 2010 katalizörlerine göre düşük aktivite göstermiştir.

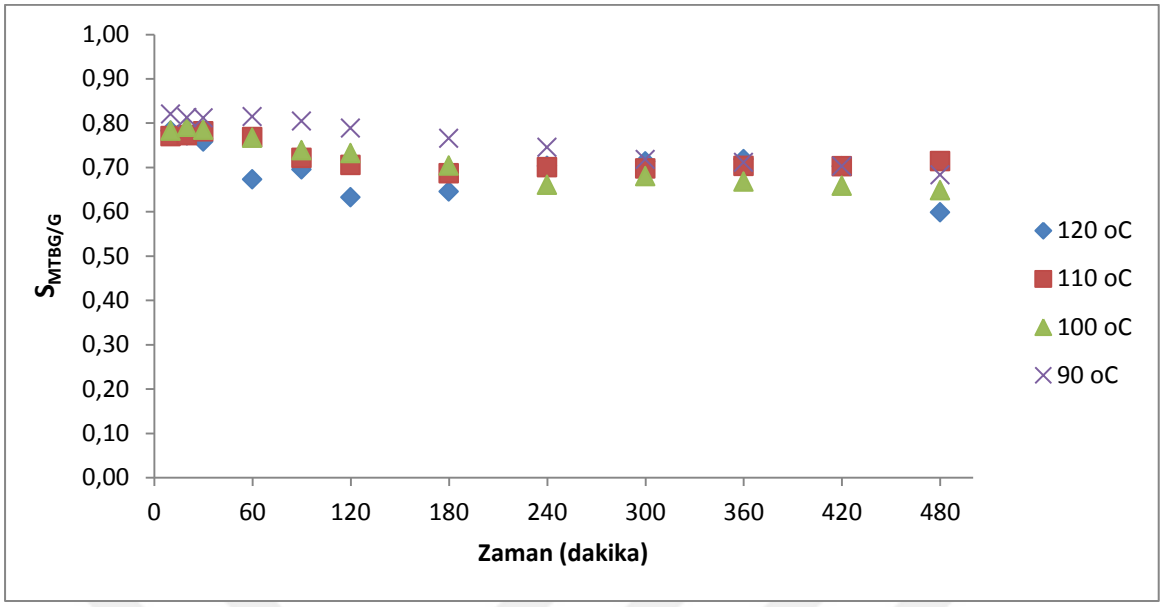
5.1.5. Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörleri varlığında sıcaklığın gliserol dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi

Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu; Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 varlığında, sabit molar oranında (TBA/G=8/1) ve sabit karıştırma hızında (1300 rpm) kesikli reaktörde otojen basınçta gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörler varlığında sıcaklık etkisini incelemek amacıyla reaksiyonlar 90-120 °C sıcaklık aralığında yürütülmüştür. Relit EXC8D varlığında sıcaklık parametresinin gliserol dönüşümüne etkisi Şekil 5.34'te gösterilmiştir.

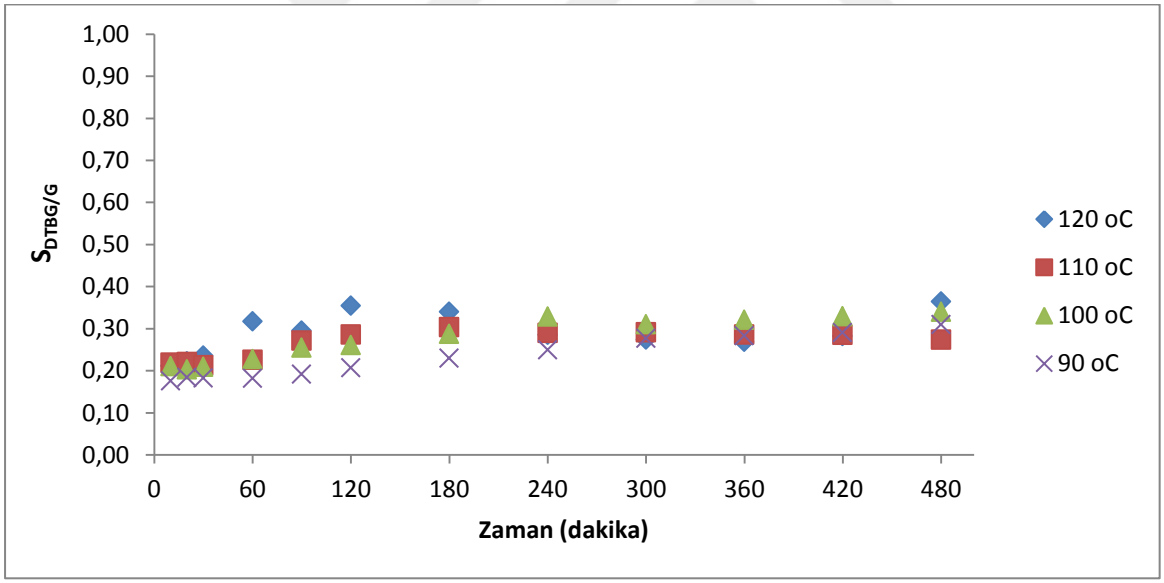


Şekil 5.34. Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)

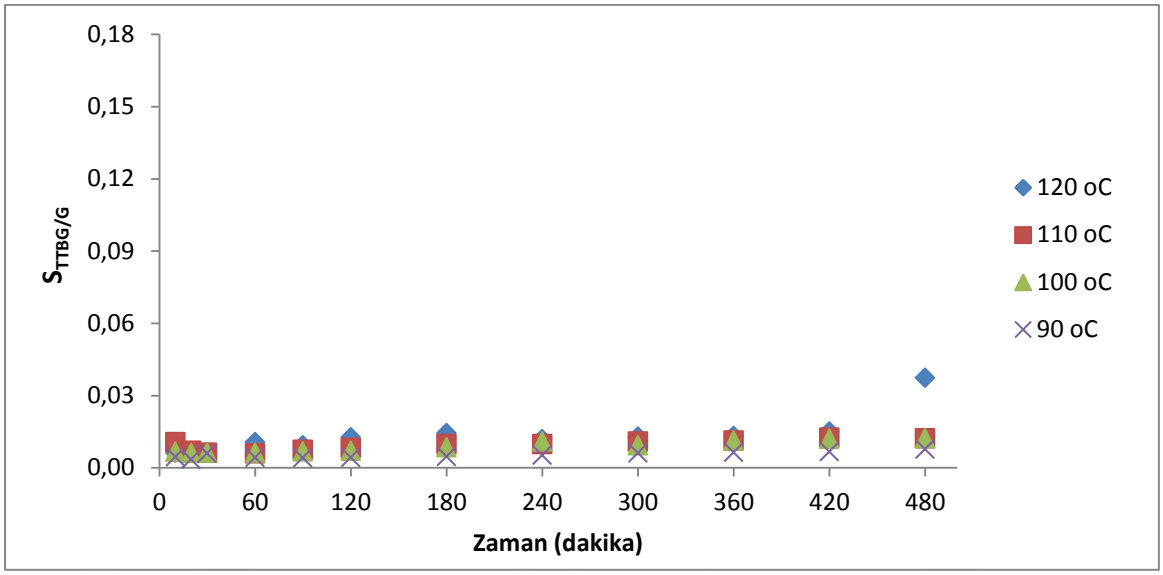
Literatürde yapılan bir çalışmada, farklı iyon değiştirici reçine katalizörler varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu çalışılmıştır. Bu çalışmada Relit katalizörü varlığında gliserol dönüşümünün 130 °C'ye kadar, sıcaklıkla daha çok artığı gözlenmiştir [47]. Bu çalışmada da reaksiyon sıcaklığı 110 ve 120 °C'ye arttırıldığında (%100) gliserol dönüşümün gerçekleştiği gözlenmiştir. Şekil 5.34 incelendiğinde, gliserol dönüşümü sıcaklık ile artma eğilimi göstermiştir. 90 °C'de gliserol dönüşümü %81 iken sıcaklık 120 °C'ye arttırıldığında gliserolün tam dönüşümü (%100) sağlanmıştır. Relit EXC8D katalizörünün yüzey alanı diğer katalizörlere göre daha yüksektir. Bu üstün özelliği reaksiyon sonuçlarını desteklemektedir. Relit EXC8D katalizörü polimerik yapıya sahiptir ve sıcaklıkla polar ortamda şişme özelliği göstermiştir. Ayrıca gliserolün viskozitesi sıcaklıkla azalır. Katalizörün şişme özelliği göstermesi ve gliserolün viskozitesinin azalması ile reaktanların katalizörün aktif bölgelerine ulaşması kolaylaşmış ve gliserol dönüşümü artmıştır. Relit EXC8D katalizörü varlığında sıcaklık parametresinin mono-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.35'te, di-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.36'da ve tri-eter seçiciliğine etkisi Şekil 5.37'de verilmiştir.



Şekil 5.35. Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)



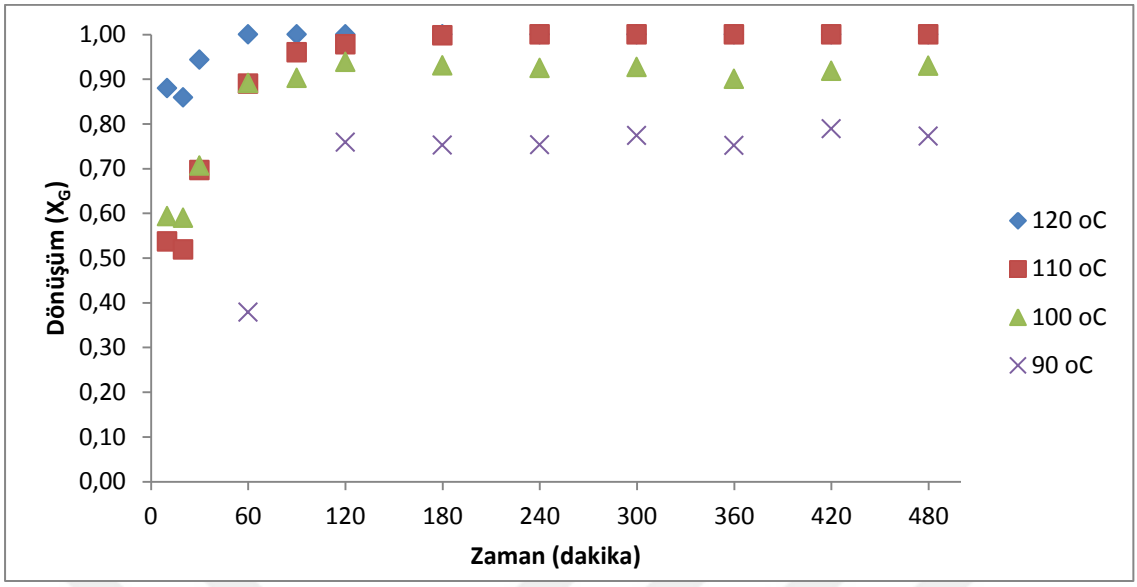
Şekil 5.36. Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)



Şekil 5.37. Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)

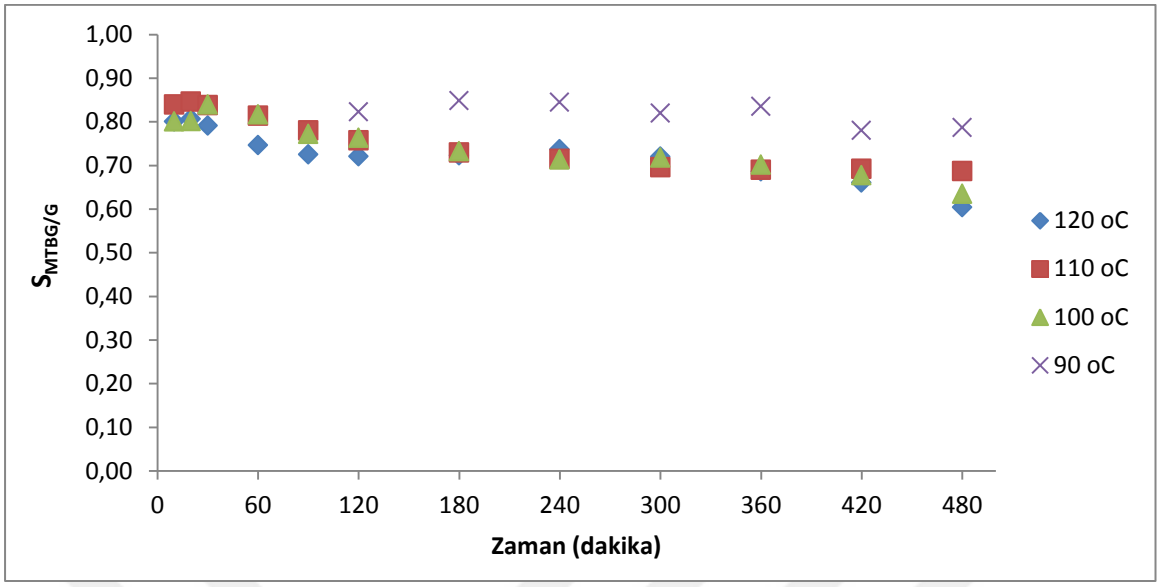
Şekil 5.35'te Şekil 5.36'da ve Şekil 5.37'de görüldüğü gibi, sıcaklığın artması ile mono-eter seçiciliği azalma ve di-eter seçiciliği artma eğilimi göstermiştir. Tri-eter seçiciliği tüm sıcaklıklarda eser miktarda oluşmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 90 °C iken mono-eter seçiciliği 0,68'dir. Sıcaklık 120 °C'ye arttırıldığında mono-eter seçiciliği 0,60 olmuştur. Di-eter seçiciliği 90 °C'de 0,31 iken, sıcaklık 120 °C'ye arttırıldığında 0,36 olduğu gözlenmiştir.

Lewatit K 2629 katalizörü varlığında da gliserolün TBA ile eterifikasyon reaksiyonunda, reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne ve ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Lewatit K 2629 varlığında reaksiyonlar sabit molar oranında (TBA/G=8/1), sabit karıştırma hızında (1300 rpm), ve 90-120 °C sıcaklık aralığında yürütülmüştür. Şekil 5.38'de Lewatit K 2629 varlığında sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi verilmiştir.

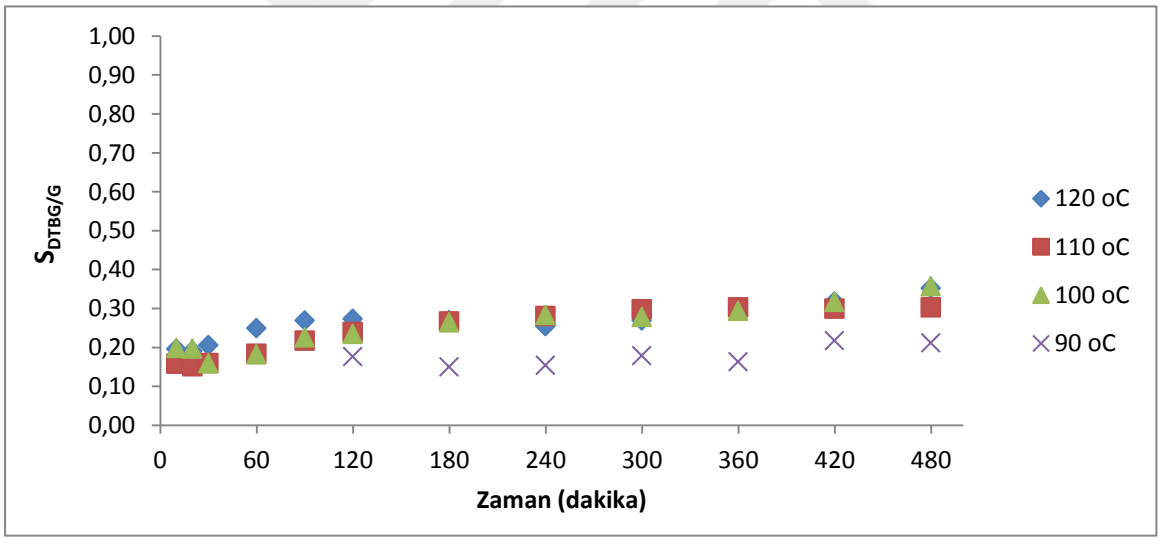


Şekil 5.38. Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın gliserol dönüşümüne etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)

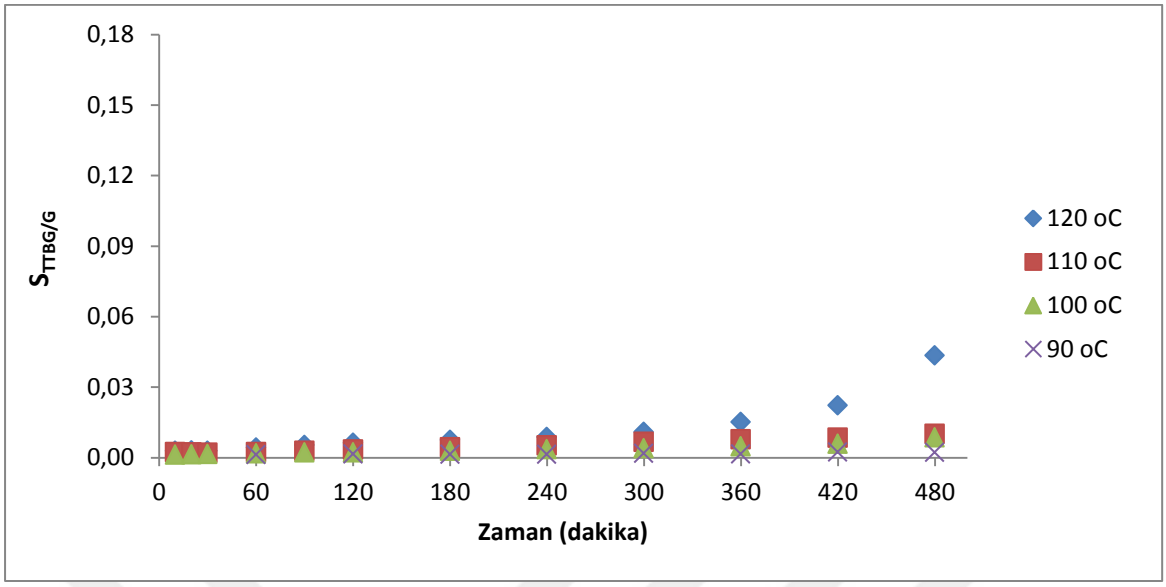
Şekil 5.38'de görüldüğü gibi Lewatit K 2629 varlığında sıcaklıkla gliserol dönüşümü artmıştır. 90 °C'de gliserol dönüşümü %77 iken 110 °C ve 120 °C'de gliserolün tam dönüşümü (%100) sağlanmıştır. 120 °C'de reaksiyonun 60. dakikasında gliserolün tam dönüşümü gerçekleştiği gözlenmiştir. Reaksiyonda sıcaklık artığında reaksiyon hızı artar ve dönüşüm daha hızlı gerçekleşir. Ayrıca Lewatit K 2629 katalizörü polimerik bir yapıya sahip olduğu için sıcaklıkla katalizör şişme özelliği göstermiştir. Katalizör şişme özelliği göstermesi sonucu reaktanlar katalizörün aktif sitelerine ulaşması kolaylaşmıştır. Katalizörün yüzey alanı (40 m^2/g) ve ortalama gözenek çapı (65 nm) diğer katalizörlere göre oldukça yüksektir ve bu üstün özellikleri reaksiyon sonuçlarını desteklemektedir. Literatürde Lewatit katalizörü varlığında gliserolün TBA ile eterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Lewatit katalizörü varlığında 90 °C'de gliserol dönüşümü %71'e ulaştığı gözlenmiştir [35]. Bu çalışmada, Lewatit katalizörü varlığında reaksiyon sıcaklığını artırmak gliserol dönüşümünü arttırdığı görülmüştür. Sabit molar oranında (TBA/G=8/1) Lewatit K 2629 varlığında sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi 5.39'da, di-eter seçiciliğine etkisi 3.40'da ve tri-eter seçiciliğine etkisi 3.41'de verilmiştir.



Şekil 5.39. Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın mono-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)



Şekil 5.40. Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın di-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)



Şekil 5.41. Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda sıcaklığın tri-eter seçiciliğine etkisi (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, Wk=0,3 g)

Şekil 5.39, Şekil 5.40 ve Şekil 5.41 incelendiğinde, reaksiyon sıcaklığı artığında mono-eter seçiciliği azalma, di-eter seçiciliği artma eğilimi göstermiştir. Di-eter seçiciliği 90 °C'de 0,21 iken 120 °C'de 0,35 olduğu gözlenmiştir. Tri-eter seçiciliği sıcaklıkla artma eğilimi gösterse de tüm sıcaklıklarda eser miktarda oluşmuştur.

5.1.6. Farklı iyon değiştirici reçinelerin aktivitelerinin gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyonunda karşılaştırılması (T_R=120 °C)

Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda katalizör türünün etkisini incelemek amacıyla sabit sıcaklıkta (120 °C), sabit molar oranında (TBA/G=8/1) ve sabit karıştırma hızında (1300 rpm) Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030, Dowex Monosphere M 31, Relite EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörleri varlığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörler varlığında gliserol dönüşümleri ve ürün seçicilikleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Farklı katalizörler varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu, gliserol dönüşüm değerleri ve ürün seçicilikleri (T_R=120 °C, TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

Katalizör	X_G (%)	$S_{MTBG/G}$	$S_{DTBG/G}$	$S_{TTBG/G}$
Purolit CT 175	94	0,57	0,35	0,08
Amberlit IR 120	91	0,65	0,34	0,01
Dowex Monosphere DR 2030	100	0,62	0,35	0,03
Dowex Monosphere M 31	78	0,67	0,31	0,02
Relit EXC8D	100	0,60	0,36	0,04
Lewatit K 2629	100	0,60	0,35	0,05

*Çizelgede ürün seçicilik değerlerinden, mono- ve di-eter seçicilik değerleri verilmiştir. Tri-eter seçiciliği reaksiyonlarda eser miktarda oluştuğu için çizelgede verilmemiştir.

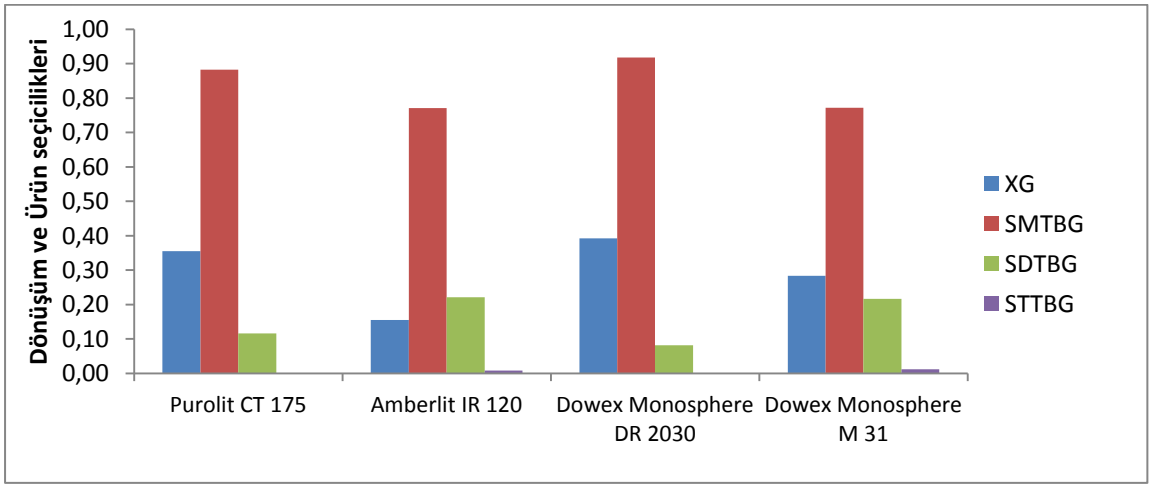
Çizelge 5.7'de verilen değerler, 8 saatlik (480 dakika) reaksiyon sonucunda elde edilen değerlerdir. Çizelgede görüldüğü gibi 120 °C'de ve TBA/G=8/1 molar oranında, Dowex Monosphere DR 2030, Relite EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörleri varlığında gliserol %100 dönüşmüştür. Purolit CT 175 katalizörünün aktivitesi bu katalizörlere yakın olduğu gözlenmiştir. Tüm katalizörlerin di-eter seçicilikleri birbirine yakın olduğu görülmüştür. Tri-eter seçiciliği ise tüm katalizörler varlığında eser miktarda oluşmuştur. Lewatit K 2629 ve Relit EXC8D katalizörlerinin yüzey alanları çalışılan diğer katalizörlere göre yüksektir. Relit EXC8D ve Dowex Monosphere DR 2030 katalizörlerinin toplam iyon değiştirme kapasiteleri diğer katalizöre göre yüksektir. Ayrıca Dowex Monosphere DR 2030 katalizörünün bronsted asitliği yüksektir. Katalizörün bronsted asitliğinin yüksek olması aktivitesini artırmıştır. Lewatit K 2629 katalizörünün iyon değiştirme kapasitesi, Relit EXC8D ve Dowex Monosphere DR 2030 katalizörlerinin iyon değiştirme kapasitelerine yakındır. Ayrıca Purolit ve Lewatit katalizörlerinin ortalama gözenek çapı birbirine yakındır ve çalışılan diğer katalizörlere göre yüksektir. Purolit CT 175, Dowex Monosphere DR 2030, Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörlerin bu özellikleri, aktivitelerinin ve di-eter seçiciliklerinin yüksek olmasını destekler niteliktedir. Dowex Monosphere M 31 katalizörünün çapraz bağlanma derecesi yüksektir. Bundan dolayı çalışılan diğer katalizörlere göre polar ortamda, sıcaklıkla daha az şişme özelliği gösterdiği ve aktivitesinin düşük olduğu görülmüştür.

5.2. Gliserolün Farklı Alkoller ile Eterifikasyon reaksiyonu

Çalışmada biyodizel yan ürünü gliserolün eterifikasyon reaksiyonu tersiyer bütil alkolün yanı sıra izopropil alkol ve n-propil alkol kullanılarak incelenmiştir. Reaksiyonlar kesikli reaktörde otojen basınçta, sabit sıcaklıkta (120 °C) sabit molar oranında (G/A:8/1) ve sabit karıştırma hızında (1300 rpm) Amberlit 15, Purolit CT 175 ve Amberlit IR 120 katalizörleri varlığında yürütülmüştür. İzopropil alkol ve n-propanolün kullanıldığı reaksiyonlarda katalizörlerin aktivite göstermediği ve reaksiyon sonucunda; kesikli reaktörün kapağı açıldığında katalizörlerin çözündüğü gözlenmiştir.

5.3. Sürekli Sistemde Gliserolün Tersiyer Bütil Alkol ile Eterifikasyon Reaksiyonu Sonuçları

Çalışmada kesikli sistem sonuçları ile sürekli sistem sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla en yüksek gliserol dönüşümün görüldüğü sıcaklıkta (120 °C) ve reaktan molar oranında (TBA/G=8/1) Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030 ve Dowex Monosphere M 31 varlığında sürekli sistemde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Sürekli sistemde dolgulu akış reaktör kullanılmıştır. Sürekli sistemde yapılan reaksiyonlarda grubumuzun daha önce yaptığı çalışma refarans alınarak alıkonma süresi 18 g s cm-3 olarak belirlenmiştir [8]. Şekil 5.42'de sürekli sistemde tüm katalizörlerin gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri verilmiştir.



Şekil 5.42. Sürekli sistemde farklı katalizörler varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu, gliserol dönüşümü ve ürün seçicilikleri (T_R=120 °C, TBA/G=8/1, alıkonma süresi=18 gcm^{-3}.s W_k=0,3 g)

Şekil 5.42'de verilen değerler sürekli sistem yatışkın hale geldikten sonra alınan 5 ardışık numunenin analiz sonuçlarının ortalamasıdır. Grafikte görüldüğü üzere sürekli sistemde gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda en yüksek gliserol dönüşümü (%39) Dowex Monosphere DR 2030 varlığında gözlenmiştir. En düşük gliserol dönüşümü (%15) Amberlit IR 120 varlığında gözlenmiştir. Amberlit IR 120 sürekli reaktörde düşük aktivite göstermiş olmasına rağmen di-eter seçiciliği yüksek (0,22) çıkmıştır. Di-eter seçiciliği Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında da çalışılan diğer katalizörlere göre yüksek (0,22) çıkmıştır.

Çalışmada sabit sıcaklıkta (120 °C) ve sabit molar oranında (TBA/G=8/1) sürekli sistem ile kesikli sistemin sonuçları Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030 ve Dowex Monosphere M 31 varlığında karşılaştırılmıştır. Kesikli sistemde yapılan deneyler kesikli otoklav reaktörde, sürekli sistemde yapılan deneyler sürekli dolgulu akış reaktöründe yapılmıştır. Çizelge 5.8'de sürekli sistem ile kesikli sistemin sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.8. Sürekli sistem ile kesikli sistemin sonuçları (sürekli sistemin koşulları,T_R=120 °C, TBA/G=8/1, alıkonma süresi=18 $gcm^{-3}.s$ W_k=0,3 g) (kesikli sistemin koşulları, T_R=120 °C, TBA/G=8/1, reaksiyon süresi= 8 sa W_k=0,3 g)

Katalizör	Gliserol Dönüşümü		S_{MTBG}		S_{DTBG}	
	Sürekli Sistem (%)	Kesikli Sistem (%)	Sürekli Sistem	Kesikli Sistem	Sürekli Sistem	Kesikli Sistem
Purolit CT 175	35	94	0,88	0,54	0,12	0,35
Amberlit IR 120	15	91	0,77	0,65	0,22	0,34
Dowex Monosphere DR 2030	39	100	0,92	0,62	0,08	0,35
Dowex Monosphere M 31	28	78	0,77	0,67	0,22	0,31

*Çizelgede ürün seçicilik değerlerinden, mono- ve di-eter seçicilik değerleri verilmiştir. Tri-eter seçiciliği reaksiyonlarda eser miktarda oluştuğu için çizelgede verilmemiştir.

Çizelge 5.8'de verilen sürekli sistem için elde edilen sonuçlar, sürekli sistem yatışkın hale geldikten sonra alınan 5 ardışık numunenin analiz sonuçlarının ortalamasıdır. Deneylerde sürekli sistem 10 dakikada yatışkın duruma gelmiştir. Kesikli sistem için verilen değerler ise 8 saat reaksiyon süresinin sonunda alınan numunelerin analiz sonuçlarıdır. Tüm katalizörler varlığında, sürekli sistemin 18 g s cm^{-3} gibi çok düşük alıkonma süresinde, umut vaadeden sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle sürekli sistemde, Amberlit IR 120 ve

Dowex Monosphere M 31 varlığında di-eter seçiciliği, kısa alıkonma süresinde oldukça yüksek çıkmış ve di-eterler istenen üründür. Çünkü di-eterler yakıtın yanma kalitesini yükseltir ve yakıtın soğuk akış özelliğini iyileştirir. Sürekli ve kesikli sistemin sonuçları karşılaştırıldığında çok kısa reaksiyon alıkonma süresinde elde edilen sonuçlara göre, sürekli sistemin daha avantajlı oldu ortaya çıkmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek Lisans Tez çalışmasının amacı biyodizel yan ürünü olan gliserolün eterifikasyon reaksiyonu ile gliserol eterlerine dönüştürülmesi ve yan ürün gliserolden yakıt/katkı maddesi olarak kullanılabilen ürünler elde etmektir. Böylece yan ürün gliserolü değerli ürünlere dönüştürerek biyodizelin ekonomik verimini artırmaktır. Bu doğrultuda gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu asidik iyon değiştirici reçine katalizörler varlığında yürütülmüştür. Bu reaksiyonlarda sıcaklık, molar oran, katalizör ve reaktör etkisi incelenmiştir.

Literatürde gliserolün eterifikasyon reaksiyonlarında reaktan olarak i-büten, tersiyer bütil alkol, 2-metil-2-büten, 2-metil-1-büten (C_5 olefinler) kullanılmıştır [29, 33]. Gliserol ile izobüten ve 2-metil-2-büten, 2-metil-1-büten (C_5 olefinler) birbiri içerisinde çözünmemektedir, bunun için reaktan olarak bu kimyasallar kullanıldığında reaktan karışımına ortak bir çözücü eklenmesi gerekmektedir. Oysa çalışmada tercih edilen tersiyer bütil alkolün bu tür dezavantajı yoktur ve gliserol ile tam karışım sağlamaktadır. Çalışmada ayrıca gliserolün eterifikasyon reaksiyonunda reaktan olarak izopropanol ve n-propanol kullanılmıştır. İzopropanol ve n-propanol kullanılanılarak yürütülen reaksiyonlar kesikli reaktörde yapılmıştır ve önce katalizör olarak Amberlit 15 kullanılmıştır. Bu reaksiyonlarda Amberlit 15 aktivite göstermemiştir. Reaksiyon sonunda reaktör boşaltıldığında Amberlit 15 katalizörün çözündüğü görülmüştür. Reaksiyonlar Purolit CT 175 ve Amberlit IR 120 katalizörleri kullanılarak da yapılmıştır ve bu katalizörlerin de aktivite göstermediği ve reaksiyon sonunda çözündüğü görülmüştür.

Çalışmada katalizör olarak eterifikasyon reaksiyonunda yüksek aktivite gösteren ve reaksiyon sonunda ürün karışımından ayrılması kolay olan ticari, asidik iyon değiştirici reçine katalizörler kullanılmıştır. Yürütülen reaksiyonlarda grubumuzun önceki çalışmaları refarans alınarak optimimum katalizör miktarı olarak 0,3 g seçilmiştir. Ayrıca çalışmada kütle transfer limitasyonlarını en aza indirmek için karıştırma hızı 1300 rpm seçilmiştir ve kesikli sistemde reaksiyonlar 8 saat süresince gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada sıcaklık etkisini incelemek amacıyla ve tüm katalizörlerin dayanım sıcaklıkları dikkatte alınarak 90-120 °C sıcaklık aralığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık

arttırıldığında çalışılan tüm katalizörler varlığında genel olarak gliserol dönüşümü artmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan asidik iyon değiştirici reçine katalizörler polimerik yapıya sahip olduğundan sıcaklıkla şişme özelliği göstermişlerdir. Ayrıca gliserolün viskozitesi artan sıcaklıkla azalmıştır. Katalizörlerin şişme özelliği göstermesi ve gliserolün viskozitesinin azalması ile reaktanların katalizörlerin gözeneklerine girmesi kolaylaşmıştır. Böylece gliserol dönüşümü artmıştır. Çalışmada reaksiyon sürelerin belirli zamanından sonra gliserol dönüşümlerinin belirli, stabil bir değerde kaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi gliserolün tersiyer bütil alkol eterifikasyon reaksiyonunda su oluşumu gözlenmesi ve oluşan suyun katalizörlerin aktif bölgelerine difüzyonlanarak katalizörün aktivite kaybetmesine neden olması şeklinde açıklanabilir. Ayrıca eterifikasyon reaksiyonunda oluşan ürünler büyük moleküllüdür ve bundan dolayı reaktan-katalizör/ürünler etkileşiminin sterik etkiden dolayı engellendiği şeklinde yorumlanabilir. Sıcaklık arttırıldığında reaksiyonda mono-eter seçiciliği azalma eğilimi, di-eter seçiciliği ve tri-eter seçiciliği artma eğilimi göstermiştir. Ancak genel olarak reaksiyonlarda tri-eter eser miktarda oluştuğu gözlenmiştir.

Çalışmada TBA/G molar oran etkisini incelemek amacıyla TBA/G=3/1, 5/1 ve 8/1 molar oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaktan karışımında TBA oranı arttığında gliserol dönüşümü artma eğilimi göstermiştir. Mono-eter seçiciliğinin azalma, di-eter seçiciliğinin artma eğilimi vardır. Çalışmada bu şartlarda tri-eter eser miktarlarda oluşmuştur. Gliserol viskoz bir sıvıdır. TBA oranı arttığında reaktan karışımın viskozitesi azalmış ve katalizörlerin aktif bölgelerine reaktanların ulaşması kolaylaşmıştır.

Çalışmada katalizör türünün etkisini incelemek amacıyla ticari, asidik iyon değiştirici reçine katalizör olan Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030, Dowex Monosphere M 31, Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 varlığında, sabit reaktan molar oranında (TBA/G=8/1) ve reaksiyon sıcaklığında (120 °C) reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlerden reaksiyonlarda en iyi aktivite gösteren Dowex Monosphere DR 2030, Relit EXC8D ve Lewatit K 2629 katalizörleridir. Bu katalizörler varlığında, gliserolün tam dönüşümü (%100) sağlanmıştır. Tüm katalizörlerin di-eter seçiciliği birbirine yakın olduğu (ortalama 0,34) gözlenmiştir.

Çalışmada biyodizel yan ürünü gliserolün eterifikasyon reaksiyonu tersiyer bütil alkolün yanı sıra izopropil alkol ve n-propil alkol kullanılarak incelenmiştir. Reaksiyonlar kesikli

reaktörde, Amberlit 15, Purolit CT 175 ve Amberlit IR 120 katalizörleri varlığında yürütülmüştür. İzopropil alkol ve n-propanolün kullanıldığı reaksiyonlarda katalizörlerin aktivite göstermediği ve reaksiyon sonucunda katalizörlerin çözündüğü gözlenmiştir

Çalışmada ayrıca reaktör türünün etkisi de araştırılmıştır. Kesikli sistemde optimum koşullarda (TBA/G=8/1 ve 120 °C) ve Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030 ve Dowex Monosphere M 31 varlığında yapılan reaksiyonlar sürekli sistemde de yapılmıştır. Sürekli sistemde grubumuzun önceki çalışmaları dikkatte alınarak alıkonma süresi 18 g s cm^{-3} olarak belirlenmiştir. Sürekli sistemde Dowex Monosphere DR 2030 çalışılan diğer katalizörlere göre yüksek aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Amberlit IR 120 ve Dowex monosphere M 31 katalizörlerin di-eter seçiçiliği daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Tüm katalizörler varlığında, sürekli sistemde düşük alıkonma süresine (18 g s cm^{-3}) rağmen elde edilen gliserol dönüşüm ve di-eter seçicilik değerleri umut vericidir.

Çalışmada Purolit CT 175, Amberlit IR 120, Dowex Monosphere DR 2030 ve Dowex Monosphere M 31 katalizörlerin asit yükünü belirlemek amacıyla Hammet Asidite tayini yapılmıştır ve katalizörlerin Hammet Asiditeleri $-5,6<H_o<-3,0$ aralığında bulunmuştur.

Çalışmada biyodizel yan ürünü gliserol yüksek saflıkta kullanılmıştır. Gliserolün biyodizel prosesinden ayrımı gerçekleştikten sonra işlenmeden eterifikasyon reaksiyonlarında kullanılması önerilebilir.

Çalışmada kullanılan katalizörler gliserol dönüşümü yönünden avantajlıdır. Reaksiyonlarda tri-eter oluşumu eser miktarda olduğu gözlenmiştir. Gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunda tri-eter seçiciliği sıcakla artma eğilimi gösterdiği görülmüştür. Yüksek sıcaklığa dayanabilen katalizörler kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Jong, L., H., Seung, D., Filimonov, I.,N. and Kim, H. (2011). Etherification of glycerol by isobutylene: Effects of the density of acidic sites in ion-exchange resin on the distribution of products. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28 (3), 756-762.

2. Frusteri, F., Arena, F., Bonura, G., Cannilla, C., Spadaro, L. and Blasi, O. (2009). Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A: General,* 367, 77–83.

3. Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2011). Effects of sorption enhancement and isobutene formation on etherification of glycerol with tert-butyl alcohol in a flow reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 322, 766-773.

4. Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2010). Conversion of biodiesel by-product glycerol to fuel ethers over different solid acid catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, A18.

5. Klepacova, K., Mravec, D., Kaszonyi, A. and Bajus, M. (2007). Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A:General*, 328, 1–13.

6. Klepacova, K., Mravec, D., and Bajus, M. (2005). Tert-butylation of glycerol catalysed by ion exchange resins. *Applied Catalysis A: General*,294, 141-147.

7. Karinen, R. S. and Krause, A. O. I. (2006). New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General*, 306, 128–133.

8. Özbay, N. (2008). *Biyodizel Yan Ürünü Gliserinin Eterifikasyonu ile Yüksek Kalitede Yeni Yakıt Formülasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

9. Viswanadham, N. and Saxena, S. K. (2013). Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. *Fuel*, 103, 980–986.

10. Ciniviz, M., Salman, M. S. ve Çarpman, K. (2001). Dizel motorlarında dizel yakıtı + LPG kullanımının performans ve emisyona etkisi. *Selçuk-Teknik Online Dergisi*. ISSN 1302-6178, 2 (1).

11. Noureddini, H., Dailey, W. R. and Hunt, B. A. (1998). Production of ethers of glycerol from crude glycerol. *Chemical Engineering Papers: Biomaterials*, 18, 1-14.

12. Aksoy, L. (2010). Alternatif enerji kaynağı olarak biyodizel ve üretim prosesleri. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED)*, 2 (3), 45-52.

13. Leung, D., Y., C., Wu, X. and Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87, 1083–1095.

14. Srivastava, A. and Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 111-133.

15. Formo, W. M., Jungermann, E., Norris, F. A., Sonntag, N. O. V. (1979). *Bailey's industrial oil and fat products* (Fourth edition). New York: John Wiley & Sons, 99-159.

16. Goering, C. E., Schrock, M. D., Kaufman, K. R., Hanna, M. A., Haris, F. D. and Marley, S. J. (1987). Evaluation of vegetable oil fuels in engines. *ASAE,* 87, 1586.

17. Shailendra, S., Agarwal, A. K. and Sanjeev, G. (2008). Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Conversion and Management*, 49 (5), 1248-1257.

18. Alptekin, E. ve Çanakçı, M. (2006). Biyodizel ve Türkiye'deki durumu. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 47 (561), 57-64.

19. Prakash, N., Arul, J. A., Devanesan, M. G. and Viruthagiri, T. (2006). Optimization of Karanja oil transesterification. *Indian Journal of Chemical Tecnology*, 13, 505-509.

20. Karmakar, A., Karmakar, S. and Mukherjee, S. (2010). Properties of various plants and feed stocks for biodiesel production. *Biosource Technology*, 101, 7201-7210.

21. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü. (2010, Nisan). Bitkisel atık yağların yönetimi.

22. Koçar, G. ve Demir, B. (2006). Yeni bir yerli yenilenebilir enerji, biyodizel. *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*, 39 (467), 36-41.

23. Artukoğlu, B. D. (2006). *Hayvansal Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

24. Öğüt, H. ve Oğuz, H. (2006). *Üçüncü milenyum yakıtı biyodizel* (İkinci baskı). Ankara: Nobel Yayın Dağıtım, 1-25.

25. Sabancı, A., Atal, M. ve Yaşar, A. (2006). Türkiye'de biyodizel kullanım ve olanakları. *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 1 (2), 33-38.

26. Mutlu, L., Yavuz, H. ve Bayrakçeken, H. (2006, Kasım). Biyodizel yakıtların performanslarının karşılatılması. *Uluslararası Dokuzuncu Yanma Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Kırıkkale.

27. Özbek, S. ve Şehu, A. (2010). Biyodizel yan ürünü gliserolün kanatlı ve ruminant rasyonlarında enerji kaynağı olarak kullanımı. *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi* 80 (4), 9-14.

28. Uysal, B. Z. (2007, 12-13 Aralık). Biyodizel prosesi yan ürünü gliserin. *Biyoyakıtlar ve Biyoyakıt Teknolojileri Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Ankara.

29. Rahmat, N., Abdullah, A. Z. and Mohamed, A. R. (2010). Recent progress on innovative and potantial technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 987-1000.

30. Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M. and Pina, C. D. (2007). From gliycerol to value-added products. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 4434-4440.

31. Yang, G., Tian, J. and Li, J. (2007). Fermentation 1,3 propandiol by a lactate deficient mutant of Klebsiella oxytoca under microaerobic conditions. *Applied Microbiol Biotechnology*,73, 1017-24.

32. Noureddini, H., Daily, W. R. and Hunt, B. A. (1998). Production of ethers of glycerol from crude glycerol the by-product of biodiesel production. *Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications*, 13, 121-9.

33. İkizer, B., Oktar, N. and Doğu, T. (2015). Etherification of glycerol with C_4 and C_5 reactive olefins. *Fuel Processing Technology*, 138,570-577.

34. Ekinci, E. (2013). *Gliserin Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

35. Özbay, N. (2013). *Gliserin Tersiyer Eterlerinin Sentezi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi,* Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

36. Izquierdo, J. F., Montiel, M., Pales, I., Quton, P. R., Galan, M., Jutglar, L., Villarrubia, M., Izquierdo, M., Hermo, M. P. and Ariza X. (2012). Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 6717-6724.

37. Kiatkittipong, W., Intaracharoen, P., Laosiripojana, L., Chaisuk, C., Praserthdam, P. and Assabumrungrat, S. (2011). Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. *Computers and Chemical Engineering* 35, 2034– 2043.

38. Lee, H. J., Seung, D., Filimonov, I. N. and Kim, H. (2011). Etherification of glycerol by isobutylene: Effects of the density of acidic sites in ion-exchange resin on the distribution of products. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28 (3), 756-762.

39. Lee, H. J, Seung, D., Jung, K. S., Kim, H. and Filimonov, I. N. (2010). Etherification of glycerol by isobutylene: tuning the product composition. *Applied Catalysis A: General*, 390, 235-44.

40. Zhao, W., Yang, B., Yi, C., Lei, Z. and Xu, J. (2010). Etherification of glycerol with ısobutylene to produce oxygenate additive using sulfonated peanut shell catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 12399–12404.

41. Xiao, L., Mao, J., Zhou, J., Guo, X. and Zhang, S. (2011). Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene. *Applied Catalysis A: General*, 393, 88-95.

42. Melero, J. A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, M., Moreno, J. M. and Roldan, R. (2008). Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Applied Catalysis A: General*, 346, 44-51.

43. Di Serio, M., Casale, L., Tesser, R. and Santacesaria, E. (2010). New process fort he production of glycerol tert-butyl ethers. *Energy and Fuels*, 24, 4668-4672.

44. Voicu, V., Bombos, D., Bolocan, I., Jang, C. R. and Ciuparu, D. (2012). The influence of the character of emulsifiers on the performance of $H_4SiW_{12}O_{40}.30H_2O$ hetero-polyacid catalyst in glycerol etherification with isobutene. *Revista de Chimie (Bucharest)*, 63, 200-4.

45. Jamroz, M. E., Jarosz, M, Witowska-Jarosz, J., Bednarek, E., Tecza, W. and Jamroz, M. H. (2007). Mono-, di- and tri-tert-butyl ethers of glycerol: A molecular spectroscopic study. *Spectrochimica Acta-Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67, 980-988.

46. Chang, J. S. and Chen, D. H. (2011). Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 760-767.

47. Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2013). Activity comparison of different solid acid catalysts in etherification of glycerol with tert-butyl alcohol in flow and batch reactor. *Topics in Catalysis*, 56 (18), 1790-1803.

48. İnternet: Purolite Web Sitesi. Purolite. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.purolite.com&date=2016-06-19, Son Erişim Tarihi: 19.06.2016.

49. Alguacil, F. J., Alonso, M. and Lozano, L. J. (2004). Chromium(III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite-IR 120 resin: batch and continuous ion exchange modeling. *Chemosphere*, 57, 789–793.

50. Hsueh, C., Chen, C. J., Ku, J. R., Tsai, S. F., Hsu, Y. Y., Tsau, F. and Jeng, M. S. (2008). Simples and fast fabrication of polymer template-Ru composite as a catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution. *Power Sources*, 177, 485-492.

51. Degirmenci, L., Oktar, N. and Dogu, G. (2009). Product disrtibutions in ethyl tert butyl ether synthesis over different solid acid catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 2566-2576.

52. İnternet: Resindion Web Sitesi. Resindion S.R.L. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.resindion.com&date=2016-06-19, Son Erişim Tarihi: 19.06.2016.

53. İnternet: Dow Web Sitesi. Dow. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.dow.com&date=2016-06-19, Son Erişim Tarihi: 19.06.2016.

54. Yurdakoç, M., Akçay, M, Tonbul, Y. ve Yurdakoç, K. (1999). Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using Hammett indicators and FT-IR study of pyridine adsorption. *Turkish Journal of Chemistry*, 23, 319-327.

EKLER

EK-1. Kalibrasyon faktörlerin hesaplanması

Yapılan çalışmada reaktanlara ve ürünlere (gliserol, tert-bütil alkol, $MTBG_1$, $MTBG_2$, $DTBG_1$, $DTBG_2$, TTBG ve IB) ait kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Maddelerin kalibrasyon faktörleri literatürden alınan kalibrasyon faktörlerine göre normalize edilerek [8] hesaplanmıştır. Literatürden alınan kalibrasyon faktörleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bileşenlere ait kalibrasyon faktörleri [8]

Bileşenler	Kalibrasyon faktör değerleri
α_{IB}	1
α_{G}	3,2
α_{MTBG}	1,54
α_{DTBG}	1,29
α_{TTBG}	1,05

Kalibrasyon faktörlerini hesaplamak için reaksiyonlardan önce farklı molar oranlarında hazırlanan gliserol+tert-bütil alkol karışımları gaz kromotografi cihazına enjekte edilmiştir. Gaz kromotografisinden okunan alan değerleri ve yapılan hesaplamalar aşağıda gösterilmiştir. Gliserolün ve ürünlerin farklı molar oranlarındaki kalibrasyon faktörleri, tert-bütil alkole ait kalibrasyon faktörünün birim alınarak ve diğerlerinin buna göre oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Çizelge 1.2'de TBA/G=3/1 molar oranı için gaz kromotografisinden okunan alan değerleri verilmiştir.

EK-1. (Devam) Kalibrasyon faktörlerin hesaplanması

Çizelge 1.2. TBA/G=3/1 molar oranı için gaz kromotografisinden okunan alan değerleri

G_{alan}	TBA_{alan}
22064	237010
22909	196237
18487	130539
15235	123508
29156	221679
23936	192903
24629	219659
A_A(ort)=22345	A_B(ort)= 188791

TBA/G=3/1 molar oranı için örnek kalibrasyon faktörü hesapları aşağıda verilmiştir

A_A=Gliserole ait alan

A_B=Tersiyer bütil alkole ait alan

x_A=Gliserole ait mol kesri

x_B= Tersiyer bütil alkole ait mol kesri

α_A=Gliserole ait kalibrasyon faktörü

α_B=Tersiyer bütil alkole ait kalibrasyon faktörü

$X_A + X_B = 1$

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = 0{,}333$$

$X_A = 0{,}333 - 0{,}333X_A$

EK-1. (Devam) Kalibrasyon faktörlerin hesaplanması

X_A=0,248

X_B=0,572

Gliserol için kalibrasyon faktörü hesabı;

$$\frac{A_A \alpha_A}{A_B \alpha_B} = \frac{X_A}{X_B} = \frac{0,248}{0,752} = 0,33$$

α_B=1

$$\alpha_A = 0,33 \frac{A_B}{A_A} = 0,33 \frac{188791,44}{22345,56} = 2,79$$

MTBG için kalibrasyon faktörü hesabı;

$$\alpha_{MTBG} = 1,54 \frac{2,79}{3,2} = 1,34$$

DTBG için kalibrasyon faktörü hesabı;

$$\alpha_{DTBG} = 1,29 \frac{2,79}{3,2} = 1,12$$

TTBG için kalibrasyon faktörü hesabı;

$$\alpha_{TTBG} = 1,05 \frac{2,79}{3,2} = 0,92$$

IB için kalibrasyon faktörü hesabı;

$$\alpha_{IB} = 1 \frac{2,79}{3,2} = 0,87$$

Diğer molar oranları için hesaplanan kalibrasyon faktör değerleri Çizelge 1.3'te verilmiştir.

EK-1. (Devam) Kalibrasyon faktörlerin hesaplanması

Çizelge 1.3. Farklı reaktan molar oranları için hesaplanan kalibrasyon faktör değerleri

Kesikli sistem						
(TBA/G)	α_G	α_{TBA}	α_{MTBG}	α_{DTBG}	α_{TTBG}	α_{IB}
3/1	2,79	1	1,34	1,12	0,92	0,87
5/1	2,59	1	1,25	1,04	0,85	0,81
8/1	2,86	1	1,38	1,15	0,94	0,89
Sürekli sistem						
8/1 (Alıkonma süresi=18 $gcm^{-3}.s$)	2,83	1	1,36	1,14	0,93	0,88

EK 2. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.1. Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (T_R=100 °C, TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
Set 1								
10	9528	198023	14	892	423	7438	634	7860
20	10445	156925	15	1133	503	7702	567	5463
30	6537	98420	18	1322	581	9684	647	4316
60	3208	152611	61	4615	1798	23919	1081	5964
90	5175	171761	113	7103	2499	26167	920	6436
120	2766	175677	152	8668	2843	26536	905	5565
180	12807	179772	204	10281	2942	27881	986	7379
240	2633	248536	362	15969	4164	37676	1324	8101
300	2533	165815	315	12586	2950	28213	998	9251
360	8019	179120	412	14677	3227	30335	1086	8073
420	5178	113188	294	9257	1917	17355	606	4030
480	5422	113276	367	10721	2147	20686	734	5658
Set 2								
10	1461	13644	0	45	28	353	14	369
20	19073	183040	20	1305	549	8797	550	5558
30	11604	174782	57	3714	1407	20052	837	8561
60	8815	162980	91	5846	2001	25551	952	5615
90	12689	207082	141	8427	2708	30199	1103	7483
120	9232	141683	114	6543	2008	21518	735	4675
180	9842	127177	147	7263	1965	20002	682	5567
240	9923	139642	205	9253	2297	23837	837	6224
300	9488	156722	287	11343	2577	26058	908	6760
360	8440	124392	256	9178	1973	20643	703	5613
420	11113	184446	426	13577	2739	28598	993	7488
480	12255	200389	510	14582	2817	29606	1027	7660

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.2. Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
10	19070	307609	26	1582	828	13280	1316	9932
20	12457	274126	26	2118	1081	16306	1354	7418
30	12300	13805	23	1464	738	10062	703,3	3697
60	12816	123697	26	3183	1441	17666	766	3251
90	20702	225374	26	8089	3346	35749	1389	6787
120	12187	135028	100	6008	2244	20561	684	3551
180	12443	244982	243	13409	4360	39489	1424	7426
240	4513	114207	165	8367	2483	22918	794	4805
300	12866	134645	210	9503	2491	22236	755	4438
360	743	171496	372	14940	3601	31477	1082	6689
420	15366	171103	350	12604	2785	24023	1245	5302
480	12283	150538	362	12216	2589	23743	817	5181
100 °C								
10	9528	198023	14	892	423	7438	634	7860
20	10445	156925	15	1133	503	7702	567	5463
30	6537	98420	18	1322	581	9684	647	4316
60	3208	152611	61	4615	1798	23919	1081	5964
90	5175	171761	113	7103	2499	26167	920	6436
120	2766	175677	152	8668	2843	26536	905	5565
180	12807	179772	204	10281	2942	27881	986	7379
240	2633	248536	362	15969	4164	37676	1324	8101
300	2533	165815	315	12586	2950	28213	998	9251
360	8019	179120	412	14677	3227	30335	1086	8073
420	5178	113188	294	9257	1917	17355	606	4030
480	5422	113276	367	10721	2147	20686	734	5658

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.2. (Devam) Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	13551	223554	48	2009	910	13924	1113	6222
20	10860	161639	36	1597	729	11769	920	5622
30	5694	55280	14	800	347	5053	306	724
60	10322	97973	66	3811	1319	15503	662	1130
90	8660	78860	81	4011	1150	13267	517	1034
120	7647	81177	122	5144	1255	14313	531	1666
180	3662	31879	57	1938	403	4609	0	405
240	11677	216595	562	14562	2829	33691	1218	2053
300	10692	163131	450	11192	2145	27595	993	2901
360	10713	112912	326	7422	1328	18506	682	1831
420	15663	178875	571	11528	1995	27788	987	3397
480	12572	121477	408	7280	1227	17632	629	1412
120 °C								
10	12247	238643	49	2848	1276	19755	1426	7467
20	11699	228783	47	2666	1191	17872	1268	5592
30	6891	90113	38	2282	927	13211	730	1817
60	8288	234076	258	11724	3249	34377	1280	1908
90	13298	149710	334	11073	2420	27838	1015	1052
120	15915	167165	563	13588	2549	33363	1248	1089
180	4346	172225	764	15521	2842	41885	1577	2296
240	20017	175811	837	13460	2364	34635	1262	1646
300	13380	116938	752	10868	1843	25268	914	997
360	23781	179512	1749	18401	3009	39492	1218	1145
420	19348	132941	1917	13382	2177	21900	776	1312
480	51489	236457	5444	17784	3085	27046	926	1928

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.3. Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=5/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
10	10519	170497	30	1655	793	14121	1193	10999
20	12730	184147	46	2838	1354	23164	1705	11057
30	2861	180257	48	2991	1419	24271	1720	11864
60	13238	193313	82	5746	2638	38694	2016	10725
90	12602	191033	105	7573	3379	47622	2139	11936
120	7380	103629	70	5018	2152	27939	1149	6209
180	13428	174508	147	9815	3767	40292	1442	8472
240	12198	149398	151	9327	3200	32513	1117	7662
300	8501	149077	203	11939	3884	39018	1387	8776
360	8931	187016	322	17577	5273	50894	1772	12178
420	8568	203248	370	18357	5063	49072	1729	11570
480	12824	217927	386	18006	4650	45341	1582	11421
100 °C								
10	8349	212519	31	1794	814	14226	968	16135
20	12372	187551	33	1976	884	15739	1207	13736
30	19924	211795	49	2945	1270	20736	1408	8078
60	8775	172918	117	7623	2923	38435	1571	10586
90	8798	119063	126	8224	2983	37805	1513	11213
120	2204	193679	243	14241	4622	50110	1798	12941
180	15204	194078	308	15482	4343	44668	1600	12285
240	13400	184139	416	18753	4828	49947	1790	13511
300	7742	133617	492	19745	4826	54492	2005	16523
360	12070	181576	593	20172	4302	43092	1534	11794
420	10015	138814	573	18491	3819	40639	1444	12264
480	10812	145649	616	17598	3407	36399	1286	10925

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.3. (Devam) Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=5/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	4010	54486	22	862	343	6020	471	4108
20	6002	203676	61	2254	1031	18743	1605	13040
30	7814	120414	33	1748	785	13679	1049	5769
60	479	251191	109	5606	2264	33852	2200	8577
90	4911	50723	50	2578	838	10969	482	984
120	11378	118764	187	9436	2855	36113	1507	3189
180	9464	131807	313	10977	2481	31483	1190	3260
240	7462	115506	314	10549	2300	28669	1059	3370
300	7846	66386	220	6194	1249	15471	560	1926
360	9908	182787	721	5629	3062	17329	937	2114
420	6834	60053	288	5809	1047	13326	470	1233
480	10919	239282	1034	18743	3276	42858	1531	3762
120 °C								
10	3094	110402	50	1394	421	7153	503	5788
20	12973	261515	38	1644	686	12638	1010	12667
30	588	153475	26	1115	473	8828	671	7395
60	8820	295941	99	4938	1718	26977	1434	5195
90	14967	202490	119	5260	1523	21412	962	3950
120	4468	233991	256	8930	2061	27585	1102	3797
180	7949	133211	284	7274	1459	20478	724	1701
240	7067	136481	414	8624	1661	23468	882	702
300	7695	82845	279	5151	957	12900	478	268
360	576	167541	834	14203	2677	34692	1562	2080
420	11984	203500	866	13945	2589	34346	1256	816
480	25316	215155	1211	18048	3248	42986	1593	3204

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.4. Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=3/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
10	10118	183661	40	2174	993	17590	1424	15999
20	7300	161034	47	2937	1329	23917	1744	19326
30	9010	142874	54	3456	1535	24903	1625	13964
60	13011	125924	75	5298	2288	37003	1827	12912
90	7417	120789	83	5593	2338	35926	1660	12298
120	4883	134489	123	8728	3477	49148	1914	13509
180	7940	107650	136	8809	3140	38513	1352	10925
240	9748	126486	196	12379	4065	48205	1655	13647
300	5875	153940	274	15772	4699	53843	1847	16468
360	10753	164062	345	18604	5198	58488	2007	18298
420	9341	133321	344	17220	4440	48944	1649	15034
480	2270	124366	353	16386	3932	44072	1503	14294
100 °C								
10	8317	171223	49	2530	1080	19547	1482	19331
20	11748	196485	59	3197	1353	25337	1964	24265
30	8967	73579	21	1242	535	9646	683	4134
60	8194	76738	79	5060	1884	29595	1220	10208
90	10404	126018	189	11477	3861	52767	1962	16225
120	10091	104025	199	10635	3244	37680	1307	9826
180	3804	121819	316	15397	4151	49502	1750	15022
240	10389	105238	358	15070	3604	42972	150	15308
300	8917	105730	424	15673	3462	41103	1456	14533
360	8160	83891	423	14251	2984	36061	1260	12950
420	9667	102342	6111	19120	3867	48546	1732	17539
480	8782	93118	605	17233	3335	42765	1531	16728

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.4. (Devam) Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=3/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	3486	62567	85	1537	459	7575	562	6422
20	3507	48014	62	884	332	6062	465	4502
30	12773	18949	117	3288	1270	22783	1657	12660
60	7737	80359	70	2977	1030	17075	932	4204
90	8877	143458	199	9557	2970	44174	1929	5020
120	12370	140440	329	13296	3420	47391	1834	3094
180	10081	82230	273	9537	2171	29946	1066	1303
240	10981	91815	453	12773	2566	36201	1290	1246
300	4884	34535	171	4094	765	10630	371	163
360	7813	149126	901	18056	3196	47839	1687	1341
420	15565	110339	759	12593	2138	34161	1178	936
480	12292	94702	635	10541	1793	28867	985	794
120 °C								
10	4777	67806	19	622	218	4351	308	6285
20	8149	137623	40	1352	510	9958	692	11564
30	6149	73181	38	1586	555	10325	558	3284
60	13355	168443	183	7607	2215	34430	1452	4583
90	3360	30753	75	2478	560	7812	294	293
120	8166	115949	402	11062	2291	32039	1201	1244
180	15879	112810	635	12837	2424	33331	1213	619
240	6661	78935	432	7520	1363	20299	746	852
300	4791	33691	267	4385	782	10685	382	338
360	5490	37183	240	3466	619	7495	265	246
420	15707	92799	821	11133	2007	22531	787	571
480	7665	178112	1911	23303	4085	43691	1592	1433

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.5. Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
10	3189	230648	16	299	59	1467	21	13498
20	3575	271706	25	681	137	3286	297	14211
30	2725	265410	38	1059	219	5206	483	11693
60	2130	261206	80	2358	528	13681	1163	11346
90	7645	258853	96	3010	699	17516	1396	8911
120	10836	253066	109	3670	893	22782	1676	7954
180	3109	259876	141	5240	1362	31690	1962	7815
240	11434	228948	144	5728	1570	33129	1661	6131
300	17409	262576	171	6818	1894	34481	1472	5575
360	15817	200521	145	5997	1694	28085	1063	4509
420	10711	160221	130	5521	1571	23806	825	3999
480	12523	212194	178	7501	2130	28603	952	4482
100 °C								
10	6671	337366	24	757	162	3597	304	11086
20	6778	246638	35	1123	247	6814	610	10928
30	6549	229414	46	1578	361	10664	899	8064
60	1863	285544	100	4002	1020	28175	1891	9038
90	15794	219287	88	3933	1066	27863	1544	7578
120	6123	190232	95	4414	1256	29472	1403	6279
180	1920	175791	111	5692	1680	34909	1442	7333
240	8511	178862	126	6170	1790	27611	948	5799
300	12033	216698	157	7660	2196	30137	1030	5810
360	10818	237862	204	10200	2937	40100	1398	8997
420	6189	132774	131	6420	1811	23006	772	5599
480	10651	211714	207	9790	2700	30642	1034	6614

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.5. (Devam) Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	8271	204879	25	865	196	4937	409	9660
20	9581	153929	26	899	207	5461	450	6163
30	3189	246778	74	2903	724	20287	1404	10122
60	13797	147097	67	3072	852	20723	1025	5315
90	2632	268644	168	7598	2178	39430	1574	7456
120	9683	107371	79	3950	1163	19933	715	4226
180	15260	196934	164	7779	2238	29707	1040	6355
240	9275	92092	103	4743	1340	16529	586	4265
300	10241	168093	212	9160	2527	28493	1011	6867
360	8084	158869	243	10058	2710	30644	1105	8653
420	3539	159711	279	10662	2751	28690	1009	7788
480	11064	181293	336	11576	2851	27830	972	7150
120 °C								
10	8737	241172	21	755	165	4504	387	10446
20	12594	294850	39	1494	346	9647	780	11733
30	18122	267735	38	1553	378	10076	756	8345
60	11717	265866	134	6358	1850	33495	1292	4050
90	11922	91241	62	2899	832	12929	455	1117
120	4537	260596	287	11437	3226	42333	1538	2783
180	8782	54963	81	2768	697	7861	268	255
240	128368	100361	202	5880	1355	16060	578	999
300	4254	202204	522	13193	2748	32006	1193	1837
360	23049	221129	760	16725	3055	40016	1446	3366
420	13654	124939	523	10069	1640	22776	804	2196
480	19731	120585	608	9353	1334	16520	589	944

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.6. Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=5/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
10	955	240119	0	212	44	1469	0	16192
20	1518	298732	13	535	107	3870	333	22096
30	1774	294011	21	849	171	6533	572	22324
60	1127	238813	18	736	150	6100	536	17166
90	3305	222313	46	2184	499	20916	1658	17230
120	9062	245194	62	3122	749	28359	2012	13959
180	3502	239905	74	4048	1051	37276	2310	12167
240	10368	214260	81	4763	1291	43809	2515	13332
300	12955	218958	96	5451	1527	45673	2218	11136
360	9362	175473	83	5033	1454	38153	1627	8186
420	564	187263	38	8438	2466	57621	2238	11865
480	8520	212687	110	6792	1992	43133	1561	9219
100 °C								
10	3619	264176	14	558	118	3178	261	19829
20	4724	287939	35	1272	258	7658	648	19185
30	7570	275398	50	1851	383	12178	1016	17589
60	411594	176563	60	2709	647	22571	1585	11405
90	11406	198786	78	3715	928	30115	1834	10538
120	13601	183582	97	5106	1407	41199	2131	11816
180	14858	202527	125	6862	1982	46762	1918	10835
240	15847	240105	155	8732	2579	54960	2167	13227
300	14009	149245	127	7094	2087	38581	1409	9531
360	8821	146590	151	8052	2327	37661	1312	9545
420	10373	165534	180	9496	2736	40612	1425	10484
480	10682	149901	177	9000	2532	35426	1233	9740

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.6. (Devam) Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=5/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	4657	268493	16	662	148	3845	279	16416
20	11261	281675	41	1598	338	10658	857	17325
30	12152	186559	49	2157	498	17556	1287	12157
60	12667	167520	75	3864	1057	32665	1721	11098
90	12413	177101	100	5458	1588	42100	1879	12804
120	12327	157314	113	6277	1877	41892	1649	11886
180	9989	124489	112	6033	1831	33708	1243	8909
240	8641	123720	118	6366	1927	36062	1323	10626
300	10080	122540	181	8512	2464	38462	1428	11977
360	6913	117341	211	9394	2638	38582	1430	13035
420	6779	120928	252	10760	2947	42500	1597	14855
480	10957	178976	393	14573	3740	44984	1611	15222
120 °C								
10	4701	253907	25	1051	237	7727	612	15555
20	11049	213725	25	1142	260	10079	791	13515
30	5601	64021	8	414	101	4057	290	2967
60	10674	162305	77	4605	1423	34410	144	10516
90	9613	99936	69	4032	1259	27540	1049	6167
120	23609	114411	103	5324	1626	28089	1002	2281
180	11204	100832	164	6489	1790	25890	941	1073
240	7696	50155	95	3284	833	10517	358	295
300	17444	141617	375	11210	2635	33940	1211	1788
360	14078	109384	333	8650	1029	24253	845	840
420	17816	108722	371	8705	1701	22760	780	750
480	20925	144046	707	14290	2486	34225	1212	2203

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.7. Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=3/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
10	2824	205011	26	716	132	3589	265	22430
20	2845	188931	21	839	156	5763	457	27179
30	1943	161020	26	1101	212	7953	586	21447
60	3949	175691	45	2071	420	17352	1286	25880
90	4661	142168	46	2369	509	23157	1654	20443
120	4478	156768	59	3156	706	31293	2175	20923
180	6759	160894	73	4202	1056	40138	2334	16208
240	6153	135880	75	4716	1260	45270	2352	14201
300	5462	128594	89	5951	1655	55815	2609	16871
360	6545	118759	86	5804	1646	49719	2042	13995
420	5940	110815	90	6115	1796	47474	1750	12206
480	7330	131060	104	6904	1990	52787	1963	14720
100 °C								
10	109	17049	0	80	20	1218	0	5440
20	220	138837	0	355	73	4406	382	22533
30	1997	249858	12	799	165	9991	812	27141
60	3243	165355	13	1114	273	17883	1327	20165
90	4080	176363	18	1803	489	30487	2051	23153
120	5134	132706	17	1609	460	25343	1500	14083
180	11120	222107	36	3354	1014	43664	2166	17730
240	1000	74669	19	2017	658	27412	1201	10533
300	692	63906	68	6829	2216	77083	3128	29926
360	5214	139480	49	4416	1417	41205	1536	15111
420	7927	109929	55	4422	1394	32585	1104	11715
480	5785	100871	57	4391	1367	30584	1032	12025

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.7. (Devam) Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=3/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	4935	193804	25	1385	334	10656	712	23518
20	3319	217237	25	1274	282	9998	709	24877
30	3873	220631	27	1398	320	10752	729	23330
60	5997	179092	23	1181	268	9352	683	15546
90	6942	121092	50	2973	864	26692	1200	16191
120	11601	169945	101	6000	1782	52383	2228	18517
180	1042	142866	102	6184	1840	56301	2440	21126
240	8101	106112	122	6351	1888	34924	1300	12541
300	7004	106490	163	8541	2553	43804	1587	16145
360	1637	129769	188	9837	2954	53426	1992	20228
420	3919	146666	327	13046	3597	53253	1965	20688
480	4528	95428	283	11544	3129	44541	1627	17303
120 °C								
10	1380	207806	32	1382	298	11966	916	23830
20	1099	237534	39	1574	337	13487	1063	27653
30	1518	235389	43	1893	417	16818	1298	25625
60	875	24337	76	4029	1143	36255	1951	19228
90	6424	85004	52	3099	953	27210	1172	9913
120	929	147351	203	10195	3116	63544	2439	12433
180	2597	48013	782	26067	7265	116652	4248	10119
240	10619	167157	416	14529	3805	55318	1974	3349
300	9467	163833	774	22041	5000	68916	2412	3148
360	15708	178777	726	18108	3763	51688	1851	1463
420	844	73281	1904	42420	8148	112645	4056	3124
480	17769	162468	1098	21674	3885	50308	1762	1634

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.8. Kesikli sistemde, Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
10	20250	282781	105	2519	950	17104	781	8156
20	18730	216198	36	1532	698	14062	719	7365
30	16807	194279	38	1936	920	17244	769	5986
60	21396	235930	54	3508	1617	25717	689	6173
90	9500	111397	33	2309	1037	14727	505	1643
120	1445	169865	67	4807	2121	25815	814	2747
180	11319	138571	63	4270	1784	20347	557	1968
240	16734	258292	144	9605	3682	38699	965	6161
300	2947	219245	171	10050	3358	30970	859	4905
360	2687	238775	338	18902	6049	54009	1377	9378
420	4882	278178	268	14116	4285	37085	855	5827
480	9325	272485	296	14493	4015	35030	789	5848
100 °C								
10	7498	262749	31	2444	1146	19055	819	6816
20	15377	210228	23	1857	902	16063	809	6777
30	15049	257377	35	2785	1329	22303	774	5861
60	923	292556	108	7727	3128	41289	1385	8434
90	17787	265584	111	7755	2862	34978	749	7649
120	15457	262834	148	9644	3356	36068	641	6628
180	2619	264385	224	12327	3879	40289	633	7371
240	14121	235502	238	11982	3352	33945	801	6512
300	12516	241886	274	13174	3513	36075	877	7067
360	18844	269404	369	15404	3713	36827	902	8005
420	3789	257987	648	23302	5082	48693	994	10641
480	2191	230477	602	21600	4673	46231	885	9749

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.8. (Devam) Kesikli sistemde, Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	11425	138418	35	2303	971	15020	737	2973
20	15522	272121	70	4639	1984	29072	957	5772
30	16604	289620	96	6139	2536	34400	1634	4317
60	6851	228475	122	7335	2677	33772	987	2339
90	2931	208699	182	10623	3601	42511	1332	1392
120	17039	279265	316	15898	4621	49215	1465	1008
180	18801	260085	333	14392	3673	41311	1204	752
240	11653	266754	523	18319	3998	46132	1370	927
300	263	181037	624	18304	3694	45169	1382	892
360	13054	200370	481	12534	2371	31699	903	655
420	15904	277923	651	15437	2896	37511	1077	930
480	13265	198039	519	11300	2089	27901	756	560
120 °C								
10	21454	259080	71	4206	1630	21924	741	5025
20	18435	235755	71	4279	1632	22569	1110	4701
30	23746	259310	124	6793	2390	29392	957	2340
60	13303	134259	100	4972	1531	18960	635	0
90	25751	286000	274	9909	2341	25962	686	0
120	11109	17175	471	13681	2844	33162	799	0
180	22948	247519	826	20966	4081	50096	1668	0
240	27964	261419	931	18284	3324	43453	1190	0
300	16825	130163	610	10516	1887	27067	777	0
360	16821	155239	824	12536	2157	30239	779	0
420	12572	139849	982	14226	2435	33563	843	0
480	118189	167514	1404	13827	2213	23319	573	0

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.9. Kesikli sistemde, Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (T_R=120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
TBA/G=5/1								
10	8882	144832	52	2042	742	14019	687	7702
20	3073	52718	15	676	270	5191	0	852
30	8262	135834	32	1559	606	11432	646	2963
60	14910	143639	148	7699	2357	34013	1444	1715
90	17485	168976	318	13244	3304	41414	1066	353
120	9685	101438	322	11765	2698	34700	1175	349
180	15190	205292	979	22605	4262	59614	2047	2250
240	9536	139245	795	16744	3002	45352	1376	1340
300	23540	136021	834	13971	2344	33854	867	0
360	18958	142724	1164	14979	1445	31558	627	0
420	24280	186000	2175	19913	3157	34779	1066	0
480	30472	153000	2107	12294	2027	18935	510	0
TBA/G=3/1								
10	3653	127713	108	2573	824	16455	620	6322
20	12395	200446	157	4509	1555	28698	1603	8136
30	5868	91874	111	3182	1049	18475	940	1930
60	5477	63634	154	5903	1634	24382	580	417
90	13527	96603	467	15429	3515	46850	1412	431
120	19074	159774	852	25075	5242	70663	2203	2710
180	5218	119290	1067	26019	5072	70092	2180	1026
240	4766	90805	954	18184	3288	45669	1334	0
300	24937	121104	1190	16707	2861	33907	838	0
360	30776	177769	2621	26350	4266	40010	936	0
420	21726	95212	3591	29958	4353	34987	950	0
480	73719	101539	8501	27831	4480	27194	690	0

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.10. Kesikli sistemde, Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
10	2010	183363	115	1259	522	5226	459	6141
20	2278	310869	212	2469	833	9333	764	10810
30	4230	173684	117	1335	495	5097	450	5311
60	1793	201529	397	6062	2057	24432	1585	6545
90	5260	199579	287	4309	1449	16816	1079	4776
120	5868	203148	432	7118	2355	26933	1384	3875
180	4900	243529	628	11158	3642	39963	1479	5284
240	295	226085	771	14296	4475	44867	1422	4944
300	7294	169833	480	9126	2693	24871	609	1345
360	11944	245866	741	14254	3965	33500	843	2551
420	750	124034	1374	25939	6657	54331	1668	5128
480	14444	245604	872	16818	4342	35646	892	3168
100 °C								
10	444	126046	52	660	266	3346	0	4676
20	781	250465	130	1467	510	6157	561	8881
30	6590	287356	227	2688	911	10795	904	9508
60	13991	241256	305	4577	1496	20047	1192	5393
90	2088	226347	348	5931	1893	26131	1297	4939
120	15934	226230	379	6835	2137	27930	929	3840
180	13189	233490	432	8600	2553	30993	877	4129
240	8439	179047	397	8073	2323	26822	728	3204
300	13911	231847	533	11275	3041	32123	840	3821
360	11623	244148	605	12874	3356	34602	893	4401
420	7149	156302	414	8674	2157	21987	505	2253
480	13532	242714	645	13558	3193	30658	759	3799

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.10. (Devam) Kesikli sistemde, Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	541	212088	214	3270	1021	11336	743	5658
20	8801	277814	315	4307	1375	16536	1137	7402
30	10639	262261	383	5412	1721	20999	1350	6895
60	19596	211670	412	7032	2128	25907	892	4104
90	18628	244131	556	9892	2888	32088	985	4015
120	14994	171819	447	8144	2290	24803	639	3025
180	17533	236894	764	14383	3734	36932	1030	4990
240	16563	229505	863	16082	3877	36807	991	5229
300	17355	245304	951	17534	3967	37315	978	5544
360	16167	221711	1085	19047	4041	37821	1032	6027
420	15809	213839	1273	21435	4343	40693	1117	6723
480	14470	232153	1192	18965	3689	34289	915	5183
120 °C								
10	6485	278561	281	4070	1273	15332	963	6718
20	11996	244197	300	4815	1496	19557	1081	6044
30	13511	203151	317	5506	1692	22468	1069	5162
60	15052	246015	468	8934	2560	31210	966	6307
90	10362	211283	513	9971	2722	30278	863	4989
120	6295	136827	367	7300	1906	21492	526	3997
180	6715	191101	657	12776	2786	30348	823	6654
240	7320	143223	501	9363	1897	21791	530	4399
300	8030	224108	813	14143	2754	31195	843	6429
360	6005	234368	895	15550	3029	34547	998	7016
420	17982	224139	1074	14711	2766	30028	784	5981
480	16032	220739	923	14153	2618	29352	772	5938

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.11. Kesikli sistemde, Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TR=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

T (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
TBA/G=5/1								
10	3643	229322	154	1614	524	6388	531	15637
20	3991	271386	202	2107	683	8031	654	18054
30	2750	262000	276	3070	987	11536	948	14592
60	7487	214522	395	5368	1725	22723	1592	10305
90	4194	192304	436	6284	2041	28036	1752	8990
120	6355	185441	512	8272	2698	37303	1814	11491
180	6136	196943	672	11942	3883	49945	2017	9913
240	11541	146033	482	9462	2990	34696	987	4163
300	4514	194526	755	15243	4802	53630	1563	7251
360	11795	161160	591	12590	3722	36460	903	4062
420	3289	162595	615	13038	3848	36961	926	4104
480	11791	157508	618	13615	3837	35132	858	4052
TBA/G=3/1								
10	1380	178826	90	1435	501	6482	374	22900
20	1063	125613	76	1097	360	5297	0	18467
30	1313	161680	100	1069	329	4179	0	13012
60	8487	197703	320	4305	1302	18831	1322	23170
90	10223	175693	435	6871	2102	33160	2032	18980
120	5148	97789	305	5324	1661	27679	1579	13375
180	7204	164441	572	11051	3395	51727	2093	15275
240	6742	130156	547	11212	3369	50274	1804	13022
300	5611	145487	628	13569	3997	57745	1881	13817
360	9995	145441	701	15430	4434	60409	1846	14457
420	9626	133702	661	14919	4140	50864	1426	12076
480	10387	124287	788	18117	4938	61330	1746	15151

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.12. Kesikli sistemde, Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
10	4123	239052	53	1199	491	6628	0	10675
20	231	307134	68	2122	867	11075	0	15391
30	231	276982	93	1619	678	8580	0	13056
60	723	242900	77	1929	773	10183	0	10055
90	13197	151948	99	2710	1035	12530	651	2934
120	2441	313749	291	8386	3071	35636	1011	7579
180	2336	254142	323	9619	3242	34966	983	6127
240	20058	238188	355	10593	3311	34071	789	5458
300	751	268114	503	14219	4097	39046	875	6514
360	3837	245719	460	12975	3550	34180	712	5770
420	7313	263381	522	14587	3844	36410	1002	5711
480	4758	256705	571	15053	3675	33997	688	5350
100 °C								
10	7904	215929	116	2236	804	8910	532	7217
20	9041	118076	80	1587	572	6579	473	3485
30	8825	96967	72	1463	520	5872	352	1667
60	9092	273717	350	7956	2551	28627	1005	6921
90	6147	87759	157	3665	1120	11318	288	2484
120	4716	79605	167	3903	1108	11547	243	2146
180	3770	192831	500	11031	2862	27831	667	4248
240	4181	34074	76	1540	333	2573	578	590
300	14882	198841	563	12517	2857	27633	557	4795
360	3707	26371	72	1415	268	2807	123	502
420	15390	180740	688	12848	2601	25319	537	4333
480	2434	307694	1155	21880	4337	41107	770	7503

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.12. (Devam) Kesikli sistemde, Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	22608	190141	121	1537	503	5680	341	6794
20	29299	302107	147	2789	963	10623	400	8695
30	17565	189129	111	2313	786	9096	426	5231
60	12676	165043	169	3983	1242	14257	593	3749
90	5787	195005	407	9493	2546	26422	391	1654
120	25838	269571	702	15936	3941	40402	638	1632
180	4243	302890	863	17825	3864	40394	662	1340
240	28078	193294	625	12446	2519	29846	402	747
300	19793	138409	555	10161	1893	23855	299	0
360	19249	169555	655	11465	2086	27545	358	0
420	16126	181521	722	11486	2013	27512	346	0
480	9235	173633	715	11145	1955	28198	368	0
120 °C								
10	10450	145648	119	2516	820	9836	497	2971
20	6652	71649	70	1548	504	5961	0	289
30	16443	14629	212	4939	1519	16892	485	732
60	3844	34282	69	1327	346	2974	0	0
90	8922	77440	208	4385	994	10613	0	0
120	3555	26729	86	1655	334	2971	0	0
180	6622	35676	101	1657	299	3109	0	0
240	17199	157110	538	8940	1598	21313	426	0
300	9916	107324	406	6014	1029	14947	416	0
360	10050	100908	483	6872	1166	17464	527	0
420	13707	105009	590	7782	1284	18424	453	0
480	6173	35488	401	2815	370	4378	0	0

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.13. Kesikli sistemde, Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
90 °C								
60	960	101999	30	5540	665	10677	1519	13721
120	12125	162211	45	3244	1151	16197	1005	3191
180	10719	175073	51	3451	1363	21742	1024	4236
240	7957	220983	63	3997	1597	24682	961	4777
300	14422	278137	92	5583	2098	28950	569	5055
360	10445	192421	71	4717	1786	26952	861	5294
420	17873	303681	142	8399	2741	32401	1048	5524
480	3832	265952	124	7214	2378	29200	683	5378
100 °C								
10	12644	202416	38	3834	909	14559	1467	6598
20	5096	257915	50	4437	1186	18656	498	7991
30	12442	126888	24	1549	568	8756	587	2218
60	11216	108228	39	2371	834	11493	556	867
90	15774	176665	87	5841	1713	21204	410	1446
120	11956	142066	94	6517	1778	21496	1082	937
180	16898	205529	183	10645	2932	30131	1340	1538
240	11711	193542	212	10841	2841	27717	1095	1584
300	8010	215528	290	13359	3327	34798	1247	1889
360	4835	245896	398	16375	3814	39443	871	3061
420	1669	267773	503	18362	4048	39270	829	2529
480	5374	32987	53	1513	287	2680	0	153

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.13. (Devam) Kesikli sistemde, Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
110 °C								
10	10110	114319	16	655	262	4076	0	2010
20	8168	129219	22	885	360	5819	0	3063
30	332	218989	46	2113	830	12458	458	3231
60	7474	168222	74	3623	1277	17746	401	1328
90	552	228181	178	8455	2678	33069	424	867
120	15816	138073	134	6101	1752	20544	246	301
180	16402	121124	171	6841	1731	19413	219	31
240	181	151306	399	14238	3301	36890	518	0
300	5603	45589	127	3806	791	8709	284	0
360	14651	113290	327	8698	1697	19580	254	0
420	16392	155410	513	12547	2372	28298	511	0
480	16881	114560	375	7845	1396	17360	183	0
120 °C								
10	5454	153019	71	2947	989	12923	528	1102
20	9250	207726	113	4443	1498	20384	640	2060
30	13928	215537	135	5854	1901	24236	712	910
60	7188	83728	92	3541	960	11255	0	0
90	10566	99456	155	5188	1173	14325	0	0
120	11109	114041	230	6822	1370	18093	0	0
180	7096	65996	187	4668	857	12377	0	0
240	17144	174817	479	9685	1647	26770	697	0
300	11510	105385	364	6306	1024	16390	0	0
360	14583	94436	364	5062	801	11289	0	0
420	32421	254008	1377	13846	2199	27265	680	0
480	6371	32828	187	1073	162	1773	0	0

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.14. Sürekli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, T_R=120 °C, Alıkonma süresi=18 g s cm^{-3}, W_k=0,3 g)

Numune	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
1.	76	150447	20	1358	759	12507	988	15217
2.	4820	230854	17	1117	633	10839	774	12730
3.	353	203192	14	955	540	8974	692	8044
4.	7740	266587	20	1341	749	12056	1047	12367
5.	10525	2613068	19	1289	724	11870	1000	12127

Çizelge 2.15. Sürekli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, T_R=120 °C, Alıkonma süresi=18 g s cm^{-3}, W_k=0,3 g)

Numune	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
1.	4198	257746	37	791	155	2804	0	9384
2.	3355	139075	25	517	99	1884	0	5635
3.	563	307520	51	932	188	3124	0	11056
4.	3900	245553	34	672	134	2432	0	8895

Çizelge 2.16. Sürekli sistemde, Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, T_R=120 °C, Alıkonma süresi=18 g s cm^{-3}, W_k=0,3 g)

Numune	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
1.	7969	217662	3	479	329	7300	609	6860
2.	9370	246293	0	589	398	8616	734	7930
3.	10375	284411	0	735	490	10276	843	8729
4.	10950	294743	7	800	533	11334	1128	9745
5.	6274	179626	0	428	291	6187	614	5223

EK 2. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonlarının deneysel verileri

Çizelge 2.17. Sürekli sistemde, Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonunun deney verileri (TBA/G=8/1, T_R=120 °C, Alıkonma süresi=18 g s cm^{-3}, W_k=0,3 g)

Numune	A_{IB}	A_{TBA}	A_{TTBG}	A_{DTBG1}	A_{DTBG2}	A_{MTBG1}	A_{MTBG2}	A_G
1.	7317	237536	111	1167	431	4545	0	6933
2.	7030	245824	121	1248	512	5049	0	9472
3.	8882	299525	151	1637	653	6221	588	10276
4.	6503	221791	119	1226	498	4904	490	8077
5.	6598	230154	117	1216	493	4867	469	8093

EK 3. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.1. Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (T_R=100 °C, TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
Set 1				
10	0,36	0,88	0,12	0,00
20	0,46	0,86	0,14	0,00
30	0,57	0,87	0,13	0,00
60	0,71	0,82	0,18	0,00
90	0,73	0,77	0,23	0,00
120	0,76	0,74	0,26	0,00
180	0,72	0,72	0,28	0,00
240	0,77	0,70	0,30	0,00
300	0,69	0,69	0,31	0,01
360	0,74	0,67	0,32	0,01
420	0,77	0,65	0,34	0,01
480	0,73	0,66	0,33	0,01
Set 2				
10	0,36	0,86	0,14	0,00
20	0,49	0,86	0,14	0,00
30	0,59	0,83	0,17	0,00
60	0,74	0,80	0,20	0,00
90	0,72	0,77	0,23	0,00
120	0,75	0,76	0,24	0,00
180	0,71	0,73	0,27	0,00
240	0,73	0,72	0,28	0,00
300	0,73	0,70	0,30	0,00
360	0,73	0,69	0,30	0,01
420	0,74	0,68	0,31	0,01
480	0,74	0,67	0,32	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.2. Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
10	0,45	0,88	0,12	0,00
20	0,57	0,87	0,13	0,00
30	0,62	0,85	0,15	0,00
60	0,77	0,83	0,17	0,00
90	0,77	0,80	0,20	0,00
120	0,79	0,75	0,24	0,01
180	0,78	0,73	0,26	0,01
240	0,77	0,71	0,28	0,01
300	0,78	0,69	0,30	0,01
360	0,78	0,67	0,32	0,01
420	0,78	0,66	0,33	0,01
480	0,78	0,66	0,33	0,01
100 °C				
10	0,36	0,88	0,12	0,00
20	0,46	0,86	0,14	0,00
30	0,57	0,87	0,13	0,00
60	0,71	0,82	0,18	0,00
90	0,73	0,77	0,23	0,00
120	0,76	0,74	0,26	0,00
180	0,72	0,72	0,28	0,00
240	0,77	0,70	0,30	0,00
300	0,69	0,69	0,31	0,01
360	0,74	0,67	0,32	0,01
420	0,77	0,65	0,34	0,01
480	0,73	0,66	0,33	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.2. (Devam) Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,58	0,86	0,14	0,00
20	0,56	0,87	0,13	0,00
30	0,81	0,85	0,15	0,00
60	0,90	0,79	0,21	0,00
90	0,89	0,76	0,24	0,00
120	0,85	0,73	0,26	0,01
180	0,89	0,70	0,29	0,01
240	0,92	0,70	0,29	0,01
300	0,87	0,71	0,28	0,01
360	0,88	0,72	0,27	0,01
420	0,85	0,71	0,28	0,01
480	0,90	0,71	0,28	0,01
120 °C				
10	0,61	0,86	0,14	0,00
20	0,66	0,85	0,15	0,00
30	0,82	0,84	0,16	0,00
60	0,92	0,74	0,26	0,00
90	0,95	0,72	0,27	0,01
120	0,96	0,71	0,28	0,01
180	0,93	0,73	0,26	0,01
240	0,94	0,72	0,27	0,01
300	0,95	0,70	0,28	0,02
360	0,96	0,68	0,30	0,02
420	0,93	0,61	0,35	0,04
480	0,92	0,57	0,35	0,08

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.3. Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=5/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
10	0,43	0,88	0,12	0,00
20	0,55	0,88	0,12	0,00
30	0,55	0,88	0,12	0,00
60	0,68	0,85	0,15	0,00
90	0,70	0,85	0,15	0,00
120	0,73	0,83	0,17	0,00
180	0,75	0,79	0,21	0,00
240	0,74	0,76	0,24	0,00
300	0,75	0,75	0,25	0,00
360	0,74	0,74	0,26	0,00
420	0,75	0,72	0,28	0,00
480	0,74	0,71	0,29	0,00
100 °C				
10	0,34	0,88	0,12	0,00
20	0,40	0,88	0,12	0,00
30	0,61	0,86	0,14	0,00
60	0,69	0,82	0,18	0,00
90	0,68	0,81	0,19	0,00
120	0,72	0,77	0,23	0,00
180	0,71	0,73	0,26	0,01
240	0,72	0,72	0,27	0,01
300	0,69	0,73	0,26	0,01
360	0,73	0,68	0,31	0,01
420	0,71	0,69	0,30	0,01
480	0,71	0,68	0,31	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.3. (Devam) Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=5/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,47	0,87	0,13	0,00
20	0,46	0,88	0,12	0,00
30	0,59	0,87	0,13	0,00
60	0,71	0,85	0,15	0,00
90	0,88	0,80	0,20	0,00
120	0,88	0,78	0,21	0,01
180	0,87	0,74	0,25	0,01
240	0,85	0,73	0,26	0,01
300	0,85	0,71	0,28	0,01
360	0,86	0,70	0,28	0,02
420	0,89	0,70	0,29	0,01
480	0,89	0,70	0,29	0,01
120 °C				
10	0,43	0,84	0,16	0,00
20	0,37	0,88	0,12	0,00
30	0,41	0,88	0,12	0,00
60	0,76	0,84	0,16	0,00
90	0,77	0,80	0,20	0,00
120	0,83	0,75	0,24	0,01
180	0,89	0,74	0,25	0,01
240	0,96	0,73	0,26	0,01
300	0,97	0,72	0,27	0,01
360	0,92	0,71	0,28	0,01
420	0,97	0,71	0,28	0,01
480	0,90	0,71	0,28	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.4. Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=3/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
10	0,39	0,88	0,12	0,00
20	0,42	0,88	0,12	0,00
30	0,51	0,86	0,14	0,00
60	0,63	0,86	0,14	0,00
90	0,63	0,85	0,15	0,00
120	0,69	0,83	0,17	0,00
180	0,69	0,80	0,20	0,00
240	0,69	0,78	0,22	0,00
300	0,68	0,76	0,24	0,00
360	0,68	0,75	0,25	0,00
420	0,69	0,74	0,26	0,00
480	0,68	0,73	0,27	0,00
100 °C				
10	0,37	0,87	0,13	0,00
20	0,38	0,88	0,12	0,00
30	0,58	0,87	0,13	0,00
60	0,63	0,84	0,16	0,00
90	0,67	0,81	0,19	0,00
120	0,71	0,77	0,23	0,00
180	0,68	0,76	0,24	0,00
240	0,65	0,73	0,26	0,01
300	0,66	0,72	0,27	0,01
360	0,66	0,71	0,28	0,01
420	0,67	0,68	0,26	0,06
480	0,64	0,72	0,28	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.4. (Devam) Kesikli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=3/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,42	0,82	0,17	0,01
20	0,45	0,86	0,13	0,01
30	0,52	0,86	0,14	0,00
60	0,71	0,84	0,16	0,00
90	0,84	0,82	0,18	0,00
120	0,91	0,78	0,22	0,00
180	0,94	0,76	0,24	0,00
240	0,95	0,74	0,25	0,01
300	0,98	0,72	0,27	0,01
360	0,96	0,73	0,26	0,01
420	0,96	0,73	0,26	0,01
480	0,96	0,74	0,25	0,01
120 °C				
10	0,29	0,87	0,13	0,00
20	0,34	0,87	0,13	0,00
30	0,65	0,86	0,14	0,00
60	0,82	0,81	0,19	0,00
90	0,95	0,76	0,24	0,00
120	0,95	0,74	0,25	0,01
180	0,97	0,72	0,27	0,01
240	0,94	0,73	0,26	0,01
300	0,96	0,71	0,28	0,01
360	0,96	0,68	0,30	0,02
420	0,97	0,66	0,32	0,02
480	0,96	0,65	0,33	0,02

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.5. Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
10	0,06	0,83	0,17	0,00
20	0,13	0,84	0,16	0,00
30	0,22	0,84	0,16	0,00
60	0,42	0,86	0,14	0,00
90	0,54	0,86	0,14	0,00
120	0,63	0,86	0,14	0,00
180	0,71	0,86	0,14	0,00
240	0,76	0,85	0,15	0,00
300	0,79	0,83	0,17	0,00
360	0,79	0,82	0,18	0,00
420	0,79	0,81	0,19	0,00
480	0,80	0,79	0,21	0,00
100 °C				
10	0,17	0,84	0,16	0,00
20	0,28	0,87	0,13	0,00
30	0,44	0,88	0,12	0,00
60	0,65	0,88	0,12	0,00
90	0,68	0,88	0,12	0,00
120	0,73	0,87	0,13	0,00
180	0,74	0,85	0,15	0,00
240	0,75	0,81	0,19	0,00
300	0,77	0,79	0,21	0,00
360	0,74	0,79	0,21	0,00
420	0,73	0,78	0,22	0,00
480	0,75	0,75	0,25	0,00

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.5. (Devam) Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,24	0,86	0,14	0,00
20	0,35	0,86	0,14	0,00
30	0,54	0,88	0,12	0,00
60	0,69	0,87	0,13	0,00
90	0,76	0,83	0,17	0,00
120	0,74	0,83	0,17	0,00
180	0,75	0,79	0,21	0,00
240	0,72	0,77	0,23	0,00
300	0,73	0,75	0,25	0,00
360	0,70	0,75	0,25	0,00
420	0,72	0,72	0,27	0,01
480	0,73	0,70	0,29	0,01
120 °C				
10	0,21	0,86	0,14	0,00
20	0,33	0,87	0,13	0,00
30	0,42	0,87	0,13	0,00
60	0,83	0,84	0,16	0,00
90	0,88	0,81	0,19	0,00
120	0,91	0,78	0,22	0,00
180	0,95	0,73	0,26	0,01
240	0,92	0,73	0,26	0,01
300	0,92	0,71	0,28	0,01
360	0,89	0,71	0,28	0,01
420	0,88	0,70	0,29	0,01
480	0,93	0,65	0,34	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.6. Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=5/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
10	0,05	0,87	0,13	0,00
20	0,09	0,89	0,11	0,00
30	0,15	0,89	0,11	0,00
60	0,17	0,90	0,10	0,00
90	0,41	0,91	0,09	0,00
120	0,54	0,90	0,10	0,00
180	0,64	0,90	0,10	0,00
240	0,65	0,90	0,10	0,00
300	0,70	0,89	0,11	0,00
360	0,73	0,88	0,12	0,00
420	0,74	0,87	0,13	0,00
480	0,73	0,86	0,14	0,00
100 °C				
10	0,09	0,86	0,14	0,00
20	0,19	0,87	0,13	0,00
30	0,29	0,87	0,13	0,00
60	0,53	0,89	0,11	0,00
90	0,62	0,89	0,11	0,00
120	0,67	0,89	0,11	0,00
180	0,71	0,87	0,13	0,00
240	0,71	0,86	0,14	0,00
300	0,71	0,84	0,16	0,00
360	0,71	0,82	0,18	0,00
420	0,71	0,81	0,19	0,00
480	0,70	0,79	0,21	0,00

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.6. (Devam) Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=5/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,12	0,86	0,14	0,00
20	0,27	0,88	0,12	0,00
30	0,46	0,89	0,11	0,00
60	0,63	0,89	0,11	0,00
90	0,65	0,88	0,12	0,00
120	0,67	0,87	0,13	0,00
180	0,69	0,84	0,16	0,00
240	0,67	0,84	0,16	0,00
300	0,66	0,81	0,19	0,00
360	0,65	0,80	0,20	0,00
420	0,64	0,79	0,21	0,00
480	0,66	0,75	0,25	0,00
120 °C				
10	0,23	0,89	0,11	0,00
20	0,30	0,90	0,10	0,00
30	0,44	0,91	0,09	0,00
60	0,65	0,87	0,13	0,00
90	0,72	0,87	0,13	0,00
120	0,88	0,83	0,17	0,00
180	0,94	0,80	0,20	0,00
240	0,96	0,76	0,24	0,00
300	0,93	0,74	0,25	0,01
360	0,95	0,75	0,24	0,01
420	0,95	0,72	0,27	0,01
480	0,92	0,71	0,28	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.7. Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=3/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
10	0,09	0,85	0,15	0,00
20	0,11	0,88	0,12	0,00
30	0,18	0,89	0,11	0,00
60	0,28	0,90	0,10	0,00
90	0,39	0,91	0,09	0,00
120	0,46	0,91	0,09	0,00
180	0,58	0,91	0,09	0,00
240	0,64	0,90	0,10	0,00
300	0,65	0,90	0,10	0,00
360	0,67	0,89	0,11	0,00
420	0,69	0,88	0,12	0,00
480	0,67	0,88	0,12	0,00
100 °C				
10	0,10	0,94	0,06	0,00
20	0,10	0,93	0,07	0,00
30	0,17	0,93	0,07	0,00
60	0,33	0,94	0,06	0,00
90	0,42	0,94	0,06	0,00
120	0,49	0,94	0,06	0,00
180	0,57	0,93	0,07	0,00
240	0,58	0,93	0,07	0,00
300	0,58	0,91	0,09	0,00
360	0,60	0,90	0,10	0,00
420	0,61	0,87	0,13	0,00
480	0,59	0,87	0,13	0,00

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.7. (Devam)Kesikli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=3/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,21	0,89	0,11	0,00
20	0,19	0,89	0,11	0,00
30	0,21	0,89	0,11	0,00
60	0,26	0,89	0,11	0,00
90	0,48	0,90	0,10	0,00
120	0,61	0,89	0,11	0,00
180	0,60	0,90	0,10	0,00
240	0,62	0,84	0,16	0,00
300	0,62	0,83	0,17	0,00
360	0,61	0,84	0,16	0,00
420	0,62	0,80	0,20	0,00
480	0,62	0,79	0,21	0,00
120 °C				
10	0,22	0,90	0,10	0,00
20	0,22	0,90	0,10	0,00
30	0,27	0,90	0,10	0,00
60	0,52	0,90	0,10	0,00
90	0,61	0,89	0,11	0,00
120	0,75	0,85	0,14	0,00
180	0,88	0,81	0,19	0,00
240	0,91	0,79	0,21	0,00
300	0,94	0,75	0,24	0,01
360	0,96	0,74	0,25	0,01
420	0,96	0,73	0,26	0,01
480	0,96	0,70	0,29	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.8. Kesikli sistemde, Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
10	0,55	0,86	0,14	0,00
20	0,52	0,89	0,11	0,00
30	0,62	0,88	0,12	0,00
60	0,71	0,86	0,14	0,00
90	0,84	0,84	0,16	0,00
120	0,85	0,82	0,18	0,00
180	0,86	0,80	0,20	0,00
240	0,80	0,78	0,22	0,00
300	0,81	0,74	0,26	0,00
360	0,80	0,73	0,27	0,00
420	0,82	0,71	0,29	0,00
480	0,81	0,69	0,30	0,01
100 °C				
10	0,62	0,87	0,13	0,00
20	0,58	0,88	0,12	0,00
30	0,69	0,87	0,13	0,00
60	0,75	0,82	0,18	0,00
90	0,74	0,80	0,20	0,00
120	0,78	0,77	0,23	0,00
180	0,78	0,75	0,25	0,00
240	0,78	0,73	0,27	0,00
300	0,78	0,73	0,27	0,00
360	0,76	0,70	0,30	0,00
420	0,77	0,67	0,32	0,01
480	0,77	0,67	0,32	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.8. (Devam) Kesikli sistemde, Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,75	0,85	0,15	0,00
20	0,75	0,84	0,16	0,00
30	0,83	0,83	0,17	0,00
60	0,90	0,81	0,19	0,00
90	0,95	0,79	0,21	0,00
120	0,97	0,75	0,25	0,00
180	0,97	0,74	0,26	0,00
240	0,97	0,71	0,28	0,01
300	0,97	0,71	0,28	0,01
360	0,97	0,71	0,28	0,01
420	0,97	0,71	0,28	0,01
480	0,97	0,71	0,28	0,01
120 °C				
10	0,73	0,82	0,18	0,00
20	0,75	0,83	0,17	0,00
30	0,89	0,80	0,20	0,00
60	1,00	0,78	0,22	0,00
90	1,00	0,71	0,28	0,01
120	1,00	0,70	0,29	0,01
180	1,00	0,70	0,29	0,01
240	1,00	0,70	0,29	0,01
300	1,00	0,72	0,27	0,01
360	1,00	0,71	0,28	0,01
420	1,00	0,70	0,29	0,01
480	1,00	0,63	0,35	0,02

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.9. Kesikli sistemde, Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (T_R=120 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
TBA/G=5/1				
10	0,52	0,86	0,14	0,00
20	0,77	0,87	0,13	0,00
30	0,69	0,87	0,13	0,00
60	0,93	0,81	0,19	0,00
90	0,99	0,75	0,24	0,01
120	0,99	0,75	0,24	0,01
180	0,95	0,74	0,25	0,01
240	0,96	0,73	0,26	0,01
300	1,00	0,71	0,28	0,01
360	1,00	0,67	0,31	0,02
420	1,00	0,63	0,34	0,03
480	1,00	0,60	0,36	0,04
TBA/G=3/1				
10	0,60	0,86	0,14	0,00
20	0,68	0,86	0,14	0,00
30	0,85	0,85	0,15	0,00
60	0,97	0,80	0,20	0,00
90	0,99	0,75	0,25	0,00
120	0,95	0,73	0,26	0,01
180	0,98	0,73	0,26	0,01
240	1,00	0,72	0,27	0,01
300	1,00	0,66	0,32	0,02
360	1,00	0,60	0,37	0,03
420	1,00	0,53	0,43	0,04
480	1,00	0,46	0,44	0,10

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.10. Kesikli sistemde, Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
10	0,36	0,78	0,21	0,01
20	0,37	0,78	0,21	0,01
30	0,39	0,78	0,21	0,01
60	0,71	0,79	0,20	0,01
90	0,70	0,78	0,21	0,01
120	0,82	0,77	0,22	0,01
180	0,83	0,76	0,23	0,01
240	0,86	0,74	0,25	0,01
300	0,93	0,71	0,28	0,01
360	0,90	0,68	0,31	0,01
420	0,89	0,66	0,33	0,01
480	0,89	0,67	0,32	0,01
100 °C				
10	0,30	0,80	0,19	0,01
20	0,31	0,79	0,20	0,01
30	0,43	0,79	0,20	0,01
60	0,70	0,80	0,19	0,01
90	0,77	0,80	0,19	0,01
120	0,82	0,78	0,21	0,01
180	0,83	0,76	0,23	0,01
240	0,85	0,75	0,24	0,01
300	0,85	0,72	0,27	0,01
360	0,84	0,72	0,28	0,01
420	0,87	0,70	0,29	0,01
480	0,85	0,68	0,31	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.10. (Devam) Kesikli sistemde, Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,57	0,76	0,23	0,01
20	0,60	0,78	0,21	0,01
30	0,67	0,78	0,21	0,01
60	0,80	0,77	0,22	0,01
90	0,84	0,75	0,24	0,01
120	0,85	0,74	0,25	0,01
180	0,84	0,71	0,28	0,01
240	0,84	0,68	0,31	0,01
300	0,83	0,67	0,32	0,01
360	0,82	0,66	0,33	0,01
420	0,82	0,65	0,34	0,01
480	0,84	0,64	0,35	0,01
120 °C				
10	0,60	0,78	0,21	0,01
20	0,68	0,79	0,20	0,01
30	0,74	0,79	0,20	0,01
60	0,76	0,76	0,23	0,01
90	0,80	0,74	0,25	0,01
120	0,78	0,73	0,26	0,01
180	0,76	0,70	0,29	0,01
240	0,78	0,70	0,29	0,01
300	0,78	0,69	0,30	0,01
360	0,78	0,69	0,30	0,01
420	0,79	0,66	0,32	0,02
480	0,78	0,68	0,31	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.11. Kesikli sistemde, Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (T_R=90 °C, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
TBA/G=5/1				
10	0,21	0,79	0,20	0,01
20	0,23	0,78	0,21	0,01
30	0,35	0,78	0,21	0,01
60	0,59	0,80	0,19	0,01
90	0,67	0,80	0,19	0,01
120	0,67	0,80	0,19	0,01
180	0,76	0,79	0,20	0,01
240	0,84	0,77	0,22	0,01
300	0,83	0,76	0,23	0,01
360	0,86	0,72	0,27	0,01
420	0,86	0,72	0,27	0,01
480	0,86	0,70	0,29	0,01
TBA/G=3/1				
10	0,15	0,80	0,19	0,01
20	0,15	0,80	0,19	0,01
30	0,17	0,77	0,22	0,01
60	0,34	0,80	0,19	0,01
90	0,52	0,82	0,17	0,01
120	0,56	0,82	0,17	0,01
180	0,68	0,81	0,18	0,01
240	0,71	0,80	0,19	0,01
300	0,72	0,79	0,20	0,01
360	0,73	0,78	0,21	0,01
420	0,73	0,76	0,23	0,01
480	0,73	0,76	0,23	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.12. Kesikli sistemde, Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
10	0,27	0,82	0,18	0,00
20	0,30	0,82	0,18	0,00
30	0,28	0,81	0,18	0,01
60	0,37	0,81	0,18	0,01
90	0,73	0,80	0,19	0,01
120	0,75	0,79	0,21	0,00
180	0,79	0,77	0,23	0,00
240	0,80	0,74	0,25	0,01
300	0,80	0,71	0,28	0,01
360	0,80	0,71	0,28	0,01
420	0,82	0,70	0,29	0,01
480	0,82	0,68	0,31	0,01
100 °C				
10	0,45	0,78	0,21	0,01
20	0,55	0,79	0,20	0,01
30	0,70	0,78	0,21	0,01
60	0,73	0,76	0,23	0,01
90	0,75	0,74	0,25	0,01
120	0,78	0,73	0,26	0,01
180	0,82	0,70	0,29	0,01
240	0,80	0,66	0,33	0,01
300	0,81	0,68	0,31	0,01
360	0,81	0,67	0,32	0,01
420	0,81	0,66	0,33	0,01
480	0,81	0,65	0,34	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.12. (Devam) Kesikli sistemde, Relit EXC8D katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,36	0,77	0,22	0,01
20	0,44	0,77	0,22	0,01
30	0,53	0,78	0,21	0,01
60	0,71	0,76	0,23	0,01
90	0,92	0,72	0,27	0,01
120	0,94	0,70	0,29	0,01
180	0,96	0,69	0,30	0,01
240	0,97	0,69	0,29	0,01
300	1,00	0,70	0,29	0,01
360	1,00	0,70	0,29	0,01
420	1,00	0,71	0,28	0,01
480	1,00	0,72	0,27	0,01
120 °C				
10	0,68	0,78	0,21	0,01
20	0,93	0,77	0,22	0,01
30	0,94	0,75	0,24	0,01
60	1,00	0,67	0,32	0,01
90	1,00	0,69	0,30	0,01
120	1,00	0,64	0,35	0,01
180	1,00	0,65	0,34	0,01
240	1,00	0,70	0,29	0,01
300	1,00	0,72	0,27	0,01
360	1,00	0,72	0,27	0,01
420	1,00	0,71	0,28	0,01
480	1,00	0,60	0,36	0,04

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.13. Kesikli sistemde, Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
90 °C				
60	0,38	0,70	0,30	0,00
120	0,76	0,82	0,18	0,00
180	0,75	0,85	0,15	0,00
240	0,75	0,85	0,15	0,00
300	0,77	0,82	0,18	0,00
360	0,75	0,84	0,16	0,00
420	0,79	0,78	0,22	0,00
480	0,77	0,79	0,21	0,00
100 °C				
10	0,59	0,80	0,20	0,00
20	0,59	0,80	0,20	0,00
30	0,71	0,84	0,16	0,00
60	0,89	0,82	0,18	0,00
90	0,90	0,77	0,23	0,00
120	0,94	0,77	0,23	0,00
180	0,93	0,74	0,26	0,00
240	0,92	0,72	0,28	0,00
300	0,93	0,72	0,28	0,00
360	0,90	0,71	0,29	0,00
420	0,92	0,67	0,32	0,01
480	0,93	0,63	0,36	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.13. (Devam) Kesikli sistemde, Lewatit K 2629 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, karıştırma hızı=1300 rpm, W_k=0,3 g)

t (dk)	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
110 °C				
10	0,54	0,84	0,16	0,00
20	0,52	0,85	0,15	0,00
30	0,70	0,84	0,16	0,00
60	0,89	0,82	0,18	0,00
90	0,96	0,78	0,22	0,00
120	0,98	0,76	0,24	0,00
180	1,00	0,73	0,27	0,00
240	1,00	0,71	0,28	0,01
300	1,00	0,69	0,30	0,01
360	1,00	0,69	0,30	0,01
420	1,00	0,69	0,30	0,01
480	1,00	0,69	0,30	0,01
120 °C				
10	0,88	0,80	0,20	0,00
20	0,86	0,81	0,19	0,00
30	0,94	0,79	0,21	0,00
60	1,00	0,75	0,25	0,00
90	1,00	0,72	0,27	0,01
120	1,00	0,72	0,27	0,01
180	1,00	0,72	0,27	0,01
240	1,00	0,74	0,25	0,01
300	1,00	0,72	0,27	0,01
360	1,00	0,68	0,30	0,02
420	1,00	0,66	0,32	0,02
480	1,00	0,61	0,35	0,04

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.14. Sürekli sistemde, Purolit CT 175 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, T_R=120 °C, Alıkonma süresi=18 g s cm^{-3}, W_k=0,3 g)

Numune	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
1.	0,32	0,88	0,12	0,00
2.	0,33	0,89	0,11	0,00
3.	0,39	0,88	0,12	0,00
4.	0,36	0,88	0,12	0,00
5.	0,36	0,88	0,12	0,00
Ortalama=	0,35	0,88	0,12	0,00

Çizelge 3.15. Sürekli sistemde, Amberlit IR 120 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, T_R=120 °C, Alıkonma süresi=18 g s cm^{-3}, W_k=0,3 g)

Numune	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
1.	0,16	0,77	0,22	0,01
2.	0,17	0,77	0,22	0,01
3.	0,15	0,76	0,23	0,01
4.	0,14	0,77	0,22	0,01
Ortalama=	0,15	0,77	0,22	0,01

EK 3. (Devam) Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyodizel yan ürünü gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri

Çizelge 3.16. Sürekli sistemde, Dowex Monosphere DR 2030 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, T_R=120 °C, Alıkonma süresi=18 g s cm^{-3}, W_k=0,3 g)

Numune	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
1.	0,37	0,92	0,08	0,00
2.	0,38	0,92	0,08	0,00
3.	0,40	0,92	0,08	0,00
4.	0,40	0,92	0,08	0,00
5.	0,40	0,92	0,08	0,00
Ortalama=	0,39	0,92	0,08	0,00

Çizelge 3.17. Sürekli sistemde, Dowex Monosphere M 31 katalizörü varlığında gliserolün tersiyer bütil alkol ile eterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol dönüşüm ve ürün seçiciliklerinin değerleri (TBA/G=8/1, T_R=120 °C, Alıkonma süresi=18 g s cm^{-3}, W_k=0,3 g)

Numune	X_G	S_{MTBG}	S_{DTBG}	S_{TTBG}
1.	0,29	0,76	0,22	0,01
2.	0,25	0,76	0,22	0,01
3.	0,29	0,77	0,22	0,01
4.	0,29	0,78	0,21	0,01
5.	0,29	0,78	0,21	0,01
Ortalama=	0,28	0,77	0,22	0,01

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :KURU, Feride
Uyruğu :T.C.
Doğum tarihi ve yeri :15.01.1989, Nazilli
Medeni hali :Evli
Telefon :0 (312) 219 81 50 dahili 180
Faks :0(312) 219 80 55
e-mail :fakyavasoglu@hotmail.com

Eğitim

Derece	EğitimBirimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. A.B.D.	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2011
Lise	Nazilli Anadolu Lisesi	2007

İşDeneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-Halen	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü	Sözleşmeli personel

YabancıDil

İngilizce

Yayınlar

Projeler

1. Gazi Üniversitesi Araştırma Projesi: BAP 06/2012-17, Amberlit IR 120 ve Purolit Katalizörlüğünde Gliserol Tersiyer Eterlerinin Sentezi (Yrd. Araştırmacı).

2. TÜBİTAK Projesi: 112M234, Yüksek Oktan Sayısına Sahip Temiz Yakıt Üretimi İçin C_5 - C_4 Reaktif Olefinleri İle Gliserolün Eterifikasyonu (Bursiyer).

Bildiriler

1.) Akyavaşoğlu, F., Ozbay, N., Oktar, N., Doğu, G. (2012, 3-6 Eylül). Asidik İyon Değiştirici Reçine Katalizörler Amberlit IR 120 ve Purolit CT 175 Varlığında Gliserinin Eterleşme Reaksiyonunun İncelenmesi, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-10), İstanbul, Türkiye.

2.) Ozbay, N., Akyavasoglu, F., Ozturk, A., Oktar, N., Dogu, G. (2013, 21-25 April). Synthesis of Glycerol Tert-ethers In The Presence Of Acidic Ion Exchange Resins, 9th European Congress of Chemical Engineering (ECCE9), The Hague, The Netherlands.

3.) Akyavasoglu, F., Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G. (2014, 23-26 April). Etherification of Glycerol with tert-Butyl Alcohol Catalyzed by Different Acidic Resins in Batch and Flow Reactor, 5th National Catalysis Congress (NCC-5), Adana, Turkey.

4.) Akyavasoglu, F., Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G. (2014, 7-10 September). Etherification Reaction of Glycerol in the Presence of Different Commercial acid catalysts, 23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Bangkok, Thailand.

Hobiler

Gezi, Sinema, Müzik, Sosyal Yardımlaşma Projeleri



GAZİ GELECEKTİR..