

Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Katalitik Hidrojenasyonu

Mehmet Yıldız

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2010

Catalytic Hydrogenation of Biodiesel Byproduct Glycerol

Mehmet Yıldız

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2010

Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Katalitik Hidrojenasyonu

Mehmet Yıldız

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Halit Levent Hoşgün

Haziran 2010

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Mehmet Yıldız'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Katalitik Hidrojenasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Halit Levent Hořđün

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : (Danışmanı) Yrd. Doç. Dr. Halit Levent Hořđün

Üye: Prof. Dr. Osman Sermet Kabasakal

Üye: Doç. Dr. Hasan Ferdi Gerçel

Üye: Doç. Dr. İbrahim Kani

Üye: Yrd. Doç. Dr. Musa řölenler

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

BİYODİZEL PROSESİ YAN ÜRÜNÜ GLİSERİNİN KATALİTİK HİDROJENASYONU

MEHMET YILDIZ

ÖZET

Bu tezde biyodizel prosesi yan ürünü gliserinden değerli kimyasallar elde etmek amacıyla kullanılabilir yöntemlerden “katalitik hidrojenasyon” yöntemi çalışılmıştır. Hammadde olarak gliserin kullanarak, üretim teknolojisi petrole dayanan 1,2- ve 1,3-propandiol ile etilen glikol gibi değerli kimyasalların üretimine alternatif bir süreç sunulmaktadır. Hidrojenasyon tepkimesi için oldukça aktif bir ticari katalizör olan Raney-Nikel katalizörü kullanılmıştır.

Gliserinin hidrojenasyon tepkimesinde sıcaklık, hidrojen basıncı, karıştırma hızı, katalizör miktarı ve gliserin derişimi parametre olarak kullanılmıştır. Analiz sonuçlarından sıvı ürünlerin (Metanol, etanol, etilen glikol, 1,2-propandiol) miktarları hesaplanmıştır. Gaz ürünlerin miktarları ise kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

En yüksek gliserin dönüşümü, saf gliserin için 230 °C sıcaklık, 2,5 g Raney Nikel katalizör, 40 bar hidrojen basıncı, 2 molar gliserin derişimi ve 400 rpm karıştırma hızı koşullarında % 80,38 olarak bulunmuştur. En yüksek sıvı ürün verimi, saf gliserin için 230 °C sıcaklık, 0,5 g Raney Nikel katalizör, 40 bar hidrojen basıncı, 2 molar gliserin derişimi ve 400 rpm karıştırma hızı koşullarında % 95,25 olarak bulunmuştur. En yüksek 1,2-propandiol seçiciliği, en yüksek sıvı ürün veriminin gerçekleştiği koşullarda oluşmuş ve % 54,06 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Gliserin, 1,2-propandiol, hidrojenasyon

CATALYTIC HYDROGENATION OF BIODIESEL PROCESS BYPRODUCT GLYCEROL

MEHMET YILDIZ

SUMMARY

In this thesis, “catalytic hydrogenation”, which is one of the methods used to obtain value-added chemicals from biodiesel process by-product glycerol, was investigated. An alternative process is presented using glycerol as a raw material for production of 1,2- and 1,3-propanediol, ethylene glycol etc. which is production technology based on petroleum. The commercial Raney-Nickel catalyst, which is quite active as a catalyst for hydrogenation reaction, was used.

Temperature, hydrogen pressure, agitation speed, catalyst loading and glycerol concentration are used as parameters for hydrogenation reaction of glycerol. Amount of the liquid products (methanol, ethanol, ethylene glycol, 1,2-propanediol) was calculated by using analysis results. Amount of gas products was calculated from mass balances.

The highest conversion of pure glycerin was found as 80.38 % under the conditions of 230 °C temperature, 2.5 g Raney nickel catalyst, 40 bar hydrogen pressure, 2 molar concentration of glycerol and 400 rpm agitation speed. The highest yield of liquid products was found as 95.25 % under the conditions of 230 °C temperature, 0.5 g Raney nickel catalyst, 40 bar hydrogen pressure, 2 molar concentration of glycerol and 400 rpm agitation speed. The highest 1,2-propanediol selectivity was found as 54.06 % with the same conditions for the highest yield of liquid products.

Key Words: Glycerol, 1, 2-propanediol, hydrogenation.

TEŞEKKÜR

Gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle daima bana yol gösteren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

106M375 numaralı "Atık Gliserinden Değerli Kimyasalların Eldesi" isimli proje kapsamında gerçekleşen bu teze sağladığı maddi katkılardan dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na ve projeye ilham kaynağı olan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. H. Ferdi GERÇEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Atık gliserinin temini aşamasında desteklerini esirgemeyen Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekan Yardımcısı Yrd. Doç. Dr. İsmet ÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca birlikte olmaktan ve çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum tüm ESOGÜ personeline teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü sıkıntıda ve sevincimde yanımda olan, şefkatini esirgemeyen değerli anneme sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| KABUL VE ONAY SAYFASI | iv |
| ÖZET VE SUMMARY | v-vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x-xi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xiii |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| | |
| 2. GLİSERİN | 3 |
| 2.1 Gliserinin Kaynağı | 3 |
| 2.2 Gliserinin Özellikleri | 3 |
| 2.3 Gliserin ve Biyodizel İlişkisi | 4 |
| 2.4 Gliserin Pazarı ve Kullanım Alanları | 6 |
| 2.5 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Değerlendirilmesi Amacıyla Yapılan Çalışmalar | 8 |
| 2.5.1 Eterleşme | 8 |
| 2.5.2 Asetalleşme | 9 |
| 2.5.3 Seçimli oksidasyon | 10 |
| 2.5.4 Esterleşme | 11 |
| 2.6 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Saflaştırılması | 12 |

İÇİNDEKİLER (devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| 3. HİDROJENASYON | 14 |
| 3.1 Hidrojenasyon Tepkimeleri | 14 |
| 3.2 Hidrojenasyon Katalizörleri | 15 |
| 3.3 Gliserinin Hidrojenasyon Tepkimesinin Ürünleri | 16 |
| 3.4 Gliserinin Hidrojenasyon Mekanizmaları | 19 |
| 3.5 Gliserinin Hidrojenasyonu Üzerine Yapılmış Literatür Çalışmaları | 23 |
| 4. DENEYSEL ÇALIŞMA | 26 |
| 4.1 Materyaller ve Deney Düzenegi | 26 |
| 4.2 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Saflaştırılması | 27 |
| 4.3 Yöntem | 30 |
| 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA | 31 |
| 5.1 Sıcaklığın Etkisi | 34 |
| 5.2 Hidrojen Gazı Basıncının Etkisi | 38 |
| 5.3 Katalizör Miktarının Etkisi | 40 |
| 5.4 Karıştırma Hızının Etkisi | 42 |
| 5.5 Gliserin Derişiminin Etkisi | 44 |
| 6. SONUÇ VE ÖNERİLER | 47 |
| 7. KAYNAKLAR DİZİNİ | 49 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 2.1 Gliserinin yapısı | 3 |
| 2.2 Transesterifikasyon tepkimesi | 5 |
| 2.3 Gliserinin kullanım alanları | 6 |
| 2.4 Gliserinin i-büten ile tepkimesi sonucu oluşan ürünler | 9 |
| 2.5 Gliserinin aldehitlerle asetalleşme tepkimesi | 10 |
| 2.6 Gliserinin oksidasyonu sonucu oluşan ürünler | 11 |
| 2.7 MAGs ve DAGs yapısı | 12 |
| 2.8 Biyodizel prosesi yan ürünü gliserinin saflaştırma süreci | 13 |
| 3.1 Kurutulmuş aktive Raney Nikel | 15 |
| 3.2 Propilen glikol kullanımının sektörlere göre dağılımı | 18 |
| 3.3 Ticari olarak propilen glikol üretiminde kullanılan tepkime | 19 |
| 3.4 Gliserinin hidrojen ile etkileşmesi sonucu oluşan ürünler | 19 |
| 3.5 Gliserinin hidrojenasyonu için Montassier vd. (1988) tarafından önerilen mekanizma | 20 |
| 3.6 Gliserinin hidrojenasyonu için Chaminand vd. (2004) tarafından önerilen mekanizma | 21 |
| 3.7 Gliserinin hidrojenasyonu için Dasari vd. (2005) tarafından önerilen mekanizma | 22 |
| 4.1 Deney düzeneği | 26 |
| 4.2 Biyodizel prosesi yan ürünü gliserinin saflaştırılması | 28 |
| 4.3 Fosforik asit ilavesi sonrası oluşan üç faz: Üst faz yağ asitleri, orta faz gliserin ve alt fazda tuzlar | 29 |
| 4.4 Aşırı metanolla yıkama sonucu ayrılan gliserin ve tuz çökeltisi | 29 |
| 5.1 Gliserinin hidrojenleme tepkimesi ürünlerinin GC/MS kromatogramı | 34 |
| 5.2 Gliserin dönüşümü üzerine sıcaklığın etkisi | 35 |
| 5.3 Sıvı ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi | 35 |
| 5.4 1,2-propandiol seçiciliği üzerine sıcaklığın etkisi | 36 |
| 5.5 Gliserinin hidrojenasyonu ve sulu faz reformingi | 37 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| 5.6 Gliserin dönüşümü üzerine hidrojen gazı basıncının etkisi | 38 |
| 5.7 Sıvı ürün verimi üzerine hidrojen gazı basıncının etkisi | 39 |
| 5.8 1,2-propandiol seçiciliği üzerine hidrojen gazı basıncının etkisi | 39 |
| 5.9 Gliserin dönüşümü üzerine katalizör miktarının etkisi | 40 |
| 5.10 Sıvı ürün verimi üzerine katalizör miktarının etkisi | 41 |
| 5.11 1,2-propandiol seçiciliği üzerine katalizör miktarının etkisi | 41 |
| 5.12 Gliserin dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisi | 42 |
| 5.13 Sıvı ürün verimi üzerine karıştırma hızının etkisi | 43 |
| 5.14 1,2-propandiol seçiciliği üzerine karıştırma hızının etkisi | 43 |
| 5.15 Gliserin dönüşümü üzerine gliserin derişiminin etkisi | 44 |
| 5.16 Sıvı ürün verimi üzerine gliserin derişiminin etkisi | 45 |
| 5.17 1,2- propandiol seçiciliği üzerine gliserin derişimin etkisi | 45 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| 2.1 Gliserinin 20 °C'deki fizikokimyasal özellikleri | 4 |
| 3.1 Propilen glikolün fiziksel özellikleri | 17 |
| 5.1 Deneysel sonuçlar | 32 |
| 5.2 Sıvı ürün bileşimi | 33 |
| 5.3 TON ve TOF değerlerine sıcaklığın etkisi | 37 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler</u> | <u>Açıklama</u> |
|------------------------|-----------------------------------|
| m_G | Harcanan gliserin miktarı |
| $m_{sü}$ | Sıvı ürün miktarı |
| $m_{1,2PD}$ | Oluşan 1,2-propandiol miktarı |
| N_{cat} | Katalizörün mol sayısı |
| N_t | t anında gliserinin mol sayısı |
| N_0 | Başlangıçta gliserinin mol sayısı |
| $S_{1,2PD}$ | 1,2-propandiol seçiciliği |
| t | Reaksiyon süresi |
| X_G | Gliserin dönüşümü |
| $V_{sü}$ | Sıvı ürün verimi |

| <u>Kısaltmalar</u> | <u>Açıklama</u> |
|---------------------------|-----------------------------|
| DAG | Di-açıl gliserol |
| MAG | Mono-açıl gliserol |
| MONG | Matter organic non-glycerol |
| MSD | Mass selective detector |
| TOF | Çevrim frekansı |
| TON | Çevrim sayısı |

1. GİRİŞ

Biyodizel, dizel motorlarda kullanılmak üzere bitkisel veya hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen, uzun yağ asidi zincirlerinin mono alkil esterleridir (Meher, et al., 2006).

Bugün biyodizel olarak bilinen yakıt ile ilgili ilk resmi doküman, 31 Ağustos 1937'de Brüksel Üniversitesinden G. Chavanne tarafından 422,87 patent numarası ile yapılan çalışmadır. Bu çalışmada biyodizel palm yağı etil esteri olarak tanımlanmıştır. Burada asit katalizörlü transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Üretilen yakıt 1938 yazında Brüksel ile Leuven arasında çalışan ticari araçlarda yakıt olarak kullanılmıştır. Bu kullanımda petrol dizelinden tek farklılık viskozite olarak değerlendirilmiştir. Viskoziteyi azaltmak adına ayçiçeği metil esteri alanında çalışmalar yürütülmüştür. Etil ya da metil ester ismi 1988 yılında basılan bir makalede “biyodizel (biodiesel)” olarak isimlendirilmiş ve bu terim dünyada yaygınlık kazanmıştır (Knothe, et al., 2005).

Biyodizelin kullanımı tüm dünyada giderek yaygınlaşmaktadır. Hali hazırda biyodizel Avrupa ve Amerika'da ticari olarak üretilmektedir. Avrupa'nın bu alandaki aktif ülkeleri Avusturya, İtalya, Almanya ve Fransa'dır. Biyodizele uygulanan verginin azaltılması biyodizelin üretimini ve kullanımını yaygınlaştırmakta ve çevresel kaygılardan dolayı biyodizel pazarı süratle büyümektedir (Oğuz ve Öğüt, 2006).

Biyodizel üretiminde kullanılan en yaygın yöntem iç ester değişimidir. İç ester değişimi; bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseritlerdeki glisoksi grubu ile mono alkoksi gruplarının yer değiştirmesi olan bir iç ester dönüşüm işlemi ya da kısacası gliserin esaslı triesterlerin, alkil esaslı monoesterlere dönüştürülmesidir. Stokiyometrik olarak bir iç ester değişiminde bir mol yağ için üç mol mono alkol kullanılır. Ürünler ise üç mol yağ asidi mono alkil esteri ve yan ürün olan bir mol gliserindir (Çildir ve Çanakçı, 2006).

Biyodizel üretiminde yan ürün olarak gliserin elde edilmektedir. Avrupa Birliği'ne giriş sürecinde olan ülkemizde biyodizel üretimi gittikçe artmaktadır. Avrupa Birliği'nin uygulaması olarak dizel yakıtlara belli oranlarda biyodizel katkısının zorunluluğu, biyodizelin önemini daha da artıracığı düşünülmektedir. Buna bağlı

olarak artan gliserin üretimiyle gliserinin pazardaki fiyatı düşecektir. Giderek ucuzlayacak ve miktarı artacak olan gliserin uygun bir hammadde kaynağı olacaktır.

Gliserin ve türevleri sanayide oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ancak biyodizelden elde edilen gliserin renk ve saflık bakımından uygun değildir. Biyodizel prosesi yan ürünü gliserini değerlendirmek amacıyla yapılan çalışmalar son yıllarda hızla artmaktadır. Bunlardan hidrojenasyon, eterleşme, asetalleşme, esterleşme ve seçimli oksidasyon öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada biyodizel prosesi yan ürünü gliserinden değerli kimyasallar elde etmek amacıyla kullanılabilir yöntemlerden “katalitik hidrojenasyon” yöntemi araştırılmıştır. Hidrojenasyon tepkimesi için oldukça aktif bir katalizör olan ticari Raney-Nikel katalizörü kullanılmıştır. Saf gliserin ve teknik saflıktaki gliserinin hidrojenasyon tepkimesinde sıcaklık, hidrojen basıncı, karıştırma hızı, katalizör miktarı ve gliserin derişimi parametre olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, saf gliserin ve biyodizel prosesi yan ürünü gliserininin karşılaştırılmasında kullanılmıştır.

2. GLİSERİN

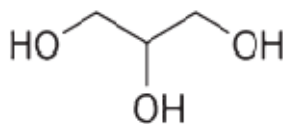
2.1 Gliserinin Kaynağı

Gliserin hem doğal hem de petrokimyasal hammaddelerden elde edilen renksiz, kokusuz, viskoz, tatlı bir sıvıdır. Gliserin adı Grekçe tatlı anlamına gelen “glykys” sözcüğünden türemiştir. Diğer taraftan gliserin ya da gliserol ifadeleri genellikle gliserinin asıl bileşen olduğu ticari sulu çözeltileri için de kullanılmaktadır.

Gliserin insanoğlunun bildiği çok yönlü ve en değerli kimyasallardan biridir. Modern devirde, 1779 yılında Carl Wilhelm Scheele (1742 –1786 Alman farmasötik kimyacı) tarafından zeytinyağı ile doğal kurşun oksit karışımının ısıtılması ve su ile özütlenmesi ile keşfedilmiştir. Suda ve alkolde tamamen çözünür, eter ve dioksan gibi bilinen birçok çözücülerde kısmen çözünür (Pagliaro and Rossi, 2008).

2.2 Gliserinin Özellikleri

Susuz ortam koşullarında gliserinin özgül ağırlığı 1,261 g/mL, erime noktası 18,2 °C ve normal atmosfer basıncında kaynama noktası 290 °C'dır. Düşük sıcaklıklarda gliserin kristal biçimde bulunabilir (Pagliaro and Rossi, 2008).



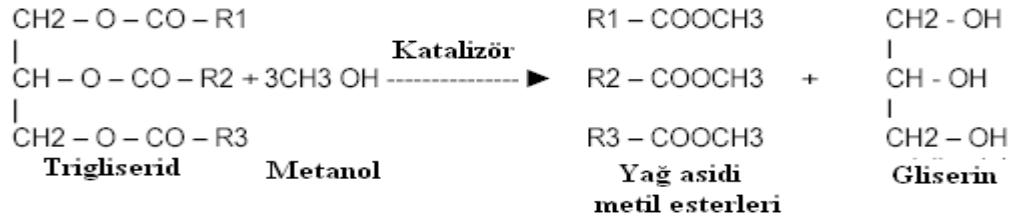
Şekil 2.1 Gliserinin yapısı

Çizelge 2.1 Gliserinin 20 °C'deki fizikokimyasal özellikleri

| | |
|------------------|-------------------------|
| Kimyasal Formülü | $C_3H_5(OH)_3$ |
| Molekül Ağırlığı | 92,09382 g/mol |
| Özgül Ağırlığı | 1,261 g/cm ³ |
| Akmazlık | 1,5 Pa.s |
| Erime Noktası | 18,2 °C |
| Kaynama Noktası | 290 °C |
| Besin Değeri | 4,32 kkal/g |
| Parlama Noktası | 160 °C (kapalı kap) |
| Yüzey Gerilimi | 64 mN/m |

2.3 Gliserin ve Biyodizel İlişkisi

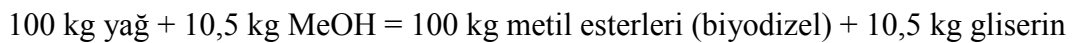
Gliserin, bitkisel ve hayvansal yağların moleküler iskeletidir. Aynı zamanda milattan önce 2800 yıllarında yağların sabun üretmek amacıyla kül ile ısıtılmasından elde edilen, insanoğlunun ayırdığı ilk organik moleküldür. Yağın ağırlıkça yaklaşık % 10'unu oluşturur. Vücut, enerji kaynağı olarak yağ depolarını kullandığında gliserin ve yağ asitleri kana karışırlar. Gliserin bileşiği karaciğerde glikoza dönüştürülür ve hücrel metabolizmaya enerji sağlar. Doğal gliserin yağlardan sabun ve yağ asidi üretimi sırasında ve biyodizel üretimi sırasında meydana gelen transesterifikasyon tepkimesi sonucu elde edilir.



Şekil 2.2 Transesterifikasyon tepkimesi

Gliserin arzı dünyadaki ulusal endüstriler için bir stratejik savaş malzemesi haline gelmiştir. Örneğin 1914 yılında Birinci Dünya Savaşı başladığında DuPont Amerika'da dumansız barut ve dinamit üreten tek kuruluştur. Birinci Dünya Savaşı'ndan sonra Amerikan Hükümeti savaş zamanındaki talebi karşılayabilmek için gliserin üretimini sabun üretiminden bağımsız hale getirdi ve yerine petrokimyasal kökenli hammaddeler gerektiren yüksek verimli tepkimeler kullanmaya karar verdi. Bundan sonra gliserin, petrol kökenli propilenden elde edilen epiklorhidridinden üretilmeye başlandı. Bugün bu tip işletmeler kapatılmakta ve gliserini hammadde olarak kullanan, hatta epiklorhidridini gliserinden üreten işletmeler haline getirilmektedir. Bu durum yağlı tohumlardan elde edilen yağların bir bazik katalizör varlığında transesterleşmesi ile üretilen biyodizel üretimi artmasının ve buna bağlı olarak yan ürün olan gliserin üretiminin artmasının sonucudur.

Geleneksel üretim prosesinde biyodizel, bitkisel bir yağ ve metanol arasında KOH ile katalizlenen bir transesterifikasyon tepkimesi ile üretilir. Aşağıdaki stokiometriye göre ilerleyen bir denge tepkimesidir.



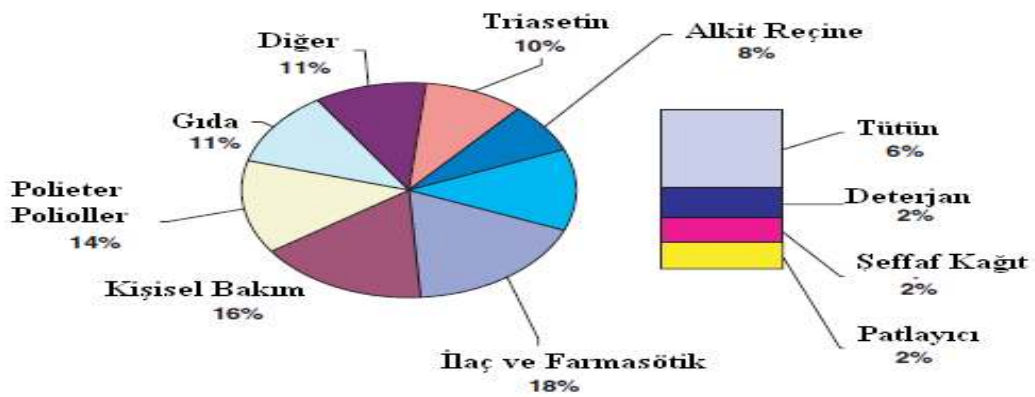
Kolza, soya ve palm yağları biyodizel üretimi için en iyi fizikokimyasal özelliklere sahip yağlardır. Ham bitkisel yağ önce degumming (lestisin ve fosforun ayrılması) ve deasidifikasyon (yağ asitlerinin ayrılması) ile rafine edilir. Orijinal ürün % 2'si kadar yağ asidi içerir ve distilasyon sonrası yağ asitleri ve katılar geri kazanılır. Yağ büyük kesikli reaktörlere beslenir ve metanol-KOH karışımının % 30 fazlası ile 55 °C'ye ısıtılır. Tepkime sonrası karışım 2 saat bekletilir. Gliserin ve metanol çözeltisi metanol ve esterlerden daha ağırdır ve reaktörün dibine çöker. Metanol pahalı

olduğundan bir sonraki tepkimeye kullanılmak üzere geri kazanılır. Son ürün, biyodizel ve su karışımı vakum altında kurutulur ve analitik testlere tabi tutulur. Temel analizler ester (minimum % 96,5) ve gliserin (200 ppm) içeriğidir.

Gliserin yan ürünü tipik olarak gliserin, metanol, su, inorganik tuzlar (fazla katalizör), serbest yağ asitleri, tepkimeye girmeyen mono-, di-, ve trigliseridler ve değişik oranlarda organik moleküllerden oluşur. Metanol ham gliserinin nötralizasyonu sonrası bu akımdan ayrılır ve yeniden kullanılır. Ham gliserin bu haliyle yüksek miktarda tuz ve serbest yağ asidi içerir. Bundan dolayı ham gliserin çok az uygulamada direk olarak kullanılabilir ve ısı değeri de düşüktür (Pagliaro and Rossi, 2008).

2.4 Gliserin Pazarı ve Kullanım Alanları

Hem direk katkı olarak hem de ham madde olarak gliserinin geleneksel uygulamaları, gıda, tütün ve ilaç katkısından trinitrogliserin, alkit reçine ve poliüretan sentezine kadar uzanır (Pagliaro and Rossi, 2008).



Şekil 2.3 Gliserinin kullanım alanları

İlaç üretiminde nemlilik, kayganlık sağlanması, pürüzsüzlüğü artırması amacıyla medikal ve farmasötik uygulamalarda kullanılır. Baş ve göz tansiyonu düşürmek için de kullanılabilir. Fital ve öksürük şurubu üretiminde kullanılmaktadır.

Kişisel bakım alanında diş macunlarında, ağız temizleme losyonlarında, cilt ve saç bakımı ürünlerinde ve sabunlarda kullanılır. Kişisel bakım ürünlerinde yumuşatıcı, nemlendirici, çözücü ve yağlayıcı olarak kullanılır. Gliserinin daha iyi tadı ve yüksek çözünürlüğü olmasıyla beraber sorbitol ile rekabet etmektedir (Hoogendoorn, et al., 2007).

Gıda ve meşrubatlarda nemlendirici, çözücü, tatlandırıcı ve koruyucu olarak kullanılır. Gıda boyaları ve esansları için çözücüdür. Peynir, şeker, kek üretiminde nemlendirici ve yumuşatıcı olarak kullanılır. Kıvam arttırıcı olarak kullanılan mono- ve di-gliseridlerin üretiminde kullanılır. Bir çay kaşığı gliserin 27 kalori besin değerine sahiptir ve % 60 küp şeker kadar tatlıdır. Gliserin gıda endüstrisinde tatlandırıcı olduğu kadar koruyucu olarak da kullanılmaktadır. Çok tatlıdır ve şeker içermez. Şeker hastaları için kabul edilebilir bir tatlandırıcıdır.

Esnek köpüklerin üretiminde ve daha küçük boyutta katı poliüretan üretiminde kullanılan başlıca hammaddedir. Propilen oksit ve etilen oksit üretiminde başlangıç maddesidir.

Gliserin nitrogliserin üretiminde kullanılır. Nitrogliserin güçlü bir patlayıcıdır. Sadece 10 mL nitrogliserin 100 litreye genişleyebilmektedir.

Ham gliserin yakılabilir fakat yüksek yanma sıcaklıklarında zehirli akrolein dumanı çıkarmaktadır. Ham gliserinin yakıt olarak kullanılmasının dezavantajı yüksek toz emisyonu ve toz filtrelerinin kullanılması gerekliliğidir. Yaklaşık olarak bir ton ham gliserinden 600 m³ biyogaz üretilebilmektedir.

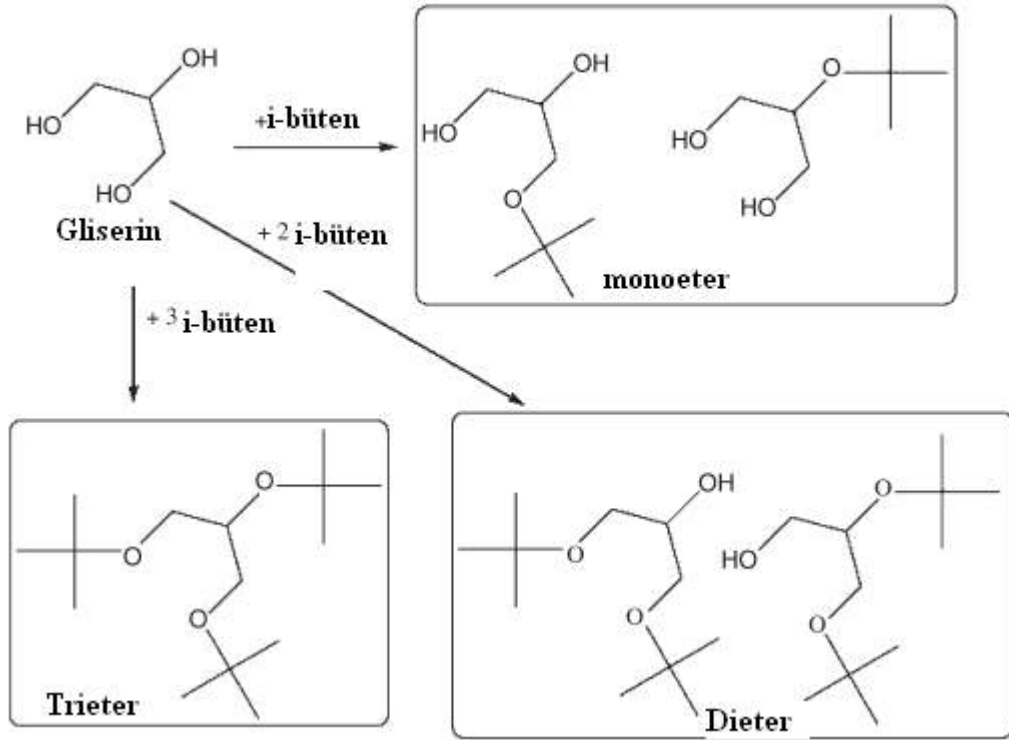
Gliserin hayvan yemine de karıştırılabilir. Maksimum % 0,5 metanol içeren % 80'lik ham gliserin % 2-5 oranında hayvan yemlerine karıştırılabilir (Hoogendoorn, et al., 2007).

2.5 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Değerlendirilmesi Amacıyla Yapılan Çalışmalar

Gliserin ve türevleri, sanayide kullanımı oldukça geniş olan maddelerdir. Geleneksel yöntemlerle elde edilen gliserinin çeşitli tepkimeleri literatürde mevcuttur. Biyodizelin yan ürünü olarak elde edilen gliserinin değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar ise son yıllarda hızla artmaktadır. Bunlardan hidrojenleme bu tezin konusu olmakla birlikte, eterleşme, asetalleşme, seçimli oksidasyon, esterleşme ve sulu faz reforming tepkimeleri öne çıkmaktadır.

2.5.1 Eterleşme

Gliserin yüksek polaritesinden dolayı petrol türevli yakıtlarda çözünmediğinden, direk olarak yakıtlara katılamamaktadır. Ayrıca nem çekici olması, yüksek sıcaklıklarda polimerleşmesi ve tam yanma olmadığında zehirli akrolein gazı olduğundan yakıtlara katkı olarak kullanılması uygun değildir. Diğer taraftan metil tersiyer bütül eter gibi oksijenli moleküller yanmayı düzenlemesi ve oktan sayısını artırması bakımından değerli yakıt katkılarıdır. Özellikle gliserin tersiyer bütül eterleri biyodizel ve dizel formülasyonunda önemli katkı maddeleridir. Polar olmayan çözücülerde çözünebilir 1,3-di, 1,2-di ve 1,2,3-tri tersiyer bütül gliserin bileşikleri % 30-40 aromatik bileşik içeren dizel yakıtıyla uyumludur. Bu katkılar yakıt emisyonunu önemli miktarda azaltmaktadır (Liotta, et. al., 1994).

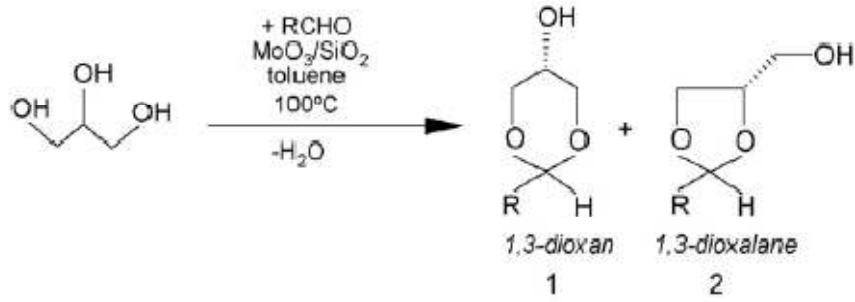


Şekil 2.4 Gliserinin i-büten ile tepkimesi sonucu oluşan ürünler

Gliserin alkil eterleri şekil 2.4'de gösterildiği gibi i-büten gibi alkenler ile asit katalizör varlığında, 50-150 °C sıcaklık aralığında ve gliserin:i-büten 1:2 mol oranında kolayca sentezlenebilmektedir. Tepkime verimi sıcaklık, mol oranı ve katalizör miktarı optimizasyonu ile yükseltilebilmektedir (Gupta, 1995).

2.5.2 Asetalleşme

Gliserinin bir diğer değerlendirme yöntemi aldehitler, ketonlar ya da onların dimetil asetalleri ile gliserinin yoğuşma tepkimesi sonucu kendilerinden değerli kimyasallar elde edilebilen ara ürün sentezidir.

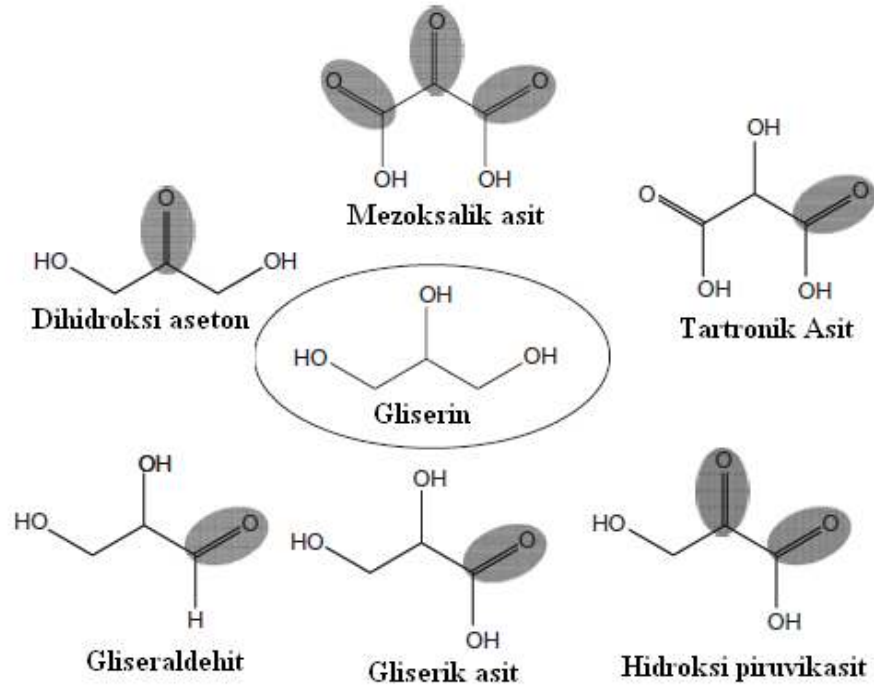


Şekil 2.5 Gliserinin aldehitlerle asetalleşme tepkimesi

Yapılarına göre gliserinden elde edilen altıgen halkalı asetallerden asetal bağının kırılması ile yeşil kimyasallar kategorisindeki 1,3-propandiol ve 1,3-hidroksiaseton üretilmektedir (Deutsch, et. al., 2007).

2.5.3 Seçimli oksidasyon

Gliserinin oksidasyonu sonucunda birçok kimyasal madde elde edilebilmektedir. Dihidroksiaseton, gliseraldehit, gliserik asit, glikolik asit, hidroksipiruvik asit, mezoksalik, oksalik asit ve tartronik asit gliserinin oksidasyonu sonucu oluşabilecek ürünlerdir. Ürün çeşitliliği çok fazla olduğundan gliserinin seçimli oksidasyonu önem kazanmaktadır. Bu kimyasal maddeler günümüzde pahalı yöntemlerle sentezlendiği için pazarları gelişmemiştir (Demirel, et al., 2007).



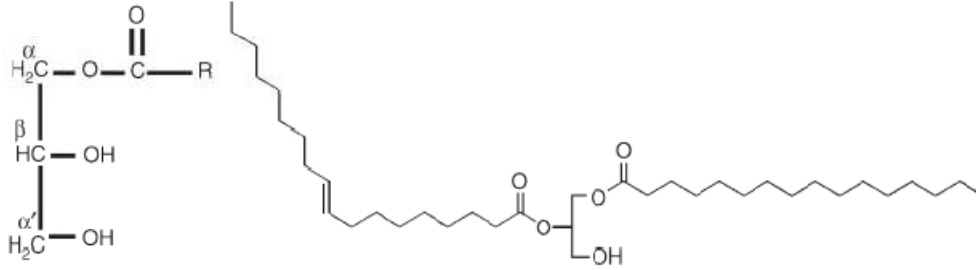
Şekil 2.6 Gliserinin oksidasyonu sonucu oluşan ürünler

2.5.4 Esterleşme

Gliserinin esterleşmesinden birçok değerli ürün elde edilebilmekte ve son yıllarda bu konu ile ilgili araştırmalar oldukça artmaktadır. Tepkimeler hem kimyasal katalizli hem de lipaz katalizli gerçekleştirilebilmekte ve karboksilik asitlerle esterleşme, karboksilasyon ve nitrasyon olarak üçe ayrılmaktadır.

Gliserinin karboksilik asitler ile esterleşmesinden monoaçil gliseroller (MAGs) ve diaçilgliseroller (DAGs) meydana gelmektedir. Monoaçil gliseroller amfifilik monoküller olup iyonik olmayan yüzey aktif madde ve emulgatör olarak kullanılırlar. Hem MAGs hem de DAGs günlük gıdalarda, margarinlerde ve soslarda katkı maddesi olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kozmetikte kremlerin ve losyonların kıvamlarını geliştirmek ve doku ajanı olarak kullanılmaktadır. İlaveten mükemmel plastifyan ve yağlayıcı özelliklerinden dolayı tekstilde kullanılan birçok makinede proses yağı olarak kullanılmaktadırlar. Bu maddeler endüstriyel olarak ya yağların

yüksek sıcaklıkta bir alkali katalizör varlığında alkolizi ile ya da gliserinin yağ asitleri ile direk olarak esterifikasyonundan üretilmektedirler (Pagliaro and Rossi, 2008).



Şekil 2.7 MAGs ve DAGs yapısı

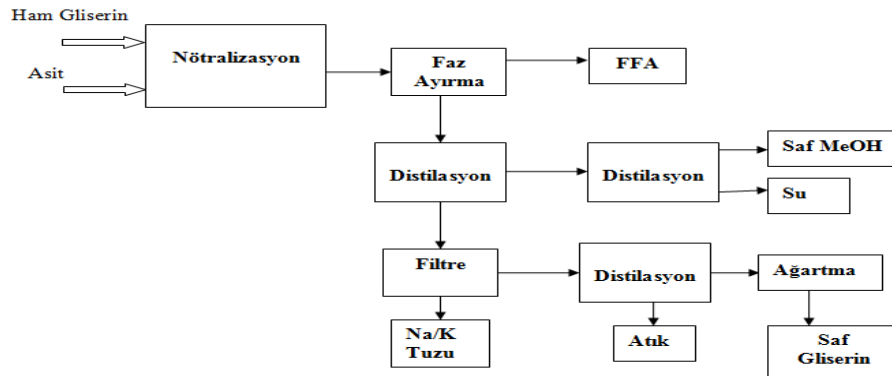
2.6 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Saflaştırılması

Biyodizel prosesi sonunda yan ürün olarak elde edilen gliserin fazı, kullanılmayan katalizör, sabunlaşma reaksiyonu ürünleri, su ve kullanılmayan fazla alkol içermektedir. Bu faz öncelikle asit ile nötralize edilip ham gliserin olarak depolanabilir. Bugün ülkemizde faz ayırma işlemlerinden elde edilen ham gliserin, olduğu gibi depolanmakta ve başka hiçbir işlem yapılmadan çok düşük fiyata satılmaktadır. Bu ham gliserin fazı içinde gerçek gliserin yüzdesi yaklaşık % 40–50 arasındadır. Geri kalanın önemli bir kısmı transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılması gereken ancak reaksiyona girmeyen fazla metanoldür. Yapılan araştırmalar, transesterifikasyon reaksiyonunda bir mol gliseride karşılık altı mol alkol kullanıldığında, esterleşme oranının arttığını göstermektedir. Bu altı mol metanolün üç molü gerçek reaksiyonda tüketilmektedir. Diğer üç molü sadece reaksiyonun sağ tarafa doğru daha çabuk ve yüksek verimle yürümesi için kullanılmaktadır. Ülkemizdeki üretim tesislerinin çoğunda kullanılan metanol miktarının bu belirtilen değerden daha az olduğu bilinmektedir. Yine de reaksiyona girmeyen bu fazla alkolün büyük bir kısmı, faz ayırma işlemlerinde gliserin fazında kalmaktadır. Öncelikle alkolün geri kazanılması ve tekrar reaktöre geri gönderilmesi, biyodizel üretim maliyeti üzerine çok olumlu etki yapacaktır. Bunun yanı sıra, gliserinin suya olan ilgisi yüksek olduğundan,

faz ayırma işlemi sırasında gliserin fazında kalan suyun da uzaklaştırılması gerekmektedir. Gliserin fazının nötralizasyonu sonucu içinde kalan sabunlar tekrar serbest yağ asitlerine dönüşür ve bunların ayrılması gerekir. Ayrıştırılan serbest yağ asitleri asitle muamele edildikten sonra biyodizel üretimine geri döndürülebilirler. Böylece, serbest yağ asitleri, alkolü ve suyu uzaklaştırılmış gliserin fazının saflığı % 80-85 arasındadır. Proses boyunca oluşan inorganik tuzlarda hala bu faz içerisindedir. (% 5–10). Kullanılan baz ve asite bağlı olarak, örneğin başta KOH ve nötralizasyonda da fosforik asit kullanıldığında elde edilen potasyum fosfat bu fazdan ayrılıp gübre olarak değerlendirilebilir. Gliserin fazının safsızlığını oluşturan diğer bir kısım ise MONG (Matter Organic Non-Glycerol) olarak da bilinen gliserin harici organik maddedir.

Bundan sonraki saflaştırma işlemi, gliserinin fizikokimyasal özelliklerinden etkilenir. Saflaştırmada en etkin yöntem distilasyondur. Ancak, gliserinin kaynama noktası normal şartlarda (760 mmHg basınçta) çok yüksek olduğundan (290 °C), bu distilasyon işlemi düşük basınçta yapılmalıdır. Gliserinin 1 mmHg basınçta bile kaynama noktası 127,5 °C'dir.

İlaç ve kozmetik sanayinin ihtiyacı olan % 98 üzerinde bir saflaştırma yapılmak isteniyorsa, vakum distilasyon kaçınılmazdır. Distilasyon işleminden sonra ise ağartma işlemi ile renk açılabilir. Bu saflaştırma işleminin akım şeması Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Uysal, 2007).



Şekil 2.8 Biyodizel prosesi yan ürünü gliserinin saflaştırma süreci

3. HİDROJENASYON

3.1 Hidrojenasyon Tepkimeleri

Hidrojenasyon, hidrojen ile genellikle doymamış bir organik bileşiğin kimyasal tepkimesidir. Organik fonksiyonel grupların hidrojenasyonu, fonksiyonel gurupların parçalanması için tek bağların üzerine hidrojen katılması ve doymamış guruplara hidrojen katılması olarak sınıflandırılabilir. Doymamış organik bileşikler en az bir çift üç ya da çift bağlı karbon atomuna sahiptir. Doymamış bileşikler uygun sıcaklıkta ve katalizör varlığında hidrojen ile tepkime sokulduğunda karbon atomları arasındaki birçok bağ kırılır ve hidrojen atomu her bir karbon atomuna bağlanır.

Hidrojenasyon endüstriyel süreçlerde yaygın olarak kullanılır. Önemli örnekler kimyasal ve petrokimyasal endüstri (yakıtlardan ve yağlardan benzen giderimi), gıda imalat endüstrisi (katı yağ üretimi), değerli kimyasallar ve farmasötik endüstriler ve birçok laboratuvar ölçekli operasyonlardır (Ponac, 1997).

Heterojen katalitik hidrojenasyon tepkime sistemlerinde tepkimeye girenler ile katalizör farklı fazlarda bulunur. Hidrojen gaz fazda, hidrojenlenecek yapı gaz veya sıvı fazda ve katalizör katı fazda olmak üzere toplam üç fazda fazlar arası kütle aktarımı gerçekleşir.

Tepkimeye girenler gaz veya sıvı fazdan katalizör aktif yüzeylerine difüzyon mekanizması ile taşınırlar ve burada yüzey tepkimesi vererek ürünlere dönüşürler. Bu tip hidrojenasyon tepkimeleri çok fazlı tepkime sistemlerinden biri olan kütle ve ısı aktarım dirençlerinin küçük tutulmasını sağlayan süspansiyon tipi reaktörlerde gerçekleştirilebilir (Suyadal, 1990).

3.2 Hidrojenasyon Katalizörleri

En çok kullanılan hidrojenasyon katalizörleri nikel ve platin metallere aittir. Kobalt ve bakır krom oksit de kullanılabilir. Şu anki çalışmalar rhenyum metalinin katalitik özellikleri yönündedir. Talyum, osmiyum, iridyum ve bakır gibi diğer metallerin bazı hidrojenasyon tepkimeleri için katalitik davranışları incelenmiş fakat bu metaller ya kullanışsız ya da sınırlı kullanıma sahip olduğu görülmüştür (Ponec, 1997).

Paladyum C=C bağının hidrojenasyonu için iyi bir katalizördür fakat karbonil gruplarının hidrojenasyonu için etkisizdir (Ponec, 1997). Nikel katalizörler konjuge çift bağların ve karbonil gruplarının hidrojenasyonunda etkilidir (Salmi, et. al., 2000).

Raney Nikel ince taneli nikel-alüminyum alaşımından oluşan ve birçok endüstriyel süreçte kullanılan heterojen bir katalizördür. Endüstriyel süreçte bitkisel yağların hidrojenasyonu için alternatif bir katalizör olarak 1926 yılında Amerikan mühendis Murray Raney tarafından geliştirilmiştir. Özellikle hidrojenasyon tepkimeleri olmak üzere birçok organik sentez tepkimesinde heterojen katalizör olarak kullanılmaktadır.

Raney Nikel nikel-alüminyum alaşımının derişik sodyum hidroksit ile işleme tabi tutulmasıyla üretilir. Aktivasyon olarak adlandırılan bu işlem, alaşımdan alüminyumun büyük bir çoğunluğunu çözer. Kalan gözenekli yapı yüksek katalitik aktivite sağlayan büyük yüzey alanına sahiptir. Tipik bir katalizör kütlece % 85 nikel içerir. Alüminyum tüm katalizörün gözenek yapısının korunmasına yardımcı olur.



Şekil 3.1 Kurutulmuş aktive Raney Nikel

Yüzey alanı tercihen hidrojen gibi metal yüzeyde adsorplanan bir gaz kullanılarak BET yöntemiyle hesaplanır. Nikel, katalizörün aktif metal bileşeni olduğundan, nikel miktarının yükselmesi aynı zamanda tepkime için kullanılabilir yüzey alanının yükselmesi anlamına gelir. Ticari olarak kullanılabilir Raney Nikel ortalama 100 m²/g yüzey alanına sahiptir (Wikipedia, 2005).

Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği denel yoldan belirlenmektedir. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder. Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON (*turnover number*) ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (*turnover frequency*) ile ölçülmektedir (Avşar, 2008).

3.3 Gliserinin Hidrojenasyon Tepkimesinin Ürünleri

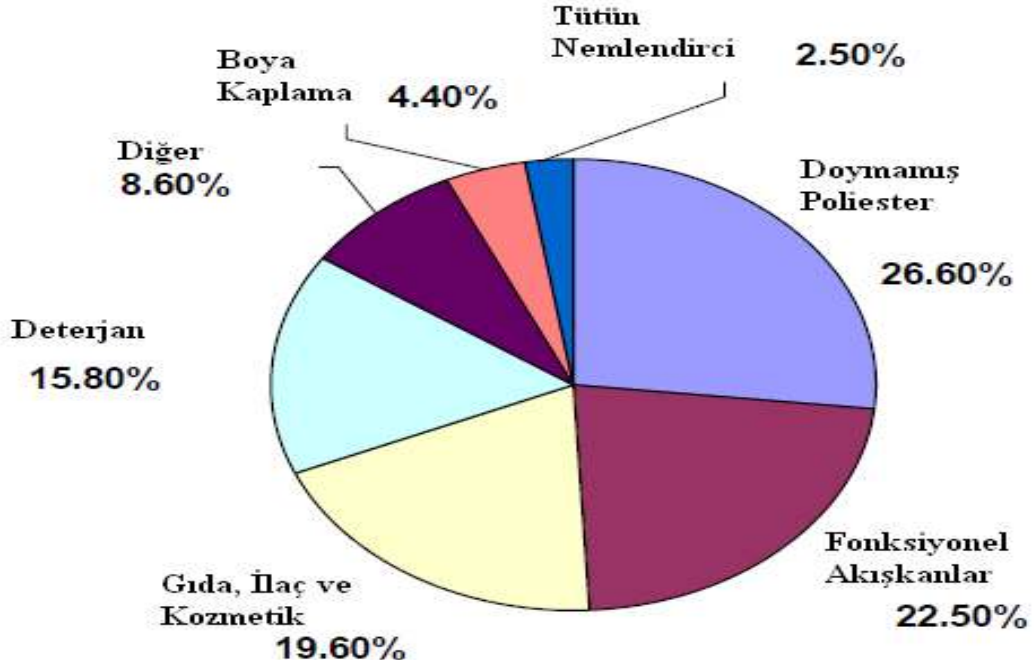
Bir polialkol olan gliserinin literatürde pek çok tepkimesi bilinmektedir. Gliserinin hidrojen ile tepkimesi sonucu 1,2- ve 1,3-propandiol ile etilen glikol gibi petrolden üretilebilen kimyasallar elde edilebilmektedir. 1,3-propandiol 1,2-propandiole göre nispeten daha pahalı bir kimyasaldır ve kullanım alanları hemen hemen aynıdır.

Propilen glikol ya da 1,2-propandiol berrak, renksiz, viskoz, kokusuz ve tatsız bir sıvıdır. Propilen glikol her molekülünde iki hidroksil gurubuna sahip alifatik bir organik bileşiktir. Özellikleri tek hidoksil ve üç hidroksil gurubu içeren alkoller arasındadır. Aynı şekilde çözünme karakteristiği de gliserin ve basit alkoller arasındadır. Propilen glikolün fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Propilen glikolün birçok fiziksel özelliği önemli endüstriyel uygulamalarla bağlantılıdır (Dasari, 2006).

Çizelge 3.1 Propilen glikolün fiziksel özellikleri

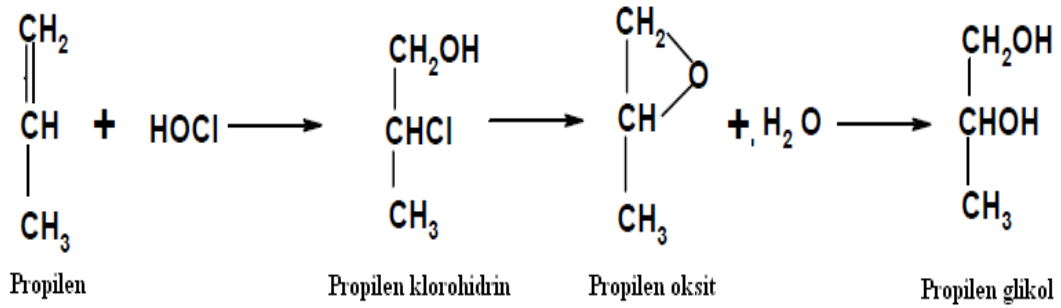
| Özellik | Birim | Değer |
|-----------------------------|-------------------|--------|
| Kaynama Noktası | °C | 187,3 |
| Parlama Noktası | °C | 107 |
| Donma Noktası | °C | - 60 |
| Buharlaştırma Isısı (1 atm) | cal/g | 165 |
| Refraktif Endeks | N_D^{20} | 1,4329 |
| Özgül Ağırlık (20 °C) | g/cm ³ | 1,04 |
| Özgül Isı (25 °C) | cal/g | 0,59 |
| Yüzey Gerilimi (25 °C) | dyn/cm | 0,37 |
| Buhar Basıncı (20 °C) | mmHg | 0,05 |
| Viskozite (20 °C) | cps | 60,5 |

Propilen glikol endüstride geniş kullanım alanıyla önemli bir oynamaktadır. Termoset plastiklerde, kaplama kimyasalarında, boya üretiminde, cam ve sır yüzey temizleyicilerinde, antifriz üretiminde, ısı aktarım akışkanlarında, doğal gaz işlemlerinde, kimyasal süreç akışkanlarında, hidrolik akışkanlarda, kağıt ve ambalaj üretiminde, yapıştırıcı üretiminde, yumuşatıcılarda, böcek ilaçlarında, mürekkep üretiminde, kozmetikte, farmasötikte, gıda ve elektronikte kullanılmaktadır. Propilen glikol tüm bu uygulamalarda ya ürünün önemli kısmını oluşturan bir parçası ya da üretimi kolaylaştıran bir bileşen olarak değerlendirilir.



Şekil 3.2 Propilen glikol kullanımının sektörlere göre dağılımı

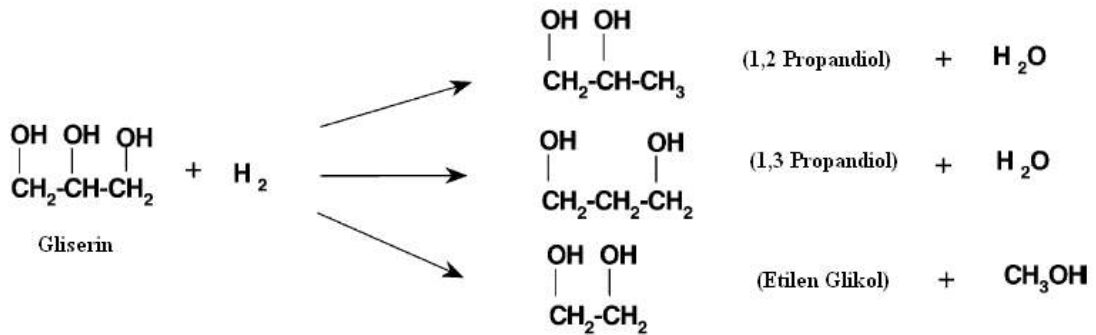
Şu anda propilen glikol üretimin büyük çoğunluğu propilen oksitin hidrasyonunda dayanmaktadır. Bu yol propilen oksite dönüştürülebilen propilen klorohidriini ara ürün olarak elde etmek amacıyla propileni başlangıç maddesi olarak kullanır (Dasari, 2006).



Şekil 3.3 Ticari olarak propilen glükol üretiminde kullanılan tepkime

3.4 Gliserinin Hidrojenasyon Mekanizmaları

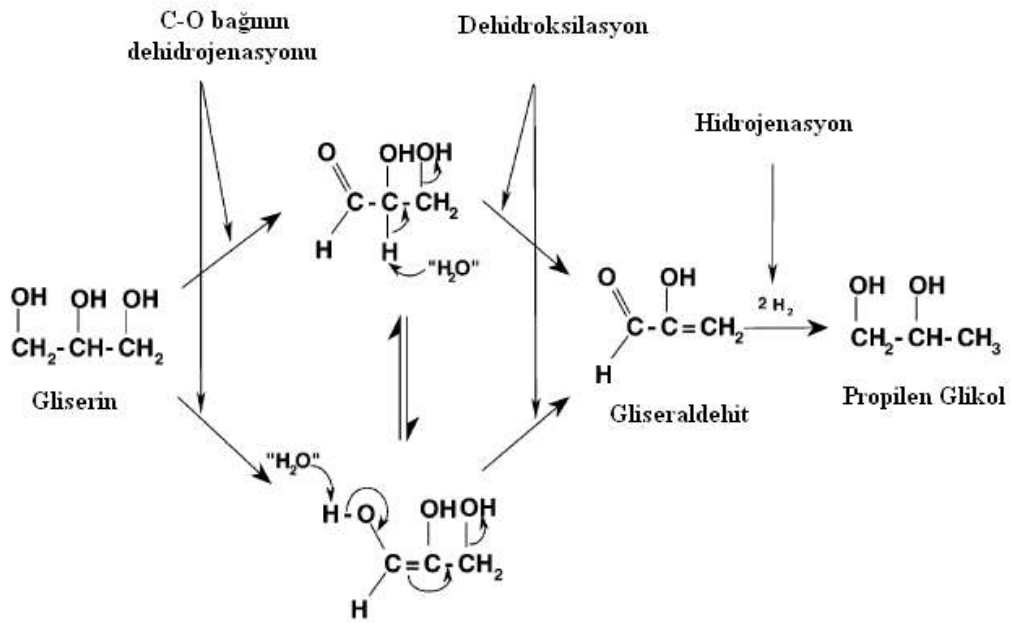
Sorbitol, ksilitol ya da gliserin gibi yüksek poliollerin etilen glükol ve propilen glükole hidrojenasyonu birçok adım içermektedir (Lahr and Shanks, 2005).



Şekil 3.4 Gliserinin hidrojen ile etkileşmesi sonucu oluşan ürünler

Şekil 3.4 gliserinin hidrojenasyon tepkimesini göstermektedir. Metalik katalizör ve hidrojen varlığında gliserin 1,2-propandiol, 1,3-propandiol ve etilen glükole hidrojenlenebilir (Dasari, et. al., 2005).

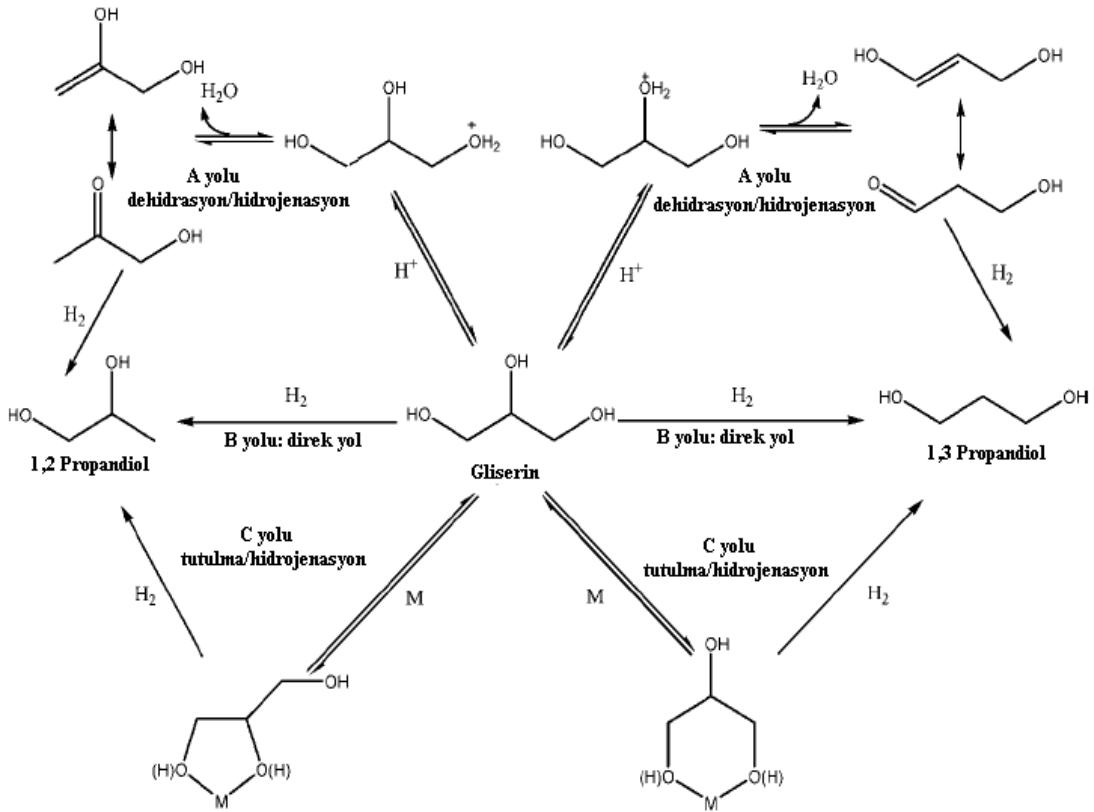
Bir çalışmada Raney-nikel, rutenyum, rodyum ve iridyum katalizörleri varlığında 300 bar hidrojen basıncı altında, 260 °C'da gliserinin hidrojenasyonu sonucu başlıca metan oluştuğunu söylenmiştir. Fakat Raney-bakır varlığında 1,2-propandiölün tepkime ana ürünü olduğunu gösterilmiştir. Ayrıca gliserinin hidrojenasyonu için Şekil 3.5'de gösterilen bir mekanizma da önerilmiştir (Dasari, et. al., 2005; Montassier, et. al., 1988)



Şekil 3.5 Gliserinin hidrojenasyonu için Montassier vd. (1988) tarafından önerilen mekanizma

Başka bir çalışmada heterojen katalizör ile gliserinin hidrojenasyonu 80 bar hidrojen basıncı altında ve 180 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Birçok metal (bakır, paladyum ve rutenyum), destek maddesi (Çinko oksit, karbon ve alüminyum oksit), çözücü (su, sülfolan ve dioksan) ve katkı maddesi (tungustik asit) tepkime hızını ve seçiciliği artırmak üzere kullanılmıştır. 1,2-propandiöl için en yüksek seçicilik (% 100) gliserinin sulu çözeltisinin bakır oksit/çinko oksit katalizörü varlığında elde edilmiştir. 1,3-propandiöl seçiciliğini artırmak için tepkime rodyum katalizörü ile gerçekleştirilmiş

ve tungustik asit tepkime ortamına eklenmiştir. Sülfolan ile çalışılarak 1,3-propandiol açısından en iyi dönüşüm ve seçicilik (1,3-propandiol/1,2-propandiol) iki olarak belirlenmiştir. Tepkime ortamında çözülmüş demir varlığının 1,3-propandiol seçiciliğine katkı sağladığı söylenmiştir. Bu veriler ışığında Şekil 3.6'daki genel mekanizma önerilmiştir (Chaminand, et. al., 2004).

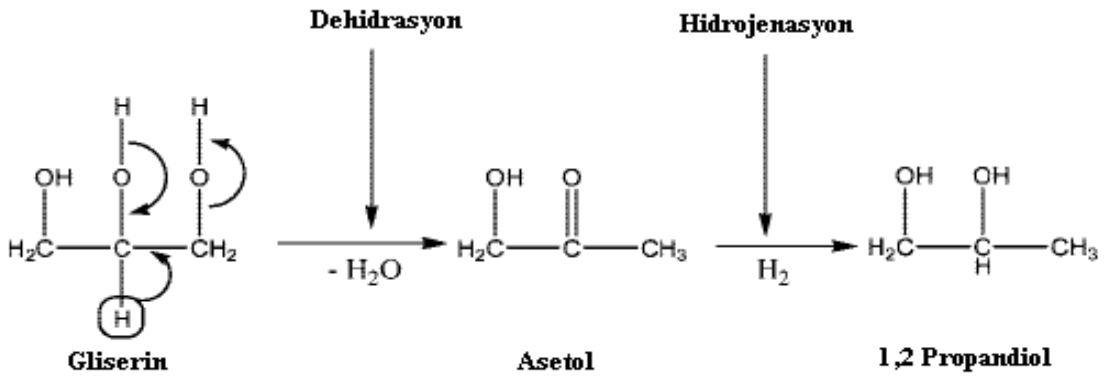


Şekil 3.6 Gliserinin hidrojenasyonu için Chaminand vd. (2004) tarafından önerilen mekanizma

Dioller birçok yolla oluşabilmektedir ve tungustik asit varlığında tepkime hızı artmaktadır. Asit, hidroksil gruplarının protonlanmasını sağlayarak dehidrasyonu sağlamaktadır. Keto gurubu ara ürün olarak oluşmakta ve tepkime koşullarında kolayca indirgenebilmektedir. Buna rağmen alternatif bir asitin kullanılması dönüşümün düşmesine neden olmakta, bu tepkime için tungustik asitin asitlik derecesinin baskın

katalitik özellik göstermediği anlaşılmaktadır. İlaveten rodyum-tungsten katalizörünün oluşumundaki parametrelerin hidrojenasyonun aktivitesi ve seçiciliğine etki etmediği söylenemez. Tepkime ortamına ikinci bir metalin eklenmesi (demir ya da bakır) rodyum katalizörü zehirleyerek aktiviteyi düşürmektedir. Demir dioller tarafından tutulmakta ve böylece hidrojenasyonun seçiciliğini değiştirmektedir (C yolu). Sülfolanda A yolu ile dehidrasyon olmakta ve 1,3-propandiol seçiciliği 1,2-propandiol seçiciliğinden iki kat daha fazla olmaktadır. Sulu ortamda, 1,2-propandiol ana ürün olarak oluşmakta fakat tepkime ortamına eklenen ikinci bir metal 1,3-propandiol seçiciliğini artırmaktadır. Birçok parametrenin bu tepkimenin aktivitesini ve seçiciliğini etkilediği açıktır (Chaminand, et. al., 2004).

Başka bir çalışmada nikel, paladyum, platin, bakır ve bakır-krom katalizörler kullanılarak düşük basınçta gliserinin 1,2-propandiole hidrojenasyonu çalışılmıştır. 200 °C sıcaklığın üzerinde ve 13,8 bar hidrojen basıncında 1,2-propandiol seçiciliği 1,2-propandiolün hidrojenasyonu nedeniyle azaldığı gözlenmiştir. Önerilen mekanizma Şekil 3.7’de gösterilmiştir (Dasari, et. al., 2005).



Şekil 3.7 Gliserinin hidrojenasyonu için Dasari vd. (2005) tarafından önerilen mekanizma

Başlangıç tepkimeleri iki adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci adımda, kısmen saf asetol 200 °C ve 0,65 bar basınçta, bakır-krom katalizör varlığında gliserinden izole edilmiştir. İkinci adımda, birinci adımda elde edilen asetol, 200 °C ve 13,8 bar hidrojen basıncında katalizör kullanılarak asetol oluşumdakine benzer şekilde hidrojenlenmiştir. Birinci adımda başlangıçta yüklenen 50 g gliserinden 30,72 g asetol ve 2,23 g 1,2-propandiol elde edilmiştir. İkinci adımda izole edilen 20 g asetolün hidrojenasyonu sonucu 18,3 g 1,2-propandiol elde edilmiştir (Dasari, et. al., 2005).

3.5 Gliserinin Hidrojenasyonu Üzerine Yapılmış Literatür Çalışmaları

1985 yılında alınan bir patentte 300 bar sentez gazı basıncı altında, 200 °C'da homojen ortamda rodyum kompleksi ve tungustik asit varlığında gliserinin sulu çözeltisinin hidrojenasyonu çalışılmıştır. 1,3-propandiol ve 1,2-propandiolü sırasıyla % 20 ve 23 verimle elde edilmiştir (Che and Westfield, 1985).

Bir başka patentte metansülfonik asit varlığında, su ve sülfolan karışımında homojen katalizleme ile paladyum kompleksinin kullanımı geliştirilmiştir. On saat tepkime süresi sonunda, 1-propanol, 1,2-propandiol ve 1,3-propandiol sırasıyla % 47, 22 ve 31 oranında elde edilmiştir (Drent and Jager, 1998).

Nikel ve renyum katalizörleri ile gliserinin hidrojenasyonu üzerine alınan bir patentte 4 saat süren tepkime sonunda 82 bar hidrojen basıncı altında 230 °C'da % 44 1,2-propandiol ve % 5 1,3-propandiol verimi ile birlikte % 13 verimle etilen glikol elde edilmiştir (Werpy, et. al., 2002).

Gliserinin hidrojenasyonu konusunda yapılmış bir patent çalışmasında hem saf gliserin hem de ham gliserin kullanılmıştır. Saf ve ham gliserin için elde edilen sonuçların yaklaşık olması nedeniyle, ham gliserinin karmaşık ve pahalı saflaştırma prosesleri kullanmaksızın hidrojenasyon tepkimesinde kullanılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca hidrojenasyon sürecinin sabun ve biyodizel üreten işletmelere kolayca entegre edilebileceği belirtilmiştir. Aynı araştırmacıların geliştirdiği bir başka patent çalışmasında gliserini sülfid ile modifiye edilmiş rutentum katalizör varlığında hidrojenlemiştir. Daha önce literatürde bahsedilmeyen ve ürün dağılımı içerisinde

önemli bir yeri olan laktik asidin gliserinin hidrojenasyon tepkimesi ürünlerinden biri olduğunu belirtmişlerdir (Casale and Gomez, 1993, 1994).

Gliserinin yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta katalitik hidrojenasyonu ile 1,2-propandiol üretildiği bir başka araştırmada, değişik miktarlarda kobalt, bakır, mangan ve molibden içeren katalizörler kullanılmıştır. Katalizörlere ilaveten katalizörün toplam ağırlığı bazında % 10 kadar heteropoliasitler ve inorganik poliasitler kullanılmıştır. Örneğin 700 g gliserin, 50 g katalizör (% 68 kobalt, % 17 bakır, % 6 mangan, % 4 fosfor ve % 5 molibden içermektedir.) ile 250 °C sıcaklıkta ve 250 bar hidrojen gazı basıncı altında yapılan 6 saatlik deneyin sonucunda 687 g tepkime karışımı elde edilmiştir. Bu karışımın % 23,6'sının su olduğu belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda karışımın ağırlıkça % 95,8 1,2-propandiol ve % 3,2 n-propanol içerdiği ve gliserinin % 100 dönüştüğü belirtilmiştir (Schuster and Eggersdorfer, 1997).

Homojen katalizme ile rutenyum kompleksi varlığında gliserinin sülfolanda dehidroksilasyonunun yapıldığı bir çalışmada çok küçük 1,2-propandiol ve 1,3-propandiol verimleri elde edilmiştir (< % 5). Tepkime 52 bar basınçta ve 110 °C'da gerçekleştirilmiştir (Schlaf, et. al., 2001).

Ticari Raney nikel katalizörü kullanarak gliserin ile hidrojen arasındaki tepkimeyi incelendiği bir çalışmada, 150 °C sıcaklıkta gliserin dönüşümünün düşük olduğu, 210 °C'de ise tepkimenin hızlı, propilen glikol seçiciliğinin düşük olduğu, en uygun sıcaklığın 190 °C olduğu belirtilmiştir. Tetrabutyl fosfonyum bromür tuzunun tepkimeye ilave edilmesinin hem gliserin dönüşümünü hem de seçiciliği azalttığını gözlemlemişlerdir (Perosa and Tundo, 2005).

Gliserinin hidrojen ile tepkimesinin incelediği bir dizi çalışmada rutenyum, platin, paladyum ve rodyum katalizörler ile birlikte iyon değiştirici reçine de kullanılmıştır. İyon değiştirici reçinenin etkisini görebilmek amacıyla Ru/C katalizör ile Amberlyst-15 iyon değiştirici reçine beraber kullanılmıştır. Tepkime sonucunda daha önce Ru/C katalizör ile iyon değiştirici reçine kullanmaksızın elde edilen deney sonuçları karşılaştırılmıştır. İyon değiştirici reçine varlığında gliserin dönüşümü 393 K sıcaklıkta % 3,5'ten % 12,9'a, propilen glikol seçiciliğinin % 26'dan % 55,4'e yükseldiği belirtilmiştir. Bu sıcaklığın üzerinde çıkıldığında gliserin dönüşümünde ve

propilen glikol seçiciliğinde düşme gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, Amberlyst 15 reçinesinin operasyon sıcaklığının üzerine çıkılması gösterilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra reçinenin yapısında meydana gelen bozunmadan dolayı tepkime ortamına SO₂ salındığı, bunun da Ru/C katalizörünü zehirlediği belirtilmiştir. Amberlyst 15 reçinesinden daha yüksek operasyon sıcaklığına sahip Amberlyst 70 ile 453 K sıcaklıkta yapılan deneylerin sonunda daha yüksek gliserin dönüşümü ile seçicilik elde edilmiştir. Tepkime mekanizmasının incelendiği çalışmada ise Ru/C varlığında dehidrasyon ile 3-hidroksipropiyonaldehit oluştuğu ve bu ara ürünün hidrojenasyonu ile 1,3-propandiol oluştuğunu belirtmişlerdir. Amberlyst 15 varlığında ise dehidrasyon ile asetol oluştuğunu, bu ara ürünün hidrojenasyonu ile de propilen glikol oluştuğu sonucuna varmışlardır. Aynı grup Ru/C katalizörü ile iyon değiştirici reçinenin birlikte kullanımının, çeşitli zeolitlerin, sülfatlanmış zirkonyum oksit, tungustik asit ve sıvı sülfürik asidin kullanıldığı birçok çift fonksiyonlu metal-asit katalizöründen daha yüksek aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Ru/C katalizörünün çeşitli özelliklerinin geliştirilmesi üzerine de çalışmışlardır (Kusunoki et al., 2005, Miyazawa et.al., 2006, 2007a, 2007b).

Bir başka çalışmada gliserinin hidrojenasyonu 473 K sıcaklık ve 40 bar hidrojen basıncı altında karbon destekli rutenyum ve platin katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Nötr ve bazik ortamlarda gerçekleştirilen deneylerde, nötr ortamda rutenyum katalizörünün platin katalizöründen daha aktif olduğu ancak platin katalizörünün propilen glikol seçiciliğinin yüksek olduğunu belirtilmiştir. Bazik ortamda ise platin katalizörünün rutenyum katalizöründen daha aktif olduğu belirtilmiştir. Aynı araştırmacılar tarafından gliserinin hidrojenasyonunda PtRu/C ve AuRu/C katalizörlerin kullanıldığı bir başka çalışma daha yapılmıştır. Burada karbon destekli platin ve rutenyum katalizörlerin farklı aktivite ve seçicilik göstermesine rağmen, PtRu/C katalizörü rutenyum katalizörüne benzer sonuçlar ortaya çıkardığı söylenmiştir. Ayrıca PtRu/C katalizörünün sulu çözelti koşullarında AuRu/C katalizörüne göre daha dayanıklı olduğu belirtilmiştir (Maris and Davis, 2007, Maris et al., 2007)

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Materyaller ve Deney Düzenegi

Hidrojenasyon tepkimesinde tepken olarak kullanılan saf gliserin Merck (> % 99) kalitesindedir. Biyodizel prosesi yan ürünü gliserin ise Dumlupınar Üniversitesi Biyodizel Araştırmaları Laboratuvarı'ndan temin edildi. Bu gliserin Bölüm 4.2'de detayları verilen saflaştırma işleminden sonra kullanıldı. Hidrojenasyon tepkimesinde aktive edilmiş % 50 sulu Raney Nikel katalizör olarak kullanıldı. Deneylerde kullanılan hidrojen gazı % 99,999 saflıktadır.

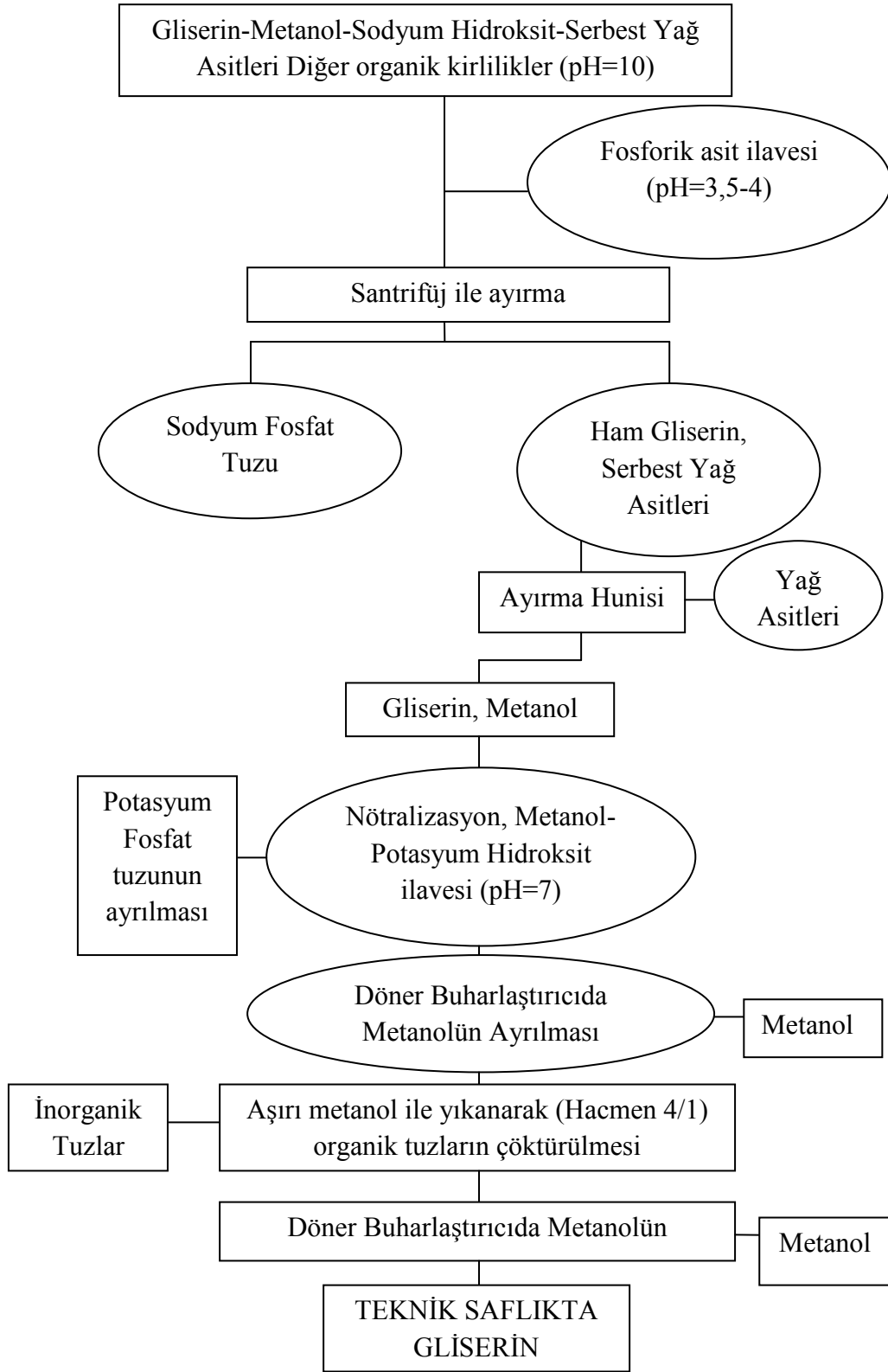
Hidrojenasyon tepkimesi Parr marka 160 mL hacminde paslanmaz çelik yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirildi. Reaktör dış kısmından harici bir ceket ile ısıtılmaktadır. Tepkime ortamının sıcaklığı, basıncı ve karıştırma hızı Parr marka 4860 model kontrolör ile ayarlandı. Reaktörün üzerinde iki adet gaz giriş vanası, bir adet numune alma vanası ve bir adet tahliye vanası bulunmaktadır.



Şekil 4.1 Deney düzenegi

4.2 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Saflaştırılması

Dumlupınar Üniversitesi Biyodizel Araştırmaları Laboratuvarı'ndan temin edilen gliserin, Şekil 4.2 görülen adımlar takip edilerek bir dizi saflaştırma işlemine tabi tutuldu. İlk basamakta fosforik asit ilavesi ile pH değeri 3,5–4 arasına getirilen atık gliserinde sodyum fosfat tuzu, yağ asitleri ve gliserinden oluşan üç faz bulunmaktadır. Bu üç faz Şekil 4.3'de görülmektedir. Katı olarak çökmüş olan tuzun ayrılmasından sonra ayırma hunisine alınan atık gliserinden yağ asitleri de ayrıldı. Geriye kalan kısımda metanol, gliserin ve diğer safsızlıklar bulunmaktadır. Burada ayrılan karışımın pH değeri potasyum hidroksit ile yediye yükseltildi. Bu noktada metanol karışımından döner buharlaştırıcı yardımıyla ayrıldı. Gliserin içinde kalan diğer tuzların çökeltilecek uzaklaştırılması için karışım aşırı metanolla tekrar yıkandı. Bu yıkama işlemi sonucu ortamda bulunan tuzlar Şekil 4.4'de görüldüğü gibi çökmektedir. Yıkamada kullanılan metanolün döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılması ile % 95 \geq saflıkta gliserin elde edildi.



Şekil 4.2 Biodizel prosesi yan ürünü gliserinin saflaştırılması.



Şekil 4.3 Fosforik asit ilavesi sonrası oluşan üç faz: Üst faz yağ asitleri, orta faz gliserin ve alt fazda tuzlar



Şekil 4.4 Aşırı metanolle yıkama sonrası ayrılan gliserin ve tuz çöktürüsü

4.3 Yöntem

Tipik bir deneyde hazırlanan 80 mL 2 molar gliserin çözeltisi ve 1,5 g katalizör reaktöre yüklendi. Reaktör içerisinde bulunan hava birkaç kez azot verilerek uzaklaştırıldı. Daha sonra reaktör içerisinde bulunan azotun uzaklaştırılması için hidrojen gazı reaktör içersinden bir süre geçirildi ve hidrojen basıncı çalışma basıncına yükseltildi. Sıcaklık önceden belirlenen değere ayarlandı ve istenilen değere ulaşınca kadar karıştırma hızı 50 rpm değerinde tutuldu. Sıcaklık istenilen değere ulaştığında, örnek alınarak bu an reaksiyon başlangıç anı olarak kabul edildi ve karıştırma hızı çalışılacak değere yükseltildi. Dokuz saat sonunda örnek alındıktan sonra tepkime sonlandırıldı. Alınan örnekler Agilent marka 6850 model gaz kromatografisinde HP-Innowax kolon kullanılarak ayrıldı ve 5975 model MSD dedektör ile analiz edildi. Analiz sonuçlarından sıvı ürünlerin (Metanol, etanol, etilen glikol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol) miktarları hesaplandı. Gaz ürünlerin miktarları ise kütle denkliği yardımıyla hesaplandı.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Analizler sonucu gliserin dönüşümü, sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliği ve elde edilen sıvı ürünün bileşimi aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.1 ve 5.2’de verilmiştir.

$$X_G = 100 \times \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad (5.1)$$

Burada X_G gliserin dönüşümü, N_0 başlangıçtaki gliserinin mol sayısı, N_t t anındaki gliserinin mol sayısıdır.

$$V_{sü} = 100 \times \frac{\sum m_{sü}}{m_G} \quad (5.2)$$

Burada $V_{sü}$ sıvı ürün verimi, m_G harcanan gliserinin miktarı, $\sum m_{sü}$ toplam sıvı ürün miktarıdır.

$$S_{1,2PD} = 100 \times \frac{m_{1,2PD}}{\sum m_{sü}} \quad (5.3)$$

Burada $S_{1,2PD}$ 1,2-propandiol seçiciliğini, $m_{1,2PD}$ oluşan 1,2-propandiol miktarı, $\sum m_{sü}$ toplam sıvı ürün miktarıdır.

$$TON = \frac{N_0 - N_t}{N_{cat}} \quad (5.4)$$

$$TOF = \frac{N_0 - N_t}{N_{cat} \times t} \quad (5.5)$$

Burada TON çevrim sayısı, TOF çevrim frekansıdır. N_{cat} katalizörün mol sayısı ve t reaksiyon süresidir.

Çizelge 5.1 Deneysel Sonuçlar

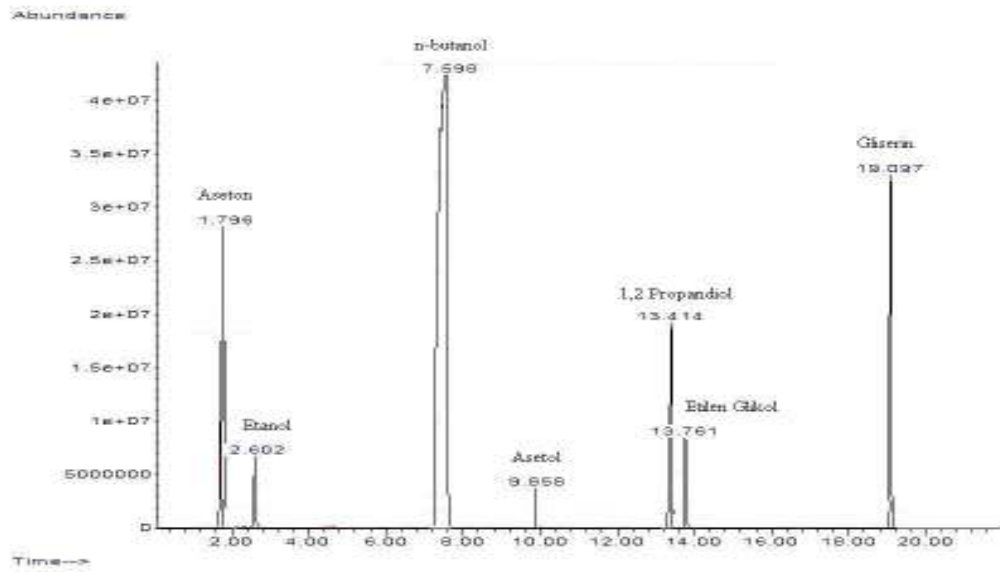
| Parametre | | Gliserin Dönüşümü (%) | | Sıvı Ürün Verimi (%) | | 1,2 Propandiol Seçiciliği (Sıvı Ürün Verimi Üzerinden) (%) | |
|-----------------------------|------------|-----------------------|--------------|----------------------|--------------|--|--------------|
| | | Saf | Atık | Saf | Atık | Saf | Atık |
| Sıcaklık (°C) | 200 | 25,17 | 19,36 | 78,10 | 74,01 | 33,40 | 36,243 |
| | 210 | 35,42 | 21,46 | 74,85 | 63,73 | 36,03 | 39,07 |
| | 220 | 43,38 | 31,92 | 61,43 | 60,34 | 32,80 | 39,74 |
| | 230 | 48,17 | 46,55 | 65,74 | 40,15 | 33,49 | 25,26 |
| | 240 | 64,42 | 48,63 | 50,44 | 48,64 | 26,32 | 29,20 |
| Hidrojen Gazı Basıncı (bar) | 20 | 56,42 | 49,20 | 52,44 | 39,22 | 28,85 | 24,26 |
| | 40 | 48,17 | 46,55 | 65,74 | 40,15 | 33,49 | 25,26 |
| | 60 | 46,15 | 40,91 | 73,07 | 52,14 | 35,05 | 34,87 |
| Katalizör Miktarı (g) | 0,5 | 22,32 | 5,45 | 95,25 | 61,22 | 54,06 | 49,82 |
| | 1,5 | 48,17 | 46,55 | 65,74 | 40,15 | 33,49 | 25,26 |
| | 2,5 | 80,38 | 74,14 | 43,56 | 37,23 | 23,32 | 23,22 |
| Karıştırma Hızı (rpm) | 200 | 52,73 | 31,42 | 49,76 | 55,19 | 23,93 | 25,20 |
| | 300 | 53,54 | 37,11 | 54,39 | 55,61 | 27,88 | 32,66 |
| | 400 | 48,17 | 46,55 | 65,74 | 40,15 | 33,49 | 25,26 |
| Gliserin Derişimi (M) | 1 | 57,91 | 58,79 | 72,75 | 63,98 | 36,03 | 41,08 |
| | 2 | 48,17 | 46,55 | 65,74 | 40,15 | 33,49 | 25,26 |
| | 3 | 42,56 | 29,35 | 54,98 | 55,20 | 28,78 | 37,19 |

Çizelge 5.2 Sıvı Ürün Bileşimi

| Parametre | SIVI URUN BİLEŞİMİ (%) | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------|-------------|---------------|----------------|--------------|---------------|---------------|----------------|--------------|
| | Saf Gliserin | | | | | Atık Gliserin | | | |
| | Metanol | Etanol | Etilen Glikol | 1,2 propandiol | Metanol | Etanol | Etilen Glikol | 1,2 propandiol | |
| Sıcaklık (°C) | 200 | 0,97 | 6,04 | 50,22 | 42,77 | 25,54 | 2,93 | 22,56 | 48,97 |
| | 210 | 0,66 | 7,57 | 43,64 | 48,13 | 23,90 | 2,27 | 12,51 | 61,32 |
| | 220 | 0,54 | 10,71 | 35,36 | 53,39 | 14,74 | 4,67 | 14,74 | 65,85 |
| | 230 | 0,93 | 14,40 | 33,73 | 50,94 | 14,40 | 5,23 | 17,46 | 62,91 |
| | 240 | 0,92 | 19,6 | 27,3 | 52,18 | 17,99 | 4,90 | 17,07 | 60,04 |
| Hidrojen Gazı Basıncı (bar) | 20 | 0,68 | 19,72 | 24,60 | 55,00 | 15,19 | 6,29 | 16,65 | 61,87 |
| | 40 | 0,93 | 14,40 | 33,73 | 50,94 | 14,40 | 5,23 | 17,46 | 62,91 |
| | 60 | 1,21 | 14,33 | 36,49 | 47,97 | 12,48 | 4,02 | 16,63 | 66,88 |
| Katalizör Miktarı (g) | 0,5 | 0,30 | 10,55 | 32,40 | 56,75 | 0* | 0* | 18,63 | 81,37 |
| | 1,5 | 0,93 | 14,40 | 33,73 | 50,94 | 14,40 | 5,23 | 17,46 | 62,91 |
| | 2,5 | 0,92 | 18,44 | 27,11 | 53,53 | 10,97 | 9,37 | 17,30 | 62,36 |
| Karıştırma Hızı (rpm) | 200 | 1,12 | 13,58 | 37,21 | 48,09 | 24,58 | 3,42 | 26,34 | 45,66 |
| | 300 | 0,90 | 14,96 | 32,88 | 51,26 | 20,36 | 3,86 | 17,05 | 58,73 |
| | 400 | 0,93 | 14,40 | 33,73 | 50,94 | 14,40 | 5,23 | 17,46 | 62,91 |
| Gliserin Derişimi (M) | 1 | 0,89 | 11,73 | 37,85 | 49,52 | 4,79 | 8,02 | 22,99 | 64,21 |
| | 2 | 0,93 | 14,40 | 33,73 | 50,94 | 14,40 | 5,23 | 17,46 | 62,91 |
| | 3 | 0,64 | 16,82 | 30,19 | 52,35 | 15,90 | 3,54 | 13,18 | 67,38 |

Gliserinin hidrojenlenme tepkimesi için önerilen mekanizmalar 3. bölümde verilmiştir. Gliserinin hidrojenlenmesine ait tepkimenin ürünlerinin görüldüğü GC/MS kromatogramı Şekil 5.1'de görülmektedir. Şekil 5.1'deki tepkime ürünlerinin GC/MS sonuçları arasında gliserilaldehit bulunmamakta ve asetol görülmektedir. Bu asetolün gliserinden bir molekül suyun ayrılması ile oluştuğu ve daha sonra hidrojenleme ile

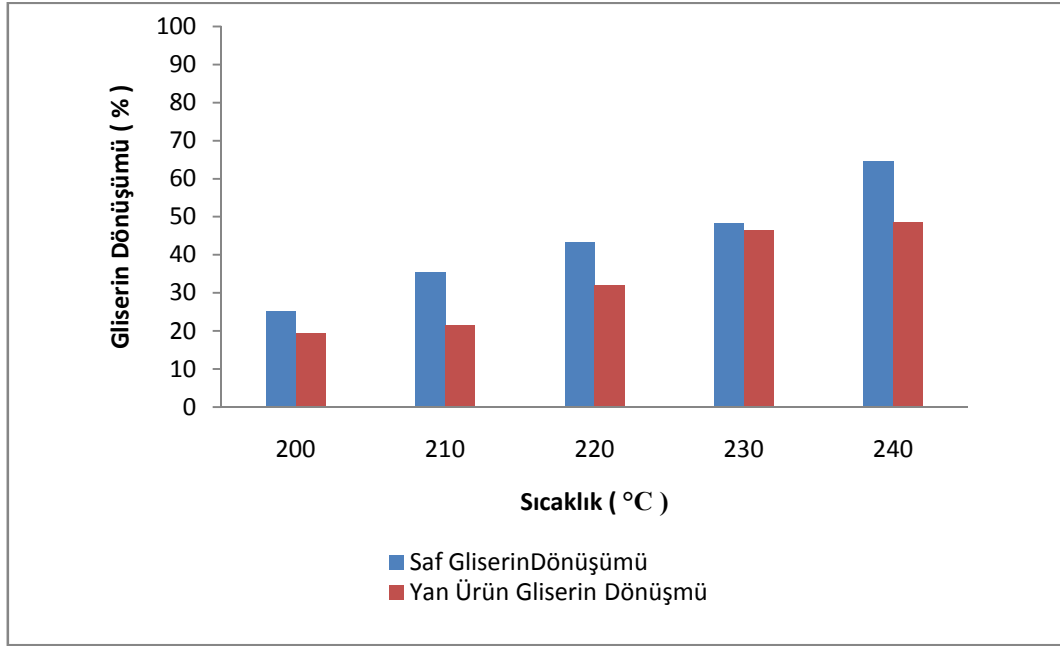
propilen glikole dönüştüğü görülmektedir. Buna göre Raney Nikel katalizör varlığında gerçekleştirilen hem saf hem de biyodizel yan ürünü gliserinin hidrojenlenme tepkimelerinin Dasari et. al., 2005 tarafından önerilen mekanizmaya göre ilerlediği düşünülmektedir.



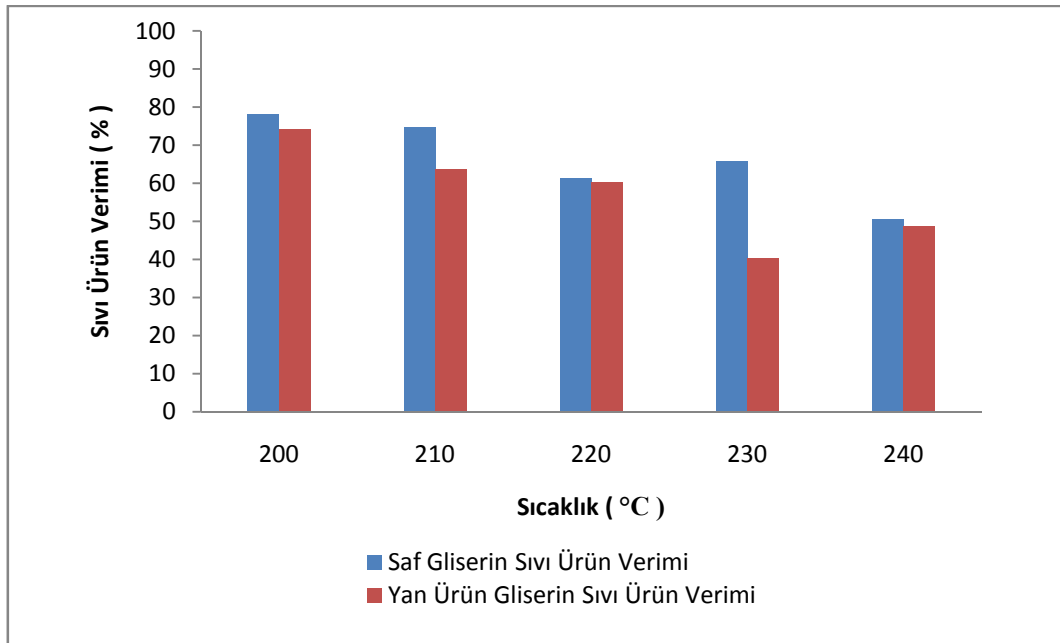
Şekil 5.1 Gliserinin hidrojenleme tepkimesi ürünlerinin GC/MS kromatogramı

5.1 Sıcaklığın Etkisi

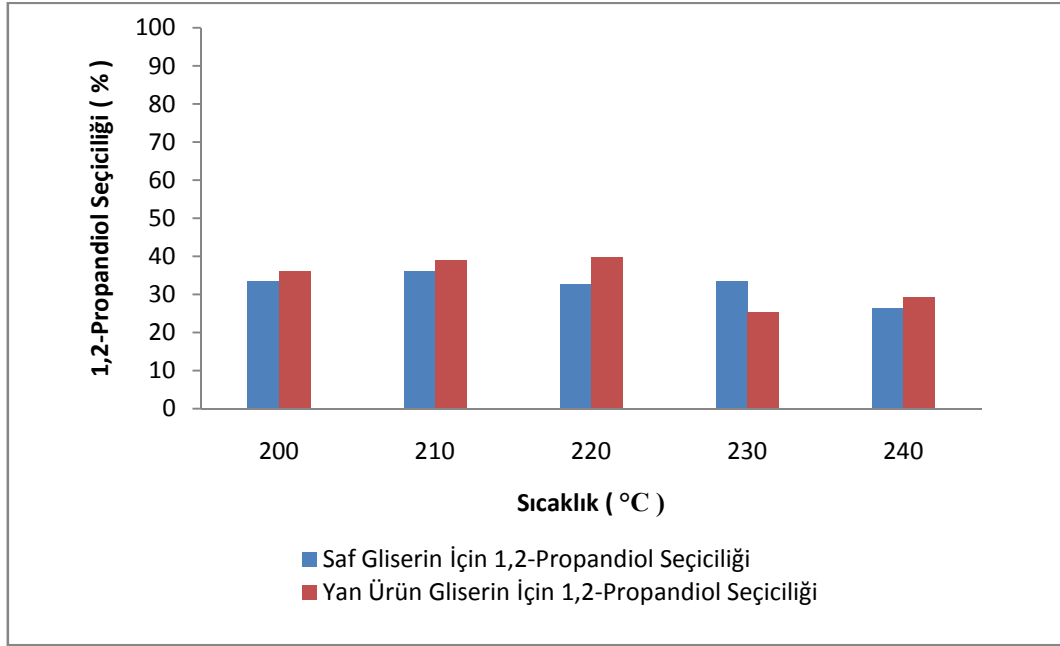
Gliserinin hidrojenasyon tepkimesi üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla diğer değişkenler sabit tutulmak kaydıyla 200, 210, 220, 230 ve 240 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden gliserin dönüşümü, sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliği hesaplanmış ve sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Gliserin dönüşümü üzerine sıcaklığın etkisi



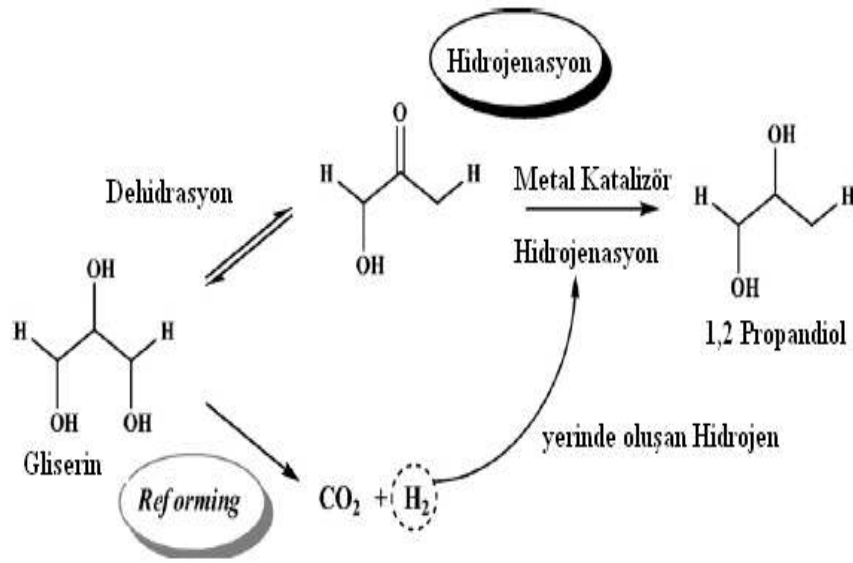
Şekil 5.3 Sıvı ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 5.4 1,2-propandiol seçiciliği üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi dokuz saat süreli deneyler sonunda sıcaklığın artışı gliserin dönüşümünün artmasına neden olmuştur. Tepkimede harcanan gliserin, sıcaklık arttıkça gaz ürünlere dönüşmektedir. Bu durum Şekil 5.3’de görülmektedir. Oluşan sıvı ürün içerisinde 1,2-propandiol seçiciliği ise sıcaklık artışıyla bir miktar azalmaktadır.

Bu durumun açıklanması için gliserinin hidrojenasyonu yanında paralel yürüyebilecek diğer tepkimeleri irdelemek gerekmektedir. Literatür verilerine göre gliserinin hidrojenasyon tepkimesiyle birlikte birkaç paralel tepkime yürümektedir. Bunlardan en önemlisi de metal katalizör varlığındaki sulu faz reformingdir. Söz konusu tepkimenin şeması Şekil 5.5’de görülmektedir.



Şekil 5.5 Gliserinin hidrojenasyonu ve sulu faz reformingi

Deneysel sonuçlarından anlaşıldığı üzere sıcaklık artışı ile gliserin dönüşümünün artmakta, buna karşılık sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliğini düşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gliserinin hidrojenasyon tepkimesinin yerine, sulu faz reforming tepkimesi öne çıkmakta ve tepkimenin gaz ürün verimi artmaktadır. Gliserin dönüşümünün sıcaklıkla artması ancak 1,2-propandiol seçiciliğinin azalması sonucu Roy, D., et. al., (2010) tarafından verilen sonuçlarla uyumludur.

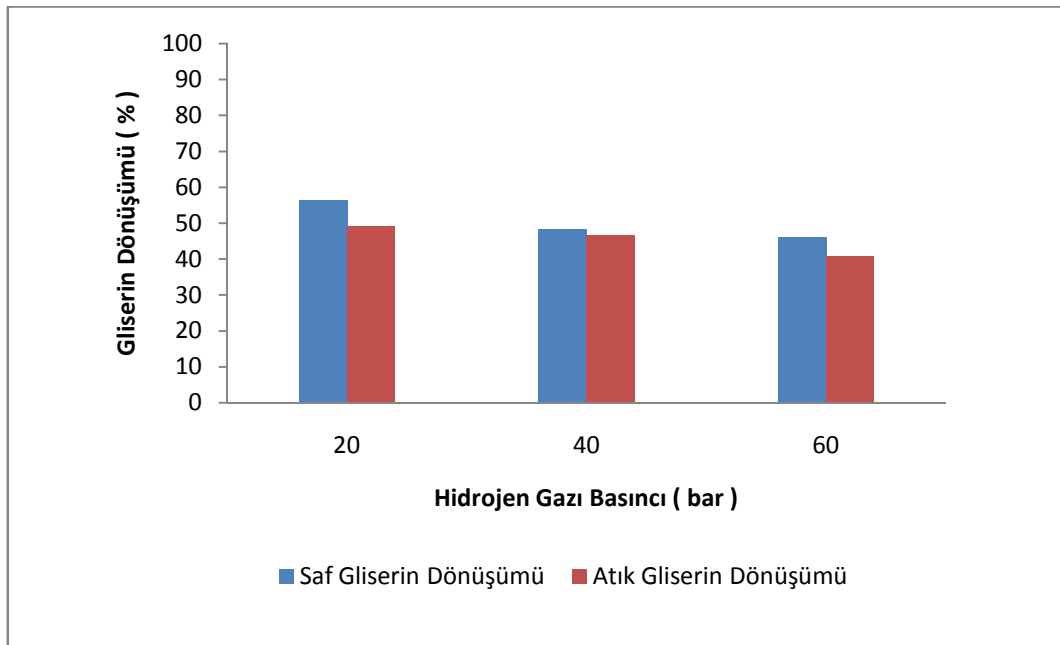
Çizelge 5.3 TON ve TOF değerlerine sıcaklığın etkisi

| Sıcaklık (°C) | TON Saf Gliserin İçin (mol/mol) | TOF Saf Gliserin İçin (mol/mol*saat) | TON Yan Ürün Gliserin İçin (mol/mol) | TOF Yan Ürün Gliserin İçin (mol/mol*saat) |
|------------------|--|---|---|--|
| 200 | 1,80 | 0,20 | 1,35 | 0,15 |
| 210 | 2,52 | 0,28 | 1,53 | 0,17 |
| 220 | 3,06 | 0,34 | 2,25 | 0,25 |
| 230 | 3,42 | 0,38 | 3,33 | 0,37 |
| 240 | 4,59 | 0,51 | 3,42 | 0,38 |

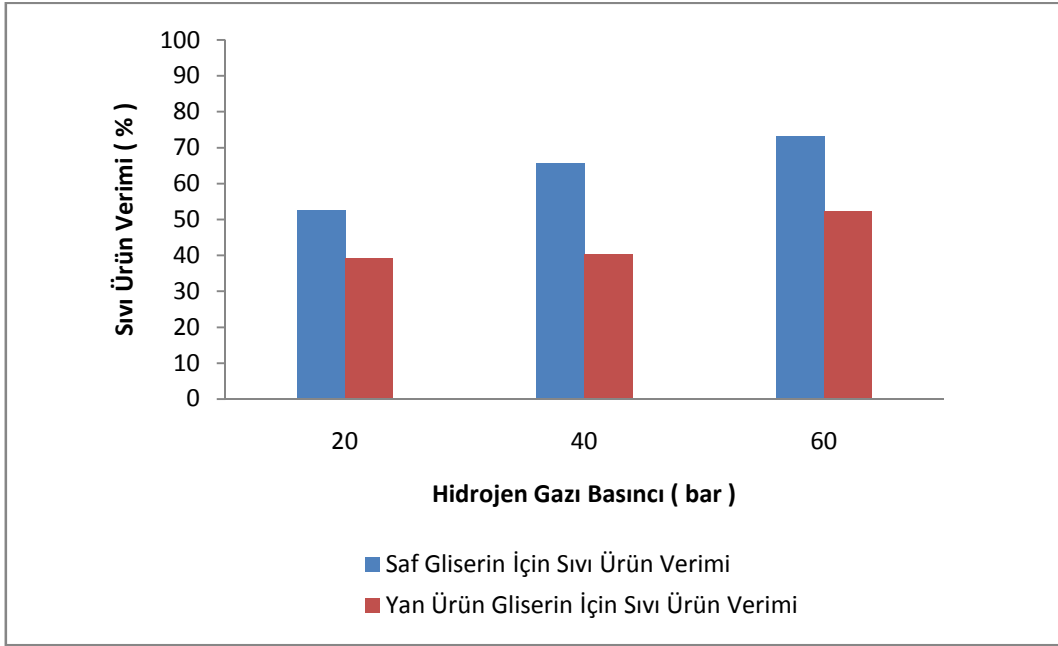
Çizelge 5.3’de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile katalizörün etkinliği ve aktifliği de artmaktadır. Yan ürün gliserin için hesaplanan TON ve TOF değerleri saf gliserin için hesaplananlara göre düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun, yan ürün gliserin içerisinde kalan safsızlıkların katalizörün etkinliğini ve aktifliğini etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.2 Hidrojen Gazı Basıncının Etkisi

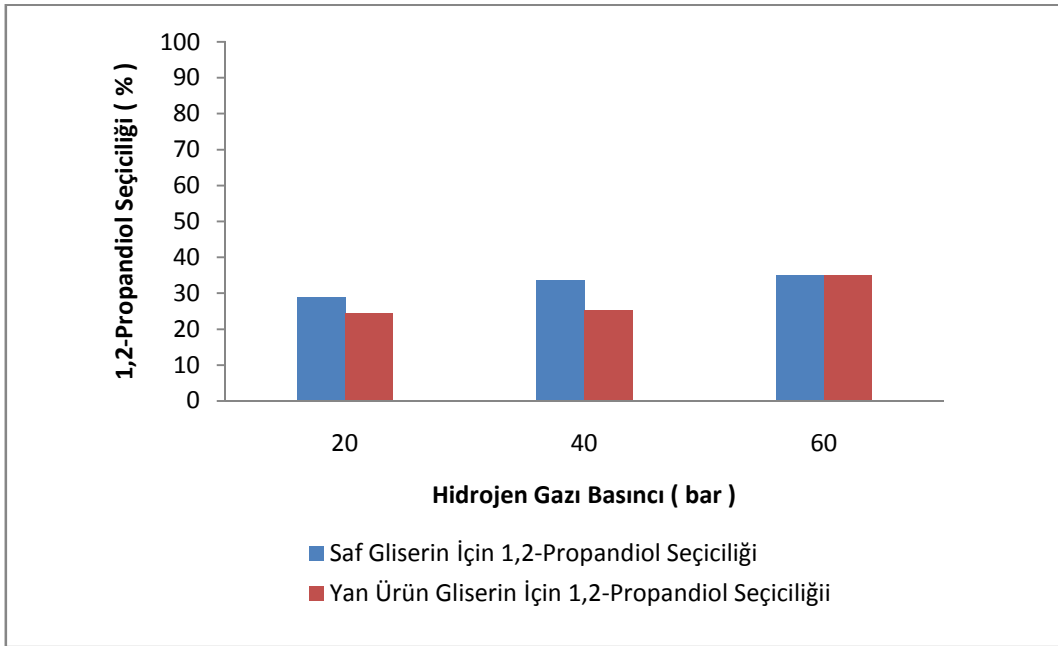
Gliserinin hidrojenasyon tepkimesi üzerine hidrojen gazı basıncının etkisini incelemek amacıyla diğer koşullar sabit kalmak kaydıyla 20, 40, 60 bar basınçlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden gliserin dönüşümü, sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliği hesaplanmış ve sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 5.6 Gliserin dönüşümü üzerine hidrojen gazı basıncının etkisi



Şekil 5.7 Sıvı ürün verimi üzerine hidrojen gazı basıncının etkisi

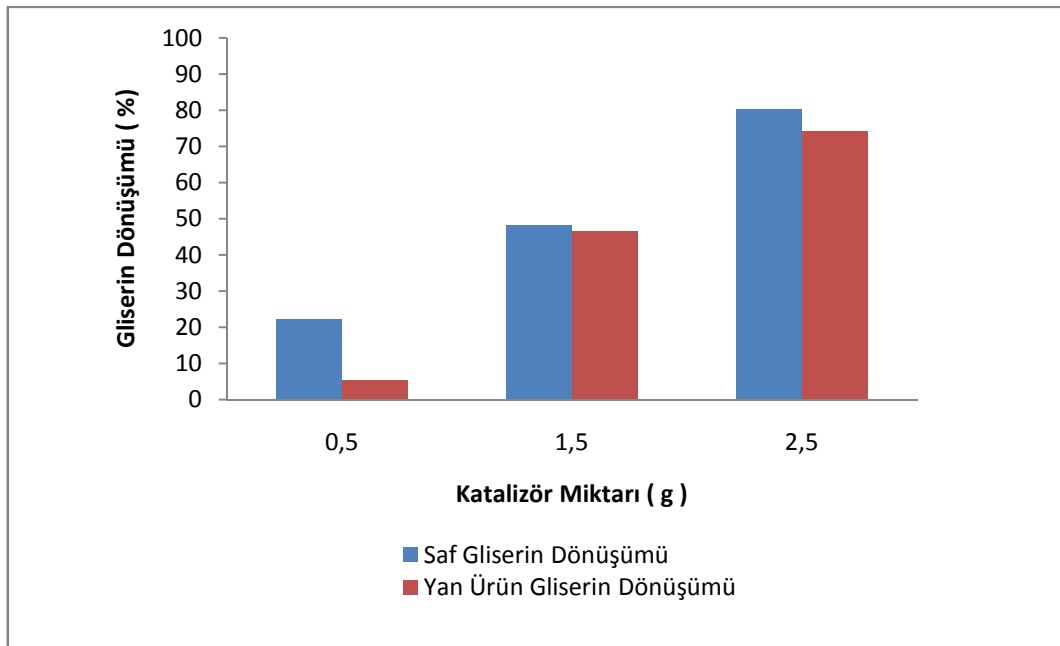


Şekil 5.8 1,2-propandiol seçiciliği üzerine hidrojen gazı basıncının etkisi

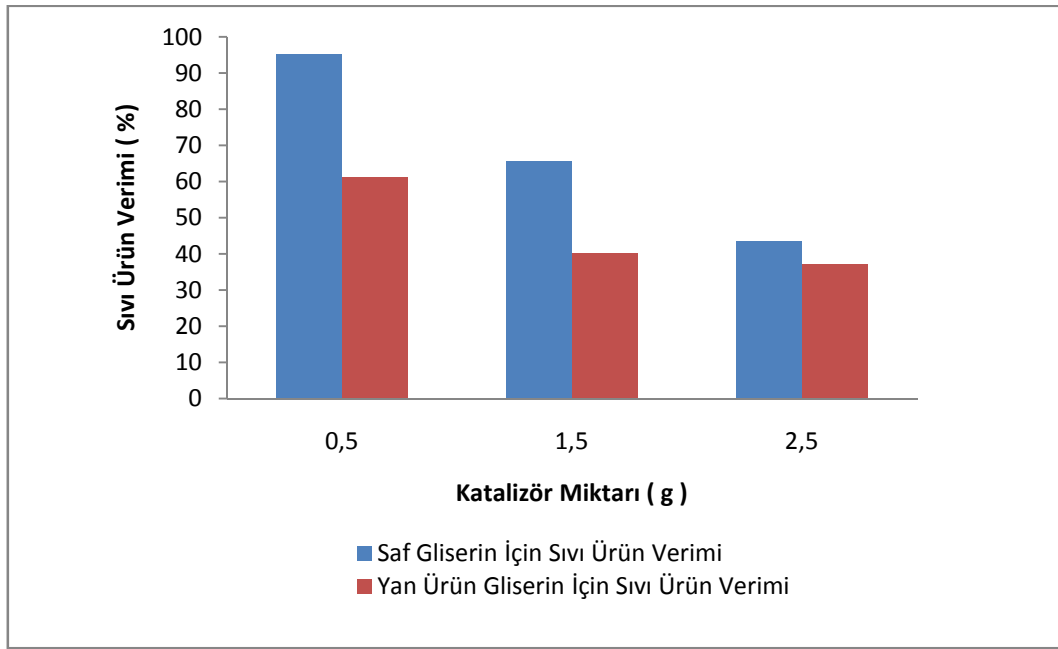
Şekil 5.6'dan görüldüğü gibi dokuz saat süreli deneyler sonunda hidrojen basıncının artışı ile gliserin dönüşümünde bir miktar azalma olmuştur. Çünkü gliserinin toplam dönüşümü daha önce söylendiği gibi sadece hidrojenasyon tepkimesine bağlı olmamaktadır. Hidrojen gazı miktarının artışı sulu faz reforming tepkimesini yavaşlatmış ve ona göre daha yavaş yürüyen hidrojenasyon tepkimesini ön plana çıkarmıştır. Şekil 5.7'de ise bu azalmaya karşılık sıvı ürün veriminde artışın olduğu görülmektedir. Sıvı ürün verimindeki artışa paralel olarak 1,2-propandiol seçiciliğindeki artış Şekil 5.8'den görülmektedir. Bu da hidrojen gazı miktarı arttıkça hidrojenasyon tepkimesinin etkinliğinin sulu faz reforming tepkimesine göre arttığını göstermektedir.

5.3 Katalizör Miktarının Etkisi

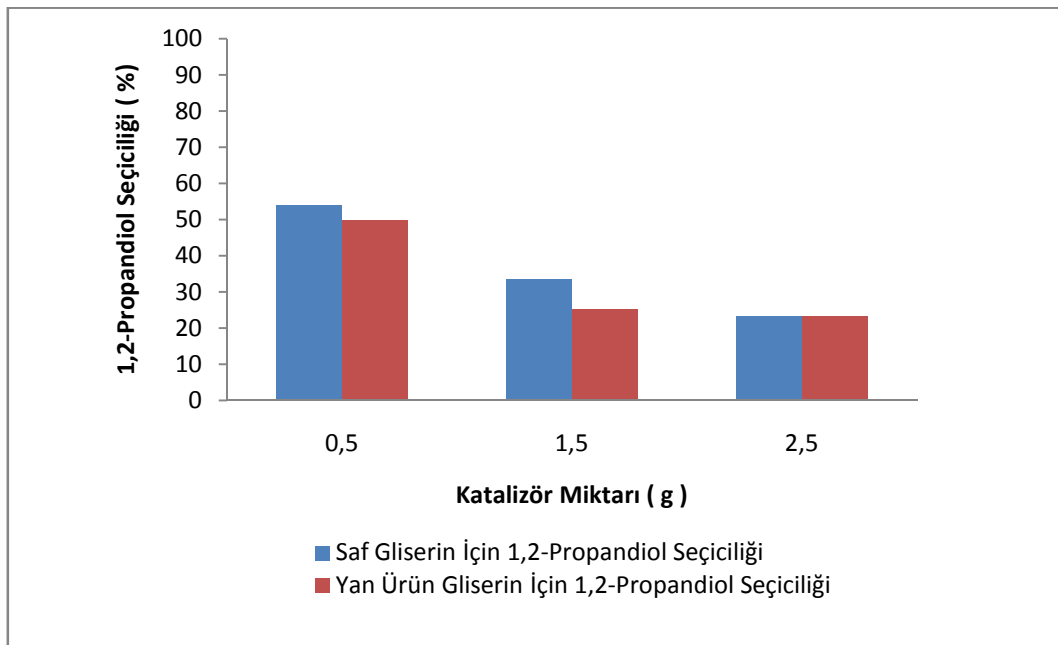
Gliserinin hidrojenasyon tepkimesi üzerine katalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla diğer koşullar sabit kalmak kaydıyla 0,5, 1,5, 2,5 g Raney Nikel katalizör kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden gliserin dönüşümü, sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliği hesaplanmış ve sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 5.9 Gliserin dönüşümü üzerine katalizör miktarının etkisi



Şekil 5.10 Sıvı ürün verimi üzerine katalizör miktarının etkisi

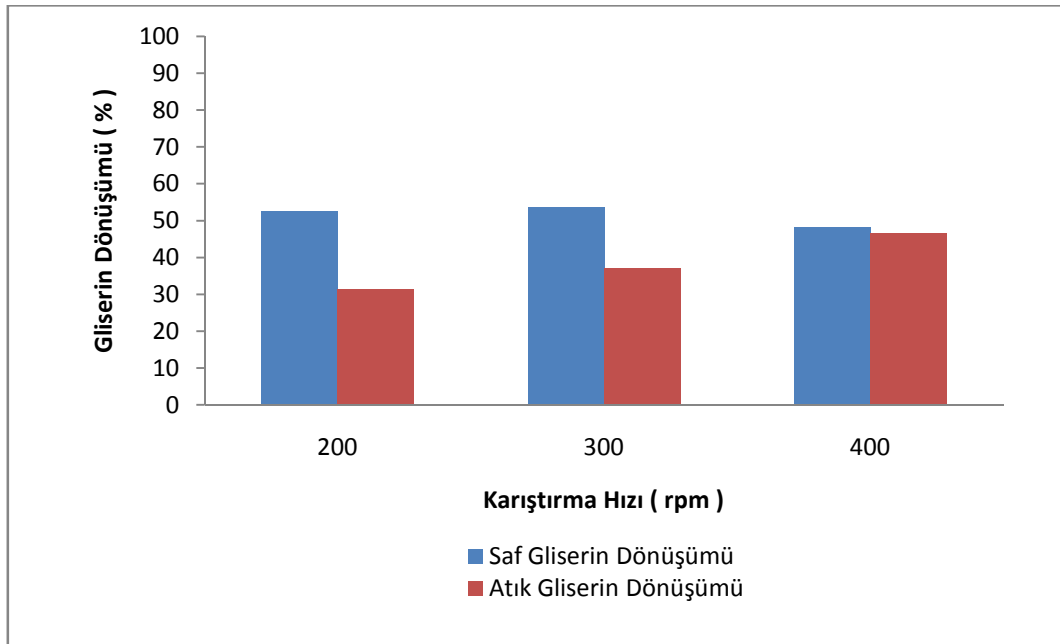


Şekil 5.11 1,2-propandiol seçiciliği üzerine katalizör miktarının etkisi

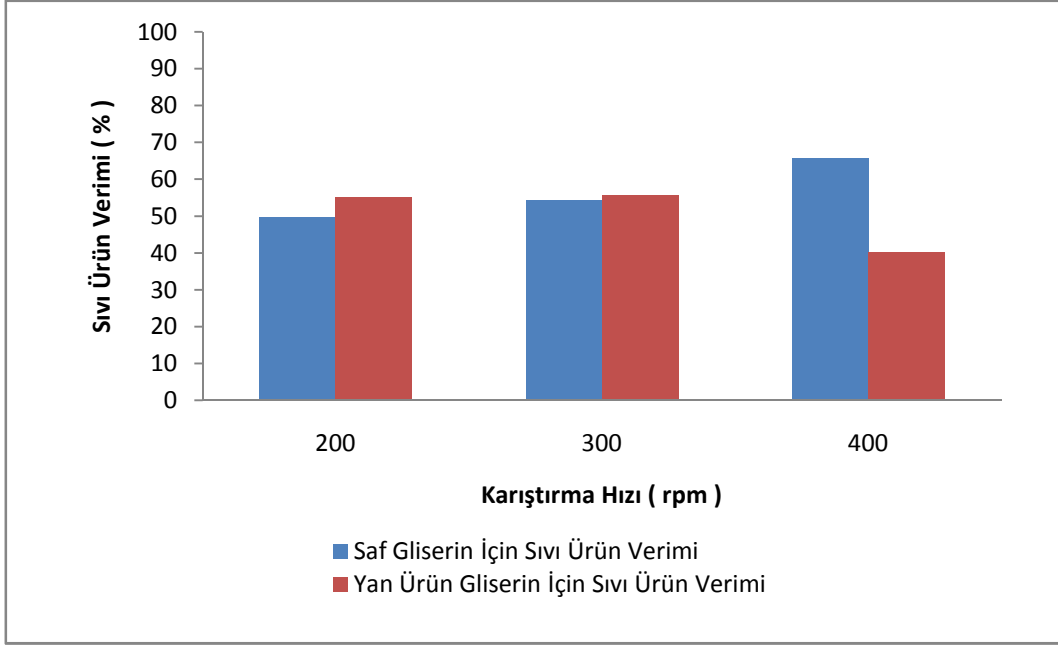
Şekil 5.9’da görüldüğü gibi dokuz saat süreli deneyler sonunda katalizör miktarının artışı gliserin dönüşümünü arttırmıştır. Katalizör miktarındaki artış aktif yüzey alanındaki artışa neden olduğu için dönüşüm de artmaktadır. Ancak gliserinin dönüşümündeki bu artışın sıvı ürün verimine ve 1,2-propandiol seçiciliğine yansımadağı Şekil 5.10 ve 5.11’den görülmektedir. Düşük katalizör miktarlarında gliserin dönüşümünün düşük olmasına karşın yüksek sıvı ürün verimi gözlenmiştir. Katalizör miktarı arttığında ise gliserinin gaz ürünlere dönüştüğü anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara göre Raney Nikel katalizörü gliserin ile hidrojen arasındaki etkileşimde reforming seçiciliğinin hidrojenlemeden fazla olduğu görülmüştür.

5.4 Karıştırma Hızının Etkisi

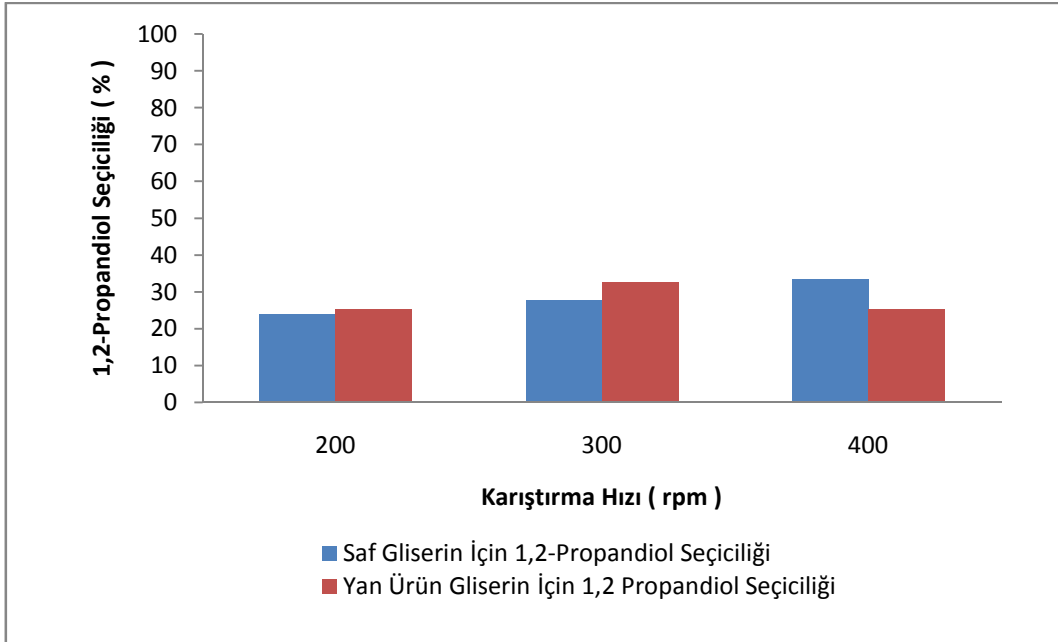
Gliserinin hidrojenasyon tepkimesi üzerine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacıyla diğer koşullar sabit kaydıyla 200, 300, 400 rpm karıştırma hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden gliserin dönüşümü, sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliği hesaplanmış ve sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 5.12 Gliserin dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisi



Şekil 5.13 Sıvı ürün verimi üzerine karıştırma hızının etkisi

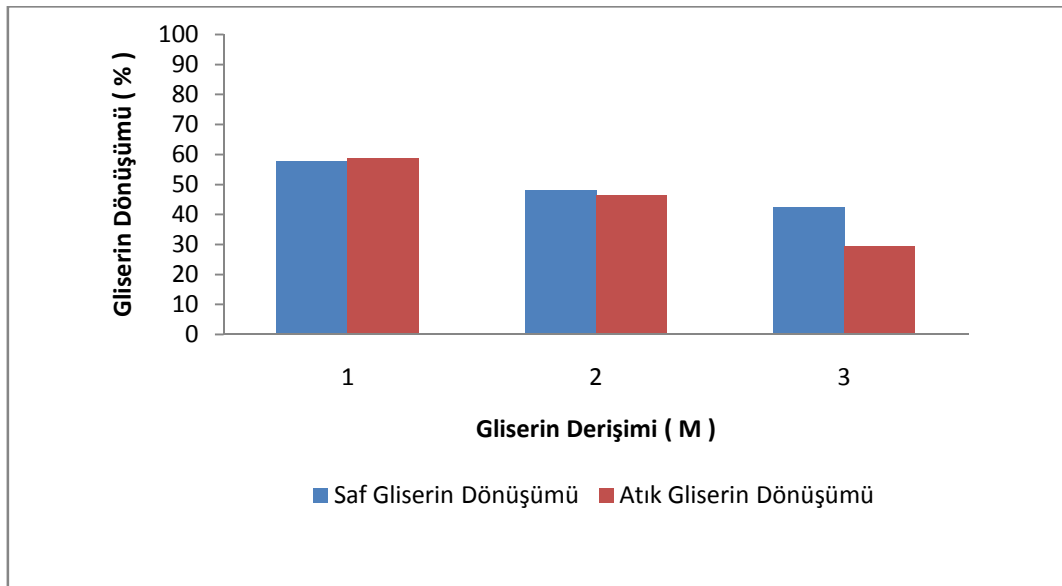


Şekil 5.14 1,2-propandiol seçiciliği üzerine karıştırma hızının etkisi

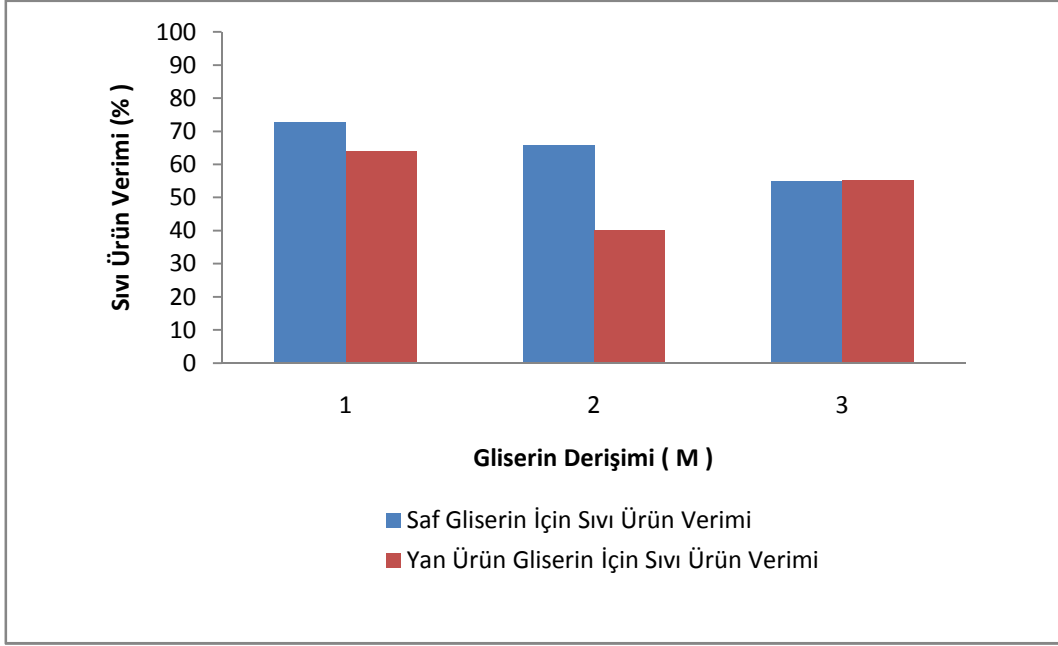
Saf gliserinle yapılan deneylerde karıştırma hızının gliserin dönüşümüne etki etmediği görülürken, atık gliserinin dönüşümü artan karıştırma hızı ile artmaktadır. Buna karşılık 200 ve 300 rpm karıştırma hızlarında atık ve saf gliserinin aynı sıvı ürün verimine sahip olduğu Şekil 5.13'den görülmektedir. Bu sıvı ürünler içerisinde yer alan 1,2-propandiol seçicilikleri ise üç karıştırma hızında da hem atık hem de saf gliserin için birbirine yakın değerdedir. Heterojen tepkimelerde tepkimeyi kontrol eden mekanizmalar kütle aktarımı ya da yüzey tepkimesidir. Karıştırma hızının gliserin dönüşümü üzerinde etkisinin olmaması buna karşılık sıcaklığın gliserin dönüşümü üzerinde olumlu etki göstermesi gliserin ile hidrojen arasındaki heterojen tepkimeyi kontrol eden mekanizmanın yüzey tepkime basamağı olduğunu göstermektedir.

5.5 Gliserin Derişiminin Etkisi

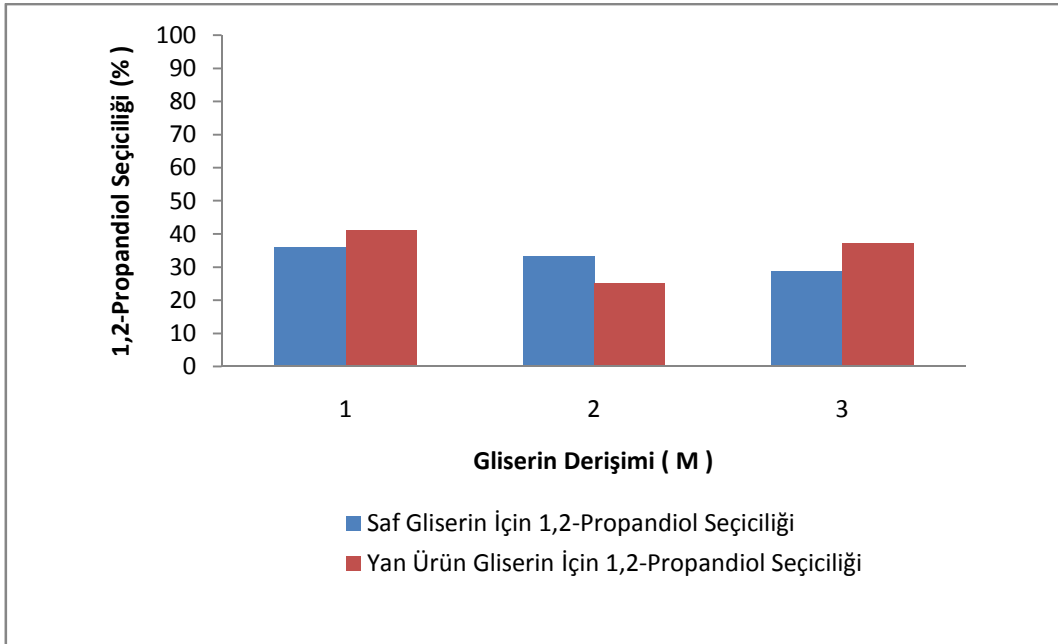
Gliserinin hidrojenasyon tepkimesi üzerine gliserin derişiminin etkisini belirlemek amacıyla diğer koşullar sabit kalmak kaydıyla 1, 2 ve 3 molar derişiminde gliserin çözeltileri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden gliserin dönüşümü, sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliği hesaplanmış ve sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 5.15 Gliserin dönüşümü üzerine gliserin derişiminin etkisi



Şekil 5.16 Sıvı ürün verimi üzerine gliserin derişiminin etkisi



Şekil 5.17 1,2-propandiol seçiciliği üzerine gliserin derişiminin etkisi

Şekil 5.15’de görüldüğü gibi dokuz saat süreli deneyler sonunda gliserin derişiminin artışı gliserin dönüşümünde bir miktar azalmaya neden olmuştur. Şekil 5.16’da ise bu azalmayla birlikte sıvı ürün veriminde de azalma olduğu görülmektedir. Sıvı ürün verimindeki azalışa paralel olarak 1,2-propandiol seçiciliğindeki azalış Şekil 5.17’den görülmektedir. Bu durum aktif merkez / gliserin oranının azalmasıyla açıklanabilir. Yani gliserin başına düşen aktif merkez miktarı gliserin miktarının artışı ile azalmakta ve bu da tepkimeyi hem hidrojenleme hem de reforming yönünden yavaşlatmaktadır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyodizel, günümüzde hızla tükenmekte olan petrol kökenli yakıtlara alternatif olarak görülen biyo kökenli bir yakıttır. Yağ ve mono alkolün transesterleşme tepkimesi oluşan yağ asidi mono alkil esteri biyodizel olarak adlandırılır. Bu tepkimenin yan ürünü ise gliserindir. Giderek artan biyodizel üretimi sonucu gliserin üretimi de artmakta ve bu durum gliserinin pazar fiyatını düşürmektedir. Bu durum ise gliserinden değerli kimyasalların eldesi yönündeki araştırmaları arttırmaktadır. Hidrojenasyon gliserinden değerli kimyasal elde etmede kullanılan tepkimelerden birisidir. Bu tepkimeye göre gliserinden günümüz üretim teknolojisine göre petrole dayanan yöntemlerle üretilen 1,2-propandiol, 1,3-propandiol ve etilen glikol gibi değerli kimyasalların eldesi mümkündür.

Bu çalışmada Raney Nikel ticari katalizörü varlığında saf ve biyodizel prosesi yan ürünü gliserinin hidrojenasyonu sıcaklık, karıştırma hızı, katalizör miktarı, hidrojen gazı basıncı ve gliserin derişimi parametreleri ile incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerden gliserin dönüşümü, sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliği belirlenmiştir.

Saf ve biyodizel prosesi yan ürünü gliserinin hidrojen ile etkileşiminde hidrojenasyon ve sulu faz reforming tepkimeleri eşanlı olarak yürümektedir. Tepkime koşulları bu iki tepkimenin birbirlerine göre olan bağıl hızlarını doğrudan etkilemektedir. Bu durum ürün dağılımına da yansımaktadır. Sıcaklığın 200'den 240 °C'a arttırılmasının gliserin dönüşümünü arttırdığı ancak sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol verimini düşürdüğü belirlenmiştir. Sıcaklık artışının sulu faz reformingi ön plana çıkardığı anlaşılmaktadır. Hidrojen basıncının arttırılması ise gliserin dönüşümünü azaltmış buna karşın sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliğini arttırmıştır. Artan hidrojen gazı basıncı ile hidrojenasyon tepkimesi sulu faz reforming tepkimesine göre daha etkili olmaktadır. Katalizör miktarının etkisi incelendiğinde ise tıpkı sıcaklık artışında olduğu gibi gliserin dönüşümü artmakta buna karşın sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliği azalmaktadır. Bu da Raney Nikel katalizörünün miktarının artması ile sulu faz reforming tepkimesinin etkinliğinin arttığını göstermektedir. Gliserin derişimi arttırıldığında gliserin dönüşümü, sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliği azalmıştır. Bu durumda gliserin derişiminin artmasıyla birim

aktif merkez başına düşen gliserin miktarını artmış ve toplam reaksiyon verimin düşmüştür. Karıştırma hızının artırılması ile gliserin dönüşümü, sıvı ürün verimi ve 1,2-propandiol seçiciliğinin değişmediği görülmektedir. Bu durum gliserin ile hidrojen arasındaki tepkimenin yüzey tepkimesi kontrollü olarak yürüdüğünü göstermektedir.

Her ne kadar şu an için ülkemizde biyodizel üretimi yok denecek kadar az olsa da Avrupa Birliği'nin 8 Mayıs 2003 tarihinde yayınlamış olduğu 2003/30/EC direktifine göre 2010 yılından itibaren taşıma amacıyla kullanılan yakıtlarda % 5,75 oranında yenilenebilir yakıt kullanımı zorunluluğu bulunmaktadır. Avrupa Birliği'ne giriş sürecinde bulunan ülkemizde bu direktifin uygulanması kaçınılmazdır. Bu durum ise biyodizel üretiminin tekrar yaygınlaşmasını sağlayacaktır. Gliserin geçmişte biyodizel üreten tesislerde ya yakılmakta ya da depolarda atıl olarak bekletilmekteydi. Bu durumda gliserin için alternatif değerlendirme yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir. Bu yöntemlerden biri olan hidrojenlemede bu tezden elde edilen sonuçlar ışığında Raney Nikel katalizör kullanıldığında yüksek sıvı ürün verimi ve yüksek 1,2-propandiol seçiciliği elde etmek için düşük sıcaklıkta, düşük katalizör miktarında, yüksek hidrojen basıncında çalışılmalıdır. Ancak endüstriyel olarak yüksek basınçta hidrojenin yaratacağı ekonomik ve güvenlik sorunları nedeniyle düşük hidrojen basıncında yüksek sıvı ürün verimi ve yüksek 1,2-propandiol seçiciliği sağlayacak yeni katalizörlerin geliştirilmesi önerilmektedir. Gliserin ile hidrojen arasındaki etkileşimde yer alan sulu faz reforming sonucu temiz bir yakıt olan hidrojen üretimi de mümkündür. Yaptığımız çalışmada sulu faz reforming'in yüksek sıcaklık ve düşük basınç koşullarında etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca ticari Raney Nikel katalizörünün sulu faz reforming için de uygun bir katalizör olduğu deney sonuçlarından anlaşılmıştır. Biyodizel yan ürünü gliserinin değerlendirilmesinde sulu faz reforming tepkimesinin de kullanılabileceği anlaşılmış ve bu konuda araştırmalar yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Avşar, G., 2008, Orijinal nitelikte florlanmış fosfin ve rodyum(I) komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 204 s.
- Casale, B., and Gomez, A. M., 1993, Method of hydrogenating glycerol, U.S. Patent 5,214,219
- Casale, B., and Gomez, A. M., 1994, Catalytic method of hydrogenating glycerol, U.S. Patent 5,276,181
- Chaminand, J., Djakovitch, L. A., Gallezot, P., Marion, P., Pinel, C., Rosier, C., 2004, Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts, *Green Chem.*, 6, 359.
- Che, T. M., Westfield N. C., 1985, Production of propandiols, U.S. Patent 4,642,394
- Çildir, O., ve Çanakçı, M., 2006, Çeşitli bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde katalizör ve alkol miktarının yakıt özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 21, 367-372
- Dasari, M. A., Kiatsimkul, P. P., Sutterlin, W. R., Suppes, G. J., 2005, Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Applied Catalysis A: General* 281 225–231
- Dasari M. A., 2006, Catalytic conversion of glycerol and sugar alcohols to value-added products, PhD. Thesis, University of Missouri-Columbia, 243 p.
- Demirel, S., Lucas, M., Warna, J., Salmi, T., Murzin, D., Claus, P., 2007, “Reaction kinetics and modelling of the gold catalyzed glycerol oxidation”, *Topics in Catalysis*, Vol. 44, pp. 299-305
- Deutsch, J., Martin, A., Lieske, H., 2007, “Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals”, *Journal of Catalysis*, Vol. 245, No. 2, pp. 428-435
- Drent, E., Jager, W. W., 1998, Hydrogenolysis of glycerol, U.S. Patent 6,080,898,
- Gupta, V. P., 1995, Glycerine ditertiary butyl ether preperation, U.S. Patent 5476971
- Hoogendoorn, A., Adriaans, T., Kasteren, J.M.N., Jayaraj, K.M., 2007, “Glycerine purification via bio-catalysis and column adsorption for high-quality applications”, *Ingenia Consultans & Engineers*, 0656.632, 90 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Knothe, G., Gerpen, V. J., Krahl, J., 2005, The biodiesel handbook, AOCS press, Champaign, Illinois., 303 p.
- Kusunoki, Y., Miyazawa, T., Kunimori, K., Tomishige, K., 2005, Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions, *Catalysis Communications*, 6, 645-649.
- Lahr, G., Shanks, B., 2005, "Effect of sulfur and temperature on ruthenium-catalyzed glycerol hydrogenolysis to glycols", *Journal of Catalysis*, Vol. 232, No. 2, pp. 386-394
- Liotta, F. J., Karas, L. J., Kesling, H., 1994, Diesel fuel, U.S. Patent 5,380,365
- Maris, E.P., Davis, R.J., 2007, Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalyts, *Journal of Catalysis*, 249, 328-337.
- Maris, E.P., Ketchie, W.C., Murayama, M., Davis, R.J., 2007, Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts, *Journal of Catalysis*, 251, 281-294.
- Meher, L. C., Sagar, D.V. and Naik, S. N., 2006, Technical aspects of biodiesel production by transesterification, *Renewable and sustainable energy reviews*, 10, 248-268.
- Miyazawa, T., Kusunoki, Y., Kunimori, K., Tomishige, K., 2006, Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, 240,213-221.
- Miyazawa, T., Koso, S., Kunimori, K., Tomishige, K., 2007a, Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin, *Applied Catalysis A: General*, 318,244-251.
- Miyazawa, T., Koso, S., Kunimori, K., Tomishige, K., 2007b, Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion Exchange resin combined with Ru/C, *Applied Catalysis A: General*, 329, 30-35.
- Montassier.,C., Giraud, D., Barbier, J., 1988 *Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogenous Catalysis over Metals*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam pp. 165.
- Oğuz, H., ve Öğüt, Hüseyin., 2006, *Biyodizel*, Nobel yayın dağıtım, 204 s.
- Pagliari, M., Rossi, M., 2008, *The future of glycerol*, The royal society of chemistry, 127 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Perosa, A., Tundo, P., 2005, Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel Ind. Eng. Chem. Res., 44, 2005, 8535-8537
- Roy, D., Subramaniam, B., Chaudhari, R., 2010, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, Catalysis Today, (in pres).
- Schuster, L., and Eggersdorfer, M., 1997, Preparation of 1,2 propandiol, U.S. Patent 5,616,817
- Ponec, V., 1997, On the Role of Promoters in Hydrogenations on Metals; α , β -Unsaturated Aldehydes and Ketones, Applied Catalysis A: General, 149, 27-48.
- Salmi, T., Arvela, P.M., Toukoniitty, E., Neyestanaki, A.K., Tiainen, L. P., Lindfors, L. E., Sjöholm, R., Laine, E., 2000, "Liquid phase hydrogenation of citral over an immobile silica fibre catalyst", Applied Catalysis A: General, 196, 93-102.
- Schlaf, M., Ghosh, P., Fagan, P. J., Hauptman, E., Bullock, R. M., 2001, Metal-Catalyzed Selective Deoxygenation of Diols to Alcohols Angew. Chem., Int. Ed., 40, 3887.
- Suyadal, Y., 1990, 2-Etil-Antrokinon'un hidrojenasyonu, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 107 s.
- Uysal, B. Z., Biyoyakıtlar ve Biyo Yakıt Teknolojileri Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 12-13 Aralık 2007, Ankara
- Werpy, T., Frye, J., Zacher, A., Miller, D., 2002, Hydrogenolysis of 6-carbon sugars and other organic compounds using multimetallic catalysts. World Organizaion Patent 03,035,582,.
- Wikipedia, Raney Nickel, 2005, http://en.wikipedia.org/wiki/Raney_nickel (25.07.2009).