ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİÜRETAN SÜNGER POLİOLÜNÜN ÜRETİMİNE ZEOLİT KATALİZÖRLERİN ETKİSİ

Ayşe Yeşim ERENSAYIN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Ayşe Yeşim ERENSAYIN tarafından hazırlanan **"Bitkisel Yağlardan Poliüretan Sünger Poliolünün Üretimine Zeolit Katalizörlerin Etkisi"** adlı tez çalışması 01/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı' ında **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. H. Canan CABBAR
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Süleyman KARACAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

01.08.2019



Ayşe Yeşim ERENSAYIN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİÜRETAN SÜNGER POLİOLÜNÜN ÜRETİMİNE ZEOLİT KATALİZÖRLERİN ETKİSİ

Ayşe Yeşim ERENSAYIN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Bu tez kapsamında, Esnek Poliüretan Sünger üretiminde kullanmak amacıyla bitkisel yağ bazlı poliol eldesi amaçlanmıştır. Epoksidasyon aşamasında katalizör olarak yan reaksiyonları önleyici özelliğinden faydalanarak zeolit y ve zeolit beta kullanılmıştır. Deneyler üç farklı yağ türü (soya yağı, mısır yağı, atık yağ) üzerinden; iki farklı sıcaklıkta (60-80^{o}'C'de), iki farklı karıştırıcı hızında (500 -1000 rpm), iki farklı çift bağ başına peroksit oranında (1,5 ve 2) ve iki farklı zeolit katalizörü (zeolit y ve zeolit beta) varlığında yapılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen ürünler, deneyle eşzamanlı olarak alınan numuneler oksiran oksijen yüzdesi ve iyot değerleri takibi için titrasyona tabi tutulmuştur. Analizlenen sonuçlar FTIR spektrumu ile doğrulanmıştır. Elde edilen bitkisel yağ bazlı poliol ile el denemeleri yapılarak Esnek Poliüretan Sünger sentezlenmiştir. Sentezlenen bitkisel yağ bazlı poliol içeren Esnek Poliüretan Süngerin fiziksel özellikleri test edilmiştir. Ayrıca kullanılan katalizörlere kok tayini yapılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda epoksidasyon verimi zeolit beta verimi 80-82 % iken zeolit y varlığında 77-78% olduğu görülmüştür. Reaksiyon verimine karıştırıcı hızı, reaksiyon sıcaklığı, peroksit oranı, katalizörlerin etkisi ayrı ayrı başlıklarda incelenmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliol içeren Esnek poliüretan Sünger özellikleri ticari poliol ile elde edilen süngere göre daha yumuşak, daha konforlu iken kopma uzamasını düşürdüğü görülmüştür.

Ağustos 2019, 83 sayfa

Anahtar Kelimeler; Epoksidasyon, doğal yağ bazlı poliol, zeolit y, epokside soya yağı, oksidasyon, atık yağ, poliüretan esnek sünger

ABSTRACT

Master Thesis

Ayşe Yeşim ERENSAYIN

THE EFFECT OF ZEOLITE CATALYSTS ON PRODUCTION FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM POLYOLS FROM VEGETABLE OILS

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

In this thesis, it is aimed to obtain vegetable oil based polyol for use in the production of Flexible Polyurethane Foam. In the epoxidation stage, zeolite y and zeolite beta were used as catalysts, by its advantage of preventing side reactions. Experiments were conducted on three different types of oil (soybean oil, corn oil, waste oil); at two different temperatures (60 ° C and 80 ° C), at two different stirrer speeds (500 rpm to 1000 rpm), at the rate of peroxide per two different double bonds (1.5 and 2), and in the presence of two different zeolite catalysts (zeolite y and zeolite beta). The products obtained as a result of the experiments and the samples taken simultaneously with the experiment were titrated for monitoring oxirane oxygen percentage and iodine values. The analyzed results were confirmed by FTIR spectrum. Flexible Polyurethane Foam was synthesized by hand experiments with obtained vegetable oil based polyol. The physical properties of the Flexible Polyurethane Foam containing the synthesized vegetable oil based polyol were tested. In addition, the catalysts used were coke determination.

As a result of the experiments, the epoxidation yield of zeolite beta was 80-82% whereas it was 77-78% in the presence of zeolite y. Mixer speed, reaction temperature, peroxide ratio and the effect of catalysts on the reaction yield were examined under separate titles. Flexible Polyurethane Foam containing vegetable oil based polyol. It is seen that the foam properties are softer, more comfort than the foam obtained with commercial polyol, while it reduces breaking elongation.

August 2019, 83 pages

Key Words; Epoxidation, natural oil based polyol, zeolit y, epoxidized soybean oil, oxidation, waste oil, polyurethane flexible foam

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Araştırılan konuyu tez çalışması olarak öneren, geniş bilgi ve deneyimiyle çalışmalarıma katkıda bulunan, bana yol gösteren danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans' a başlamamda ve devamında büyük katkısı olan canım abim Hüseyin Kürşad ERENSAYIN' a, destek ve iyi dilekleriyle bana moral veren canım annem Songül ERENSAYIN' a, sürekli cesaret ve moral vererek beni yüreklendiren canım babam Ali ERENSAYIN' a, bitmeyen sevgisiyle her zaman yanımda olan sevgili eşim, meslektaşım, yol arkadaşım Ahmet Sadık ARIKAN' a teşekkür ederim.

Çalışma hayatıyla birlikte eğitim almama destek veren SAFAŞ Fabrika Müdürü Hüseyin Çevik'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı 18L0443003 kodlu proje kapsamında maddi olarak destekleyen Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe Yeşim ERENSAYIN
Ankara, Ağustos 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **viii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **x**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **2**
2.1 Poliüretan Tarihçesi **2**
2.2 Poliüretan Çeşitleri **3**
2.2.1 Sert (Rigit) poliüretan süngerler **4**
2.2.2 Esnek poliüretan süngerler **4**
2.2.3 Termoplastik Poliüretanlar **5**
2.2.4 Kaplamalar, yapıştırıcılar, sızdırmazlık maddeleri ve elastomerler **5**
3. POLİÜRETAN ESNEK SÜNGER **7**
3.1 Ana Bileşenler **8**
3.1.1 Poliol **8**
3.1.2 İzosiyanatlar **9**
3.1.3 Gaz çıkış reaktifleri (Şişme reaksiyonları) **10**
3.1.4 Yüzey aktif maddeler (Silikon) **10**
3.1.5 Katalizörler **11**
3.2 Polimerizasyon Reaksiyonları **12**
3.2.1 Poliüretan esnek sünger el denemeleri **14**
3.3 Bitkisel Yağ Bazlı Polioller (Oleo Kimyasal Polioller) **15**
3.4 Bitkisel Yağlardan Poliol Elde Etme Yöntemleri **17**
3.4.1 Epoksidasyon ve halka açılımı **17**
3.4.2 Ozonlama **18**
3.4.3 Hidroformilasyon **19**

3.4.4 Transesterifikasyon **19**
3.5 Polyol Karakterizasyonu **20**
3.5.1 Hidroksil numarası **20**
3.5.2 Su içeriği **21**
3.5.3 Viskozite **22**
3.6 Poliüretan Sünger Fiziksel Testleri **22**
3.6.1 Yoğunluk ölçümü (ISO 845) **22**
3.6.2 Sertlik (ISO 2439) **22**
3.6.3 Kopma Direnci ve Kopma Uzaması **23**
3.6.4 Elastikiyet **23**
3.6.5 Kalıcı Deformasyon **23**
3.7 Katalizörler **24**
3.7.1 Zeolitlerin genel özellikleri **24**
3.7.2 Zeolitlerin kimyasal yapıs ..... **ı 25**
3.7.2.1 Beta zeolit **26**
3.7.2.2 Y zeolit **26**
3.7.3 Zeolitlerin sınıflandırılması **27**
3.7.4 Zeolitlerin kullanım alanları **28**
3.8 Yağlar **29**
3.9 Yağların kimyasal kompozisyonu **30**
3.9.1 Ana bileşen- Trigliseritler **30**
3.9.2 Minor bileşikler **30**
3.10 Yağ Asitleri **31**
3.10.1 Doymuş yağ asitleri **31**
3.10.2 Doymamış yağ asitleri 32
4. MATERYAL VE YÖNTEM **34**
4.1 Materyal **34**
4.2 Deney Sistemi **36**
4.3 Yöntem **36**
4.3.1 Katalizör hazırlama **36**
4.3.2 Epoksidasyon **37**
4.3.3 Alkolsilasyon **39**

4.3.4 Nötralizasyon 39
4.3.5 İyot Değeri Tayini 39
4.3.6 Oksiran yüzdesi değişimi 40
4.3.7 Kok tayini 41
5. ARAŞTIRMA BULGULARI 43
5.1 Soya yağı ile Epoksidasyon 43
5.2 Mısır Yağı ile Epoksidasyon 44
5.3 Atık Yağ ile Epoksidasyon 44
5.4 Alkolksilasyon 45
5.5 Epoksidasyonda Katalizörlerin Etkisi 45
5.5.1 Zeolit beta etkisi 45
5.5.2 Zeolit Y etkisi 49
5.6 Epoksidasyona Karıştırma Hızının Etkisi 51
5.7 Epoksidasyona Peroksit oranı ve Sıcaklık Etkisi 52
5.8 Esnek Poliüretan Sünger El denemesi 54
6. TARTIŞMA VE SONUÇ 62
6.1 Değerlendirme 62
6.2 Öneriler 64
KAYNAKLAR 66
EK 1 İyot Değeri ve Oksiran Oksijen Değişimi 69
ÖZGEÇMİŞ 83

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angström
^{o}C	Santigrat derece
α	Alfa
%	Yüzde
β	Beta
γ	Gama
R	Alkil grubu

Kısaltmalar

PU	Poliüretan
HR	High resilience
TPU	Termoplastik poliüretan
CASE	Coatings, adhesives, sealents, elastomers
UV	ultraviyole
THF	tetrahidrofuran
TEAB	Tetraetil amonyum bromür
TDI	toluen diizosiyanat
MDI	Metilen Difenil Diizosiyanat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Dünya çapında 2020 yılına kadar tahmini üretim 3
Şekil 3.1 Esnek poliüretan sünger oluşum süreci 8
Şekil 3.2 İzosiyanat fonksiyonu..... 9
Şekil 3.3 Poliüretan oluşumunda geometrik dizilim……10
Şekil 3.4 Laboratuvarda kutu (el) denemesi şeması 14
Şekil 3.5 Bitkisel yağlardaki trigliseritlerin sistematik görünümü 15
Şekil 3.6 Bitkisel yağlardaki 5 temel yağ asidinin kimyasal görünümü 15
Şekil 3.7 Epoksidasyon aşaması 18
Şekil 3.8 Oksiran halka açılımı 18
Şekil 3.9 Hidroksil grupları ile asetik anhidrit arasındaki tepkimeler..... 20
Şekil 3.10 Hidroksil grupları ile ftalik anhidrit arasındaki tepkimeler..... 21
Şekil 3.11 Basma çekme cihazı 23
Şekil 3.12 Beta Zeolit yapısı 26
Şekil 3.13 Y Zeolit yapısı 27
Şekil 3.14 Trigliserid yapısı 29
Şekil 3.15 Trigliserit oluşum reaksiyonu.....30
Şekil 3.16 Doymuş yağ asidi yapısı 32
Şekil 3.17 Doymamuş yağ asitleri 32
Şekil 4.1 NF 80 Soğuk Pres makinası 35
Şekil 4.2 Soya fasulyesi tohumları 35
Şekil 4.3 Pelletleme işlemi 37
Şekil 4.4 Kalsinasyon sıcaklık programı 37
Şekil 4.5 Bitkisel yağ bazlı poliol eldesi aşamaları 38
Şekil 4.6 Deney düzeneğinin şematik gösterimi ……38
Şekil 4.7 Deney Düzeneği 38
Şekil 4.8 Oksiran oksijen % belirlemede renk değişimi 41
Şekil 4.9 Kok işlemi için sıcaklık programı 41
Şekil 5.1 Bitkisel yağ bazlı elde edilen poliol 41
Şekil 5.2 Bitkisel yağ bazlı poliolden elde edilen sünger.....41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Yaygın olarak kullanılan polyollerin işlevsellik özellikleri 9
Çizelge 3.2 Bazı yağların doymamış yağ asidi kompozisyonları 16
Çizelge 4.1 Girdilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri 34
Çizelge 4.2 Epoksidasyon çalışma koşulları 37
Çizelge 5.1 Soya yağı için epoksidasyon koşulları 43
Çizelge 5.2 Mısır yağı için epoksidasyon koşulları 44
Çizelge 5.3 Atık yağ için epoksidasyon koşulları 44
Çizelge 5.4 Alkolksilasyonda çalışma koşulları 45
Çizelge 5.5 Zeolit Beta varlığında deneylerin dönüşüm oranları 46
Çizelge 5.6 Zeolit Beta varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, soya yağı 46
Çizelge 5.7 Soya yağı FTIR spektrumu 47
Çizelge 5.8 EO-SY-4 epoksit yağa ait FTIR spektrumu 47
Çizelge 5.9 Zeolit Beta varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, mısır yağı 48
Çizelge 5.10 Zeolit Beta varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, atık yağ 48
Çizelge 5.11 Zeolit Y varlığında deneylerin dönüşüm oranları 49
Çizelge 5.12 Zeolit Y varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, soya yağı 49
Çizelge 5.13 Zeolit Y varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, mısır yağı 50
Çizelge 5.14 Zeolit Y varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, atık yağ 50
Çizelge 5.15 deneylerin dönüşüm oranları 51
Çizelge 5.16 500 rpm ve 1000 rpm' de soya yağında epoksidasyon 51
Çizelge 5.17 Karıştırma Hızı etkisi 52
Çizelge 5.18 Peroksit oranı değişiminin dönüşüme etkisi 52
Çizelge 5.19 EO-SY-4 zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi 53
Çizelge 5.20 EO-SY-4 Ftır Spektrumu 53
Çizelge 5.21 EO-SY-8 zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi 54
Çizelge 5.22 EO-SY-8 Ftır Spektrumu 54
Çizelge 5.23 Elde edilen süngerin fiziksel testleri 55

Çizelge 5.24 Referans Deneme Histerisis Eğrisi 55
Çizelge 5.25 Referans Deneme Kopma Uzama-Direnci Testi 56
Çizelge 5.26 Deneme-2 Histerisis Eğrisi 57
Çizelge 5.27 Deneme-2 Kopma Uzama-Direnci Testi 58
Çizelge 5.28 Deneme-3 Histerisis Eğrisi 58
Çizelge 5.29 Deneme-3 Kopma Uzama-Direnci Testi 59
Çizelge 5.30 Deneme-4 Histerisis Eğrisi 60
Çizelge 5.31 Deneme-4 Kopma Uzama-Direnci Testi 61
Çizelge 5.32 % Kok oranları 61

1. GİRİŞ

Poliüretanlar geniş kullanım alanına sahip polimerik malzemelerdir. Reçetesindeki poliol kullanım farkı poliüretan malzemenin kullanım alanını belirlemektedir. Poliüretanlar çoğunlukla esnek, sert (rigit), yarı sert köpük olarak üretilir. Yoğun olarak mobilya sektöründe, kaplama, yapıştırıcı, elastomer olarak çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Poliüretan reçetelerinde, en büyük kısmı oluşturan ve çeşitliliğin ana sebebi olan petrol bazlı polioller kullanılmaktadır. Günümüzde petrol rezervlerinin ve petrol fiyatlarının değişkenliği, petrolün yenilenebilir olmayışı, petrol konusu ile politik faktörlerin birleşmesi ve tüm bu ekonomik kaygılar üzerine çevresel endişelenmeler (hava, su, toprak kirliliğini en aza indirgeme isteği), sentetik bir polimerin parçalanamayan doğası üreticileri alternatif alanlara yönlendirmektedir. (Zhang 2017). Son yıllarda var olan tüm nedenlere karşılık çevre dostu, bio bozunur malzeme üretimi, yenilenebilir hammadde temini, maliyet ayarlaması gibi konulara pozitif ayrıcalıklar sağlayan bitkisel yağlardan poliol eldesi üzerine AR-GE çalışmaları yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada bitkisel yağların tepkimeye girmeye istekli fonksiyonel grupları işlenerek bitkisel yağ bazlı poliol eldesi amaçlanmıştır. Literatürde kullanılan katalizörlerin dışına çıkılarak zeolit katalizörler varlığında elde edilen poliollerden Esnek Poliüretan Sünger sentezlenmesi amacıyla denemeler yapılmıştır. Sentezlenen Esnek Poliüretan Süngerin özellikleri ürünlerle birlikte tanımlama konusu üzerine çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Poliüretan Tarihçesi

Poliüretan 1937 yılında Otto Bayer ve arkadaşları tarafından Almanya Leverkusen I.G. Farben laboratuvarlarında keşfedilmiştir (Frisch 1999). II. Dünya savaşıyla kısıtlanan çalışmalar, savaş sonrasında hızlanarak 1952 yılında toluen diizosiyanat (TDI) ve polyester poliolleri birleştirme çalışmalarına kaza ile su karışmasıyla ilk çalışmalara başlanmıştır. Takip eden yıllarda (1952-1956) Bayer tarafından farklı polyester-poliizosiyanat sistemleri geliştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda ilk ticari olarak üretilen polieter poliol, poli (tetrametilen eter) glikol) (PTMG), 1956'da tetrahidrofuranın polimerleştirilmesiyle DuPont tarafından Lycra adlı bir Spandex elyafı ortaya konulmuştur. 1957'de bu sistemin geliştirilmesiyle daha uygun maliyetli polialkilen glikoller, günümüzde kimya sektörünün öncü kuruluşlarından olan BASF ve Dow Chemical firmaları tarafından tanıtılmıştır. Yıllar geçtikçe artan tecrübeyle poli metilen difenil diizosiyanat (PMDI) ile esnek poliüretan köpükler (1960), sert poliüretan köpükler (1967), çeşitli üfleme ajanları, polieter polioller sentezleri üzerine yoğunlaşılmıştır. Bu PMDI bazlı poliüretan köpükler, TDI bazlı poliüretan köpüklere nazaran ısıl direnç ve alev geciktirici özelliklerinin de iyi olduğunu kabul edilmiştir. Tüm çalışmaların ürünü olarak 1960 yılında 45.000 tondan fazla esnek poliüretan köpük sentezi yapılmıştır.

1967'de düşük yoğunluklu yalıtım ürünlerine daha iyi termal stabilite ve yanıcılık direnci sağlayan sert poliüretan sünger piyasada görülmeye başlandı. Ayrıca 1960'larda, alet ve kapı panelleri gibi otomotiv iç güvenlik bileşenleri yarı sert poliüretan termoplastik kaplamaların arkadan doldurulmasıyla üretildi. 1969'da Bayer AG, Düsseldorf, Almanya'da tamamen plastikten oluşan bir otomobil üretti.

1990'larda Montreal protokolü kloroalkanların şişirici madde (örneğin, karbondioksit, pentan, 1,1,1,2-tetrafloroetan, 1,1,1,3,3-pentafloropropan) kullanımında artan talep nedeniyle farkındalık oluşturma amacıyla yayınlanmıştır. 1990'lı yıllarda iki bileşenli poliüre sprey elastomerlerin kapsamlı olarak gelişimi sağlandı.

Bitkisel yağ bazlı poliollerden poliüretan türevi ürünler üretmek, hem petrokimya hammaddelerinin artan maliyetlerinden hem de çevre dostu yeşil ürünler için artan kamu isteklerinden dolayı, 2004'ün başından itibaren dikkat çekmeye başlamıştır. 2004 yılı itibariyle poliüretan sektöründe bu konudaki çalışmalar hızlanmıştır. (http://urethanestechnology.blogspot.com/) (Eram 2012)

2.2 Poliüretan Çeşitleri

Poliüretanların üretim reçetelerinde belirli ürünler elde etmek farklı silikon, katalizörler, şişirici maddeler hatta izosiyanat ve poliolün miktarları, türleri değiştirilerek farklı özellikte poliüretanlar elde etmek olasıdır (Akindoyo 2016).

Poliüretanlar sentezlenebildiği çok geniş spesifik uygulamalarına göre gruplandırılabilirler. İstenilen özelliklere göre: sert, esnek, termoplastik, su bazlı, yapıştırıcılar, bağlayıcılar, kaplama, sızdırmazlık maddeleri ve elastomerler olarak farklı sınıfa ayrılırlar.



Şekil 2.1 Dünya çapında 2020 yılına kadar tahmini üretim

http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biobased-polyurethane-industry

2.2.1 Sert (Rigit) poliüretan süngerler

Sert (rigit) poliüretan köpükleri en çok bilinen özellikleri çok yönlü kullanımlarıdır ve enerji tasarrufu için yalıtım malzemelerinden birini temsil eder. Bu köpükler, hem enerji maliyetlerini ciddi derecede azaltırlar hem de ticari ve ev aletlerini daha konforlu, verimli, kullanışlı olmalarını sağlarlar. ABD Enerji bölümünden aktarılan rapora göre, evlerin çoğunda en büyük enerji tüketicilerinden biri ısıtma ve soğutmanın olduğunu ve tipik bir ABD evindeki toplam enerji tüketiminin yaklaşık %48'inden sorumlu olduğunu göstermektedir. Buna engel olmak amacıyla hem ev hem de ticari cihazlar için sabit bir sıcaklığın yanı sıra azaltılmış bir gürültü seviyesi sağlamak için inşaatçılar poliüretan köpükler kullanırlar ve kullanımlar sonucunda görülür ki sert (rigit) poliüretan köpüklerin yalıtım malzemesi olarak kullanımları etkilidir. Bu nedenle pencere yalıtımlarında, duvar ve çatı yalıtımlarındaki uygulamalarda, ayrıca hava ve kapılar için bariyer sızdırmazlık malzemelerindeki uygulamalarda örneklemeler görülmüştür (Akindoyo 2016).

2.2.2 Esnek poliüretan süngerler

Esnek poliüretan köpükleri, esnekliği yumuşak ve sert bölümler arasındaki faz ayrımlarına dayanan bazı blok kopolimerleri içerir. Kullanılan poliolün bu özelliği nedeniyle yumuşak ve sert segmentlerin bireysel kompozisyon oranlarının bilinçli olarak kontrol edilmesi yoluyla modifiye edilebilir. Bu modifikasyon sayesinde esnek poliüretan süngerlerin bazı farklı fiziksel özellikleri esas alınarak sınıflandırılabilirler; örneğin, yoğunluk, dayanıklılık, sıkılık, yırtılma direnci, yanma, yüzey elastikiyeti, vs. açısından, bu özelliklerin bir kombinasyonu PU bileşiklerin farklılıklarını oluşturur. Esnek PU köpükler, halı altlıkları, mobilyalar, yatak takımları, otomotiv iç parçaları, paketleme, biyotıp ve nanokompozitler dahil olmak üzere çok geniş tüketici ve ticari ürünler için iç dolgu malzemesi olarak kullanılır (Akindoyo 2016).

.Esnek poliüretan süngerler basınç altındaki deformasyona nispeten düşük direnç gösteren açık hücreli malzemelerdir. Esnek köpükler, PU' nın kimyasal bileşimine bağlı olarak polieter veya poliester köpükler olarak sınıflandırılabilir. Ancak üretilen tüm

köpüklerin yaklaşık % 95'i polieter köpüklerdir. Poliester bazlı PU köpükler polieter bazlı köpüklere göre daha yüksek basınç ve çekme dayanımına sahip olmaları nedeniyle yüksek yük taşıma uygulamaları için kullanılır. Özel poliester köpükler, aynı zamanda "yüksek esneklik" (HR) köpükleri olarak da adlandırılan yüksek elastik köpükleri içerir. Alev geciktiricilerde de yüksek esneklikteki köpükler üretilebilir. Bu malzemeler "yanma modifiyeli HR" köpüğü olarak adlandırılır. Diğer modifiye köpükler arasında süper soft, alev geciktiricili köpük çeşitleri bulunur (Uhlig 1999).

2.2.3 Termoplastik Poliüretanlar

Termoplastik poliüretanlar fiziksel özelliklerinin yanı sıra uygulama alanlarının geniş kombinasyonlarını ortaya koymaktadır. Genellikle darbe, aşınma ve hava koşullarına karşı iyi dirençli ve esnektir. TPU' larda, çok çeşitli teknikler kullanarak renklendirme ve imalat yapma olanağı bulunmaktadır. Bu nedenle termoplastik poliüretan kullanılan ürünlerde genel bir dayanıklılık bulunmaktadır. Termoplastik poliüretanlar diğer termoplastik elastomerler gibi eritilerek işlenebilir. Ekstrüzyon, üfleme, sıkıştırma ve enjeksiyonlu kalıplama ekipmanı kullanılarak üretilebilirler. Ayrıca, geniş üretim teknikleriyle üretilebilirler; çözelti ile kaplanmış veya vakumla oluşturulmuş olabilirler. TPU' ların çeşitli özellik kombinasyonları otomotiv, ayakkabı ve inşaat gibi birçok uygulama için uygun kılmaktadır. (Akindoyo 2016).

2.2.4 Kaplamalar, yapıştırıcılar, sızdırmazlık maddeleri ve elastomerler

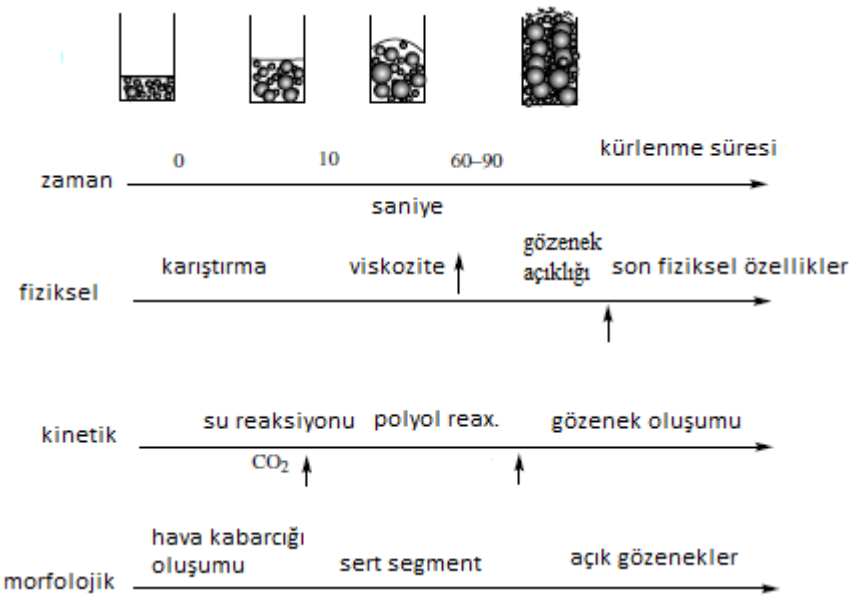
Kaplamaların, yapıştırıcıların, sızdırmazlık malzemelerinin veya elastomerlerin (CASE) olarak poliüretan büyüyen uygulamaları nedeniyle avantajlı pazarlar vardır. Bunun nedeni, PU' ların çok yönlü mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikler göstermesidir. PU yapıştırıcılar iyi yapışma özellikleri sunarken, PU sızdırmazlık malzemelerinden çok sağlam contalar elde edilebilir. Bir PU' nın kaplama uygulamalarında uygun olması için, iyi yapışkanlık özelliklerine, yüksek kimyasal direnç, tam kuruma, düşük sıcaklıkta iyi bir esnekliğe ve yeterli aşınma direncine sahip olmalıdır. Bazen, malzemeye anti korozif özellikler kazandırmak, yüksek performanslı kaplama uygulamaları için titanyum oksit, silikon dioksit gibi farklı tipte nanopartiküller kullanılabilir. Bu ürünün

görünümü iyileştirilebilir ve ayrıca ömrü uzatılabilir. PU kaplamaların istenen bazı özellikleri sunma uygunluğuna rağmen, dış mekanlarda kullanıldığında darbe dayanımı yetersizliklerinin ve UV bozulmasına karşı duyarlı olmalarının kullanımlarını azaltabileceği dikkate değerdir. Sonuç olarak, literatürde, geliştirilmiş özelliklere sahip PU kaplamaların üretilmesi için çeşitli sentetik yöntemler kullanılarak bu eksikliklerin geliştirildiği bildirilmiştir. Uygun bir şekilde, yapışkan PU kaplamalar, yeşil bir çözücü yaklaşımı kullanılarak bitkisel yağlardan sentezlenmiştir. Malzemeye yapışma, darbe dayanımı, esneklik ve parlaklık özellikleri açısından elde edilen sonuçlar, endüstriyel ölçekte bile kaplama uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca yakın zamanda yapılan bir araştırma çalışmasında, bazı izosiyanat içermeyen bağlayıcı ve yapışkan maddeler, bir PU ve polihidroksiüretan hibritinden elde edilmiştir. Bu malzemenin ayrıca izosiyanat bazlı poliüretanlara eşdeğer olduğu görülmüştür (Akindoyo 2016).

3. POLİÜRETAN ESNEK SÜNGER

Süngerlerin ticari ölçekli bir tesiste tüketilen kimyasalların hacmi şaşırtıcı derecede büyük olabilir. Belli bir kapasitede çalışan büyük bir tesisin, bir tedarik zinciri zorluğu olabilir. Hammadde alındıktan sonra köpük üretimi doğru karıştırma ve dökmede bir rutin haline gelir. Gerekli olan bu karıştırma işlemleri bir reçete doğrultusunda doğru miktarlarda, doğru sırada ve doğru zamanda yapılması gereklidir. Tüm işlemler doğru sıralama ile yapıldığında, süngerle sonuçlanan üretimin aynı fiziksel özelliklerde yeniden üretilebilir olduğunu söyleyebiliriz. Dolayısıyla, bir köpük yapmanın ilk adımı, gerekli tüm reaktifleri uygun, yeterli miktarlarda bir araya getirmek ve bunları bir reaksiyon hacmine doğru bir şekilde dağıtmaktır. Esnek sünger yapılırken, belirli bir bileşenin karışması için doğru kütlenin hesaplanması normalde, bileşenin molekül ağırlığından ziyade bileşenin eşdeğer ağırlığına dayanır. Eşdeğer ağırlık sadece bileşenin molekül ağırlığının işlevselliği ile bölünerek hesaplanır. Formülasyonun ayarında, stokiyometri, izosiyanatın eşdeğeri ile izosiyanatla reaktif tarafın toplam eşdeğeriyle eşleşecek şekilde ayarlanır, çünkü karıştırılacak malzemeler oldukça farklı işlevlere sahip olabilir. Bu nedenle stokiyometriyi kontrol ederek hesaplamak gereklidir. Eşdeğerliğin kullanılması stokiyometri hatalar olma olasılığını en aza indirir. İstenilen özelliklere göre her bir esnek sünger uygulaması için ayrı ayrı tanımlanmış bir formülasyon vardır.

Uygulamalar için büyük 20 m uzunluğundaki bloklar üretilerek istenilen şekillerde kesilebilen koltuk, yatak, mobilya vb. uygulamalar için esnek süngerler üretilebilir. Bu süngerlere genellikle poliüretan esnek sünger denir. Alternatif olarak, sünger, özel bir şekil oluşturmak için önceden ayarlanmış bir kalıba da dökülebilir (Sonnenschein 2015).



Şekil 3.1 Esnek poliüretan sünger oluşum süreci

3.1 Ana Bileşenler

3.1.1 Poliol

Poliüretan süngerler için kullanılan polioller, sıvı oligomerler veya en az iki hidroksil grubuna sahip polimerik bileşiklerdir. Bu gibi polioller arasında polieter polioller, polyester polioller, hidroksil uçlu poliolefinler ve hidroksil içeren bitkisel yağlar da bulunur (Ashida 2007).

Polieter ve poliester polioller, hem sert hem de esnek süngerlerde kullanılan temel bileşiklerdir. Sert poliüretan süngerlerin erken gelişim periyodunda poliester polioller önemli ölçüde kullanılmıştır ancak daha sonra genel olarak düşük işlevsellik, yüksek viskozite ve elde edilen süngerin düşük boyutsal kararlılığı ile birleştirilmiş yüksek maliyetleri nedeniyle özel uygulamalar haricinde kullanılmamaktadır. Bunun yanı sıra, gelişmiş yangın geciktiriciliği nedeniyle, polyester polioller, inşaat endüstrisi için sert PU süngerlerin üretiminde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Polieter polioller, bir başlatıcı ve katalizör varlığında alkilen oksitlerin (örneğin propilen oksit, etilen oksit) anyonik polimerizasyonu ile üretilir. Poliolün işlevselliği ve eşdeğer ağırlığı geniş

sınırlar içinde kontrol edilebilir ve malzemeler hem sert hem de esnek poliüretan süngerler için yaygın olarak kullanılır. Başlatıcılar, işlevselliği sonuçtaki poliolün belirleyicisini belirleyen düşük moleküler ağırlıklı hidroksillenmiş bileşiklerdir. Sert PU süngerleri için polieter polioller, gliserol, sorbitol ve sukroz gibi yüksek işlevli başlatıcılar kullanılarak üretilir. Bazı poliol özellikleri çizelge 3.1'de gösterilmektedir (Eaves 2004).

Çizelge 3.1 Yaygın olarak kullanılan polyollerin işlevsellik özellikleri

Bileşen	**İşlevsellik**
Etilen Glikol	2
Gliserol	3
Trimetilol Propan	3
1,2,6-Hegzan Triol	3
Trietanol amin	4
Sorbitol	6
Sakkaroz	8

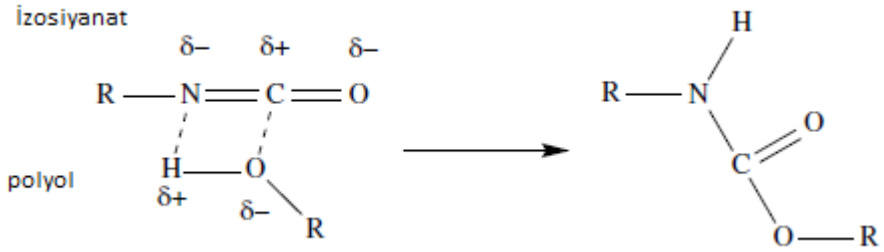
3.1.2 İzosiyanatlar

Hem sert hem de esnek olan hemen hemen tüm poliüretan süngerlerin üretimi için kullanılan iki izosiyanat, TDI ve MDI' dir. İzosiyanatlar için orijinal üretim yöntemi, aromatik veya alifatik aminlerin fosgenleştirilmesine dayanmaktadır. (Eaves 2004)

İzosiyanatlar, yüksek reaktivite ve çok yönlülük ile karakterize edilen bir kimyasallar sınıfın içindedir. Bu pozitif özelliklerin bir araya gelmesi, poliüretan malzemelerin geniş bir şekilde uygulanmasına büyük katkı sağlamıştır. İzosiyanat kimyasının kimyasal olarak en önemli özelliği, aktif hidrojene sahip moleküller ile reaktivitesidir. Bu tür aktif hidrojenler tipik olarak alkol ve amin fonksiyonelliğe ve ayrıca suya sahip moleküller üzerinde bulunur. Temel olarak izosiyanat gösterimi aşağıda verilmiştir (Sonnenschein 2015).

$$R' - N = C = O$$

Şekil 3.2 İzosiyanat fonksiyonu



Şekil 3.3 Poliüretan oluşumunda geometrik dizilim

3.1.3 Gaz çıkış reaktifleri (Şişme reaksiyonları)

Sünger oluşumunda poliol ve izosiyanat arasında tepkimeler gerçekleşirken süngerin(köpüğün) gözenek oluşumunda, gözeneklerin açık ve kapalı olmasını sağlayacak üfleme ajanı olarak tabir edilen reaktifler kullanılır. Kullanılan reaktiflerin aynı zamanda istenilen ürün özelliklerine göre seçimi yapılır. En yaygın kullanılan reaktif sudur. Suyun ve karbondioksitin yanı sıra 1960 yıllarda CFC (trikloroflorometan) kullanılmışken günümüzde çoğunlukla diklorometan kullanılmakta ve insan sağlığı açısından kullanımı zararlı olmasından dolayı kullanımında kısıtlamalarına başlanmıştır. Aşağıda izosiyanat ve su arasında gerçekleşen tepkime verilmiştir. Karbondioksit çıkışı ile köpük gözenekleri açarak, hava geçirgenliğine katkıda bulunmaktadır.

$$2R - NCO \;+\; H_2O \xrightarrow{kat} (R - NH -)_2CO + CO_2$$

3.1.4 Yüzey aktif maddeler (Silikon)

Yüzey aktif madde kullanımı poliolün yüzey gerilimini azaltarak, köpük imalatında birçok yararlı işlevi yerine getirebilir. İlk olarak sıvı-hava dağılımını stabilize edebilirler (hücre sayısını ve büyüklüğünü kontrol ederler); uyumsuz reaktiflerin bir karışımını emülsiyon haline getirip stabilize edebilirler; ve yükselen köpüğü stabil halde durmasını

sağlarlar. Yüzey aktif maddeler, temelde hücre boyutunu kontrol etmek ve uyumsuz reaktiflerin karışmasını sağlamak için kullanılır. Yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeleri alınan firmanın ticari koduyla satılır. Örneğin Dabco DC5357, L620, 8228 gibi polidimetil siloksan ve polialkilen oksidin kopolimerlere birkaç örnektir (Eaves 2004).

3.1.5 Katalizörler

Katalizörler her reaksiyon için geçerli olduğu gibi poliüretan esnek sünger üretiminde de hızlı bir reaksiyon ile verimliliği artırır. Buna ilaveten poliüretan esnek süngerin gözeneklerinin açılıp açılmadığını (hava geçirgenliğini) belirleyen kritik süreyi de azaltır. Daha uzun reaksiyon sürelerine sahip köpükler, zayıf bir hücre yapısına, büzüşme, küçülme problemlerine neden olabileceği kabul edilmektedir. Üretim esnasında da çökme yaşanmasına neden olabilir. İzosiyanatlar, katalizörler olmaksızın oda sıcaklığında su ve alkollerle çok yavaş bir şekilde reaksiyona girerler. Kalıplanmış, döküm üretimi yapılmış ve levha köpüklerinin yükselişini, kürlenmesini hızlandırmak ve kontrol etmek için katalizörler ilave edilir. Köpürme işlemi sırasında gerçekleşen birbiriyle rekabet halinde kimyasal reaksiyon vardır ve her katalizör her reaksiyonu farklı şekilde etkilemektedir.

Jelleşme katalizörleri öncelikle poliol ve izosiyanat arasındaki reaksiyonu hızlandırır. Üfleme (şişirme) katalizörleri, izosiyanat ve gaz çıkışı sağlayan su arasındaki reaksiyonu hızlandırır. Dengeli bir katalizör her iki reaksiyon için de benzer aktiviteye sahiptir. Poliol tipi katalizör gereksinimini güçlü bir şekilde etkilemektedir. Yüksek oranda ikincil hidroksil grubu olan polieter polioller, poliester poliollerden daha güçlü jel katalizörlerine ihtiyaç duyar. Katalizörler ayrıca biüret ve izosiyanürat gibi farklı yan reaksiyonlara doğru değişik derecelerde aktiviteleri bulunmaktadır. Sert köpük üretimlerinde bu aktivite dereceler kritik öneme sahip olurken esnek köpük üretim sistemlerinde yan reaksiyonlar normalde göz ardı edilir. Son olarak, sıcaklık bazı katalizörleri diğerlerinden daha güçlü şekilde etkiler. Gecikmeli katalizörler genellikle kalıplanan köpüklerde, kalıbı doldurma süresini kısaltmadan hızlı kalıptan çıkarma sürelerini vermek için kullanılır. Birçok organometalik bileşik, en yaygınları kalay

sitanus oktoat ve dibutil kalay dilaürat olan, etkili jel katalizörlerdir. Son toksisite kaygıları nedeniyle Avrupa'da organotin kullanımını azaltmıştır. Bu gibi nedenlerden dolayı trietilen diamin gibi trialkil aminler organotinlerden daha az seçici olmalarına rağmen jel katalizörleri olarak kullanılır (Eaves 2004).

3.2 Polimerizasyon Reaksiyonları

Reaksiyon mekanizmalarına göre polimerizasyon kondensasyon ve zincir katılma olarak ikiye ayrılmaktadır. Sünger üretimi bunlardan kondensasyon mekanizmasına göre cereyan etmektedir. Bu mekanizmada iki fonksiyonel gruba sahip monomerler kendi aralarında veya diğer monomerle reaksiyona girerek çoğunlukla su olan küçük bir molekülün ayrılması şeklinde cereyan etmektedir. Poliüretan süngerde bu durum söz konusu değildir. Yani herhangi bir molekül ayrılmadan gerçekleşen bir kondensasyon polimerizasyonu gerçekleşmektedir. Burada poliol ve İzosiyanat kondensasyon tepkimesi verirken süngeri oluşturmaktadırlar. İzosiyanat grubunun hidrojen aktif bileşiklerle yüksek reaktivitesini açıklamak amacıyla aşağıda rezonans yapıları verilmiştir. Elektron yoğunluğu oksijen atomunda daha yüksek iken karbon atomu düşük elektron yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle karbon atomu pozitif yükle, oksijen atomu bir negatif yükle ve azot atomu orta negatif yüke sahip olur. İzosiyanatların hidrojen aktif bileşiklerle (HXR) reaksiyonu karbon azot çift bağı ile gerçekleşir (Lonescu 2005).

$$R - \ddot{N} - C^{+} = \ddot{O}: \leftrightarrow\ R - \ddot{N} - C = \ddot{O}: \leftrightarrow R - \ddot{N} = C^{+} = \underline{\ddot{O}:}$$

$$R - \underline{\ddot{N}} - C^{+} = \ddot{O}: + H\ddot{X} - R' \rightarrow R - NHCOX - R'$$

Hidroksil gruplarının oksijen atomu nükleofilik merkezi, elektrofilik merkezi olan karbon atomu ile birleşir. Hidrojen, -NCO gruplarının azot atomuna eklenir. Elektron çeken gruplar, -NCO gruplarının reaktivitesini arttırırken elektron veren gruplar hidrojen aktif bileşiklere karşı reaktiviteyi azaltır. Alifatik izosiyanatlara (R = alkil) göre aromatik izosiyanatlar (R = aril) daha reaktiftir (Lonescu 2005).

İzosiyanatlar ve alkoller arasındaki reaksiyon poliüretan sentezinde en önemli reaksiyondur. Ekzotermik bir reaksiyondur reaksiyon esnasında 24 kcal/mol ısı açığa çıkar.

$$R - N = C = O + HO - R' \rightarrow R - NHCOO - R' + \Delta H\ (24\,kcal/mol)$$

İzosiyanat + alkol → üretan+ reaksiyon ısısı

İzosiyanatlar ve su arasındaki reaksiyon sonucunda bir üre grubu oluşur ve gaz halinde karbondioksit açığa çıkar. Bu reaksiyon gaz çıkışı nedeniyle poliüretan köpüklerin hücresel yapısını oluşturmak için gerekli ve önemlidir.

$$R - N = C = O + HOH \rightarrow [R - NHCOOH] \rightarrow RNH_2 + CO_2 \uparrow$$

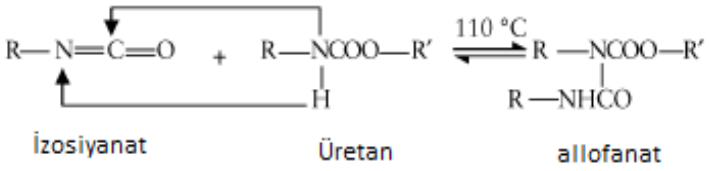
İzosiyanat +su →üre grubu+amin+ karbondioksit

İzosiyanat ve su reaksiyonu ürünü olan amin (sünger formülasyonunda da ayrıca eklenir) diğer izosiyanat moleküleriyle çok hızlı reaksiyona girer, simetrik üre oluşturur.

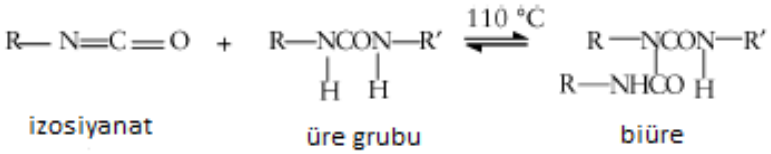
$$R - N = C = O + H_2N - R \rightarrow R - NHCONH - R'$$

izosiyanat +amin → üre

Üretan grupları, azot atomuna bağlı hidrojen atomu nedeniyle hidrojen nedeniyle tepkimeye girmeye hazırdırlar ve ortamdaki izosiyanatla tepkimeye girerek bir allofanat oluştururlar. N-H grupları, karbonil gruplarından daha yüksek reaktiviteye sahiptir ve allophanat oluşumu için daha yüksek sıcaklıklara (110 °C'den) ihtiyaç duyulur. Allophanat oluşumu tersinir bir reaksiyondur.

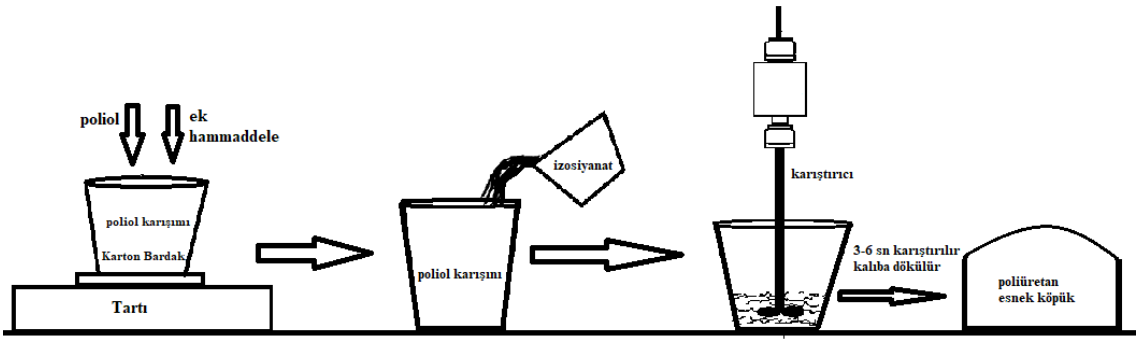


Allofanat oluşumu gibi -N-H üre grupları bir biuret oluşturmak için izosiyanatlarla tersinir bir reaksiyona girer. Yine aynı şekilde yüksek sıcaklıklarda bu tepkime yürür. (> 110 °C). Poliüretan kimyasında, özellikle fazla miktarda izosiyanat kullanıldığında, allophanatların ve biüret oluşumundan dolayı bir çapraz bağlama kaynağı elde edilmiş olur (Lonescu 2005).



3.2.1 Poliüretan esnek sünger el denemeleri

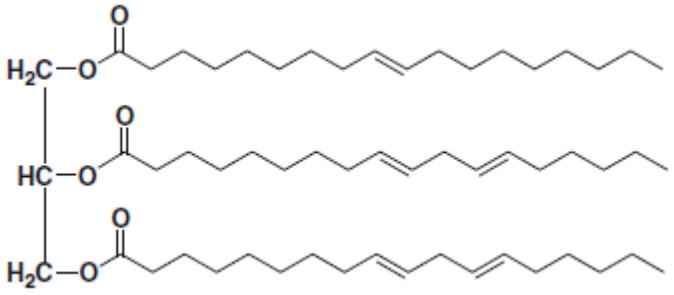
Poliüretan Esnek Sünger üretimi büyük ölçekte uzun 20 m' lik ve istenilen genişlikte (genelde 150-240 cm aralığında) üretilen süngerin yoğunluğuna göre farklı yüksekliklerde üretilir. Makine üretimine girmeden önce formülasyonlar laboratuvar ortamında kutu içerisinde denemeler yapılır. Yapılan deneme sonuçlarına göre sünger formülasyonlarında değişiklikler yapılabilir.



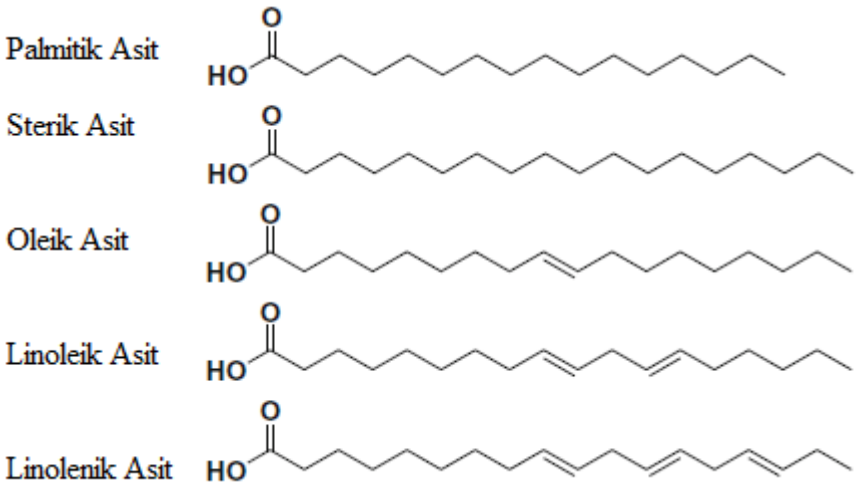
Şekil 3.4 Laboratuvarda kutu (el) denemesi şeması

3.3 Bitkisel Yağ Bazlı Polioller (Oleo Kimyasal Polioller)

Bitkisel yağlar gliserol ve farklı yağ asitlerinin birleşimi olan triasilgliseroller olarak da bilinen trigliseritlerdir (Şekil 3.5). Bitkisel yağlardaki yağ asitlerinin kaynağı ve cinsine bağlı olarak, yağ asidi yan zincirleri, 8 ila 24 arasında değişen karbon sayıları ve 0 ila 5 arasında değişir. Karbon-karbon çift bağ sayıları içerir ve bu da bitkisel yağ bileşimlerinin yüksek değişkenliğine yol açar. Şekil 3.5 gösterildiği gibi, bitkisel yağların çoğu beş ana yağ asidinden oluşur: palmitik (C16: 0), stearik (C18: 0), oleik (C18: 1), linoleik (C18: 2) ve linolenik asit (C18) : 3) (Cm: n) tanımı için karbondaki m, karbon atomlarının sayısını ve n'nin çift bağların sayısını ifade etmektedir (Li.Y 2015).



Şekil 3.5 Bitkisel yağlardaki trigliseritlerin sistematik görünümü



Şekil 3.6 Bitkisel yağlardaki 5 temel yağ asidinin kimyasal görünümü

Çizelge 3.2 Bazı yağların doymamış yağ asidi kompozisyonları

Bitkisel Yağlar	Çift Bağ	C 16:0 Palmitik Yağ Asidi	C 18:0 Stearik Yağ Asidi	C 18:1 Oleik Yağ Asidi	C 18:2 Linoleik Yağ Asidi	C 18:3 Linolenik Yağ Asidi
Hint Yağı*	3.00	1.50	0.50	5.00	4.00	0.50
Hindistan Cevizi Yağı	-	9.80	3.00	6.90	2.20	-
Mısır Yağı	4.50	10.9	2.00	25.4	59.6	1.20
Pamuk Yağı	3.90	21.6	2.60	18.6	54.4	0.70
Keten Tohumu Yağı	6.60	5.50	3.50	19.1	15.3	56.6
Zeytin Yağı	2.80	13.7	2.50	71.1	10.0	0.60
Palmiye Yağı	1.70	42.8	4.20	40.5	10.1	-
Palmiye Çekirdeği Yağı	-	8.80	2.40	48.3	31.9	-
Fıstık Yağı	3.40	11.4	2.40	48.3	31.9	-
Kolza Tohumu Yağı	3.80	4.00	2.00	56.0	26.0	10.0
Susam Yağı	3.90	9.00	6.00	41.0	43.0	1.00
Soya Yağı	4.60	11.0	4.00	23.4	53.3	7.80
Ayçiçek Yağı	4.70	5.20	2.70	37.2	53.8	1.00

*OH fonksiyonel grubu içerir.

Doğal bitkisel yağlar, hint haricinde hidroksil grupları içermez. Poliol üretimi için hammadde olarak kullanıldığında bitkisel yağlar çoğu zaman hidroksil gruplarını yapılarına sokmak için kimyasal olarak değiştirilir. Karbon-karbon çift bağları ve ester bağları, bitkisel yağların yapılarında bulunan iki ana fonksiyonel kısımdır. Bitkisel yağın içinde bulunan yağ asidi esterlerinden veya yağ asitlerinden polioller üretmek için kullanılır. Bitkisel yağ bazlı poliol üretimi için reaksiyonlar bu fonksiyonel gruplarında epoksidasyon ve ardından oksiran halka açma, hidroformilasyon, ardından hidrojenleme, ozonoliz, tiyol-ene bağlama, transesterifikasyon ve amidasyon, bu iki fonksiyonel gruptan birinden başlar ve yürür. Yağ asidi esterleri ve yağ asitleri, karbon-karbon çift bağları ve ester bağları / karboksil grupları gibi bitkisel yağlara benzer fonksiyonel kısımlara sahiptir. Bitkisel yağ bazlı poliollerin üretilmesinde kullanılan

yöntemler de olabilir. Bu yöntemlerin yanı sıra, yağ asitlerinin dimerizasyonu ve yağ asidi esterlerinin hidrosilasyonu gibi başka yöntemler de, poliol sentezi için yağ asitlerini veya yağ asidi esterlerini işlevselleştirmek için geliştirilmiştir (Li 2015).

3.4 Bitkisel Yağlardan Poliol Elde Etme Yöntemleri

Doğal yağlardan poliol üretiminde çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri aşağıda sıralanmıştır.

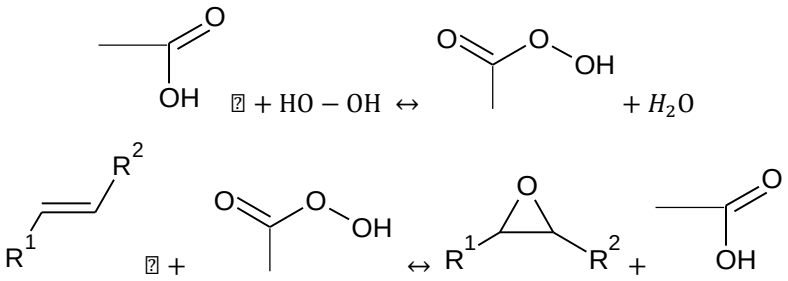
- Epoksidasyon ve Halka açılımı,
- Ozonlama,
- Transesterifikasyon
- Hidroformilasyon

3.4.1 Epoksidasyon ve halka açılımı

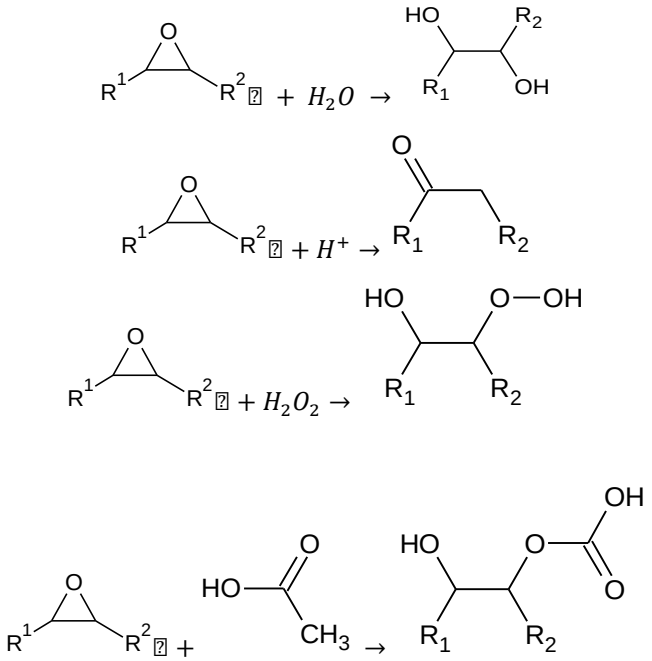
Bitkisel yağlardan poliol eldesindeki en önemli yöntemlerden biri halka açılma reaksiyonudur ve iki adımdan oluşmaktadır. Bunlar; yağ asitlerinin ya da trigliseritlerin epoksidasyonu ve bu işlem sonrasındaki halka açılması reaksiyonudur.

Bitkisel yağların epoksidasyonu, hem homojen hem de heterojen kataliz altında, önceden oluşturulmuş veya yerinde hazırlanmış perasitler, yani aktif bir oksijen sağlayıcı ile birlikte veya çözelti halinde gerçekleştirilebilir. Epoksidasyon genellikle besleme akışının tipine ve reaksiyona dahil olan reaktanların oranlarına bağlı olarak 10-20 saatlik bir tepkime süresi için 30 ila 80 °C arasındaki bir sıcaklıkta yürütülür. Optimize edilmiş koşullar altında, % 90’ dan daha yüksek verim elde edilebilir. Epoksidasyon sırasında reaksiyonun düşük sıcaklıkta bir çözeltide ayrıca asidik iyon değiştirme reçinesi veya enzim katalizinde yapılmasıyla yan reaksiyonlar azaltılabilir. Polioller, oksidasyon esnasında halka açma yoluyla epoksitlenmiş bitkisel yağdaki oksiran halkalarının işlenme ürünüdür. Bitkisel yağlardan gelen poliollerin epoksidasyon ve ardından oksiran halka açılmasının şematik gösterimi şekil 3.7 ve 3.8.’de gösterilmektedir. Genellikle, epoksidasyon ve halka açma reaksiyonları iki ayrı

adımda gerçekleşir. Oksiran halka açılımı proton sağlayıcı reaktanlarla yapılır (Li 2015).



Şekil 3.7 Epoksidasyon aşaması



Şekil 3.8 Oksiran halka açılımı

3.4.2 Ozonlama

Bitkisel yağlardaki çift bağların ozonlama reaksiyonuyla ayrılma işleminde primer alkol grupları ortaya çıkar. İlk basamakta bitkisel yağlardaki doymamış yapılara ozonlamaya maruz bırakılır ve terminal aldehit gruplarının oluşması beklenir. Bir trigliseritte üç yağ asidi ozonlama ile yükseltgenir ve üç aldehit grubuna dönüşür. Daha sonra ise

indirgeme reaksiyonu ile elde edilmiş aldehit gruplarının hidroksil gruplarına dönüştürülür.

Ozonlama metotlarından ilki metanol ve metilen karışımı çözücüler varlığında sodyum borhidrür ile reaksiyonudur. İkinci bir metot ise trigliserit suda ozonlanır ardından tetrahidrofuran (THF) ile Raney nikeli varlığında hidrojenlenmesi reaksiyonu gerçekleşir. Başka bir yöntem ise etilen glikol varlığında, $CaCO_3$ ile yağ asitlerinin ozonlanması işlemidir. Poliester poliollerin oluşturulduğu sistemde ester kovalent bağı oluşumu ile diol grupları oluşturulmuştur (Desroches vd. 2012).

3.4.3 Hidroformilasyon

Bu yöntem ile oluşturulan poliollerin özellikleri daha reaktif özellikte olmasını sağlayan primer alkol gruplarına sahiptir. Yöntemde bitkisel yağlar öncelikle hidroformilasyona uğratılarak aldehit uç fonksiyonel yapıdaki bileşenlere dönüşürler. Bu reaksiyon rodyum ve kobalt katalizörlerle gerçekleştirilebilir ancak kobalt katalizörlerin verimi oldukça düşüktür ve düşük mekanik özellikte poliüretan oluşumuna sebep olurlar. Hidroformilasyon reaksiyonu genellikle 110°C ve hidrojen ya da karbon monoksit akışı altında gerçekleştirilir. İkinci adımda Raney nikeli ile hidrojenasyon yapılmaktadır (Desroches vd. 2012)

3.4.4 Transesterifikasyon

Transesterifikasyon (alkolizis) bitkisel yağlardan poliol eldesinde karbonil grubu reaksiyonları sınıfında yer almaktadır. Kelime anlamı olarak bitkisel yağdaki trigliseritin küçük molekül kütleli alkolle katalizör eşliğinde reaksiyona girerek alkolik uç grupları oluşturmasıdır. Bu reaksiyon mekanizmasında en önemli nokta katalizör seçimidir. Katalizör seçiminde genellikle potasyum hidroksit ve sodyum metoksit gibi alkali katalizörler kullanılır. Ancak bu katalizörlerin reaksiyonu sabunlaşma yan reaksiyonuna döndürebileceği için dikkatli kullanılması gerekmektedir. Asidik

katalizörlerin reaksiyon süresini çok uzatması olumsuz bir etki oluşturmasına karşın bitkisel yağlar için çok kullanışlıdır (Srivastava vd. 2000, Desroches vd. 2012).

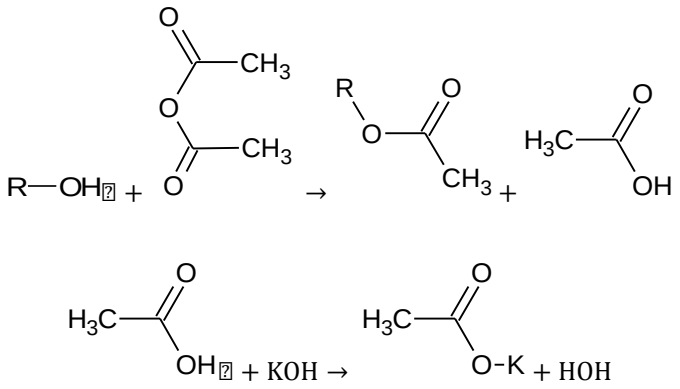
Oksiran halka açıcı maddeler üç ana kategoriye ayrılır:

- Alkoller: Metanol; ikincil hidroksil kısmı olan polioller, birincil hidroksil grupları için 1,2- propandiol ve etilen glikol
- Asitler: karboksilik asitler; Formik ve asetik asitler gibi poliester poliol eldesinde
- İnorganik Asitler; HCl, H_3PO_4 (polar organik çözücü; aseton ve t-bütil alkol)
- Hidrojen: Raney nikel katalizörü altında (elde edilen poliollerin uygulamaları sınırlı)

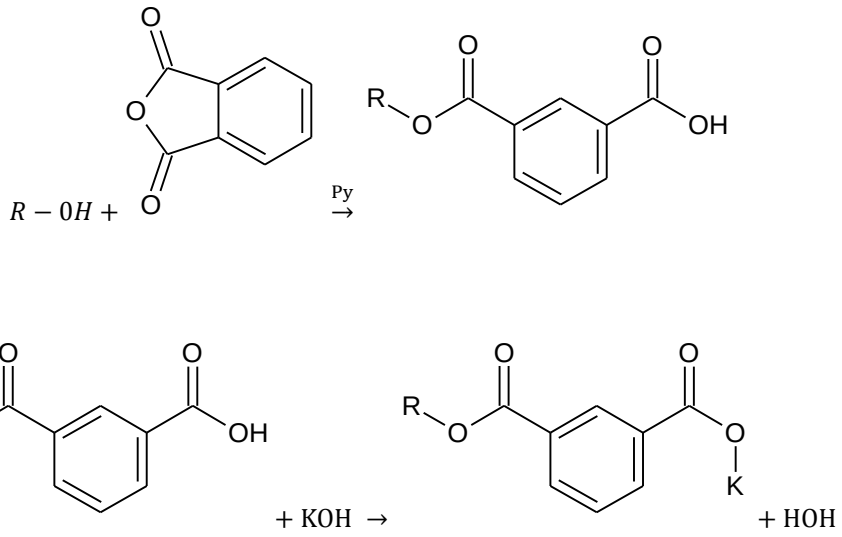
3.5 Polyol Karakterizasyonu

3.5.1 Hidroksil numarası

Poliüretanlar için oligo-poliollerin hidroksil gruplarının varlığının tespiti için gereklidir. Hidroksil numarası, izosiyanatlarla reaksiyon için gerekli olan hidroksil gruplarının miktarının nicel değeri olarak tanımlanır. Hidroksil sayısı poliolün bir gramı için potasyum hidroksit miktarının mg (mg KOH / g) olarak ifade edilir. Hidroksil sayısının belirlenmesi için en önemli analitik yöntem hidroksil gruplarının organik anhidritlerle (asetik anhidrit veya ftalik anhidrit) reaksiyonudur. Bu reaksiyondan kaynaklanan asidik karboksil grupları, titre edilen potasyum hidroksit miktarı ile nötralize edilir. (Lonescu 2005)



Şekil 3.9 Hidroksil grupları ile asetik anhidrit arasındaki tepkimeler



Şekil 3.10 Hidroksil grupları ile ftalik anhidrit arasındaki tepkimeler

Reaksiyonlar incelendiğinde 1 mol OH grubunu nötralize etmek için 1 mol KOH gerekmektedir. Fonksiyonelliği f ile tanımlayacak olursak 1 mol oligo-polioldeki f mol hidroksil grubunu nötralize etmek için 56,1 mg KOH gereklidir. Hidroksil sayısı aşağıdaki formül ile hesaplanabilir;

$$OH\# = \frac{f * 56100}{M_n}$$

Burada;

OH # =Hidroksil Sayısı (mg KOH/g,)

M_n=ortalama moleküler ağırlık (g/mol)

f = işlevsellik, OH grupları / mol sayısı

56,100 = miligram cinsinden eşdeğer KOH

3.5.2 Su içeriği

Su içeriği, oligo-poliol içindeki serbest olarak bulunan kimyasal olarak bağlı olmayan suyun yüzdesi olarak ifadesidir. Su içeriği, ASTM D4672 standartlarında oligo-polioller için detaylı olarak tarif edilen klasik Karl-Fischer yöntemiyle tayin edilir. Genel bir kural olarak, oligo-poliollerin çoğu için kabul edilebilir su içeriği% 0.05-0.1 arasında olmalıdır (Lonescu 2005).

3.5.3 Viskozite

Viskozite, oligo-poliollerin kullanımlarında kolaylık sağlamaları nedeniyle önemli bir özelliğidir. Tüm oligo-polioller düşük sıcaklıklarda (40-60 ° C) sıvı halde bulunurlar. Bu önemli bir teknolojik avantaj sağlar, çünkü üretimlerinde kullanılan pompa ve boru sistemi için kolaylık sağlar. Viskozite, bir oligo-poliolün işlenebilirliğinin de bir göstergesidir (Lonescu 2005).

3.6 Poliüretan Sünger Fiziksel Testleri

3.6.1 Yoğunluk ölçümü (ISO 845)

Köpük üretiminden 72 saat sonra (en az 16-48 saat) hassas terazi ile g cinsinden kütlesi ölçülen köpüğün her bir boyutunun ortalama uzunluğu mm cinsinden kaydedilir. Aşağıdaki hesaplama ile numune süngerin yoğunluğu hesaplanır. Sentezlenen süngerlerin yoğunluk ölçümü ISO 845 standartlarına göre yapılmıştır (Anonymous 2010)

$$yoğunluk: \frac{m}{V} * 10^6, \ {}^{kg}/_{m^3}$$

Burada
m: kütle (g)
V: hacim (cm^3)

3.6.2 Sertlik (ISO 2439)

Köpük üretiminden 72 saat sonra (en az 16-48 saat) 40*40*5 cm ölçülerinde kesilen sünger numunesi Basma Çekme cihazı yardımıyla sertlik ölçümleri yapılmıştır. Makine hızı 100 mm/dk iken üç kez ön yorma ile sertlik ölçümüne sünger hazır hale getirilir. (Anonymous 2008)



Şekil 3.11 Basma çekme cihazı

3.6.3 Kopma Direnci ve Kopma Uzaması

Köpük üretiminden 72 saat sonra (en az 16-48 saat) özel kesme makinesi ile papyon adı verilen süngerin Basma-Çekme cihazının uçları değiştirilerek kopma testi yapılır. Bu test yapılırken cihazın çalışma hızı 500 mm/dk olmalıdır (Anonymous 2008).

3.6.4 Elastikiyet

Süngerin elastikiyetine belirli bir yükseklikten (100 cm) zıplatılan çelik bilya ile bakılır. (ASTM D3574-D, DIN 4651, JIS K6400-9B). Test sonunda topun zıpladığı yükseklik kaydedilir. Bu testin sonucu süngerin konfor katsayısını gösteren bir faktördür.

3.6.5 Kalıcı Deformasyon

Sıkıştırma testi, sıkıştırılan süngerin 70 $^{\circ}$C'de etüv içerisinde 22 saat bekletilmesi sonucunda kalınlığında meydana gelen değişimdir. Test ISO 1856, Metot A (ASTM D3574-D, JIS K6400-7) standardına göre yapılır. Numune standartlarda da belirtildiği gibi orijinal kalınlığının %50'sine kadar sıkıştırılmalıdır. Alınan ölçümlere göre aşağıdaki hesaplama yapılır.

$$Deformasyon\ (\%) = \frac{test\ öncesi\ kalınlık - test\ sonrası\ kalınlık}{test\ öncesi\ kalınlık} * 100$$

3.7 Katalizörler

Epoksidasyon aşamasında sülfürik asit, fosforik asit gibi asitler kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak bu çalışma esnasında zeolit katalizörler kullanılmıştır.

3.7.1 Zeolitlerin genel özellikleri

1756 yılında İsveçli minerolog Rredrick Cronstedt Lappmark, Svappari bakır ocaklarından değişik türlerdeki kritasleri toplamıştır. Bu kristaller ısıtıldıklarında içinde bulunan suyu çıkarırken köpürdüğü için çıkan görüntüden dolayı Yunanca 'kaynayan taş' anlamındaki 'zeolit' ismi verilmiştir. Zamanla doğada doğal halde 35 tür zeolit mineraline rastlanır. Ancak bulunan zeolitlerin ne işe yaradıkları, önemlerinin ne olduğuna dair bir bilgi sahibi olunmaz (Alp 2005).

İlk zeolitin keşfinden iki yüz yıl sonra 1925 yılına kadar zeolitlerin ne işe yaradığı önemlerinin ne olduğu bilinmez. Weigel ve Steinhoff 1925 yılında suyu uçurulmuş zeolitlerin büyük molekülleri içlerine almazken küçük organik molekülleri adsorpladıklarını bulurlar. Bu özelliklerinden dolayı zeolitler; molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliklerinden dolayı, 1982'de McBain tarafından 'molekül elekleri' olarak adlandırılır. (Alp,2005) İngiltere'de Borner'in ve Japonya'da Sameshima'nın laboratuvarlarında 1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorplama ve iyon değiştirme özelliklerine ilişkin yayınların çıkmasına ilişkin çalışmalar yapılmıştır (Breck 1974).

Zeolitler üzerinde yapılan bu çalışmalarda 16 zeolit türünün ilginç adsorplama özellikleri olduğu ortaya çıkar. Ancak o yıllarda ender bulunan mineraller arasında sayılırlar ve bu nedenle endüstriyel uygulama için gerekli miktarda üretimleri yapılamamaktadır. Buna çözüm olarak zeolitleri yapay olarak üretmek düşünülür. Önce İngiltere'de Barrer ve daha sonra da A.B.D.'de Union Carbide firmasının Linde

bölümünden Milton, zeolitlerin hidrotermal sentezi üzerine çalışmalara başlarlar. İlk sentez çalışmaları yüksek sıcaklıklardadır. Çözünürlükleri fazla iyi olmayan maddelerle yapılır. Elde edilen kristallerin gözenekleri küçük ve gözenek pencereleri dar olmasından dolayı başarılı çalışmalar olmaz. Daha sonra çözünür maddelerle ve düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerde olumlu sonuçlar elde edilir. Havanın oksijenini azotundan ayırabilmek amacıyla Milton, çabazit zeolitini elde etmeyi amaçlamaktadır. Bu çalışmalar esnasında doğada bulunmayan ancak çabazitden daha üstün molekül eleme özelliği olan bir zeolit türü sentezlenir. Bugün de yüksek miktarlarda üretimi yapılan Zeolit A sentezlenir. Linde bölümü 1960'lı yıllarda zeolit A'nın yanısıra zeolit X ve Y kristallerini üretmeyi başarır. Günümüzde A, X ve Y zeolitleri ticari bakımdan en çok önem taşıyan zeolitlerdir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda yaklaşık 150 zeolit türü sentezlenmiştir (Alp 2005).

3.7.2 Zeolitlerin kimyasal yapısı

Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin sulu aluminosilikat kristalleridir. Zeolit molekülerindeki elekler, 0.3 - 2.0 nm çaplarında gözenekli katılardır. Zeolit örneklere, karbonlar, camlar ve oksitler verilebilir. Bazıları kristal yapılarıyla tek tip bir gözenek boyutunda kristaldir. Günümüzde pratikte çoğu moleküler elek zeolitlerdir. Zeolitler, IA grubundan sodyum ve potasyum, IIA grubundan magnezyum ve kalsiyum gibi elementlerin alüminasilikat kristalleridir. Mineral türü varlıkları 1750'lerden bu yana bilinmektedir ancak kimyasal ve kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorbsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi ve zeolitleri bu teknoloji ile incelenmesi sayesinde özellikleri 1930'larda anlaşılmıştır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen genel bir formül ile gösterilebilirler (Gulen 2012).

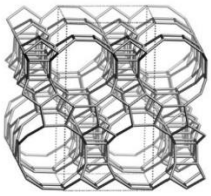
Kimyasal olarak ampirik formülle temsil edilirler:

$$M x_{/n}\left[(AlO_2)_x(SiO_2)_y\right].mH_2O$$

Burada M, metal elementi temsil ederken ‘n’ değeri metalin katyonik yüküdür. Silisyum iyonu +4 ve Aluminyumun +3 yükleri olduğundan, alüminosilikat çerçeve üzerinde genel bir negatif yük bulunur. Metal iyonunun katyonik yükü, alüminosilikat çerçeve üzerindeki negatif yükü dengeler (Kulprathipanja 2010).

3.7.2.1 Beta zeolit

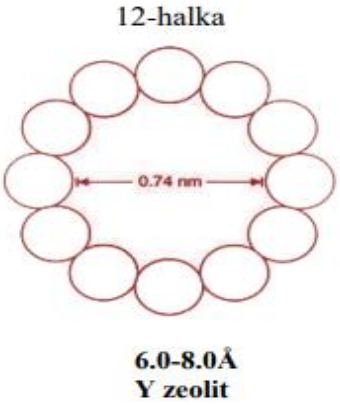
Silika oranı ZSM-5 gibi yüksektir. Büyük gözeneklere sahip beta zeolit sentetik bir zeolit tipidir. Beta zeolit yüksek Si/Al oranı ve asitlere karşı yüksek direncinden dolayı değişik hidrokarbon dönüşümü tepkimelerinde faujasit tipi zeolitlere tercih edilmektedir. Ayrıca yüksek Si/Al oranı sayesinde hidrofobik özelliğe sahip olan Beta zeoliti yüksek sıcaklıklarda bile kararlı halini korur. Beta zeolit şekil 3.12’ de görüldüğü gibi 5.6×5.6 Å ve 7.7×6.6 Å gözenek boyutlarında olan 12 halkalı yapıya sahiptir (Erol 2016).



Şekil 3.12 Beta Zeolit yapısı

3.7.2.2 Y zeolit

Faujasit tipi zeolitler gibi Y zeolit de açık ve (Al, Si)O4 tetrahedralarından yapıdan oluşmakta olup gözenek boyutları 6.0-8.0 Å’dır. Yapıyı oluşturan halkalar 12 tetrahedraldan (Şekil 3.13) ve kristal boyunca uzanan geniş kanallar sistemine sahip bir zeolittir (Niftaliyeva 2015).



Şekil 3.13 Y Zeolit yapısı

3.7.3 Zeolitlerin sınıflandırılması

Zeolitlerin sınıflandırılması iki şekilde yapılır; kafes yapılarına göre ve ikincil yapı birimlerine göre.

Zeolitlerin yapısal sınıflandırılması kafes yapılarına göre üç harfli kodlar kullanılarak yapılmaktadır. Höylandit daha önce adlandırılmıştır ve kodlamada da höylandite öncelik verilerek Klinoptilolit ile de kafes yapıları aynı olmasından dolayı bu zeolitlerin kodu HEU'dur. Aynı kafes yapısındaki Natrolit, mezolit, skolesit ve gonardit zeolitlerin kodları NAT'tır.

Sınıflandırmadaki diğer bir yöntem de ikincil yapı birimleri esas alınarak yapılan yöntemdir. Zeolitlerin birincil yapı birimi dörtyüzlüdür ve ikincil yapı birimleri ise birincil yapı birimlerinin geometrik olarak düzenlenmiş halidir. Silikatlarda birincil yapı birimleri halkalar, zincirler, levhalar veya kafesler şeklinde diziliş ihtimalleri vardır. Bu nedenle silikat mineralojisinde sınıflandırmada temel olarak ikincil yapı birimini dikkate almaya ihtiyaç duyulmuştur (Baerlocher vd. 2007, Erol 2016).

3.7.4 Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitlerin fiziksel özelliklerinden moleküler elek yapısı, tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik ve kimyasal özellikleri olan; silis içeriği, iyon değişikliği küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımlarını sağlamıştır. Günümüzde önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri bile kullanım alanlarını: kirlilik kontrolü, enerji, tarım hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölüme ayırmak mümkündür.

Kirlilik Kontrolü Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde kullanılmasını sağlamıştır. Bu özellikleri sudaki radyoaktif atıkların tutulmasını, atık sulardaki metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin tutulmasını, baca gazlarının adsorplanmasını, petrol sızıntılarının temizlenmesini, çöp depolanmasını ve oksijen üretimininde kullanılmasında görev alır.

Enerji Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı kömür, petrol, nükleer, güneş enerjisi ve geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi sürecinde sentetik ve doğal zeolitler kullanılmaktadır. Kömürü gazlaştırmada ve azotoksit, hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gazı saflaştırmada ve karbondioksidin uzaklaştırılmasında, güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak, petrol ürünleri üretiminde ise katalizör olarak kullanılmaktadır.

Tarım ve Hayvancılık Gübrelerin kötü kokusunu gidermek ve içeriğini kontrol etmek amacıyla zeolitli tüfler kullanılmaktadır. Asitli volkanik toprakların pH'nı artırmak için kullanılmaktadır. Tarımda toprağı gübreleme, toprak hazırlanmasında gübre taşıyıcısı olarak, toprakların ilaçlanmasında ilaç taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.(Gulen, 2012)

Madencilik ve Metalürji Zeolitler maden yataklarının aranmasında kullanılırken metalurjide bazı ağır metallerin tutulmasında kullanılmaktadır.

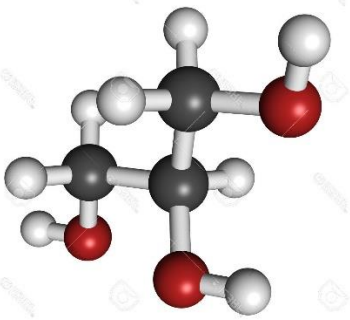
Diğer Kullanım Bahsedilen kullanımlarının yanısıra zeolitlerin diğer kullanım alanları; kağıt sektöründe katkı maddesi, inşaat sektöründe beton katkı maddesi, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektörü ise fosfatların yerine kullanımı gibi bir çok alanda varlıklarını sürdürmektedirler (Gulen 2012).

3.8 Yağlar

Yağlar, çift karbon sayılı (4-24) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin tri esterleridir. Yağ asitleri, uzun, düz zincirli ve çift karbonlu monokarboksilli asitlerdir.

Gliserin, üç değerli bir alkol olduğundan üç mol yağ asidiyle birleşerek esterleşir. Yağ oluşumunda gliserin kullanıldığı için bunlara gliserit de denir.

Saf yağın bileşiminde C, H ve O elementleri bulunur. Bu bileşikler suda çözünmediği hâlde pek çok organik çözücüde çözünür. Yağlar sudan daha düşük yoğunluğa sahip olmaları nedeniyle su üzerinde toplanırlar (Nas 2001).



Şekil 3.14 Trigliserid yapısı

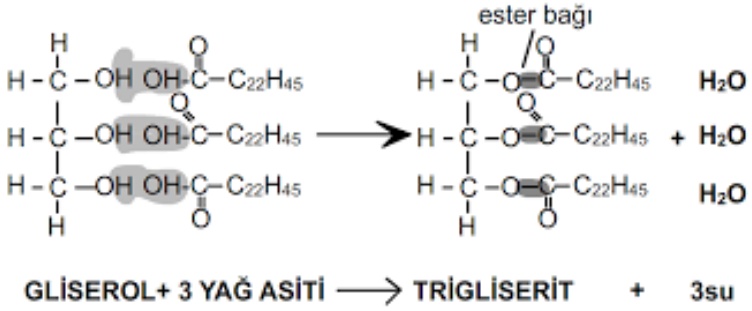
Bitkisel yağlar, başlıca trigliseritler (% 95-% 98) olan ana yağ asidi kaynağıdır, geri kalanlar (%5-%2) çok çeşitli kimyasal sınıflardaki küçük bileşiklerin karmaşık karışımlarından oluşur (Kongbonga 2011).

3.9 Yağların kimyasal kompozisyonu

Gıda olarak kullanılan katı ve sıvı yağların kompozisyonları yağın işlem görme derecesine göre farklılıkları bulunmaktadır. Ham bitkisel yağların % 95'i trigliseritlerdir. Diğer % 5'lik kısmında minör bilesikler olarak mono ve digliseritler, serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, yağ alkolleri, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddelerinin birleşimidir. Ham olmayan, işlem görmüş rafine yağlarda gliserit olmayan bilesiklerin %2'lik kısmı oluşturur.

3.9.1 Ana bileşen- Trigliseritler

Bir gliserit, bir gliserol molekulu ile üç yağ asidi molekülünün esterleşmesi reaksiyonunun ürünüdür. Trigliseritler yapılarındaki yağ asitlerinin kompozisyonuna göre iki kısımdan oluşurlar. Trigliserit yapısındaki üç yağ asidi aynı ise basit trigliserit olarak nitelendirilirler. Basit trigliseritler, laboratuvarda sentezlenebilirler.



Şekil 3.15 Trigliserit oluşum reaksiyonu

3.9.2 Minor bileşikler

_ Mono ve digliseritler

Yağ asitleri ile gliserolun birleşimidir.

_ Serbest Yağ Asitleri

Yağ içerisinde gliserolle esterleşmemiş yağ asitlerini içerir.

_ Fosfolipitler

Gliserole bağlı yağ asitleri fosforik asit ve nitrojen içerir.

_ Steroller

Steroid alkollerdir. Kristal, notral ve yuksek erime noktasına sahiptirler.

_ Yağ Alkolleri

_ Yağlarda stabiliteyi etkileyen bileşikler

tokoferol, sesamol, gossipo ve ferulik asit antioksidan olarak bilinirler ve yağ stabilitesini sağlarlar.

_ Yağların görünüşünü etkileyen bilesikler

Yağların renkli olmasını bilesik karotenoid bileşiklerdir. Bunlara örnek α, s ve & Karoten, likopen ve lutein örnek verilebilir.

_ Vitaminler

Yağda cözünen A, D, E ve K vitaminleri (Nas 2001).

3.10 Yağ Asitleri

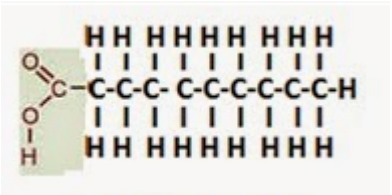
Trigliseritler, ağırlıklı olarak gliserol esterleri yapısında bulunan yağ asitlerinden oluşur. Yüz gram yağ molekül içerisinde yağ yaklaşık 95 gram yağ asidi bulunur. Gliserol molekülü içindeki yağ asitleri bileşeninin tür, oranlarından ve dağılımından yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri değişir. Yağ asitleri, aşağıda verilen doymuş bir yağ asidi için genel yapısal formülde gösterildiği gibi, eşit sayıda karbon atomuna, tek bir karboksil grubuna sahip doymuş veya doymamış karbon zincirleridir.

$$\underbrace{CH_3 - (CH_2)_x}_{Alifatik\ Zincir} - \underbrace{COOH}_{Karboksil\ Grubu}$$

3.10.1 Doymuş yağ asitleri

Karbon-karbon (-C-C-) bağları tek bir kovalent bağdan oluşurlar. Bunlar karboksil grubundan başka fonksiyonel grup bulundurmadıklarından dolayı reaktivitesi en düşük yağ gruplarıdır. Bu yüzden kimyasal olarak doymamış yağ asitleri içeren yağlara nazaran kimyasal muamelelerle bir tepkime vermezler. Doymuş yağ asitlerinin erime

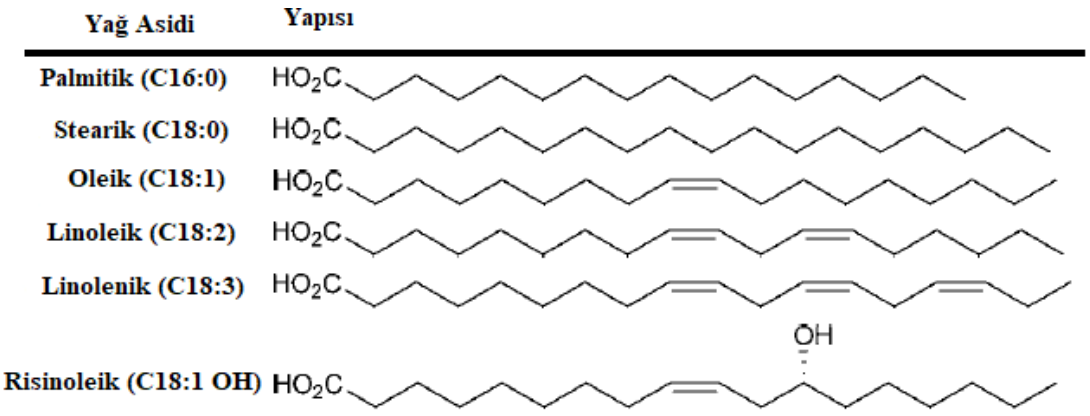
noktası zincir uzunluğu ile doğru orantılıdır. Dekanoik asit ve daha büyük zincir uzunluğuna sahip yağ asitleri bu nedenle katıdırlar. (Nas 2001).



Şekil 3.16 Doymuş yağ asidi yapısı

3.10.2 Doymamış yağ asitleri

Karbon zinciri üzerinde çeşitli konumlarda, karbon-karbon arasında bir veya daha fazla kovalent çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak nitelendirilir. Yapılarında bir çift bağ içeren yağ asitleri monosaturated (tekli doymamış) veya monoenoik yağ asitleri olarak ifade edilir. Birden fazla çift bağ içeren yağ asitleri ise polyunsaturated (çoklu doymamış) polyenoik yağ asitleri olarak bilinmektedir. Şekil 3.17' te doymamış yağ asitleri bulunmaktadır.



Şekil 3.17 Doymamış yağ asitleri

Yağ asitlerinin isimlendirilmesi için Genova sisteminde yağ asidi zincirindeki karbonlar karboksil grubundan itibaren sırasıyla numara verilmektedir. Çift bağlar nedeniyle, doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerine göre kimyasal olarak reaktiviteleri yüksektir. Bu reaktivite yağ asidi zincirindeki çift bağ sayısıyla doğru orantılıdır.

Doymamış yağ asitleri için kullanılan terminolojik diğer bir isimlendirme “omega” veya “n-“(n minus) sisteminden oluşmaktadır. Bu işaretlemeler genellikle enzim aktivitesi ve spesifikliğine sahip kısımları belirtmek için biyokimyacılar arasında yaygındır. “Omega” veya “n-“terimleri molekülün sonundaki metile (CH_3) göre yağ asidindeki kapalı çift bağın pozisyonuna işaret eder. Örneğin oleik asitte son metile göre çift bağ 9. Karbonda bulunmaktadır. Benzer olarak bitkisel sıvı yağlarda yaygın olan linoleik asit de omega – 6 (n-6) yağ asidi seklinde isim verilir. Çünkü linoleik asidin ikinci çift bağı molekülün son metilinden önceki 6.karbonda bulunmaktadır. Pek çok balık yağında bulunan eikosopentaenoik asit ise, omega 3 (n-3) yağ asidi olarak isim verilir. (Nas 2001)

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller, deneylerin nasıl yapıldığı ve deney sistemi, zeolit katalizörlerin pelletleme şekilleri, deneysel yöntemler, deney sırasında nihai ürün için oksiran yüzdesi ve iyot tayini için yapılan titrasyonlar ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

4.1 Materyal

Bitkisel yağdan poliol sentezlemek için yardımcı kimyasallar olarak hidrojen peroksit ve formik asit kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 Girdilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bileşik	**Molekül yapısı**	**Firma**	**Saflığı (%)**	**Molekül Kütlesi (g/mol)**	**Yoğunluk (25°C.g/ mol)**	**Erime Noktası (°C)**	**Kaynama Noktası (°C)**
Hidrojen Peroksit	HOOH	Merck	35	34,02	1,11	-26	107
Formik Asit	HCOOH	Merck	98-100	46,03	1,22	4	101
Bileşik	**Molekül yapısı**	**Firma**	**Mol Oranı**	**Yüzey alanı (m^2/g)**			
Zeolit y	$SiO_2 : Al_2O_3$	AlfaAesar	5:1:1	730			
Zeolit beta	$SiO_2 : Al_2O_3$	AlfaAesar	25:1	680			

Girdilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 4.1'de verilmiştir. Yüksek lisans tez çalışması 18L0443003 nolu BAP kapsamında desteklenmektedir. Bu destek sayesinde temin edilen NF 80 Soğuk Pres makinası kullanılarak Adana bölgesinden alınan soya tohumları soya yağı elde edilmiştir. Elde edilen soya yağı deneylerde kullanılmıştır. Atık yağ ise tatlı üretimi yapan bir işletmenin atık kızartma yağından alınmıştır. Deneylerde kullanılmadan önce farklı mesh gözeneklerinde yağ süzülerek katı parçacıklar uzaklaştırılmıştır.



Şekil 4.1 NF 80 Soğuk Pres makinası



Şekil 4.2 Soya fasulyesi tohumları

4.2 Deney Sistemi

Deney 500 ml lik 5 boyunlu balon içerisinde gerçekleştirilmiştir.

4.3 Yöntem

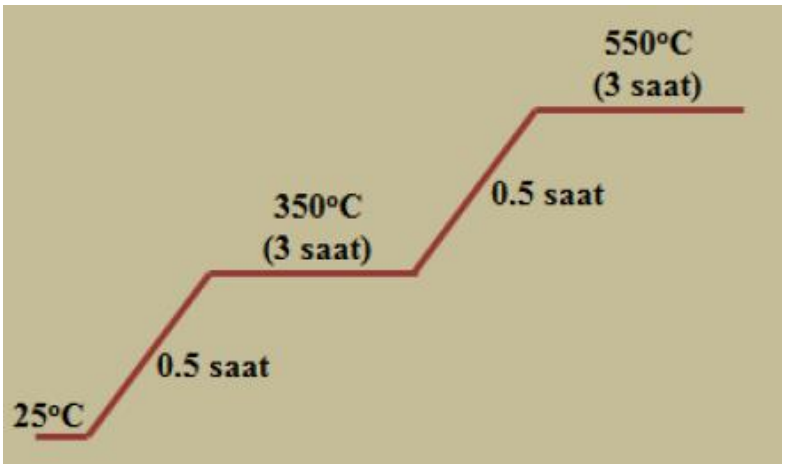
Bitkisel yağdan poliole geçiş süresi boyunca sırasıyla katalizör hazırlama, epoksidasyon işlemi, su ile yıkama ve nötralizasyon, alkolksilasyon ardından su ile yıkama ve nötralizasyon işlemleri yapılmıştır. Ayrıca epoksidasyon ve alkolksilasyon işlemleri esnasında saat başı reaktörden numuneler alınarak iyot değeri ve oksiran yüzdesi değişimleri titrasyon işlemleriyle takip edilmiştir. Bu bölümde tüm bu işlemler ayrıntılarıyla anlatılmıştır.

4.3.1 Katalizör hazırlama

Zeolit Y ve Beta zeolitleri ön ısıl işlemden geçirilerek kalsine edilmiştir. Toz halde bulunan katalizörleri pellet haline getirmek için katalizörle γ-Al_2O_3 sitokiyometrik olarak 5:1 oranında saf su yardımıyla karıştırılmıştır. Bağlayıcı özelliğinden yararlanmak amacıyla ince öğütülmüş γ-Al_2O_3'dan 1 g tartılarak üzerine kütlece 5 g toz toz zeolit katalizörü eklenmiştir. Bu toz karışımına saf su ilave edilerek hamur kıvamı alıncaya kadar harmanlanmıştır. Homojen toz karışım bir şırınga içerisine doldurularak uzun şeritler halinde düz zemin üzerinde 24 saat oda sıcaklığında bekletilip ardından etüve aşağıda ayrıntılı programı verilen ısıtma işlemi yapılmıştır. Kuru hale getirilmiş katalizörler 7 saatlik kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Pellet haline getirilmiş katalizörlerin resimleri şekil 4.3'de görülmektedir. Kalsinasyon programı şekil 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.3 Pelletleme işlemi



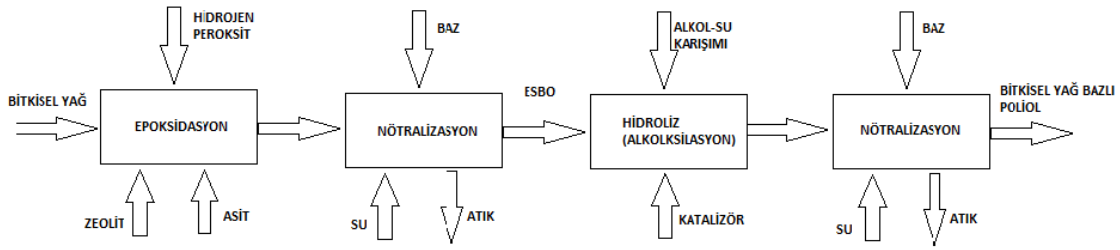
Şekil 4.4 Kalsinasyon sıcaklık programı

4.3.2 Epoksidasyon

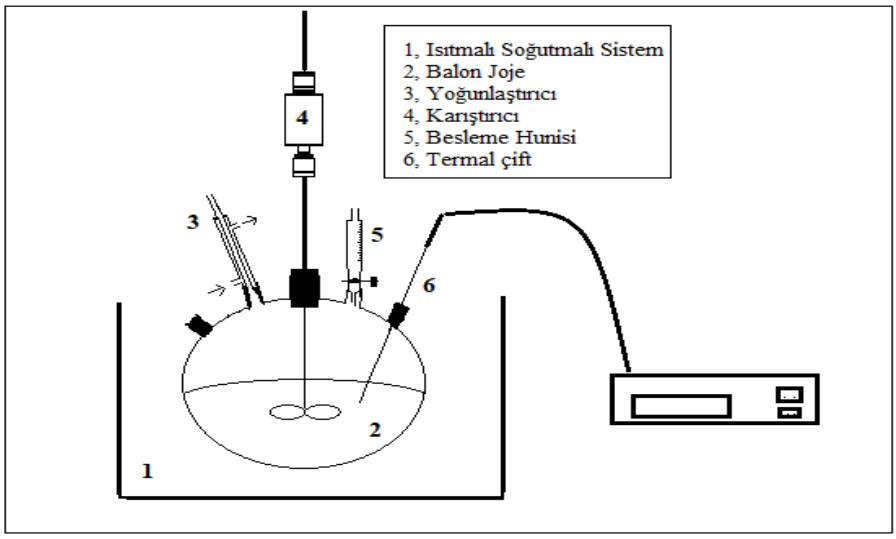
Epoksidasyon aşamasında soya yağı, mısır yağı ve atık yağ 500 ve 1000 rpm hızlarında zeolit Y ve beta zeolit varlığında 60 ve 80 ^{o}C'de Peroksit/Çift Bağ, asit/çift bağ oranları 1,5 ve 2 iken işlenmiştir.

Çizelge 4.2 Epoksidasyon çalışma koşulları

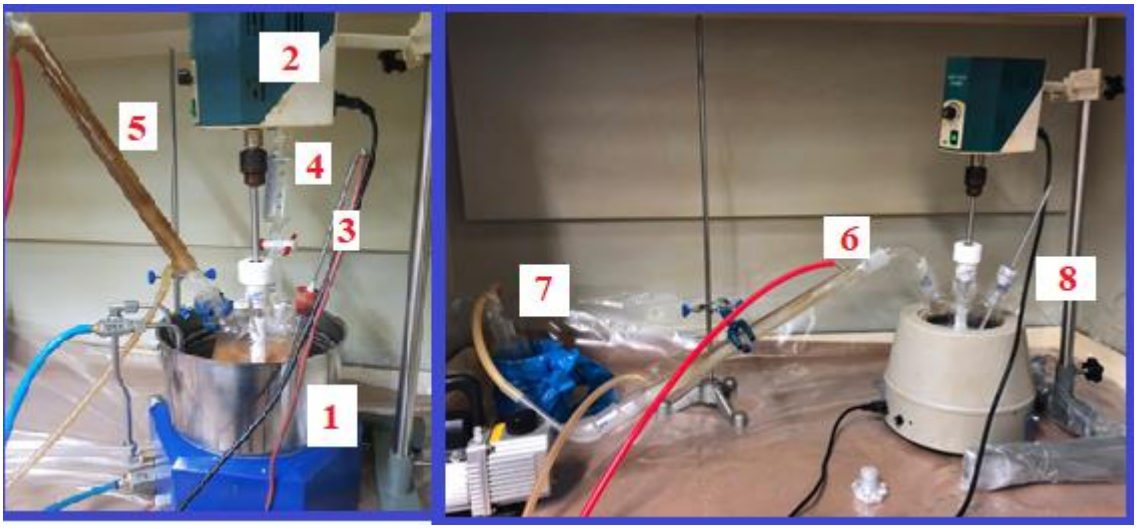
Sıcaklık	**60^{o}C**		**80 ^{o}C**	
Yağ Türü	**Peroksit/ÇB**	**Asit/ÇB**	**Peroksit/ÇB**	**Asit/ÇB**
Soya yağı	1,5-2	1,5	1,5-2	1,5
Mısır yağı	1,5-2	1,5	1,5-2	1,5
Atık Yağ	1,5-2	1,5	1,5-2	1,5



Şekil 4.5 Bitkisel yağ bazlı poliol eldesi aşamaları



Şekil 4.6 Deney düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 4.7 Deney Düzeneği

1.Isıtmalı-soğutmalı sistem, 2.Karıştırıcı, 3.Termometre, 4. Peroksit besleme hunisi, 5. yoğunlaştırıcı, 6. soğutucu, 7.vakumlama sistemi 8.5 boyunlu balon

4.3.3 Alkolsilasyon

Epoksidasyon işlemi sonrasında çift bağları açılarak oksiran yapısı elde edilen ESBO metanol – su karışımı ile hidroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.3.4 Nötralizasyon

Epoksidasyon ve alkolksilasyon işlemleri sonrasında ürün oda sıcaklığına geldikten sonra ESBO içerisine su eklenerek karıştırılmıştır. Ayırma hunisi yardımıyla gazı alınan ve faz ayrımı için bekletilen ESBO-su karışımı ayrılarak nihai ürün elde edilmiştir. %30' luk Na_2CO_3 sulu çözeltisi eklenerek ESBO nötralize edilmiştir. Ardından tekrar su ile yıkanarak içinde kalan tuz alınmıştır. Epoksidasyon işlemi sonrasında ortamda var olan zeolitler sıcak süzme işlemi ile alınmıştır.

4.3.5 İyot Değeri Tayini

İyot değeri tayini tüm denemelerde reaksiyon öncesi, reaksiyon süreci boyunca ve reaksiyon sonrasında çift bağların açılıp açılmadığını belirleme amacıyla ISO 3961 (ASTM D5554) standardına uygun olarak yapılmıştır.

Metot -Ön hazırlık

-5 g çözünür nişasta 30 ml su ile karıştırılır ardından 1000 ml kaynar su eklenir. 3 dakika nişasta su karışımı kaynatılır. Nişasta çözeltisi günlük taze hazırlanmış ve kullanılmıştır.

-0,1 M standardize sodyumtiyosülfat çözeltisi hazırlanır.

-ESBO, yağ çözmek için hacimce 1:1 oranda siklohekzan ve sulu asetik asit karıştırılır. İyot sayısına bakılacak olan numune yağ/ESBO erlen içine alınır. 20 ml çözücü (50:50,siklohekzan:buzlu asetik asit) eklenerek numunenin çözünmesi sağlanır.

Ardından 25 ml wijs çözeltisi eklenir, erlenin ağzı kapalı halde 1 saat karanlık ortamda bekletilir. Bekleme sonrasında erlene 20 ml KI ve 150 ml saf su eklenir. 0,1 M standart sodyumtiyosülfat ile titre edilir. Kırmızı renkten sarı renk dönüşümüne gelindiğinde nişasta ayıracı eklenir ve titrasyona renk siyahtan şeffaf renk olana kadar devam edilir. Toplam harcanılan sodyumtiyosülfat hacmi kaydedilir. Bu işlemler aynı zamanda içinde yağ/ESBO numunesi olmadığı zaman şahit numune için de gerçekleştirilir.

Hesaplama;

$$IV = w_1 = \frac{12{,}69 * c * (V_1 - V_2)}{m}$$

Burada,

IV: iyot sayısı

c: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin konsantrasyonu, mol/L

V_1 : Şahit için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, mL

V_2: Tayinde harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, mL

4.3.6 Oksiran yüzdesi değişimi

25ml lik beher içerisine analizi yapılacak numune tartılır. 10 ml diklorometan eklenir ve karıştırılır. Önceden 100 ml glasiyel asetik asit içerisinde 25 gr Teab eklenerek homojen olana kadar karıştırılır. Bu karışımdan 10 ml Teab beher içerisine eklenir. Beher içerisine 6 damla kristal viole ayıracı eklenir. 0,1 N Perklorik asit ile titre edilir. Beher içindeki mor renk önce mavi ardından yeşile dönene kadar titrasyona devam edilir. Kullanılan perklorik asit hacmi kaydedilir.

Hesaplama;

$$E = f * \frac{V}{m}$$

$$W_{EEW} = 43 * ({}^{100}/_{E})$$

$$O = \frac{16}{43} * E$$

Burada,

E: Epoksit yüzdesi (%)

W_{EEW}= Epoksi eşdeğer ağırlık (g/mol)

O= Oksiran oksijen yüzdesi (%)

f = 0,1 N Perklorik asit faktörü

V= harcanan 0,1 N perklorik asit hacmi (ml)

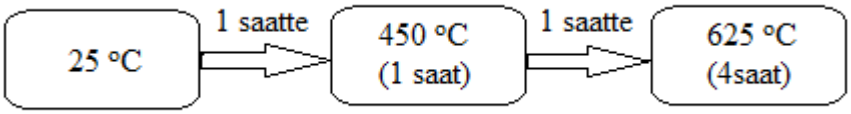
m = numune miktarı (g)



Şekil 4.8 Oksiran oksijen % belirlemede renk değişimi

4.3.7 Kok tayini

Deneylerde kullanılmış olan katalizörlerden bir miktar tartılarak daha önceden sabit tartıma getirilen porselen krozeye alınmıştır. Katalizör üzerinde var olan girdi/ürün ve nem kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla kroze içindeki katalizör 6 saat süre ile 200 ^{o}C' de kurutulmuştur. Kurutulan katalizör yarım saat desikatör içinde bekletilerek kurutulmuş ardından (ilk tartım) tartılmıştır. Katalizörler tekrar 200 ^{o}C' de etüv içerisinde6 saat süre ile kurultulmuştur. Yarım saat desikatörde bekletilen katalizörler ikinci tartımları alınmıştır. Katalizörler 2 saat 200 ^{o}C'de bekletilmiş ve desikatörde yarım saat bekletildikten sonra üçüncü tartımları kaydedilmiştir. Katalizörler sabit tartıma gelene dek 200 ^{o}C-2 saat ve desikatörde yarım saat bekletip tartımlarını alma işlemlerine devam edilmiştir. Sabit tartıma gelen kuru katalizör kütlesine m_1 ile kaydedilmiştir. Şekil 4.9 Verilen sıcaklık programında yakılmıştır.



Şekil 4.9 Kok işlemi için sıcaklık programı

Yakma işleminden sonra katalizör bir saat desikatörde bekletilerek soğutulmuştur ardından tartılmıştır. Yakılan katalizör numunesi sabit tartıma gelmesi için 2 saat süreyle 200^{o}C kurutma, desikatörde yarım saat soğutma ve tartım işlemleri tekrarlanmıştır Sabit tartıma gelen yakılan katalizör kütlesi m_2 olarak kaydedilmiştir. Katalizörün % kok miktarı eşitlik 4.1 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kok miktarı} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} * 100 \quad (4.1)$$

m_1 = Kurutma işleminden sonra tartılan katalizör kütlesi (g)

m_2 = Yakma ve kurutma işlemleri sonunda tartılan katalizör kütlesi (g)

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde elde edilmiş olan epokside yağların ve bu epokside yağlardan elde edilen doğal yağ bazlı poliollerin oksiran oksijen değişimleri, iyot değeri değişimleri için yapılan titrasyon sonuçları verilmiştir. Ayrıca kullanılan katalizörlerin koklaşma değerleri bulunmuştur. Deneysel çalışma sırasında soya yağı, mısır yağı ve atık yağ olmak üzere 3 farklı yağ kullanılmıştır. Deneysel çalışma koşulları 60-80 ^{o}C de ve 500-1000 rpm karıştırıcı hızında çalışılmıştır. Aşağıdaki tablolarda yağlara göre çalışma koşulları ve siyokiyometrik oranlar verilmiştir.

5.1 Soya yağı ile Epoksidasyon

200 gr soya yağı ve 87,6 g Formik asit kullanarak çizelge 5.1 gösterilen çalışma koşullarında ayrı ayrı denemeler yapılmıştır.

Çizelge 5.1 Soya yağı için epoksidasyon koşulları

KOD	Yağ Özellikleri	ÇB/asit Oranı	Peroksit/ÇB oranı	Asit/ÇB Oranı	Peroksit/Asit Oranı	Sıcaklık (^{0} C)	Katalizör	Karıştırma Hızı (rpm)
	YAĞ TÜRÜ							
EO-SY-1	SOYA YAĞI	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT Y	500
EO-SY-2	SOYA YAĞI	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT Y	1000
EO-SY-3	SOYA YAĞI	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT BETA	500
EO-SY-4	SOYA YAĞI	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT BETA	1000
EO-SY-5	SOYA YAĞI	0,67	2	1,50	1,33	80	ZEOLİT Y	500
EO-SY-6	SOYA YAĞI	0,67	2	1,50	1,33	80	ZEOLİT BETA	500
EO-SY-7	SOYA YAĞI	0,67	2	1,50	1,33	80	ZEOLİT Y	1000
EO-SY-8	SOYA YAĞI	0,67	2	1,50	1,33	80	ZEOLİT BETA	1000

5.2 Mısır Yağı ile Epoksidasyon

200 gr mısır yağı ve 86 g Formik asit kullanarak çizelge 5.2'de gösterilen çalışma koşullarında ayrı ayrı denemeler yapılmıştır.

Çizelge 5.2 Mısır yağı için epoksidasyon koşulları

KOD	Yağ Özellikleri / YAĞ TÜRÜ	ÇB/asit Oranı	Peroksit/ÇB oranı	Asit/ÇB Oranı	Peroksit/Asit Oranı	Sıcaklık (^{0} C)	Katalizör	Karıştırma Hızı (rpm)
EO-MY-1	MISIR YAĞI	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT Y	500
EO-MY-2	MISIR YAĞI	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT Y	1000
EO-MY-3	MISIR YAĞI	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT BETA	500
EO-MY-4	MISIR YAĞI	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT BETA	1000
EO-MY-5	MISIR YAĞI	0,67	2	1,50	1,34	80	ZEOLİT Y	500
EO-MY-6	MISIR YAĞI	0,67	2	1,50	1,34	80	ZEOLİT BETA	500
EO-MY-7	MISIR YAĞI	0,67	2	1,50	1,34	80	ZEOLİT Y	1000
EO-MY-8	MISIR YAĞI	0,67	2	1,50	1,34	80	ZEOLİT BETA	1000

5.3 Atık Yağ ile Epoksidasyon

200 gr atık yağı ve 32,4 g Formik asit kullanarak çizelge 5.3 gösterilen çalışma koşullarında ayrı ayrı denemeler yapılmıştır.

Çizelge 5.3 Atık yağ için epoksidasyon koşulları

KOD	Yağ Özellikleri / YAĞ TÜRÜ	ÇB/asit Oranı	Peroksit/ÇB oranı	Asit/ÇB Oranı	Peroksit/Asit Oranı	Sıcaklık (^{0} C)	Katalizör	Karıştırma Hızı (rpm)
EO-AY-1	ATIK YAĞ	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT Y	500
EO-AY-2	ATIK YAĞ	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT Y	1000
EO-AY-3	ATIK YAĞ	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT BETA	500
EO-AY-4	ATIK YAĞ	0,67	1,5	1,50	1,00	60	ZEOLİT BETA	1000
EO-AY-5	ATIK YAĞ	0,67	2	1,50	1,33	80	ZEOLİT Y	500
EO-AY-6	ATIK YAĞ	0,67	2	1,50	1,33	80	ZEOLİT BETA	500
EO-AY-7	ATIK YAĞ	0,67	2	1,50	1,33	80	ZEOLİT Y	1000
EO-AY-8	ATIK YAĞ	0,67	2	1,50	1,33	80	ZEOLİT BETA	1000

5.4 Alkolksilasyon

Epokside soya yağı alkol ve alkol su karışımıyla sülfürik asit varlığında alkolksile edilmiştir.

Çizelge 5.4 Alkolksilasyonda çalışma koşulları

Kod	Alkol Tipi	Su molekül ağırlığı (g/mol)	Metanol Molekül ağırlığı (g/mol)	Su (g)	Metanol (g)	Su (mol)	Metanol (Mol)	Toplam mol	Alkol/Epoksit Oranı	Reaksiyon Sıcaklığı
POLYOL-1	Metanol	18	32	0	45	0,00	1,41	1,41	1,20	64,7
POLYOL-2	Metanol	18	32	0	67	0,00	2,09	2,09	1,78	64,7
POLYOL-3	Metanol	18	32	0	75	0,00	2,34	2,34	2,00	64,7
POLYOL-4	Metanol+Su	18	32	23	41	1,28	1,28	2,56	2,18	75
POLYOL-5	Metanol+Su	18	32	72	128	4,00	4,00	8,00	6,81	80
POLYOL-6	Metanol+Su	18	32	56	64	3,11	2,00	5,11	4,35	75



Şekil 5.1 Bitkisel yağ bazlı elde edilen poliol

5.5 Epoksidasyonda Katalizörlerin Etkisi

5.5.1 Zeolit beta etkisi

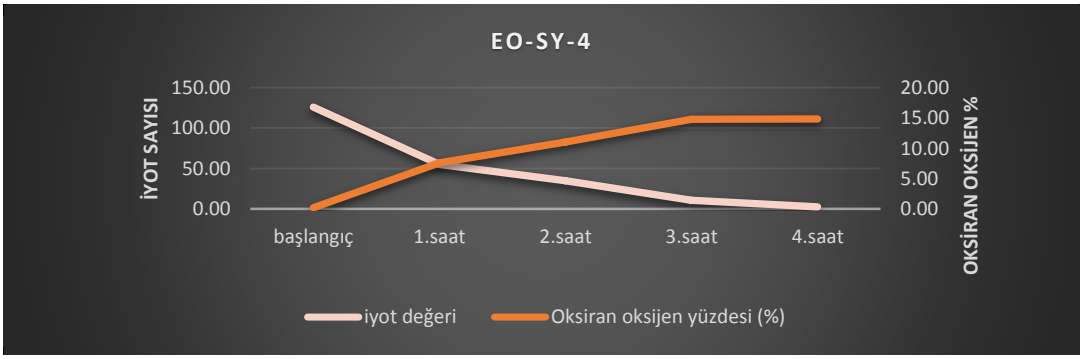
Zeolit Beta katalizörünün etkisini gözlemlemek amacıyla 3-4-6-8 kodlu deneyle yapılmıştır. Aşağıdaki grafik 5.1'te 3 nolu deneylerin zamanla oksiran oksijen yüzdesi ve iyot değeri değişimleri verilmiştir. Bu deneme dizisiyle sabit peroksit/ÇB: 1,5 iken

sabit 60 ^{o}C'de, 1000 rpm hızda çalışılmıştır. Zeolit beta katalizörüyle çalışılan deney serileri dönüşümleriyle birlikte çizelge 5.5'te verilmiştir. Tepkimeler sonucunda oluşan oksiran halka yapılarının varlığı epoksit yağda oksiran oksijen yüzdesi 10,51%-13,71% ve 14,84 % değerlere sahip 4 nolu seri için oluştuğu anlaşılmaktadır. Atık yağda düşük çift bağ varlığı 10% üzerinde oksiran oksijen oluşumuna engel olarak max. %3,59 değer ile yine 4 numaralı deney ile gerçekleşmiştir. Çift bağ varlığının yok oluşu iyot değerinin sıfıra yaklaşmasıyla gerçekleşmektedir. İyot değeri her tepkime sonunda beklendiği gibi düşmüştür (Musik M., 2017).

Çizelge 5.5 Zeolit Beta varlığında deneylerin dönüşüm oranları

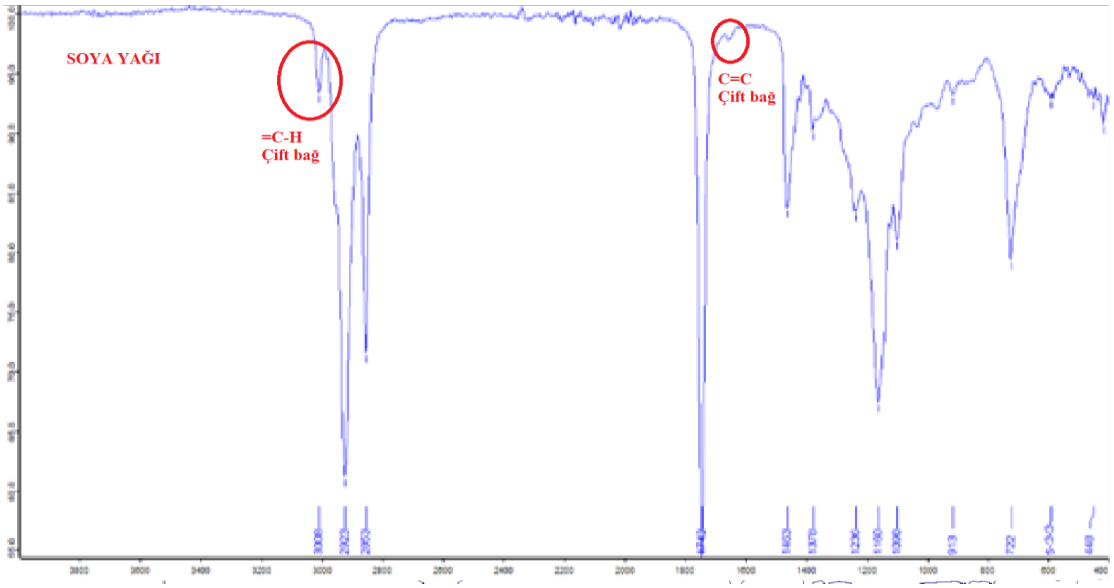
Kod	Yağ Türü	Oksiran dönüşümü	İyot dönüşümü	Son Oksiran oksijen yüzdesi (%)	Son İyot değeri
EO-SY-3	SOYA YAĞI	98	88	10,51	14,9
EO-SY-4	SOYA YAĞI	99	98	14,84	2,64
EO-SY-6	SOYA YAĞI	71	96	0,74	5,52
EO-SY-8	SOYA YAĞI	60	98	0,53	1,93
EO-MY-3	MISIR YAĞI	98	87	7,7	11,48
EO-MY-4	MISIR YAĞI	99	94	13,71	5,08
EO-MY-6	MISIR YAĞI	81	81	0,83	17,3
EO-MY-8	MISIR YAĞI	68	95	0,49	4,57
EO-AY-3	ATIK YAĞ	93	22	3,48	42,3
EO-AY-4	ATIK YAĞ	93	91	3,59	5,08
EO-AY-6	ATIK YAĞ	43	50	0,45	26,97
EO-AY-8	ATIK YAĞ	56	86	0,58	7,61

Çizelge 5.6 Zeolit Beta varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, soya yağı



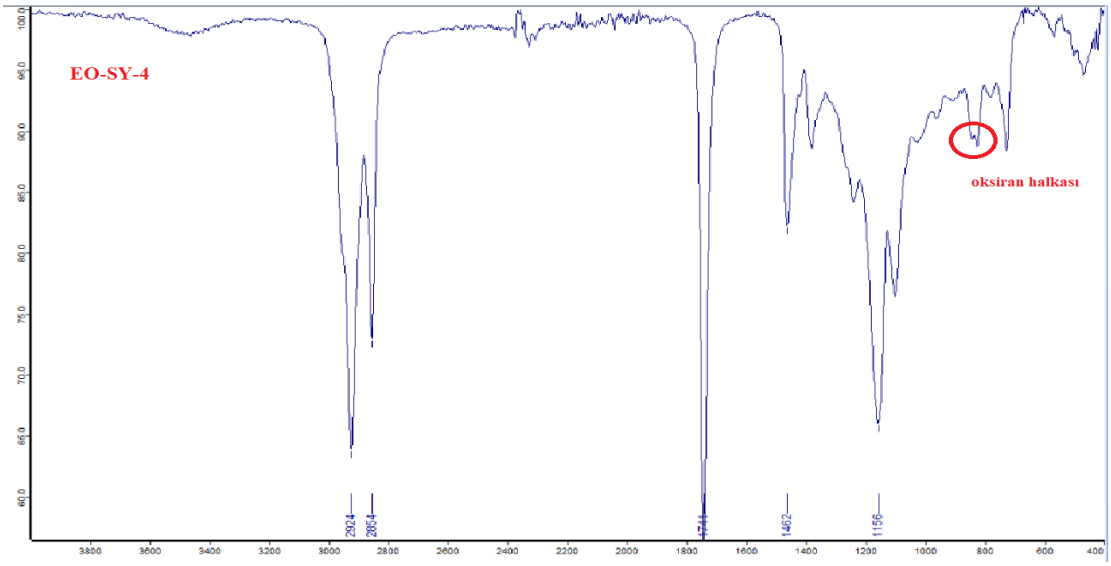
EO-SY-4 deneyinde 60 ^{0}C'de, 1000 rpm karıştırma hızında soya yağında oksiran halkası yapısı % 0,21 iken reaksiyon sonunda % 14,84 oksiran oksijen yapısı oluşmuştur.

Çizelge 5.7 Soya yağı FTIR spektrumu



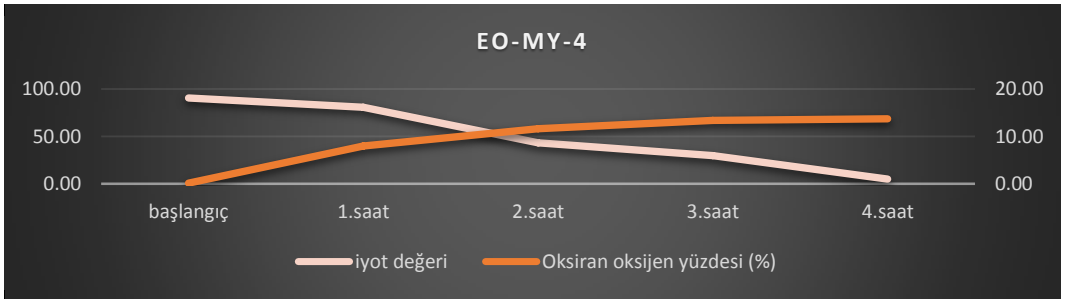
Soya yağı STIR spektrumunda 3005 cm$^{-1,}$ de =C-H çift bağ ve 1600 cm$^{-1,}$ de C=C gerilimi gözükmektedir.

Çizelge 5.8 EO-SY-4 epoksit yağa ait FTIR spektrumu



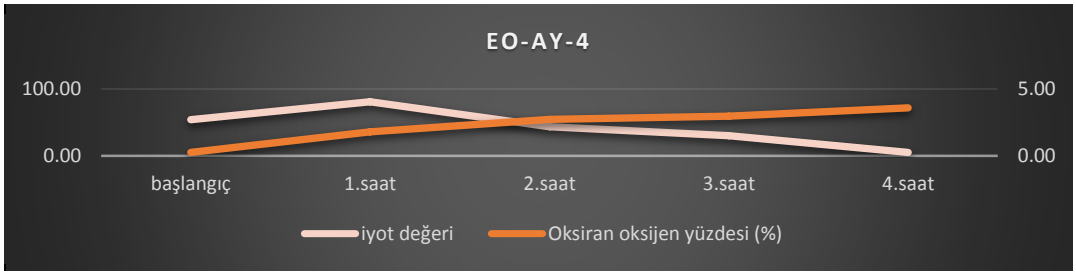
Zeolit beta varlığında peroksit ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen epoksit soya yağının FTIR spektrumu çizelge 5.8'de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde çift bağ yapılarına ait pikler yok olurken 850 cm^{-1}'de oksiran halkasına ait pik varlığı görülmüştür. Nitekim titrasyon analizinde de çift bağ varlığının göstergesi olan iyot değeri 125,88'den 2,64'e düşerken oksiran oksijen yüzdesi 0,21 %' den 14,84 %' ye çıkmıştır. Titrasyon ve FTIR sonuçları birbirini doğrulamıştır.

Çizelge 5.9 Zeolit Beta varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, mısır yağı



EO-SY-4 ile aynı koşullarda ancak yağ türü mısır yağı olarak değiştirildiğinde zamanla epoksit yağ (EO-MY-4) oluşumunu gösteren çizelge 5.9'da verilmiştir. Zamanla oksiran oksijen değeri 0,15 %' den 13,71 %'ye 99% verimle yükselirken iyot değeri 90,73' den 5,08' e 94% verimle düşmüştür.

Çizelge 5.10 Zeolit Beta varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, atık yağ



4. seri deneme koşullarıyla son yağ türü olarak atık yağ kullanıldığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen yüzde değişimini gösteren çizelge 5.10'da gösterilmiştir. Yağ türü değiştikçe içeriğinde çift bağ sayısı değişmekte ve bu durum fonksiyonellikten dolayı verimi değiştirmektedir. Çizelge 5.10 incelendiğinde soya yağı ve mısır

yağındaki gibi düzenli bir grafik çıkmadığı anlaşılmaktadır. Atık yağının ölçülen iyot değeri 53,93' den 5,08'e %91 verimle düşmüştür. Verim %90 üzerinde olduğundan başarılı bir epoksidasyon işlemi olduğu düşünülmektedir. Ancak mısır ve soya yağına nazaran daha düşük verime sahip olduğu görülmüştür.

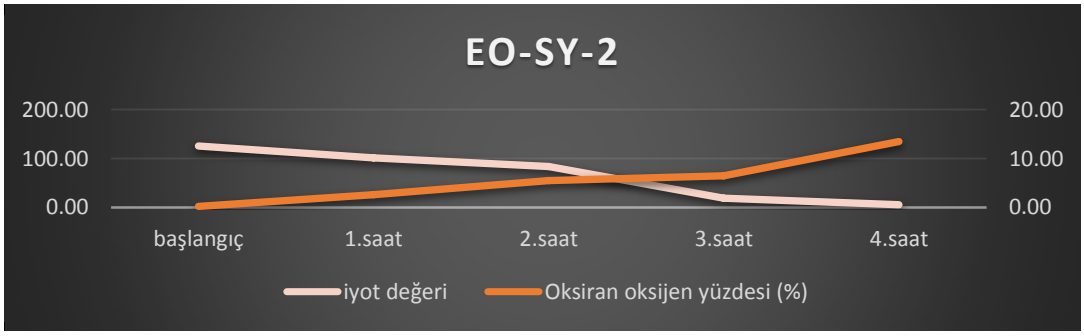
5.5.2 Zeolit Y etkisi

Zeolit Y varlığında yapılan deney serileri 1-2-5-7' dir. Bu seride yapılan denemeler ile zeolit beta varlığında yapılan 3-4-6-8 seri denemeleri aynı koşullara sahiptir. Zeolit Y varlığında da oksiran halkası oluşumları gözlenmiş olup iyot değerleri düşmüştür. Ancak zeolit y, zeolit betaya oranla düşük verimdedir. Çizelge 5.5 ile çizelge 5.11 karşılaştırıldığında dönüşümler zeolit beta varlığında daha fazla gerçekleşmiştir. Bu durum zeolit beta' nın daha aktif olduğunu göstermektedir (Turco, 2017)

Çizelge 5.11 Zeolit Y varlığında deneylerin dönüşüm oranları

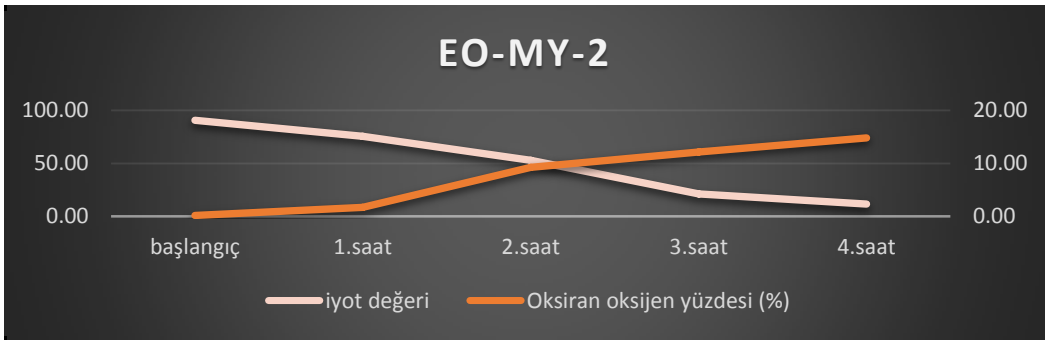
Kod	Yağ Türü	Oksiran dönüşümü	İyot dönüşümü	Son Oksiran oksijen yüzdesi (%)	Son iyot değeri
EO-SY-1	SOYA YAĞI	97	99	6,13	1,52
EO-SY-2	SOYA YAĞI	98	96	13,48	5,52
EO-SY-5	SOYA YAĞI	62	95	0,56	6,92
EO-SY-7	SOYA YAĞI	63	99	0,58	1,66
EO-MY-1	MISIR YAĞI	95	49	4,62	46,53
EO-MY-2	MISIR YAĞI	99	87	14,84	11,54
EO-MY-5	MISIR YAĞI	63	90	0,42	9,52
EO-MY-7	MISIR YAĞI	67	94	0,46	5,52
EO-AY-1	ATIK YAĞ	87	42	1,91	31,45
EO-AY-2	ATIK YAĞ	92	40	3,19	32,55
EO-AY-5	ATIK YAĞ	52	44	0,53	30,21
EO-AY-7	ATIK YAĞ	59	90	0,62	5,52

Çizelge 5.12 Zeolit Y varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, soya yağı



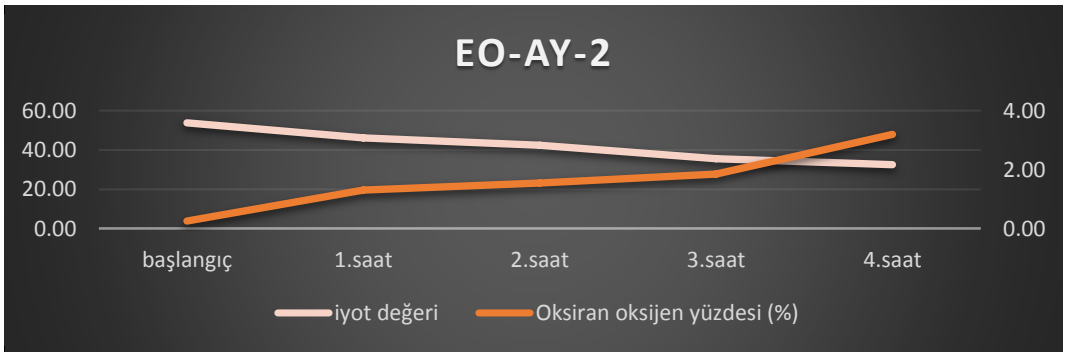
2. deneme serisinde çalışma koşulları 60 ^{o}C'de, 1000 rpm karıştırma hızında, peroksit oranı 1,5 iken soya yağı kullanıldığında oksiran oksijen 13,48%'ye çıkarken iyot değeri 5,52'ye düşerek 98%-96% dönüşüm gerçekleşmiştir. Epoksit soya yağı elde edilmiştir.

Çizelge 5.13 Zeolit Y varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, mısır yağı



2. deneme serisinde çalışma koşulları 60^{o}C'de, 1000 rpm karıştırma hızında, peroksit oranı 1,5 iken mısır yağı kullanıldığında oksiran oksijen 14,84%'ye çıkarken iyot değeri 11,54' e düşerek 99%-87% dönüşüm gerçekleşmiştir. Mısır yağı kullanıldığında verim soya yağı kadar yüksek olmasa da epoksit mısır yağı elde edilmiştir. Verim düşüklüğü katalizör ve daha çok yağ türüne bağlı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.14 Zeolit Y varlığında zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi, atık yağ



2. deneme serisinde çalışma koşulları 60^{o}C'de, 1000 rpm karıştırma hızında, peroksit oranı 1,5 iken atık yağı kullanıldığında oksiran oksijen 3,19% 'ye çıkarken iyot değeri

32,55'e düşerek 92%-40% dönüşüm gerçekleşmiştir. Verim düşüklüğü katalizör ve daha çok yağ türüne bağlı olduğu düşünülmektedir.

5.6 Epoksidasyona Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırıcı hızının etkisini gözlemlemek amacıyla 500 rpm ve 1000 rpm de 24 deney yapılmıştır. Aşağıdaki tabloda çalışma koşulları belirtilmiştir. Tüm koşulların sabit olduğu deneyler karşılaştırılmıştır.

Sabit sıcaklıkta, zeolit y varlığında 500 ve 1000 rpm karıştırma hızlarında, peroksit/ÇB oranı 1,5 iken dönüşümler çizelge 5.15'de gösterilmiştir. Karıştırma hızı arttıkça oksiran oksijen yüzdesi artmıştır. İyot değeri min. Değerlerinde seyretmiştir.

Çizelge 5.15 deneylerin dönüşüm oranları (500 rpm ve 1000 rpm karıştırma hızında)

Kod	Yağ Türü	Karıştırma Hızı (rpm)	Oksiran dönüşümü	İyot dönüşümü	Son Oksiran oksijen yüzdesi (%)	Son iyot değeri
EO-SY-1	SOYA YAĞI	500	97	99	6,13	1,52
EO-SY-2	SOYA YAĞI	1000	98	96	13,48	5,52

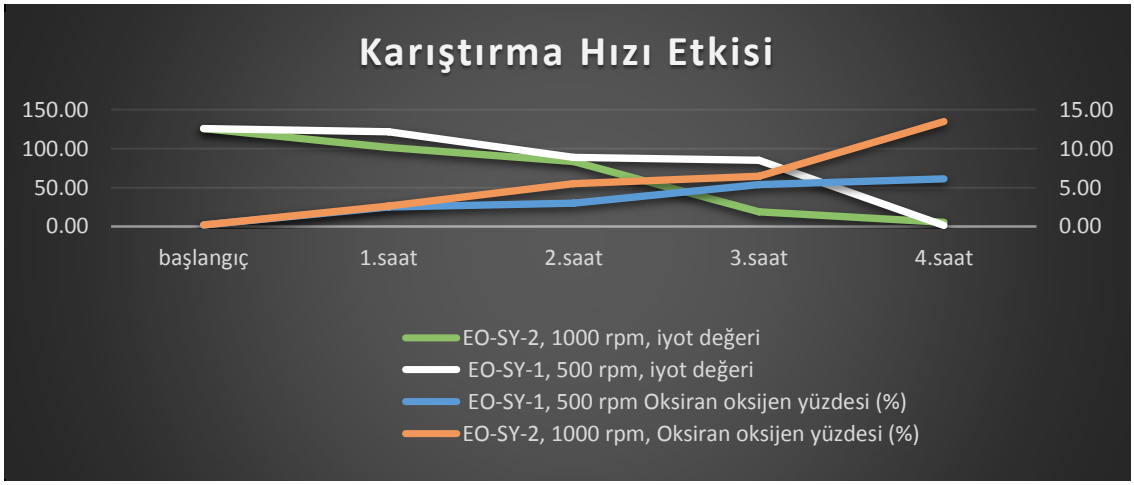
Zeolit beta varlığında, 60℃'de, peroksit /çift bağ oranı 1,5 iken karıştırıcı hızı değiştirilerek yapılan denemeler çizelge 5.15'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.16 500 rpm ve 1000 rpm' de soya yağında epoksidasyon (zeolit beta)

Kod	Yağ Türü	Karıştırma Hızı (rpm)	Oksiran dönüşümü	İyot dönüşümü	Son Oksiran oksijen yüzdesi (%)	Son iyot değeri
EO-SY-3	SOYA YAĞI	500	98	88	10,51	14,9
EO-SY-4	SOYA YAĞI	1000	99	98	14,84	2,64

Sabit sıcaklıkta, zeolit beta varlığında 500 ve 1000 rpm karıştırma hızlarında, peroksit/ÇB oranı 1,5 iken dönüşümler çizelge 5.16'de gösterilmiştir. Karıştırma hızı arttıkça reaksiyon verimi de %99-98 oranlarda gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.17 Karıştırma Hızı etkisi; 500 rpm ve 1000 rpm'de



Grafik incelendiğinde iyot değeri her iki hızda da 0'a yakınsayarak azalmış, oksiran oksijen değeri 1000 rpm' de 500 rpm' de karıştırma hızına oranla daha fazla artmıştır. Her iki değerde 1000 rpmde zamanla daha fazla gelişim göstermiştir.

5.7 Epoksidasyona Peroksit oranı ve Sıcaklık Etkisi

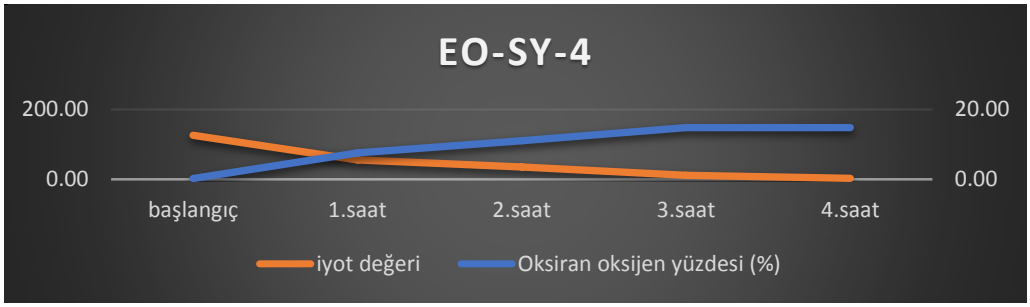
Çift bağ başına peroksit oranı 1,5 ve 2 iken deneyler yapılmıştır. Bundan sonraki yorumlamalarda karıştırma hızının etkisi 1000 rpm'de max. Dönüşümler görüldüğü için sabit tutularak değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.18 Peroksit oranı değişiminin dönüşüme etkisi

Kod	Yağ Türü	Peroksit/ÇB oranı	Oksiran dönüşümü	İyot dönüşümü	Son Oksiran oksijen yüzdesi (%)	Son iyot değeri
EO-SY-4	SOYA YAĞI	1,5	99	98	14,84	2,64
EO-SY-8	SOYA YAĞI	2	60	98	0,53	1,93

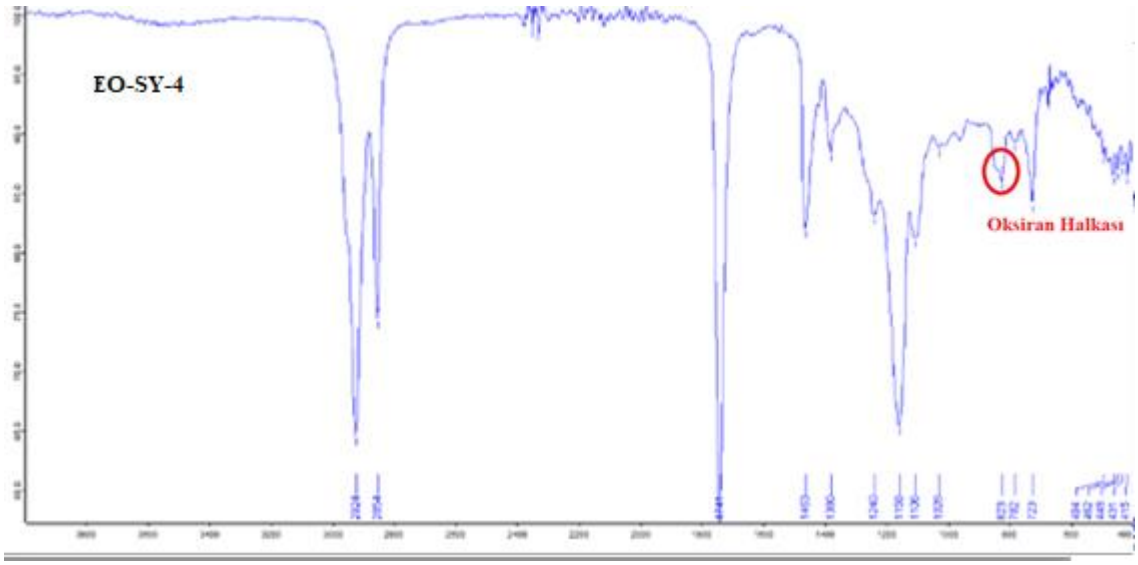
Soya yağı üzerinde max. Dönüşümlerin elde edildiği zeolit beta katalizör varlığında, 1000 rpm karıştırıcı hızında ve 1,5-2 çift bağ başına peroksit oranı, 80^{o}C' de EO-SY-4 ve EO-SY-8 nolu denemeler yapılmıştır.

Çizelge 5.19 EO-SY-4 zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi



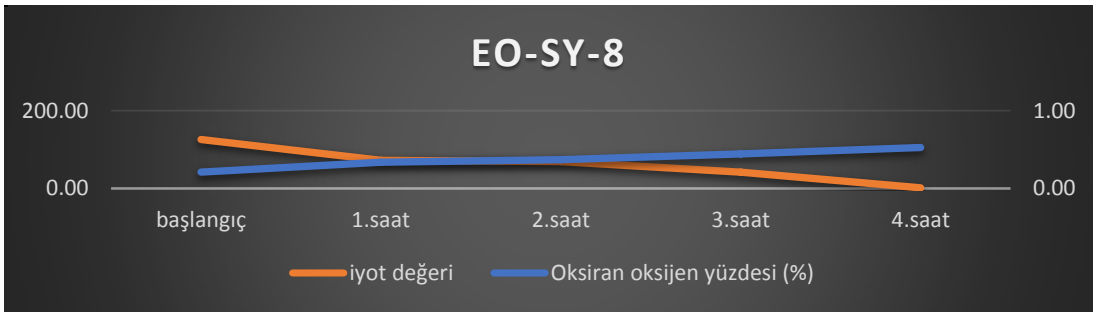
EO-SY-4 kodlu denemenin iyot değeri 125,88' den 5,52' ye düşerken oksiran oksijen % ' si 14,84'e hızla yükselmiştir.

Çizelge 5.20 EO-SY-4 Ftır Spektrumu



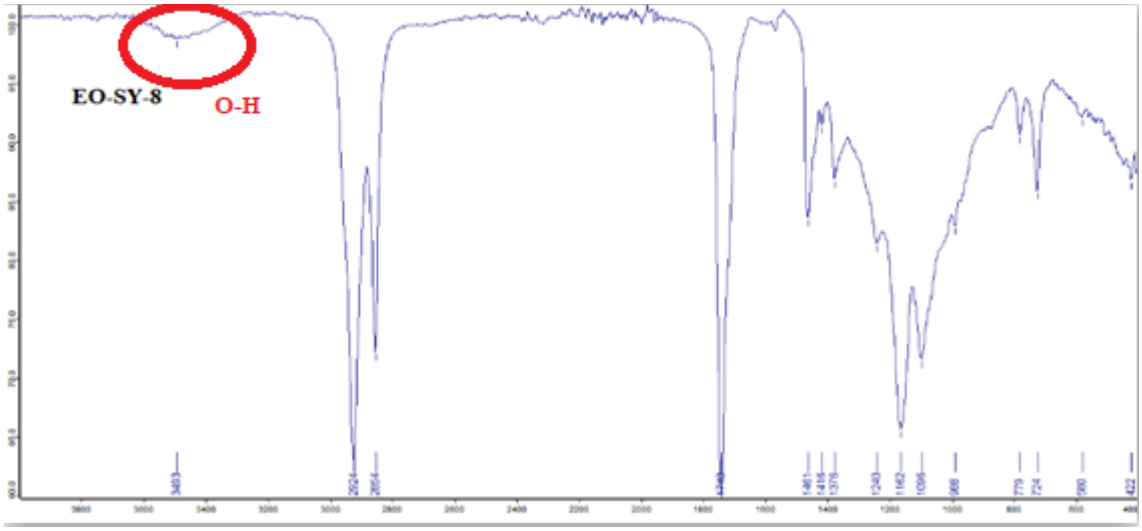
EO-SY-4'e ait (çizelge 5.20) Ftır Spektrumu incelendiğinde yağ yapısındaki çift bağ piklerinin yok olduğu 823 cm^{-1}'de oksiran halkası yapısının varlığı gözükmektedir. Oluşan ürün epoksit soya yağıdır.

Çizelge 5.21 EO-SY-8 zamanla iyot değeri ve oksiran oksijen % değişimi



EO-SY-8 nolu denemede çift bağ başına 2 peroksit oranında işlem uygulanmıştır. Diğer deneme ürünlerine göre farklı bir oluşum gözlenmiştir; zamanla hem oksiran oksijen % azalmış hem de iyot değeri 1,93'e düşmüştür. Çizelge 5.22'deki FTIR spektrumları incelendiğinde yağ yapısındaki çift bağ pikleri tamamen ortadan kalkmış hem de OH piki gözlenmiştir. Bunun üzerine OH numarası ölçülerek 182 OH değerinde poliol elde edildiği bulunmuştur.

Çizelge 5.22 EO-SY-8 Ftır Spektrumu



5.8 Esnek Poliüretan Sünger El denemesi

Bu bölümde elde edilen bitkisel yağ bazlı poliolden ve petrol bazlı ticari poliolden esnek poliüretan sünger el denemeleri yapılışı anlatılacaktır. Elde edilen süngerin fiziksel testleri de verilmiştir.

Çizelge 5.23 Elde edilen süngerin fiziksel testleri

28 dns Sünger	*deneme-1*	*deneme-2*	*deneme-3*	*deneme-4*
	Referans Sünger	%10	%15	%20
Ticari Polyol	100	90	90	80
Bitkisel Bazlı Poliol	0	10	15	20
Amin	0,12	0,135	0,15	0,15
Kalay	0,19	0,1	0,1	0,1
Silikon	1	0,8	0,8	0,8
Su	3,45	3,43	3,43	3,38
TDI	46,49	42,97	43,4	46,77
Sünger Fiziksel Özellikleri	***deneme-1***	***deneme-2***	***deneme-3***	***deneme-4***
yoğunluk(kg/m3)	28,3	28,15	28,35	28,6
Sertlik (N)	230,5	224,5	209	201
Kopma Direnci (N/mm2)	0,119	0,16	0,137	0,136
Kopma Uzaması (%)	138,7	133,45	129,66	108,49
Elastikiyet	50	50	48	46
Deformasyon	2,6	2,80	2,95	3,4

Çizelge 5.24 Referans Deneme Histerisis Eğrisi

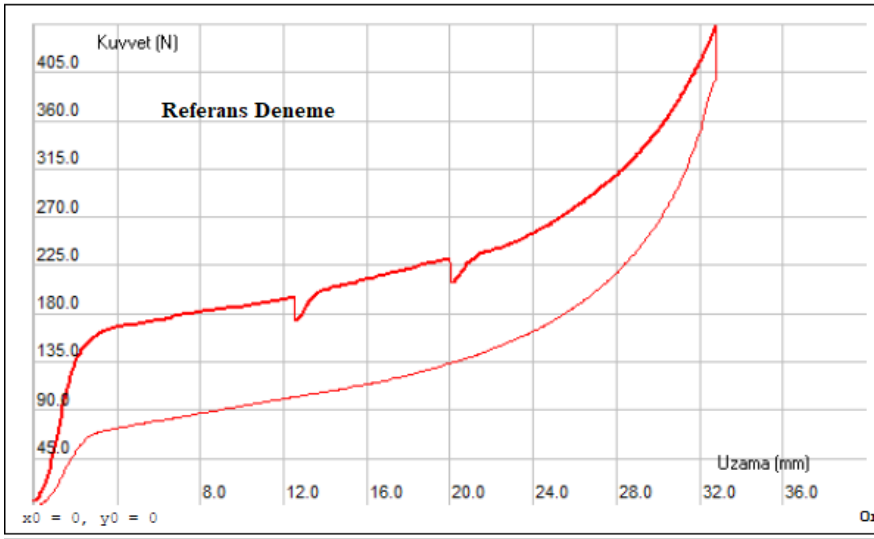
MALZEME BİÇİMİ	Küp	ÖN YÜK	5.0 N
TEST SÜRESİ	85.6 s		
ÜRÜN ADI	28/Y		

TEST ŞARTLARI

Histerisis Üst Nokta : 32.5 mm Tekrar Sayısı : 1
Bekleme Süresi : 30 s

TEST KOŞULLARI

STANDART NO	
SICAKLIK	24·C
NEM	50 %



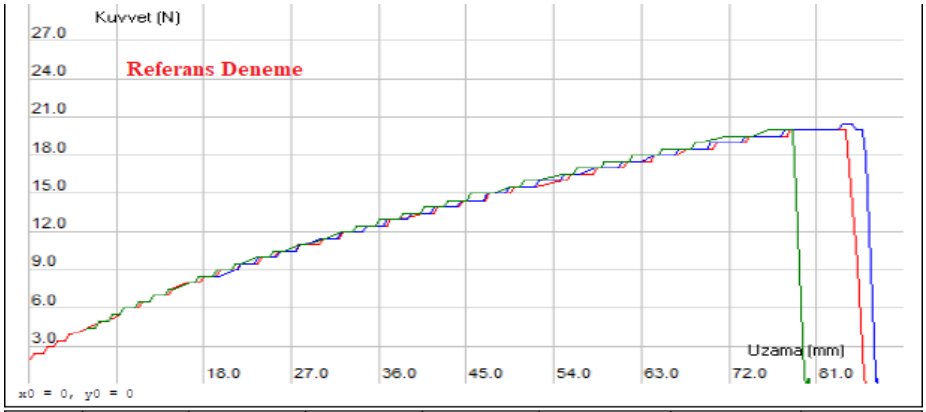
F	Δl
195.5	12.550
230.5	20.060
448.5	32.790
Ort:	291.5	21.800

Numune No	Max Kuvvet Fmax (N)	Max Kuvvet Uzama Δl (mm)	Max Gerilme σ_{ZB} (N/mm²)	Histerisis
1	448.5	32.790	0.003	37.970

Referans Denemede standart 28 yoğunlukta yumuşak ürüne ait histerisis eğrisi çizelge 5.24' de verilmiştir. Standart reçeteye göre tamamen ticari polyol kullanılarak yapılan

süngerin sertliği standart değerlerinde 230 N çıkmıştır. Sünger üstüne uygulanan kuvvetin basarken oluşan eğriyi oluşturan üst kısım, uygulanan kuvvet sünger üzerinden kaldırıldığında süngerin verdiği kuvveti oluşturan eğri ise alt kısımdır. Bu iki basma ve çekme esnasında ortaya çıkan eğriye histerisis eğrisi denilmektedir. Bu eğri küçük ise süngere uygulanan kuvveti süngerin absorbe ettiği ve konforlu bir sünger olduğunu bize anlatmaktadır. Histerisis değeri sünger konforunu ölçen bir parametredir. Histerisis bu iki eğri arasında kalan alanı ifade eder. Referans sünger için bu değer 37,97 çıkmıştır; bu değer küçüldükçe süngerin absorbe ettiği kuvvet ile geri verdiği kuvvet arasındaki fark azalmış olacaktır. Bu da süngerin konforlu olduğunu gösterir.

Çizelge 5.25 Referans Deneme Kopma Uzama-Direnci Testi



Numune No	Max Kuvvet Fmax (N)	Max Kuvvet Uzama Δl (mm)	Max Gerilme σΣB (N/mm²)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzama Δl (mm)	Kopma Uzama δS (%)	Akma Sınırı σS (N/mm²)
1	20.0	78.250	0.118	20.0	84.690	141.15	0.021
2	20.5	83.670	0.121	20.0	86.050	143.42	0.056
3	20.0	75.980	0.116	20.0	78.960	131.6	0.033
ORTALAMA X	20.2	79.300	0.119	20.0	83.233	138.7	0.037

Referans denemeye ait kopma uzama ve kopma direnci test raporu çizelge 5.25'te gösterilmektedir. 28 yoğunlukta yumuşak ürünün min. kopma direnci 0,09 $N/mm^{2'}$dir ve kopma uzaması min 125 %'dir. Referans denemeye ait kopma uzaması 128,7 %' dir. Süngerin uzaması esnekliği ile eşdeğerdir. Yumuşak ürünlerin kopma direnci ve uzaması yüksek olur. Referans denemeye ait özelliklerde buna yönelik çıkmıştır.

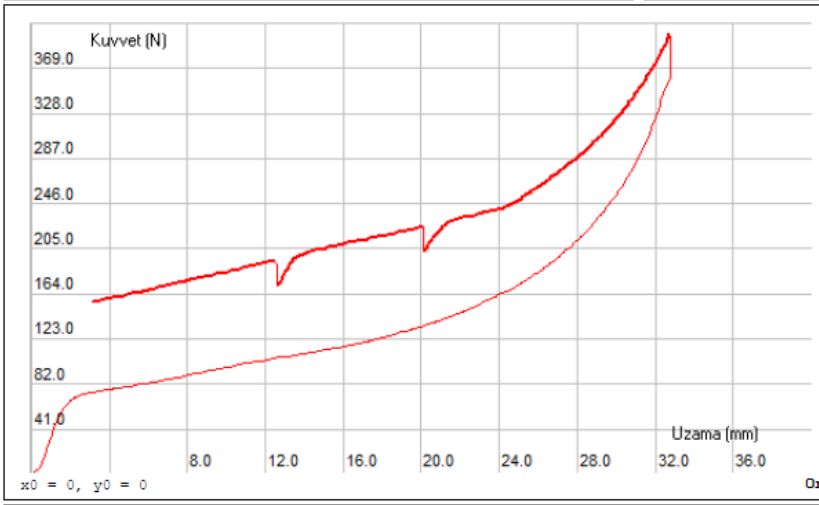
Çizelge 5.26 Deneme-2 Histerisis Eğrisi

MALZEME CINSI	SUNGER	BOY(Lo)	50 mm
MALZEME BİÇİMİ	Küp	ÖN YÜK	5.0 N
TEST SÜRESİ	89.4 s		
ÜRÜN ADI	28/Y		

TEST ŞARTLARI

Histerisis Üst Nokta : 32.5 mm Tekrar Sayısı : 1
Bekleme Süresi : 30 s

TEST KOŞULLARI	
STANDART NO	
SICAKLIK	24·C
NEM	50 %

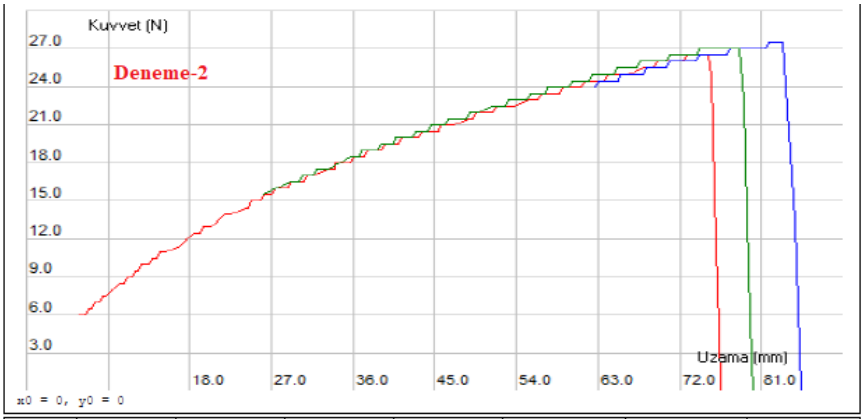


F	Δl
194.0	12.570
224.5	20.080
400.5	32.760
Ort:	273.0	21.803

Numune No	Max Kuvvet Fmax (N)	Max Kuvvet Uzama Δl (mm)	Max Gerilme σ_{ZB} (N/mm²)	Histerisis
1	400.5	32.760	0.002	32.210

%10 bitkisel yağ bazlı poliol kullanılarak elde edilen süngerin histerisis eğrisi çizelge 5.26'da gösterilmektedir. Bu test ile %10 bitkisel yağ bazlı poliol kullanımı ile süngerin sertliği 224 N'a düşmüştür. 230 N dan %2,6'lık sertlik düşüşü gözlenmiştir. Süngerin konforunu değiştirmeyecek özelliktedir, IKEA standartlarında bu oran %20'dir.

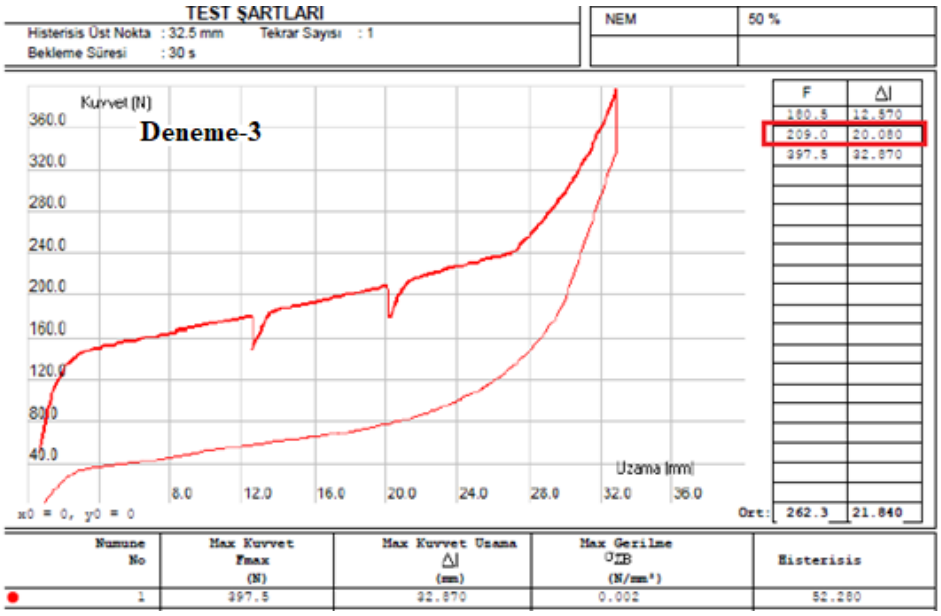
Çizelge 5.27 Deneme-2 Kopma Uzama-Direnci Testi



Numune No	Max Kuvvet Fmax (N)	Max Kuvvet Uzama Δl (mm)	Max Gerilme σB (N/mm²)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzama Δl (mm)	Kopma Uzama δs (%)	Akma Sınırı σs (N/mm²)
1	26.5	72.790	0.157	29.5	76.760	127.93	0.059
2	27.5	81.740	0.163	27.0	84.470	140.78	0.145
3	27.0	74.110	0.160	27.0	78.990	131.65	0.104
ORTALAMA X	27.0	76.213	0.160	27.8	80.073	133.45	0.103

10 % bitkisel bazlı poliol katkılı süngerin uzaması çizelge 5.27'de gösterilmiş olup referans değere göre biraz düşük (133,45 %) çıkmıştır. OH gruplarının normalden fazla olması süngerin fiziksel özelliklerini düşürmüş ancak kabul edilir sınırlar içerisinde bırakmıştır.

Çizelge 5.28 Deneme-3 Histerisis Eğrisi



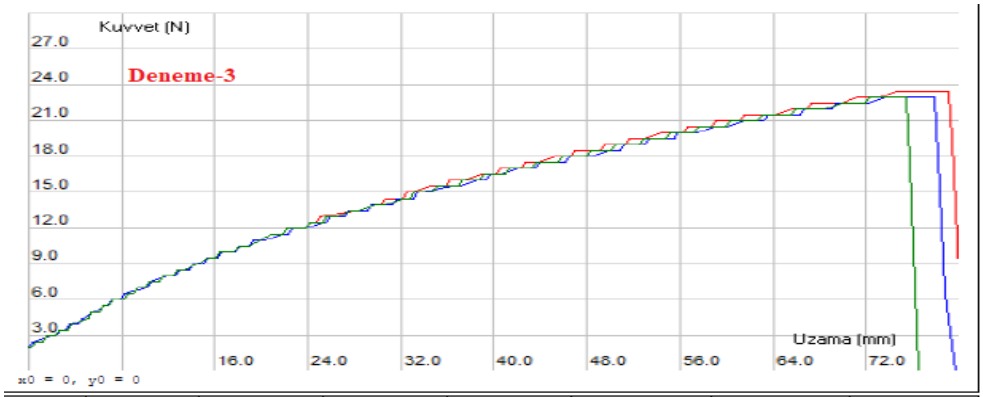
Numune No	Max Kuvvet Fmax (N)	Max Kuvvet Uzama Δl (mm)	Max Gerilme σB (N/mm²)	Histerisis
1	397.5	32.870	0.002	52.280

3 nolu deneme süngerde bitkisel yağ bazlı poliol oranı %15' e çıkartılmıştır. Süngere ait histerisis eğrisi çizelge 5.28'de gösterilmektedir. Histerisis 52,28 çıkmıştır. Sertliği 209 N' dur, referans süngere göre %9 luk sertlik kaybı olmuştur. IKEA standartlarına göre %9 luk sertlik kaybı kabul edilebilirdir. Referans süngere göre histerisis artmıştır. Özellikleri kabul edilir sınır niteliktedir. Sünger bozulma ya da fiziksel özelliklerin kötü yönde değişimi gözlenmemiştir.



Şekil 5.2 Bitkisel yağ bazlı poliolden elde edilen sünger

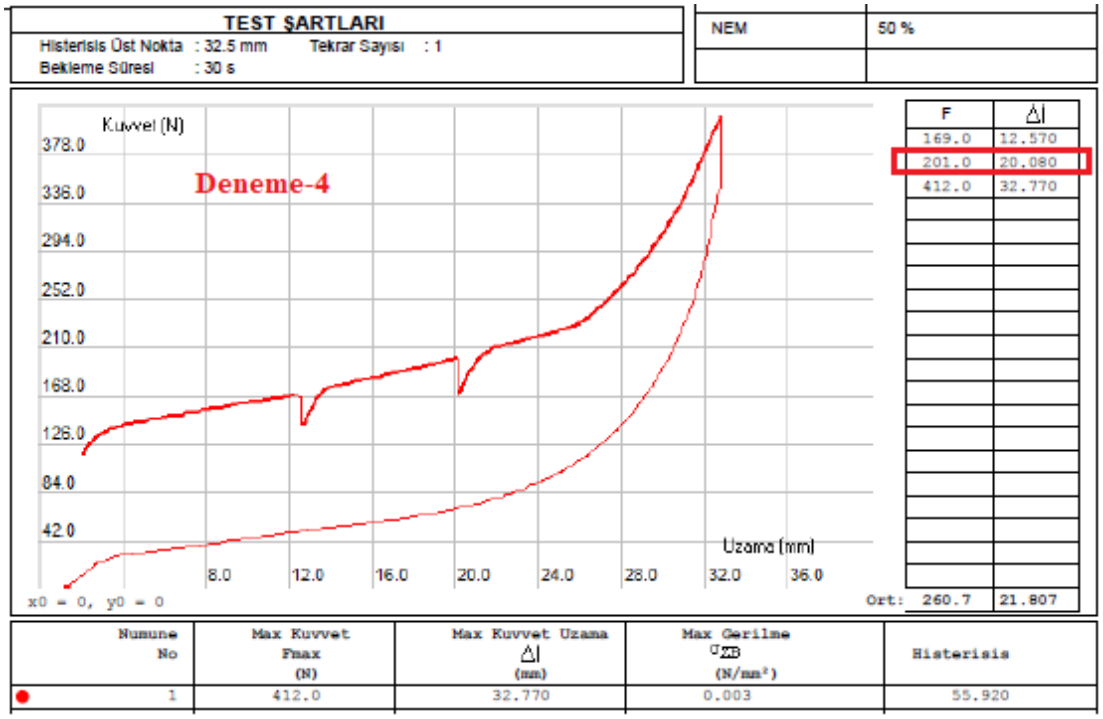
Çizelge 5.29 Deneme-3 Kopma Uzama-Direnci Testi



Numune No	Max Kuvvet Fmax (N)	Max Kuvvet Uzama Δl (mm)	Max Gerilme σZB (N/mm²)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzama Δl (mm)	Kopma Uzama δs (%)	Akma Sınırı σs (N/mm²)
1	23.5	74.710	0.139	23.5	79.410	132.35	0.086
2	23.0	73.810	0.136	23.0	78.160	130.27	0.050
3	23.0	72.290	0.136	23.0	75.810	126.35	0.018
ORTALAMA X	23.2	73.603	0.137	23.2	77.793	129.66	0.051

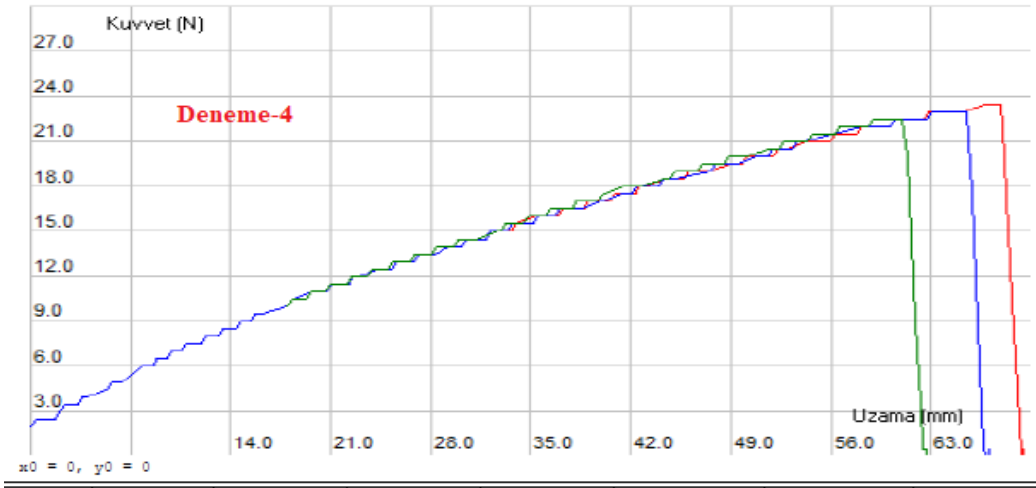
%15 bitkisel yağ bazlı poliol içeren sünger kopma uzama ve direnci çizelge 5.29'de verilmiştir. Bu teste göre uzama 129,66 %, direnci 0,137 $N/mm^{2'}$dir. Referans sünger ile aynı özelliklerde sünger elde edilmiştir. Referans sünger elastikiyeti 50% iken bu süngerde bitkisel yağ bazlı poliol %15 katıldığında elastikiyet 48% ' ye düşmüştür. Elastikiyet süngerler için min. 35 % olması beklenmektedir.

Çizelge 5.30 Deneme-4 Histerisis Eğrisi



Literatürde kullanılması gereken sınır miktar %20'lik bitkisel yağ bazlı poliol varken elde edilen süngerin histerisis eğrisi çizelge 5.30'da gösterilmiştir. Süngerin sertliği 201 N ölçülmüştür. Max. Miktarda kullanılan bitkisel yağ bazlı poliol sünger sertliğinde max. 12,6 % düşüşe neden olmuştur. Histerisis 55,92 ye çıkmıştır. Yine kullanılabilir özellikte sünger elde edilmiştir.

Çizelge 5.31 Deneme-4 Kopma Uzama-Direnci Testi



Numune No	Max Kuvvet Fmax (N)	Max Kuvvet Uzama Δl (mm)	Max Gerilme σZB (N/mm²)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzama Δl (mm)	Kopma Uzama δS (%)	Akma Sınırı σS (N/mm²)
1	23.5	66.850	0.139	23.5	68.050	113.42	0.095
2	23.0	63.050	0.136	23.0	65.860	109.77	0.021
3	22.5	58.910	0.133	22.5	61.370	102.28	0.065
ORTALAMA X	23.0	62.937	0.136	23.0	65.093	108.49	0.060

Max. %20 miktarda bitkisel yağ bazlı poliol kullanıldığında süngerin kopma uzaması çizelge 5.31'deki sonuçta gösterilmiştir. Süngerin kopma uzaması düşerken direnci artmıştır. Reçetede uygun değişiklikler yapılarak uzama özelliği artırılabilir.

5.9 Katalizör Kok Sonuçları

Kok tayini yöntemi ile bazı katalizörlerin kok tayinleri yapılmış ve sonuçlar çizelge 5.32'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.32 % Kok oranları

Katalizör	%kok
Zeolit Beta	19,56
Zeolit Y	22,3

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu bölümde tez çalışmasının sonuçları değerlendirilecek ve bu konu üzerine çalışmak isteyenler için öneriler verilecektir.

6.1 Değerlendirme

Zeolit katalizörlerin soya yağı, mısır yağı ve atık yağın epoksidasyon işlemine etkisi araştırıldığı bu araştırmada, Alfa Aesar firmasından temin edilen zeolit beta ve zeolit y $SiO_2.Al_2O_3$ katalizörleri varlığında Adana bölgesinde yetişen soya fasulyesi tohumlarından yağ çıkartılarak, tatlı üreticisinden kızartma atık yağı ve mısır yağı kullanılarak epoksidasyon işlemi yapılmıştır. Belirtilen katalizörler varlığında ayrı ayrı üç farklı yağ türünden, iki farklı karıştırma hızında (500 rpm-1000 rpm), iki farklı çift bağ başına peroksit oranında (1,5-2), iki farklı sıcaklıkta (60^oC– 80^oC) formik asit ile hidrojen peroksitle epoksidasyon işlemine tabi tutularak ürünler tanımlanmış ve analiz edilmiştir. Elde edilen epoksit yağ metanol:su ile hidroksile edilerek poliol elde etme işlemi tamamlanmıştır. Literatürde epoksidasyon işlemi ardından hidroksilasyon ile elde edilen poliol yöntemi geliştirilerek tek aşamalı bitkisel yağ bazlı poliol eldesi sağlanmıştır. Her iki aşama esnasında ve sonunda ürünlerin çift bağ göstergesi olan iyot değeri ve oksiran halkası oluşum yüzdeleri titrasyon işlemleriyle takip edilmiştir. Çift bağ yok oluşu, oksiran halkası oluşumu ve OH pik varlığı FTIR spektrumu ile doğrulanmıştır. Elde edilen bitkisel yağ bazlı poliol Standart Poliüretan Esnek Sünger çeşidi olan 28 yoğunlukta 230 N sertliğine sahip yumuşak bir sünger bir formülasyonu içerisine %10-%15-%20 oranlarında eklenerek tamamen ticari bir poliolden elde edilen sünger ile fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır.

Zeolit Beta katalizör varlığında yapılan epoksidasyon işlemlerinde üç yağ türünde de epokside işlemleri gerçekleşmiştir. Çift bağ başına peroksit kullanımı 1,5 oranında olduğunda oksiran oksijen 3,48%-14,84% arasında oluşumu gözlenmiştir. EO-SY-4, EO-MY-4, EO-AY-4 nolu denemelerde epoksit yağ oluşumları gözlenmiştir. Karıştırma hızı 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı 60 ^oC iken her üç yağda da oksiran oksijen % oluşumu, iyot değeri düşüşü daha yavaş ve daha az verimde gerçekleşmiştir. Sıcaklık ve

karıştırma hızı artışının peroksit miktarı artırılmasıyla tek aşamalı sünger eldesi sağlandığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak açılan çift bağlar ile oksiran oluşumunun beraberinde ortamdaki peroksit formik asiti etkinleştirerek oluşan oksiran yapısının açılmasına ve yapısındaki OH grubunun bağlanmasını sağladığı düşünülmektedir. Bu nedenle oksiran oksijen %' si peroksit oranı 1,5 iken %14,84' e kadar çıkabilirken peroksit oranı 2 olduğunda 0,53% de (EO-SY-8) kalmaktadır. Çünkü epoksidasyon esnasında hem oksiran halkası oluşmuş hem de bu halkalara asidin OH grubu bağlanarak poliol oluşumunu desteklediği düşünülmektedir.

Zeolit Y katalizör varlığında yapılan epoksidasyon işlemlerinde üç yağ türünde de epokside işlemleri gerçekleşmiştir. Zeolit Beta varlığındaki çalışma koşulları tekrarlanmıştır. Çift bağ başına peroksit kullanımı 1,5 oranında olduğunda oksiran oksijen 1,91%-14,84% arasında oluşumu gözlenmiştir. EO-SY-1, EO-SY-2 nolu denemelerde epoksit yağ oluşumları gözlenmiştir. Ancak aynı koşullarda mısır yağı ve atık yağda zeolit y katalizörü varlığında epoksidasyon zeolit beta varlığında olduğu gibi iyi bir verimle gerçekleşmemiştir. Tüm koşullar sabit iken düşük verim olmasının nedeni olarak farklı iyot değerlerine bağlı olarak yağların fonksiyonelliğinin düşük olduğu düşünülmektedir. Karıştırma hızı 1000 rpm, reaksiyon sıcaklığı 80C iken her üç yağda da oksiran oksijen % oluşumu, iyot değeri dönüşüm verimi, epoksidasyon verimi, artmıştır. Yine zeolit beta varlığında elde edildiği gibi zeolit y varlığında da sıcaklık ve karıştırma hızı artışının peroksit miktarı artırılmasıyla tek aşamalı sünger eldesi sağlanmıştır. Zeolit Beta varlığında dönüşümler sırasıyla oksiran oksijen %, iyot değeri 80 % -82 % iken zeolit y varlığında bu dönüşüm sırasıyla 78%-77 % olduğu bulunmuştur. Bu bilgi ışığında zeolit beta katalizörü zeolit y katalizöründe daha fazla oranda epoksidasyona katkı sağladığı anlaşılmaktadır.

Her iki katalizörle ayrı ayrı çalışıldığında da karıştırma hızı ve sıcaklık artışıyla verimin arttığı gözlenmiştir. Örneğin tüm koşullarda her zaman atık yağ epoksidasyonu diğer yağlara nazaran daha az başarılı olmuştur. Bunun nedeni düşük çift bağa sahip olmasıyla aktivitesinin düşük oluşu, üç ayrı mesh büyüklüğünde süzme işlemlerine rağmen var olma ihtimali olan katı atıkların reaksiyonu yavaşlatması ya da yan reaksiyonları tetiklemesi ihtimaller arasında olabilir. Soya yağı ve mısır yağında tespit

edilen en iyi sıcaklık (80 ^{o}C), en iyi karıştırma hızında (1000rpm), en iyi peroksit oranında (2), en iyi katalizör (zeolit beta) varlığında atık yağ ile çalışıldığında sırasıyla oksiran oksijen %, iyot değeri 0,58%-7,61 olan poliol (EO-AY-8, tek aşamalı) elde edilmiştir. Bu optimum çalışma koşullarında karıştırma hızı ve sıcaklık düşürüldüğünde sırasıyla 3,48%-42,3 değerlerine sahip epoksit atık yağ (EO-AY-3) elde edilmiştir. Buradan karıştırma hızı ve sıcaklık artışıyla epoksidasyon veriminin tek aşamalı poliol eldesi ile sonuçlanacak şekilde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Elde edilen tek aşamalı bitkisel yağ bazlı (EO-SY-8) poliol kullanılarak Esnek Poliüretan sünger elde edilmiştir. Standart 28 yoğunlukta 230 N sertliğinde optimum fiziksel özelliklerine sahip bir formülasyonda bitkisel yağ bazlı poliol miktarı artırılarak süngerin fiziksel özellikleri değişimleri gözlenmiştir. İçeriğindeki bitkisel yağ bazlı poliol oranı arttıkça süngerin sertliğinde yumuşama, kopma uzamasında ve elastikiyetinde azalma gözlenmiştir. Bitkisel yağ bazlı poliol varlığı % 15‘ e kadar ticari poliol ile aynı özellikte ürün elde edinimini sağlarken %20 üzerinde çıkıldığında süngerde bozulmalar olduğu gözlemlenmiştir(Kattiyaboota, 2016). Süngerin konforunun göstergesi olan histerisis eğrileri incelendiğinde bitkisel yağ bazlı poliol varlığının konfor özelliklerini bozmadığı ve daha iyi konfor sağladığı görülmüştür.

Son olarak katalizörlerin koklaşma oranlarına bakıldığında zeolit beta (19,56%), zeolit Y’ ye (22,3) göre daha az koklaşmıştır. Zeolit beta katalizörünün koklaşmasının az oluşu aktivitesinin zeolit Y’ ye daha fazla olduğunu göstermektedir.

6.2 Öneriler

Tez kapsamında yapılan deneyle göz önüne alındığında çalışılan katalizörlere metal yüklemesi yapılmamıştır. Katalizörlerle epoksidasyon işleminin başarılı olduğu ve poliol eldesi sağlandığına göre katalizörlere metal yüklemesi yapılması, bu poliolden poliüretan sünger eldesiyle süngerin yanmazlık başta olmak üzere antioksidan katkısı araştırılabileceği önerilmektedir.

Elde edilen poliollerin daha yüksek OH' da eldesi sağlanarak sünger formülasyonlarında poliol yerine çapraz bağ bağlayıcısı kullanımı araştırılabilir.

Uygun hibrit yağ içeriği tespit edilerek birden fazla yağ karışımı ile poliol eldesi üzerine çalışılabileceği önerilmektedir.

Ayrıca zeolitler tekrar tekrar kullanılarak epoksidasyon yapılabilir ve tekrar kullanımlarında epoksidasyon veriminin değişkenliği gözlenebilir.

KAYNAKLAR

Alp, E. Disproporsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 155, Ankara.

Alp, E. 2005. Aromatik Bileşiklerin Zeolit Katalizörler Üzerinde Transalkilasyonu ve

Anonymous. 2008. ISO 1798:2008, 'Flexible cellular polymeric materials Determination of tensile strength and elongation at break' Türk Standartları Enstitüsü, Ankara

Anonymous. 2008. ISO 2439:2008 'Flexible cellular polymeric materials - Determination of hardness', Türk Standartları Enstitüsü, Ankara

Anonymous. 2010. ISO 845'Cellular plastics and rubbers - Determination of apparent density', Türk Standartları Enstitüsü, Ankara

Baerlocher, C., McCusker, L.B. and Olson, D.H. 2007. Atlas of Zeolit Framework Types. Structure Commision of the International Zeolit Association, 398, Amsterdam.

Breck, D.W. 1974. Zeolit Molecular Sieves, Wiley, New York *Santi Kulprathipanja,2010* Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

C. Zhang et al. 2017. 'Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites', progress in Polymer Science 71 91–143

David, E. 2004. Handbook of Polymer Foams Rapra Technology Ltd., Shrewsbury,91-92

David, E. 2004. Handbook of Polymer Foams Rapra Technology Ltd., Shrewsbury,

DOI 10.1007/978-3-319-21539-6_2

Eram Sharmin, Fahmina Zafar. 2012. Polyurethane: An Introduction, Chapter 1,1-14, INTECH Open Access Publisher,

Frisch, K.C. 1999. Historical developments of polyurethanes. In 60 Years of Polyurethanes; Kresta, J.E., Eldred, E.W., Eds.; Technomic Publishing Company, Inc.: Lancaster, PA, 1–21

Gülen, J., Zorbay, F. ve Arslan, S. 2012. Zeolitler ve Kullanım Alanları. Karaelmas Fen

John O. Akindoyo,*a M. D. H. Beg,*a Suriati Ghazali,*a M. R. Islam,*b Nitthiyah Jeyaratnama and A.R. Yuvarajc, 2016. Polyurethane types, synthesis and applications – a review, RSC Adv., 6, 114453–

Kaneyoshi, A. 2007, Taylor & Francis Group, Polyurethane and related foams : chemistry and technology

Kattiyaboota T, Thongpina C., 'Effect of natural oil based polyols on the properties of flexible polyurethane foams blown by distilled water' , Energy Procedia 89 (2016) 177 – 185

Li.Y, Luo. X. And Hu, S. 2015. Bio-based polyols and polyurethanes 79p.

Lonescu, M. 2005. Rapra Technology, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 34-43

Lonescu, M. 2005. Rapra Technology, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 13-16

M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol and B. Boutevin, From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products, Polymer Reviews. 52 (2012) 38–79

Meier, W.M., Olson, D.H. ve Baerlocher, C.,1996, Atlas of zeolit structure types. Zeolites, 17, 1 230.

Nas, S., Gokalp, H.Y. ve Unsal, M., Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Universitesi Muhendislik Matbaası, Denizli, 15-16, 2001.

Nas, S., Gokalp, H.Y. ve Unsal, M., Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Universitesi Muhendislik Matbaası, Denizli, 17-19, 2001.

Nas, S., Gokalp, H.Y. ve Unsal, M., Bitkisel Yağ Teknolojsi Pamukkale Universitesi Muhendislik Matbaası, Denizli, 2-14, 2001,

Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M., Bitkisel Yağ Teknolojsi Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Matbaası, Denizli, 2-15, 2001,

Niftaliyeva, A. 2015. Y Zeolit Üzerinde Dimetilnaftalinlerin Üretimine Metal Yüklemenin ve Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 153, Ankara.

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

Turco R., Pischetola C.,Di Serio M., Vitiello R.,Tesser R., Santacesaria E.,"Selective Epoxidation of Soybean Oil in the Presence of H−Y Zeolite" , Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 7930−7936, June 22, 2017

Uhlig, K. 2015. Discovering Polyurethanes; Carl Hanser Verlag: Munich, 1999. Mark F. Sonnenschein, Ph.D. Polyurethanes Science, Technology, Markets, and Trends. The Dow Chemical Company, John Wiley & Sons, ve Mühendislik Dergisi/ Karaelmas Science and Engineering Journal, 2(1), 63-68.

Y. Li et al.,2015 Bio-based Polyols and Polyurethanes, SpringerBriefs in Green , 20-28 Chemistry for Sustainability,

Yvon Gilbert Mbesse Kongbonga, Hassen Ghalila1 , Marthe Boyomo Onana2 , Youssef Majdi1 , Zohra Ben Lakhdar1 , Houda Mezlini3 , Sylvie Sevestre-Ghalila, Characterization of Vegetable Oils by Fluorescence Spectroscopy, Food and Nutrition Sciences, 2011, 2, 692-699

EK 1 İyot Değeri ve Oksiran Oksijen Değişimi

EO-SY-1	Epoksit numune (g)	kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)	iyot değeri
başlangıç	0,25	0,20	125,88
1.saat	0,25	1,00	121,82
2.saat	0,23	8,90	88,83
3.saat	0,22	10,20	85,37
4.saat	0,25	24,70	1,52
EO-SY-2	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,25	0,20	125,88
1.saat	0,24	5,80	101,52
2.saat	0,22	10,50	83,64
3.saat	0,20	22,00	19,04
4.saat	0,23	24,00	5,52
EO-SY-3	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,25	0,20	125,88
1.saat	0,20	6,80	115,48
2.saat	0,22	10,80	81,91
3.saat	0,21	17,60	44,72
4.saat	0,23	22,30	14,90
EO-SY-4	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,25	0,20	125,88
1.saat	0,23	15,00	55,17
2.saat	0,20	19,50	34,90
3.saat	0,21	23,20	10,88
4.saat	0,24	24,50	2,64
EO-SY-5	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,25	0,20	125,88
1.saat	0,26	5,30	96,15
2.saat	0,24	15,30	51,29
3.saat	0,23	22,40	14,35
4.saat	0,22	23,80	6,92

EO-SY-6	Epoksit numune (g)	kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)	iyot değeri
başlangıç	0,25	0,20	125,88
1.saat	0,25	4,30	105,07
2.saat	0,24	12,30	67,15
3.saat	0,23	17,90	39,17
4.saat	0,23	24,00	5,52
EO-SY-7	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,25	0,20	125,88
1.saat	0,24	2,00	121,61
2.saat	0,22	13,50	66,33
3.saat	0,20	18,90	38,70
4.saat	0,23	24,70	1,66
EO-SY-8	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,25	0,20	125,88
1.saat	0,4	2,00	72,97
2.saat	0,41	2,50	69,64
3.saat	0,23	17,40	41,93
4.saat	0,32	23,00	7,93

Çizelge 1 Soya yağı epoksidasyonunda zamanla iyot değeri değişimi

EO-MY-1	Epoksit numune (g)	kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)	iyot değeri
başlangıç	0,2	10,70	90,73
1.saat	0,24	9,30	83,01
2.saat	0,23	10,90	77,80
3.saat	0,25	11,00	71,06
4.saat	0,3	14,00	46,53
EO-MY-2	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	10,70	90,73
1.saat	0,21	12,50	75,54
2.saat	0,23	15,40	52,97
3.saat	0,21	21,50	21,15
4.saat	0,22	23,00	11,54
EO-MY-3	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	10,70	90,73
1.saat	0,23	11,50	74,48
2.saat	0,20	18,30	42,51
3.saat	0,21	20,40	27,80

4.saat	0,21	23,10	11,48
EO-MY-4	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	10,70	90,73
1.saat	0,22	11,00	80,75
2.saat	0,24	16,80	43,36
3.saat	0,22	19,80	29,99
4.saat	0,25	24,00	5,08
EO-MY-5	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	10,70	90,73
1.saat	0,22	12,30	73,26
2.saat	0,21	17,20	47,13
3.saat	0,23	21,20	20,97
4.saat	0,20	23,50	9,52
EO-MY-6	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	10,70	90,73
1.saat	0,24	4,30	109,45
2.saat	0,24	12,50	66,09
3.saat	0,25	17,00	40,61
4.saat	0,22	22,00	17,30
EO-MY-7	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	10,70	90,73
1.saat	0,22	16,50	49,03
2.saat	0,22	19,30	32,88
3.saat	0,21	20,30	28,40
4.saat	0,23	24,00	5,52
EO-MY-8	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	10,70	90,73
1.saat	0,25	16,70	42,13
2.saat	0,24	18,00	37,01
3.saat	0,22	22,30	15,57
4.saat	0,25	24,10	4,57

Çizelge 2 Mısır yağı epoksidasyonunda zamanla iyot değeri değişimi

EO-AY-1	Epoksit numune (g)	kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)	iyot değeri
başlangıç	0,20	16,50	53,93
1.saat	0,22	15,90	52,49
2.saat	0,20	17,50	47,59
3.saat	0,21	18,90	36,86
4.saat	0,23	19,30	31,45
EO-AY-2	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,20	16,50	53,93
1.saat	0,22	17,00	46,15
2.saat	0,20	18,30	42,51
3.saat	0,21	19,10	35,65
4.saat	0,23	19,10	32,55
EO-AY-3	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,20	16,50	53,93
1.saat	0,23	16,60	46,35
2.saat	0,20	17,90	45,05
3.saat	0,22	17,90	40,95
4.saat	0,21	18,00	42,30
EO-AY-4	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,20	16,50	53,93
1.saat	0,22	11,00	80,75
2.saat	0,24	16,80	43,36
3.saat	0,22	19,80	29,99
4.saat	0,25	24,00	5,08
EO-AY-5	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	16,50	53,93
1.saat	0,24	17,00	42,30
2.saat	0,22	17,50	43,26
3.saat	0,20	18,80	39,34
4.saat	0,21	20,00	30,21
EO-AY-6	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	16,50	53,93
1.saat	0,22	17,30	44,42
2.saat	0,25	19,00	30,46
3.saat	0,25	19,20	29,44
4.saat	0,24	19,90	26,97

EO-AY-7	Epoksit numune (g)	kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)	iyot değeri
başlangıç	0,2	16,50	53,93
1.saat	0,24	16,50	44,94
2.saat	0,23	19,00	33,10
3.saat	0,21	22,00	18,13
4.saat	0,23	24,00	5,52
EO-AY-8	**Epoksit numune (g)**	**kullanılan sodyum tiyosülfat (ml)**	**iyot değeri**
başlangıç	0,2	16,50	53,93
1.saat	0,25	18,00	35,53
2.saat	0,24	19,30	30,14
3.saat	0,22	21,00	23,07
4.saat	0,25	23,50	7,61

Çizelge 3 Atık yağı epoksidasyonunda zamanla iyot değeri değişimi

EO-SY-1	Epoksit numune (g)	harcanan perklorik asit hacmi (ml)	Epoksit yüzdece ağırlık	Epoksi Eşdeğer Ağırlığı	Oksiran oksijen yüzdesi (%)
birim	gr	ml	F*V/We*100	43*100/E	16/43*E
başlangıç	0,35	0,2	0,570	7547,6	0,21
1.saat	0,47	3,2	6,788	633,5	2,53
2.saat	0,6	4,9	8,142	528,1	3,03
3.saat	0,42	6,1	14,480	297,0	5,39
4.saat	0,66	10,9	16,466	261,2	6,13
EO-SY-2	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,35	0,2	0,570	7547,6	0,21
1.saat	0,45	3,2	7,090	606,5	2,64
2.saat	0,33	4,9	14,804	290,5	5,51
3.saat	0,35	6,1	17,376	247,5	6,47
4.saat	0,3	10,9	36,224	118,7	13,48
EO-SY-3	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,35	0,2	0,570	7547,6	0,21
1.saat	0,33	3,3	9,970	431,3	3,71
2.saat	0,3	5,1	16,949	253,7	6,31
3.saat	0,35	6	17,091	251,6	6,36
4.saat	0,3	8,5	28,248	152,2	10,51
EO-SY-4	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,35	0,2	0,570	7547,6	0,21
1.saat	0,44	9	20,393	210,9	7,59
2.saat	0,48	14,3	29,702	144,8	11,05
3.saat	0,50	19,9	39,681	108,4	14,76
4.saat	0,33	13,2	39,880	107,8	14,84

EO-SY-5	Epoksit numune (g)	harcanan perklorik asit hacmi (ml)	Epoksit yüzdece ağırlık	Epoksi Eşdeğer Ağırlığı	Oksiran oksijen yüzdesi (%)
başlangıç	0,35	0,2	0,570	7547,6	0,21
1.saat	0,25	0,3	1,196	3594,1	0,45
2.saat	0,27	0,6	2,216	1940,8	0,82
3.saat	0,27	0,7	2,585	1663,6	0,96
4.saat	0,33	0,5	1,511	2846,5	0,56
EO-SY-6	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,35	0,2	0,570	7547,6	0,21
1.saat	0,45	0,2	0,443	9704,1	0,16
2.saat	0,45	0,3	0,665	6469,4	0,25
3.saat	0,46	0,4	0,867	4959,9	0,32
4.saat	0,3	0,6	1,994	2156,5	0,74
EO-SY-7	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,35	0,2	0,570	7547,6	0,21
1.saat	0,4	0,3	0,748	5750,6	0,28
2.saat	0,41	0,4	0,973	4420,8	0,36
3.saat	0,23	0,4	1,734	2479,9	0,65
4.saat	0,32	0,5	1,558	2760,3	0,58
EO-SY-8	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,35	0,2	0,570	7547,643	0,21
1.saat	0,33	0,3	0,906	4744,233	0,34
2.saat	0,4	0,4	0,997	4312,939	0,37
3.saat	0,25	0,3	1,196	3594,116	0,45
4.saat	0,35	0,5	1,424	3019,057	0,53

Çizelge 4 Soya yağı epoksidasyonunda zamanla oksiran oksijen % değişimi

EO-MY-1	Epoksit numune (g)	harcanan perklorik asit hacmi (ml)	Epoksit yüzdece ağırlık	Epoksi Eşdeğer Ağırlığı	Oksiran oksijen yüzdesi (%)
birim	Gr	ml	F*V/We*100	43*100/E	16/43*E
başlangıç	0,35	0,2	0,570	7547,6	0,21
1.saat	0,46	3,3	7,152	601,2	2,66
2.saat	0,4	3,9	9,721	442,4	3,62
3.saat	0,44	4	9,064	474,4	3,37
4.saat	0,45	5,6	12,407	346,6	4,62
EO-MY-2	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,48	0,2	0,415	10351,1	0,15
1.saat	0,33	1,5	4,532	948,8	1,69
2.saat	0,35	8,7	24,783	173,5	9,22
3.saat	0,33	10,8	32,629	131,8	12,14

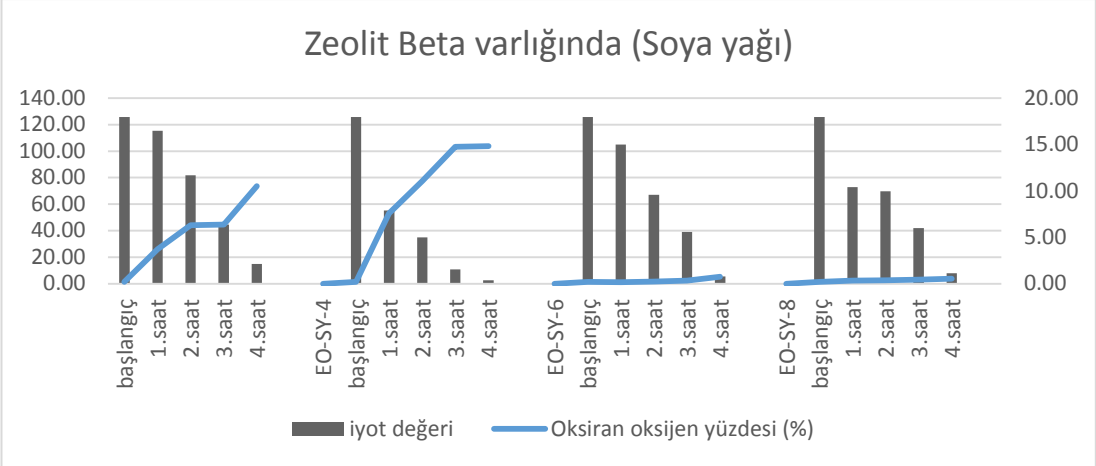
4.saat	0,29	11,6	39,880	107,8	14,84
EO-MY-3	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,48	0,2	0,415	10351,1	0,15
1.saat	0,44	8	18,127	237,2	6,75
2.saat	0,47	8,7	18,455	233,0	6,87
3.saat	0,39	7,7	19,684	218,4	7,32
4.saat	0,4	8,3	20,688	207,9	7,70
EO-MY-4	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,48	0,2	0,415	10351,1	0,15
1.saat	0,39	8,4	21,474	200,2	7,99
2.saat	0,38	11,9	31,222	137,7	11,62
3.saat	0,39	14,1	36,045	119,3	13,41
4.saat	0,46	17	36,846	116,7	13,71
EO-MY-5	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,48	0,2	0,415	10351,1	0,15
1.saat	0,35	0,2	0,570	7547,6	0,21
2.saat	0,4	0,3	0,748	5750,6	0,28
3.saat	0,3	0,3	0,997	4312,9	0,37
4.saat	0,44	0,5	1,133	3795,4	0,42
EO-MY-6	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,48	0,2	0,415	10351,1	0,15
1.saat	0,52	0,7	1,342	3203,9	0,50
2.saat	0,4	0,8	1,994	2156,5	0,74
3.saat	0,62	1,2	1,930	2228,4	0,72
4.saat	0,58	1,3	2,235	1924,2	0,83
EO-MY-7	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,48	0,2	0,415	10351,05	0,15
1.saat	0,36	0,3	0,831	5175,527	0,31
2.saat	0,38	0,4	1,049	4097,292	0,39
3.saat	0,35	0,4	1,139	3773,821	0,42
4.saat	0,4	0,5	1,246	3450,351	0,46
EO-MY-8	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,48	0,2	0,415	10351,05	0,15
1.saat	0,44	0,3	0,680	6325,644	0,25
2.saat	0,4	0,4	0,997	4312,939	0,37
3.saat	0,35	0,4	1,139	3773,821	0,42
4.saat	0,38	0,5	1,312	3277,834	0,49

Çizelge 5 Mısır yağı epoksidasyonunda zamanla oksiran oksijen % değişimi

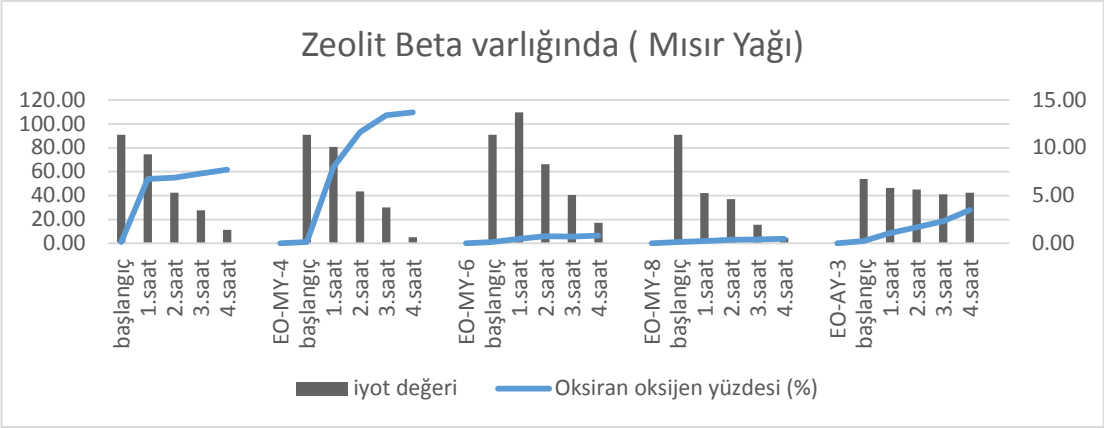
EO-AY-1	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
birim	gr	ml	F*V/We*100	43*100/E	16/43*E
başlangıç	0,29	0,2	0,688	6253,8	0,26
1.saat	0,3	1	3,323	1293,9	1,24
2.saat	0,33	1,1	3,323	1293,9	1,24
3.saat	0,35	1,5	4,273	1006,4	1,59
4.saat	0,33	1,7	5,136	837,2	1,91
EO-AY-2	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,29	0,2	0,688	6253,8	0,26
1.saat	0,37	1,3	3,503	1227,5	1,30
2.saat	0,36	1,5	4,154	1035,1	1,55
3.saat	0,42	2,1	4,985	862,6	1,85
4.saat	0,36	3,1	8,585	500,9	3,19
EO-AY-3	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,29	0,2	0,688	6253,8	0,26
1.saat	0,34	1	2,932	1466,4	1,09
2.saat	0,33	1,5	4,532	948,8	1,69
3.saat	0,35	2,2	6,267	686,1	2,33
4.saat	0,32	3	9,347	460,0	3,48
EO-AY-4	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,29	0,2	0,688	6253,8	0,26
1.saat	0,33	1,6	4,834	889,5	1,80
2.saat	0,3	2,2	7,311	588,1	2,72
3.saat	0,35	2,8	7,976	539,1	2,97
4.saat	0,31	3	9,648	445,7	3,59
EO-AY-5	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,29	0,2	0,688	6253,8	0,26
1.saat	0,24	0,3	1,246	3450,4	0,46
2.saat	0,3	0,4	1,329	3234,7	0,49
3.saat	0,26	0,4	1,534	2803,4	0,57
4.saat	0,28	0,4	1,424	3019,1	0,53
EO-AY-6	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,29	0,2	0,688	6253,8	0,26
1.saat	0,33	0,2	0,604	7116,3	0,22
2.saat	0,28	0,2	0,712	6038,1	0,26

3.saat	0,31	0,3	0,965	4456,7	0,36
4.saat	0,33	0,4	1,208	3558,2	0,45
EO-AY-7	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,29	0,2	0,688	6253,8	0,26
1.saat	0,32	0,3	0,935	4600,5	0,35
2.saat	0,35	0,4	1,139	3773,8	0,42
3.saat	0,28	0,4	1,424	3019,1	0,53
4.saat	0,3	0,5	1,662	2587,8	0,62
EO-AY-8	**Epoksit numune (g)**	**harcanan perklorik asit hacmi (ml)**	**Epoksit yüzdece ağırlık**	**Epoksi Eşdeğer Ağırlığı**	**Oksiran oksijen yüzdesi (%)**
başlangıç	0,29	0,2	0,688	6253,761	0,26
1.saat	0,34	0,2	0,586	7331,996	0,22
2.saat	0,34	0,3	0,880	4887,997	0,33
3.saat	0,3	0,3	0,997	4312,939	0,37
4.saat	0,32	0,5	1,558	2760,281	0,58

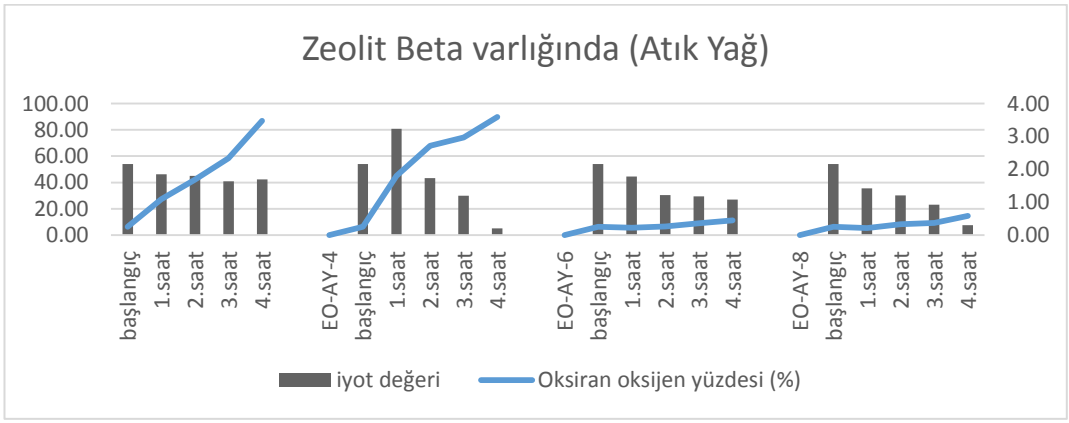
Çizelge 6 Atık yağı epoksidasyonunda zamanla oksiran oksijen % değişimi



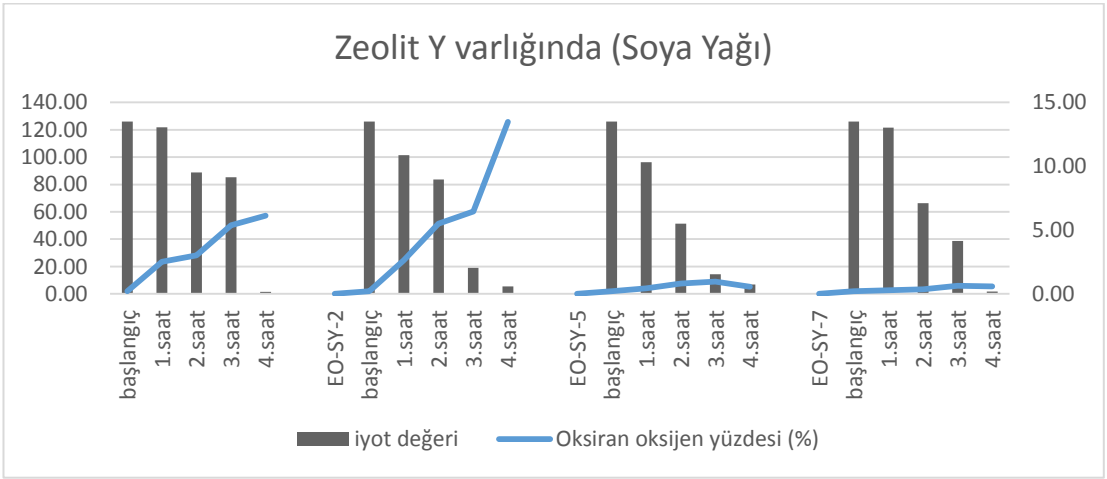
Grafik 1 Zeolit beta varlığında epoksidasyon, soya yağı



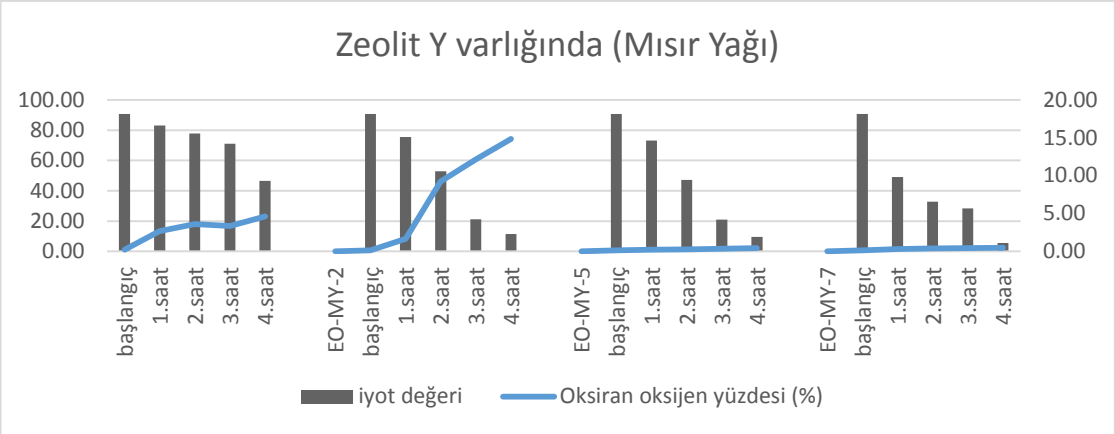
Grafik 2 Zeolit beta varlığında epoksidasyon, mısır yağı



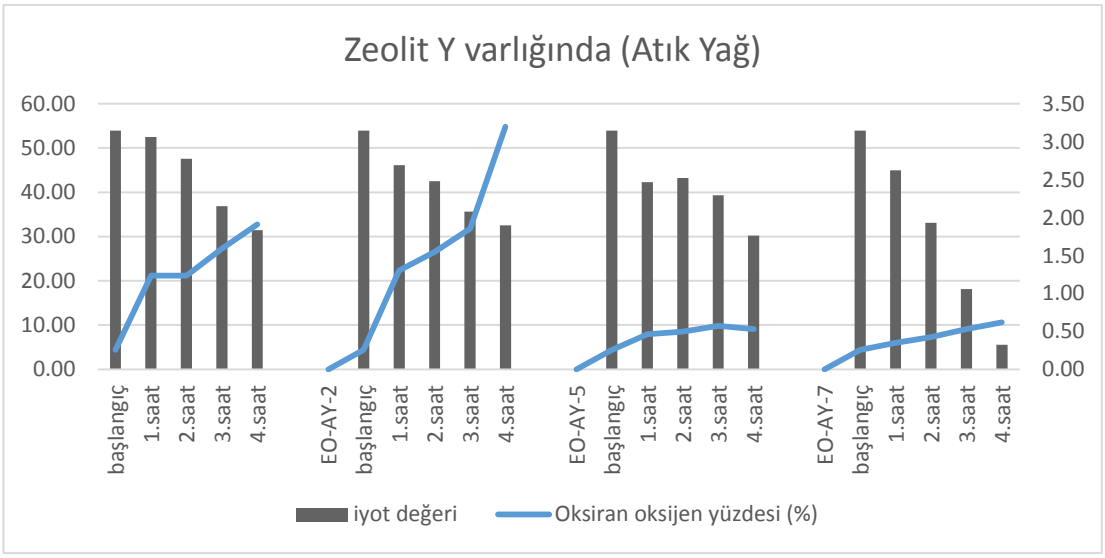
Grafik 3 Zeolit beta varlığında epoksidasyon, atık yağı



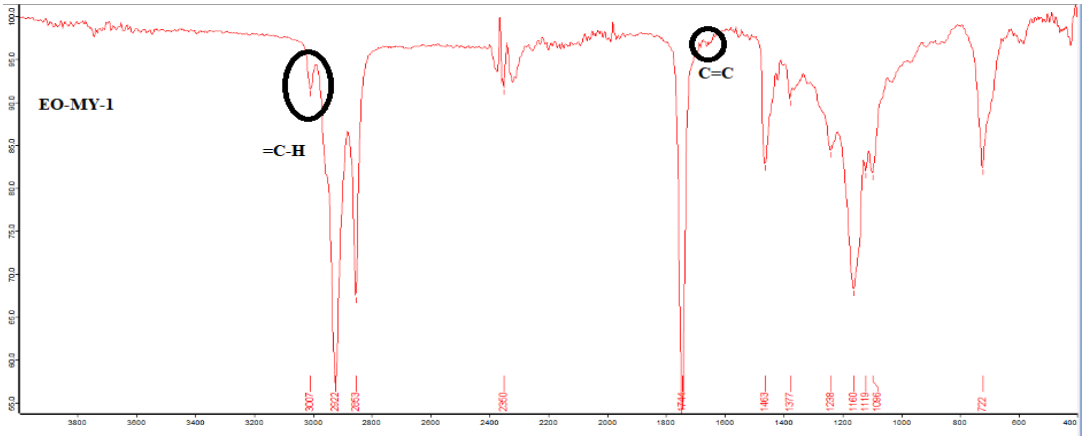
Grafik 4 Zeolit y varlığında epoksidasyon, soya yağı



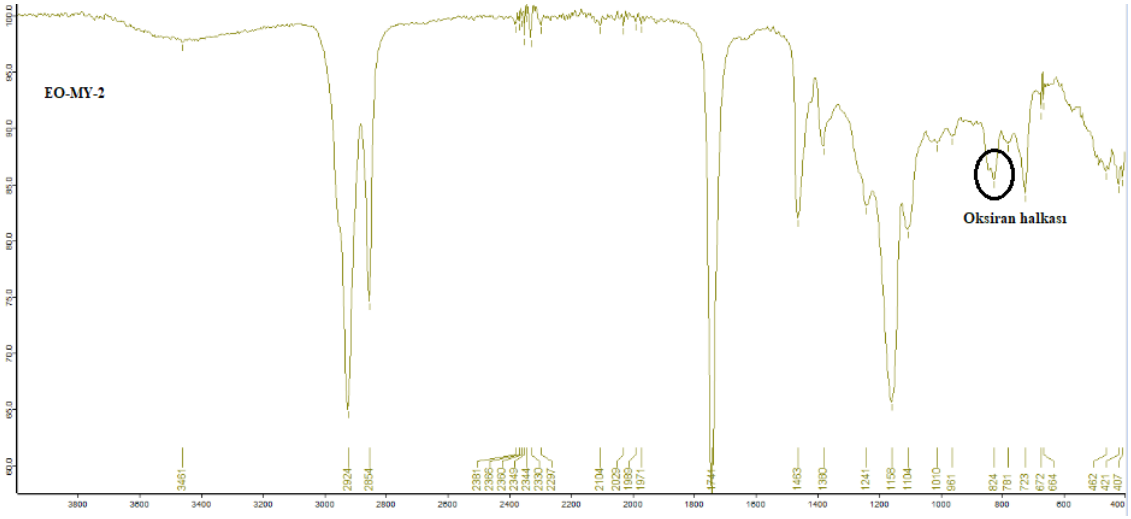
Grafik 5 Zeolit y varlığında epoksidasyon, mısır yağı



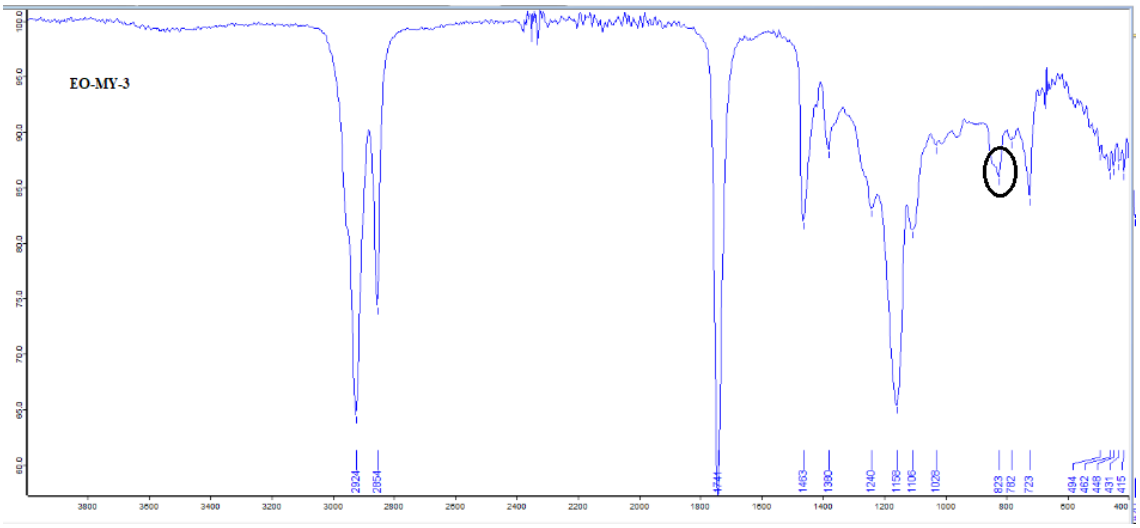
Grafik 6 Zeolit y varlığında epoksidasyon, atık yağı



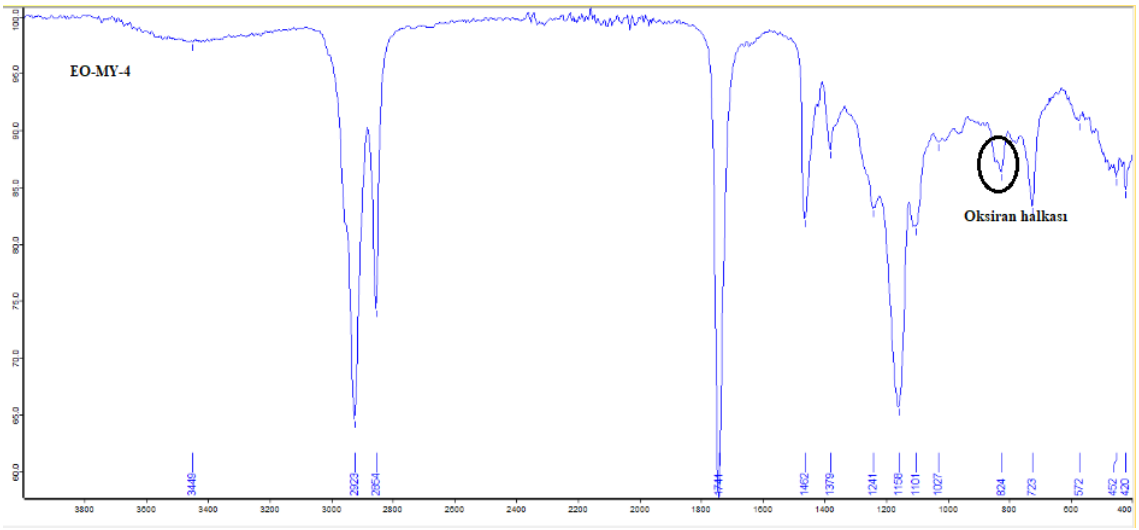
Şekil 1 Zeolit Y varlığında Mısır yağı epoksidasyonu, 60^{o}C, 500 rpm, peroksit/ÇB:1,5



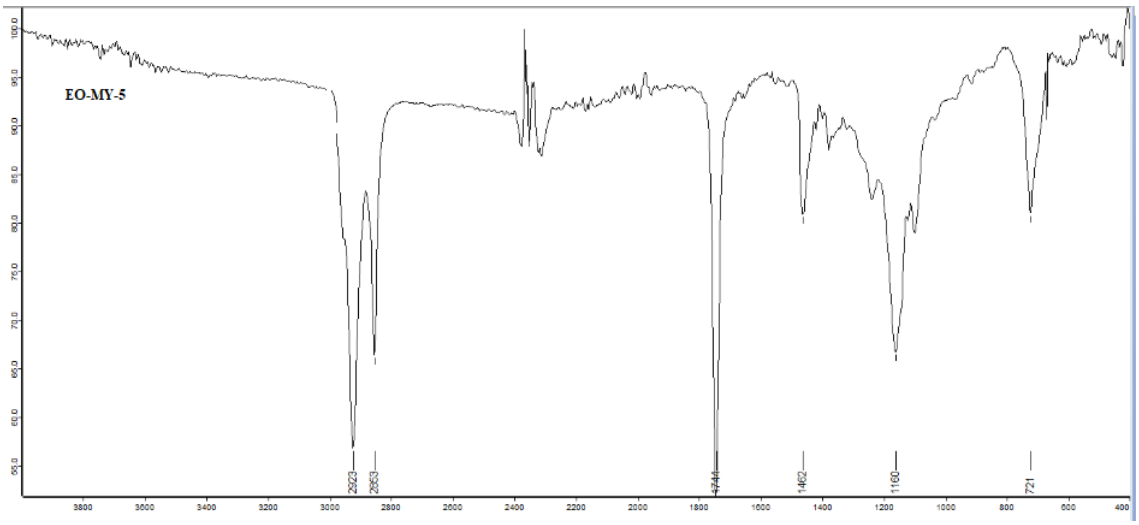
Şekil 2 Zeolit Y varlığında Mısır yağı epoksidasyonu, 60^{o}C, 1000 rpm, peroksit/ÇB:1,5



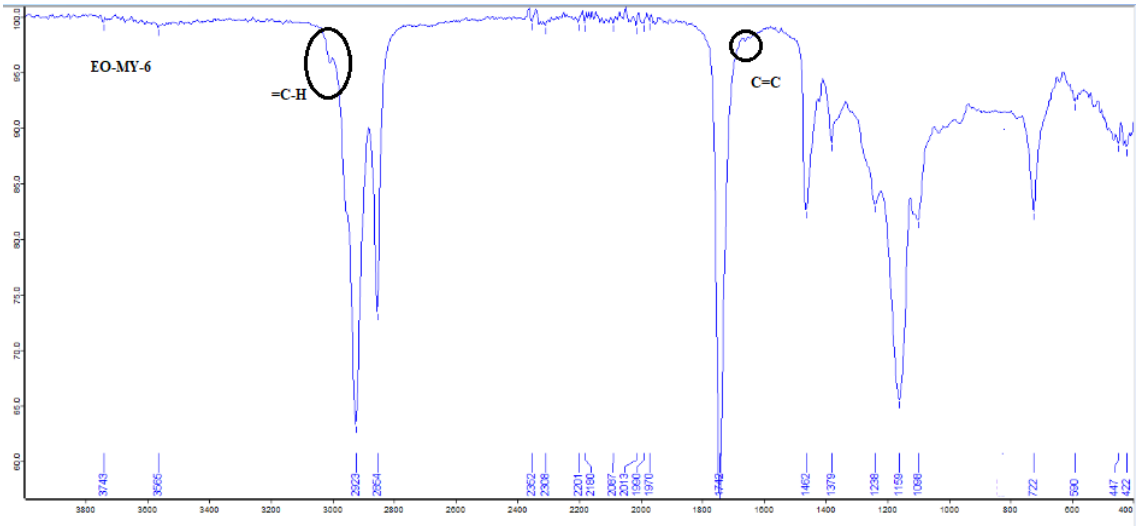
Şekil 3 Zeolit beta varlığında Mısır yağı epoksidasyonu, 60^{o}C, 500 rpm, peroksit/ÇB:1,5



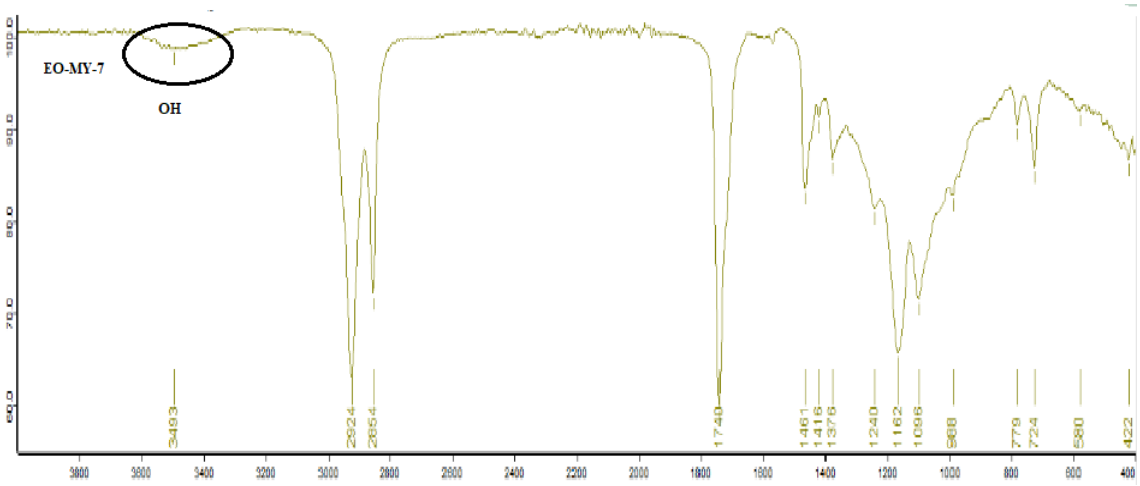
Şekil 4 Zeolit beta varlığında Mısır yağı epoksidasyonu, 60^{o}C, 1000 rpm, peroksit/ÇB:1,5



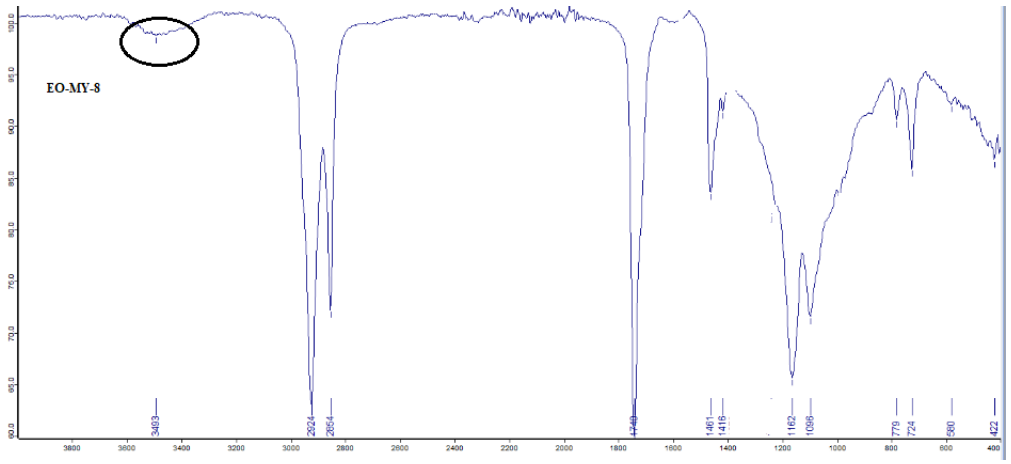
Şekil 5 Zeolit y varlığında Mısır yağı epoksidasyonu, 80^{o}C, 500 rpm, peroksit/ÇB:2



Şekil 6 Zeolit beta varlığında Mısır yağı epoksidasyonu, 80^{o}C, 500 rpm, peroksit/ÇB:2



Şekil 7 Zeolit y varlığında Mısır yağı epoksidasyonu, 80^{o}C, 1000 rpm, peroksit/ÇB:2



Şekil 8 Zeolit beta varlığında Mısır yağı epoksidasyonu, 80^{o}C, 1000 rpm, peroksit/ÇB:2

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe Yeşim ERENSAYIN

Doğum Yeri : Kars

Doğum Tarihi : 27.04.1988

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Sincan Lisesi (2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2012)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2015 – Haziran 2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

SAFAŞ Saf Plastik A.Ş (2013-Halen)

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

Erensayin A. Y., Karaduman A., The effect of zeolit catalysts on production epoxide natural oil from waste oil and vegetable oil, 1st International Balkan Chemistry Congress (IBCC 2018), September 17-20 2018, Edirne (Poster)