KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HETEROJEN KATALİZÖR İLE GLİSERİN VE ASETON KULLANILARAK SOLKETAL ÜRETİMİ VE YAKIT KATKISI OLARAK KULLANIMI

ŞENOL YERLİKAYA

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HETEROJEN KATALİZÖR İLE GLİSERİN VE ASETON KULLANILARAK SOLKETAL ÜRETİMİ VE YAKIT KATKISI OLARAK KULLANIMI

ŞENOL YERLİKAYA

Doç.Dr.Oğuzhan İLGEN Danışman,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Prof.Dr.Nilüfer HİLMİOĞLU Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Prof.Dr.Mehmet Ferdi Fellah Jüri Üyesi,	Bursa Teknik Üniversitesi	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 03.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yenilenebilir enerji kaynaklarına artan ilginin sonucunda ortaya çıkan biyoyakıtların en önemlilerinden bir tanesi olan biyodizel ülkemizde ve dünyada popülaritesini korumaya devam etmektedir. Hem biyodizelin hem de yan ürünlerinin etkin bir şekilde değerlendirmeye ihtiyacı vardır.

Bu çalışmanın başlangıcından sonuna kadar her türlü desteği sağlayan, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli zamanını ayırıp sabırla faydalı olabilmek adına yardımlarını esirgemeyen, danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getirdiğinden emin olduğum değerli Hocam Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN'e teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmasında ümitlerimin bittiğinde anda tekrar beni cesaretlendiren Yalova Üniversitesi Araştırma Görevlisi Özlem Tuna'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın başından sonuna kadar yardımlarını esirgemeyen, çok değerli TÜBİTAK MAM 'Sıvı Yakıt Laboratuvarı' çalışanı arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu süreçte en çok desteğini, inancını, saygısını ve sevgisini her zaman yanımda hissettiğim çok değerli eşim Esra YERLİKAYA'ya ve canım kızlarım İrem ve Elif'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Temmuz -2019 Şenol YERLİKAYA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
TABLOLAR DİZİNİ iv
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR v
ÖZET vi
ABSTACT vii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 6
2.1. Biyodizel 7
2.1.1.Biyodizelin Özellikleri 7
2.1.2.Biyodizel Üretim Yöntemleri 9
2.2.Gliserol 11
2.3.Solketal 12
2.4.Literatür Özeti 13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 23
3.1. Solketal Sentezi 23
3.1.1. Kimyasallar 23
3.1.2.Yöntem 23
3.2. Solketalin Benzin ve Motorin ile Harmanlaması 28
3.2.1.Kimyasallar 28
3.2.2.Yöntem 28
4.BULGULAR VE TARTIŞMA 30
4.1. Solketal Sentezi 30
4.2. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği 33
4.3. Solketal Benzin Harmanlanması 34
4.4. Solketal Motorin Harmanlanması 37
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER 41
KAYNAKLAR 42
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 48
ÖZGEÇMİŞ 49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Geliştirilmiş biyodizel enerji döngüsü ..... …….5
Şekil 2. 1. Türkiye'nin ithal ettiği ham petrolün kaynaklara göre dağılımı [20]……..6
Şekil 2. 2. Transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretim reaksiyonu [33] 10
Şekil 2. 3. Gliserolün aldehit ve ketonlar ile kondenizasyonu [40] 13
Şekil 2. 4. Solketal sentezi için membran reaktör sistemi [46] 15
Şekil 2. 5. Solketal sentezi için sürekli mikrodalga reaktörü[55] 18
Şekil 2. 6. Solketal sentezi için sürekli akış reaktör sistemi [56] 19
Şekil 2. 7. Laboratuvar ölçekli gliserol ketalizasyonu için sürekli akış reaktörü [57] 20
Şekil 3. 1. Deney Düzeneği 27
Şekil 3. 2. Solketal Kalibrasyon Eğrisi 27
Şekil 3. 3. GC analizi sonucunda elde edilen örnek kromatogram 29
Şekil 4. 1. Reaksiyon zamanının solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: aseton/ gliserol mol oranı,6:1; katalizör miktarı, ağ\ağ %1; geri akış sıcaklığı.)……31
Şekil 4. 2. Reaksiyon miktarının solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: aseton/ gliserol mol oranı, 6:1; reaksiyon süresi 30 dakika; geri akış sıcaklığı.)..... 32
Şekil 4. 3. Reaksiyon sıcaklığın solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: aseton/ gliserol mol oranı, 6:1; reaksiyon süresi 30 dak; katalizör miktarı, ağ/ağ %1.) ... 32
Şekil 4. 4. Acetone/Gliserol mol oranının solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: Geri akış sıcaklığı, reaksiyon süresi 30 dak; katalizör miktarı, ağ/ağ %1.)..... 33
Şekil 4. 5. Amberlyst-46 katalizörünün tekrar kulanılabilirliğinin solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi 30 dakika; aseton\gliserol mol oranı, 6:1; katalizör miktarı, ağ/ağ %1; geri akış sıcaklığı.) 34
Şekil 4.6. Solketal Miktarının MON Sayısına etkisi 35
Şekil 4.7. Solketal Miktarının RON Sayısına etkisi 36

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Biyoyakıt türleri [2] 2
Tablo 1.2. Biyodizel ve dizel yakıtın özelliklerinin karşılaştırılması [7] 3
Tablo 2.1. Katkısız biyodizel (B100) ve % 20 oranında (B20) biyodizel kullanılması sonucunda ortaya çıkan emisyon değerlerinin dizel yakıt ile karşılaştırması [27].. 8
Tablo 2.2. Gliserolün kimyasal ve fiziksel özellikleri [38] 11
Tablo 2.3. Literatürde, solketal sentezi için kullanılan katalizörler ve verimleri 22
Tablo 3.1. Amberlyst-46 katalizörünün özellikleri 23
Tablo 3.2. Reaksiyon Optimizasyon Çalışmaları 25
Tablo 3.3. Kalibrasyon Çözeltisi Hazırlama 26
Tablo 3.4. Kalibrasyon Değerleri 26
Tablo 3.5. Solketal Verim Hesabı 28
Tablo 4.1. Oksijenat içermeyen kurşunsuz benzinle %3 ve %5 oranında solketal ve benzin harmanlamalarının 'TS EN 228 Otomotiv Yakıtları-Kurşunsuz Benzin Özellikleri ve deney yöntemleri' ne göre ölçüm değerleri…….…58
Tablo 4.1. Devamı-Oksijenat içermeyen kurşunsuz benzinle %3 ve %5 oranında solketal ve benzin harmanlamalarının 'TS EN 228 Otomotiv Yakıtları-Kurşunsuz Benzin Özellikleri ve deney yöntemleri' ne göre ölçüm değerleri…….59
Tablo 4.2. Motorinle %1 oranında solketal harmanlanarak. 'TS EN 590 Otomotiv Yakıtları-Dizel(motorin)- gerek ve deney yöntemleri' ne göre parametre değerleri……60

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

GC : Gaz Kromotografisi
GC/MS : Gaz Kromotografisi-Kütle Spektrometrisi
EN 228 : Europen Standart 228
EN 590 : Europen Standart 590
EPDK : Enerji Piyasası Denetleme Kurumu
Cx : Solketalın konsantrasyonu, (%m/m)
C_{is} : İnternal standardın konsantrasyonu, ((%m/m)
A_x : Solketalın kromotogram alanı (pA.s)
A_{is} : İnternal standardın kromotogram alanı (pA.s)
R^2 : Regrasyon sabiti
MON : Motor oktan sayısı
RON : Research oktan sayısı
SFTN : Soğuk filtre tıkanma noktası (CFPP) (^{0}C)
ISO 5163 : International Organization for Standardization 5163
ISO 5164 : International Organization for Standardization 5164
TSE EN 228 : Türk Standardı Otomobil Yakıtları Benzin Özellikleri
TSE EN 590 : Türk Standardı Otomobil Yakıtları Motorin Özellikleri

HETEROJEN KATALİZÖR İLE GLİSERİN VE ASETON KULLANILARAK SOLKETAL ÜRETİMİ VE YAKIT KATKISI OLARAK KULLANIMI

ÖZET

Yapılan çalışmada, heterojen katalizör, gliserin ve aseton kullanılarak solketal üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, katalizör miktarı ve gliserin/aseton mol oranları gibi deneysel parametrelerin solketal verimine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, gaz kromotografisi (GC; Agilent Technologies 6890N Network GC System, FID dedektör ve ZB-WAX kapiler kolon) ve gaz kromotografisi-kütle spektrometresi (GC/MS Agilent Technologies 5795C, DB-1HT kolon) kullanılarak analiz edilmiştir. %1 (m/m) Amberlyst-46 heterojen katalizör eşliğinde, 60°C sıcaklık, 30 dakika süre ve 1/6 gliserin/aseton mol oranlarını içeren ortam şartlarında en iyi verimler elde edilmiştir.

Solketalin benzin ile farklı oranlarda harmanlaması yapılarak sonuçları değerlendirilmiştir. Her oranda solketal ile benzinin homojen bir şekilde karıştığı ve özellikle oktan sayısını arttırdığı görülmüştür. Solketalin motorin ile harmanlanmasında da homojen karışım elde edilmiş olup en iyi karışma %1 v/v oran değerinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, motorinin soğuk akış özelliklerini geliştirdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Amberlyst-46, Aseton, Gliserin, Solketal.

SOLKETAL SYNTHESIS FROM GLYCERIN AND ACETONE OVER HETEROGENEOUS CATALYST AND ITS APPLICATION AS A FUEL ADDITIVES

ABSTACT

In this study, solketal synthesis was performed by using heterogeneous catalyst in case of the reaction between glycerin and acetone. The effect of experimental parameters such as reaction temperature, reaction time, catalyst amount and glycerin / acetone molar ratios were investigated. The results were analyzed using gas chromatography (GC; Agilent Technologies 6890N Network GC System, FID detector and ZB-WAX capillary column) and gas chromatography-mass spectrometry (GC / MS Agilent Technologies 5795C, DB-1HT column). The best yields were obtained under ambient conditions with a 1% (m / m) Amberlyst-46 heterogeneous catalyst, containing 60 °C temperature, 30 minutes duration and 1/6 glycerin / acetone molar ratios.

Solketal and gasoline were blended in different ratios and their results were evaluated based on the ability of mixing. It was possible that solketal and gasoline were mixed homogeneously, and it resulted in increased octane number. Moreover, the solketal was added into diesel fuel in an efficient way, especially when the ratio of solketal/diesel fuel was 1% v / v. It was also observed that the engine developed cold flow properties.

Key words: Amberlyst 46, Acetone, Glycerol, Solketal.

1. GİRİŞ

Çağımızda enerji ihtiyacı, endüstrileşme ve nüfus artışına paralel olarak hızla artmaktadır. Gelecek yıllarda ise bu artışın ivme kazanacağı öngörülmektedir. Geleneksel enerji kaynağı olan fosil yakıtların rezervlerinin tükenmesi ve bu yakıtların birincil enerji kaynağı olarak kullanımı ile ortaya çıkan çevresel sorunlar alternatif enerji kaynaklarını önemli hale getirmiştir. Uluslararası Enerji Ajansı'nın ''Yeni Politikalar'' başlıklı senaryosunda 2015 yılından 2035'e kadar olan dönemde; petrolde %13, kömürde %17, doğal gazda %48, nükleerde %66, yenilenebilir kaynaklarda ise %77 enerji talep artışı olacağı vurgulanmaktadır [1].

Temiz ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynağı olarak biyokütle ön plana çıkmaktadır. Atık biyokütle genellikle, odun, mısır artıkları, ağaçlar, otlar, enerji bitkileri, tarım ve orman atıkları içeren lignoselülozik biyokütlelerden oluşmaktadır. Atık biyokütle, sosyo-ekonomik açıdan değerlendirildiğinde çağın en etkin enerji kaynağıdır. Çünkü en ucuz hammadde olmakla beraber sürdürülebilir enerji üretim endüstrisi ile gıda endüstrisinin hammadde çatışmasını önler. Ayrıca, atık biyokütlenin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi bu biyokütlelerin bertaraf sorununu da ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca, nakliye maliyeti nedeniyle biyokütlenin yerinde değerlendirilmesi gerekliliği enerji endüstrisinin belirli alanda ikame etmek yerine geniş alanlara yayılmasına neden olmaktadır. Böylelikle, olası iş potansiyelinin bölgesel olarak artması beklenilmektedir.

Son zamanlarda, enerjide dışa bağımlı olan ülkemizde biyokütle atıklarının, termo-kimyasal veya biyokimyasal/biyolojik proseslerin kullanılmasıyla katı, gaz ve sıvı yakıtlara dönüştürülmesi gündemdedir. Biyokütle enerjisi sayesinde katı yakıt olarak peletler, sıvı yakıt olarak biyoetanol, biyodizel ve gaz yakıt olarak ise sentez gazı, biyohidrojen ve biyogaz üretilmektedir [2]. En yaygın olarak üretilen biyoyakıtlar Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Biyoyakıt türleri [2]

Katı Biyoyakıtlar	Gaz Biyoyakıtlar	Sıvı Biyoyakıtlar
Biyokömür	Biyogaz	Biyodizel
Biyopelet	Biyosentez gazı	Biyoetanol
Odun kömürü	Biyohidrojen	Biyometanol
Biyobriket		Biyoyağ

Son zamanlarda, çevre dostu nedeniyle dikkatleri üzerine toplayan biyodizelin hızla pilot ölçekli üretim tesis sayısının artmakta ve uygulama alanları çeşitlenmektedir [3]. Biyodizel, kanola, ayçiçeği, mısır, pamuk vb. gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen bitkisel yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol olan metanol ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan yağ asidi metil esterleridir [4]. Biyodizel, kimyasal yapısı dizele benzemese de, işlev ve fiziksel özellikleri bakımından dizel yakıt ile benzer özelliklere sahip bir yakıttır. Tablo 1.2' de biyodizel ve petrol esaslı dizelin özellikleri karşılaştırılmıştır. Biyodizel ısıl değeri motorinin ısıl değerine oldukça yakın değerde olup, biyodizelin setan sayısı dizelin setan sayısından daha yüksektir. Biyodizel kullanımı ile dizele yakın özgül yakıt tüketimi, güç ve moment değerleri elde edilirken, motor daha az vuruntulu çalışmaktadır. Biyodizel, motoru güç azaltıcı birikintilerden temizleme ve dizelden çok daha iyi yağlayıcılık özelliklerine sahiptir [5].

Biyodizel, saf olarak ya da dizel yakıt ile her oranda karıştırılarak kullanılabilir [2]. Petrol içermeyen çevre dostu bir yakıt olan biyodizelin dizel yakıta belirli oranlarda katılması ile yanmamış hidrokarbonlar, karbon monoksit, sülfatlar, hidrokarbonlar, nitrolanmış polisiklik hidrokarbonlar ve parçacık madde emisyonlarının da azalma görülür. Ayrıca, biyodizel, bitkilerinden elde edilmesi nedeniyle, fotosentez yolu ile CO_2'i dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığından, sera etkisine katkısı yoktur. Kullanımı sırasında atmosfere verilen CO_2, üretiminde kullanılan bitki tarafından tüketilir. Bu açıdan bakıldığında biyodizel kullanımı, fosil yakıtların kullanımı ile oluşan CO_2 emisyonlarının yol açtığı küresel ısınmanın azaltılması yönünde önemli katkı sağlar [6].

Tablo 1.2. Biyodizel ve dizel yakıtın özelliklerinin karşılaştırılması [7]

Özellikler	**Biyodizel**	**Dizel**
Setan Sayısı	51-62	44-49
Yağlayıcılık	Oldukça iyi	Çok düşük
Biyolojik ayrışabilirlik	Kolayca ayrışabilir	Zayıf
Toksik	Gerçekte toksik değil	Yüksek toksik
Oksijen	%11 den fazla oksijen	Çok düşük
Aromatikler	Aromatik içermez	%18-22
Kükürt	Yok	0,05%
Parlama noktası	300-400 F	125 F
Dökülme zararı	Yok	Yüksek
Malzeme uyuşabilirliği	Kauçuk hariç diğer malzemeler ile az uyuşabilir	Kauçuk hariç doğal malzemelerde etkili değildir
Taşınması	Zara vermeden ve patlamadan taşınabilir	Tehlikelidir
Isıl değeri	Dizel ’den %2-3 daha düşüktür	
Temin kaynağı	Yenilenebilir	Yenilenemez
Temini	Çok geniş	Sınırlı
Enerji teminatı	Ulusal ham materyal	Ulusal ve ithalat karışımı
Alternatif yakıt	Evet	Hayır
Üretim işlemleri	Kimyasal reaksiyonlar	Reaksiyon + parçalanma

Genel biyodizel üretim yöntemleri, kimyasal yöntemler olarak adlandırılmakta olup mikro emülsiyon oluşturma, inceltme, piroliz ve transesterifikasyon olmak üzere dört çeşittir [8]. Bu yöntemler karşılaştırıldığında transesterifikasyon (alkoliz) en kısa reaksiyon süresine ve yüksek verime sahip yöntemdir. Genel olarak, transesterifikasyon katalizör varlığında bitkisel ya da hayvansal yağların kısa zincirli bir alkol ile (etanol veya metanol) reaksiyona girerek gliserol ve yağ asidi alkil esteri oluşturmasıdır. Asit ve alkali katalizörler kullanılabilmekte olup asit katalizör kullanılması durumunda reaksiyon daha yavaş gerçekleşmekte ve genellikle serbest yağ asidi ve su içeriği yüksek olan yağlar için daha uygun olmaktadır. Alkali katalizörler ise, daha hızlı gerçekleşmekte olup susuz yağ ve alkol varlığında kullanılmaktadır.

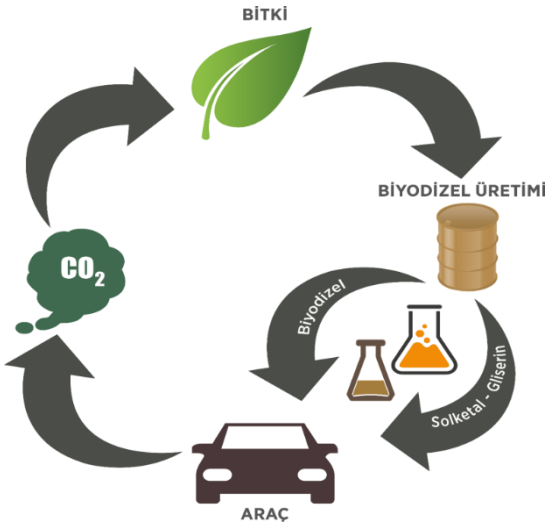
Su ve serbest yağ asitleri, katalizörün etkinliğinin azalmasına ve gliserolün zor ayrılmasına neden olan sabunlaşma reaksiyonuna neden olmaktadır [9].

Alkali katalizör ile biyodizel üretiminde elde edilen gliserol, alkali içerdiği için atık olarak işlem görmektedir ancak saflaştırılan gliserol birçok yerde kullanım alanı bulabilmektedir. Bahsi gecen transesterifikasyon sonucu toplam ürünün yaklaşık ağırlıkça % 10'una eşdeğer gliserol oluşmaktadır [10].

Biyodizel üretimindeki artışın devam etmesi ile birlikte aşırı miktarda gliserol oluşumu beklenmektedir. 2020 yılına kadar küresel gliserol üretiminin 41,9 milyar litre olacağı öngörülmektedir [11]. Bu nedenle, biyodizel endüstrisinin sürdürülebilirliğini arttırmak için ortaya çıkan ham gliserol ekonomik olarak değerlendirilmelidir.

Gliserol eczacılık, gıda, kozmetik ve polimer endüstrileri gibi farklı uygulama alanlarına sahiptir [12, 13]. Bu çok yönlülük, gliserolün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Üç hidroksil grubu (OH) içeren gliserol bir alkol olup temiz, renksiz, kokusuz ve viskozitesi yüksek bir sıvıdır. Hidrokarbonlar suda çözünmezken bu üç hidroksilin varlığı gliserolü suda ve alkollerde tamamen çözünür yapar. Ayrıca, moleküler içi ve moleküler arası hidrojen bağları nedeniyle hidroksil gruplarının varlığı, gliserolün ortam basıncında yüksek kaynama noktasına (290 °C) ve oda sıcaklığında yüksek viskoziteye (1.412 Pa.s) sahip olmasına yol açar [14]. Diğer yandan gliserolün katalitik ve biyolojik dönüşebilme özelliği, propilen glikol, akrolein, dihidroksiaseton, gliserik asit, tartonik asit, epiklorohidrin, hidrojen, sentez gazı, eterler, esterler gibi katma değeri yüksek kimyasalların üretilebilmesine olanak sağlar [15, 16]. Gliserolün değerlendirilmesi açısından, halkalı asetal ve ketal üretimi en umut verici gliserol uygulaması olarak değerlendirilmeye başlanmıştır. Bir asit katalizör varlığında gliserol ve asetonun ketalizasyon reaksiyonu sonucunda yoğunlaşma ürünü olarak elde edilen solketal (2,2-dimetil-l, 3-dioksolan-4-metanol veya 1,2-izopropilidenegliserol) partikül emisyonunu azaltmak ve soğuk akış özelliklerini iyileştirmek için sıvı yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilmektedir [17].

Benzine eklendiğinde ise gum (sakız) oluşumunu azaltmaya yardımcı olur ve oksidasyon kararlılığını iyileştirir [18]. Ayrıca, solketal polimer endüstrisinde çok yönlü bir çözücü ve bir plastikleştirici olarak kullanılabildiği gibi süspanse edici madde olarak farmasötik preparatlarda da uygulama alanı bulmaktadır [19].

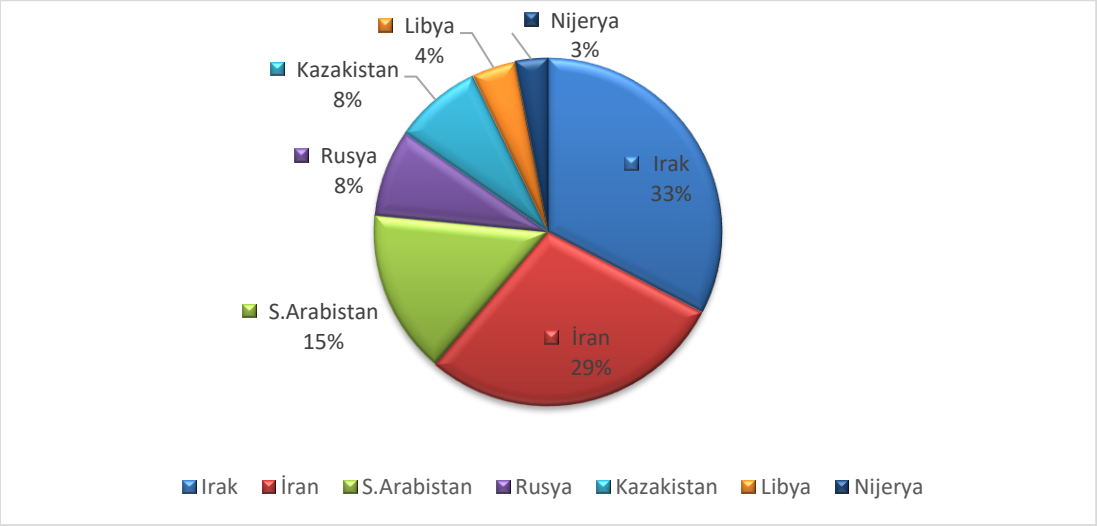


Şekil 1.1. Geliştirilmiş biyodizel enerji döngüsü

Yenilebilir enerji ihtiyacına karşın ülkemizde ve dünyada biyodizel ile ilgili hem ticari hem de akademik çalışmalar artmaktadır. Şekil 1.1' de görülen biyodizelin enerji döngüsünde yüzde yüz dönüşüm sağlanması amacıyla yan ürün olarak ortaya çıkan gliserinin asetonla reaksiyonundan solketal elde etmek ve bu solketalin yakıt türevleriyle harmanlanması ve katkı olarak kullanılmasının araştırılması bu çalışmanın amacıdır. Bu çalışmada, Amberlyst-46 varlığında gliserolün ketalizasyonu ile yüksek verimli solketal üretimi için reaksiyon zamanı, katalizör miktarı, sıcaklık ve aseton/gliserol mol oranı gibi reaksiyon parametreleri incelenmiştir. Ayrıca, katalizörün tekrar kullanılabilirliği çalışılmıştır. Solketal farklı oranlarda benzinle harmanlanarak TS EN 228 Standardı ile karşılaştırılmış ve etkileri değerlendirilmiştir. Motorin içine katkı olarak solketal eklenmiş ve TS EN 590 Standardı'na göre parametreleri değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Petrol ve petrol ürünlerinin önümüzdeki yüzyıllarda da özellikle ulaşım başta olmak üzere birincil enerji kaynağı olarak kullanımı devam edecektir. Ne yazık ki ülkemiz enerji ihtiyacımızın en önemlisi olan petrolü ithal eden bir ülkedir. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumunun (EPDK) "2018 Mayıs Ayı Petrol Piyasası Sektör Raporu" na göre, Türkiye'nin toplam petrol ithalatı içinde en büyük kalemi oluşturan ham petrol alımı 1milyon 802 bin ton olarak gerçekleşmiştir. Söz konusu dönemde en fazla ham petrol ithalatı 930 bin tonla İran'dan yapılırken, bu ülkeyi 352 bin tonla Irak, 210 bin tonla Suudi Arabistan izlemiştir [20]. Bu sonuçlar, Şekil 2.1' de özetlenmektedir.



Şekil 2. 1. Türkiye'nin ithal ettiği ham petrolün kaynaklara göre dağılımı [20]

Biyodizel (dizel araçlar için) ve biyoetanol (benzinli araçlar için) çalışmaları hem akademik hem de ticari olarak yaygınlaşmaktadır. Biyodizelin yan ürünü olarak ortaya çıkan gliserinin asetonla reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan solketalin benzinle harmanlanması ve katkı olarak önemli avantajlar sunması bu alandaki çalışmaların önemini ortaya koymaktadır. Benzinde oktan artırıcı olarak geçmişte kullanılmış olan Kurşun Tetra Etil (TEL) yasaklanmıştır [21].

Hale hazırda kullanılan Metil Tersiyer Bütil Eter (MTBE)'in çevresel kaygıları da ortaya çıkmaktadır [22]. Bir diğeri ve daha yeni olanı etanol oksejinat ve oktan artırıcı olarak kullanımı yeni bir teknoloji ve sürdürülebilirliği açısından tartışılmaktadır [23]. Solketal bütün bunlara alternatif bir oksejinat ve oktan artırıcı olarak varlığını ortaya koymuştur [18]. Ayrıca solketalin motorin ve benzin katkı maddesi olarak kullanma potansiyeli de vardır. Diğer bir deyişle, solketalin üretimi ve yakıt katkısı olarak kullanımı büyük önem arz etmektedir. Sonuç olarak solketal sentez reaksiyonunun optimize edilmesi bundan sonraki çalışmalara önemli ışık tutacaktır.

2.1. Biyodizel

Biyodizel, bitkisel yağlı tohum bitkisinden elde edilen yağlar ile atık kızartma yağların veya hayvansal yağların bir katalizör varlığında kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda üretilen TS EN 14213 ve/veya TS EN 14214 standartlarına uygun yağ asidi metil ester karışımıdır [24, 25].

Petrol esaslı dizele alternatif bir yakıt olan biyodizel, fiziksel ve kimyasal özellikleri yönünden petrol kökenli dizel yakıtına benzemektedir. Biyodizel saf olarak doğrudan dizel motorlarında kullanılabildiği gibi petrol kökenli dizel yakıtlarıyla karıştırılarak da kullanılabilir. Biyodizel kullanımı motor üzerinde herhangi bir modifikasyon gerektirmez [26].

2.1.1. Biyodizelin Özellikleri

Biyodizelin en önemli özelliklerinden birisi çevreye karşı duyarlı olmasıdır. CO, SO_X emisyonlarının ve yanmamış hidrokarbon (HC) emisyonlarının azaldığı görülmüştür. [26, 27]. Tablo 2.1'de ise katkısız biyodizel (B100) ve %20 oranında (B20) biyodizel kullanılması sonucunda ortaya çıkan emisyon değerleri dizel yakıt ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 2.1. Katkısız biyodizel (B100) ve % 20 oranında (B20) biyodizel kullanılması sonucunda ortaya çıkan emisyon değerlerinin dizel yakıt ile karşılaştırması [27]

	B100	B20
Yanmamış Hidrokarbonlar	-93%	-30%
Karbon Monoksit	-50%	-20%
nPAH (Nitratlı Maddeler)	-90%	-50%
Hidrokarbonların Ozon Tabakasına Etkisi	-50%	-10%
Sülfatlar	-100%	-20%
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar-PAH (Kanserojen Maddeler)	-80%	-13%
NOx(Azot Oksitler)	-13%	2%
Partükül madde	0%	-22%

Setan sayısı, dizel yakıtın tutuşma kabiliyetini gösteren bir parametredir ve yakıt kolay tutuşuyor ise setan sayısı yüksektir. Dizele göre daha yüksek setan sayısına sahip biyodizelin özgül yakıt tüketimi dizelininkine oldukça yakındır ve biyodizel kullanımı sırasında motor daha az vuruntulu çalışmaktadır. Biyodizel, motoru güç azaltıcı birikintilerden temizleme ve dizelden çok iyi yağlayıcılık özelliklerine sahiptir [5]. Biyodizelin karakteristik özelliğini belirleyen parametrelerden birisi de viskozitedir. Yüksek viskozite, püskürtme işlemini olumsuz etkilediğinden yakıtın atomizasyonu yeterli değildir, kötü yanmaya, enjektörlerin memelerinin tıkanmasına, segmanlarda karbon birikmesine ve yağlama yağının bozulmasına sebep olduğu için dizel motorlarda istenen bir özellik değildir. Özellikle transesterifikasyon ile elde edilen biyodizelin yoğunluk ve viskozite gibi özellikleri dizel yakıtı değerlerine oldukça yakındır [28, 29].

Biyodizel petrol esaslı dizele göre %5-%8 arasında değişen oranda daha düşük enerjiye sahip olmasına rağmen biyodizelin içerdiği oksijen miktarı ile yanma kalitesinin artması nedeniyle petrol türevi dizele yakın özgül yakıt tüketimi değerlerine sahiptir [30]. Özgül ağırlık yakıt sarfiyatına ve yanma ısısı üzerine etki eder. Biyodizel (860–900 kg/m^3, 15°C, EN 14214), olan petrol esaslı dizele (820–845 kg/m^3) göre daha yüksek yoğunluk değerine sahiptir [31].

Yakıtın depolanması ve güvenliği ile ilgili bir parametre olan parlama noktası, yakıt ısıtıldığında, yakıt üzerinde oluşan yakıt buharı ile hava karışımının tutuşabildiği en düşük sıcaklıktır.

Dizel yakıtının alevlenme noktası ~55ºC iken biyodizellerin alevlenme noktası 160-250°C arasındadır. Dolayısıyla, biyodizelin güvenilir bir yakıt olduğu söylenebilmektedir [27, 32].

Biyodizel biyolojik olarak ayrışabilir ve zehirli değildir. Yapılan çalışmalara göre, su içerisinde motorinin %40'ı bozunabilirken biyodizelin ise %95'i bozunabilmektedir. Diğer yandan, biyodizelin deri etkisi üzerindeki etkisi ancak %4'lük sabun çözeltisinin etkisine eş değerdir [27].

2.1.2. Biyodizel üretim yöntemleri

Yağların direk yakıt olarak kullanılabilmesi için viskozite değerleri kimyasal veya ısıl yöntemler uygulanarak düşürülmelidir. Hareketli bir araç motorunda, kimyasal yöntem daha çok tercih edilmektedir çünkü ısıl yöntem motor üzerinde sıkıntılara sebep vermektedir. Kimyasal yöntem, seyreltme (inceltme), mikro-emülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon olmak üzere 4 ayrı alt gruba ayrılır [33].

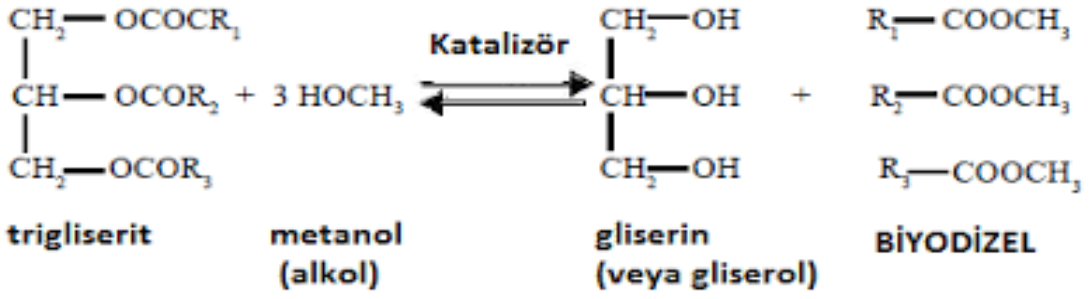
Seyreltme metodu, bitkisel ve atık yağların belirli oranlarda dizel yakıt ile viskozitesinin azaltılmasıdır. Bu yöntem ile elde edilen harmanlama yakıtların hem maliyeti dizel yakıtlara göre daha düşüktür hem de özellikleri dizelin özelliklerine yakındır. Ancak harmanlama uzun kullanım dönemlerinde direkt enjeksiyonlu dizel motorlarda enjektör ağız koklaşmasına ve yapışkanlığa yol açtığından ve ayrıca motor yağı birikmesine neden olduğu için uygulanması önerilmemektedir [34].

Mikro-emülsiyon metodu, metanol, etanol gibi kısa zincirli alkoller ve bitkisel yağ kullanılarak kolloidal yapıda alternatif dizel yakıtlar meydana getirilmesidir [35]

.Bu metodun dezavantajlarından biri, düşük sıcaklıklarda yakıt karışımının ayrışma eğilimi göstermesi ve alkollerin setan sayılarının düşük olması nedeniyle emülsiyonunda setan sayısının düşük olmasıdır [36]. Bir diğeri ise, alkol içermeleri sebebiyle harmanlama yakıtların ısıl değerlerinin dizel yakıtına oranla daha düşük olmasıdır [37].

Piroliz metodu, bitkisel yağların yüksek sıcaklıkta yakıt değeri olan daha düşük moleküllü bileşiklere dönüşmesidir. Bitkisel yağların pirolizi iki şekilde meydana gelmektedir. Birinci yöntemde, bitkisel yağlar kapalı bir kapta ısının etkisiyle parçalanırken, ikinci yöntemde standart maddeler kullanılarak damıtma yöntemiyle ısıl olarak parçalanırlar. Damıtma yöntemi ile elde edilen yakıtın özellikleri dizel ile daha benzerdir [34]. Ancak, piroliz sırasında aynı anda birçok reaksiyon oluşması nedeniyle ürün elde etmek zorlu bir süreç olup maliyeti oldukça yüksektir [35].

En çok tercih edilen kimyasal yöntem olan transesterifikasyon, bir trigliserit molekülünün bir kısa zincirli (metanol, etanol gibi) alkol ile katalizör varlığında reaksiyona girerek gliserol ve yağ asidi alkil esterlerinin oluşmasıdır. Transesterifikasyon reaksiyonunda alkol ve yağın stokiyometrik olarak mol oranı (alkol/yağ) 3/1 olup reaksiyon sonucunda 3 mol yağ asidi alkil esterleri (biyodizel) ve 1 mol gliserol üretilmektedir. Reaksiyon 3 basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta di-gliserit diğerlerinde ise sırası ile mono-gliserit ve gliserol oluşmaktadır. Her basamakta ayrıca 1 mol biyodizel oluşmakta olup reaksiyon Şekil 2.2'de görülmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda, bitkisel yağların viskozite 10 kat azaltılabilmekte ve uçuculuk bir miktar iyileştirilebilmektedir. Bu yüzden, transesterifikasyon sonucu üretilen biyodizelin yakıt özelliği, diğer yöntemler kullanılarak elde edilen yakıtlara göre dizel yakıtına daha yakındır [33].



Şekil 2. 2. Transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretim reaksiyonu [33]

Reaksiyon işlemi gerçekleştikten sonra biyodizel ve gliserolden oluşan reaksiyon karışımı yoğunluk farkı bulunan bu ürünlerin ayrışması için yoğunluğu fazla olan gliserolün çökmesi sağlanır.Gliserol ve biyodizel fazları ayrıldıktan sonra her iki faz içerisinde bulunan alkol fazlası distilasyon ile geri kazanılır.

Gliserol fazı, kullanılmamış katalizör ve kullanılan katalizöre bağlı olarak oluşan tuz, nötralize edilmiş sabunlar ve ham gliserolden oluşmaktadır. Distilasyon ile su ve alkol uzaklaştırılınca ham gliserol %80-88 saflıkta elde edilebilirken, daha kapsamlı ayırma metotları ile %99 veya daha yüksek saflığa kadar saflaştırılabilir. Biyodizel gliserolden ayrıldıktan sonra katalizör kalıntısı ve sabunları uzaklaştırmak amacıyla ılık su ile yıkanır ve daha sonra yıkama suyu biyodizelin içerisinden 110 ^{0}C ye kadar ısıtma uygulanarak uzaklaştırılır. Biyodizel üretiminde, atık yağların hammadde olarak kullanılabilmesi ve üretimde oluşan yan ürün gliserolün değerlendirilmesi bu prosesi ekonomik anlamda daha uygulanabilir kılmaktadır. Yan ürün olarak edilen gliserol fazının saflaştırma işlemi çok maliyetli olduğundan dolayı son yıllarda çalışmalar bu ham gliserolün yakıt/yakıt katkı maddesine dönüştürülmesine odaklanmaktadır.

2.2. Gliserol

IUPAC'a göre adlandırılması 1,2,3-propantriol, propan-1,2,3-triol olan gliserol, ticari olarak gliserin, 1,2,3-propantriol, 1,2,3-trihidroksi propan, gliseritol ya da gliseril alkol olarak adlandırılmaktadır.

Gliserol, renksiz, kokusuz, viskoz ve toksik olmayan trihidrik bir poli -alkoldür. Yapısında bulunan 3 tane hidroksil grubu sayesinde su ve alkolde çözünürken yağda, eter, kloroform ve benzolde çözünmez. Köken bakımından biyokimyasal bir bileşiktir. Çünkü bitkisel ve hayvansal yağların bileşiminde bulunur. Gliserolün kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Gliserolün kimyasal ve fiziksel özellikleri [38]

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

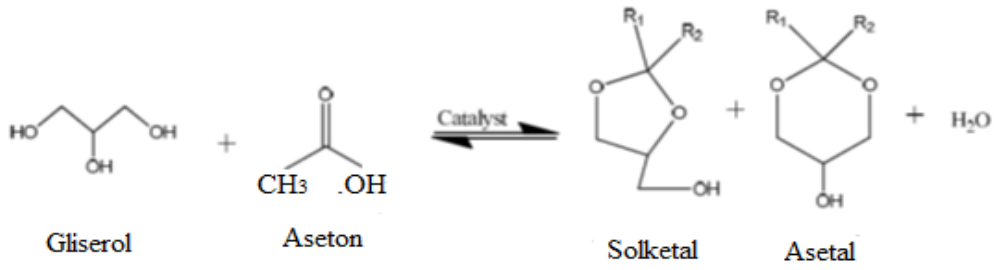
Günümüzde gliserolün kozmetikten patlayıcıya kadar çok geniş kullanım alanları vardır: Gıda ve içecek sektöründe, kozmetikte, ilaç sanayide ve birçok kimyasalın hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak biyolojik metot ve kimyasal reaksiyonlarla gliserol, daha değerli ürünlere dönüştürülür. Bu kimyasal reaksiyonlar; seçici oksidasyon, hidrogenoliz, dehidrasyon, asetillenme, karboksilasyon, ayrışma, dehidroksilasyon, seçici oligomerizasyon, sentez gazın reformu, esterleşme ve eterleşmedir.

Gliserolün yakıt katkı maddesine dönüştürülmesi motor performansını iyileştirir ve çevresel açıdan da zararlı emisyonları azaltır. Gliserolden elde edilen katkı maddeleri yüksek oktan ve setan sayısına sahiptir. Yakıtın tam yanmasını sağlayarak CO oluşumunu azaltır [38]. Gliserol, yakıt katkı maddesine asetillenme, eterleşme ve esterleşme metotlarıyla dönüştürülür. Gliserolün yakıt katkı maddesine asetillenme yöntemi ile dönüştürülmesi çalışmaları günümüzde, biyodizel prosesinin yan ürün olan gliserolün değerlendirilmesi açısından ilgi çeken bir konudur.

Asetillenme, gliserolün aldehit veya ketonlar ile kondensazyonu sonucunda asetal veya ketallerin elde edilmesidir. Elde edilebilen ketaller arasında solketal, metal içeren yakıt katkıları ile karşılaştırıldığında yenilebilir ve kül içermemesi sebebiyle oldukça gündemdedir [39].

2.3. Solketal

Homojen ve/veya heterojen katalizörler varlığında, gliserolün aldehit ve ketonlar ile kondenizasyonu sonucu gliserol formal olarak adlandırılan asetal-ketal karışımı oluşmaktadır [40]. Bu reaksiyonun şematik gösterimi Şekil 2.3 ‘de verilmiştir. Oluşan ürün içerisinde solketal ve/veya asetal verimliliği kullanılan katalizöre bağlıdır.



Şekil 2. 3. Gliserolün aldehit ve ketonlar ile kondenizasyonu [40]

Suda tamamen çözünen, renksiz ve kokusuz beş üyeli halkalı bir bileşik olan solketal, ilk defa hidrojen klorür varlığında aseton ve gliserolun reaksiyonu sonucunda Fischer tarafından hazırlanmıştır [17, 41]. 25 yıl sonra Fischer ve Pfahler tarafindan, hidrojen klorür ve susuz sodyum sülfatı bir arada kullanarak gliserolun ketalizasyonunu gerçekleştirilmiştir [39]. Daha sonra, 1948'de Renoll ve Newmann orta ve p-tolüensülfonik asit (pTSA) monohidrati katalizör olarak kullanılarak yüksek verimli solketal sentezi konusunda çalışmışlardır [42]. Solketal sentezi üzerinde yapılan çalışmalar 20. yüzyılın sonlarında, solketalin yakıt katkı maddesi olarak avantajlı olduğu ispatlandıktan sonra tekrar gündeme gelmiştir.

Bu bağlamda çalışmalar, solketalin etkin bir şekilde üretimi için katalizör geliştirmeye odaklanmışlardır. Bu yüzden, literatür özeti kısmında, solketal sentezi için katalizör geliştirmeye yönelik çalışmalar detaylandırılmıştır. Ayrıca, solketalin yakıt katkı maddesi olarak kullanılmasının incelendiği çalışmalarda verilmiştir.

2.4. Literatür Özeti

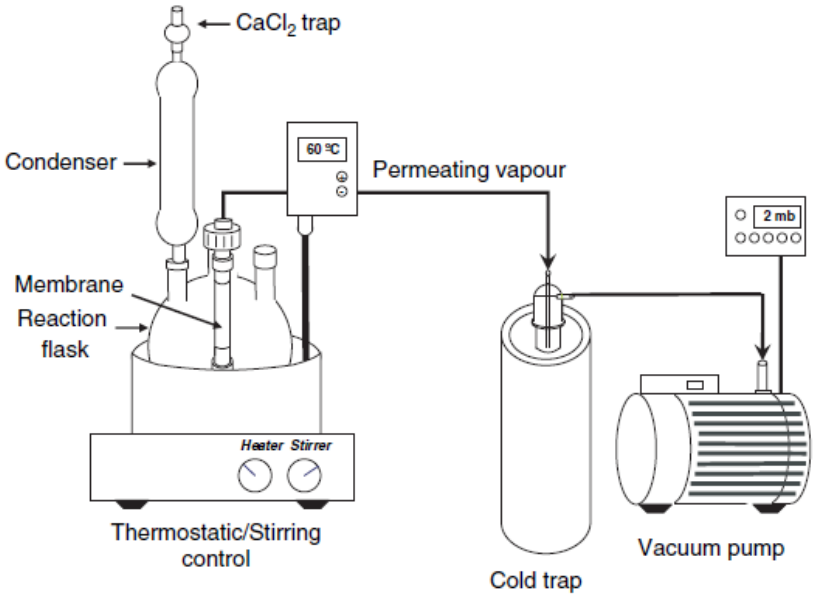
Literatürde solketal sentezi, solketalin karakterizasyonu ve yakıt türevlerinde solketalin kullanımı çalışmaları incelenmiş ve aşağıda özeti çıkarılmıştır.Solketal, gliserinin aseton ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Reaksiyon asidik katalizör varlığında gerçekleşir. Tablo 2.3 ‘de literatürde, solketal sentezi için kullanılan katalizörler ile bu katalizörler sonucunda elde edilen dönüşüm, verim ve seçicilik değerleri verilmiştir.

Mushrush ve arkadaşları da yaptıkları ketalizasyon reaksiyonunda pTSA (p-Toluen Sülfonik Asit) kullanmışlar ve ayrıca reaksiyon ortamına çözücü olarak toluen ilave etmişlerdir. Kullandıkları iki boyunlu, mekanik karıştırıcılı, geri soğutuculu 2 litrelik reaktörlerine reaksiyon ortamında oluşan suyu tutmak için katalizör miktarının yaklaşık 100 katı kadar 5Å moleküler elek koymuşlardır. 33 saatlik reaksiyon sonunda asitik ortamı nötralize etmek için sodyum asetat kullanmışlar ve solketal verimini %88 bulmuşlardır [43].

Garcia ve arkadaşlarıda, çalışmaların da katalizör olarak pTSA kullanmışlardır. 16 saatlik geri akışdan sonra solketal verimini yaklaşık %90 bulmuşlardır [44].

Deutsch ve arkadaşları, solketal eldesi için kesikli reaktörde Amberlyst-36 katalizör varlığında ilaveten organik çözücü (diklorometan) kullanarak yaptıkları çalışmada solketal verimini %88 olarak elde etmişlerdir. 0,1 mol gliserol, 0,15 mol aseton, 17,5 mol diklorometan, 0,5 gr Amberlyst-36 katalizör miktarı, oda sıcaklığında reaksiyon ve 8 saat reaksiyon süresi olarak reaksiyon koşullarını bulmuşlardır [45].

Roldan ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada çift yönlü olan ketalizasyon reaksiyonunu ürünler tarafına çevirmek için, reaksiyon ortamından suyu uzaklaştırmak amacıyla üç boyunlu kesikli reaktörü modifiye ederek Şekil 2.4' deki membranlı kesikli reaktörü yapmışlardır. Reaktörün merkez çıkışına yerleştirilen zeolit membran, vakum pompası ile reaksiyon ortamında oluşan su buharının geçişine izin verip diğer buharların geçişine izin vermemektedir. K-10 Montmorillonit heterojen katalizör ile 2 saatlik reaksiyon süresinin sonunda %82 lik solketal verimi elde etmişlerdir [46].



Şekil 2. 4. Solketal sentezi için membran reaktör sistemi [46]

Ferreira ve arkadaşları çalışmalarında, bir dizi silika ile indüklenmiş heteropoliasit katalizör, yani tungsto-fosforik asit (PW), tungsto-silisik asit (SiW), molibdo-fosforik asit (PMo) ve molibdo-silisilik asit (SiMo) hazırlamışlardır. Asitlik artıkça katalitik faaliyetler, sırasıyla: SiMo <PMo <SiWS <PWS arttığı görülmüştür. Gliserol dönüşümü %97-98 ve solketal seçicilik %99'dan daha fazla bulunmuştur. Reaksiyon koşulları: 70 ° C sıcaklık, aseton-gliserol molar oranı 12: 1, katalizör yükleme miktar %2 ve reaksiyon süresi 2-3 saat olarak seçilmiştir.

Yapılan bu çalışmada yüksek miktarda solketal verimliliği, yüksek aseton-gliserol molar oranını (12: 1) ve katalizörün güçlü asiditesine bağlanmıştır. Aynı katalizör kullanılarak arka arkaya dört kez kullanımdan sonra katalizörün ~% 15 oranında aktivitesini kaybettiği için iyi katalitik kararlılık gösterdiği bulunmuştur [47].

Royon ve arkadaşları gliserolün aseton içersinde normal şartlarda (25 ºC ve 1 atm) çözünürlülüğün az olması (gliserolün sadece %5'i asetonda çözünür) nedeniyle süper kritik durumda asetonda gliserolün daha iyi çözünebileceği ve katalizör kullanmadan solketal sentezinin gerçekleşebileceği kesikli bir reaktörde çalışmalarını yapmışlardır. 508 K ve 48 bar'da yapılan çalışmalarda en fazla %28 gliserol dönüşümü ve %80 solketal seçiciliği bulmuşlardır. Düşük gliserol dönüşümü ve düşük solketal

seçiciliğini, süperkritik koşulda asetonda aktif asit bölgelerinin bulunmamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [48].

Menezes ve arkadaşları solketal eldesi için kesikli reaktörde $SnCl_2$ (kalay klorür) katalizör varlığında ilaveten organik çözücü CH_3CN (metil siyanid) kullanarak yaptıkları çalışmada solketal verimini %95 olarak elde etmişlerdir. Gliserol:aseton mol oranı 1:6, oda sıcaklığında reaksiyon ve 0,5-2 saat reaksiyon süresi olarak reaksiyon koşullarını bulmuşlardır [49].

Khayoon ve arkadaşları solketal sentezi için aktif karbon üzerine, Nikel (II) nitrat hekzahidrat, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ ve Zirkonyum (III) klorid $ZrCl_3$ tuzlarını asidik ortamda ıslak emdirme yöntemi kullanarak Ni-Zr/AC katalizörlerini hazırlamışlar. Reaksiyon koşulları için parametrik testleri uygulamışlar. En iyi reaksiyon koşullarında (gliserin/aseton molar oranı1:8, 45 ºC reaksiyon sıcaklığı ve 3 saat reaksiyon süresi) %5 Ni-%1Zr/AC katalizörle %100 gliserin dönüşümü ve %76 solketal seçiciliği elde etmişlerdir [50].

Nandan ve arkadaşları solketal sentezi için karbon-silika kompozitlerini kullanmışlar. Hazırladıkları SCS (Sülfatlanmış Karbon Silika) ve HSCS (Hidrotermal olarak Sülfatlanmış Karbon Silika) kompozitlerini gliserin/aseton molar oranı1:6, 70 ºC reaksiyon sıcaklığında denemiş ve HCSC ile % 82 dönüşüm ve %99 solketal seçiciliği elde etmişlerdir [51].

Vicente ve arkadaşları ketalizasyon reaksiyon ortamında oluşan suyu uzaklaştırmak için iki basamaklı olarak kesikli reaktörü denemişlerdir. İlk aşamada, 70 ^{0}C' de geri dönüşüm altında gliserol ve aseton karıştırılır. Daha sonra su ve fazla aseton vakum altında buharlaştırılır ve yeni sentezi başlatmak için taze aseton eklenmiştir. Bu prosesin 3 kere gerçekleştirilmesinden sonra %90 gliserin dönüşümü elde edilmiştir. Yapılan çalışmada Pr-SBA-15 (propilsülfonik asit fonksiyonlu mezoyapılı silika), Ar-SBA-15 (arensülfonik asit fonksiyonlu mezoyapılı silika) ve Amberlyst-15 katalizörlerini solketal sentezi için denemişlerdir. Reaksiyon koşullarını, gliserin/aseton molar oranı1:6, geri dönüşüm sıcaklığı 70 ºC banyo sıcaklığı ve gliserin miktarının ağırlıkça %5 kadar katalizör miktarı olarak kullanmışlardır. Gliserin dönüşümünü Pr-SBA-15 ve Ar-SBA-15 de %80 bulmuşlardır. Amberlyst-15 için ise gliserin dönüşümünü %85 olarak tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmada ayrıca reaktant

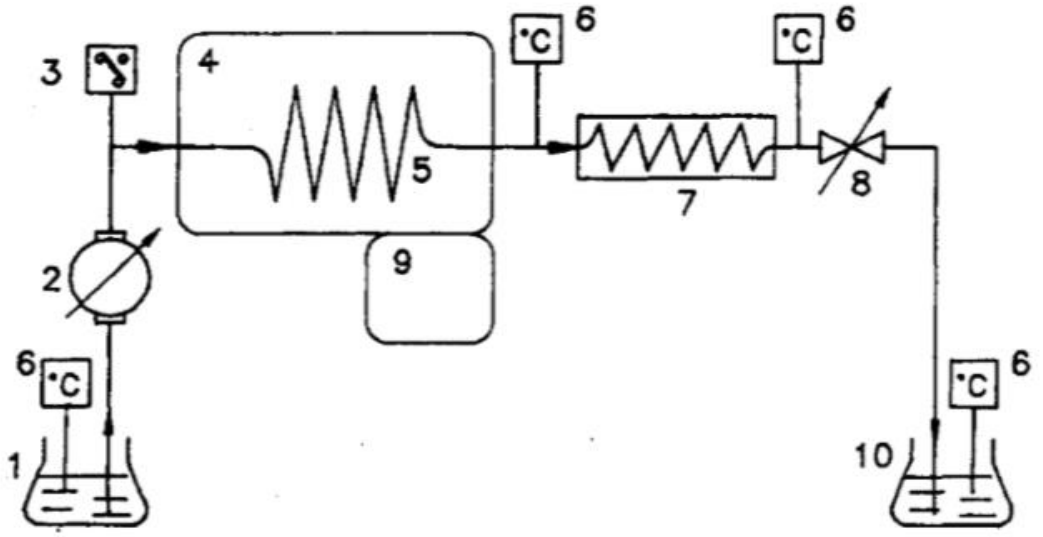
olarak kullanılan gliserin, farmasötik (%99), teknik (%91.6) ve ham (%85.8) hallerinde kullanılmış ve beklendiği üzere en iyi dönüşüm değerleri farmasötik gliserin (%99) ile elde edilmiştir [52].

Nanda ve arkadaşları, Amberlyst- 35 katalizörü kullanarak parametrik analizler yapmışlardır. Ağırlıkça gliserin miktarına karşı %1 ve %2 katalizör kullanmışlar ve katalizör miktarının solketal verimi üzerinde etkisi olmadığı gözlenmiştir. Çalışmalar sonucunda, ağırlıkça gliserin miktarına karşı %1 katalizör miktarı, 298 K reaksiyon sıcaklığında 2,46:1 aseton:gliserin mol oranlarında % 74 solketal verimi elde etmişlerdir [53]. %1 katalizör kullandığı zaman, %74' lük verime 90 dakikada ulaşırken, %2 katalizör miktarı durumunda ise 30 dakika da aynı verime ulaşılmıştır.

Fan ve arkadaşları, sol-jel yöntemi kullanarak TiO_2-ySiO_2 katalizörlerinden yararlanarak reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Burada y ile gösterilen kısım karışımdaki Si/Ti molar oranını ifade etmektedir. Yapılan çalışmalarda y=2 olarak bulunmuştur. Reaksiyon parametreleri incelendiğinde katalizör miktarı ağırlıkça gliserin miktarına karşı %2.2, aseton:gliserin molar oranı 1:4, reaksiyon süresi 3 saat olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında %85 gliserin dönüşümü ve %90 solketal seçiciliği elde edilmiş [54].

Mallesham ve arkadaşları, kalsitit (SnO_2, Kalay oksit) destek malzemesi olarak kullanmışlar MoO_3 (Molibden trioksit) ile ıslak emdirme metoduyla elde ettikleri katalizörü reaksiyonunda denemişlerdir. Seçtikleri reaksiyon koşullarında (gliserin: aseton molar oranı 1:1, reaksiyon süresi 90 dakika ve katalizör miktarı ağırlıkça gliserin miktarına karşı %5, gliserin dönüşümünü %65 ve solketal seçiciliğini %98 olarak bulunmuştur [55].

Cablewski ve arkadaşları solketal sentezi için sürekli mikrodalga reaktörü (CMR) kullanmışlardır. Sürekli mikrodalga reaktörünün bazı detayları Şekil 2.5'de verilmiştir. Bu CMR işleminde homojen bir katalizör olarak pTSA ile aseton, gliserol çözeltisi karıştırılmış ve istenen bir sıcaklıkta reaksiyona girmek için reaksiyon bobinine (mikrodalga boşluğu içinde) pompalanmıştır. Reaksiyon koşullarının 132 °C, 1175 kPa, 1,2 dakikalık reaktörde kalma süresi, 20 mL/dak besleme hızında 13,5: 1'lik aseton gliserol mol oranında, homojen katalizör olan pTSA varlığında en fazla %84 solketal verimi bulmuşlardır [56].



Şekil 2. 5. Solketal sentezi için sürekli mikrodalga reaktörü[56]

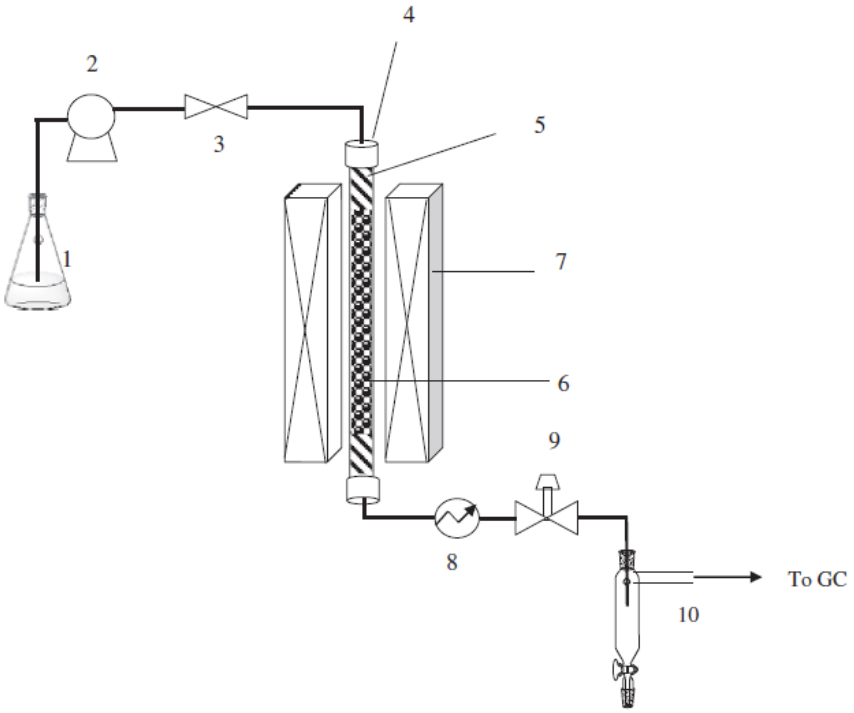
1: Reaksiyon karışımı; 2: Pompa; 3: Basınç sensörü; 4: Mikrodalga boşluğu; 5: Reaksiyon bobini; 6: Sıcaklık sensörü; 7: Isı eşanjörü; 8: Basınç kontrol vanası; 9: Elektronik tuş takımı ve ekran; 10: Ürün karışımı

Shirani ve arkadaşları solketal eldesi için Şekil 2.6'deki sürekli akış reaktör sistemini kullanmışlardır. 8 mm çapında 30 cm yüksekliğinde 316 paslanmaz çelikten yapılan reaktörü, reçine katalizör olan Purolite ® PD206 ile doldurmuşlardır. HPLC pompa ile değişik debilerde aseton-gliserin ve çözücü olarak etanol olan çözeltiyi sisteme beslemişlerdir. Reaktör çıkışına yerleştirdikleri geri basınç regülatörü ile reaktör içerisinde istenen basıncı oluşturmuşlardır. Çalışmalarında %95 solketal verimi ve %100 solketal seçiciliğini elde ettikleri deney şartları; katalizör miktarı ağırlıkça gliserin miktarına karşı % 1, 20 ºC sıcaklık, 120 bar basınç, aseton:gliserol mol oranı 5:1 ve besleme debisinin 0,1 ml.dak.$^{-1}$ şeklindedir [57].

Nanda ve arkadaşları da çalışmalarında sürekli akış reaktörü kullanmışlardır. Reaktör, fırın ile ısıtılan sürekli aşağı akışlı boru biçimli reaktördür. Rektörün çapı 9,55 mm ve yüksekliği 600 mm olan 316 paslanmaz çeliktir. Sürekli akışlı reaktör sisteminin şematik diyagramı Şekil 2.7 'de gösterilmektedir.

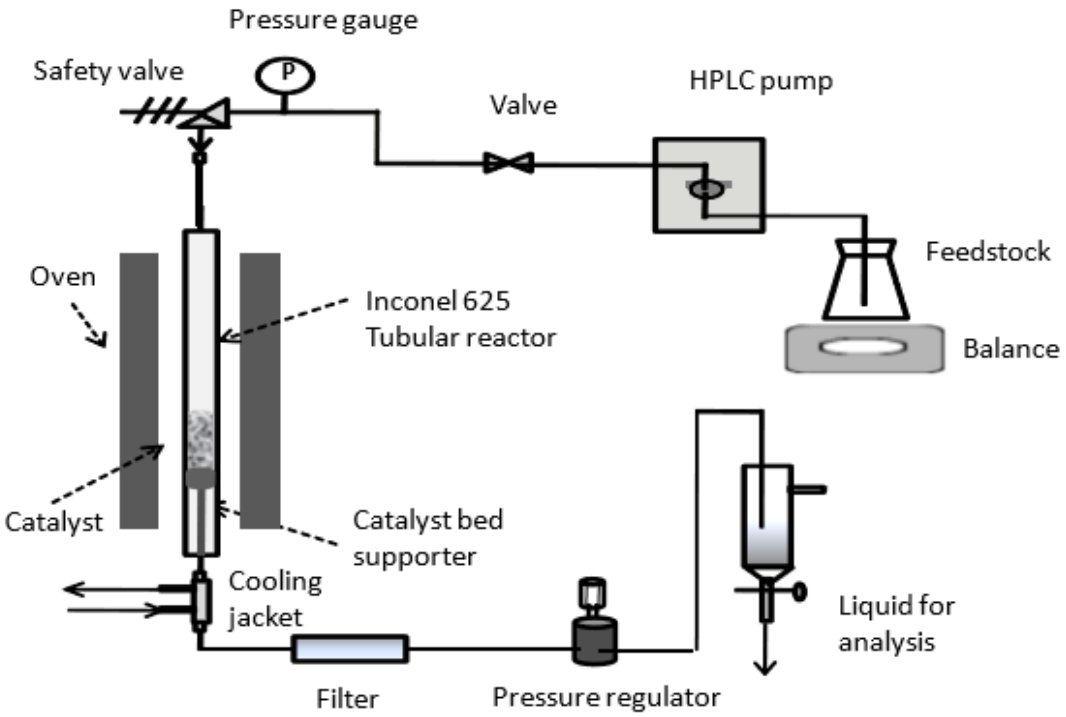
Seçilen molar oranda karıştırılmış çözücüyle (etanol) homojen bir reaktif çözeltisi (aseton ve gliserol) olan besleme, belirli bir akış hızında bir HPLC pompası ile

katalizörle doldurulmuş reaktöre besleyerek yaptıkları çalışmada ideal reaksiyon koşullarını 25 ºC sıcaklık, 500 psi basınç, 4:1 aseton:gliserol mol oranında ve 2 h^{-1} reaksiyonda kalma süresi olarak saptamışlardır. Amberlyst-36 katalizörünü kullanarak yaptıkları çalışmada solketal verimini %94±2 bulmuşlardır [58].



Şekil 2. 6. Solketal sentezi için sürekli akış reaktör sistemi [57]

1: Reaksiyon karışımı; 2: HPLC pompası; 3: Aç-Kapa vanası; 4: Reaktör; 5:,6: Elekli tıkaçlar 7: Elektirikli ısıtıcı; 8: Soğutucu;9: Geri basınç regülatörü;10: Numune toplama kabı.



Şekil 2. 7. Laboratuvar ölçekli gliserol ketalizasyonu için sürekli akış reaktörü [58]

Gadamsetti ve arkadaşları, SBA-15 katalizör desteğini, 2 g P123 kopolimeri, 15 g su ve 45 g 2 M HCl kanşımı içinde erittikten sonra, 0.2 g setil trimetil amonyum bromür (CTMABr) ve 5.9 g tetraetil ortosilinat (TEOS) ilave edilerek hazırlamışlardır. Molibden fosfat için 7.5 g MoO_3 22.5 cm^3 85% H_3PO_4 içinde 180 ° C'de çözülerek hazırladıkları çözeltiye 200 cm^3 15,8 M HNO_3 ilave edip 6 saat 550 ° C'de (5 °C / dak) kalsine etmişlerdir. Molibden fosfatı, SBA-15'e ıslak emdirme yöntemiyle desteklemişlerdir. Hazırladıkları bu katalizörle 50 mg'lık yükleme yaparak gerçekleştirdikleri deneyde aseton ve gliserol oranı 3:1, süre 2 saat, sıcaklık oda sıcaklığı koşullarında %100 dönüşüm ve % 98 solketal seçiciliği elde etmişlerdir [59].

Estaban ve arkadaşları hetorojen katalizör olarak sülfonik iyon değişim reçinesi olan Lewatit GF101 kullanılarak solketal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Kesikli reaktörde yaptıkları çalışmalarında, reaksiyon parametreleri incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda, optimum şartlar şu şekilde belirlenmiştir; katalizör miktarı ağırlıkça gliserin miktarına karşı %1, aseton:gliserin molar oranı 1:4, reaksiyon süresi 60 dakika olarak elde edilmiştir. Bu koşullar altında %98 solketal verimi elde etmişlerdir [60].

Li ve arkadaşları, α-zirkonyum fosfat, katı asit katalizörü kullanmışlardır. Bu çalışmada, katmanlı α-zirkonyum fosfatlar hidrotermal yöntem ile sentezlenerek solketal eldesinde uygulamışlardır. ZrP-200, sentezi için 0.032 mol $ZrOCl_2.8H_20$ tuzunu 64 ml deiyonize su içinde eritmişler, daha sonra damla damla 12ml 8M H_3P0_4 ilave edildikten sonra kurutarak 200 ºC'de kalsine etmişlerdir. Hazırladıkları bu katalizörle 50 ºC sıcaklıkta 2-3 saatlik reaksiyonun sonunda %85,7 gliserol dönüşümü ve %98,6 solketal seçiciliği elde etmişlerdir [61].

Thiago ve arkadaşaları, setil trimetilamonyum bromür, amonyum hidroksit çözeltisi ve tetraetillortosilikat (TEOS) ile hazırladıkları MCM-41 destek malzemesinden SiMCM-41'in ve V-MCM-41'in sentezi için katalizörde arzu edilen vanadyum miktarına göre farklı konsantrasyonlarda vanadil sülfat (VOSO4) çözeltisini ıslak emdirme yöntemiyle desteğe uygulamışlardır. Hazırladıkları bu katalizörle reaksiyonun sonunda SiMCM-41 ile %67,4 gliserol dönüşümü ve V-MCM-41 için %40,3 gliserol dönüşümü elde etmişlerdir [62].

Mota ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 0 ve %25 etanol içeren benzinle sırasıyla %1, %3 ve %5 solketali hacimce harmanlamayarak oluşturdukları paçalın ölçümlerini yapmışlardır. Bu paçalların distilasyon eğrilerinde kayda değer bir değişim olmamıştır. Solketalin, etanollü ve etanolsüz benzinle harmanlanmasında gum (sakızlanma) oluşumunun azaldığı görülmüştür. Ayrıca etanolsüz benzin karışımında Oktan sayısının yaklaşık 2,5 puan arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışma sonuçları bize solketalin, hem harmanlamada hem de katkı olarak benzinle birlikte kullanılabilirlik potansiyelini göstermiştir [18].

Tablo 2.3. Literatürde, solketal sentezi için kullanılan katalizörler ve verimleri

Katalizör	**% Gliserin Dönüşüm**	**% Solketal Verim**	**% Solketal Seçicilik**	**Kaynak No**
pTSA (p-Toluen Sülfonik Asit)	-	88/90/84	-	[43]/[47]/[56]
Amberlyst-36	-	88/94	-	[45]/[58]
K-10 Montmorillonit	-	82	-	[46]
PW (Tungsto Fosforik asit)	98	-	99	[47]
SiW (Tugsto Silisilik asit)	98	-	99	[47]
PMo (Molibdo-Fosforik asit)	97	-	99	[47]
SiMo (Molibdo-Silisik asit)	97	-	99	[47]
$SnCl_2$ (Kalay klorür)	-	95	-	[49]
Purolite® PD206	95	-	100	[57]
Ni-Zr/AC	100	-	74	[50]
SCS (Sülfonatlı karbon silika)	79	-	76	[51]
HSCS (Hidrotermal işlemli sülfonantlı karbon silika)	80	-	98	[51]
Pr-SBA-15 (propilsülfonik asit fonksiyonlu mezoyapılı silika)	80	-	-	[52]
Ar-SBA-15 (arensülfonik asit fonksiyonlu mezoyapılı silika)	80	-	-	[52]
Amberlyst-15	85	-	-	[52]
Amberlyst-35	-	74	-	[53]
Niobia HY-340	80	-	90	[63]
Lewatit GF101	-	98	-	[60]
TiO_2-SiO_2	95	-	90	[54]
MoO_3/SnO_2	65	-	98	[64]
MoPO/SBA-15	100	-	98	[59]
ZrP-200	85,7	-	98,6	[61]
SiMCM-41	67,4	-	-	[62]
V-MCM-41	40,3	-	-	[62]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Solketal Sentezi

3.1.1. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan gliserin ve aseton>%99,5 saflıkta olup Merck markadır. Kalibrasyonda iç standart olarak kullanılan undekan>%99,9 saflıkta olup Merck markadır. Katalizör olarak kullanılan heterojen asit katalizör Amberlyst-46, Dow Chemical'dan temin edilmiştir. Kullanılan bu katalizörün özellikleri Tablo 3.1' de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Amberlyst-46 katalizörünün özellikleri

Tipi	Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Nem İçeriği (%)	Ağırlık (g/L)	Tavsiye Edilen Maksimum Çalışma Sıcaklığı (°C)
Kuvvetli asit	75	235	26-36	600	120

3.1.2.Yöntem

Gliserin ile asetonun reaksiyonu 100 ml'lik üç boyunlu cam balonda, azot ortamında, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve geri soğutucu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.1'de görülmektedir. Aseton ile gliserinin reaksiyon koşullarının optimizasyon çalışmaları; gliserin (5 g, 0.054 mol) aseton ve heterojen asit katalizör varlığında, gliserin/aseton 1/1, 1/3, 1/6 ve 1/9 molar oranlarında, yüklenen gliserin miktarına göre %0, %0,5, %1, %3 ve %5 katalizör miktarlarında, reaksiyon sıcaklığı 25°C, 30°C ve 60°C derecelerde 0,1°C hassasiyetli sıcaklık kontrolüne sahip termostatlı ısıtıcı ile termokapıl reaksiyon ortamına daldırılarak belirli zaman aralıklarında örnek alınarak yapılmıştır. Karıştırma hızı da 500 rpm de sabit tutulmuştur.

Nanda ve arkadaşları, solketal sentezi sırasında 400 rpm ve 1100 rpm karıştırma hızı uygulamışlar ve karıştırma hızının reaksiyon süresine ve gliserol dönüşümüne etkisinin olmadığını göstermişlerdir. Agirre ve arkadaşları da benzer sonucu elde etmişlerdir [39]. Bu tezde, kullanılan deney şartları Tablo 3.2' de görülmektedir.



Şekil 3.1. Deney Düzeneği

Elde edilen ürünün tanımlanması 2010 NIST ve WILEY kütüphanesine sahip gaz kromotografisi kütle spektromunda (Agilent 5975 C GC/MS (EI), Agilent 7890 A) kapiler kolon (30m x 250 µm x 0,25 µm) kullanılarak yapılmıştır. Cihaz ayarları için taşıyıcı gaz olarak helyumun akış hızı 1,2 mL/dk ve fırın sıcaklığı 450 °C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon karışımının içindeki solketal verimini hesaplamak için solketal miktarı, FID dedektöre sahip gaz kromatografisinde (Agilent 6890 N) DB WAX kapiler kolon (25m x 250 µm x 0,5 µm) kullanılarak, taşıyıcı gaz helyumun akış hızı 4,4 mL/dk ve fırın sıcaklığı kademeli olarak 20 dakikada 80°C den 250 °C ulaşacak şekilde ayarlanmış koşullarda, iç standart yöntemi kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi ile hesaplanmıştır.

Tablo 3.2. Reaksiyon Optimizasyon Çalışmaları

Deney Numarası	Reaksiyon Süresi (dakika)	Katalizör Miktarı (% ağ/ağ)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Asetone / Gliserol mole oranı	Karıştırma Hızı (rpm)
1	30	1	60	1/1	500
2	30	1	60	3/1	500
3	30	1	60	6/1	500
4	30	1	60	9/1	500
5	30	1	20	6/1	500
6	30	1	35	6/1	500
7	30	0	60	6/1	500
8	30	0,5	60	6/1	500
9	30	3	60	6/1	500
10	30	5	60	6/1	500
11	5	1	60	6/1	500
12	15	1	60	6/1	500
13	60	1	60	6/1	500
14	120	1	60	6/1	500
15	180	1	60	6/1	500
16	240	1	60	6/1	500

Kalibrasyon eğrisini oluşturmak için Tablo 3.3'de belirtilen 5 tane farklı konsantrasyonlarda solketal ve gliserin içeren çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilere ait, kromatografiden elde edilen alan değerleri Tablo 3.4' de sunulmakta olup bu değerler baz alınarak çizilen kalibrasyon eğrisi de Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

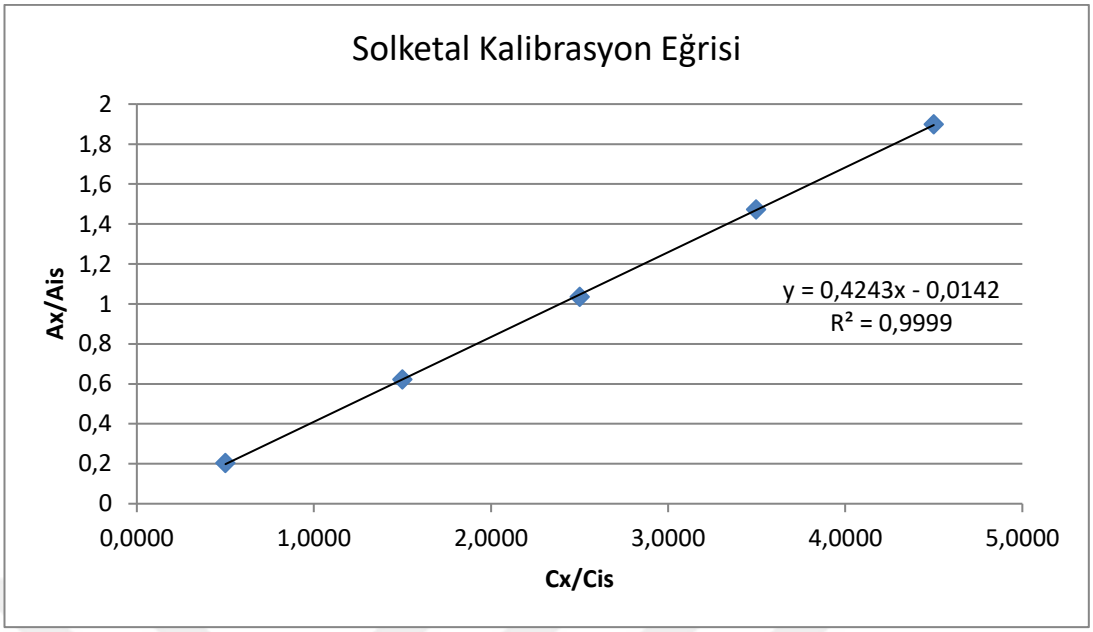
Tablo 3.3. Kalibrasyon Çözeltisi Hazırlama

	Kalibrasyon Çözeltisi-1	**Kalibrasyon Çözeltisi-2**	**Kalibrasyon Çözeltisi-3**	**Kalibrasyon Çözeltisi-4**	**Kalibrasyon Çözeltisi-5**
Solketal (gr)	1,00	3,00	5,00	7,00	9,01
Gliserin (gr)	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90
Undekan (İç Std.) (gr)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Aseton (gr)	96,90	94,70	92,50	90,30	88,09
Toplam (gr)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tablo 3. 4. Kalibrasyon Değerleri

Kalibrasyon Çözeltileri	**Solketal (%ağ/ağ) Cx**	**İç Standart (%ağ/ağ) Cis**	**Cx/Cis**	**Ax**	**Ais**	**Ax/Ais**
1	1,00	2,00	0,50	3,83E+06	1,88E+06	0,20
2	3,00	2,00	1,50	1,20E+07	1,93E+06	0,62
3	5,00	2,00	2,50	2,01E+07	1,94E+06	1,04
4	7,00	2,00	3,50	2,85E+07	1,94E+06	1,47
5	9,01	2,00	4,50	3,80E+07	2,00E+06	1,90

Cx = Solketal Konsantrasyon
Cis = İç Standart Konsantrasyon
Ax = Solketal Alan
Ais= İç Standart Alan



Şekil 3.2. Solketal Kalibrasyon Eğrisi

Bu tezde, deney verileri solketal verimine göre değerlendirilmiştir. Bu verim, eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Verim(mol\%)} = \frac{\text{Oluşan solketal molü}}{\text{Gliserin başlangıç molü}} \times 100 \qquad \text{(Eşitlik 3.1)}$$

Bu solketal verim hesabi, 3 nolu deney için Tablo 3.5' de detaylandırılmıştır. İlk aşamada, deney ortamından alınan belirli miktardaki numune üzerine bilinen miktarda iç standart eklenir ve asetonla gerekli hacime tamamlanır. Daha sonra, bu numune içeriği kromatografide belirlenir. Şekil 3.3' de örnek kromatogram gösterilmiştir. Kromatogramdan elde edilen alan değerleri, kalibrasyon eğrisi ait denkleme yerleştirilerek solketal konstrasyonu (Cx) hesaplanır. Bu Cx değeri, seyreltme faktörü ile çarpılarak reaksiyon ortamındaki gerçek solketal konsantrasyonu elde edilir. Son olarak, oluşan bu solketalin mol miktarı ile başlangıçtaki gliserin mol miktarı oranlanarak molce yüzde verim hesaplanır.

Tablo 3.5. Solketal Verim Hesabı

Deney No	3	**Eğim**	0,42	**Cis%**	1,95
Cx Solketal	5,07	**y ekseni kesim noktası**	0,01	**Seyreltme oranı**	4,93
Cis	1,95	**Cx Gerçek**	24,99	**Solketal miktar**	5,97
Cx/Cis	2,60	**Reaksiyon Miktarı**	23,9	**Solketal mol**	0,05
Ax	2,12E+08	**İç Standart Miktarı**	0,49	**Gliserin miktar**	5,00
Ais	1,95E+08	**Numune Miktarı**	5,10	**Gliserin mol**	0,05
Ax/Ais	1,09	**Son Miktar**	25,15	**Solketal % verim**	83,25

3.2. Solketalin Benzin ve Motorin ile Harmanlaması

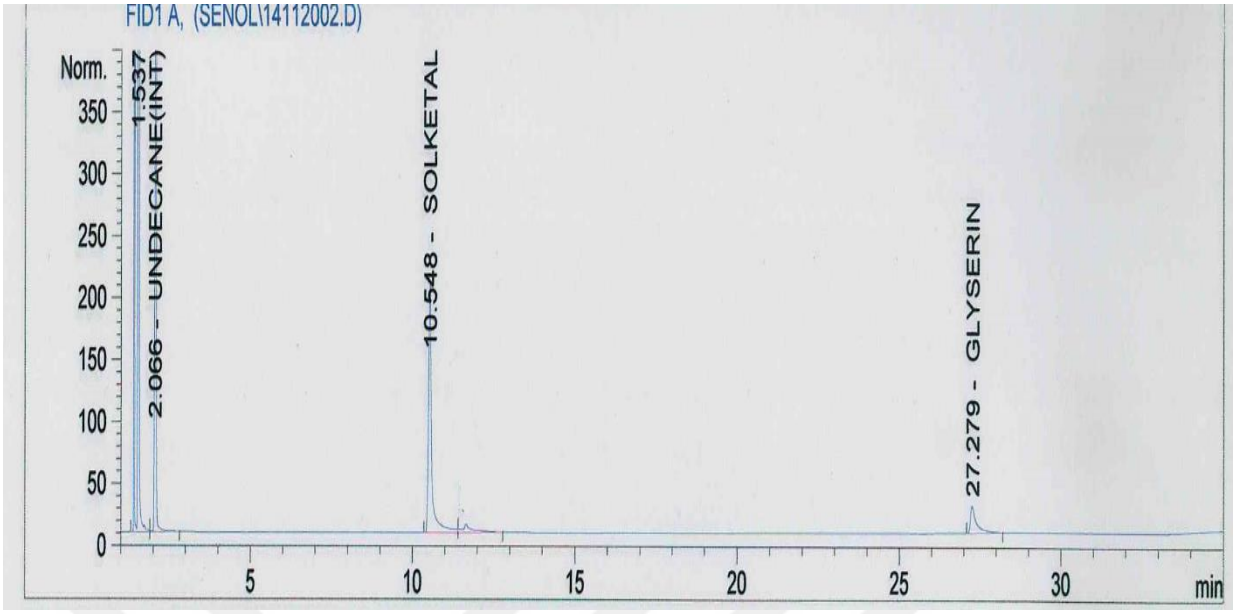
3.2.1.Kimyasallar

Harmanlama çalışmada kullanılan Solketal>%98 saflıkta olup Sigma Aldrich' den temin edilmiştir. Oksijenat içermeyen katkısız benzin TÜPRAŞ' tan temin edilmiştir.

3.2.2.Yöntem

Oksijenat içermeyen kurşunsuz benzinle %3 ve %5 oranında solketal harmanlanarak 'TS EN 228 Otomotiv Yakıtları-Kurşunsuz benzin- Özellikleri ve deney yöntemleri' ne göre parametreler incelenmiştir. Deneyler TÜBİTAK Enerji Enstitüsü Yakıt Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Motorinle %1 oranında solketal harmanlanarak. 'TS EN 590 Otomotiv Yakıtları-Dizel(motorin)- gerek ve deney yöntemleri' ne göre parametreler incelenmiştir. Deneyler TÜBİTAK Enerji Enstitüsü Yakıt Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. GC analizi sonucunda elde edilen örnek kromatogram

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Solketal Sentezi

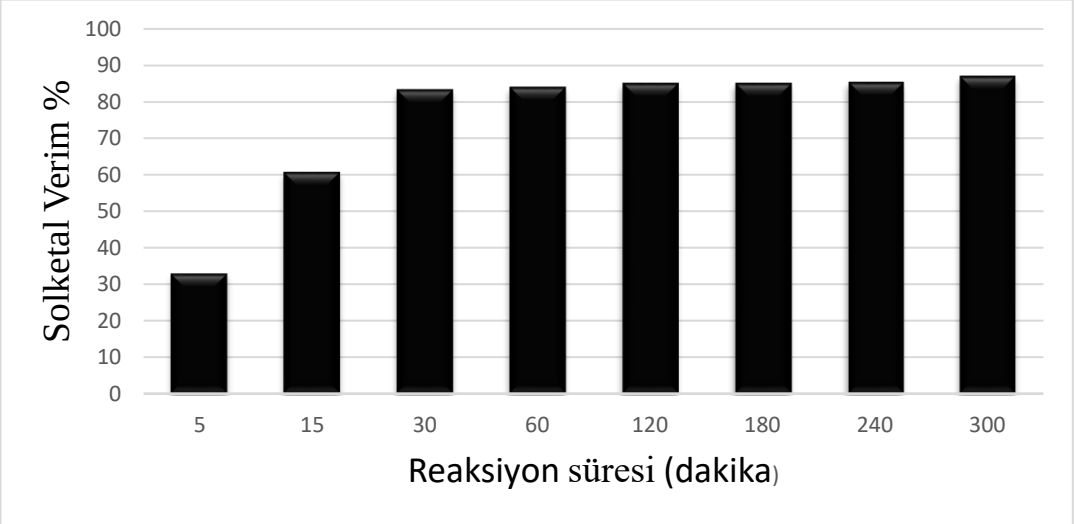
Amberlyst-46 katalizör varlığında gliserin ile asetonun reaksiyonundan solketal eldesi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için optimum reaksiyon süresi, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve aseton/gliserin molar oranlarının etkileri incelenmiştir.

Şekil 4.1 de görüldüğü gibi 60 ^{0}C ve %1 katalizör varlığında solketal verimi 30 dakikada maksimuma (%83) ulaşmış ve devam eden sürelerde verimde değişiklik meydana gelmediğinden optimum reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, literatür ile uyuşmaktadır. Nandan ve arkadaşları, 30 dakikadan sonra hidrotermal işlemli sülfonantlı karbon silika varlığında solketal veriminin değişmediğini gözlemlemişlerdir [51]. Ar-SBA-15 ile yapılan çalışmada da gliserol dönüşümünün yaklaşık 30 dakika sonra sabit olduğu gözlenmiştir [52]. Niobia HY-340 ile yapılan çalışmada da, en yüksek gliserol dönüşümü (%80) reaksiyon başlangıcında elde edilmiş ve reaksiyon süresi ile değişmediği belirtilmiştir [63].

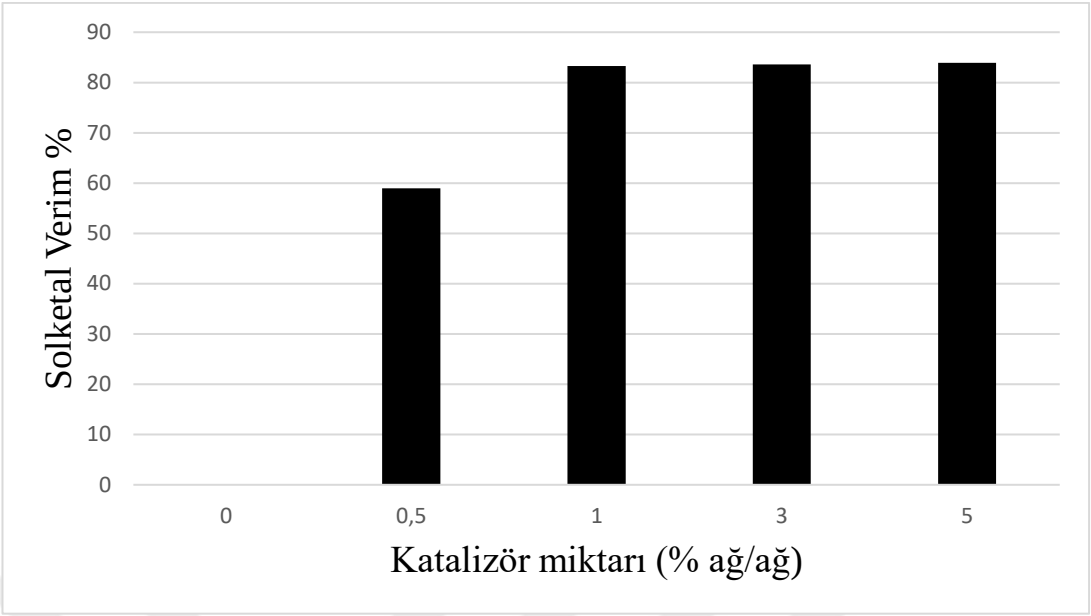
Belirlenen reaksiyon süresi sabit tutularak en uygun katalizör miktarı araştırıldığında, reaksiyonun katalizörsüz gerçekleşmediği ve gliserinin ağırlığına göre %1 katalizör varlığında solketal veriminin %83 lere ulaştığı, ancak bu verimin (ağ/ağ) %3 ve (ağ/ağ) %5 katalizör varlığında belirgin bir artış göstermediği tespit edilmiştir (Şekil 4.2). Bu durum Amberlyst-46 katalizörünün bu reaksiyon için (ağ/ağ) %1 de aktivitesinin yeterliği olduğunu ve reaksiyonun dengeye ulaştığını göstermektedir. Bundan sonraki çalışmalarda katalizör miktarı (ağ/ağ) %1' de sabit tutulmuştur. Literatürde Amberlyst-35 kullanılan çalışmada ise, %1 ve %2 (ağ/ağ) katalizör oranları karşılaştırılmış olup solketal verimi üzerine bir etkisi olmadığı görülmüştür [53]. Fan ve arkadaşları da %1'lik (ağ/ağ) katalizör (TiO_2-SiO_2) miktarından daha fazla miktarlarda gliserol dönüşümü ve solketal seçiciliğinin değişmediğini vurgulamışlardır [54].

Reaksiyon sıcaklığının etkisi, Şekil 4.3'te gösterildiği gibi üç farklı sıcaklıkta araştırılmıştır. 20 ºC ve 35 ºC 'de nispeten düşük verimler gözlenmiş olup, en yüksek verim 60 ºC' de elde edilmiştir. Geri akış sıcaklığında verimde önemli bir artış gözlenmiştir. Nanda ve arkadaşları [53, 65], termodinamik olarak daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında verimin düştüğünü, bununda reaksiyonun ekzotermik olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Kinetik olarak, reaksiyon hızı sıcaklıkla artarken, düşük reaksiyon sıcaklığı denge verimine ulaşmak için daha uzun reaksiyon süresi gerektirir.

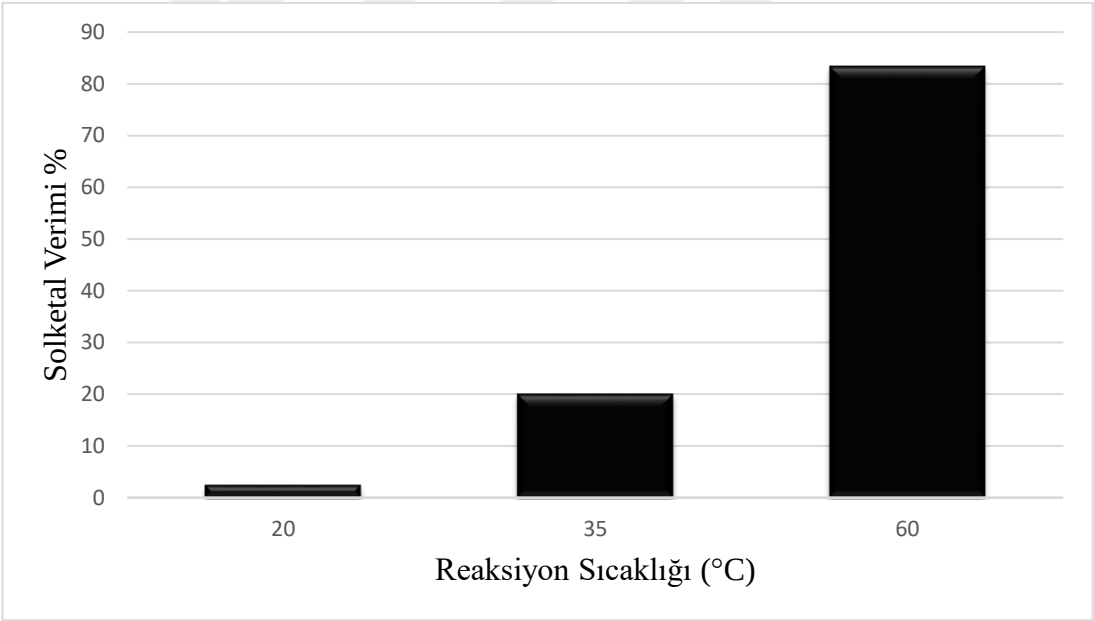
Stokiyometrik olarak,1 mol asetonla 1 mol gliserol reaksiyona girmektedir. 1:1 mol aseton / gliserol oranı dışında, molar oranın etkisini görmek için 3:1, 6:1 ve 9:1 oranları da incelenmiştir. Şekil 4.4'te gösterildiği gibi, 3:1 ve 6:1 mol oranlarının kullanılmasıyla, 1:1 mol oranına göre daha yüksek solketal verimleri gözlenmiştir. Diğer taraftan, 9:1 mol oranı için, solketal verimi sabit kalmıştır. En uygun mol oranının 6:1 olduğu görülmüştür. Khayoon ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, aseton/gliserol mol oranının 4:1' ten 10:1' e arttırıldığında solketal veriminin düştüğü gözlenmiştir [50]. Kısaca, etkin solketal verimi için aseton belirli miktarlardan fazla kullanılmalıdır.



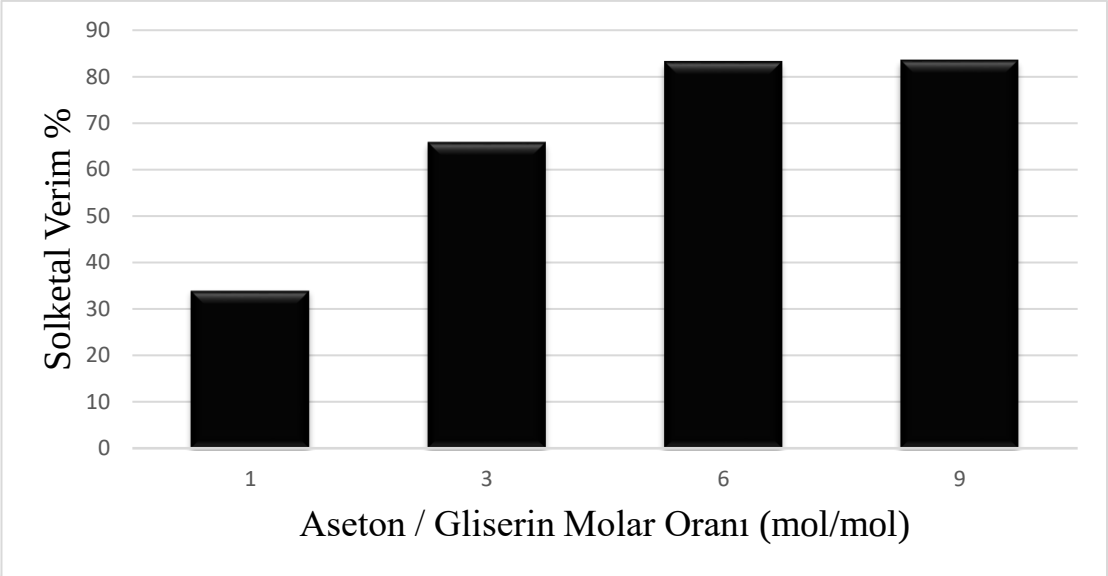
Şekil 4.1. Reaksiyon zamanının solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: aseton\gliserol mol oranı, 6:1; katalizör miktarı, ağ\ağ %1; geri akış sıcaklığı.)



Şekil 4.2. Katalizör miktarının solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: aseton\gliserol mol oranı, 6:1; reaksiyon süresi 30 dakika; geri akış sıcaklığı.)



Şekil 4.3. Reaksiyon sıcaklığın solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: aseton\gliserol mol oranı, 6:1; reaksiyon süresi 30 dakika; katalizör miktarı, ağ/ağ %1.)

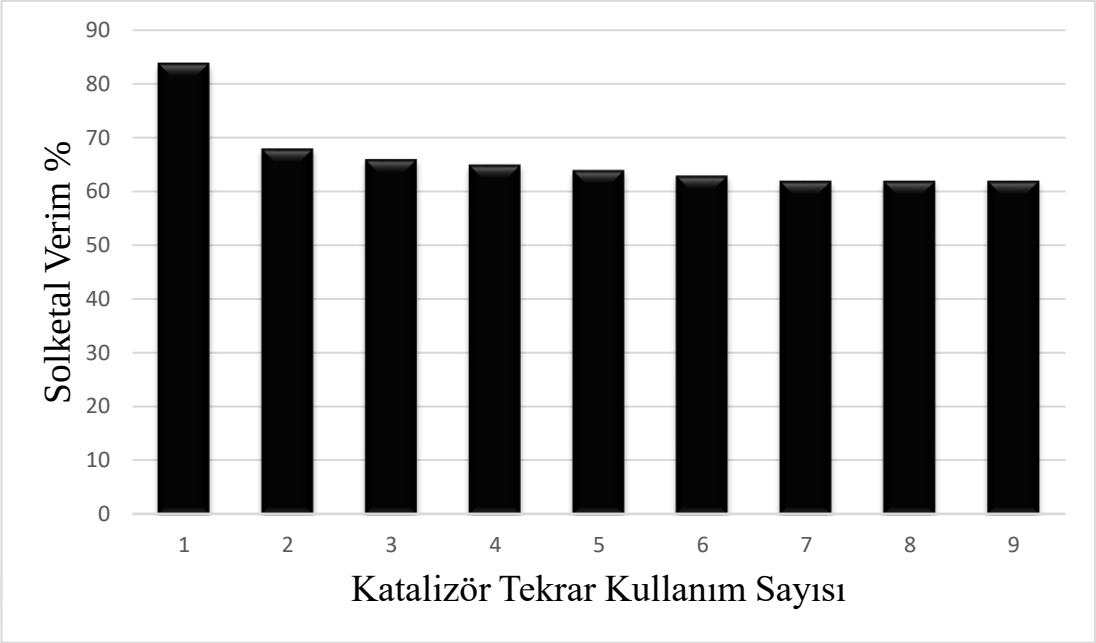


Şekil 4.4. Acetone/Gliserol mol oranının solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: Geri akış sıcaklığı, reaksiyon süresi 30 dakika; katalizör miktarı, ağ/ağ %1.)

4.2. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

Katalizörün tekrar kullanılabilirliği, solketal üretim işleminin ekonomik uygulanabilirliğini sağlamak için çok önemlidir. Katalizörün solkeltal verimi üzerine tekrar kullanılabilirlik performansı, Şekil 4.5'de gösterilmektedir. Solketal veriminin 1. kullanımından sonra %68 lere düştüğü gözlenmiştir. Aynı katalizör ile 7,8 ve 9. reaksiyon döngüsünden sonra %62'lik sabit solketal verimi elde edilmiştir. Bu durum, Amberlyst katalizörleri inceleyen çalışmalar ile örtüşmektedir [65]. Ayrıca ortamdaki su da verimin düşmesinin sebebi olabilir [55].

Verim değerindeki bu azalmanın adsorbe edilmiş ara maddeler veya yıkama işlemi ile temizlenmemiş ürün türleri tarafından aktif bölge tıkanması nedeniyle gerçekleşebileceği öngörülmektedir.



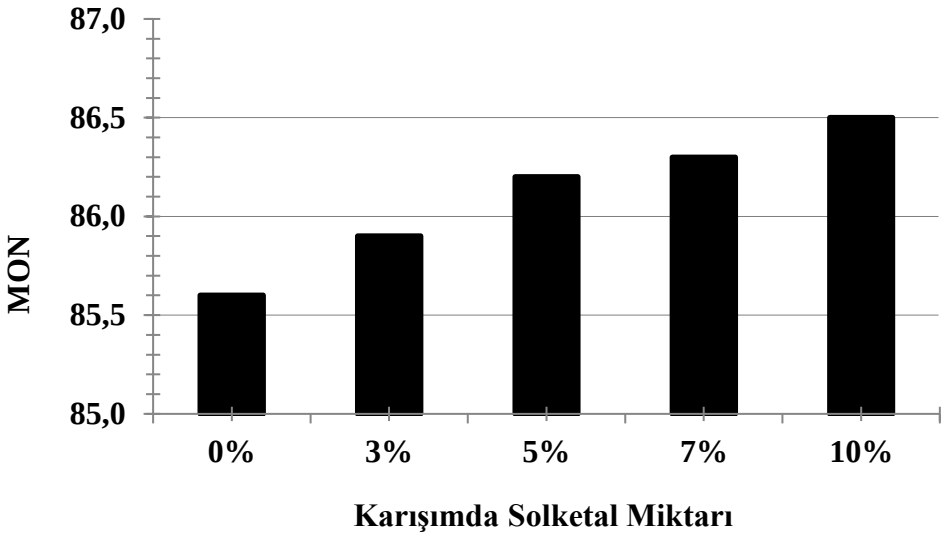
Şekil 4. 5. Amberlyst-46 katalizörünün tekrar kulanılabilirliğinin solketal verimine etkisi (Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi 30 dakika; aseton\gliserol mol oranı, 6:1; katalizör miktarı, ağ/ağ %1; geri akış sıcaklığı.)

4.3. Solketal Benzin Harmanlanması

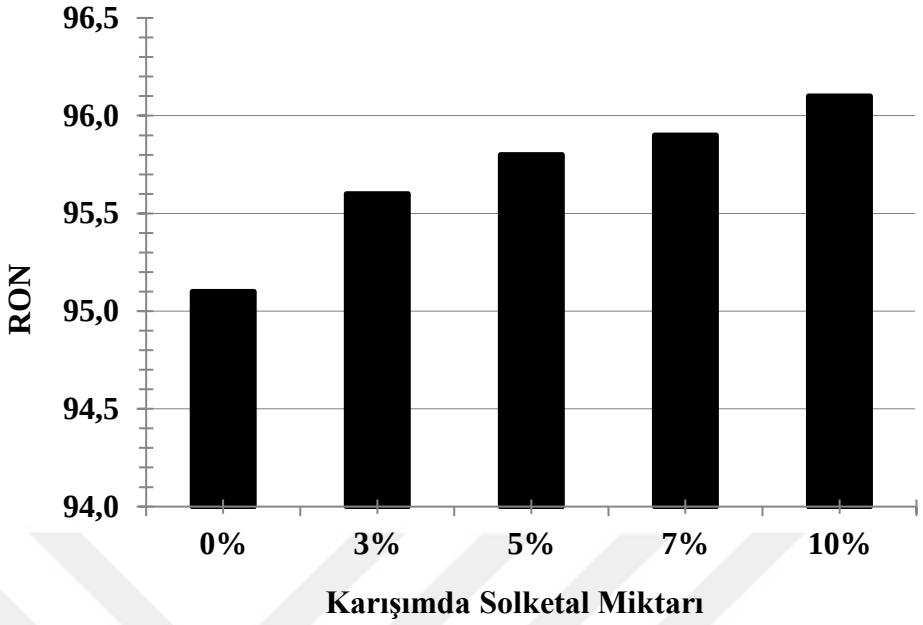
Oktan değeri benzin kalitesi için önemli bir ölçüdür. Oktan analizleri, benzinin motorda yakıldığında ne kadar iyi performans göstereceğini bildirmeye hizmet eder. Spesifik olarak oktan değeri, bir yakıtın yanma odasında yanmaya karşı direnç gösterme eğilimini ölçer [27]. Standartlarda yakıtın oktan değeri RON ve MON olarak iki ayrı yöntemle tanımlanır. RON (Research Octane Number): Araştırma oktan sayısı olarak tanımlanır ve motor düşük hızda veya yük altında veya ivme kazanırken ölçülen vuruntuya direnç (anti-knock) değeridir. MON (Motor Octane Number): Motor Oktan Sayısı olarak tanımlanır ve yüksek hız dahil olmak üzere daha zorlu sürüş koşulları altında vuruntuyu önleme performansını gösterir. Temel referans maddeler iso-oktan ve n-heptan karışımıdır. Bu karışımın oktan numarası, karışımdaki iso-oktanın yüzdesi olarak ifade edilir. Bu testlerin ardından kıyas yapılmak istenen benzinin oktan sayısı tespit edilir.

Oktan artırıcı olarak kullanılan metanol, etanol, metil tersiyer bütil eter gibi oksijenli bileşiklerin pozitif etkisine karşın alkol bazlı olmaları ve bu nedenle uçuculukta artış ve yakıt sisteminde hasara neden oldukları bilinmektedir. Oktan artırma ve eski tip araçlarda supaplarda yağlama görevi yapan kurşunlu bileşikler (TEL: tetraetil kurşun/ MEL: metiletil kurşun), çevre ve insan sağlığına verdikleri zarar nedeni ile kullanımdan kalkmıştır [21]. Ülkemizde üretim yapan TÜPRAŞ uygun oktanlı benzin elde etmek için, katkı maddeleri katmak yerine izomerizasyon ile elde edilen yüksek oktanlı bileşikler ile düşük oktanlı naftanın karıştırılmasını tercih etmektedir. Bu da maliyetli bir prosestir.

Bu çalışmada, oksijenli bir bileşik olarak beklendiği gibi solketal hem MON hem de RON'u arttırmıştır. %3, %5, %7 ve %10 oranlarında oksijenatsız benzinle homojen olarak harmanlanmıştır. Bu durum solketal ürünün benzin içerisinde iyi bir çözünürlük gösterdiğinin ispatıdır. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7.'de, harmanlanmamış benzin ile harmanlanmış yakıt karışımlarının etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonunda, solketal ile homojen karışım oluşturan benzin ürünlerinde MON ve RON artışları gözlenmiştir. Mota ve arkadaşlarının yaptıkları benzer çalışmada ortalama oktan sayının solketal ilavesi ile arttığı görülmüştür [19].



Şekil 4.6. Solketal Miktarının MON Sayısına etkisi



Şekil 4.7. Solketal Miktarının RON Sayısına etkisi

Ayrıca, bu karışım yakıtların özellikleri TS EN 228 Otomotiv Yakıtları-Kurşunsuz Benzin- Özelliklerini karşılamaktadır (Tablo 4.1). %3 ve %5' lik solketal ile harmanlanan benzin numunelerinin oktan sayılarının yanı sıra yoğunluklarının da solketal miktarına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu yaklaşım, Mota ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da görülmüştür [19]. Benzinin karakteristik özelliğini belirleyen önemli parametrelerden, sakız oluşum miktarı (mg/100 mL), oksidasyon kararlılığı ve damıtma özellikleri bahsi geçen harmanlama miktarı ile kayda değer değişmemiştir. Bu sonuçlara bakılarak benzinin %5' e kadar solketal ile harmanlanması gerçekleştirilebildiği ve yakıt özelliklerinin olumsuz etkilenmediği söylenebilir.

4.4. Solketal Motorin Harmanlanması

Solketalin, motorin ile %0.5, %1, % 2, ve %3 oranlarında harmanlanmasi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür ki en fazla %1 oranında solketalin motorin ile homojen şekilde karıştırilabilir. Bu karışım Tablo 4.2' de belirtilen ' TS EN 590 Otomotiv Yakıtları-Dizel(motorin)- gerek ve deney yöntemleri' ne göre parametreleri incelenmiştir. %1'lik solketal varlığında motorinin temel özellikleri sınır değerleri içerisinde kalmaktadır. Ayrıca, soğuk filtre tıkanma noktasını (SFTN veya CFPP) ve setan sayısını iyileştirdiği görülmüştür. Setan indisi yoğunluk ve damıtma noktalarına bağlı teorik bir hesaplama yöntemi olduğundan dizel motorda ölçüm yapılan setan sayısı ile paralellik göstermemiştir. Solketalin bağıl yoğunluğu (1,06) ve parlama noktası (80 °C) standart motorinden yüksek olması sebebi ile karışımın yoğunluğunun ve parlama noktasının arttığı görülmüştür.

Tablo 4.1. Oksijenat içermeyen kurşunsuz benzinle %3 ve %5 oranında solketal ve benzin harmanlamalarının 'TS EN 228 Otomotiv Yakıtları-Kurşunsuz Benzin-Özellikleri ve deney yöntemleri' ne göre ölçüm değerleri

ÖZELLİK		BİRİM	REFERANS SINIR DEĞERLERİ		ÖLÇÜM DEĞERİ Oksejinat içermeyen Benzin	ÖLÇÜM DEĞERİ %3 Solketal Benzin Harmanlaması	ÖLÇÜM DEĞERİ %5 Solketal Benzin Harmanlaması	DENEY YÖNTEMİ
			EN AZ	EN ÇOK				
Yoğunluk		kg/m^3	720	775	749,7	759,3	765,5	EN ISO 12185
Görünüş		-	Berrak	Parlak	BP	BP	BP	TS EN 228
Mevcut Gum		mg / 100mL	-	5,00	0,8	0,8	0,8	EN ISO 6246
Oksidasyon Kararlılığı		dak	360	-	>360	>360	>360	EN ISO 7536
Kaynama Noktası Sonu		ºC	-	210	189,3	187,0	188,6	EN ISO 3405
Damıtma	Kalıntı Oranı	% (v/v)	-	2	1,0	1,0	1,0	
Buharlaşma Yüzdeleri	Buharlaşma % (E70)	% (v/v)	20.0 (Yaz) 22.0 (Kış)	48,0 (Yaz) 50,0 (Kış)	34,7	33,4	32,5	
	Buharlaşma % (E100)	% (v/v)	46.0 (Yaz) 46.0 (Kış)	71,0	55,5	53,5	52,2	
	Buharlaşma % (E150)	% (v/v)	75,0	-	90,3	88,5	86,5	
Buhar Basıncı		kPa	45.0 (Yaz) 60.0 (Kış)	60.0 (Yaz) 90.0 (Kış)	55,7	54,4	54,3	EN 13016-1
*Buhar Kilitlenme İndisi		-	-	1150(Kış)	800	778	771	TS EN 228

Tablo 4.1. Devamı- Oksijenat içermeyen kurşunsuz benzinle %3 ve %5 oranında solketal ve benzin harmanlamalarının 'TS EN 228 Otomotiv Yakıtları-Kurşunsuz Benzin- Özellikleri ve deney yöntemleri' ne göre ölçüm değerleri

Oksijen		% (m/m)	-	2,7	0,09	0,08	0,08	
Oksijenli Bileşikler	Metanol	% (v/v)	-	3	0,0	0,0	0,0	EN 13132
	Etanol		-	5	0,0	0,0	0,0	
	İzo-propil alkol		-	10	0,0	0,0	0,0	
	İzo-bütil alkol		-	10	0,1	0,1	0,1	
	Tersiyer-bütil alkol		-	7	0,0	0,0	0,0	
	Eterler		-	15	0,0	0,0	0,0	
	Diğer oksijenli bileşikler		-	10	0,1	0,1	0,1	
Kurşun		mg/L	-	5,0	<2,5	<2,5	<2,5	EN 237
Kükürt		mg/kg	-	10,0	1,9	1,9	1,8	EN ISO 20846
Benzen		% (v/v)	-	1,0	0,90	0,87	0,86	EN 12177
Hidrokarbon Tipleri (Olefinler)		% (v/v)	-	18,0	2,7	2,2	2,4	EN 15553
Hidrokarbon Tipleri (Aromatikler)		% (v/v)	-	35,0	39,9	39,4	39,6	
Araştırma Oktan Sayısı (RON)		-	95,0		95,1	95,6	95,8	ISO 5164
Motor Oktan Sayısı (MON)		-	85,0	-	85,6	85,9	86,2	ISO 5163
Bakır Şerit Korozyonu		Derece	1		1a	1a	1a	EN ISO 2160

Tablo 4.2. Motorinle %1 oranında solketal harmanlanarak. ‘TS EN 590 Otomotiv Yakıtları-Dizel(motorin)- gerek ve deney yöntemleri’ ne göre parametre değerleri

ÖZELLİK		BİRİM	REFERANS SINIR DEĞERLERİ		ÖLÇÜM DEĞERİ Standart Motorin	ÖLÇÜM DEĞERİ %1Solketalli Motorin	DENEY YÖNTEMİ
			EN AZ	EN ÇOK			
Yoğunluk		kg/m^3	820	845	824,4	827,5	TS EN ISO 12185
Kinematik Viskozite (Akmazlık)		mm^2/s	2,00	4,50	2,701	2,661	TS 1451 EN ISO 3104
Toplam Kirlilik		mg/kg	-	24	7,9	7,6	TS EN 12662
Oksidasyon Kararlılığı		g/m^3	-	25	1	1	TS EN ISO 12205
Parlama Noktası		ºC	>55	-	57,5	58,5	TS EN ISO 2719
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası		ºC	-	+5 (Yaz) -15 (Kış)	-13	-14	TS EN 116
Damıtma	250 ºC	% (V/V)	-	<65	34,5	35,5	TS EN ISO 3405
	350 ºC	% (V/V)	85	-	93,5	93,9	
	%95'te Sıcaklık	ºC	-	360	354,8	354,7	
Karbon Kalıntısı		% (m/m)	-	0,30	0,013	0,021	TS 6148 EN ISO10370
Su		mg/kg	-	200	41	73	TS 6147 EN ISO 12937
Kül		% (m/m)	-	0,01	0,0007	0,0013	TS EN ISO 6245
Kükürt		mg/kg	-	10	6,0	5,5	TS EN ISO 20846
YAME		% (V/V)	-	7	0	0	TS EN 14078
Aromatik Hidrokarbonlar		% (m/m)	-	8	1,85	2,4	TS EN 12916
Setan Sayısı		-	51,0	-	53,1	53,7	TS 10317 EN ISO 5165
Setan İndisi		-	46,0	-	57,5	55,5	TS EN ISO 4264
Yağlama Özelliği		µm	-	460	403	383	TS EN ISO 12156-1
Bakır Şerit Korozyonu		-	-	1	1a	1a	TS 2741 EN ISO 2160

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Amberlyst-46 heterojen katalizör varlığında, gliserol ile asetonun reaksiyonundan solketal eldesi için reaksiyon koşullarının etkileri incelendi ve etkili bir performans gösterdiği görülmüştür. En yüksek solketal verimi, %83 olarak %1 (ağ/ağ) katalizör, geri akış sıcaklığı, 30 dakikalık reaksiyon süresi deney koşullarında gözlenmiştir. Nanda ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Amberlyst-35 katalizörü kullanarak 30 dakikada yaklaşık olarak %30 verime ulaşmışlardır [53]. Ancak, bu çalışmada Amberlyst-46 ile 30 dakikada %83' lük bir verime ulaşılmıştır.

Ticari olarak temin edilen solketal, %3, %5, %7 ve %10 oranlarında oksijenat içermeyen benzinle harmanlanmıştır ve bu karışımlara MON ve RON analizleri uygulanmıştır (ISO 5163 ve ISO 5164 standartları). Sonuç olarak solketalin benzinde oktan sayısını arttırdığı gözlemlenmiştir. Solketalin motorin ile karışımı ise kısıtlı olmasına rağmen %1 solketali motorin karışımında soğuk akış özellikleri ve motorda yanma kalitesinin bir sonucu olan setan sayınında iyileşmeler olduğu görülmüştür. Kısaca, elde edilen solketal benzin için daha etkili bir katkı maddesidir.

Bu tez kapsamında yapılan solketal sentezi çalışmaları kesikli bir sistemde yapılmış olup sürekli sistemlere uygulanmaya çalışılması değerlendirilebilir. Ayrıca, reaksiyonda ortaya çıkan suyun deney esnasında ortamdan uzaklaştırılmasını sağlayan membran içeren reaksiyon sistemleri veya katalitik membran içeren sistemler ile daha yüksek verimler elde edileceği öngörülmektedir. Böylece, gliserolün ekonomik olarak değerlendirilmesi için önemli bir adım geliştirilmiş olacaktır. Ayrıca, solketalin, motorin katkı maddesi olarak kullanımını geliştirmek ve uygun bir çözücü ile motorin içinde çözünürlüğünü arttırmak için çalışmalar yapılmalıdır. Ayrıca ana maddesi petrol esaslı kerosen olan jet motoru yakıtı JetA1'de solketalin etkileri incelenmelidir.

KAYNAKLAR

[1] IEA. World Energy Outlook 2018. International Energy Agency.

[2] Karaosmanoğlu F., Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ araştırmaları. *ENKÜS 2006*-ITÜ *Enerji Çalıstayı ve Sergisi*, İstanbul, 2006.

[3] Işığıgür A., Türkiye Kökenli Aspir Tohum Yağlarının Transesterifikasyonu ve Dizel Yakıt Alternatifi Olarak Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1992, 39369.

[4] Elsolh N, E.M., The Manufacture of Biodiesel from The Used Vegetable Oil, Departments of Electrical and Mechanical Engineering, Kassel University, 2011.

[5] Demirbas A., Biodiesel Production From Vegetable Oils Via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods, *Progress in Energy and Combustion Science* 2005, **31**, 466.

[6] Ölçüm T., Biyodizel Teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006, 180520.

[7] Fedai Ö., Transesterifikasyon İle Kanola Yağı Metil Esteri Sentezinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006, 180304.

[8] Şeker S.. Biyodizel Üretimi Ve Katkı Maddelerinin Yakıt Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimler iEnstitüsü, 2008,212774.

[9] Çaynak S., Pirina Yağının Transesterifikasyonu İle Biyomotorin Sentezinin Optimizasyonu ve Performans Özelliklerinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 2005 165874.

[10] Johnson DT, Taconi KA., The Glycerin Glut: Options for The Value-Added Conversion Of Crude Glycerol Resulting From Biodiesel Production. *Environmental Progress*, 2007, **26**,338.

[11] Magon N, Kalra B, Malik S, Chauhan M., Stress Urinary İncontinence: What, When, Why, And Then What?, *Journal of mid-life health* 2011, **2**, 57.

[12] Callam CS, Singer SJ, Lowary TL, Hadad CM., Computational Analysis of the Potential Energy Surfaces of Glycerol in the Gas and Aqueous Phases: Effects of Level of Theory, Basis Set, and Solvation on Strongly Intramolecularly

Hydrogen-Bonded Systems, *Journal of the American Chemical Society* ,2001, **123**, 11743.

[13] Zhou C-H, Beltramini JN, Fan Y-X, Lu GQ., Chemoselective Catalytic Conversion Of Glycerol As A Biorenewable Source To Valuable Commodity Chemicals, *Chemical Society Reviews*, 2008, **37,** 527.

[14] Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, Rossi M, Della Pina C, From Glycerol to Value-Added Products, A*ngewandte Chemie International Edition* 2007;**46**, 4434.

,

[15] Zhu S, Gao X, Zhu Y, Zhu Y, Zheng H, Li Y., Promoting Effect of Boron Oxide on Cu/SiO_2 Catalyst For Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol, *Journal of Catalysis*, 2013, **303**,70.

[16] Len C, Luque R., Continuous Flow Transformations of Glycerol To Valuable Products: An Overview, *Sustainable Chemical Processes* 2014, **2,**1.

[17] Pariente S, Tanchoux N, Fajula F., Etherification Of Glycerol With Ethanol Over Solid Acid Catalysts, *Green Chemistry*, 2009, **11**, 1256.

[18] Mota CJA, da Silva CXA, Rosenbach N, Costa J, da Silva F., Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines., *Energy & Fuels*, 2010, **24**, 2733.

[19] Maksimov AL, Nekhaev AI, Ramazan DN, Arinicheva YA, Dzyubenko AA, Khadzhiev SN., Preparation of High-Octane Oxygenate Fuel Components From Plant-Derived Polyols, *Petroleum Chemistry*, 2011, **51**, 61.

[20] Petrol Piyasası Aylik Sektör Raporu Listesi, T.C. ENERJİ PİYASASI DÜZENLEME KURUMU, 2018.

[21] Çakmak A, Özcan H., Benzin İçin Oksijenli Yakıt Katkıları, 2018.

[22] Mehlman MA, Bingham E, Landrigan PJ, Soffritti M, Belpoggi F, Melnick RL., Carcinogenesis Bioassays And Protecting Public Health(Commemorating The Lifework Of Cesare Maltoni And Colleagues), *Annals of the New York Academy of Sciences* 2002, **5**.

[23] Hamelinck CN, Van Hooijdonk G, Faaij AP., Ethanol From Lignocellulosic Biomass: Techno-Economic Performance İn Short-, Middle-And Long-Term, *Biomass and Bioenergy*, 2005,**28**, 384.

[24] İşler A., Aspir Yağı Etil Esteri ve Yaşam Döngüsü Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012, 310604.

[25] Koçar GvD, B., Yeni Bir Yerli Yenilenebilir Enerji, Biyodizel, *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi* , 2006, **39**,36.

[26] Ölçüm T., Biyodizel Teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006, 180520.

[27] Arslan M., Laboratuvar Ölçekli Biyodizel Üretim Tesisinin Projelendirilerek İmal Edilmesi ve Yabani Zeytinden(Oleaoleaster) Üretilecek Biyodizelin Yakıt özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstirüsü, 2015, 406499.

[28] Nişancı S. Biyodizel Yakıt Karışımlarının Performans ve Emisyon Üzerine Etkilerinin deneysel Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen BilimleriEnstitüsü, 2007, 201522.

[29] Eryılmaz T, Cesur C, Yesilyurt Mk, Aydın E., Aspir (Carthamus Tinctorius L.), Remzibey-05 Tohum Yağı Metil Esteri: Potansiyel Dizel Motor Uygulamaları İçin Yakıt Özellikleri., *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 2014, **1**, 85.

[30] Güler K., Biyodizel Teknolojisi, Sistem Tasarımı ve Deneysel Olarak Biyodizel üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008, 179909.

[31] Yıldız M. Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversietsi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008, 233255.

[32] Deniz Ç., Biyodizel Dizel Karışımlarının Bazı Fizikselözelliklerinin Biyodizel Oranı İle Değişimi, Yüksek Lisan Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013, 346716.

[33] Alptekin E, Çanakçı M. Biyodizel ve Türkiye'deki durumu, *Mühendis ve Makine*, 2006, **47**, 57.

[34] Srivastava A, Prasad R., Triglyceridesbased Diesel Fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000.

[35] Aksoy L., Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Biyodizel ve Üretim Prosesleri, *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2010 **,2**, 45.

[36] Öğüt H, Oğuz H., Üçüncü Milenyum Yakıtı Biyodizel, *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara 2006.

[37] Ulusoy Y, Tekin Y, Cetinkaya M, Karaosmanoglu F., The Engine Tests of Biodiesel from Used Frying Oil, *Energy Sources*, 2004, **26**, 927.

[38] Rahmat N, Abdullah AZ, Mohamed AR., Recent Progress on İnnovative And Potential Technologies for Glycerol Transformation into Fuel Additives: A Critical Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**,987.

[39] Agirre I, García I, Requies J, Barrio VL, Güemez MB, Cambra JF, et al., Glycerol Acetals, Kinetic Study of The Reaction Between Glycerol and Formaldehyde, *Biomass and Bioenergy*, 2011, **35**, 3636.

[40] Nda-Umar U, Ramli I, Taufiq-Yap Y, Muhamad E., An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals;, 2018.

[41] Mićović VM, Stojiljković A., The Condensations of Polyhydric Alcohols and Monosaccharides with Cyclopentanone and Cyclohexanone. Tetrahedron 1958, **4,** 186.

[42] Cutter HB, Danielson CA, Golden HR., Polymethylene-bis-(p-aminophenyl Sulfones), *Journal of the American Chemical Society*, 1945, **67**, 1051.

[43] Mushrush GW, Stalick WM, Beal EJ, Basu SC, Slone JE, Cummings J., The Synthesis of Acetals and Ketals of The Reduced Sugar Mannose As Fuel System İcing İnhibitors, *Petroleum science and Technology*, 1997, **15,**237.

[44] Garcia E, Laca M, Pérez E, Garrido A, Peinado J., New Class Of Acetal Derived From Glycerin As A Biodiesel Fuel Component., *Energy & Fuels* 2008, **22**, 4274.

[45] Deutsch J, Martin A, Lieske H., Investigations on Heterogeneously Catalysed Condensations of Glycerol To Cyclic Acetals, *Journal of Catalysis* , 2007, **245,** 428.

[46] Roldán L, Mallada R, Fraile JM, Mayoral JA, Menéndez M., Glycerol Upgrading By Ketalization in A Zeolite Membrane Reactor, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2009, **4**, 279.

[47] Ferreira P, Fonseca I, Ramos A, Vital J, Castanheiro J., Valorisation of Glycerol by Condensation with Acetone over Silica-İncluded Heteropolyacids, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **98**, 94.

[48] Royon D, Locatelli S, Gonzo EE., Ketalization of Glycerol To Solketal İn Supercritical Acetone, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, **58**, 88.

[49] Menezes FD, Guimaraes MD, da Silva MrJ., Highly Selective $SnCl_2$-Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**, 16709.

[50] Khayoon M, Hameed B., Solventless Acetalization of Glycerol with Acetone To Fuel Oxygenates over Ni–Zr Supported on Mesoporous Activated Carbon Catalyst., *Applied Catalysis A: General*, 2013, **464**,191.

[51] Nandan D, Sreenivasulu P, Konathala LS, Kumar M, Viswanadham N., Acid Functionalized Carbon–Silica Composite and İts Application for Solketal Production, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013,**179**, 182.

[52] Vicente G, Melero JA, Morales G, Paniagua M, Martín E. , Acetalisation of Bio-Glycerol with Acetone To Produce Solketal over Sulfonic Mesostructured Silicas, *Green Chemistry*, 2010, **12,** 899.

[53] Nanda MR, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Poirier M-A, Xu CC., Thermodynamic and Kinetic Studies of A Catalytic Process To Convert Glycerol İnto Solketal As An Oxygenated Fuel Additive, *Fuel*, 2014, **117**, 470.

[54] Fan C-N, Xu C-H, Liu C-Q, Huang Z-Y, Liu J-Y, Ye Z-X., Catalytic Acetalization of Biomass Glycerol with Acetone Over TiO_2–SiO_2 Mixed Oxides, 2012.

[55] Mallesham B, Sudarsanam P, Raju G, Reddy BM., Design of Highly Efficient Mo and W-Promoted Sno 2 Solid Acids For Heterogeneous Catalysis Acetalization of Bio-Glycerol, *Green Chemistry* ,2013, **15**, 478.

[56] Cablewski T, Faux AF, Strauss CR., Development and Application of A Continuous Microwave Reactor for Organic Synthesis, *The Journal Of Organic Chemistry*, 1994, **59**, 3408.

[57] Shirani M, Ghaziaskar HS, Xu CC., Optimization of Glycerol Ketalization To Produce Solketal As Biodiesel Additive in A Continuous Reactor with Subcritical Acetone Using Purolite® PD206 As Catalyst, *Fuel Processing Technology* 2014,**124**, 206.

[58] Nanda MR, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Poirier M-A, Xu CC., A New Continuous-Flow Process for Catalytic Conversion of Glycerol To Oxygenated Fuel Additive: Catalyst Screening., *Applied Energy*, 2014, **123**, 75.

[59] Gadamsetti S, Rajan NP, Rao GS, Chary KV., Acetalization of Glycerol with Acetone To Bio Fuel Additives over Supported Molybdenum Phosphate Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, **410**, 49.

[60] Esteban J, Ladero M, García-Ochoa F., Kinetic Modelling of the Solventless Synthesis of Solketal with A Sulphonic İon Exchange Resin, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **269,**194.

[61] Li X, Jiang Y, Zhou R, Hou Z, Layered A-Zirconium Phosphate: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Solketal from Glycerol, *Applied Clay Science*, 2019, **174**, 120.

[62] Abreu TH, Meyer CI, Padró C, Martins L., Acidic V-MCM-41 Catalysts for the Liquid-Phase Ketalization of Glycerol with Acetone, *Microporous and Mesoporous Materials* , 2019, **273,** 219.

[63] Nair G, Adrijanto E, Alsalme A, Kozhevnikov I, Cooke D, Brown D, et al., Glycerol Utilization: Solvent-Free Acetalisation over Niobia Catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2**, 1173.

[64] Mallesham B, Sudarsanam P, Raju G, Reddy BM., Design of Highly Efficient Mo and W-Promoted SnO_2 Solid Acids for Heterogeneous Catalysis: Acetalization of Bio-Glycerol, *Green Chemistry,* 2013, **15,** 478.

[65] Nanda MR, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Poirier M-A, Xu CC.., Catalytic Conversion of Glycerol To Oxygenated Fuel Additive in A Continuous Flow Reactor: Process Optimization, *Fuel*, 2014,**128,** 113.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Uluslararası Dergilerde Yayın:

1. Ilgen, O., **Yerlikaya, S**., & Akyurek, F. O. (2017). Synthesis of solketal from glycerol and acetone over Amberlyst-46 to produce an oxygenated fuel additive. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 61(2), 144-148.

Uluslararası Kongrelerde Bildiri:

1. Alptekin, E., Ilgen, O., **Yerlikaya,S**., Canakci, M. (2016). Using solketal-gasoline fuel blends in a vehicle with spark ignition engine, 5th Interantional Renewable Energy and Environment Conference (IREEC), Madrid, Spain

Ulusal Kongrelerde Bildiri:

1. **Yerlikaya,S**., Akyürek, F.O., Ilgen, O., (2014). Heterojen Katalizör Varlığında Gliserin ve Aseton Reaksiyonundan Solketal Üretimi, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11), Eskişehir

ÖZGEÇMİŞ

Şenol Yerlikaya, 1978 yılında Bolu'da doğdu. Orta öğrenimini Cumhuriyet İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Aslan Çimento Anadolu Teknik Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini Atatürk Üniversitesi'nde tamamlayan Şenol Yerlikaya 2003 yılında mezun oldu. 2012 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitiminin tez aşamasındadır. TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Gaz Teknolojileri Bölümünde çalışmaktadır.