



## Yakıt Katkı Maddeleri Solketal ve Solketal Tersiyer Butil Eter Üretiminin İncelenmesi

Nazlı YENİHAN YÜZER , Güler HASIRCI , Nilüfer HİLMİOĞLU\* 

Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, TÜRKİYE

### Anahtar Kelimeler:

Yakıt Katkısı,  
Gliserin,  
Solketal

### Özet

Günümüzde gelişen teknoloji sebebiyle artan enerji ihtiyacı; yeni, sürdürülebilir ve çevreci enerji kaynaklarının arayışını artırmıştır. Fosil yakıtların azalması, aynı zamanda kullanılsalar da sera gazı etkisiyle çevre kirletici olarak rol oynaması dünyanın geleceği için büyük sorun oluşturmaktadır. Bu sebeple daha çevreci ve gaz emisyonu düşük ve çevreci olan biyodizel üretimi hız kazanmıştır. Biyodizel üretiminde oluşan ve %10 gibi büyük bir ölçüğe sahip yan ürün gliserolün değerlendirilmesi de sürdürülebilir bir çevre için oldukça önemlidir. Yan ürün gliserol farklı kimyasal süreçlerden geçirilerek değerlendirilmesi ile gliserin karbonatlar, eterli bileşikler, solketal ve solketaltersiyerbütileter gibi katma değeri yüksek yeni ve yenilikçi bileşikler üretilebilmektedir. Bu bileşiklerin kimya endüstrilerinde kullanılmasının yanı sıra yakıt katkı maddesi olarak değerlendirilmeleri de oldukça popülerdir. Bu çalışmada; solketal ve solketal tersiyer bütül eter reaksiyonlarının literatür incelemesi yapılmıştır. Yeni olan bu konu için; üretim yöntemleri, kullanılan katalizörler, reaksiyon sıcaklıkları ile reaktör seçimi gibi parametreler araştırılmıştır. Solketal ve solketaltersiyerbütileter reaksiyonunda kilit rol oynayan katalizörlerin gerçekleştirilecek deneysel çalışmalar için önemli özellikleri belirlenmiştir. En iyi reaksiyon verimi ve dönüşümü için gerekli değişkenler araştırılmıştır.

## Investigation of Fuel Additives Solketal and Solketal Tertiary Butyl Ether Production

### Keywords:

Fuel Additive,  
Glycerin,  
Solketal

### Abstract

Increasing energy need due to today's developing technology; has increased the search for new, sustainable and environmentally friendly energy resources. The reduction of fossil fuels, their greenhouse gas effect, even though they are used at the same time, is a major problem for the future of the world. For this reason, biodiesel production, which is more environmentally friendly, has low gas emission and is environmentally friendly, has gained momentum. It's very important for a sustainable environment to evaluate the by-product glycerol, which is formed in biodiesel production and has a large scale of 10%. By evaluating the by-product glycerol through different chemical processes, new and innovative compounds with high added value such as glycerin carbonates, ethereal compounds, solketal and solketaltertiarybutylether can be produced. These compounds are popular in chemical industries as well as being used fuel additives. In this study; literature review of the solketal and solketaltertiarybutylether reactions has been made. For this new topic; parameters such as production methods, catalysts used, reaction temperatures and reactor selection were investigated. Important properties of catalysts that play a key role in solketal and solketaltertiarybutylether reaction have been determined for experimental studies. The necessary variables for the best reaction efficiency and conversion has been investigated.

## 1 GİRİŞ

Günümüzde üretimden çok tüketim fazlalığından dolayı gelişen teknoloji ile birlikte enerji kaynaklarının da tükenme eğiliminde oluşu yeni arayışları beraberinde getirmiştir. Fosil yakıtların tükenme tehlikesi ile karşı karşıya olması yeni enerji kaynaklarına olan talebi büyük ölçüde arttırmıştır. Bu arayış dünya ve canlıların ekosisteminde oluşabilecek çevresel sorunlara karşı daha çevreci, yenilenebilir ve sürdürülebilir süreçlerin geliştirilmesi farkındalığına da olanak sağlamıştır. Çevreci, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir yakıt olan biyodizelin üretimi de bu bağlamda oldukça popülerdir. Biyodizel endüstrisindeki bu artış ile birlikte biyodizel üretiminde yan ürün olarak açığa çıkan gliserininde (1/10 gliserol/biyodizel) 2020 yılına kadar küresel üretiminin yıllık 41,9 milyar litre olacağı ön görülmektedir. Bu durum gliserolün katma değeri yüksek kıymetli kimyasallara dönüştürülmesi arayışını da beraberinde getirmektedir. Yan ürün olarak neredeyse hiç bir katma değeri olmayan gliserolün kimyasal işlemler ile kullanım alanları mevcuttur (polimer enüstrisi, boya sanayi, ilaç sanayi vb.) ve bu kullanım alanlarından en dikkat çekicisi gliserolün gelecek vadeden kullanımlarından biri olan yakıt katkı maddelerine dönüştürülmesidir. Gliserol; yanma değerinin düşük olması, kaynama noktasının yüksek oluşu ve yüksek polaritesi ile doğrudan yakıt katkı maddesi olarak kullanılamamaktadır ve kimyasal süreçler olan ketalere ve eterlere dönüştürülmesi ile oksijenli yakıt katkı maddeleri olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu bildirilmiştir [1-20].

Gliserol sıklıkla; asetilasyon ve ketalizasyon gibi kimyasal süreçler ile değerli kimyasallara dönüştürülmektedir. Gliserol asetilasyonu tek basamaklı olarak, gliserolün asidik bir katalizör varlığında aseton ile reaksiyonu sonucu ürün olarak solketal (2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol) ve yan ürün olarak su elde edilir. Gliserolün iki basamaklı reaksiyonu ile de ilk olarak asetilasyon reaksiyonu ve ikinci basamakta alkilasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek ürün olarak solketal tersiyer bütül eter elde edilir. Sentezlenen her iki kimyasal da yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilir. Solketal yakıt katkı maddesi olarak kullanıldığında; kullanıldığı yakıtta partikül emisyonunu azalttığı, gum oluşumunu engellediği, soğuk akış özelliklerini iyileştirdiği, oksidasyon stabilitesini arttırdığı ve benzene eklendiğinde de oktan sayısını arttırarak motor vuruntu sayısını azalttığı görülmüştür. Solketal ile benzer kimyasal özellikteki solketal tersiyer bütül eterinde yakıt katkı maddesi olarak kullanıldığında yakıtın özelliklerini aynı ölçüde iyileştirebileceği düşünülmektedir[8,10,12].

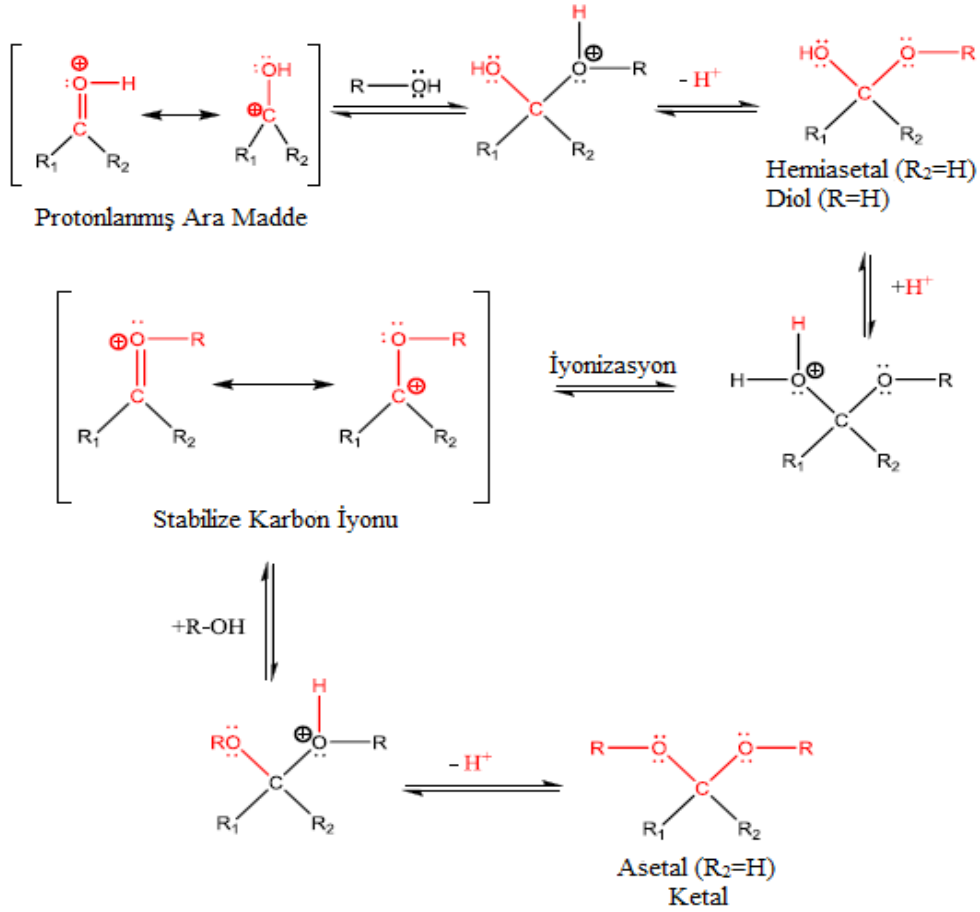
Bu reaksiyonların başlıca sorunları söz konusudur ve bu sorunlar; denge sabitinin oldukça düşük olması ve reaksiyon sisteminin termodinamik denge ile sınırlı olmasıdır. Bu sebeple sistemdeki bu dengesizlikler solketal için; reaksiyonda reaktant miktarı arttırılarak ürün dönüşümü ve verimi arttırılabileceği gibi, reaksiyon sonucu oluşan yan ürün su sistemden uzaklaştırılarak termodinamik denge ürünler tarafına kaydırılabilir ve reaktant dönüşümü ve buna bağlı olarak reaksiyon verimi arttırılabilir[14]. Bunun yanında solketal tersiyer bütül eter reaksiyonunda ilk basamak reaksiyonu olan asetilasyon reaksiyonunun da yine yan ürün su sistemden uzaklaştırılabilir ve ikinci basamak alkilasyon reaksiyonunda ise alkilasyon ajanı seçimi reaksiyon koşullarına göre belirlenerek örneğin; alkilasyon ajanı olarak izobüten kullanıldığında karşılaşılan izobütenin parlama Noktası (-76,1 ° C) sorunu, sistemde sürekli sıvı fazda tutulma zorunluluğu ile sistemde yüksek maliyet getirisi, reaksiyon girdisi olan gliserol ile son derece farklı viskozite profillerine sahip olmaları ve kütle aktarım sorununu ortadan kaldırmak için izobüten yerine daha ılımlı reaksiyon koşullarına sahip tersiyer bütül alkolün alkilasyon ajanı olarak tercih edilebilir. Ayrıca izobütene alternatif olarak kullanılabilen tersiyer bütül alkol ARCO prosesinde; izobüten ve propilenden propilen oksit üretiminde büyük miktarda oluşan bir yan üründür. Tersiyer bütül alkolün solketal tersiyer bütül alkol üretiminde alkilasyon ajanı olarak kullanılması ile katma değerinin artırılması daha sürdürülebilir ve yeşil bir proses ile çevresel faktörler açısından da oldukça önemlidir[1,15,21].

## 2 MATERYAL VE METOD

### 2.1. Reaksiyonlar

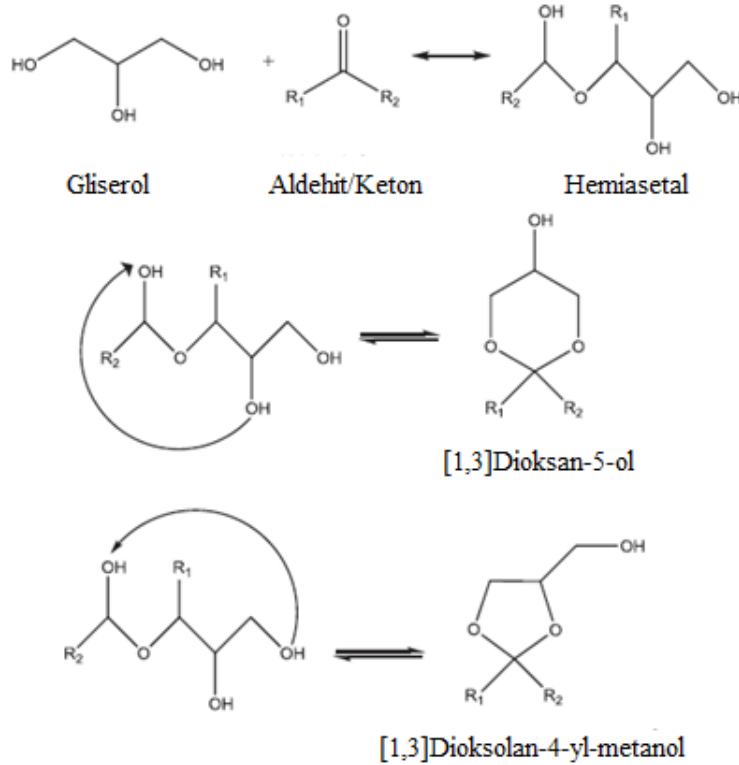
#### 2.1.1. Gliserolün Asetilasyon/Ketalizasyon Reaksiyonları

Asetilasyon, bir asetil fonksiyonel grubunu (asetoksi grubu, CH<sub>3</sub>CO) organik bir kimyasal bileşiğe dahil eden bir reaksiyondur; yani asetil grubunun bir hidrojen atomu ile ikame edilmesidir[18]. Gliserolden asetal / ketal oluşumu, gliserol ile bir aldehit veya bir ketonun belirli koşullarda reaksiyona sokulması ile elde edilir. Asetal oluşumu, iki aşamalı bir mekanizma yoluyla tersine çevrilebilir bir reaksiyondur[20]. Şekil 1 de, herhangi bir reaksiyon koşulu belirtmeden genel bir reaksiyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1. Asetal / Ketal Oluşumu [20]

Aldehitler ile reaksiyona giren gliserol, ekvatoryal radikal R ile 1,3-dioksan ile sonuçlanır[20]. Gliserol asetal / ketal sentezi için reaksiyon mekanizması da Şekil 2'de gösterilmiştir.

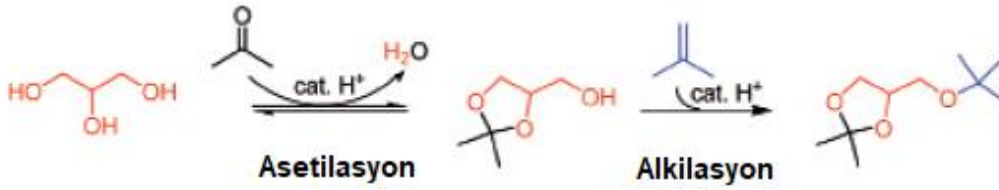


Şekil 2. Gliserolün Aldehitler / Ketonlarla Reaksiyon Mekanizması [20]

Gliserolün asetalizasyonu / ketalizasyonu büyük ölçüde sistemde kullanılan katalizör tipi, sıcaklık, reaktant besleme oranları, karıştırma hızı, reaktör tipi gibi deneysel koşullara bağlıdır.

### 2.1.2. Gliserolün Alkilasyon Reaksiyonları

Literatürde Solketal Tersiyer Bütil Eter ile ilgili oldukça sınırlı çalışma vardır, bunlardan ilki Monbalıu ve ark. yaptığı çalışmasıdır. Bu çalışmada solketal tersiyer bütil eter (SBTE) sentezi iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta sürekli akış reaktörüne ketalizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmek üzere; gliserol(30gr/dk), aseton (120ml/dk) ve katalizör olarak homojen sülfürik asit (2ml/dk) olacak şekilde beslenmiştir. Reaktör 75 °C de stabilize edilmiş ve 15 dk boyunca reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucu %97,9 verimi olan Solketal üretilmiştir ve bu sonuç Gaz Kromatografisi ile doğrulanmıştır. Üretilen bu Solketal; ikinci basamakta Solketal Tersiyer Bütil Eter üretiminde kullanılmak üzere sistem girdisi olarak kullanılmıştır. İkinci basamakta alkilasyon ajanı sıvılaştırılmış izobüten kullanılarak alkilasyon reaksiyonu ile STBE üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak bu reaksiyonun sürdürülebilirlik ve maliyet açısından izobütenin sıvılaştırılması; gliserol ve sıvı izobütenin uyumsuz viskozitede olmaları ve kütle aktarımının kısıtlı olması gibi belli başlı dezavantajları mevcuttur[10].



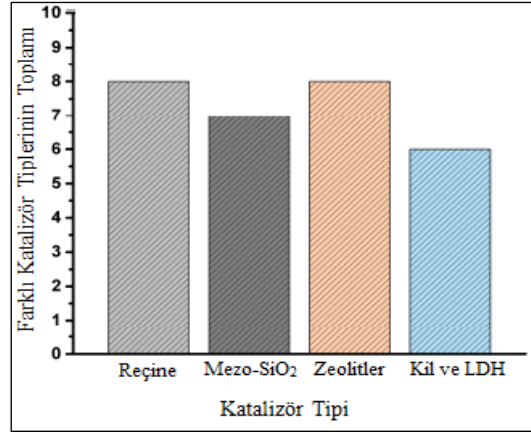
Şekil 3. STBE'nin İki Basamaklı Sentez Mekanizması [10]

Literatürde karşılaşılan diğer bir çalışma da Samoilov ve ark. 'nın Monbalıu ve ark. yaptığı çalışmayı temel alarak ve bu çalışmadaki karşılaşılabilecek dezavantajları elimine edebilmek adına alkilasyon ajanı olarak izobüten yerine daha ılımlı özelliklere sahip olan tersiyer bütil alkol (TBA) ile reaksiyonu gerçekleştirmelidir. Samoilov ve ark. Alkilasyon ve ketalizasyon reaksiyonlarını kombine bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Sürekli akış reaktörüne Gliserol ve TBA molar oranları 1:3.4 ve bununla birlikte farklı molar oranlarda (5.3, 10.0, 18.0) Aseton beslemesi katalizör yüklemesi 10cm<sup>3</sup> ve T=45 °C olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Samoilov ve ark. (2016) gerçekleştirdikleri bu çalışma sonucunda STBE'nin mümkün olan en ılımlı koşullar altında maksimum yüksek seçicilik ve % 30 molar verimle üretilebildiği optimum proses parametrelerini T = 45 C, v = 0.5 h<sup>-1</sup>, gliserol: TBA: aseton molar oranı = 1: 3.4 : 10.0 olarak belirlemişlerdir [10,15].

### 2.2. Katalizör Etkisi

Gliserolün asetalizasyonu / ketalizasyonu reaksiyonu ile ilgili yapılan ilk literatür çalışmalarında daha çok p-toluensülfonik asit, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gibi yüksek asit alanlarına sahip homojen katalizörler kullanılmıştır[6,13]. Ancak günümüz literatür araştırmalarında genellikle iyon değişim reçineleri, zeolitler, montmorillonit, metaloksit bazlı katalizörler, aktif karbonlar, mezogözenekli silika heteropoliasitler, mezoporlu silikatlar ile aril sülfonat grubu, nadir toprak triflatları, çok duvarlı karbon nano tüpler veya iyon sıvılar üzerinde desteklenen nano parçacıklar gibi heterojen katalizörlerin kullanımı ve geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır[11,19]. Katalizörün reaktan dönüşümü üzerindeki etkisini incelenirken; katalizör tipi, asitlik derecesi, gözeneklilik, katalizör yüklemesi, farklı katalizör hazırlama teknikleri ve yeniden kullanılabilirliği üzerine odaklanmıştır ve bu heterojen katı yapıli katalizörler, gliserolün asetalizasyonu/ketalizasyonu reaksiyonunda, korozif olmamaları, sistem maliyetini düşürme, tekrar kullanılabilirlikleri ve daha çevreci olmaları gibi avantajları ile homojen katalizörlerin yerini almaya başlamıştır[20]

Fatimah ve ark.; gliserolün asetilasyon reaksiyonu ile solketal üretimi deneysel aşamasında kullanılan heterojen katalizörler üzerindeki son gelişmeleri incelemişlerdir. Solketal üretim için daha iyi katalizörler tasarlamak için kimyasal özellikleri, asidite değerleri, hidrofobiklik gibi en kritik parametreleri incelemişlerdir. Heterojen katalizörler arasında reçineler, hiyerarşik zeolitler, mezo gözenekli silika malzemeler ve killerin, gliserolün asetalizasyonu için etkili katalizörler olduğunu gözlemlemişlerdir. Şekil 4 'te bu araştırma sonucu gliserol asetalizasyonu için literatürde en sık kullanılan heterojen katalizörlerin karşılaştırılması mevcuttur[5].



**Şekil 4.** Gliserolün Asetalizasyonu/Ketalizasyonunda Kullanılan Heterojen Katalizörler [5]

Nanda ve ark.; ilk defa gliserol asetilasyonunu verimli bir şekilde solketalde dönüştürmek için geleneksel olarak homojen katalizör ve kesikli reaktörde gerçekleştirilmiş çalışmaların korozif etkisini ve homejen katalizörün sistemdeki dezavantajlarını gidermek amacıyla farklı heterojen katalizörler kullanarak yeni bir sürekli akış süreci önermişlerdir. Önerdikleri sürekli akış reaktöründe katalitik aktiviteleri ve stabiliteyi bakımından altı farklı heterojen katalizör olan amberlyst (ıslak), zeolite, amberlyst (kuru), zirconium sülfat, montmorillonite ve polymax kullanmışlardır. Yapılan çalışma neticesinde kullandıkları katalizörlerin, farklı reaksiyon koşullarında birbirinden farklı katalitik aktivite gösterdikleri sonucuna varmışlardır. Yapılan reaksiyon sonucunda en yüksek solketal verimine 40°C ve 600 psi'da Amberlyst (ıslak) katalizörü ile ulaşılmıştır. Bununla beraber yüksek asit alanlarına sahip diğer katalizörlerinde katalitik aktivitelerinin aynı ölçüde yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Sistemde arttırılan aseton / gliserol molar oranlarının, aynı sistemde kullanılan katalizörlerden bağımsız olarak solketal veriminin arttığı sonucuna varmışlardır [11].

### 2.3. Sıcaklık Etkisi

Reaksiyonun dengesini belirleyen en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Sıcaklığın reaksiyon hızı, dönüşüm ve seçicilik üzerindeki etkisi literatürde yapılan çalışmaların çoğunda tartışılmıştır.

Nanda ve ark. heterojen katalizör varlığında gerçekleştirdikleri gliserol asetilasyon reaksiyonunda daha yüksek bir sıcaklığın tipik olarak ekzotermik reaksiyonlar için daha düşük ürün verimine yol açtığını gözlemlemişlerdir. Yaptıkları deneyler neticesinde sadece başlangıç reaksiyon hızının, reaksiyondaki hareket sıcaklığının artmasından dolayı reaksiyonun olumlu olarak etkilendiği sonucuna varmışlardır[11,12].

Khayoon ve ark.; yaptıkları çalışmada gliserol ve asetonun asetilasyon reaksiyonu için; artan sıcaklık ile reaksiyon dönüşümünde devamlı artışın söz konusu olduğunu ve artan bu sıcaklığa bağlı olarak beş üyeli siklik asetal oluşumunun da arttırıldığına yönelik bulguları paylaşmışlardır[7].

Deutsch ve ark., Amberlyst-36 üzerinde gliserolün paraformaldehit ile katalitik asetilasyon reaksiyonu için, reaksiyonda oluşan altı üyeli siklik asetalin miktarını arttırmak için reaksiyon sıcaklığının yavaş yavaş arttırılmasının reaksiyon dönüşümünü arttırmaya yönelik etkili olduğunu bulmuşlardır[3].

### 2.4. Reaktant Besleme Oranları Etkisi

Literatürde karşılaşılan gliserolün asetilasyon/ketalizasyon reaksiyonlarında kullanılan aldehitlerden sıklıkla formaldehit ve türevleri; ketonlardan ise aseton kullanımı oldukça yaygındır. Çoğu yayın; reaksiyondaki gliserol dönüşümünü; ilgili reaksiyonun hem aldehit hem de keton ile yapılarak karşılaştırılması ve buna bağlı reaktant seçimi ve besleme mol oranları ile ilgili bilgiler sunmaktadır.

Suriyaprapadilok ve ark.; gliserol ve aseton molar oranları 1:2, 1:4, 1:6 ve Ağırlıkça %1 p-toluensülfonik asit (PTSA) olacak şekilde 12 saat boyunca reaksiyona sokmuşlar ve artan mol oranlarındaki artışa bağlı olarak %60 ile %82,7 arasında artan gliserol dönüşüm değerlerine ulaşmışlardır[19].

Manjunathan ve ark.; gliserol ve aseton molar oranları 1:1, 1:2, 1:3; H beta zeolit katalizörü varlığında oda koşullarında ve 2 saat süre ile reaksiyonu gerçekleştirmişler ve reaksiyondaki gliserol dönüşümünü %62 ile %86 arasında molar oranların artışına bağlı olarak artan değerlerde bulmuşlardır[9].

Nanda ve ark.; Amberlyst 35 katalizörü varlığında gliserol ve aseton molar oranları 1,48:1, 2:1, 2,48:1 olacak şekilde ve sıcaklık 25-45 °C aralığında gliserolün asetilasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yapılan reaksiyon neticesinde sıcaklığın yanı sıra artan molar oranlarla ilişkili olarak reaksiyonda oluşan solketal verimini %60 ile %74 aralığında artan değerler olarak gözlemlemiştir[12].

Fan ve ark.; gliserol ve aseton molar oranlarını 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 olacak şekilde TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> metal katalizörleri varlığında reaksiyon sıcaklığı 40-90 °C arasında değişen ve üç saatlik reaksiyon süresinde gliserol dönüşümünü %72 ile %98 oranında artan molar oranlar ve sıcaklığa bağlı olarak artan eğilimde olduğunu göstermişlerdir[4].

## 2.4. Reaktör Tasarımı

Gliserol asetilasyonu ile ilgili yapılan laboratuvar ölçekli çalışmaların çoğunluğu kesikli reaktör ile yapılmaktadır. Bunun yanı sıra yarı kesikli veya sürekli reaktörlerde de bir takım çalışmalar söz konusudur.

Clarkson ve ark.; gliserol ve asetonun asetilasyonu ile solketal sentezini yarı kesikli bir reaktörde heterojen katalizör varlığında gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sisteminde yarı kesikli reaktöre aseton sürekli beslerken, düşük sıcaklıklarda yüksek viskozitesi nedeniyle gliserolu küçük miktarlar halinde beslemişlerdir ve böylelikle, reaksiyon sisteminde dönüştürülmemiş reaktantı geri besleyerek solvent fazlasız bir proses oluşturmuşlar ve prosesi iyileştirmişlerdir[2].

Nanda ve ark.; gliserol ve asetonun asetilasyonu ile solketal sentezini sürekli bir akış reaktörü kullanarak gerçekleştirdiler. Farklı tipte katalizörler kullanarak, ılımlı koşullarda gerçekleştirdikleri bu reaksiyonda % 74'e varan gliserol dönüşümleri elde ettiler[12].

Shirani ve ark., gliserolün aseton ile sürekli proses katalizasyonu için paslanmaz çelik bir sürekli akış reaktörünün optimizasyonu geliştirmişlerdir. Reaksiyonu Purolite PD 206 katalizörü varlığında gliserol ve aseton ( gliserol: aseton molar oranı 1:5) ile co-solvent olarak etanolü reaktöre beslemişlerdir ve ılımlı koşullar altında gliserol dönüşümünü %95 olarak göstermişlerdir[17].

Sıklıkla kullanılan kesikli ve sürekli akış reaktörlerinin yanı sıra literatürde karşılaşılan diğer bir reaksiyon sistemi de reaktif distilasyondur. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda reaktif distilasyon maliyetlidir ancak laboratuvarda yapılan çalışmalarda karşılaşılan dezavantajları (reaktörde katalizör birikmesi, sürekli karıştırma gereksinimi vb.) reaktif distilasyon sistemi endüstriyel olarak tasarlandığında elimine ederek; reaksiyon ve saflaştırma işleminin tek basamakta gerçekleşebilecek olması süreç maliyetlerini azaltabilir[20].

## 3 BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan literatür araştırmaları solketal ve solketal tersiyer bütül eterin yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilirliğinin olduğunu açıkça göstermektedir. Literatürde bu ürünlerin ılımlı koşullarda ve düşük maliyet ile üretiminin gerçekleştirilebilmesi için çeşitli reaksiyon parametreleri üzerinde durulduğunu açıkça vurgulamaktadır. Solketal ve solketal tersiyer bütül eter üretimi için; reaktör tipi, reaktant molar oranları, katalizör çeşidi ve oranları ile farklı sıcaklık değerleri önem taşımaktadır. Örneğin, reaksiyonun gerçekleştirileceği reaktör seçimi sistem maliyetini doğrudan etkilemektedir. Laboratuvar ölçekli bir çalışmada reaktif distilasyon sistemi yerine kesikli reaktör sisteminin seçilmesi reaksiyonda kullanılacak hem reaktant miktarlarını hem de buna bağlı olarak kullanılacak katalizör miktarını minimize ederek sistemi daha ılımlı hale getirecektir.

Reaktantların sistemdeki molar besleme oranlarının doğru seçilmesi sistemin sürdürülebilirliği açısından önemlidir. Reaksiyon sistemine eksik beslenen reaktantlar istenilen verimin elde edilememesine sebep olabilirken; fazla beslenmesi de sistemde daha fazla miktarda katalizör gereksinimi, maliyeti yükseltmesi ve sistemde korozif etkilere neden olarak reaksiyonu olumsuz etkilemek gibi dezavantajlar yaratabilir.

Bunun yanında; reaksiyonun gerçekleştirileceği sıcaklığın doğru seçilmesi reaksiyondaki verimi arttıracaktır. Solketal ve solketal tersiyer bütül eterin üretimi için gerekli reaktantlar gliserol ile aldehit veya ketonlardır. Bu reaksiyonda aldehit grubu reaktant seçilmesi reaksiyonun daha ılımlı koşullarda gerçekleştirilmesine olanak sunmayacaktır.

Ayrıca asit katalizli bir reaksiyon olan gliserolün asetilasyon reaksiyonunda uygun asit alanlarına sahip olan killer, zeolitler, reçineler veya heteropoli asit gibi katalizörlerin seçilmesi, seçilen katalizörlerin çevresel duyarlılığı, biyobozunur olmaları veya doğal yollar ile elde edilmiş organik temelli katalizörlerin seçilmesi de oldukça önemlidir. Sistemde kullanılmak istenen katalizörlerin sisteme dahil edilmeden önce çeşitli yöntemlerle asitlik

derecelerinin saptanarak yüksek asit aktifliğine sahip olan katalizörlerin seçilmesi de reaksiyonda en az katalizör kullanımı ile en yüksek verimin elde edilmesine olanak sağlayabilir.

## 4 SONUÇLAR

Bu çalışmada yakıt katkısı olarak kullanılabilen Solketal ve Solketal Tersiyer Bütil Eter sentezi ile ilgili literatür çalışmaları incelenmiştir. Solketal ve Solketal Tersiyer Bütil Eter (STBE) sentezi sırasında kullanılan katalizörler, reaksiyon koşulları, reaktantların beslem mol oranları, reaktör tipi seçimi ile gerçekleştirilen reaksiyonların uygulanabilir ve sürdürülebilir olup olmadığı yorumlanmıştır. Gerçekleştirilen bu incelemede solketal sentezi tek basamakta gerçekleşirken solketal tersiyer bütil eter sentezinin iki basamakta gerçekleştirildiği görülmüştür. Solketal sentezi için ketalizasyon ve bu reaksiyonu takiben solketal tersiyer bütil eter sentezi için ise ikinci basamak olan alkilasyon reaksiyonu araştırılmıştır. Yapılan incelemede alkilasyon reaksiyonu için gerekli alkilasyon ajanlarından izobüten ile tersiyer bütil alkol karşılaştırılmıştır ve ılımlı reaksiyon koşulları; kütle aktarım sorunu olmaması ve viskozite sorunu oluşturmamasından dolayı tersiyer bütil alkolün kullanılabilirliğinin izobütene kıyasla sürdürülebilirliği ve sistem maliyetine sağladığı avantajlar ile tercih edilmesinin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

## Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Membran Ar-Ge Laboratuvarı tarafından desteklenmiştir.

## Not

Bu makale, 19-20 Haziran 2020 tarihlerinde düzenlenen Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi'nde (IMASCON 2020) sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Dergide yayımlanmadan önce yeniden yapılandırılıp, hakem sürecine tabi tutulmuştur.

## Kaynakça

- [1] M. K. Aroua, P. S. Kong, W. M. A. W. Daud, H. V. Lee, P. Cognetc, Y. Peres, "Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: a review", *The Royal Society of Chemistry*, vol. 6, pp. 68885–68905, 2016.
- [2] J.S. Clarkson, A. J. Walker, M. A. Wood, "Continuous reactor technology for ketal formation: an improved synthesis of solketal", *Organic Process Research & Development*, vol. 5, pp. 630–5, 2001.
- [3] J. Deutsch, A. Martin, H. Lieske, "Investigation on heterogeneously catalysed condensation of glycerol to cyclic acetals", *Journal of Catalysis*, vol. 245, pp. 428–35, 2007.
- [4] C. N. Fan, C. H. Xu, C. Q. Liu, Z. Y. Huang, J. Y. Liu, Z. X. Ye, "Catalytic acetalization of biomass glycerol with acetone over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 107, pp. 189–202, 2012.
- [5] I. Fatimah, I. Sahroni, G. Fadillah, M. M. Musawwa, T. M. I. Mahlia, O. Muraza, "Glycerol to Solketal for Fuel Additive: Recent Progress in Heterogeneous Catalysts", *Energies*, vol. 12(15), pp. 2872, 2019.
- [6] E. Fischer, "Ueber die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen", *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 28, 1145-1167, 1895.
- [7] M. S. Khayoon, B. H. Hameed, "Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni-Zn supported mesoporous carbon catalyst", *Applied Catalysis A: General*, vol. 191(9), pp. 464-465, 2013
- [8] A. L. Maksimov, A. I. Nekhaev, D. N. Ramazanov, Y. A. Arinicheva, A. A. Dzyubenko, S. N. Khadzhiev, "Preparation of high octane oxygenate fuel components from plant derived polyols", *Petroleum Chemistry*, vol. 51, pp. 61–9, 2011.
- [9] P. Manjunathan, S. P. Maradur, A.B. Halgeri, V. Shanbhag, "Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone:effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 396, pp. 47–54, 2015.
- [10] J. C. M. Monbaliu, M. Winter, B. Chevalier, F. Schmidt, Y. Jiang, R. Hoogendoorn, "Effective production of the biodiesel additive STBE by a continuous flow process", *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 9304–7, 2011.

- [11] M. R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, M. A. Poirier, C. Xu, "A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening", *Applied Energy*, vol. 123, pp. 74-81, 2014a.
- [12] M. R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, M. A. Poirier, C. Xu, "Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol in to solketal as an oxygenated fuel additive", *Fuel*, vol. 117, pp. 470-477, 2014b.
- [13] M.S. Newman, M. Renoll, "Improved preparation of isopropylidene glycerol", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 67(9), pp. 1621-1621, 1945.
- [14] L. Roldan, R. Mallada, J.M. Fraile, J.A. Mayora, M. Menendez, "Glycerol upgrading by ketalization in a zeolite membrane reactor", *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 4(3), pp. 279-84, 2009.
- [15] Samoilov V. O., Ramazanov D. N., Nekhaev A. I., Maximov A. L., L. N. Bagdasarov, "Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives", *Fuel*, vol. 172, pp. 310-319, 2016.
- [16] H. Serafim, I. M. Fonseca, A. M Ramos., J. Vital, J. E. Castanheiro, "Valorization of Glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts", *Chemical Engineering Journal*, vol. 178, pp. 291-6, 2011.
- [17] M. Shirani, H.S. Ghaziaskar, C. C. Xu, "Optimization of glycerol ketalization to produce solketal as biodiesel additive in continuous reactor with super-critical acetone using Purolite PD 206 as catalyst", *Fuel Process Technology*, vol. 124, pp. 206-11, 2014.
- [18] Speight J. G., "Chapter 3 - Industrial Organic Chemistry", in *Environmental Organic Chemistry for Engineers*, 2017, pp. 87-151.
- [19] N. Suriyapradilok, B. Kitiyanan, "Synthesis of Solketal from glycerol and its reaction with benzylalcohol", *Energy Procedia*, vol. 9, pp. 63-9, 2011.
- [20] A. R. Trifoi, P. S. Agachi, T. Pap, "Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, pp. 804-814, 2016.
- [21] C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, "Potential of Pervaporation and Vapor Separation with Water Selective Membranes for an Optimized Production of Biofuels—A Review", *Catalysts*, vol. 7, pp. 187, 2017.