



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**İYONİK SIVILARIN ESTERİFİKASYON
REAKSİYONLARINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Melisa LALİKOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Danışman

Prof. Dr. Erol İNCE

Ağustos, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 29/09/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Prof. Dr. Erol İNCE (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mahmut R. BAYRAMOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 34009 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği destek, anlayış ve yardımından dolayı değerli hocam Sn. Prof. Dr. Erol İNCE 'ye teşekkürlerimi sunarım.

Başta Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sn. Prof. Dr. Mehmet BİLGİN ve Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı Başkanı Sn. Prof. Dr. İsmail İNCİ olmak üzere, bana desteğini esirgemeyen tüm Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı değerli öğretim üyelerine, çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında bana destek verip yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Aslı GÖK 'e ve Yrd. Doç. Dr. Y. Selim AŞÇI 'ya ve sevgili arkadaşım Dr. Burcu Başlıoğlu 'na teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca beni her zaman destekleyen, emeklerini asla ödeyemeyeceğim sevgili annem Meri DEMİREL ve babam Murat DEMİREL 'e, hep yanımda olan kardeşim Sercan DEMİREL 'e, benim için varlığı ve desteği çok önemli olan, gösterdiği sabır ve anlayış için sevgili eşim Sevan LALİKOĞLU 'na, ayrıca bu süreçte yanımda olan tüm aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2015

Melisa LALİKOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. ESTERLER.....	3
2.2. ESTERİFİKASYON.....	5
2.3. KATALİTİK ESTERİFİKASYON	7
2.4. İYONİK SIVILAR	8
2.4.1. İyonik Sıvıların Fiziksel Özellikleri.....	12
2.4.1.1. İletkenlik	12
2.4.1.2. Viskozite	12
2.4.1.3. Yoğunluk.....	13
2.4.1.4. Erime noktası.....	13
2.4.1.5. Termal kararlılık	15
2.4.1.6. Buhar Basıncı.....	15
2.4.1.7. Çözünürlük	15
2.4.1.8. Yüzey Gerilimi	16
2.4.1.9. Refraktif İndeks	16
2.4.2. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları	16
2.4.3. İyonik Sıvılarla Esterifikasyon Reaksiyonu.....	17
2.4.4. Literatürde Yapılan Çalışmalar	18
3. MALZEME VE YÖNTEM	21
3.1. ASETİK ASİT	21

3.2. BENZİL ALKOL.....	23
3.3. N-BUTİL ALKOL.....	25
3.4. İZOAMİL ALKOL.....	26
3.5. BENZİL ASETAT.....	28
3.6. BUTİL ASETAT.....	30
3.7. İZOAMİL ASETAT.....	31
3.8. İYONİK SIVILAR.....	32
3.8.1. 1-Etil-3-Metil imidazolyum hidrojen sülfat [EMIM]HSO ₄	32
3.8.2. 1-Etil-3-Metil imidazolyum tetrafloroborat [EMIM]BF ₄	32
3.8.3. 1- Oktil-3-Metil imidazolyum tetrafloroborat [OMIM]BF ₄	33
3.8.4. 1-Etil-3-Metil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imid [EMIM]NTf ₂	33
3.8.5. 1,3-Dietil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imid [DEIM]NTf ₂	34
3.9. DENEMELERİN YAPILIŞI.....	35
3.9.1. [EMIM]HSO ₄ , [DEIM]NTf ₂ , [EMIM]NTf ₂ , [OMIM]BF ₄ ve [EMIM]BF ₄ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonları.....	36
3.9.2. [EMIM]HSO ₄ Katalizörlüğünde Yapılan Butil Asetat ve İzoamil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonları.....	37
3.9.3. Asit- Baz Titrasyon Yöntemi.....	38
3.10. DENEYSEL TASARIM.....	39
3.10.1. Yanıt Yüzeyi Metodu (Response Surface Method).....	39
3.10.1.1. Model parametrelerinin tahmin edilmesi.....	41
3.10.1.2. Deneysel tasarım yöntemi seçimi.....	42
3.10.1.3. Model Uygunluğunun Test Edilmesi.....	42
3.10.2. Box-Benkhen Tasarımı.....	42
4. BULGULAR.....	44
4.1. ESTERİFİKASYON REAKSİYONLARINA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ.....	44
4.1.1. Zaman Etkisi.....	44
4.1.2 Sıcaklık Etkisi.....	45
4.1.3 Katalizör Miktarı Etkisi.....	46
4.2. ASETİK ASİT İLE BENZİL ALKOL'ÜN KATALİZÖRSÜZ YAPILAN ESTERİFİKASYON REAKSİYONU.....	47
4.3. [EMIM]HSO ₄ KATALİZÖRLÜĞÜNDE YAPILAN ESTERİFİKASYON REAKSİYONLARININ OPTİMİZASYONUNA YÖNELİK DENEMELER.....	48
4.4. OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI.....	53

4.4.1. [EMIM]HSO ₄ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu	54
4.4.2. [DEIM]NTf ₂ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu	59
4.4.3. [EMIM]NTf ₂ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu	62
4.4.4. [OMIM]BF ₄ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu	66
4.4.5. [EMIM]BF ₄ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu	70
4.4.6. [EMIM]HSO ₄ Katalizörlüğünde Yapılan Butil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu	74
4.4.7. [EMIM]HSO ₄ Katalizörlüğünde Yapılan İzoamil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu	78
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	83
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Asit katalizörlüğünde gerçekleşen esterifikasyon mekanizması [36].	6
Şekil 2.2: Bazı iyonik sıvı katyonları ve anyonları [54].	11
Şekil 2.3: Bazı iyonik sıvılar, yapısı ve kısa adları [55].	11
Şekil 2.4: İyonik katı ve iyonik sıvının yapısal farkı.	14
Şekil 2.5: İyonik sıvı ile esterifikasyon mekanizması [87].	18
Şekil 3.1: Asetik asidin yapısal formülü.	21
Şekil 3.2: Benzil alkolün yapısal formülü.	23
Şekil 3.3: n-Butil alkolün yapısal formülü.	25
Şekil 3.4: İzoamil alkolün yapısal formülü	27
Şekil 3.5: Benzil asetatın yapısal formülü.	29
Şekil 3.6: Butil asetatın yapısal formülü.	30
Şekil 3.7: İzoamil asetatın yapısal formülü	31
Şekil 3.8: [EMIM]HSO ₄ 'ün yapısal formülü.	32
Şekil 3.9: [EMIM]BF ₄ 'ün yapısal formülü.	32
Şekil 3.10: [OMIM]BF ₄ 'ün yapısal formülü.	33
Şekil 3.11: [EMIM]NTf ₂ 'nin yapısal formülü.	34
Şekil 3.12: [DEIM]NTf ₂ 'nin yapısal formülü.	34
Şekil 3.13: Deney düzeneği.	35
Şekil 3.14: Benzil alkol ve asetik asidin esterifikasyon reaksiyonu.	37
Şekil 3.15: n-Butanol ile asetik asidin esterifikasyon reaksiyonu.	38
Şekil 3.16: İzoamil alkol ile asetik asidin esterifikasyon reaksiyonu.	38
Şekil 3.17: Üç faktörlü bir sistem için Box-Behnken tasarımının geometrik gösterimi [134].	43
Şekil 4.1: Farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).	45

Şekil 4.2: Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).	46
Şekil 4.3: Farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).	47
Şekil 4.4: Asetik asidin benzil alkol ile katalizörsüz 110°C 'de gerçekleşen esterifikasyonu sonucundaki asetik asit dönüşümü (%).	48
Şekil 4.5: AA: BA mol oranı (a) 1:1 (b) 1.5:1 (c) 2:1 olacak şekilde farklı iyonik sıvı miktarları kullanılması durumunda zamana bağlı olarak asit dönüşümü (%).	51
Şekil 4.6: [EMIM]HSO ₄ mol oranı (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.50 (d) 0.75 olacak şekilde farklı AA : BA mol oranı kullanılması durumunda zamana bağlı olarak asit dönüşümü (%).	53
Şekil 4.7: [EMIM]HSO ₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).	57
Şekil 4.8: [EMIM]HSO ₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.	57
Şekil 4.9: [EMIM]HSO ₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği. (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).	58
Şekil 4.10: [DEIM]NTf ₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).	61
Şekil 4.11: [DEIM]NTf ₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.	61
Şekil 4.12: [DEIM]NTf ₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği. (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).	62
Şekil 4.13: [EMIM]NTf ₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).	65
Şekil 4.14: [EMIM]NTf ₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.	65
Şekil 4.15: [EMIM]NTf ₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği. (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).	66
Şekil 4.16: [OMIM]BF ₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).	69
Şekil 4.17: [OMIM]BF ₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.	69

- Şekil 4.18:** [OMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği. (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).70
- Şekil 4.19:** [EMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).73
- Şekil 4.20:** [EMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.73
- Şekil 4.21:** [EMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği. (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).74
- Şekil 4.22:** [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan butil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).77
- Şekil 4.23:** [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan butil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.77
- Şekil 4.24:** [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan butil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).78
- Şekil 4.25:** [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan izoamil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).....81
- Şekil 4.26:** [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan izoamil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.81
- Şekil 4.27:** [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan izoamil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).82
- Şekil 5.1:** İyonik sıvıların reaksiyon dönüşümüne (%) göre karşılaştırılması85
- Şekil 5.2:** Alkollerin asit dönüşümüne (%) göre karşılaştırması. (BA: Benzil alkol , BuOH: butanol, İAA: izoamil alkol).....86

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Sık rastlanılan esterlerin kimyasal formülü, genel adı ve tadı/kokusu.	3
Tablo 2.2: Bazı iyonik sıvılara ait viskozite değerleri [60].	13
Tablo 2.3: [EMIM] katyonuna sahip bazı iyonik sıvıların erime noktaları [66].	15
Tablo 3.1: Asetik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	21
Tablo 3.2: Benzil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.	23
Tablo 3.3: n-Butil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.	25
Tablo 3.4: İzooamil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.	27
Tablo 3.5: Benzil asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	29
Tablo 3.6: Butil asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	30
Tablo 3.7: İzooamil asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	31
Tablo 3.8: [EMIM]HSO ₄ 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.	32
Tablo 3.9: [EMIM]BF ₄ 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.	33
Tablo 3.10: [OMIM]BF ₄ 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.	33
Tablo 3.11: [EMIM]NTf ₂ 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	34
Tablo 3.12: [DEIM]NTf ₂ 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	34
Tablo 3.13: Denemelerde kullanılan asit : alkol : iyonik sıvı mol oranları.	36
Tablo 4.1: Farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).	44
Tablo 4.2: Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).	45
Tablo 4.3: Farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).	47
Tablo 4.4: Asetik asidin benzil alkol ile katalizörsüz 110°C 'de gerçekleşen esterifikasyonu sonucundaki asetik asit dönüşümü (%).	48
Tablo 4.5: Asetik asidin benzil alkol ile [EMIM]HSO ₄ katalizörlüğünde 110°C' de gerçekleşen esterifikasyonu sonucundaki asetik asit dönüşümü (%).	49

Tablo 4.6: Box-Behnken tasarımı için incelenen faktörlerin seviye değerleri.....	54
Tablo 4.7: [EMIM]HSO ₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı...55	55
Tablo 4.8: [EMIM]HSO ₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.....	56
Tablo 4.9: [DEIM]NTf ₂ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı.....	59
Tablo 4.10: [DEIM]NTf ₂ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.....	60
Tablo 4.11: [EMIM]NTf ₂ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı. .63	63
Tablo 4.12: [EMIM]NTf ₂ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.....	64
Tablo 4.13: [OMIM]BF ₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı. .67	67
Tablo 4.14: [OMIM]BF ₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.....	68
Tablo 4.15: [EMIM]BF ₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı....	71
Tablo 4.16: [EMIM]BF ₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.....	72
Tablo 4.17: [EMIM]HSO ₄ katalizörlü butil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı. .75	75
Tablo 4.18: [EMIM]HSO ₄ katalizörlü butil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.....	76
Tablo 4.19: [EMIM]HSO ₄ katalizörlü izoamil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı.	79
Tablo 4.20: [EMIM]HSO ₄ katalizörlü izoamil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.....	80

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C_{A_0}	: Başlangıç asit konsantrasyonu
C_{A_t}	: Herhangi bir t anındaki asit konsantrasyonu
k	: Faktör sayısı
k_1	: Hız sabiti
n_0	: Merkezi deney sayısı
N	: Deney sayısı
R_n	: Alkil grubu
R^2	: Regresyon katsayısı
R^2_{adj}	: Düzeltilmiş regresyon katsayısı
t	: Zaman (saat)
T	: Sıcaklık (°C)
X_A	: Asit dönüşümü (%)
X_i	: i. bağımsız değişkenin gerçek değerini,
X_0	: Bağımsız değişkenin merkez noktadaki gerçek değerini
x_1	: Asit/alkol mol oranı kodlanmış değeri
x_2	: İyonik sıvı mol oranı kodlanmış değeri
x_3	: Zaman kodlanmış değeri
ΔX_i	: Basamak değişimi
y	: Cevap değişkeni

Kisaltmalar	Açıklama
AA	: Asetik asit
BA	: Benzil alkol
BuOH	: Butil alkol
IAA	: İzöamil alkol
[DEIM]NTf₂	: 1,3-Dietil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imid
[EMIM]BF₄	: 1-Etil-3-Metil imidazolyum tetrafloroborat
[EMIM]HSO₄	: 1-Etil-3-Metil imidazolyum hidrojen sülfat
[EMIM]NTf₂	: 1-Etil-3-Metil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imid
[OMIM]BF₄	: 1-Oktil-3-Metil imidazolyum hekzaflorofosfat

ÖZET

DOKTORA TEZİ

İYONİK SIVILARIN ESTERİFİKASYON REAKSİYONLARINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Melisa LALİKOĞLU

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Erol İNCE

Esterler, temel olarak karboksilli asitler ve alkoller arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler olarak tanımlanabilir ve ticari olarak binlerce farklı türü geniş bir yelpazedeki uygulamalar için üretilmektedir. Bu ürünler, çevre dostu çözücü olarak kozmetik, tatlandırıcılar, plastikleştiriciler ve ilaç sektörü başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır.

Karboksilli asitlerin esterifikasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve genellikle asit katalizör varlığında gerçekleştirilmektedir. H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ve HF gibi çeşitli inorganik sıvı asitler katalizör olarak kullanılmaktadır. Fakat bu katalizörler ekipmanları korozyona uğratmakta ve önemli miktarda çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Ayrıca bu maddeleri ortamdaki uzaklaştırmak ve tekrar kullanmak oldukça zordur.

Bu nedenle son yıllarda heterojen asit katalizör sistemlerinin geliştirilmesine çalışılmaktadır. Mineral asitler, reçineler, zeolitler ve heteropoliasitler karboksilli asitlerin esterleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Fakat heterojen katalizörlerin sahip olduğu düşük aktif grup sayısı, düşük termal stabilite ve yüksek kütle transfer direnci ve uzun reaksiyon süreleri esterleşme reaksiyonunu etkileyecek problemlerden bazılarıdır.

Ekolojik ve ekonomik yönden artan şikayetlere bağlı olarak, istenen ürünü çevre dostu ve güvenli prosesler aracılığıyla yüksek verim ve seçicilikte elde etmek üzere esterlerin sentezi için yeni metodların geliştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, iyonik sıvılar benzersiz özellikleriyle esterleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan sıvı ya da katı asitlerin yerine, gelecek vaat eden katalizörler olarak düşünülmektedir.

Bu çalışma kapsamında iyonik sıvıların esterifikasyon reaksiyonlarına etkisi incelenmiştir. Karboksilli asit olarak asetik asit, alkol olarak ise benzil alkol, butil alkol ve izoamil alkol kullanılmıştır. Katalizör olarak 1-Etil-3-Metil imidazolyum hidrojen sülfat [EMIM]HSO₄, 1-Etil-3-Metil imidazolyum tetrafloroborat [EMIM]BF₄, 1-Metil-3-Oktil imidazolyum tetrafloroborat [OMIM]BF₄, 1,3-Dietil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imid [DEIM]NTf₂, 1-Etil-3-Metil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imid [EMIM]NTf₂ kullanılmıştır. İyonik sıvı yapısındaki farklı anyon ve katyonların, başlangıç asit/alkol oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zaman gibi reaksiyon şartlarının reaksiyon dönüşümü üzerine etkileri incelenmiştir. Asit dönüşümü (%) ve reaksiyon parametreleri arasındaki ilişkinin tahmini yanıt yüzey yöntemi ve Box-Behnken modeli uygulanmıştır.

Genel olarak, esterifikasyon reaksiyonlarında asidik karaktere sahip olan iyonik sıvıların daha yüksek aktivite gösterdiği ve geleneksel asit katalizörlerine alternatif katalizörler olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Ağustos 2015, 115 sayfa.

Anahtar kelimeler: Esterifikasyon, karboksilli asit, alkol, ester, iyonik sıvı, yanıt yüzey yöntemi.

SUMMARY

Ph.D. THESIS

INVESTIGATION OF IONIC LIQUIDS EFFECT IN ESTERIFICATION REACTIONS

Melisa LALİKOĞLU

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Erol İNCE

Esters are mainly defined as the reaction products of carboxylic acids and alcohols, and thousands of different kinds of esters are commercially produced for a broad range of applications. These products are especially used in many areas as environmentally friendly solvents, cosmetics, flavors, plasticizers and pharmaceuticals.

The esterification of carboxylic acids is an equilibrium reaction and usually occurs in the presence of acid catalysts. Various inorganic acids, such as H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 and HF , and solid acids are used as catalyst. But those can cause corrosion of equipments, and also a serious environmental pollution. Furthermore, it is very difficult to separate and reuse the inorganic acid catalysts.

For this reason, in recent years, heterogeneous acid catalyst systems are under development. Mineral acids, resins, zeolites and heteropolyacids are used in esterification of carboxylic acids. But, having less active sites, low thermal stability, and high mass transfer resistance and requiring extended reaction time are some of the problems that affect the esterification reaction.

Depending on the rising complaint which is ecologically and economically, there is need to develop new methods for the synthesis of esters in order to obtain the desired product in high yield and selectivity through an environmentally friendly and safe process. Therefore owing to the unique properties, ionic liquids are considered as

promising catalysts instead of liquid or solid acids catalysts used in esterification reactions.

In this study, the effect of ionic liquids on esterification reactions was investigated. Acetic acid is used as carboxylic acid and benzyl alcohol, butyl alcohol and isoamyl alcohol were used as alcohols. 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate, [EMIM]HSO₄, 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [EMIM]BF₄, 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate [OMIM]BF₄, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl)sulfonyl) imide [EMIM]NTf₂, 1,3-diethylimidazolium bis ((trifluoromethyl)sulfonyl) imide [DEIM]NTf₂ were used as catalysts. The effect of different anions and cations in the ionic liquid structure, the reaction conditions such as initial acid/alcohol ratio, the catalyst amount, the reaction temperature and the time on conversion were observed. The Box-Behnken experimental design of response surface methodology was applied to estimate the relationship between acid conversion (%) and reaction parameters.

In general, ionic liquids in acidic character showed high activity in the esterification reactions and as result, such ionic liquids can be used as an alternative catalyst to the conventional acids.

August 2015, 115 pages.

Keywords: Esterification, carboxylic acid, alcohol, ester, ionic liquid, response surface methodology.

1. GİRİŞ

Esterler, temel olarak asitler ve alkoller arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler olarak tanımlanır ve ticari olarak binlerce farklı türü geniş bir yelpazedeki uygulamalar için üretilmektedir [1]. Bu ürünler çevre dostu çözücü, kozmetik, parfümeri, petrokimya, yapay yiyecek tatlandırıcıları, plastikleştirici ve ilaç sektörü başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır [2].

Esterifikasyon reaksiyonları, bir denge reaksiyonudur ve katalizörsüz ya da katalizörlü olarak gerçekleştirilmektedir. Karboksilli asidin otoprotoliz hızının düşük olması nedeniyle ortamda katalizör olmadan reaksiyon çok yavaş ilerlemekte ve dengeye gelmesi uzun zaman almaktadır. Bu yüzden ortama proton donoru olarak kullanılacak bir asit katalizör eklenerek reaksiyonunun daha hızlı olması sağlanmaktadır [3]. Esterifikasyon reaksiyonları genellikle homojen veya heterojen katalizörlerin varlığında gerçekleştirilmektedir. H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HF , p-toluen sülfonik asit gibi çeşitli inorganik sıvı asitler homojen katalizör olarak kullanılan, en uzun geçmişe sahip olanlardır [4-8]. Ancak bu geleneksel yöntemin birçok dezavantajı görülmektedir. Ekipmanların korozyonuna, fazla yan reaksiyon meydana gelmesine ve ciddi çevre kirliliğine sebep olmakta olup, reaksiyon sonunda nötralize edilmesi gerekmektedir. Ayrıca bu maddeleri ortamdaki uzaklaştırmak, üründen ayırmak ve tekrar kullanmak oldukça zordur [9]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek üzere heterojen katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Zeolitler, Amberlyst 15 gibi iyon-değiştirici reçineler ve heteropoliasitler karboksilli asitlerin esterifikasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Ancak zamanla heterojen katalizörlerin de düşük aktif grup sayısına, yüksek kütle transfer direncine, uzun reaksiyon sürelerine, düşük termal stabiliteye sahip olmaları ve katalizör kalıntısı kontrolü gibi esterifikasyon reaksiyonunu etkileyecek problemlerinin olduğu ortaya çıkmıştır [10-21].

Esterifikasyon reaksiyonları tersinir reaksiyonlar oldukları için Le Chatelier ilkesine göre ortama reaktanlardan birinin aşırısını koymak veya reaksiyon sonunda oluşan suyu uzaklaştırmak suretiyle dengenin ürünler yönüne kayması sağlanarak verim arttırılabilir. Suyu uzaklaştırmak için kullanılan tekniklerden biri ortama hekzan, benzen, toluen gibi su tutucu bir solvent katılarak, su ile azeotrop oluşturmasını sağlamaktır [22]. Fakat bu proseslerde solventin geri kazanımı ya da reaktan fazlasını uzaklaştırmak için büyük enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu duruma ek olarak uçucu organik solventlerin atmosfere olan kaybı, üretim maliyetini arttırmakta ve çevre kirliliğine neden olmaktadır [23].

Çevre kirliliğini ve üretim maliyetlerini azaltmak, reaksiyon sonucu elde edilen ürünün reaksiyon ortamından kolay ayrışması ve katalizörlerin yüksek seçicilik ve reaktivitede tekrar kullanılması için mevcut esterifikasyon sistemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla iyonik sıvıların özellikle polarlığı ve hidrofobik yapıya sahip olmaları sebebiyle son yıllarda önemi artmakta ve birçok kullanım alanı bulunmaktadır. 2002 yılından itibaren esterifikasyon reaksiyonlarını geliştirmek amacıyla katalizör olarak kullanılması için iyonik sıvılar önerilmeye başlanmıştır [24]. Bu maddeler buhar basınçlarının düşük olması, yüksek termal stabiliteye sahip olmaları, ayarlanabilen asitliği, geri kazanılabilirliği ve toksik etkilerinin az olması sebebiyle çevreci kabul edilebilir reaksiyon ortamı olarak dikkat çekmektedir [25-32]. İyonik sıvılar, çözünürlüklerine bağlı olarak, esterifikasyon reaksiyonlarının ilk basamaklarında reaksiyon ortamının homojen, reaksiyon sonlarına doğru ise heterojen olmasını sağlamaktadır. Böylece üründen kolayca ayrılmakta ve birçok kere tekrar kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada iyonik sıvı katalizörlüğünde karboksilli asitlerin alkollerle esterifikasyon reaksiyonları incelenmiştir. Çalışma kapsamında farklı anyon ve katyona sahip beş farklı iyonik sıvı kullanılmıştır. Karboksilli asit olarak asetik asit, alkol olarak ise aromatik yapıya sahip benzil alkol, düz zincirli bir alkol olan butanol ve izoamil alkol seçilmiştir. Başlangıç asit/alkol mol oranı, iyonik sıvı (katalizör) miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanın asit dönüşümüne (%) etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin optimizasyonu yapılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ESTERLER

Esterler, doğada birçok meyve ve çiçeğin aromalarını, tatlarını ve kokularını meydana getiren temel bileşenlerdir. Doğal tatlar ve aromalar, bir esterin baskın olduğu birçok bileşenden oluşan kompleks bir karışım sonucu ortaya çıkar. Örneğin, doğal çilek aroması farklı birçok ester, karboksilli asit, alkol, aldehit, keton ve hidrokarbon karışımından oluşmasına rağmen, tek bir ester doğal kokusunu ya da tadını verir [33]. Tablo 2.1 'de sık rastlanılan esterlerin formülü, genel adı ve tadı/kokusu gösterilmektedir:

Tablo 2.1: Sık rastlanılan esterlerin kimyasal formülü, genel adı ve tadı/kokusu.

Esterin Kimyasal Formülü	Genel adı	IUPAC adı	Tadı/Kokusu
$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_3$	Etil format	Etil metanoat	Rom, çilek
$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$	n-Amil asetat	Pentil etanoat	Armut, muz
$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$	İzoamil asetat	3-metilbutil etanoat	Armut, muz
$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$	n-Oktil etanoat	Oktil etanoat	Portakal
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$	2-metilpropil propiyonat	İzobutil propanat	Rom
$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	Metil butirat	Metil butanoat	Elma
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	Etil butirat	Etil butanoat	Ananas
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$	n-Butil butirat	Butil butanoat	Ananas
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$	İzoamil valerat	3-metilbutil valerat	Elma
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{-CH}_3$	Benzil asetat	Benzil etanoat	Armut, yasemin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{.CO}_2\text{-CH}_3$	Metil fenil asetat	Metil 2-fenil etanoat	Bal

Doğal esterler meyve ve çiçeklerde düşük miktarlarda buldukları için saflaştırılmaları oldukça pahalı ve zor olmaktadır. Bu sebeple kimya endüstrisi, esterlerin sentetik olarak elde edilmesi için çeşitli metotlar geliştirmiştir.

Esterler, 4 farklı yöntemle elde edilebilirler [34-35]:

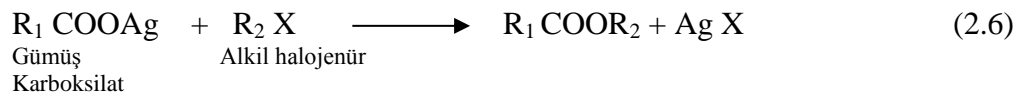
1) Karboksilli asitlerin bir asit katalizör varlığında alkollerle esterifikasyon reaksiyonu sonucunda ester elde edilir (Fischer Esterifikasyonu). İlgili reaksiyon denklem 2.1 'de gösterilmiştir:



2) Asit klorürlerin, anhidridlerin, nitrillerin, amidlerin alkolizi ile ester elde edilir. İlgili reaksiyonlar denklem 2.2 – 2.5 'de gösterilmiştir:



3) Karboksilli asit tuzlarının alkil halid ya da sülfatları ile reaksiyonu ile ester elde edilir. İlgili reaksiyon denklem 2.6 'da gösterilmiştir:



4) Transesterifikasyon reaksiyonu ile ester elde edilir. İlgili reaksiyonlar denklem 2.7 – 2.9 'da gösterilmiştir:

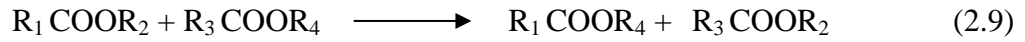
a) Bir ester ile bir alkolün reaksiyonu ile (alkoliz)



b) Bir ester ile bir asidin reaksiyonu ile (asidoliz)



c) Bir ester ile başka bir esterin reaksiyonu ile,

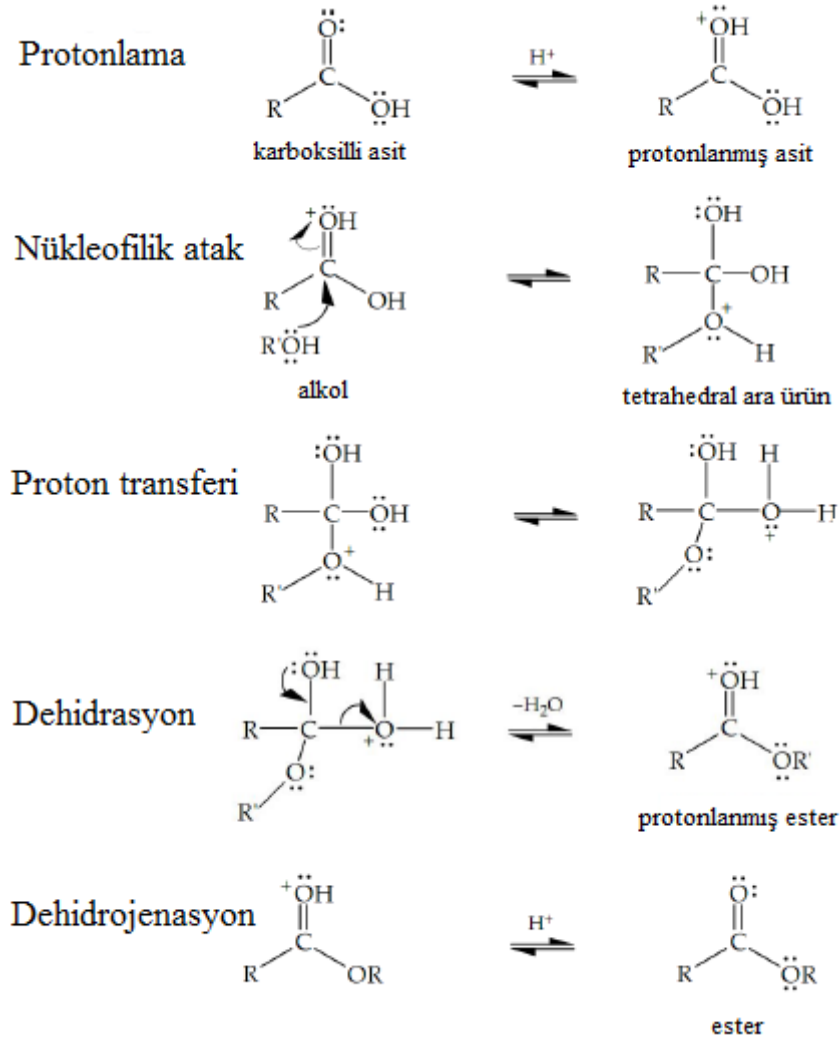


Kimya endüstrisinin birçok alanında organik esterler çok değerli ürünlerdir. Tatlandırıcı, aroma ve koruyucu madde olarak gıda sektörü, kozmetik, plastikleştiriciler ve ilaç sektörü başta olmak üzere birçok uygulama alanı vardır.

Birçok alkolün asetatları ticari olarak çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Yüksek çözücülükleri dolayısıyla etil, isopropil, butil, izobutil, amil ve izoamil asetatlar selüloz nitratta ve kaplamada; butil ve heksil asetatlar poliüretan kaplama sistemleri için mükemmel çözücüdürler. Etil, izobutil, amil ve izoamil asetatlar tatlandırıcı olarak; izopropil, benzil, oktil, geranil, linalil ve metil asetatlar ise parfümlerde kullanılan önemli katkı esterleridir [35].

2.2. ESTERİFİKASYON

Karboksilli asitlerin alkollerle verdiği esterifikasyon reaksiyonu endüstriyel olarak önem taşımaktadır. Esterifikasyon prosesinin kimya laboratuvarlarında farklı özellikte ester hazırlanmasından milyonlarca ton ticari ester üretimine kadar çok geniş bir kullanım alanı vardır. Bu yöntemle kimya, petrokimya, gıda ve ilaç endüstrilerinde kullanılmak üzere birçok türde ester elde edilmektedir. “Fischer esterifikasyon reaksiyonu” olarak da adlandırılan bu reaksiyon asit katalizör varlığında gerçekleşen denge reaksiyonlarıdır. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.1 'de gösterilmektedir:



Şekil 2.1: Asit katalizörlüğünde gerçekleşen esterifikasyon mekanizması [36].

Protonlanma: Karboksilli asidin karbonil oksijeni hidrojen iyonu tarafından protonlanır ve böylece karbonil karbonu nükleofilik atak için aktive olur.

Nükleofilik atak: Karbonil karbonuna, alkoldeki oksijenin nükleofilik atak yapmasıyla tetrahedral yapıda bir ara ürün oluşur.

Proton transferi: Karboksil grubundaki hidroksil oksijenine proton transferi gerçekleşir. Bu protonlanma ile hidroksil grubu suya dönüşür ve su molekülü serbest hale geçer.

Dehidrasyon: Su kaybıyla protonlanmış ester oluşur.

Dehidrojenasyon: Ester oluşumu ile katalizör protonu serbest hale geçer [36].

Esterifikasyon reaksiyonlarında, reaksiyon sırasında kırılan bağ karboksilik asitteki karbonil-oksijen bağıdır. Bu durum benzoik asidin isotropik oksijen içeren metanol ile hidroklorik asit katalizörlüğünde yapılan esterifikasyonunda reaksiyon sonucu oluşan suda bulunan oksijenin alkoldeki değil, asitteki oksijen olmasıyla açıklanmaktadır [37].

Reaksiyon mekanizmasına göre, nükleofilik atak gerçekleşen basamakta sterik etkinin reaksiyon hızına önemli etkisi bulunmaktadır. Asitte bulunan alkil grubunun α ya da β karbonuna bağlanarak elde edilen dallanmış yapı, reaksiyon hızının azalmasına neden olmaktadır. Esterlerin üretiminde kullanılan alkollerin de sterik olarak engellenmiş olması ve primer, sekonder veya tersiyer yapıda olması reaksiyon hızını ve dönüşümünü etkilemektedir. Primer alkoller en hızlı reaksiyonu vermektedir. Örneğin metanol ile en hızlı ve yüksek verimli esterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Etil, n-propil ve n-butil alkoller ile yapılan reaksiyonlarda, reaksiyon yaklaşık olarak eşit hızlarda meydana gelir ve reaksiyon sonunda birbirine yakın dönüşümler elde edilmektedir. Aynı şartlarda gerçekleştirilen sekonder alkoller kullanılarak yapılan esterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon hızı ve dönüşümü daha düşük olmaktadır. Tersiyer alkol durumunda ise en yavaş ve % 1- 10 arasında değişen düşük dönüşümler elde edilmektedir. Reaksiyon hızı, molekül ağırlığının artmasıyla azalır [35,38].

2.3. KATALİTİK ESTERİFİKASYON

Esterifikasyon reaksiyonları katalizörsüz ya da katalizörlü ortamda gerçekleştirilen denge reaksiyonlarıdır. Atmosferik koşullarda katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonunun hızı oldukça yavaştır. Burada reaksiyon hızı karboksilli asidin kendisini katalizleme hızına bağlıdır. Daha hızlı bir reaksiyon için reaksiyon ortamına karboksilik aside proton donorü olarak görev yapacak bir katalizör eklenmektedir. Esterifikasyon proseslerinde kullanılan katalizörler homojen, heterojen ve enzimler olmak üzere üçe ayrılırlar.

Homojen katalizörler; reaktanlarla aynı fazda olan katalizörlerdir. Sülfirik asit, hidroklorik asit, hidrojen iyodür, fosforik asit, p-toluen sülfonik asit gibi mineral asitler esterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan etkili homojen katalizörlerdir. Ancak kullanılan homojen asitlerin korozyon etkisi, yan reaksiyonlar vermesi (eterifikasyon, dehidrasyon gibi), uzun reaksiyon süresi, ürünün nötralleştirilmesi sırasında yüksek miktarda atık tuz oluşması ve pahalı saflaştırma işlemleri bu yöntemin dezavantajlarıdır [38].

Heterojen katalizörler; reaktanlardan farklı fazda olan katalizörlerdir. Genellikle katı fazda bulunurlar. İyon değiştirici reçineler (amberlist-15, amberlit IR-120), heteropoliasitler, zeolitler bu tipte katalizörlere örnek olarak verilebilir. Kararsız yapıları, uzun reaksiyon süreleri ve yüksek maliyetleri bu tipteki katalizörlerin olumsuz özellikleridir.

Enzim katalizörler, canlı organizmalar tarafından üretilen proteinlerdir. Bu katalizörler gıda ve ilaç sektöründe kullanılan esterlerin üretiminde tercih edilmektedir. Ancak pahalı olması, yüksek sıcaklık ve pH'larda bozunması, etkinliklerinin düşük olması ve uygulamalarının hala laboratuvar ölçeğinde olması bu katalizör tipinin başlıca dezavantajlarıdır [39].

Bütün bu olumsuzlukları ortadan kaldırılması için yeni teknikler araştırılmaya başlanmıştır. Bu süreçte katalitik sistemler önemli bir yer tutmaktadır. Katalizörlerin uygulama alanını genişletmek amacıyla yüksek katalitik aktiviteye sahip, çevre dostu katalizörlerin geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır. İyonik sıvılar sahip olduğu özellikler nedeniyle varolan problemler için uygun çözümler sunmaktadır.

2.4. İYONİK SIVILAR

Kimya endüstrisinde çözücüler önemli rol oynamaktadırlar. Ancak proseslerde çok yüksek miktarda kullanılmaları ve uçucu olmaları sebebiyle son yıllarda bu maddelerin yerine alternatif çözücülerin aranması öncelikli bir konu haline gelmiştir. Bu nedenle uygun çözücü seçmek için çeşitli metodların ve araçların geliştirilmesi için birçok çalışma yapılmaktadır [40-46]. Yeşil Kimya alanına giren

bu çalışmalar, kimyasal proseslerde atıkların minimuma indirilmesini, zararlı, uçucu ve toksik çözücülerin kullanımından kaçınılmasını amaçlamaktadır [47]. Bu durum da birçok prosesin yeniden düşünülüp dizayn edilmesini gerektirmektedir.

1987 yılında kabul edilen Montreal Protokolüne göre çevre ve insan sağlığını korumaya yönelik genel önlemler alınmıştır [48]. Uçucu organik çözücülerin yerini alacak maddeler için 4 temel strateji belirlenmiştir [49-50]:

1. Çözücü kullanılmadan sentez reaksiyonu gerçekleştirme,
2. Çözücü olarak su kullanılarak sentez reaksiyonu gerçekleştirme,
3. Süperkritik akışkanlar kullanılarak sentez reaksiyonu gerçekleştirme,
4. İyonik sıvılar kullanılarak sentez reaksiyonu gerçekleştirme.




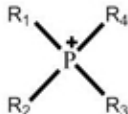

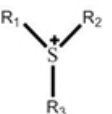
İyonik sıvılar, sadece iyonlardan oluşmuş, erime noktası 100 °C' nin altında olan tuzlardır. Özellikle oda sıcaklığında sıvı olarak bulunanlara "Oda Sıcaklığı İyonik Sıvıları, (RTILs)" denmektedir. İyonik sıvılar, organik katyonlar ile organik veya inorganik anyonların iyonik bağlarla bağlanmalarından meydana gelmektedirler [51-52]. Katyonlar büyük, zayıf molekülerarası kuvvete ve düşük yük yoğunluğuna sahip asimetric amonyum ya da fosfonyum tuzları ya da hetero aromatiklerdir.

İyonik sıvıların birçok alanda kullanılmasını sağlayan sahip oldukları eşsiz özellikleri şunlardır [53-57]:


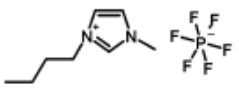
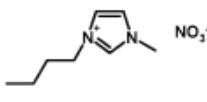
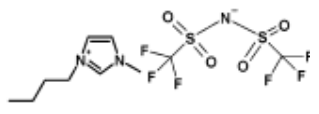
- Buhar basınçları çok düşük olduğundan, uçucu değildirler. Doğrudan ateşe maruz kaldıklarında bile yanmazlar. Bu özellikleriyle iyonik sıvılar geleneksel organik solventlere göre daha güvenli ve çevre dostudurlar. Ayrıca katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda reaksiyon ürünleri destilasyonla kolaylıkla ayrılabilir.
- İyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özellikleri, yapısındaki anyon ve katyonların cinsi değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Böylece bu maddeler ihtiyaca göre sentezlenebilirler.
- Organik çözücülerin birçoğu ile karışmazlar ve 2 fazlı sistemler için, susuz polar alternatif sistemler sağlarlar. Hidrofobik iyonik sıvılar, suyla karışmayan polar fazlar olarak kullanılabilirler (ayırma teknolojisi ve bifazik sistemler için önemlidir).

- Organik ve inorganik maddelerin büyük bir kısmı için iyi çözücüdürler.
- Termal kararlılığa sahiptirler (300 °C 'ye kadar reaksiyon ortamında bozunmadan kalabilirler).
- Reaksiyon sonunda ortamdan uzaklaştırılarak tekrar tekrar kullanılabilirler.
- Elektriği iyi iletirler. Bu özellik sayesinde elektrokimyasal proseslerde ve mikrodalga ile yapılan reaksiyonlarda kullanılırlar.
- Gaz hale dönüştürülemezler. Dolayısıyla hava kirliliğine sebep olmazlar ve kimyasal proseslerde zararlı gazlar meydana getirmezler

İlk iyonik sıvı, 1914 yılında Walden tarafından sentezlenen, erime noktası 12°C olan etilamonyum nitrat ([EtNH₃][NO₃])'tır. Amonyum bazlı iyonik sıvılar iyi elektrokimyasal katalitik stabiliteyi, düşük erime noktası ve viskoziteleri nedeniyle yüksek enerjili elektrokimyasal aletlerde elektrolit olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Modern iyonik sıvı araştırmaları, 1940 'lı yılların sonlarına doğru termal bataryalarda yüksek sıcaklıkların yarattığı problemleri çözmek amacıyla düşük erime noktasına sahip N-alkil piridinyum halojeninin alüminyum klorür ya da alüminyum bromür bileşiği üzerinde çalışılmasıyla başladı. Düşük erime sıcaklığı, yüksek elektrik iletkenliği elde edilmek isteniyordu. 1980 'li yılların başında Wilkes ve çalışma arkadaşları ilk dialkil imidazolyum kloroalüminat yapılı iyonik sıvıyı bulmuşlardır. Bu maddeler super asitlik, uçuculuklarının az olması gibi etkin kimyasal özellikler sergilemektedirler. Ancak kloroalüminat iyonları suyla reaksiyona girerek hidrojen klorür oluşturmakta ve iyonik sıvıyı suya ve havaya karşı kararsız yapmaktadır. Bu durum suya karşı kararlı anyonların araştırılmasına sebep olmuştur ve 1992 yılında tetrafloroborat, hekzaflorofosfat, nitrat, sülfat ve asetat anyonları keşfedilmiştir. Bundan sonra iyonik sıvılar çeşitli uygulamalarda yeni, çevreci, yararlı solventler olarak ilgi merkezi oldu ve günümüzde yeni iyonik sıvıların keşfi için çeşitli anyon ve katyon türleri araştırılmaya devam edilmektedir. Günümüzde yaklaşık olarak 1 trilyon (10¹⁸) ulaşılabilir oda sıcaklığı iyonik sıvı olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 2.2 'de en çok kullanılan iyonik sıvı anyon ve katyonları, Şekil 2.3'te ise en yaygın kullanılan iyonik sıvılar gösterilmektedir [52-55].

Katyonlar:		
		
imidazolyum	piridinyum	pirolidyum
		
fosfonyum	amonyum	sülfonyum
Anyonlar:		
Klorür: Cl^-	Hekzaflorofosfat: PF_6^-	
Bromür: Br^-	Tetrafloroborat BF_4^-	
Trifloroasetat: CF_3CO_2^-	Metilsülfat : $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$	

Şekil 2.2: Bazı iyonik sıvı katyonları ve anyonları [54].

İyonik Sıvı	Yapısı	Kısa adı
1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat		[bmim][BF ₄]
1-butil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat		[bmim][PF ₆]
1-butil-3-metilimidazolyum nitrat		[bmim][NO ₃]
1-butil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil) imid		[bmim][Tf ₂ N]

Şekil 2.3: Bazı iyonik sıvılar, yapısı ve kısa adları [55].

2.4.1. İyonik Sıvıların Fiziksel Özellikleri

İyonik sıvılar, farklı anyon ve katyonların seçilmesiyle istenilen özellikte sentezlenebilmektedir.

2.4.1.1. İletkenlik

İletkenlik, iyonik sıvıları geleneksel organik solventlerden ayıran bir başka özelliktir. İyon büyüklüğü, anyonu yük delokalizasyonu, viskozite, yoğunluk, molekül ağırlığı ve iyon hareketliliği iyonik sıvıların iletkenliğini etkileyen parametrelerdir. Katyon büyüklüğü arttıkça viskozite artacağı ve iyon hareketliliği azalacağı için iletkenlik azalır. İyonik sıvıların iletkenlikleri genellikle 4.5-5 V arasında değişmektedir. Bu değer organik solventlerin iletkenlik değerinden yüksek ancak sulu elektrolitlerinkinden düşüktür. İyonik sıvıların yüksek viskozitelerinin iletkenlikleri üzerinde önemli etkisi vardır. Düşük viskoziteli iyonik sıvılar yüksek iletkenlik gösterirler [56-57].

2.4.1.2. Viskozite

Organik solventlerin oda sıcaklığındaki viskoziteleri 0.2-10 cP arasında değişirken, iyonik sıvıların viskoziteleri 10-726 cP arasında değişmektedir. İyonik sıvıların viskoziteleri hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri ve iyonik sıvının molekül ağırlığına bağlıdır. Katyonun alkil zinciri uzunluğu artması iyonik sıvıların viskozitelerinin artmasına neden olur. Bu durum katyonlar arasında Van der Waals kuvvetinin güçlü olmasından ileri gelmektedir. Ayrıca anyon simetrisi viskoziteyi etkileyen önemli parametrelerdir. Simetrik yapıli inorganik anyonlara (BF_4^- , PF_6^- gibi) sahip iyonik sıvıların viskozitesi, organik yapıli anyonlara (Tf_2N^-) sahip olanlara göre daha yüksektirler [58-63]. İyonik sıvıların viskoziteleri, sıcaklık arttıkça azalır. Tablo 2.1 'de bazı iyonik sıvılara ait viskozite değerleri verilmektedir.

Tablo 2.2: Bazı iyonik sıvılara ait viskozite değerleri [60].

İyonik Sıvı	Viskozite (cP)
[C ₄ MIM] [I]	1110
[C ₄ MIM] [BF ₄]	219
[C ₄ MIM] [PF ₆]	450
[C ₄ MIM] [Tf ₂ N]	69
[C ₄ MIM] [Cl]	716
[C ₆ MIM] [PF ₆]	585
[C ₈ MIM] [Cl]	337
[C ₈ MIM] [PF ₆]	682

[C₄MIM]: 1-butil-3-metilimidazolyum; [C₆MIM]: 1-hekzil-3-metilimidazolyum; [C₈MIM]: 1-oktil-3-metilimidazolyum

2.4.1.3. Yoğunluk

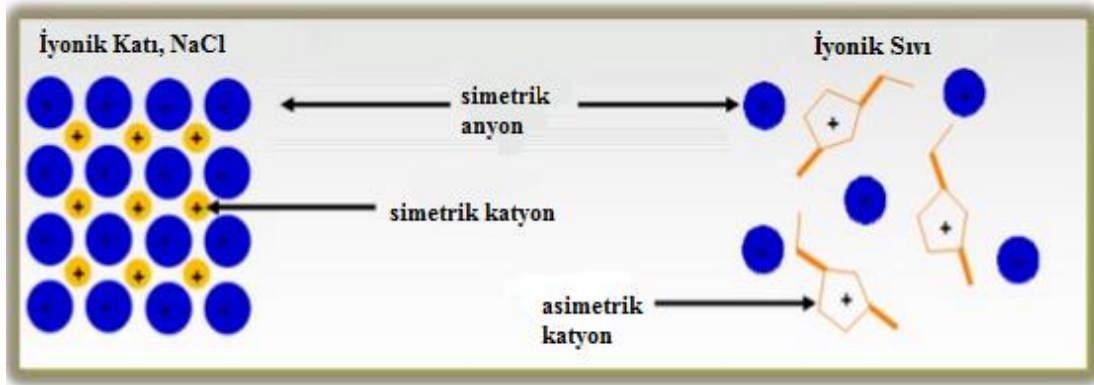
İyonik sıvıların yoğunluğu 1.05-1.36 g/cm³ arasındadır ve yapısındaki anyon ve kationlara bağlı olarak değişir. Genellikle sudan daha yoğundur. Anyon grupları büyümesi ile iyonik sıvıların yoğunluğu artarken, kationdaki alkil zincir uzunluğunun artmasıyla yoğunluk azalır. Çünkü kısa alkil zincirine sahip olan iyonik sıvılar sıkı paketlenmiş bir dizilime sahip oldukları için uzun alkil zincirine sahip olan iyonik sıvılara göre yoğunlukları fazladır. İyonik sıvıların yoğunluğu sıcaklık değişimlerinden çok fazla etkilenmezler [63-65].

2.4.1.4. Erime noktası

İyonik sıvılar 100°C'nin altında erime noktasına sahip oda sıcaklığında genellikle sıvı olan tuzlardır. Bu tuzları oluşturan anyonlar ve kationlar değiştikçe iyonik sıvının karakteristik özelliklerinden biri olan erime noktası da değişir. İyonik sıvıların erime noktasını etkileyen temel faktörler iyonlar üzerinde yük dağılımı, Hidrojen bağı yapabilme yeteneği, iyonların simetrisi ve van der Waals etkileşimleridir [49].

İnorganik bir tuz olan sodyum klorürün (NaCl, 803°C) ile aynı anyona sahip iyonik bir sıvı olan 1-propil-3-metilimidazolyum klorürün (60°C) erime noktaları karşılaştırıldığında; küçük inorganik kationların yerini büyük asimetric organik

katyonların almasıyla erime noktasında düşüş olduğu görülmektedir. Sodyum klorürü oluşturan Na ve Cl iyonları Şekil 2.4’ deki gibi biraraya gelerek kristal bir yapı meydana getirmektedir. Bu kristal yapı, iyonlar arasındaki çekim kuvvetini en üst düzeye çıkarır, itme kuvvetini en aza indirir ve böylece yüksek kararlılık sağlar. Buna karşılık iyonik sıvının yapısında bulunan katyonun asimetric yapıya sahip olması iyonlar arasındaki etkileşimin zayıf olmasına neden olmaktadır [59].

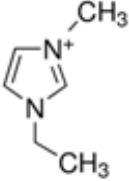


Şekil 2.4: İyonik katı ve iyonik sıvının yapısal farkı.

1-etil-2-metil imidazolyum klorürün erime noktası 181 °C iken, 1-etil-3-metil imidazolyum klorürün 87 °C’dir. Bu durum iyonik sıvıların erime noktasının katyonun alkil zincirliği uzunluğu arttıkça düştüğünü göstermektedir. Ayrıca katyonik yükün eşit dağılım gösterdiği iyonik sıvıların erime noktasının düştüğü görülmüştür [63-64].

İyonik sıvının yapısında bulunan anyonların değişmesi de, iyonik sıvının erime noktasına önemli şekilde etki etmektedir. 1-Etil-3-metil imidazolyum [EMIM] katyonuna sahip, ancak farklı anyon içeren iyonik sıvıların erime noktaları karşılaştırıldıklarında; genellikle aynı yüklü anyonların yarıçapları büyüdükçe erime noktasının azaldığı görülmektedir. Çünkü bu durumda anyonlar ile katyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvveti zayıftır. Tablo 2.2 ’de bazı iyonik sıvıların erime noktaları sunulmuştur [65].

Tablo 2.3: [EMIM] katyonuna sahip bazı iyonik sıvıların erime noktaları [66].

Katyon	Anyon	Erime Noktası (°C)
 [EMIM]	Cl ⁻	87
	NO ₂ ⁻	55
	NO ₃ ⁻	38
	AlCl ₄ ⁻	7
	CF ₃ SO ₃ ⁻	-9
	CF ₃ SO ₂ ⁻	14

2.4.1.5. Termal kararlılık

İyonik sıvıların termal kararlılığı, sahip oldukları heteroatom-karbon ve heteroatom H-bağlarının gücünden kaynaklanmaktadır. Birçok iyonik sıvı 400 °C'ye kadar termal kararlılık gösterirler ve minimum buhar basıncı bozunma sıcaklığının üstünde oluşur. Termal kararlılık katyona kıyasla anyona bağlıdır. Anyon hidrofiliği arttıkça termal kararlılık azalır [63,65,67].

2.4.1.6. Buhar Basıncı

İyonik sıvıların ihmal edilebilir buhar basınçları en önemli özelliklerinden biridir. Solventlerle karşılaştırıldığında, iyonik sıvıların yapısında güçlü Coulomb kuvvetinin olduğu görülmektedir. Anyon ve katyon arasındaki etkileşim enerjisi (100 kJ/mol) suyunkinden 10 kat fazladır. Bu yüzden vakum altında yüksek sıcaklıklarda bile çok düşük buhar basıncına sahiptirler [68].

2.4.1.7. Çözünürlük

İyonik sıvıların çözünürlüğü yapısındaki anyon ve katyonların yapısına bağlı olarak geniş bir aralıkta değişir. İyonik sıvılar organik, inorganik maddeleri ve polimerleri çözebilirler. Birçok kimyasal reaksiyon için iyi çözücüdürler.

İyonik sıvılar sudaki çözünürlüğüne göre hidrofilik ve hidrofobik olarak sınıflandırılmaktadır. Genellikle iyonik sıvılarda katyonun alkil zincir uzunluğu arttıkça iyonik sıvının sudaki çözünürlük azalır. İmidazolyum yapıları iyonik sıvıların sudaki çözünürlüğü imidazol halkasındaki süstitüent ve anyona göre değişir.

Örneğin tetrafloroborat (BF_4)⁻ anyonuna sahip tuzun sudaki çözünürlüğü hekzaflorofosfat (PF_6)⁻ anyonuna sahip tuzdan daha fazladır. Bunu sebebi su ve (BF_4)⁻ arasındaki hidrojen bağlarının daha güçlü olmasıdır. Su ile faz oluşturan iyonik sıvılar ayırma işlemlerinden biri olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminde sık sık kullanılır.

2.4.1.8. Yüzey Gerilimi

İyonik sıvıların sıvı/hava yüzey gerilimleri sudan düşüktür (73 dyn cm⁻¹), ancak geleneksel solventlerden yüksektir (toluen: 32 dyn cm⁻¹, hekzan: 18 dyn cm⁻¹). Aynı anyona sahip iyonik sıvıların yüzey gerilimi katyonun alkil zincir uzunluğu ve sıcaklık arttıkça azalır. 1-butil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfatın (PF_6)⁻ yüzey gerilimi değeri 48.8 dyn cm⁻¹ iken, 1-hekzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfatın (PF_6)⁻ yüzey gerilimi değeri 43.4 dyn cm⁻¹'dir [60,64,67].

2.4.1.9. Refraktif İndeks

Refraktif indeks, maddelerin polarlığının bir ölçüsüdür ve istenilen refraktif indeks değeri iyonik sıvıyı oluşturan anyon ve katyonların seçimiyle elde edilebilir. İyonik sıvıların refraktif indeksi sıcaklık artmasıyla ve çözelti konsantrasyonunun artmasıyla azalır. Katyonun alkil zincir uzunluğu artmasıyla ise refraktif indeks lineer olarak artar [60,69,70].

2.4.2. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları

İyonik sıvılar çok popüler materyallerdir ve geniş çapta uygulama alanı bulmalarının nedeni sahip oldukları eşsiz özelliklerden kaynaklanmaktadır. Bazı kullanım alanlarını şu şekilde sınıflandırabiliriz [71-76]:

a) Elektrokimya

- Bataryalar
- Güneş paneli
- Yakıt hücreleri
- Elektro-optik

b) Fiziksel

- Isı transferi

- Viskozite yaęlama

c) Biyolojik

- İlaç dağıtımı
- Biyokütle prosesi

d) Çözelti

- Kuru temizleme
- Metal ekstraksiyonu
- Kişisel bakım
- Mumyalama
- Ev ürünleri
- Kaplama
- Süperkritik akışkan ekstraksiyonu

İyonik sıvılar sahip oldukları eşsiz özelliklerinden dolayı organik sentezlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır. En önemli uygulamalarından biri esterifikasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmasıdır [77-81].

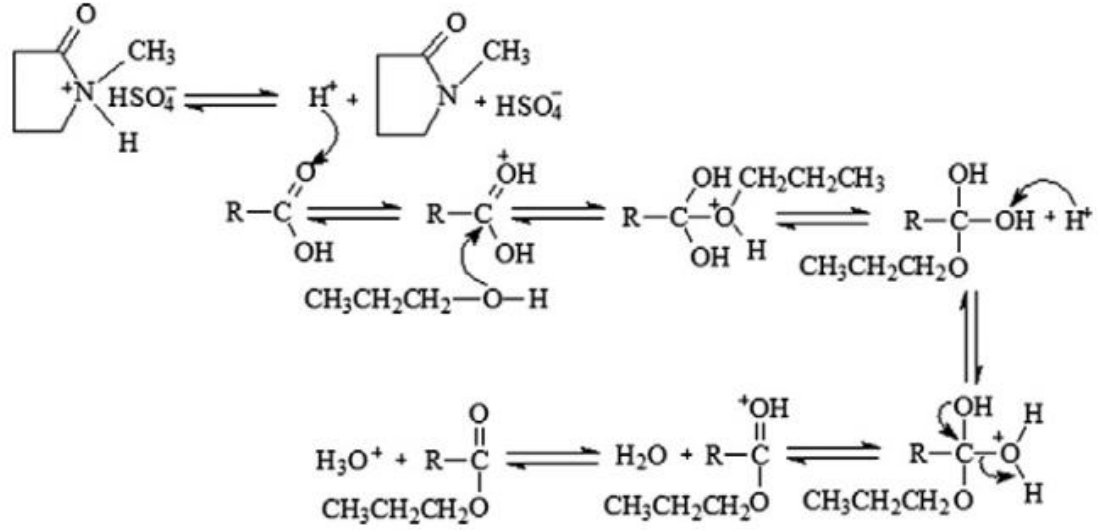
2.4.3. İyonik Sıvılarla Esterifikasyon Reaksiyonu

Yeni çözgen sınıfını oluşturan iyonik sıvılar düşük erime noktasına sahip organik tuzlardır. Düşük buhar basıncı, mükemmel çözücü özelliği (çok sayıda organik ve inorganik maddeler için), kolay hazırlanabilmesi, tekrar kullanılabilmesi ve termal kararlılığa sahip olmaları iyonik sıvıların, organik sentezlerde çevre dostu tepkime ortamı ve katalizör olarak ön plana çıkmasına neden olmaktadır [82-83].

İyonik sıvıların en ilginç avantajları ise, katyon, anyon ve katyona bağlı alkil gruplarının değiştirilmesiyle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilebilmesidir. Literatür incelendiğinde genellikle imidazol esaslı iyonik sıvıların kullanıldığı görülürken imidazolidin esaslı iyonik sıvıların ilgili çok az çalışma olduğu görülmektedir. İmidazolidin halkaları imidazol halkasına göre elektronca daha zengindir. Bu nedenle, imidazolidin çekirdeği içeren iyonik sıvıların organik tepkimeler üzerine farklı etkiler oluşturabilecekleri düşünülmektedir.

Karboksilli asitlerle alkollerin esterifikasyon reaksiyonunda iyonik sıvılar katalizör görevi görmektedir. Bu reaksiyon sonunda yüksek ester dönüşümü elde etmek için ortamdaki suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Su, iyonik sıvı ile birleşerek, geri reaksiyonda bulunmaz ve reaksiyon sonunda ester ortamdan dekantasyonla ayrılır [83-86].

Esterifikasyon reaksiyonu, asit katalizli bir reaksiyondur. Katalizörün asitlik derecesi ne kadar yüksekse reaksiyona etkisi o kadar fazla olur. İyonik sıvı ile esterifikasyon reaksiyonu mekanizması Şekil 2.5' teki gibidir [87].



Şekil 2.5: İyonik sıvı ile esterifikasyon mekanizması [87].

2.4.4. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Tao ve çalışma arkadaşları asetik asit ile metanolün esterifikasyon reaksiyonunu piridinyum hidrojen sülfat ([Hpy]HSO₄) ve 2-metilpiridin hidrojen sülfat ([Hmpy]HSO₄) iyonik sıvılarının katalizörlüğünde incelemiştir. Çalışmada asitlik kuvveti daha fazla olan ([Hpy]HSO₄) iyonik sıvısının kullanıldığı durumda asit dönüşümünün daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu sonucun esterifikasyon reaksiyonlarının asit katalizörlüğü varlığında gerçekleşmesi ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca sıcaklık, reaktanların mol oranı, katalizör miktarı gibi çeşitli parametrelerin etkisini irdelemiştir [88].

Li ve arkadaşları uzun zincirli alifatik asitlerle metanol ve etanolün sülfonik asid anyonuna ve imidazolyum veya piridinyum katyonuna sahip 2 adet Bronsted asidik iyonik sıvı varlığında esterifikasyon reaksiyonunu oda sıcaklığında ve yüksek verimlerde gerçekleştirdiğini görmüşlerdir. Elde edilen sonuçlara göre alifatik asitlerin karbon zincir uzunluğu arttıkça ester veriminin azaldığını, elde edilen esterin dekantasyonla kolaylıkla reaksiyon ortamından ayrıldığını tespit etmişlerdir [89].

Alifatik asitler ile metanolün esterifikasyonunda çeşitli SO₃H fonksiyonelli iyonik sıvıların katalitik aktiviteleri incelemiştir. Bu iyonik sıvıların fonksiyonellenmemiş analoglarına göre çok daha yüksek katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan iyonik sıvı miktarı arttıkça verimin arttığını gözlemlemiştir [90].

Zhou ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada asetik asit ile farklı yapıdaki alkollerin esterifikasyon reaksiyonu 1-metil-2 pirolidonyum hidrojen sülfate ([Hnmp]HSO₄), 1-metilimidazolyum tetrafloroborat ([Hmim]BF₄) ve sülfirik asit (H₂SO₄) katalizörlüğünde incelemiştir. Yapılan çalışmada, katalitik performans iyonik sıvıların suda çözünmelerinden dolayı yapısındaki katyonların anyonlara göre daha kuvvetli etkisi olduğu, sıcaklık arttıkça ester veriminin arttığı ancak alkollerin zincir uzunluğunun verimi çok etkilemediği ve H₂SO₄'ün ([Hnmp]HSO₄)'e göre 400 kere daha korozif olduğu bulmuşlardır [91].

Tao ve çalışma arkadaşları asetik asit ile n-butanolün esterifikasyon reaksiyonunu farklı iyonik sıvıları katalizör olarak kullanarak sıcaklık, başlangıç reaktan konsantrasyonu, katalizör gibi etkenleri irdelemiştir. Yapılan çalışmada, fazla miktardaki asidin reaksiyon karışımının iki fazlı bir sistem oluşmasını zorlaştırdığı, faz ayırımı meydana geldikten sonra alkol ve asidin yeterince temas etmemesi ya da reaktanlar ve katalizör arasındaki etkileşimsizliğin düşük asit dönüşümüne sebep olduğu, sıcaklık arttıkça ve iyonik sıvının hidrofilik olmasının faz ayırımı daha kolay gerçekleşeceğinden dönüşümü arttırdığı bulmuşlardır [92].

Naydenov ve çalışma arkadaşları asetik asit ile etanol ve 1-propanol kullanarak anyon grubu HSO₄⁻ olan 1-alkil-3metilimidazolyum katyon grubuna sahip 3 farklı

yapıdaki iyonik sıvı katalizörlüğünde esterifikasyon reaksiyonlarını kıyaslamışlardır. Söz konusu çalışmada katyonların alkil zincir uzunluğu azaldıkça, alkollerin ise zincir uzunluğu arttıkça iki fazlı bölgenin artmakta olduğu bulmuşlardır. İki fazlı bölgenin artmasının etkin bir ayrılma olmasına bağlı olarak yüksek reaksiyon dönüşümü olduğu görmüşlerdir [93].

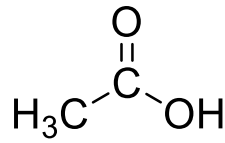
Tao ve çalışma arkadaşları hidrojen sülfat [HSO_4] anyonu içeren altı adet Bronsted asidik iyonik sıvı ile izoamil salisilat sentezi gerçekleştirilmişlerdir. Sıcaklık, katalizör miktarı ve reaktanların mol oranı gibi parametrelerin salisilik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada, ortamdaki iyonik sıvı miktarı arttıkça, reaksiyondaki aktif bölge artacağından asit dönüşümünün arttığı ancak belli bir miktardan sonra dönüşümün azaldığını söylemişlerdir. Alkolün zincir uzunluğu ile asit dönüşümünün arttığını tespit etmişlerdir [94].

Joseph ve çalışma arkadaşları, 1-metil-imidazolyum tetrafloroborat [$\text{MIM}]\text{BF}_4$, 1-butil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat [$\text{BMIM}]\text{BF}_4$, 1-butil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat [$\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ve 1-butil-3-metil imidazolyum paratoluensülfonik asit [$\text{BMIM}]\text{PTSA}$ iyonik sıvılarını reaksiyon ortamı ve katalizör olarak asetik asit ve benzil alkolün esterifikasyonu reaksiyonunda kullanmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, kullanılan iyonik sıvılar için yüksek asetik asit dönüşümleri elde edilmiştir. Ürün olarak elde edilen benzil asetatın; iyonik sıvı içinde çözünmediğinden reaksiyon ortamından dekantasyonla kolaylıkla ayrılabilirdiği, reaksiyon sonunda oluşan suyun iyonik sıvı ile karışmasından dolayı yüksek dönüşüm elde etmek için ayrı bir solvente ya da işleme gerek kalmadığı sonucuna varılmıştır. Bu yönleriyle iyonik sıvıların kimyasal proseslerde artan çevre kirliliğine karşı modern sentetik kimyada alternatif bir yaklaşım olduğu vurgulanmıştır [37].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ASETİK ASİT

Asetik asidin yapısal formülü Şekil 3.1’de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.1: Asetik asidin yapısal formülü.

Tablo 3.1: Asetik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

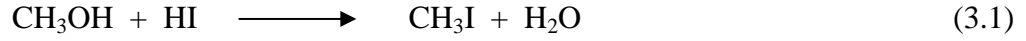
Görünüş	Renksiz sıvı ya da kristal
Molekül formülü	C ₂ H ₄ O ₂
Molekül Ağırlığı	60.05 g/mol
Yoğunluk ve Faz	1.049 g/cm ³ , sıvı; 1.266 g/cm ³ , katı
Erime Noktası	16.5 °C (289.6 ± 0.5 K)
Kaynama Noktası	118.1 °C (391.2 ± 0.6 K)
Parlama Noktası	43°C
Asidite (pKa)	4.76 (25°C’ de)
Viskozite	1.22 cP (25 °C’ de)
Kırılma İndisi	1.37 (20 °C’ de)
Asidite (pKa)	4.76 (25 °C’ de)

Etanoik asit ya da metan karboksilik asit olarak da adlandırılan asetik asit monokarboksilik bir asittir. Sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu veren, renksiz bir maddedir. Sirke, asetik asidin % 4-6’lık seyreltik çözeltisidir. Bu yüzden sirke asidi olarak da bilinir. Çözelti ortamında su ve etanol gibi polar bir çözücüdür. Alkolde çözünebilir ve su, eter, aseton, benzen ile karışabilir. Asetik asit sulu çözeltilerinde iyonlarına tamamen disosiyasyon olmadığından zayıf asit sınıfına girer.

Asetik asit saf çözeltileri cilt yanıklarına neden olabilir. Korozif bir madde olduğundan buharlarına 10 ppm seviyesinde uzun süre maruz kalındığında göz, burun ve boğazda yanmalara; 100 ppm seviyelerinde akciğerlerde tıkanıklığa; 1000 ppm seviyelerinde ise geri dönüşü olmayan ağır hasarlara sebep olmaktadır [95].

Asetik asit doğal olarak bakterilerin fermentasyonu sonucu elde edilmesi ile beraber sentetik olarak da üretildiği birçok endüstriyel proses vardır.

Metanolün bir katalizör varlığında karbonmonoksit ile reaksiyonu sonucu asetik asit üretilir. Üç basamakta gerçekleşen üretime ait reaksiyonlar aşağıda görülebilir.

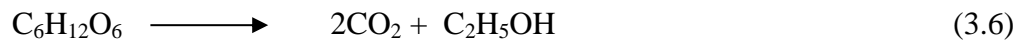


Diğer bir yöntem ise asetaldehit'in oksidasyon prosesidir. Asetaldehit, etilenin $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ katalizör varlığında oksidasyonu ile oluşur. Elde edilen asetaldehitin mangan asetat katalizörlüğündeki oksidasyonu sonucu asetik asit elde edilir. Reaksiyonlar aşağıdaki şekilde verilebilir.



Bütan, nafta gibi hidrokarbonların oksidasyonu sonucu asetik asit üretilir. Dünyadaki asetik asit üretiminin % 9'u bu yöntemle yapılmaktadır [96].

Asetik asit aerobik ve anaerobik fermentasyon ile biyolojik olarak elde edilmektedir. Aerobik fermentasyon iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta glikoz gibi bir karbonhidrat kaynağı ile etanol elde edildikten sonra, ikinci basamakta etanolün çeşitli aerobik bakterilerle oksidasyonu sonucu asetik asit elde edilir. Aşağıdaki reaksiyon ile gösterilir:



Anaerobik fermentasyonda ise çeşitli anaerobik bakteriler etanol kullanmadan doğrudan şekeri aşağıdaki reaksiyon sonucu asetik aside dönüştürebilirler [97].

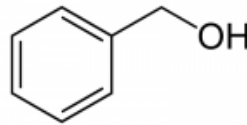


Asetik asidin kullanım alanları [97]:

- Vinil asetat üretimi için önemli bir hammaddedir. Bu madde ise vinil plastikleri, lateks boyalar ve katkı maddeleri için hammaddedir.
- Asit anhidrit eldesinde kullanılır.
- Esterleri mürekkep, boya ve kaplama ürünlerinde çözücü olarak kullanılır.
- Sirke üretiminde kullanılır.
- Asetat tuzları ısı transfer sıvısı, gıda katkı maddesi(E262) olarak kullanılır.
- Önemli bir çözücüdür. Teraftalik asit üretiminde çözücü olarak kullanılır.
- Zayıf asidik özelliği ev içerisinde temizlik amaçlı kullanım imkanı sunar.
- Asitlik sağlayıcı, lezzet verici, koruyucu, şelatlayıcı gibi görevlerde bulunur.

3.2. BENZİL ALKOL

Benzil alkolün yapısal formülü Şekil 3.2'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.2 'de sunulmuştur:



Şekil 3.2: Benzil alkolün yapısal formülü.

Tablo 3.2: Benzil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül formülü	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$
Molekül ağırlığı	108.14 g/mol
Yoğunluğu	1.044 g/cm ³
Erime Noktası	-15.2 °C

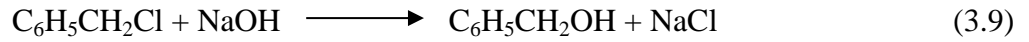
(Tablo 3.2'nin devamı)

Kaynama Noktası	205.3 °C
Parlama noktası	101 °C
Viskozite	5.474 cP
Refraktif indeks (n_D)	1.5396
Asidite (pK_a)	15.40

Fenilmetanol olarak da adlandırılan benzil alkol aromatik yapıda bir alkoldür. Renksiz, hoş kokulu bir sıvıdır. Suda az çözünür, alkol, eter, benzen ve kloroformda her oranda karışır. Polaritesi, düşük toksisitesi ve düşük buhar basıncı nedeniyle kullanışlı bir çözücüdür. Yasemin, sümbül, ylang-ylang yağlarının bileşenidir. Birincil alifatik alkollere benzer biçimde yükseltgenerek sırasıyla benzaldehit ve benzoik asit verir.

Cannizzaro tarafından 1853'te benzaldehitin potasyum hidroksitle işleme sokulması sonucu elde edildi. Büyük çapta üretimi benzil klorür üzerine sodyum karbonat etkisiyle yapılır. Öteki benzil bileşiklerinin elde edilmesinde, jelatin kazein, selüloz asetat için çözücü olarak, parfüm endüstrisinde özellikle alifatik asitlerle oluşturduğu esterleri biçiminde kullanılır.

Benzil klorürün sodyum hidroksit kullanılarak hidroliz edilmesi ile benzil alkol elde edilir.



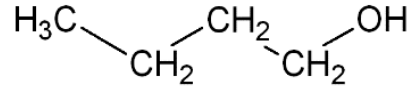
Benzil alkolün kullanım alanları;

- Sağlık sektöründe, saç bitinin tedavisi için %5'lik benzil alkol çözeltisi onaylı olarak kullanılan bir üründür.
- Farmasötik endüstrisinde düşük konsantrasyonlarda benzil alkol, damar içi ilaçları korumak için kullanılır.
- Cilde uygulandığında uyuşturucu etkisi olduğu için, bölgesel ağrı kesici olarak kullanılır.

- Mürekkep, boya, epoksi reçine ve lakların üretiminde bir çözücü olarak kullanılır.
- Kozmetik sektöründe koruyucu, çözücü (solvent), akışkanlık artırıcı, koku maskeleyici olarak kullanılır.
- Gıda endüstrisinde kullanılan tatlandırıcı esterleri için öncü madde olarak kullanılır.
- Fotoğraf sektöründe kullanımı mevcuttur.
- Nanoteknoloji de nanotellerin dielektroforetik yeniden yapılandırılması için dielektrik çözücü olarak kullanılır [98,99].

3.3. n-BUTİL ALKOL

Butanol de denilen n-butil alkol formülasyonu C_4H_9OH olan 4 karbonlu bir alkoldür. Düz zincirli izomerik yapıda (n-Butanol) veya dallı zincirli tersiyer yapıda (tert-butanol) olabilir. n-Butil alkolün yapısal formülü Şekil 3.3'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.3 'de sunulmuştur.



Şekil 3.3: n-Butil alkolün yapısal formülü.

Tablo 3.3: n-Butil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül formülü	C_4H_9OH
Molekül ağırlığı	74.12 g/mol
Yoğunluğu	0.810 g/cm ³
Erime Noktası	-89 °C
Kaynama Noktası	116-119 °C
Parlama noktası	34 °C
Viskozite (20°C'de)	2.95 mPa.s
Refraktif indeks (nD)	1.3993

Öncelikli kullanım alanları; solvent olarak, kimyasal sentezinde ara ürün olarak ve yakıt olarak. Biyolojik olarak üretildiği zaman bazen biobutanol olarak anılır.

Butanol ticari olarak daha çok fosil yakıtlardan üretilmektedir. Butil alkol üretiminde en çok kullanılan proses propilen ile başlar. Hidroformülasyon reaksiyonuyla devam ederek butiraldehit oluşur. Daha sonra hidrojen ile 1-butanole ya da 2-butanole indirgenir. Tert-butanol, propilen oksit ile birlikte izobutandan üretilir. Butanol ayrıca bakterilerin biyokütle fermentasyonu ile de üretilir. N-butanol Oxo prosesiyle de üretilmektedir [100].

Butanolün süstitüe hidroksiapatitler üzerinden katalitik reaksiyonu da incelenmiştir. Seçilen hidroksiapatitler arasında en yüksek seçiciliği Stronsiyum fosfat hidroksiapatit göstermiştir [101].

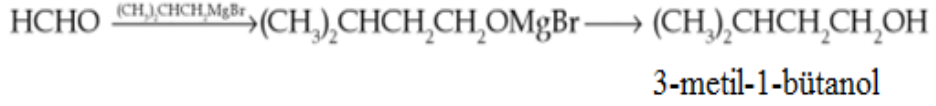
Butil alkolün kullanım alanları;

- Biyoyakıt olarak kullanılır. Yüzde 85 gücündeki butanol benzinli araçlarda yakıt olarak kullanılmaktadır [102].
- Butanol pek çok çeşitli kimyasal ve tekstil proseslerinde çözücü olarak ve ayrıca organik sentezlerde kullanılır.
- Boya inceltici ve kaplama uygulamalarında çözücü olarak kullanılır.
- Hidrolik ve fren sıvılarında bir bileşen olarak kullanılır [103].
- 2-butoksietanol sentezinde kullanılır [104]
- Baz olarak parfümlerde kullanılır. Ancak tek başına yüksek alkollü bir aromaya sahiptir.

3.4. İZOAMİL ALKOL

İzoamil alkolün yapısal formülü Şekil 3.4'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.4'de sunulmuştur.

İzoamil alkolün basit bir sentezi de trioksimetilenin (polimerize formaldehit) Grignard reaktifi ile reaksiyonuyla olmaktadır:



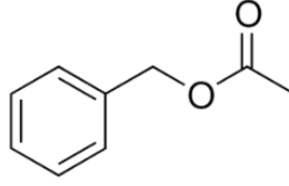
İzoamil alkolün amil alkol fermentasyonundaki aktif amil alkolden ayrılması çözünürlüğündeki ve kristalin formundaki farklılığıyla mümkün olmaktadır [107].

İzoamil alkolün kullanım alanları;

- Kloroform: izoamil alkol reaktifi içinde köpük önleyici madde olarak kullanılır [108].
- Fenol-kloroform ekstraksiyonunda kloroform ile karıştırılarak RNA etkinliğini inhibe etmek ve RNA çözünürlüğünü önlemek için kullanılır.
- Organik esterleriyle ilaç sektöründe kullanımı mevcuttur.
- Fotoğraf sektöründe kullanılmaktadır.
- Organik esterlerin ve diğer amil türevlerinin sentezinde kullanılmaktadır [107].
- İzoamil alkol, sentetik kayısı, muz, kiraz, erik, malt, portakal, erik ve viski tatları olarak kullanılır.
- İzoamil alkol baskı mürekkepleri, laklar, sakız, inhibitörler ve hidrolik sıvılar için iyi bir çözücü ve seyrelticidir [109].
- Sentetik muz yağının hammaddesidir.

3.5. BENZİL ASETAT

Benzil asetat aromatik yapıda bir esterdir. Asetik asit benzil esteri ya da benzil etanoat olarak da adlandırılır. Benzil asetata ait yapısal formül Şekil 3.5 'de, bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Benzil asetatın yapısal formülü.

Tablo 3.5: Benzil asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül Formülü	C ₉ H ₁₀ O ₂
Molekül ağırlığı	150.18 g/mol
Yoğunluğu	1.057 (16 °C)
Erime Noktası	-50 °C
Kaynama Noktası	213 °C
Parlama noktası	102 °C
Rekraktif indeks (n_D²⁰)	1.5232

Benzil asetat; yasemin, şeftali ve armutun karakteristik aroma kokusuna sahip ylang-ylang, tobira gibi birçok çiçekte doğal olarak bulunan renksiz yağsı bir sıvıdır. Suda çok zor çözünür, organik solventlerde ise çözünür. Çiçeksi kokusu ve düşük fiyatı nedeniyle sabun, parfüm, kozmetik endüstrilerinde esans olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Benzil asetat ayrıca arı biliminde de önemli bir yere sahiptir. Birçok çiçeğin esansiyel yağının temel bileşeni olan benzil asetatın tatlı kokusu, erkek orkide arılarını yemlenmek için harekete geçirir [110,111].

Ayrıca benzil asetat, plastik ve reçine, selüloz asetat, nitrat, yağlar, boyalar, cilalar ve mürekkep için çözücü olarak da kullanılabilir.

Benzil klorür ve alkali metal asetatlarının faz transfer katalizörleriyle reaksiyonu ile elde edilir.

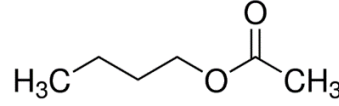
Dibenzil eterin asetik anhidrit ile reaksiyonu sonucu elde edilebilir.

Toluenin asetoksilasyonu ile katalizör varlığındaki reaksiyonu ile elde edilebilir.

Benzil alkol ve butil asetatın süperkritik karbondioksitin çözücü olarak kullanıldığı ortamda enzim varlığındaki transesterifikasyonu ile elde edilebilir [112,113].

3.6. BUTİL ASETAT

Butil etanoat olarak da adlandırılır. n-Butil asetat muz ya da elma karakteristik kokusuna sahip hoş kokulu bir esterdir. Aseton ve kloroformda çözünür. Butil asetata ait yapısal formül Şekil 3.6 'da, bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.6'da gösterilmiştir [114].



Şekil 3.6: Butil asetatın yapısal formülü.

Tablo 3.6: Butil asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül formülü	C ₆ H ₁₂ O ₂
Molekül ağırlığı	116.16 g/mol
Yoğunluğu	0.8825 g/cm ³
Erime Noktası	-78 °C
Kaynama Noktası	126.1 °C
Parlama noktası	22 °C
Viskozite	0.685 cP
Refraktif indeks (n_D)	1.3941 (20 °C)

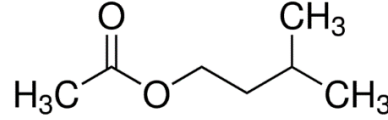
Birçok meyvede doğal olarak bulunur ancak sentetik olarak da elde edilir. Şekerleme, dondurma gibi yiyeceklerde ve parfüm endüstrisinde koku vermek amacıyla kullanılır. Benzen, toluen, aseton gibi düşük uçuculuğa sahip toksik solventlerin yerine akrilik polimerlerde, vinil reçinelerde, boya ve kaplama malzemelerinde çok amaçlı kullanılan bir solventtir [92].

Asetik asidin butanol ile uygun homojen ya da heterojen bir katalizör varlığında esterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilir [115]. Düşük donma noktasına sahip

olmasında dolayı biyoyakıtlarda katkı maddesi olarak kullanılır. Bioetanolün bioetilasetat ile transesterifikasyonu sonucu edilebilir [116].

3.7. İZOAMİL ASETAT

İzopentil asetat ya da 3-metil-1-butil-etanoat olarak da adlandırılır. Karakteristik olarak muz kokusuna sahiptir ve muz yağı olarak da bilinir. Suda az çözünür, ancak birçok organik solventte çözünür. İzoamil asetatın yapısal formülü Şekil 3.7'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.7 'da sunulmuştur.



Şekil 3.7: İzoamil asetatın yapısal formülü

Tablo 3.7: İzoamil asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül formülü	$C_7H_{14}O_2$
Molekül ağırlığı	130.18 g/mol
Yoğunluğu	0.876 g/cm^3 (25°C)
Erime Noktası	-78 °C
Kaynama Noktası	142 °C
Viskozite	0.78 cP
Refraktif indeks (n_D)	1.4

İzoamil asetat (muz yağı), geleneksel olarak asetik asidin izoamil alkol ile H_2SO_4 katalizörlüğünde esterifikasyonu sonucu kolaylıkla sentezlenebilir [117]:

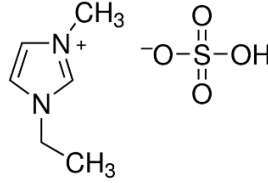
Kullanım alanları;

- Gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisinde,
- Etanol içindeki çözültüsü armut aroması verir ve yapay tatlandırıcı olarak
- Uçak sanayisinde rüzgar geçirmez kaplama olarak,
- Solunum cihazları ve gaz maskelerini test etmek için,
- Bal arılar için alarm feromonu olarak kullanılmaktadır [118, 119].

3.8. İYONİK SIVILAR

3.8.1. 1-Etil-3-Metil imidazolyum hidrojen sülfat [EMIM]HSO₄

1-Etil-3-Metil imidazolyum hidrojen sülfatın yapısal formülü Şekil 3.8 'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.8 'de sunulmuştur [120].



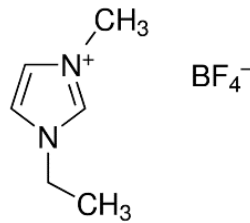
Şekil 3.8: [EMIM]HSO₄'ün yapısal formülü.

Tablo 3.8: [EMIM]HSO₄'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Sarı renkli sıvı
Molekül Formülü	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S
Molekül ağırlığı	208.24 g/mol
Yoğunluğu	1.367 g/cm ³
Erime Noktası	15 °C
Viskozite	1.65 cP

3.8.2. 1-Etil-3-Metil imidazolyum tetrafloroborat [EMIM]BF₄

1-Etil-3-Metil imidazolyum tetrafloroboratın yapısal formülü Şekil 3.9 'da ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.9 'da sunulmuştur [121].



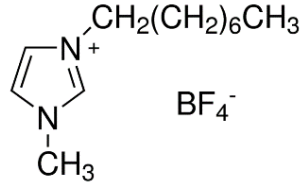
Şekil 3.9: [EMIM]BF₄'ün yapısal formülü.

Tablo 3.9: [EMIM]BF₄'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Sarı renkli sıvı
Molekül Formülü	C ₆ H ₁₁ BF ₄ N ₂
Molekül ağırlığı	197.97 g/mol
Yoğunluğu	1.294 g/cm ³
Erime Noktası	15 °C
Kaynama Noktası	>350 °C
Viskozite	1.65 cP

3.8.3. 1- Oktil-3-Metil imidazolyum tetrafloroborat [OMIM]BF₄

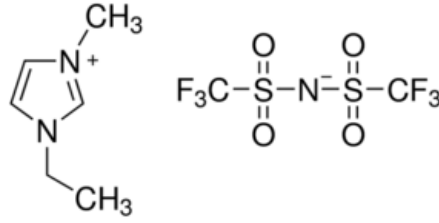
1-Metil-3-Oktil imidazolyum tetrafloroboratın yapısal formülü Şekil 3.10'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.10 'de sunulmuştur [70,123,124].

**Şekil 3.10:** [OMIM]BF₄'ün yapısal formülü.**Tablo 3.10:** [OMIM]BF₄'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Sarı renkli sıvı
Molekül Formülü	C ₁₂ H ₂₃ BF ₄ N ₂
Molekül ağırlığı	282.13 g/mol
Yoğunluğu	1.12 g/cm ³
Erime Noktası	-88 °C
Refraktif indeks (n_D)	1.4322

3.8.4. 1-Etil-3-Metil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imid [EMIM]NTf₂

1-Metil-3-Metil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imidin yapısal formülü Şekil 3.11'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.11 'de sunulmuştur



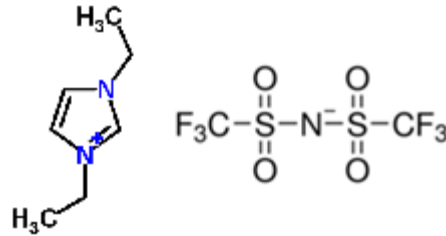
Şekil 3.11: [EMIM]NTf₂'nin yapısal formülü.

Tablo 3.11: [EMIM]NTf₂'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül Formülü	C ₈ H ₁₁ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂
Molekül ağırlığı	391.32 g/mol
Yoğunluğu	1.52 g/cm ³
Erime Noktası	-15 °C

3.8.5. 1,3-Dietil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imid [DEIM]NTf₂

1,3-Dietil imidazolyum bis ((triflorometil) sülfonil) imidin yapısal formülü Şekil 3.12'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.12 'de sunulmuştur.



Şekil 3.12: [DEIM]NTf₂'nin yapısal formülü.

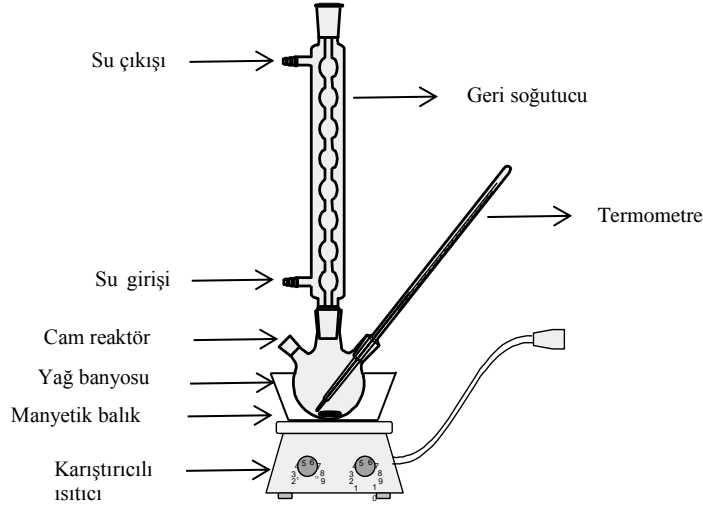
Tablo 3.12: [DEIM]NTf₂'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Sarı renkli sıvı
Molekül Formülü	C ₉ H ₁₃ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂
Molekül ağırlığı	405.34 g/mol
Yoğunluğu	1.452 g/cm ³
Erime Noktası	14 °C

3.9. DENEMELERİN YAPILIŞI

Esterifikasyon denemeleri 100 mL hacimli 3 boyunlu kesikli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, IKA CMAG HS7 model kontakt termometreli bir karıştırıcı ısıtıcıyla sıcaklığı sabit tutulan bir yağ banyosuna yerleştirilmiş ve reaksiyon sıcaklığı kontrol altına alınmıştır. Reaksiyon boyunca buharlaşma kayıplarını önlemek için reaktöre bir geri soğutucu bağlanmıştır.

Reaksiyon karışımının magnetik balık yardımıyla etkin bir şekilde karıştırılması sağlanmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.13 'de verilmektedir.



Şekil 3.13: Deney düzeneği.

Asit (Asetik asit), alkol (benzil alkol, butanol ve izoamil alkol) ve iyonik sıvı ([EMIM]HSO₄, [DEIM]NTf₂, [EMIM]NTf₂, [EMIM]BF₄ ve [OMIM]BF₄) sıcaklığı önceden 110°C 'de dengeye getirilen reaktöre; asit : alkol : iyonik sıvı mol oranları Tablo 3.13'de gösterildiği şekilde aynı anda eklenerek etkili bir karıştırma ile 4, 6 ve 8 saatlik denemeler yapılmıştır.

Tablo 3.13: Denemelerde kullanılan asit : alkol : iyonik sıvı mol oranları.

Sıra No.	Asit : Alkol : İyonik Sıvı
1	1:1:0.25
2	1:1:0.50
3	1:1:0.75
4	1.5:1:0.25
5	1.5:1:0.50
6	1.5:1:0.75
7	2:1:0.25
8	2:1:0.50
9	2:1:0.75

Reaksiyon sonunda ilgili fazdan alınan belli miktardaki örnek, Schot firmasından alınan “Easy-2” model otomatik titrasyon cihazı kullanılarak 0.1 N NaOH ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilmiş ve fazda reaksiyona girmeden kalan asit miktarı bulunarak % asit dönüşümü hesaplanmıştır [93,125-127]. Denemeler her bir şart için en az iki kez tekrar edilmiştir. İhtilaf durumunda tekrarlanabilir sonuçlar elde edilinceye kadar daha fazla sayıda deneme yapılmıştır.

Kullanılan reaktanların türlerine bağlı olarak reaksiyon sonucu oluşan ester ürün, bazı durumlarda meydana gelen iki fazdan birinde bulunurken, bazı durumlarda ise oluşan tek fazda bulunmaktadır.

3.9.1. [EMIM]HSO₄, [DEIM]NTf₂, [EMIM]NTf₂, [OMIM]BF₄ ve [EMIM]BF₄ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonları

Asetik asidin (AA) benzil alkol (BA) ile [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde gerçekleştiren benzil asetat esterifikasyon reaksiyonunda, reaksiyon süresi sonunda çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra iki faz oluşmaktadır. Oluşan bifazik ortamda, organik üst fazda ester ve reaksiyona girmeden kalan reaktanlar, sulu alt fazda ise iyonik sıvı ve su bulunur. Bu durumda reaksiyona girmeyen asit her iki fazda da olabileceğinden, her iki fazda da asit analizi yapılmıştır.

Asetik asidin benzil alkol ile [EMIM]BF₄ katalizörlüğünde gerçekleşen benzil asetat esterifikasyon reaksiyonunda ise, reaksiyon süresi sonunda iyonik sıvının katı

olarak çökmüş olduğu ortamda, sıvı faz ester ve reaksiyona girmeden kalan reaktanlardan oluşmaktadır [128]. Organik faz analiz edilerek reaksiyona girmeden kalan asit hesaplanmıştır.

[DEIM]NTf₂, [EMIM]NTf₂ ve [OMIM]BF₄ katalizörlüğünde gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonunda ise, reaksiyon sonunda oluşan ester, iyonik sıvı içinde çözüldüğünden dolayı çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra faz ayrımı gerçekleşmemiştir [129]. Bu durumda reaksiyon karışımında asit analizi yapılmıştır.

Her üç durum için de reaksiyon denklemi Şekil 3.14' de gösterilmiştir.

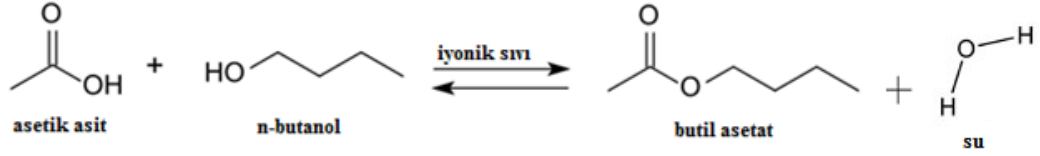


Şekil 3.14: Benzil alkol ve asetik asidin esterifikasyon reaksiyonu.

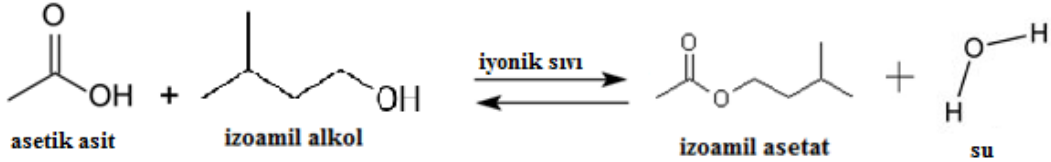
3.9.2. [EMIM]HSO₄ Katalizörlüğünde Yapılan Butil Asetat ve İzoamil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonları

Asetik asit ve benzil alkol ile yapılan denemeler sonucunda katalizör olarak kullanılan iyonik sıvılardan en etkin olanının [EMIM]HSO₄ olduğu görüldüğünden, bu iyonik sıvı ile butanol ve izoamil alkol kullanılarak esterifikasyon reaksiyonları yapılmıştır.

Butil asetat ve izoamil asetat esterifikasyon reaksiyon süresi sonunda çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan bifazik ortamda, organik üst fazda ester ve reaksiyona girmeden kalan reaktanlar, sulu alt fazda ise iyonik sıvı ve su bulunur. Her iki fazda da asit analizi yapılmıştır. Asetik asitin n-butanol ile esterifikasyon reaksiyon denklemi Şekil 3.15' de, izoamil alkol ile esterifikasyon reaksiyon denklemi Şekil 3.16 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15: n-Butanol ile asetik asidin esterifikasyon reaksiyonu.



Şekil 3.16: İzoamil alkol ile asetik asidin esterifikasyon reaksiyonu.

3.9.3. Asit- Baz Titrasyon Yöntemi

Asit-baz titrasyon metodu ile esterifikasyon reaksiyon sistemlerindeki asit dönüşümü belirlenmiştir. Bunun için belli zaman aralıklarında karışımdan alınan belli miktardaki örnek destile su ile seyreltikten sonra 0.1 N NaOH ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilerek asit dönüşümü bulunmuştur. Fazlarda iyonik sıvının bulunduğu durumlarda, iyonik sıvının asidik karakter nedeniyle sarfettiği sodyum hidroksit miktarı, yapılan ön denemelerle hesaplanmak suretiyle toplam sarfiyattan çıkarılmıştır.

$$AI \text{ (mol/L)} = NxFxS / T \quad (3.10)$$

AI : Asit indisi

N : NaOH çözeltisinin normalitesi

F : Faktör

S : 0.1N NaOH çözeltisinin mL'si

T : Alınan örnek miktarı (mL)

Esterifikasyon reaksiyonunda, A karboksilli asit, B alkol, E ester ve W su, k_1 reaksiyon hız sabiti olmak üzere reaksiyon denklemleri şu şekildedir:



$C_{A_0}=C_{B_0}$ ve $C_{E_0}=C_{W_0}=0 \text{ molL}^{-1}$ olarak kabul edersek; reaksiyon hız denklemi (3.12) denklemi ile gösterilmiştir:

$$r_A^- = kC_A^2 - kC_E^2 \quad (3.12)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} \quad (3.13)$$

Herhangi bir t anındaki asit dönüşümü (X_A) aşağıdaki bağıntıyla belirlenmektedir.

$$C_{A_t} = C_{A_0} - C_{A_0} * X_A \quad (3.14)$$

$$X_A = (C_{A_0} - C_{A_t}) / C_{A_0} \quad (3.15)$$

C_{A_0} : Başlangıç asit konsantrasyonu

C_{A_t} : herhangi bir t anındaki asit konsantrasyonu

X_A : asit dönüşümü

olarak hesaplanır.

3.10. DENEYSEL TASARIM

3.10.1. Yanıt Yüzeyi Metodu (Response Surface Method)

Sistemlerin performansının geliştirilmesi ve maliyeti arttırmadan prosesin veriminin artırılması önem arz etmektedir. Bu amaçla kullanılan yöntem “optimizasyon” olarak adlandırılmaktadır. Yanıt yüzey veya cevap yüzey yöntemi (RSM) son yıllarda kullanılan en popüler optimizasyon tekniklerinden biridir. Bu yöntem Box ve Wilson tarafından 1951 yılında geliştirilmiş bir deneysel tasarım yöntemidir [130].

Yanıt yüzey yöntemi, mühendislik problemlerinin modellenmesi ve analizi için kullanılan istatistiksel ve matematiksel metodların birleşimi ile oluşan bir tekniktir.

Bu yöntemin, yeni ürünlerin tasarımı ve iyileştirilmesi, proseslerin analizi ve geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimizasyonu gibi birçok önemli uygulaması vardır. Bu teknikte temel amaç cevap değişkeni ile bağımsız değişkenler arasında matematiksel ilişkiyi belirleyerek, çeşitli proses parametrelerinden etkilenen cevap değişkeninin (verim, yoğunluk, saflık gibi) optimize edilmesidir. Yanıt yüzey yöntemi ayrıca proses cevabı üzerine kontrol edilebilen (bağımsız) değişkenlerin tek başına ya da çoklu kombinasyonlarının etkisini de tanımlar [131].

Yanıt Yüzey yönteminin tasarım aşamaları şu şekilde özetlenebilir [131]:

1. Problemin durumu ve tanımlaması yapılır.
1. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri belirlenir.
2. Proses cevabının yeterli ve güvenli ölçümü için bir seri deney tasarlanır.
3. En iyi uyan 2. dereceden yanıt yüzey yöntemlerinden biri ile matematiksel model geliştirilir.
4. Cevabın maksimum ve minimum değerleri için deneysel parametrelerin optimum noktaları bulunur.
5. Proses parametrelerinin direkt (doğrudan) ve birbirleriyle etkileşimli etkileri iki ve üç boyutlu grafikler ile sunulur.

Eğer prosesi etkileyen bütün parametrelerin ölçülebilir olduğu varsayılırsa, yanıt yüzeyi fonksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (3.16)$$

Temel amaç, cevap değişkeninin (y) optimize edilmesidir. Bu sebeple, bağımsız değişkenler ile cevap değişkeni arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tanımlamak için uygun yaklaşımı bulmak gerekmektedir. Genellikle yanıt yüzey yöntemi için 2. dereceden polinomal denklem (3.16) kullanılır:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.17)$$

y : cevap değişkeni

x_1, x_2, \dots, x_k : faktör olarak da adlandırılan ve cevap değişkenini etkileyen bağımsız değişkenler (kontrol edilebilen değişkenler)

β_0 : model sabiti

β_{ii} ($i= 1,2,\dots,k$), β_{ij} ($i= 1,2,\dots,k, j=1,2, \dots,k$) : regresyon katsayıları

ϵ : deneysel hata

Deneysel tasarım genellikle birçok proste sistemi etkileyen parametrelerin etkilerinin kontrolü için kullanılır. Bu tekniğin kullanımı ile deney sayısında, reaktantlarda, zamanda, finansal girdilerde ve enerjide tasarruftan (azalmadan) söz edilebilir. Ayrıca deneysel hatalar minimize edilir. İstatistiksel metotlar prosesi etkileyen kontrol edilebilen değişkenlerin değişiminin etkisini ve onların birbirleriyle olan etkileşimlerini deneysel tasarım yoluyla ölçerler [131].

3.10.1.1. Model parametrelerinin tahmin edilmesi

Kimyasal prosesler birçok parametrenin etkisi altındadır. Bir proses üzerine bütün parametrelerin etkisini tanımlamak mümkün olmadığından sistemi en çok etkileyen parametreyi belirlemek önemlidir. Bu parametreler bağımsız değişken (kontrol edilebilen değişken; basınç, başlangıç konsantrasyonu, zaman gibi) olarak adlandırılmaktadır. Gözlemsel deneyler bağımsız değişkenlerin tanımlanması için çok kullanışlıdır. Önemli parametrelerin tanımlanmasından sonra seviyeleri tespit edilir. Optimizasyon prosesinin başarısı bu seviyelere bağlıdır. Yanlış seçim başarısız bir optimizasyona sebep olmaktadır [130].

Bağımsız değişkenlerin birimleri birbirinden farklı olabilir. Bazı parametreler aynı birime sahip olsa bile, bütün parametreler aynı aralıkta test edilmeyecektir. Çünkü deneysel alanda parametreler farklı birimlere ya da aralığa sahip iseler regresyon analizi yapılmamalıdır. Regresyon analizinden önce parametreler normalize edilmelidir. Her bir değişken -1 ve 1 arasında kodlanarak tanımlanmalıdır. Böylece seçilen değişkenler cevabı eşit şekilde etkileyeceğinden parametrelerin birimlerinin önemi ortadan kalkar. Kodlama için kullanılan denklem gösterilmektedir.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad (3.18)$$

Eşitlikte; x_i i. bağımsız değişkenin kodlanmış değerini, X_i i. bağımsız değişkenin gerçek değerini, X_0 bağımsız değişkenin merkez noktadaki gerçek değerini, ΔX_i ise basamak değişimini göstermektedir [130].

3.10.1.2. Deneysel tasarım yöntemi seçimi

Cevap değişkeni ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişki genellikle önceden bilinmez. Bu yüzden deneysel noktaların seçimi, deney sayısı gibi özellikler gözönüne alınarak, deneysel verilerin en iyi uyacağı farklı modeller test edilmelidir. Deneysel tasarım yöntemi seçildikten sonra bilgisayar programları yardımıyla hesaplama yapılmaktadır. Model denklemi tanımlanır ve model denklemdeki katsayılar öngörülür [130].

3.10.1.3. Model Uygunluğunun Test Edilmesi

Seçilen matematiksel modelin uygunluğunun doğrulanması için birçok test tekniği kullanılmaktadır. Varyans katsayısının hesaplanması (C.V.), kalıntı hata kareler toplamının hesaplanması, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması (R^2_{adj}), model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit) ve kalıntı analizi (residual analysis) bunlardan bazılarıdır. Seçilen çalışma aralığında elde edilen modele uygulanan testlerin tümüne varyans analizi (ANOVA) sonuçlarının denilmektedir[132].

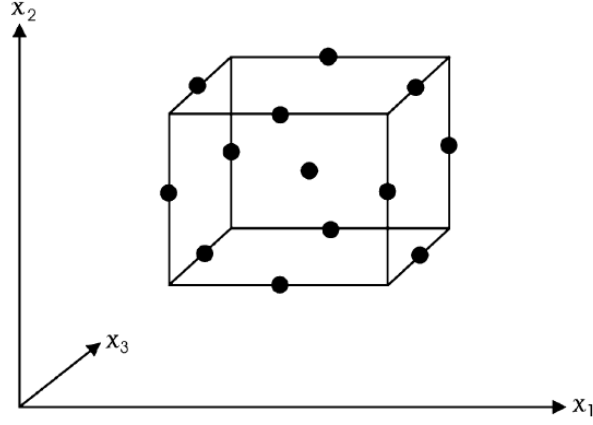
Farklı deneysel tasarım yöntemleri vardır ancak bunlardan en çok tercih edilenleri merkezi birleşik deney tasarımı ve Box-Benkhen tasarımıdır [133].

3.10.2. Box-Benkhen Tasarımı

Box ve Benkhen tarafından geliştirilen 2. Dereceden modellerin tahminlenmesinde kullanılan karesel deneysel tasarım yöntemidir. Bu tasarım her bir faktör için 3 seviyeli tamamlanmamış blok tasarımıdır [131]. Box-Benkhen yönteminde, tasarım seviyeleri, tasarım nokta sayısını polinomal katsayı sayısı ile aynı oranda arttırmaya izin verir. Bu tasarımda deney sayısı; k: faktör sayısı, n_0 : merkezi deney sayısı olmak üzere (3.19) denklemiyle belirlenmektedir.

$$N = 2k(k-1) + n_0 \quad (3.19)$$

Üç faktörlü bir sistem için Box-Behnken tasarımının geometrik gösterimi Şekil 3.17' de gösterilmektedir [134].



Şekil 3.17: Üç faktörlü bir sistem için Box-Behnken tasarımının geometrik gösterimi [134].

Deney sistemimize uyguladığımız üç faktörlü bir sisteme ait polinom denklem 3.20 'de sunulmuştur.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \varepsilon \quad (3.20)$$

4. BULGULAR

4.1. ESTERİFİKASYON REAKSİYONLARINA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ

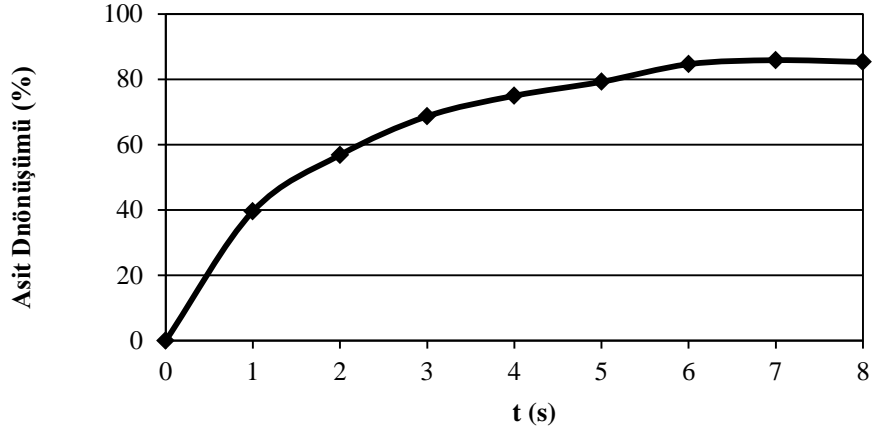
Yapılan deneysel çalışmaların ışığında elde edilen sonuçlar üzerinden benzil asetat sentezi için gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyonu etkileyen en önemli parametrelerin zaman, sıcaklık, asit-alkol mol oranı ve katalizör miktarı olduğu bulunmuştur. Sonuçlar bu bölümde başlıklar halinde, grafiksel olarak sunulmuştur. Ayrıca yapılan çalışmaların deneysel tasarımı yapılarak, kullanılan sistemdeki değişkenlerin ayrı ayrı ve birbirleriyle etkileşimlerinin cevap üzerine etkileri belirlenmiş ve grafiksel olarak gösterilmiştir.

4.1.1. Zaman Etkisi

Asetik asitin [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde benzil alkol ile esterifikasyon reaksiyonunda zamanın etkisini incelemek amacıyla; yukarıda anlatılan deney prosedürü AA : BA : EMIMHSO₄ mol oranı 1:1:0.5 olacak şekilde uygulanmıştır. Sonuçlar, Tablo 4.1' de, grafik olarak ise Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).

t (s)	Asit Dönüşümü (%)
0	0
1	39.59
2	56.84
3	68.68
4	74.95
5	79.23
6	84.62
7	85.85
8	85.30



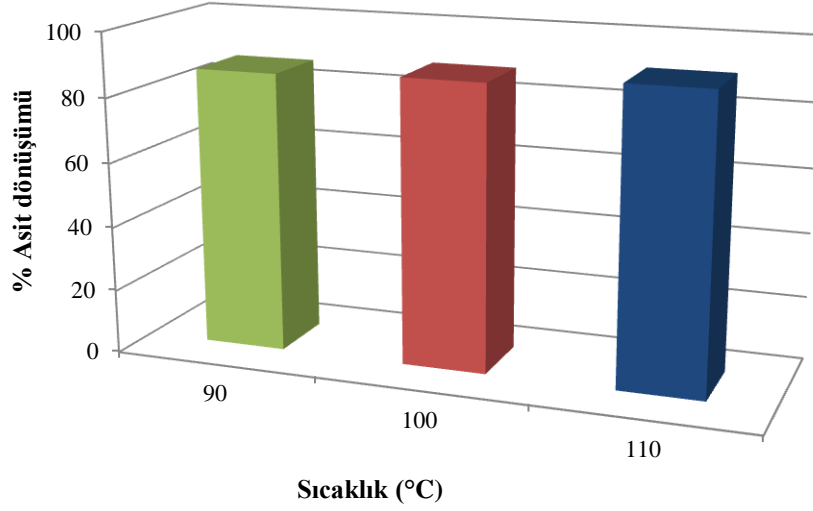
Şekil 4.1: Farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).

4.1.2 Sıcaklık Etkisi

Esterifikasyon reaksiyonlarında genellikle yüksek sıcaklık reaksiyon hızını ve asit dönüşümünü artırır. Bu yüzden esterifikasyon reaksiyon sistemi için en yüksek asit dönüşümünü bulmak amacıyla 3 farklı sıcaklık seçilmiştir. Seçim yapılırken kullanılan reaktanların ve oluşan ürünün (benzil asetat) kaynama sıcaklıkları dikkate alınmıştır. AA : BA : EMIMHSO₄ sistemi 1:1:0.75 mol oranı kullanılarak 8 saatlik denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2’de, grafiksel olarak da Şekil 4.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).

T (°C)	Asit Dönüşümü (%)
90	86.91
100	88.42
110	90.88



Şekil 4.2: Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).

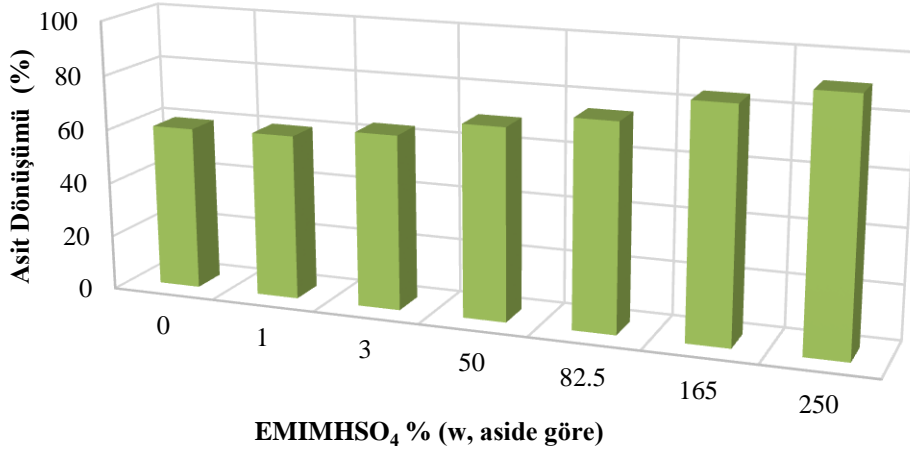
4.1.3 Katalizör Miktarı Etkisi

Esterleşme reaksiyonlarında kullanılan konvansiyonel asit katalizörler hem proses ekipmanının korozyona dirençli olmasını gerektirir hem de çevre kirliliği bakımından tehlike arz eder. Bu durum sonuçta esterifikasyon proseslerinin maliyetlerini önemli ölçüde etkiler. Klasik asit katalizörlerin bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak üzere kullanılan iyonik sıvı katalizörlerin kullanılma miktarları hakkında fikir sahibi olabilmek için, katalizör miktarlarının reaksiyon dönüşümü üzerine etkileri incelenmiştir. Mümkün olan en az miktarda katalizör kullanmak suretiyle en çok dönüşümün hedeflendiği bu çalışmada, iyonik sıvı miktarı kullanılan asidin ağırlıkça yüzde 1'inden başlayarak yüzde 240'ına kadar çıkarılmıştır. Bu miktarlar aynı zamanda AA : BA : [EMIM]HSO₄ mol oranı 1:1:0.003 ile 1:1:0.75 arasına tekabül etmektedir.

Benzil asetatın katalizör olarak kullanılan [EMIM]HSO₄ ile gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonunda, başlangıç katalizör miktarının etkisini belirlemek ve asetik asit dönüşümünün en yüksek olduğu miktarı bulmak amacıyla yukarıda verilen deney prosedürüne göre denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3'te, grafiksel olarak da Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).

AA:BA:[EMIM]HSO ₄ (mol)	[EMIM]HSO ₄ % (w, aside göre)	Asit Dönüşümü (%)
1:1:0	0	59.94
1:1:0.003	1	60.53
1:1:0.009	3	64.07
1:1:0.15	50	70.27
1:1:0.25	82.5	75.51
1:1:0.50	165	84.62
1:1:0.75	250	91.00



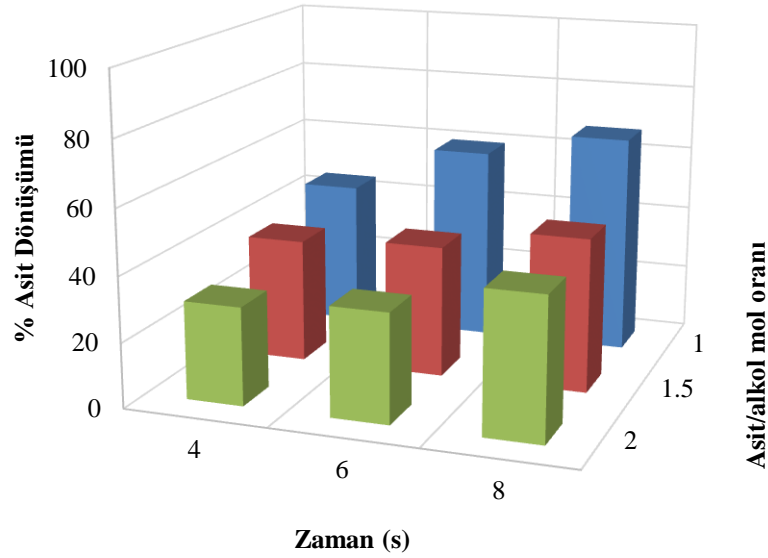
Şekil 4.3: Farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar için asetik asit dönüşümü (%).

4.2. ASETİK ASİT İLE BENZİL ALKOL'ÜN KATALİZÖRSÜZ YAPILAN ESTERİFİKASYON REAKSİYONU

Esterifikasyon sisteminde kullanılan katalizörlerin dönüşüme olan etkisini karşılaştırmak amacıyla, asetik asit ile benzil alkolün katalizör kullanılmadan esterleşmesi anlatılan deney prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4' de, grafik olarak ise Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Asetik asidin benzil alkol ile katalizörsüz 110°C 'de gerçekleşen esterifikasyonu sonucundaki asetik asit dönüşümü (%).

AA:BA mol oranı	Zaman (s)	Asit Dönüşümü (%)
1:1	4	44.95
	6	59.94
	8	67.62
1.5:1	4	38.13
	6	40.47
	8	47.37
2:1	4	30.24
	6	33.61
	8	43.57



Şekil 4.4: Asetik asidin benzil alkol ile katalizörsüz 110°C 'de gerçekleşen esterifikasyonu sonucundaki asetik asit dönüşümü (%).

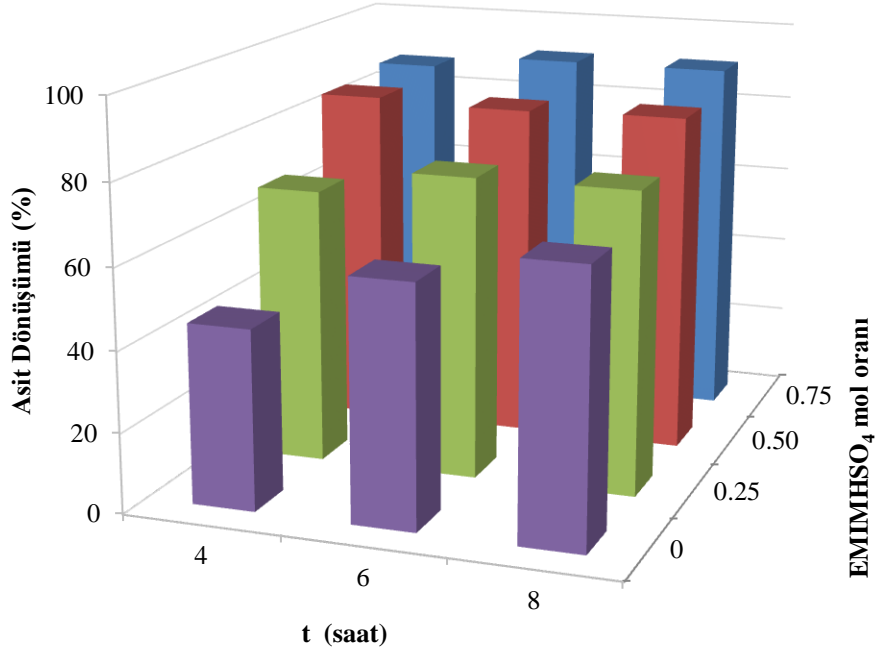
4.3. [EMIM]HSO₄ KATALİZÖRLÜĞÜNDE YAPILAN ESTERİFİKASYON REAKSİYONLARININ OPTİMİZASYONUNA YÖNELİK DENEMELER

[EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde gerçekleşen benzil asetat reaksiyonlarında sistemin 110°C'de 8 saatte dengeye geldiği bulunmuştur. En yüksek dönüşümün katalizör oranı olarak 0.25, 0.50 ve 0.75 mol oranlarında kullanıldığı anda elde edildiği tespit edilmiştir. Bu verilere bağlı olarak AA : BA mol oranı (1:1), (1.5:1) ve (2:1) olacak

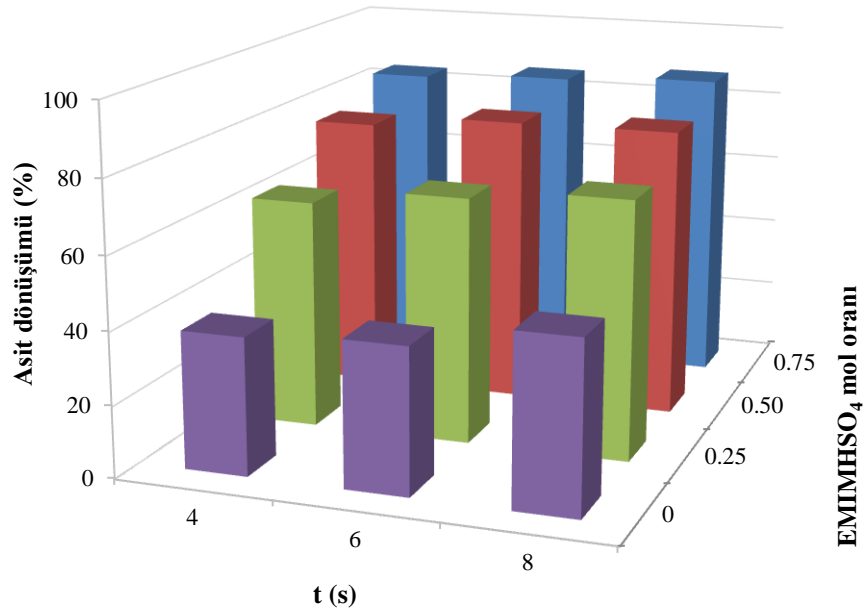
şekilde seçilerek 4, 6 ve 8 saatlik denemeler yapılmış olup, asetik asit dönüşümleri (%) Tablo 4.5’de, grafik olarak Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’de sunulmuştur.

Tablo 4.5: Asetik asidin benzil alkol ile [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde 110°C’ de gerçekleşen esterifikasyonu sonucundaki asetik asit dönüşümü (%).

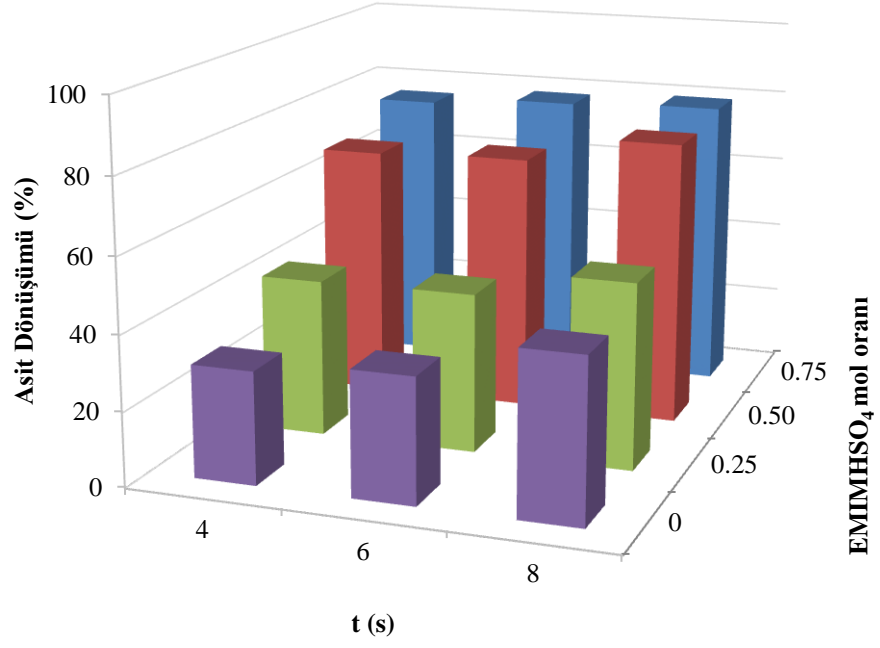
AA : BA mol oranı	[EMIM]HSO ₄ mol oranı	Zaman (s)	Asit Dönüşümü (%)
1:1	0	4	44.95
		6	59.94
		8	67.62
	0.25	4	69.01
		6	75.51
		8	75.52
	0.50	4	85.59
		6	84.62
		8	85.30
	0.75	4	87.63
		6	91.00
		8	90.88
1.5:1	0	4	38.13
		6	40.47
		8	47.37
	0.25	4	63.50
		6	68.29
		8	71.44
	0.50	4	76.93
		6	80.40
		8	80.70
	0.75	4	83.96
		6	85.73
		8	87.54
2:1	0	4	30.34
		6	33.61
		8	43.57
	0.25	4	42.33
		6	42.82
		8	49.94
	0.50	4	68.58
		6	69.70
		8	76.94
	0.75	4	75.66
		6	77.92
		8	79.14



(a)

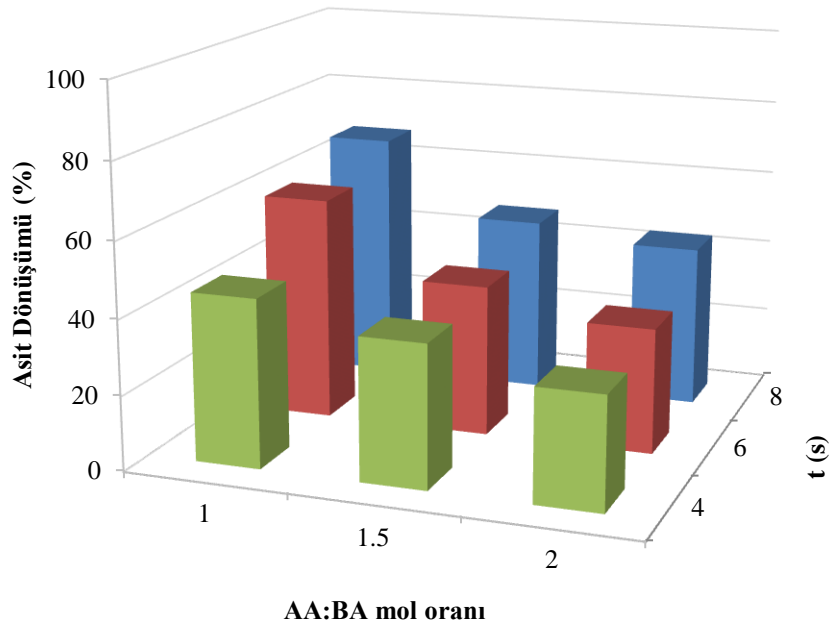


(b)

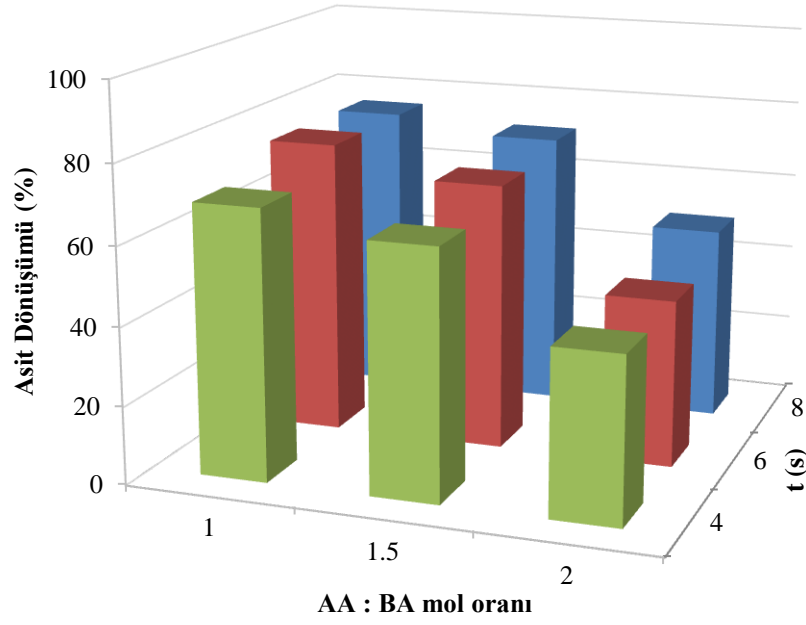


(c)

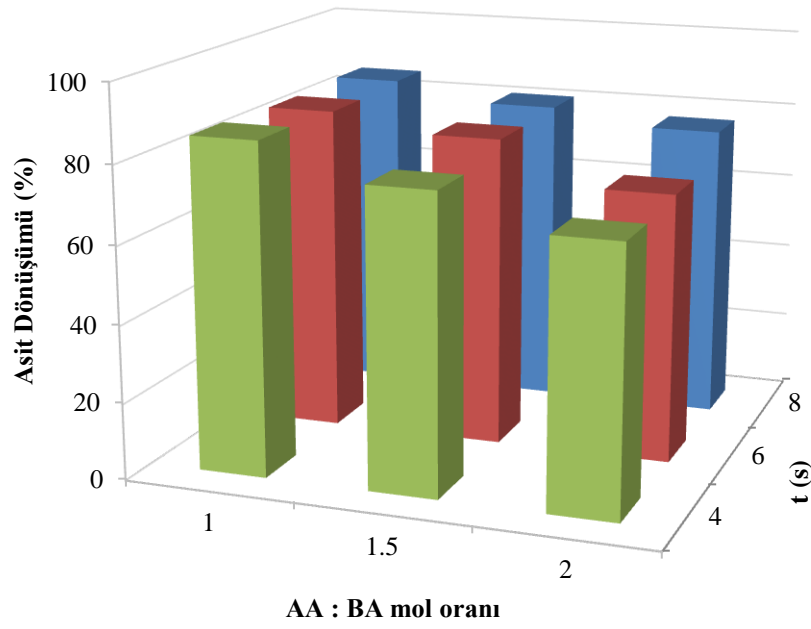
Şekil 4.5: AA: BA mol oranı (a) 1:1 (b) 1.5:1 (c) 2:1 olacak şekilde farklı iyonik sıvı miktarları kullanılması durumunda zamana bağlı olarak asit dönüşümü (%).



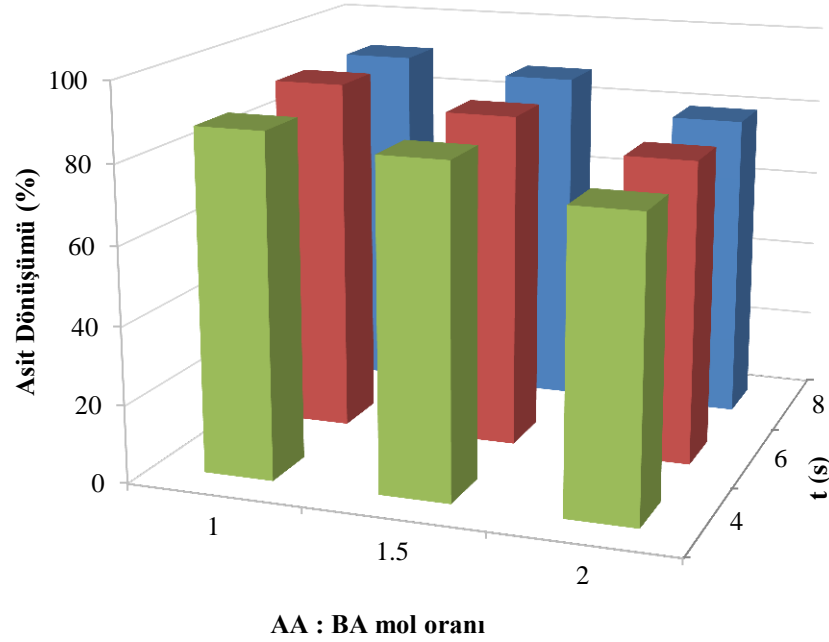
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.6: [EMIM]HSO₄ mol oranı (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.50 (d) 0.75 olacak şekilde farklı AA : BA mol oranı kullanılması durumunda zamana bağlı olarak asit dönüşümü (%).

4.4. OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

Çalışmanın bu aşamasında, elde edilen deneysel verilerin optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin temel amacı birçok değişkeni değerlendirerek, gerekli olan deney sayısını minimize etmektir. Ayrıca proses değişkenleri incelenerek, sistemin bu değişkenlere karşı cevabını modellemek için de kullanılmaktadır. Çalışılacak deneysel tasarım yöntemi olarak, literatürde [135-138] kullanılan yöntemlerinden biri olan Box-Behnken tasarımı seçilmiştir.

Box-Behnken deneysel tasarımı 3 seviyeli ve 3 faktörlü olarak yapılmıştır. 5 merkez sayıda olmak üzere Eşitlik 3.19 kullanılarak toplamda 17 adet deney tasarlanmıştır.

İncelenmek üzere esterifikasyon reaksiyonuna en fazla etki eden üç parametre belirlenmiştir. Çalışmada; asit / alkol mol oranı (x_1), iyonik sıvı mol oranı (x_2) ve

zaman (x_3), sisteme en fazla etki eden parametreler olarak belirlenmiş ve bu parametreler bağımsız değişkenler olarak, % asit dönüşümü yanıt fonksiyonu (y) olarak seçilmiştir. Yanıt yüzey yöntemi ve Box-Behnken yöntemi kullanılarak deneysel tasarım yapılmıştır.

Box-Behnken tasarımı için kodlanmış değerler ile gerçek değerler arasındaki ilişki Eşitlik 3.18'den elde edilmiştir. Buna göre, hesaplanan seviye değerleri Tablo 4.6'da verilmektedir.

$$x_1 = ((\text{Asit/ Alkol mol oranı}) - 1.5) / 0.5$$

$$x_2 = ((\text{İyonik sıvı mol oranı}) - 0.5) / 0.25$$

$$x_3 = ((\text{Zaman}) - 6) / 2$$

Tablo 4.6: Box-Behnken tasarımı için incelenen faktörlerin seviye değerleri.

Faktör	Sembol	Seviye No		
		-1	0	1
Asit / Alkol mol oranı	x_1	1	1.5	2
İyonik sıvı mol oranı	x_2	0.25	0.50	0.75
Zaman (saat)	x_3	4	6	8

4.4.1. [EMIM]HSO₄ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu

Asetik asidin benzil alkol ile [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan çalışmaların optimizasyonunda kullanılan girdi değişken noktaları ve bu noktalarda asit dönüşümü (%) cevap değeri (% y) olarak Tablo 4.7' de sunulmuştur.

Tablo 4.7: [EMIM]HSO₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı.

Deney No	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	1.0	0.25	6	77.96
2	1.0	0.50	4	85.59
3	1.0	0.50	8	85.30
4	1.0	0.75	6	91.00
5	1.5	0.25	4	63.50
6	1.5	0.25	8	71.44
7	1.5	0.50	6	80.40
8	1.5	0.50	6	79.96
9	1.5	0.50	6	79.13
10	1.5	0.50	6	79.27
11	1.5	0.50	6	79.44
12	1.5	0.75	4	83.96
13	1.5	0.75	8	87.54
14	2.0	0.25	6	42.82
15	2.0	0.50	4	68.58
16	2.0	0.50	8	76.94
17	2.0	0.75	6	77.92

Optimizasyon sonucu elde edilen 2. Dereceden model denklem (4.1)'de sunulmuştur.

$$y = 87.35 - 11.35 x_1 + 94.41 x_2 + 34.12 x_1 x_2 - 87.66 x_2^2 \quad (4.1)$$

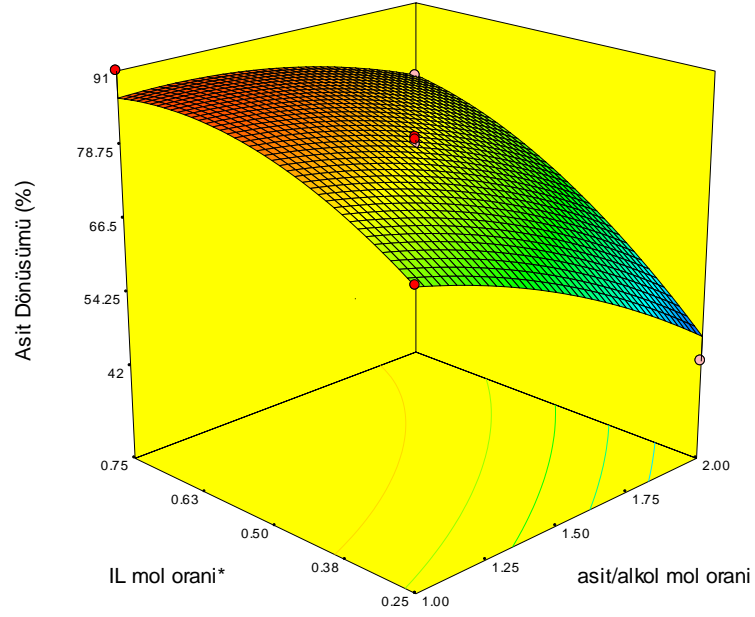
Bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin model tarafından iyi ifade edildiğinin bir ölçüsü, regresyon katsayısının 1'e yakın olmasıdır. Denklem 4.1'e ait R² değeri 0.9617, R²_{adj} değeri ise 0.9124 olarak bulunmuştur. Bu iki değer birbirine yakın olması elde edilen model denklem ile tahmin edilen asit dönüşümünün (%), deneysel veriler ile elde edilen asit dönüşümüne (%) oldukça yakın olduğunu göstermektedir. Modelde doğru kesinlik değeri, yanıtın hataya oranını ölçmektedir ve bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modeldeki doğru kesinlik değeri 16.556'dır. Ayrıca denklemden görüldüğü üzere asetik asit dönüşümü (%); iyonik sıvı mol oranı (x₂) artmasıyla artmakta, asit/alkol mol oranı (x₁) ile azalmaktadır. Bu parametrelerden en etkili olanın iyonik sıvı mol oranı olduğu görülmektedir.

Asit dönüşümünü etkileyen parametrelerden oluşan bu polinom denkleminin doğruluğunu test etmek amacıyla varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Tablo 4.8' de sunulmuştur. Bu yöntemle, modeli oluşturan herbir değişkenin lineer, kuadratik ve ikili etkileşiminin önem derecesi F-testi ve $p > F$ ile belirlenmiştir. p değeri (anlamlılık düzeyi) 0.05'den küçük olan model terimleri (hata yapma olasılığının % 5 olması) yanıtı etkileyen önemli terimlerdir. Bu şartı sağlamayan katsayıya sahip model terimleri denklemden çıkarılarak model sadeleştirilmiştir. Modelin standart sapması 3.31 olarak hesaplanmıştır.

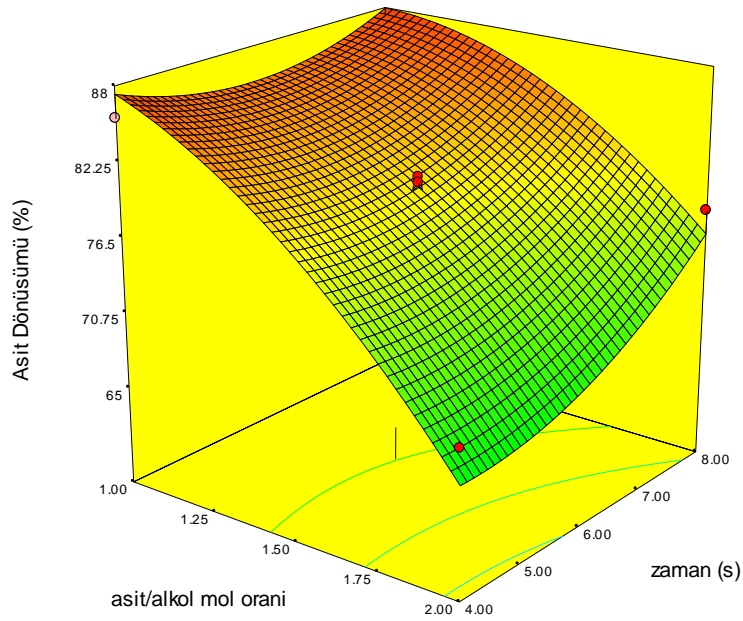
Tablo 4.8: [EMIM]HSO₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	$p > F$ Değeri
Model	1926.26	9	214.03	19.51	0.0004
x_1	588.07	1	588.07	53.60	0.0002
x_2	1005.76	1	1005.76	91.68	< 0.0001
x_3	47.97	1	47.97	4.37	0.0748
x_1x_2	72.76	1	72.76	6.63	0.0367
x_1x_3	18.71	1	18.71	1.71	0.2329
x_2x_3	4.75	1	4.75	0.43	0.5315
x_1^2	37.55	1	37.55	3.42	0.1068
x_2^2	126.39	1	126.39	11.52	0.0115
x_3^2	25.25	1	25.25	2.30	0.1730
Artık	76.79	7	10.97		
Uyum eksikliği	75.68	3	25.23	90.33	0.0004
Hata	1.12	4	0.28		
Toplam	2003.06	16			
Standart Sapma				3.31	
R^2				0.9617	
R^2_{adj}				0.9124	
Adeq R^2				16.556	

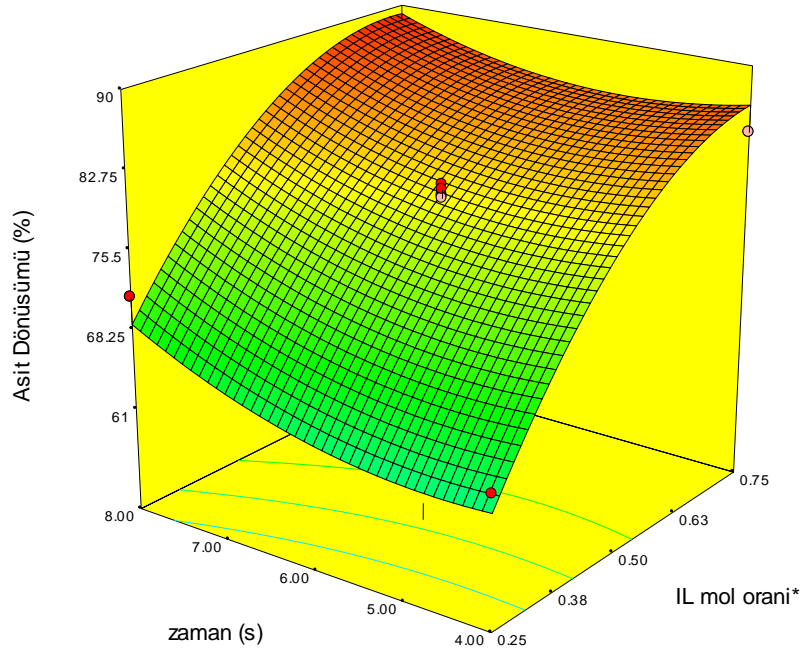
Modele ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.7 - 4.9 'da verilmiştir.



Şekil 4.7: [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).



Şekil 4.8: [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.



Şekil 4.9: [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği. (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).

Şekil 4.7 'ye göre, asit dönüşümü (%), iyonik sıvı mol oranı ile artmakta, asit/alkol mol oranıyla ise azalmaktadır. Reaktanlardan birinin fazlası dengenin ürünler yönüne kaymasını sağlar. Ancak asit/alkol mol oranının artması yani ortamdaki asit fazlası (%) asit dönüşümünü arttırmamıştır. Bu durum daha önce yapılmış çalışmalarda olduğu gibi [92,135,139], alkol ve iyonik sıvının ortamdaki fazla asitle seyrelmesiyle açıklanabilir.

Şekil 4.8'e göre, asit dönüşümü (%) zamanla artarken, asit/alkol mol oranının maksimum olduğu noktada en azdır.

Şekil 4.9'e göre, (%) asit dönüşümü zamanla çok fazla değişmezken ve iyonik sıvı mol oranının maksimum olduğu noktada (%) asit dönüşümü en fazladır.

4.4.2. [DEIM]NTf₂ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu

Asetik asidin benzil alkol ile [DEIM]NTf₂ katalizörlüğünde yapılan çalışmaların optimizasyonunda girdi değişken noktaları ve bu noktalarda asit dönüşümü (%) cevap değeri (% Y) olarak Tablo 4.9' da sunulmuştur.

Tablo 4.9: [DEIM]NTf₂ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı.

Deney No	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	1.0	0.25	6	73.07
2	1.0	0.50	4	74.68
3	1.0	0.50	8	74.16
4	1.0	0.75	6	82.33
5	1.5	0.25	4	55.84
6	1.5	0.25	8	65.18
7	1.5	0.50	6	70.98
8	1.5	0.50	6	69.97
9	1.5	0.50	6	69.53
10	1.5	0.50	6	70.27
11	1.5	0.50	6	70.19
12	1.5	0.75	4	71.89
13	1.5	0.75	8	73.95
14	2.0	0.25	6	52.90
15	2.0	0.50	4	63.09
16	2.0	0.50	8	67.77
17	2.0	0.75	6	74.71

Optimizasyon sonucu elde edilen 2. Dereceden model denklem (4.2)'de sunulmuştur:

$$y = 79.49 - 54.44 x_1 + 33.30 x_2 + 7.29 x_3 + 25.10 x_1 x_2 \quad (4.2)$$

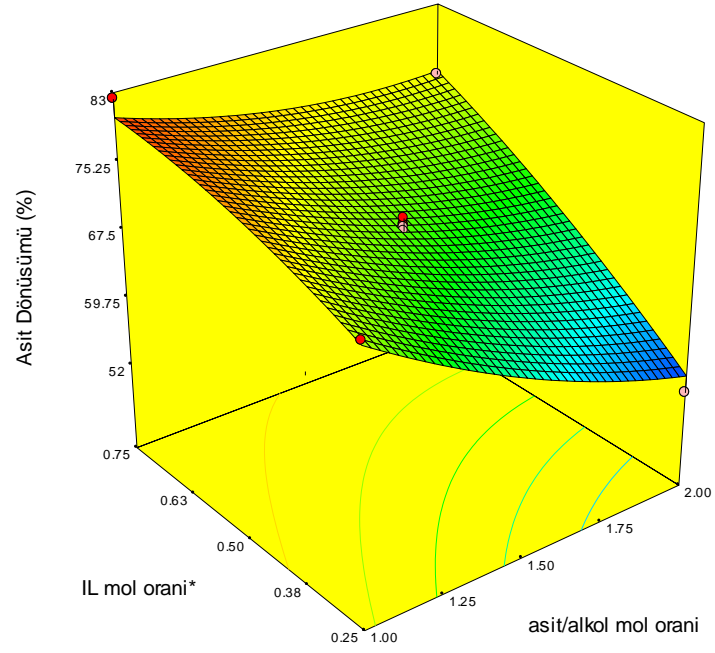
Denklem 4.2 'ye ait R² değeri 0.9695, R²_{adj} değeri ise 0.9304 olarak bulunmuştur.. Modeldeki doğru kesinlik değeri 17.684 olarak hesaplanmıştır. Denklemden görüldüğü üzere asetik asit dönüşümü (%) (y); iyonik sıvı mol oranı (x₂) artmasıyla artmakta, asit/alkol mol oranı (x₁) artmasıyla azalmaktadır. Bu parametrelerden en etkili olanın asit/alkol mol oranı olduğu görülmektedir. Zamanın ise diğer iki parametreye göre etkisinin pozitif yönde ama az olduğu söylenebilir.

Asit dönüşümünü etkileyen parametrelerden oluşan bu polinom denkleminin doğruluğunu test etmek amacıyla varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Tablo 4.10' da sunulmuştur. Modelin standart sapması 1.87 olarak hesaplanmıştır.

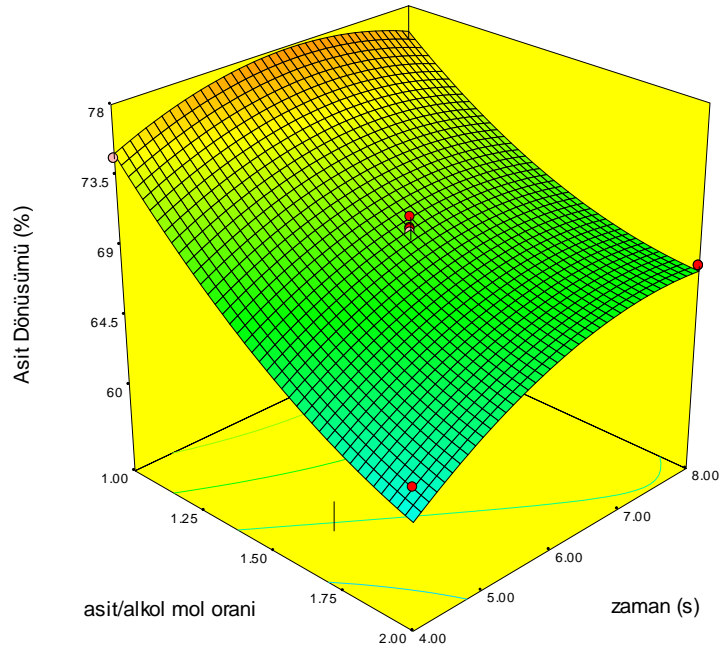
Tablo 4.10: [DEIM]NTf₂ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.

Kaynak	Kareler ortalaması	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri
Model	782.30	9	86.92	24.76	0.0002
x ₁	261.86	1	261.86	74.58	<0.0001
x ₂	390.46	1	390.46	111.20	< 0.0001
x ₃	30.26	1	30.26	8.62	0.0218
x ₁ x ₂	39.38	1	39.38	11.21	0.0123
x ₁ x ₃	6.76	1	6.76	1.93	0.2078
x ₂ x ₃	13.25	1	13.25	3.77	0.0932
x ₁ ²	15.00	1	15.00	4.27	0.0776
x ₂ ²	7.37	1	7.37	2.10	0.1908
x ₃ ²	19.47	1	19.47	5.54	0.0507
Artık	24.58	7	3.51		
Uyum eksikliği	23.46	3	7.82	28.07	0.0038
Hata	1.11	4	0.28		
Toplam	806.88	16			
Standart Sapma				1.87	
R ²				0.9695	
R ² _{adj}				0.9304	
Adeq R ²				17.684	

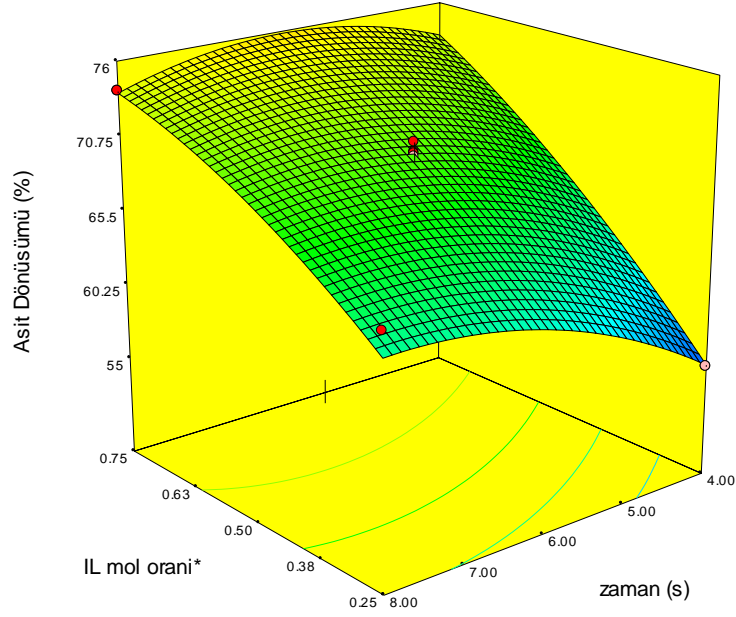
Modele ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.10 - 4.12 'de verilmiştir.



Şekil 4.10: [DEIM]NTf₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).



Şekil 4.11: [DEIM]NTf₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.



Şekil 4.12: [DEIM]NTf₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.
(*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).

Şekil 4.10 'ye göre, asit dönüşümü (%), iyonik sıvı mol oranı ile artmakta, asit/alkol mol oranıyla ise azalmaktadır. Reaktanlardan birinin fazlası dengenin ürünler yönüne kaymasını sağlar. Ancak asit/alkol mol oranının artması yani ortamdaki asit fazlası (%) asit dönüşümünü arttırmamıştır.

Şekil 4.11'e göre, asit dönüşümü (%) zamanla artarken, asit/alkol mol oranının maksimum olduğu noktada en azdır.

Şekil 4.12'e göre, (%) asit dönüşümü zamanla çok fazla değişmezken ve iyonik sıvı mol oranının maksimum olduğu noktada (%) asit dönüşümü en fazladır.

4.4.3. [EMIM]NTf₂ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu

Asetik asidin benzil alkol ile [EMIM]NTf₂ katalizörlüğünde yapılan çalışmaların optimizasyonunda girdi değişken noktaları ve bu noktalarda asit dönüşümü (%) cevap değeri (% y) olarak Tablo 4.11' de sunulmuştur.

Tablo 4.11: [EMIM]NTf₂ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı.

Deneý No	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	1.0	0.25	6	68.74
2	1.0	0.50	4	73.06
3	1.0	0.50	8	68.74
4	1.0	0.75	6	77.14
5	1.5	0.25	4	60.72
6	1.5	0.25	8	64.24
7	1.5	0.50	6	68.90
8	1.5	0.50	6	69.23
9	1.5	0.50	6	70.43
10	1.5	0.50	6	69.15
11	1.5	0.50	6	68.57
12	1.5	0.75	4	70.72
13	1.5	0.75	8	77.22
14	2.0	0.25	6	57.44
15	2.0	0.50	4	62.50
16	2.0	0.50	8	67.87
17	2.0	0.75	6	70.99

Optimizasyon sonucu elde edilen 2. Dereceden model denklem (4.3)'de sunulmuştur:

$$y = 81.92 - 24.17 x_1 + 21.52 x_2 - 0.73 x_3 + 10.30 x_1 x_2 - 23.45 x_2^2 \quad (4.3)$$

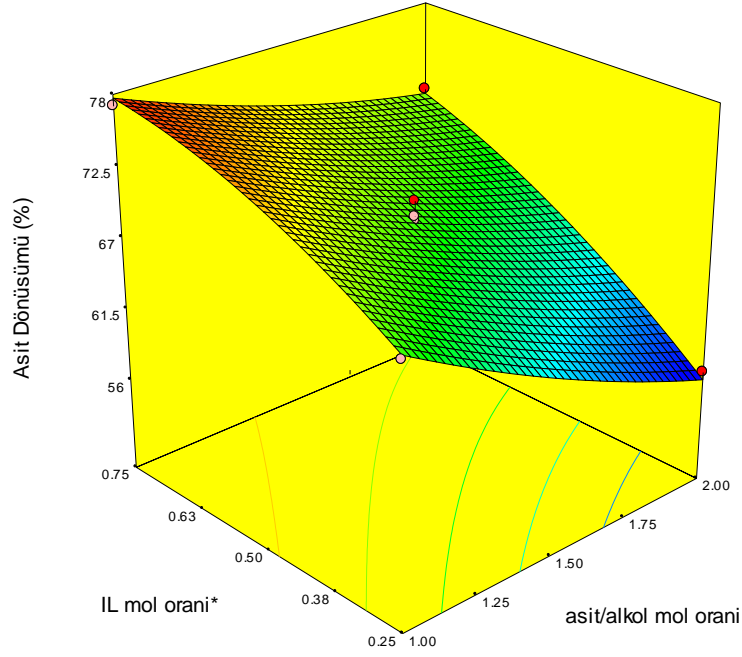
Denklem 4.3'e ait R² değeri 0.9924, R²_{adj} değeri ise 0.9827 olarak bulunmuştur. Modeldeki doğru kesinlik değeri 36.696 olarak hesaplanmıştır. Denklemden görüldüğü üzere asetik asit dönüşümü (%) (y); iyonik sıvı mol oranı (x₂) artmasıyla artmakta, asit/alkol mol oranı (x₁) artmasıyla azalmaktadır. Bu parametrelerden en etkili olanın asit/alkol mol oranı olduğu görülmektedir. Zamanın ise diğer iki parametreye göre etkisinin negatif yönde ama az olduğu söylenebilir.

Asit dönüşümünü etkileyen parametrelerden oluşan bu polinom denkleminin doğruluğunu test etmek amacıyla varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Tablo 4.12' de sunulmuştur. Modelin standart sapması 0.75 olarak hesaplanmıştır.

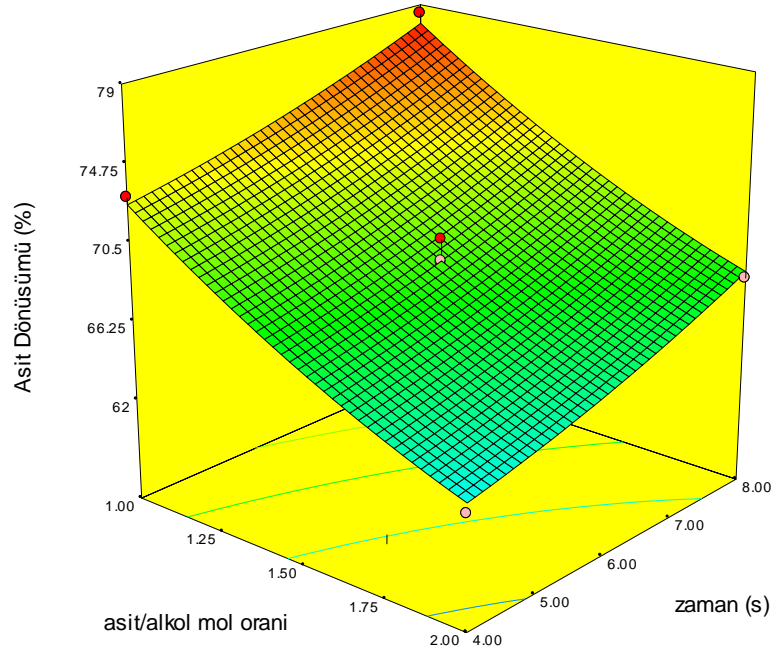
Tablo 4.12: [EMIM]NTf₂ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.

Kaynak	Kareler ortalaması	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri
Model	513.60	9	57.07	101.80	<0.0001
x ₁	186.44	1	186.44	332.58	<0.0001
x ₂	252.34	1	252.34	450.14	< 0.0001
x ₃	54.13	1	54.13	96.56	<0.0001
x ₁ x ₂	6.63	1	6.63	11.83	0.0108
x ₁ x ₃	6.250E-004	1	6.250E-004	1.115E-003	0.9743
x ₂ x ₃	2.22	1	2.22	3.96	0.0869
x ₁ ²	2.61	1	2.61	4.65	0.0679
x ₂ ²	9.04	1	9.04	16.13	0.0051
x ₃ ²	0.79	1	0.79	1.42	0.2725
Artık	3.92	7	0.56		
Uyum eksikliği	1.94	3	0.65	1.30	0.3899
Hata	1.99	4	0.50		
Toplam	517.52	16			
Standart Sapma				0.75	
R ²				0.9924	
R ² _{adj}				0.9827	
Adeq R ²				36.696	

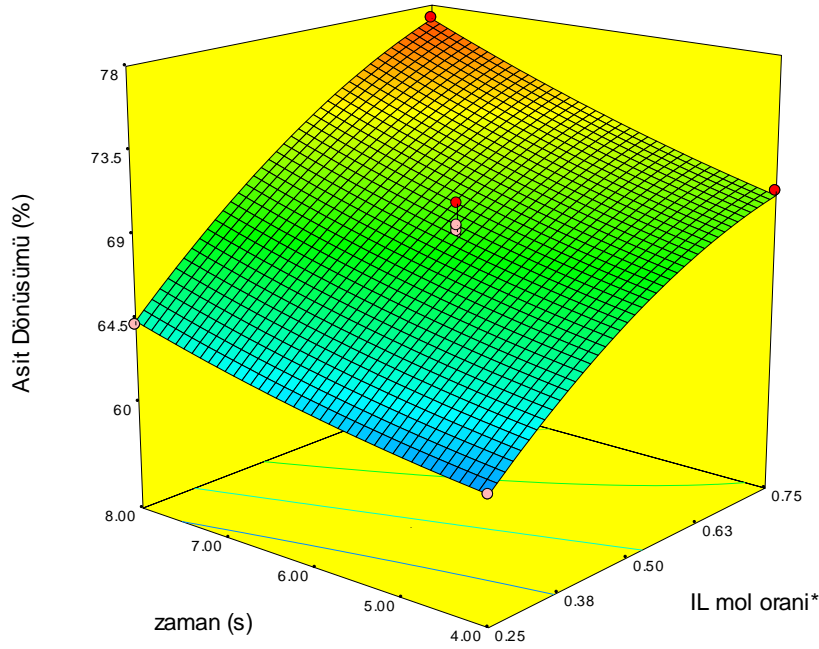
Modele ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.13 - 4.15 'de verilmiştir.



Şekil 4.13: [EMIM]NTf₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).



Şekil 4.14: [EMIM]NTf₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.



Şekil 4.15: [EMIM]NTf₂ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.
(*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).

Şekil 4.13 'e göre, asit dönüşümü (%), iyonik sıvı mol oranı ile artmakta, asit/alkol mol oranıyla ise azalmaktadır.

Şekil 4.14'e göre, asit dönüşümü (%) zamanla artarken, asit/alkol mol oranının maksimum olduğu noktada en azdır.

Şekil 4.15'e göre, (%) asit dönüşümü zamanla çok fazla değişmezken ve iyonik sıvı mol oranının maksimum olduğu noktada (%) asit dönüşümü en fazladır.

4.4.4. [OMIM]BF₄ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu

Asetik asidin benzil alkol ile [OMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan çalışmaların optimizasyonunda girdi değişken noktaları ve bu noktalarda asit dönüşümü (%) cevap değeri (%) olarak Tablo 4.13' de sunulmuştur.

Tablo 4.13: [OMIM]BF₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı.

Deney No	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	1.0	0.25	6	66.03
2	1.0	0.50	4	71.13
3	1.0	0.50	8	71.42
4	1.0	0.75	6	75.36
5	1.5	0.25	4	52.74
6	1.5	0.25	8	67.36
7	1.5	0.50	6	70.72
8	1.5	0.50	6	69.86
9	1.5	0.50	6	69.89
10	1.5	0.50	6	70.54
11	1.5	0.50	6	70.30
12	1.5	0.75	4	72.28
13	1.5	0.75	8	71.25
14	2.0	0.25	6	56.67
15	2.0	0.50	4	61.86
16	2.0	0.50	8	71.45
17	2.0	0.75	6	66.78

Optimizasyon sonucu elde edilen 2. Dereceden model denklem 4.4 'de sunulmuştur:

$$y = 33.66 - 15.56 x_1 + 122.92 x_2 + 4.29 x_3 + 2.33 x_1 x_3 - 7.83 x_2 x_3 - 56.88 x_2^2 \quad (4.4)$$

Denklem 4.4'e ait R² değeri 0.9749, R²_{adj} değeri ise 0.9425 olarak bulunmuştur. Modeldeki doğru kesinlik değeri 19.593 olarak hesaplanmıştır. Denklemden görüldüğü üzere asetik asit dönüşümü (%) (y); iyonik sıvı mol oranının (x₂) ve zamanın (x₃) artmasıyla artmakta, asit/alkol mol oranı (x₁) ile azalmaktadır. Bu parametrelerden iyonik sıvı mol oranının proses üzerinde en etkili parametre olduğu; asit/alkol mol oranının daha az, zamanın ise etkisi en az parametre olduğu söylenebilir.

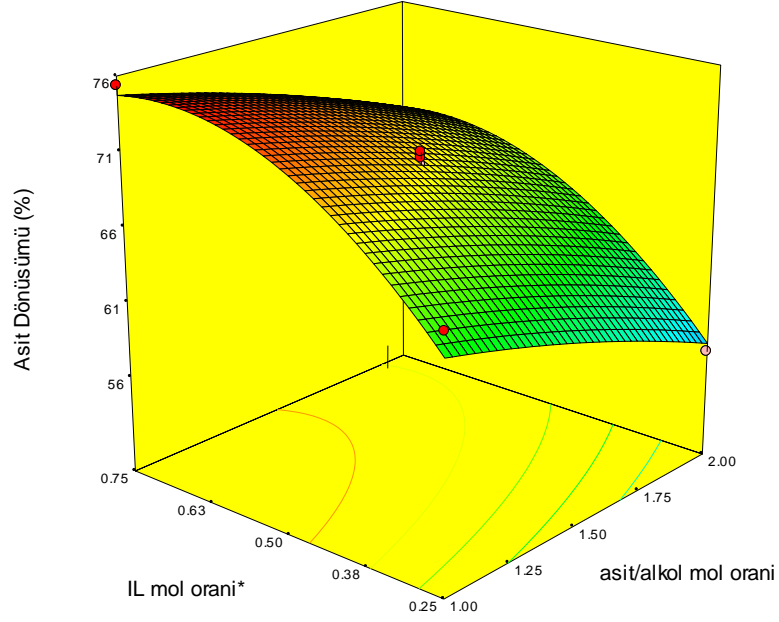
Asit dönüşümünü etkileyen parametrelerden oluşan polinom denkleminin doğruluğunu test etmek amacıyla varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiş ve

sonuçları Tablo 4.14' de sunulmuştur. Modelin standart sapması 1.40 olarak hesaplanmıştır.

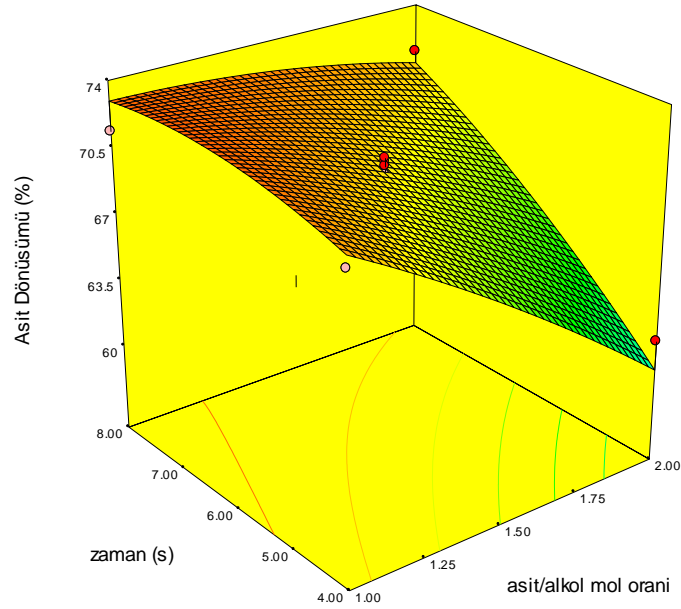
Tablo 4.14: [OMIM]BF₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri
Model	533.57	9	59.29	30.16	<0.0001
x ₁	92.34	1	92.34	46.98	0.0002
x ₂	229.73	1	229.73	116.87	<0.0001
x ₃	68.86	1	68.86	35.03	0.0006
x ₁ x ₂	0.15	1	0.15	0.077	0.7889
x ₁ x ₃	21.62	1	21.62	11.00	0.0128
x ₂ x ₃	61.23	1	61.23	31.15	0.0008
x ₁ ²	1.04	1	1.04	0.53	0.4904
x ₂ ²	53.21	1	53.21	27.07	0.0012
x ₃ ²	2.69	1	2.69	1.37	0.2801
Artık	13.76	7	1.97		
Uyum eksikliği	13.17	3	4.39	29.84	0.0034
Hata	0.59	4	0.15		
Toplam	547.33	16			
Standart Sapma				1.40	
R ²				0.9749	
R ² _{adj}				0.9425	
Adeq R ²				19.593	

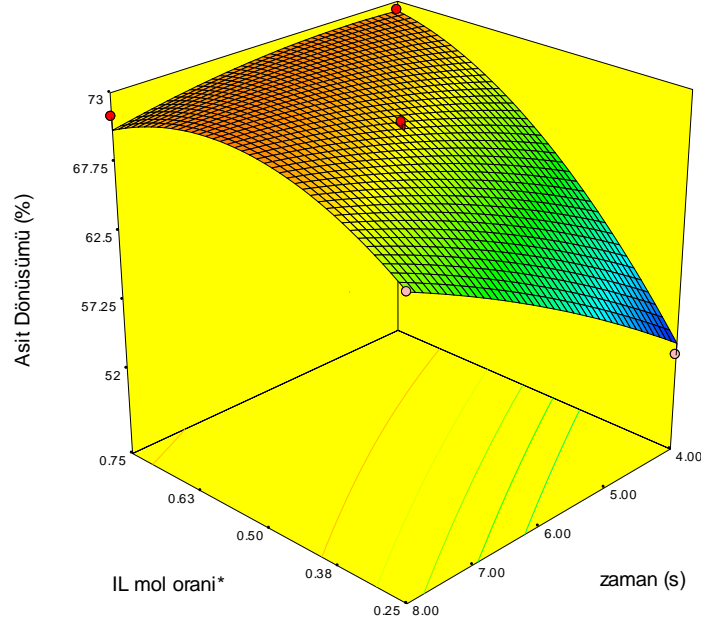
Modele ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.16 - 4.18 'de verilmiştir.



Şekil 4.16: [OMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).



Şekil 4.17: [OMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.



Şekil 4.18: [OMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.
(*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).

Şekil 4.16'ya göre, asit dönüşümü (%), iyonik sıvı mol oranı ile artmakta, asit/alkol mol oranıyla ise azalmaktadır. Ancak iyonik sıvı mol oranının, asit/alkol mol oranına göre daha etkili bir parametre olduğu grafiklerden görülmektedir.

Şekil 4.17'e göre, asit dönüşümü (%), zamanla çok değişmezken, asit/alkol mol oranının maksimum olduğu noktada en azdır.

Şekil 4.18'ye göre, zamanla asit dönüşümü (%) artarken ve iyonik sıvı mol oranının artmasıyla belli bir noktaya kadar artmakta sonrasında ise azalmaktadır.

4.4.5. [EMIM]BF₄ Katalizörlüğünde Yapılan Benzil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu

Asetik asidin benzil alkol ile [EMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan çalışmaların optimizasyonunda girdi değişken noktaları ve bu noktalarda asit dönüşümü (%) cevap değeri (% Y) olarak Tablo 4.15' de sunulmuştur.

Tablo 4.15: [EMIM]BF₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı.

Deney No	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	1.0	0.25	6	64.64
2	1.0	0.50	4	68.58
3	1.0	0.50	8	74.07
4	1.0	0.75	6	72.05
5	1.5	0.25	4	51.77
6	1.5	0.25	8	57.83
7	1.5	0.50	6	63.84
8	1.5	0.50	6	63.59
9	1.5	0.50	6	63.74
10	1.5	0.50	6	63.39
11	1.5	0.50	6	63.07
12	1.5	0.75	4	61.69
13	1.5	0.75	8	73.53
14	2.0	0.25	6	52.26
15	2.0	0.50	4	54.81
16	2.0	0.50	8	61.52
17	2.0	0.75	6	61.72

Optimizasyon sonucu elde edilen 2. Dereceden model denklem 4.5’de sunulmuştur:

$$y = 76.67 - 32.23 x_1 + 32.94 x_2 + 0.34 x_3 - 35.19 x_2^2 \quad (4.5)$$

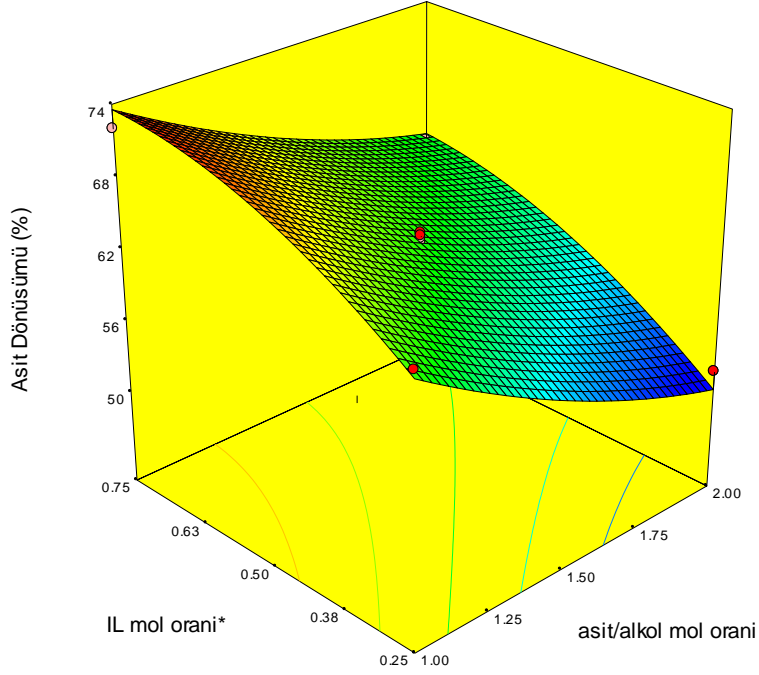
Denklem 4.5'e ait R² değeri 0.9774, R²_{adj} değeri ise 0.9483 olarak bulunmuştur. Modeldeki doğru kesinlik değeri 20.603 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca denklemden görüldüğü üzere asetik asit dönüşümü (%) (y); iyonik sıvı mol oranının (x₂) ve zamanın (x₃) artmasıyla artmakta, asit/alkol mol oranı (x₁) ile azalmaktadır. Bu parametrelerden iyonik sıvı mol oranı ve asit/alkol mol oranının yaklaşık olarak etkisinin aynı olduğu görülmektedir. Zamanın diğer parametrelere göre proses üzerinde çok daha az etkisi olduğu söylenebilir.

Asit dönüşümünü (%) etkileyen parametrelerden oluşan bu polinom denkleminin doğruluğunu test etmek amacıyla varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Tablo 4.16’ da sunulmuştur. Modelin standart sapması 1.49 olarak hesaplanmıştır.

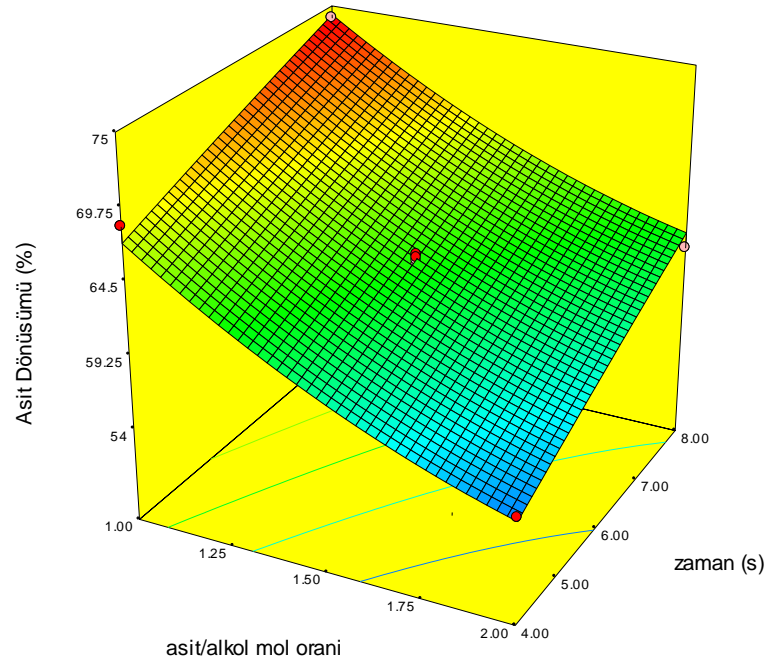
Tablo 4.16: [EMIM]BF₄ katalizörlü benzil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri
Model	676.02	9	75.11	33.63	<0.0001
x ₁	300.49	1	300.49	134.53	<0.0001
x ₂	225.68	1	225.68	101.03	<0.0001
x ₃	113.25	1	113.25	50.70	0.0002
x ₁ x ₂	1.05	1	1.05	0.47	0.5149
x ₁ x ₃	0.37	1	0.37	0.17	0.6954
x ₂ x ₃	8.35	1	8.35	3.74	0.0944
x ₁ ²	7.57	1	7.57	3.39	0.1082
x ₂ ²	20.37	1	20.37	9.12	0.0194
x ₃ ²	0.062	1	0.062	0.028	0.8720
Artık	15.64	7	2.23		
Uyum eksikliği	15.26	3	5.09	54.27	0.0011
Hata	0.37	4	0.094		
Toplam	691.65	16			
Standart Sapma				1.49	
R ²				0.9774	
R ² _{adj}				0.9483	
Adeq R ²				20.603	

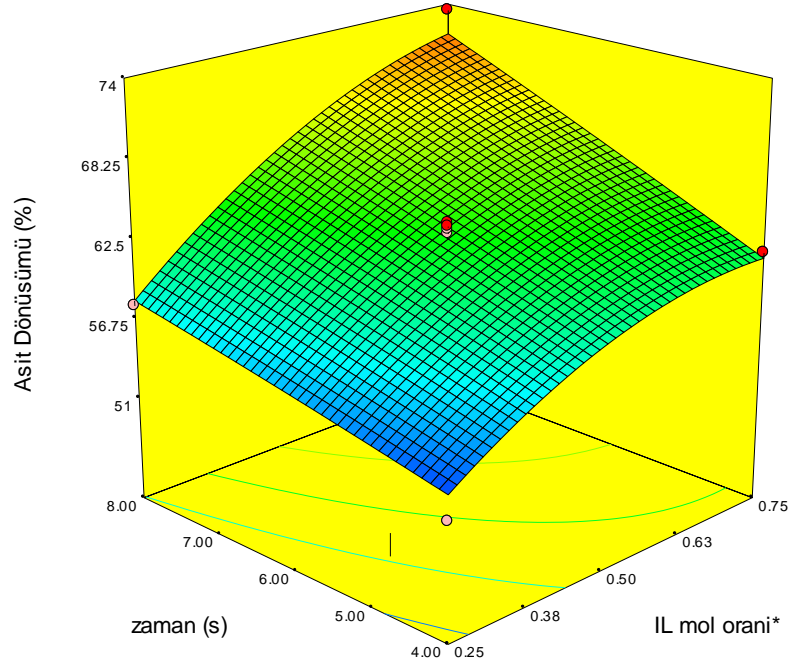
Modele ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.19 - 4.21 'de verilmiştir.



Şekil 4.19: [EMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).



Şekil 4.20: [EMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.



Şekil 4.21: [EMIM]BF₄ katalizörlüğünde yapılan benzil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.
(*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).

Şekil 4.19'a göre, asit dönüşümü (%), iyonik sıvı mol oranı ile artmakta, asit/alkol mol oranıyla ise azalmaktadır. Ancak iyonik sıvı mol oranının, asit/alkol mol oranına göre daha etkili bir parametre olduğu grafiklerden görülmektedir.

Şekil 4.20'ye göre, asit dönüşümü (%), zamanla artarken, asit/alkol mol oranının maksimum olduğu noktada en azdır.

Şekil 4.21'e göre, zamanla asit dönüşümü (%) çok fazla değişmezken, iyonik sıvı mol oranının maksimum olduğu noktada asit dönüşümü (%) en fazladır.

4.4.6. [EMIM]HSO₄ Katalizörlüğünde Yapılan Butil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu

Asetik asidin butanol ile [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan çalışmaların optimizasyonunda girdi değişken noktaları ve bu noktalarda asit dönüşümü (%) cevap değeri (% y) olarak Tablo 4.17' de sunulmuştur.

Tablo 4.17: [EMIM]HSO₄ katalizörlü butil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı.

Deney No	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	1.0	0.25	6	68.97
2	1.0	0.50	4	75.53
3	1.0	0.50	8	83.92
4	1.0	0.75	6	82.54
5	1.5	0.25	4	54.30
6	1.5	0.25	8	61.42
7	1.5	0.50	6	70.75
8	1.5	0.50	6	71.50
9	1.5	0.50	6	71.53
10	1.5	0.50	6	71.49
11	1.5	0.50	6	70.39
12	1.5	0.75	4	78.71
13	1.5	0.75	8	81.40
14	2.0	0.25	6	28.05
15	2.0	0.50	4	55.98
16	2.0	0.50	8	57.23
17	2.0	0.75	6	67.88

Optimizasyon sonucu elde edilen 2. Dereceden model denklem (4.6)'de sunulmuştur:

$$y = 50.55 + 19.41 x_1 + 51.27 x_2 - 1.19 x_3 + 52.52 x_1 x_2 - 20.14 x_1^2 - 67.87 x_2^2 + 0.52 x_3^2 \quad (4.6)$$

Denklem 4.6 'ya ait R² değeri 0.9925, R²_{adj} değeri ise 0.9828 olarak bulunmuştur. Modeldeki doğru kesinlik değeri 40.106 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca denklemden görüldüğü üzere asetik asit dönüşümü (%) (y); asit/alkol mol oranı (x₁) ve iyonik sıvı mol oranı (x₂) artmasıyla artmakta, ancak zamanla (x₃) ile azalmaktadır. Bu parametrelerden en etkili olanın iyonik sıvı mol oranı olduğu ve hemen sonra asit/alkol mol oranının geldiği görülmektedir. Zamanın diğer parametrelere göre proses üzerinde çok az etkisi olduğu söylenebilir.

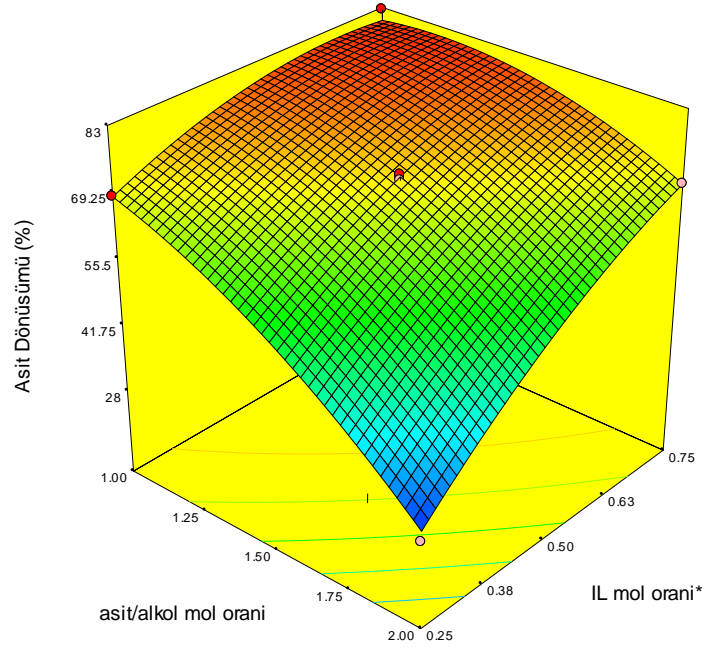
Asit dönüşümünü (%) etkileyen parametrelerden oluşan bu polinom denkleminin doğruluğunu test etmek amacıyla varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiş ve

sonuçları Tablo 4.18' de sunulmuştur. Modelin standart sapması 1.78 olarak hesaplanmıştır.

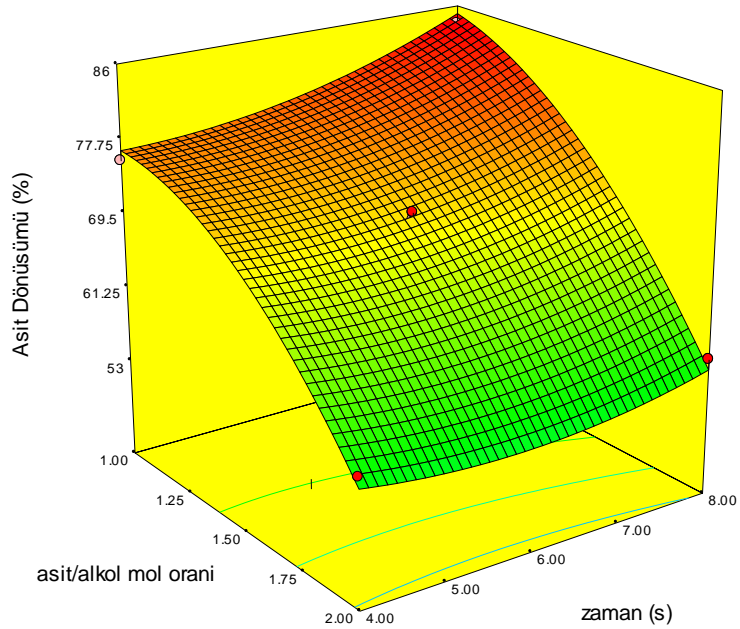
Tablo 4.18: [EMIM]HSO₄ katalizörlü butil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri
Model	2931.22	9	325.69	102.75	<0.0001
x ₁	1295.91	1	1295.91	408.82	<0.0001
x ₂	1195.36	1	1195.36	377.10	<0.0001
x ₃	47.29	1	47.29	14.92	0.0062
x ₁ x ₂	172.40	1	172.40	54.39	0.0002
x ₁ x ₃	12.74	1	12.74	4.02	0.0850
x ₂ x ₃	4.91	1	4.91	1.55	0.2535
x ₁ ²	106.71	1	106.71	33.66	0.0007
x ₂ ²	75.76	1	75.76	23.90	0.0018
x ₃ ²	17.92	1	17.92	5.65	0.0490
Artık	22.19	7	3.17		
Uyum eksikliği	21.06	3	7.02	24.77	0.0048
Hata	1.13	4	0.28		
Toplam	2953.41	16			
Standart Sapma				1.78	
R ²				0.9925	
R ² _{adj}				0.9828	
Adeq R ²				40.106	

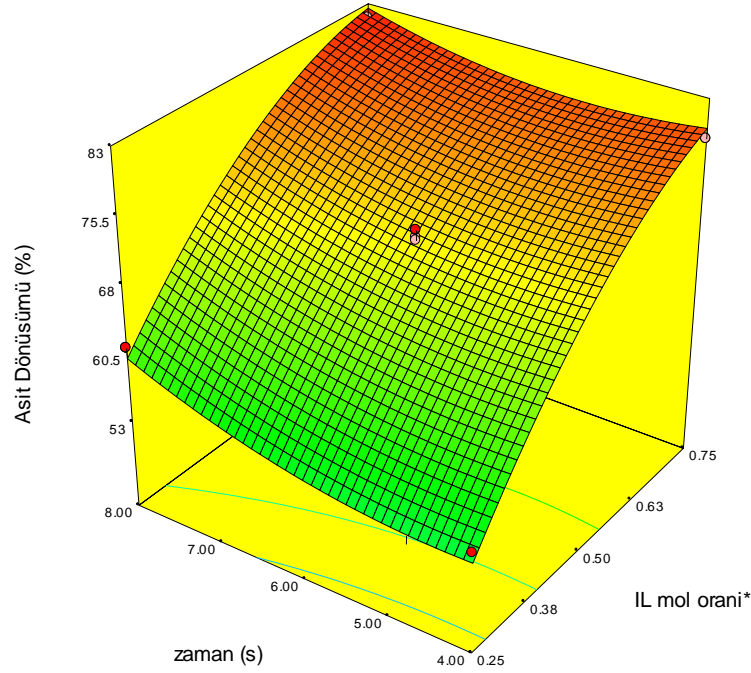
Modele ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.22 - 4.24 'te verilmiştir.



Şekil 4.22: [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan butil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).



Şekil 4.23: [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan butil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.



Şekil 4.24: [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan butil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).

Şekil 4.22'ye göre, asit dönüşümü (%), seçilen değerler aralığındaki iyonik sıvı mol oranı ile artmakta, ancak asit/alkol mol oranı arttıkça azalmaktadır. IL mol oranının minimum olduğu, asit/alkol mol oranının maksimum olduğu noktada asit dönüşümü (%) en düşüktür.

Şekil 4.23'e göre, asit dönüşümü (%), zamanla çok az değişirken, asit/alkol mol oranının artmasıyla azalmaktadır.

Şekil 4.24'e göre, asit dönüşümü (%) zaman ve iyonik sıvı mol oranının artmasıyla doğru orantılı olarak değişmektedir. Ancak bakıldığında iyonik sıvı mol oranının, zamana göre sistemi daha fazla etkilediği görülmektedir.

4.4.7. [EMIM]HSO₄ Katalizörlüğünde Yapılan İzoamil Asetat Esterifikasyon Reaksiyonlarının Optimizasyonu

Asetik asidin izoamil alkol ile [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan çalışmaların optimizasyonunda girdi değişken noktaları ve bu noktalarda asit dönüşümü (%) cevap değeri (% y) olarak Tablo 4.19' da sunulmuştur.

Tablo 4.19: [EMIM]HSO₄ katalizörlü izoamil asetat esterifikasyon sistemi için deney tasarımı.

Deney No	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	1.0	0.25	6	65.90
2	1.0	0.50	4	70.13
3	1.0	0.50	8	80.47
4	1.0	0.75	6	82.92
5	1.5	0.25	4	49.69
6	1.5	0.25	8	61.33
7	1.5	0.50	6	68.36
8	1.5	0.50	6	68.59
9	1.5	0.50	6	68.99
10	1.5	0.50	6	69.42
11	1.5	0.50	6	68.22
12	1.5	0.75	4	72.89
13	1.5	0.75	8	80.77
14	2.0	0.25	6	28.46
15	2.0	0.50	4	54.44
16	2.0	0.50	8	58.65
17	2.0	0.75	6	72.18

Optimizasyon sonucu elde edilen 2. Dereceden model denklem (4.7)'de sunulmuştur:

$$y = 45.5 + 0.66 x_1 + 31.7 x_2 + 3.85 x_3 + 53.40 x_1 x_2 \quad (4.7)$$

Denklem 4.7 'ye ait R² değeri 0.9784, R²_{adj} değeri ise 0.9506 olarak bulunmuştur. Modeldeki doğru kesinlik değeri 22.577 olarak hesaplanmıştır. Denklemden görüldüğü üzere asetik asit dönüşümü (y); asit/alkol mol oranı (x₁), iyonik sıvı mol oranı (x₂) ve zamanın (x₃) artmasıyla artmaktadır. Bu parametrelerden en etkili olanın iyonik sıvı mol oranı olduğu ve hemen sonra zaman olduğu görülmektedir. Asit/alkol mol oranının diğer parametrelere göre proses üzerinde çok az etkisi olduğu söylenebilir.

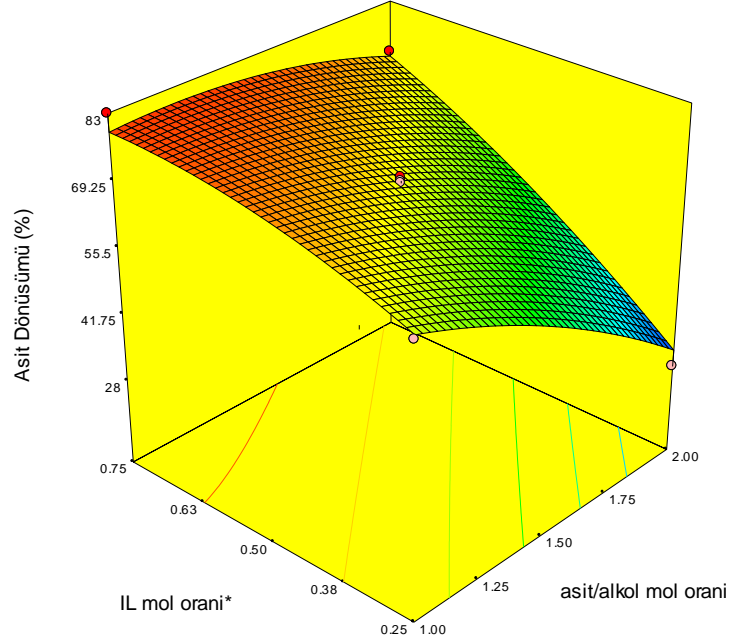
Asit dönüşümünü (%) etkileyen parametrelerden oluşan bu polinom denkleminin doğruluğunu test etmek amacıyla varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiş ve

sonuçları Tablo 4.20' de sunulmuştur. Modelin standart sapması 2.91 olarak hesaplanmıştır.

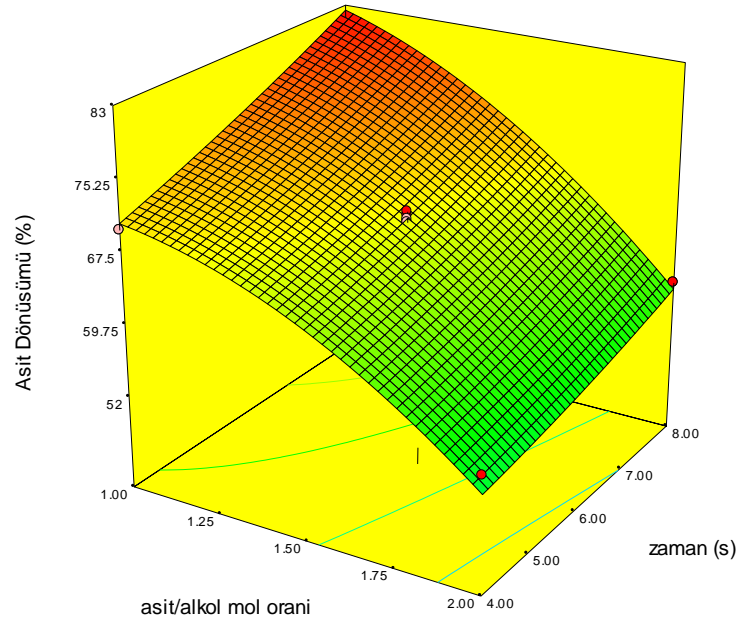
Tablo 4.20: [EMIM]HSO₄ katalizörlü izoamil asetat esterifikasyon sistemi için ANOVA tablosu.

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri
Model	2679.88	9	297.76	35.19	<0.0001
x ₁	917.85	1	917.85	108.48	<0.0001
x ₂	1335.93	1	1335.93	157.89	<0.0001
x ₃	145.10	1	145.10	17.15	0.0043
x ₁ x ₂	178.22	1	178.22	21.06	0.0025
x ₁ x ₃	9.39	1	9.39	1.11	0.3270
x ₂ x ₃	3.53	1	3.53	0.42	0.5387
x ₁ ²	45.83	1	45.83	5.42	0.0528
x ₂ ²	39.21	1	39.21	4.63	0.0683
x ₃ ²	1.08	1	1.08	0.13	0.7318
Artık	59.23	7	8.46		
Uyum eksikliği	58.27	3	19.42	80.99	0.0005
Hata	0.96	4	0.24		
Toplam	2739.11	16			
Standart Sapma				2.91	
R ²				0.9784	
R ² _{adj}				0.9506	
Adeq R ²				22.577	

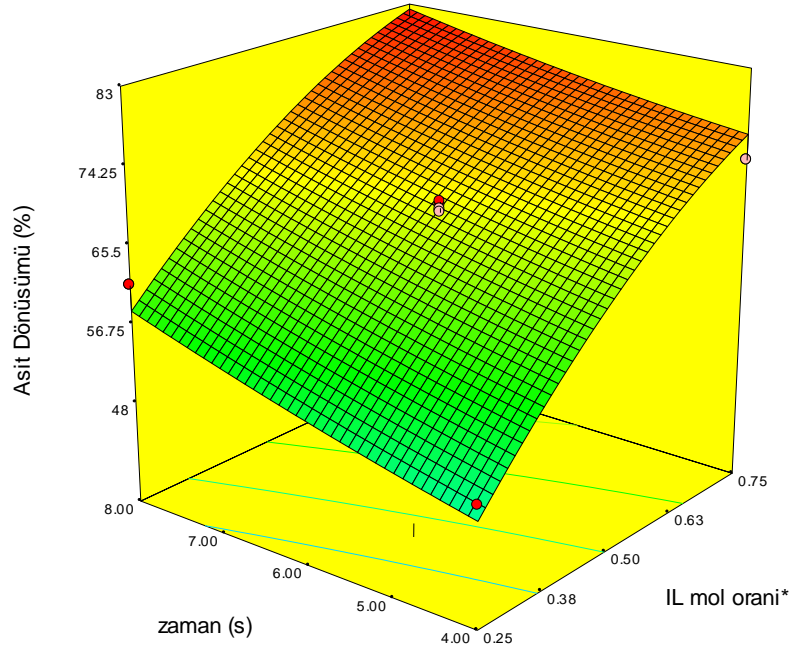
Modele ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.25 - 4.27 'de verilmiştir.



Şekil 4.25: [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan izoamil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - iyonik sıvı mol oranı - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).



Şekil 4.26: [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan izoamil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - asit/alkol mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği.



Şekil 4.27: [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde yapılan izoamil asetat esterifikasyon sisteminde asit dönüşümü - zaman - iyonik sıvı mol oranı cevap yüzeyi ve kontür grafiği (*Asit:alkol:iyonik sıvı oranındaki iyonik sıvı mol oranı değeri).

Şekil 4.25 'e göre, asit dönüşümü (%), iyonik sıvı mol oranı ile artmakta, ancak asit/alkol mol oranı arttıkça azalmaktadır.

Şekil 4.26 'ya göre, asit dönüşümü (%), zamanla artarken, asit/alkol mol oranının artmasıyla azalmaktadır.

Şekil 4.27 'ye göre, asit dönüşümü (%), zamanla ve iyonik sıvı mol oranının artmasıyla artmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada iyonik sıvıların katalizörlüğünde esterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Asit olarak monokarboksilik bir asit olan asetik asit, alkol olarak ise farklı yapılara sahip benzil alkol (aromatik), butil alkol (alifatik) ve izoamil alkol (dallanmış), iyonik sıvı olarak ise farklı yapıdaki [EMIM]HSO₄, [DEIM]NTf₂, [EMIM]NTf₂, [OMIM]BF₄ ve [EMIM]BF₄ iyonik sıvıları kullanılmıştır.

Asit dönüşümü üzerine başlangıç reaktan mol oranlarının (asit/alkol), reaksiyon sıcaklığının, iyonik sıvı miktarının ve zamanın etkisi incelenmiştir. Ayrıca esterifikasyon reaksiyonunu etkileyen parametrelerin birbirleriyle etkileşimlerinin reaksiyon dönüşümü üzerine etkilerinin belirlenmesi için deney tasarımı yapılmıştır.

Öncelikle reaksiyon üzerine zamanın, sıcaklığın ve katalizör miktarının etkilerini görmek üzere asetik asitin benzil alkol ile [EMIM]HSO₄ katalizörlüğündeki reaksiyonu incelenmiştir. Sonuç olarak, asetik asidin 1 saat sonunda sadece % 39.59'u benzil asetata dönüşürken, bu oran 8 saat sonunda % 85.3'e çıkmıştır ve sistemin bu süre sonunda dengeye geldiği görülmüştür (Şekil 4.1). Asetik asit dönüşümünün bu süreden sonra değişmeyeceği söylenebilir. Bu nedenle, çalışmanın ileriki aşamalarında yapılan optimizasyon denemelerinde, reaksiyon süresi olarak dönüşümün kritik aşamaları olan 4, 6 ve 8. saatler seçilmiştir.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği denemelerde ise, sıcaklık artışı ile tepkime hızının arttığı belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 90°C iken asetik asidin % 86.91'i 6 saatte benzil asetata dönüşmüştür. 110 °C'de ise 6 saatte % 90.88'lik dönüşüm elde edilmiştir ve çalışma sıcaklığı olarak bu sıcaklık seçilmiştir (Şekil 4.2).

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi sistemdeki iyonik sıvı miktarı arttıkça asetik asit dönüşümü artmıştır. Asidin ağırlıkça yüzde 50'sine kadar olan iyonik sıvı miktarları dönüşüm üzerinde pek etkili olmamıştır. Bu nedenle, çalışmanın ileriki

aşamalarında AA : BA : [EMIM]HSO₄ mol oranı 1:1:0.25, 1:1:0.50 ve 1:1:0.75 olacak şekilde optimizasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Asetik asidin benzil alkol ile ortamda katalizör olmadan gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonunda en yüksek reaksiyon dönüşümü AA : BA mol oranı (1:1) ile % 67.62 olarak bulunmuşken (Şekil 4.4); aynı asit ve alkolün [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonunda ise AA : BA: [EMIM]HSO₄ mol oranı (1:1:0.75) olduğunda asit dönüşümünün % 91'e çıktığı Tablo 4.5'de görülmektedir. Bu Tablo'dan, asetik asidin benzil alkol ile [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonunda; asit/alkol oranı sabit tutulup iyonik sıvı miktarı ve zaman arttıkça asetik asit dönüşümünün arttığı görülmektedir. Bu durum, iyonik sıvı miktarı arttıkça ortamdaki aktif bölge sayısının artmasıyla açıklanabilir. Deneysel verilere bağlı olarak asidin miktarı arttıkça reaksiyondaki dönüşümün azaldığı söylenebilir. Bu durum ise, ortamda asit miktarı fazla olduğunda, oluşan ürün miktarının da fazla olması nedeniyle bir müddet sonra çift yönlü olan esterleşme reaksiyonunun geri yönde daha etkin olduğunu (AA : BA oranı 1:1 durumuna göre) ve dolayısıyla dönüşümün daha az gerçekleştiğini göstermektedir.

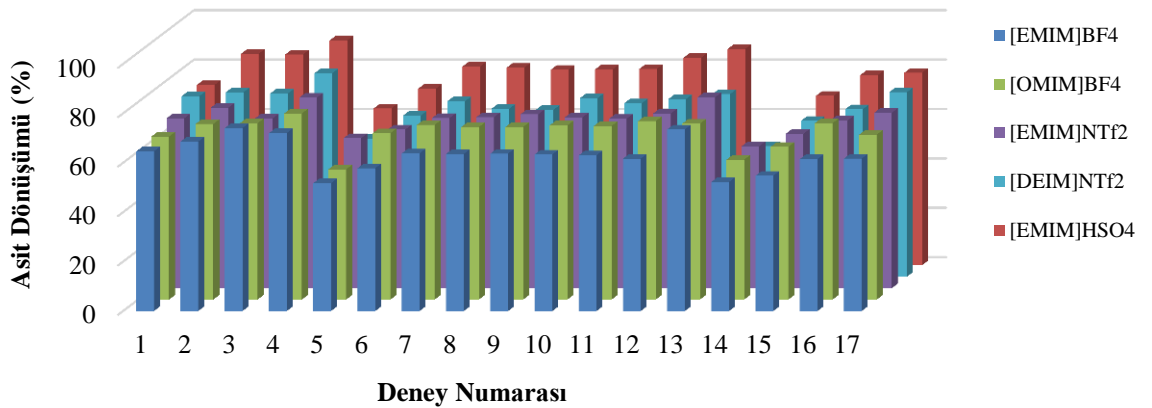
Esterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan iyonik sıvıların yapısında bulunan anyonların ve katyonların katalitik aktiviteyi etkilediği bilinmektedir. Bu amaçla [EMIM], [DEIM] veya [OMIM] katyonlarına ve (HSO₄)⁻, (NTf₂)⁻ veya (BF₄)⁻ anyonlarına sahip iyonik sıvılar seçilmiştir. Tablo 4.5'e göre Benzil asetat esterifikasyon sistemi için AA:BA:IL oranı 1:1:0.75 olacak şekilde 6 saat süren reaksiyonların reaksiyon dönüşümlerini karşılaştırıldığında; [EMIM]HSO₄ kullanıldığı durumda asetik asidin % 91'i benzil asetata dönüşmüşken, [DEIM]NTf₂ kullanıldığı durumda asetik asidin % 82'sinin, [EMIM]NTf₂ kullanıldığı durumda asetik asidin % 77'sinin, [OMIM]BF₄ kullanıldığı durumda asetik asidin % 75'inin, [EMIM]BF₄ kullanıldığı durumda ise asetik asidin % 72'sinin benzil asetata dönüştüğü görülmektedir.

Esterifikasyon reaksiyonlarında katalitik performans asitliğe bağlıdır. Kuvvetli asitliğe sahip iyonik sıvılar yüksek katalitik aktiviteye sahiptirler. İyonik sıvının yapısında bulunan anyonun asidik proton içeren bir bileşenden oluşması

reaksiyonun aktivasyonunda önemli rol oynamaktadır. Elde edilen verilere göre anyon aktivitelerini kıyaslayacak olursak $(BF_4)^- < (NTf_2)^- < (HSO_4)^-$ olarak bulunmuştur. Bu durumu iyonların asitlik derecelerine göre açıklayabiliriz. Kullanılan anyonların asitlik deceleri de $(BF_4)^- < (NTf_2)^- < (HSO_4)^-$ şeklindedir. Yani, $(HSO_4)^-$ (hidrojen sülfat) iyonları, $(NTf_2)^-$ ve $(BF_4)^-$ anyonlarına göre daha kuvvetli asitlik gösterirler [92]. Bu duruma göre $[EMIM]HSO_4$ kullanıldığı durumda en yüksek dönüşüm elde edilmiştir.

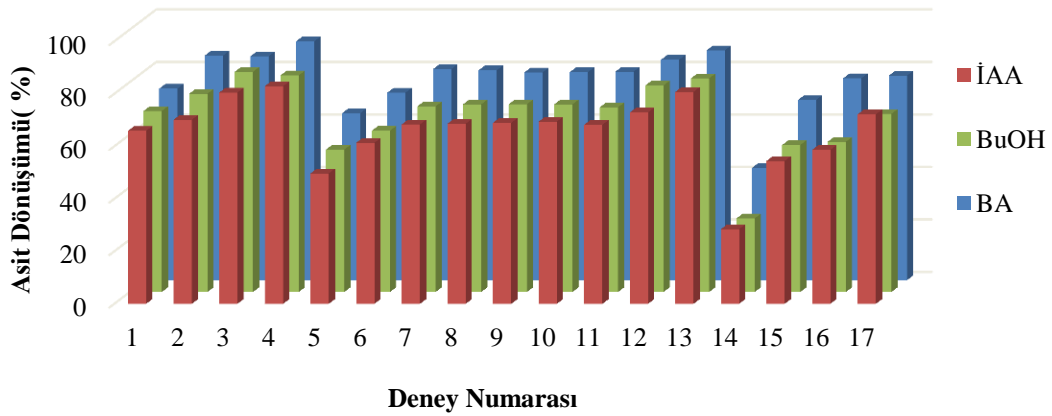
İyonik sıvıların katyon aktivitelerini karşılaştıracak olursak, $[OMIM]BF_4$ 'ün katalitik aktivitesi $[EMIM]BF_4$ 'e göre daha yüksektir. Bunun sebebi, imidazol halkasındaki oktil grubu etil grubuna göre daha lipofilik (apolar) yapıda olmasıdır. Benzer şekilde $[DEIM]NTf_2$ 'nin katalitik aktivitesinin de $[EMIM]NTf_2$ 'ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Burada da 1,3 dietil grubu, etil grubuna göre daha apolar yapıda olduğundan, iyonik sıvı dispersibilitesinin de daha yüksek olması ve bu nedenle katalitik aktiviteyi arttırması söz konusu olabilir [126].

Şekil 5.1 'de asetik asidin benzil alkol ile 5 iyonik sıvı kullanılarak yapılan bütün denemelerin sonucunda elde edilen asit dönüşümleri (%) özet olarak sunulmuştur. Buna göre, katalitik aktiviteleri karşılaştıracak olursak; $[EMIM]BF_4 < [OMIM]BF_4 < [EMIM]NTf_2 < [DEIM]NTf_2 < [EMIM]HSO_4$ sonucu elde edilmiştir.



Şekil 5.1: İyonik sıvıların reaksiyon dönüşümüne (%) göre karşılaştırılması

Farklı alkol yapılarının esterifikasyon reaksiyonlarına etkisini görmek üzere asetik asidin benzil alkol, butanol ve izoamil alkol ile [EMIM]HSO₄ katalizörlüğünde gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonları incelenmiş ve sonuçlar asit dönüşümleri cinsinden Şekil 5.2' de sunulmuştur.



Şekil 5.2: Alkollerin asit dönüşümüne (%) göre karşılaştırması. (BA: benzil alkol , BuOH: butanol, İAA: izoamil alkol).

Şekil 5.2'den görüldüğü üzere en iyi reaksiyon dönüşümünü aromatik bir yapıya sahip olan benzil alkolün (% 91) verdiği gözlenmiştir. Butanol ile % 82 ve izoamil alkol ile % 79'luk bir dönüşüm elde edilmiştir. Bu durum, benzil alkolün aromatik yapısında bulunan elektronların, yapıdaki elektron yoğunluğunu arttırmasıyla açıklanabilir. Elektron yoğunluğu fazla olan bir yapının, esterleşmenin birinci basamağında oluşan tetrahedral arayapıdaki karbona saldırması daha kolay olacaktır. Bu yüzden aromatik yapıların benzer reaksiyonlar için daha çok tercih edildiği bilinmektedir. Aromatik yapıların kolay reaksiyon vermesi, aromatik yapıdaki rezonans karalılığındandır.

Bütün esterifikasyon sistemleri için deneysel tasarım yapılmıştır. Esterleşme reaksiyonu sisteminde Eşitlik 4.1 - 4.7'de gösterilen 2. dereceden model denklemler ile reaksiyonu etkileyen parametrelerin reaksiyon dönüşümünü nasıl etkilediği

gösterilmiştir. Bu eşitliklerden prosesi etkileyen en önemli faktörün ortama katalizör olarak eklenen iyonik sıvı miktarı olduğu söylenebilir.

Özetle, bu çalışma kapsamında yapılan denemelerden asitlerle alkollerin esterifikasyon reaksiyonlarında, elde edilen yüksek dönüşümler sayesinde ve konvansiyonel asitlere göre daha az korozif, daha çevreci ve geri kazanılabilirliği nedeniyle iyonik sıvılar katalizör olarak tercih edilebilirler. Ayrıca oluşan ürünün kolaylıkla reaksiyon ortamından ayrılarak yüksek saflıkta izole edilebilmesi ve iyonik sıvının aktivitesini kaybetmeden tekrar kullanılabilmesi, bu proseslerin tercih edilmesi için önemli bir nedendir.

KAYNAKLAR

- [1]. Toor, A. P., Sharma, M., Kumar, G., and Wanchoo, R.K., 2011, Kinetic study of esterification of acetic acid with n- butanol and isobutanol catalyzed by ion exchange resin, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 6 (1), 23-30.
- [2]. Clark, J.H., Farmer, T.J., Macquarrie, D.J., Sherwood, J., 2013, Using metrics and sustainability considerations to evaluate the use of bio-based and non-renewable brønsted acidic ionic liquids to catalyse Fischer esterification reactions, *Sustainable Chemical Processes*, 1 (23), 1-13.
- [3]. Lilja J., Aumo, J., Salmi, T., Murzin, D. Y., Arvela, P.M., Sundell, M., Ekman, K., Peltonen, R., Vainio H., 2002, Kinetics of esterification of propanoic acid with methanol over a fibrous polymer-supported sulphonic acid catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 228, 253–267.
- [4]. Bart, H.J, ReIdetschlager, J, Schatkaj, K, and Lehmann, 1994, Kinetics of esterification of levulinic acid with n-butanol by homogeneous catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 21-25.
- [5]. Lilja, J., Murzin, D. Y; Salmi, T., Aumo, J., Maki-Arvela, P., and Sundell, M., 2002, Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182, 555-563.
- [6]. Troupe, R.A., Kobe, K.A., 1950, Kinetics of methanol-lactic acid reaction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 1403- 1409.
- [7]. Troupe, R.A., Kobe, K.A., 1957, Kinetics of ethyl alcohol lactic acid reaction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 847-855.
- [8]. Liu Y., Lotero E., And Goodwin J .G., 2006, Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis, *Journal of Catalysis*, 243, 221– 228.
- [9]. Xu, F, Chen, H., Zhang, H., Zhou, X And Cheng, G., 2009, Protophilic amide ionic liquid assisted esterification and catalysis mechanism, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 307, 9–12.
- [10]. Tsai, Y., Lin H., Lee, M., 2011, Kinetics behavior of esterification of acetic acid with methanol over amberlyst 36, *Chemical Engineering Journal*, 1367-1372.

- [11]. Delgado, P., Sanz M.T., And Beltran S., 2007, Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 126, 111–118.
- [12]. Seo, Y., Hong, W.H., 2000, Kinetics of esterification of lactic acid with methanol in the presence of cation exchange resin using a pseudo-homogeneous model, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 33,128-133.
- [13]. Yadav, G.D., Kulkarni, H.B., 2000, Ion-exchange resin catalysis in the synthesis of isopropyl lactate, *Reactive and Functional Polymer*, 44, 153-155.
- [14]. Engin, A., Haluk, H., And Gurkan, K., 2003, Production of lactic acid esters catalyzed by heteropoly acid supported over ion-exchange resins, *Green Chemistry*, 5, 460– 466.
- [15]. Zhang, Y., Ma, L., And Yang, J., 2004, Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins, *Reactive and Functional Polymer*, 61, 101 -114.
- [16]. Gangadwala, J., Mankar, S., Mahajanı, S., Kienle, A., And Stein E., 2003, Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 42, 2146-2155.
- [17]. Ali, S., H., Merchant, S. Q., 2009, Kinetic study of Dowex 50 Wx8-catalyzed esterification and hydrolysis of benzyl acetate, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 48, 2519–2532.
- [18]. Jagadeeshbabu, P. E., Sandesh, K., And Saidutta, M. B., 2011, Kinetics of esterification of acetic acid with methanol in the presence of ion exchange resin catalyst, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 50 (12), 7155-7160.
- [19]. İnce, E., 2002, Kinetic of esterification of ethyl alcohol by acetic acid on a catalytic resin, Pamukkale Üniversitesi, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8, 109-113.
- [20]. Kırbaşlar, Ş.İ., Boz, İ., İnce, E., Dramur, U., Kinetics of esterification of ethyl alcohol by acetic acid on a catalytic resin, *36th IUPAC Congress*, August 17-22, 1997 Geneva, Switzerland.
- [21]. Kırbaşlar, Ş. İ., Baykal, Z. B. İ., İnce, E. and Dramur, U., 2001, Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidic ion exchange resin, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 25, 569-577.
- [22]. Suman, T., Srinivas S., Mahajani, S.M., 2009, Entrainer based reactive distillation for esterification of ethylene glycol with acetic acid, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 48, 9461–9470.

- [23]. Chinnappan, A., Kim, H., 2012, Environmentally benign catalyst: Synthesis, characterization, and properties of pyridinium dicationic molten salts (ionic liquids) and use of application in esterification, *Chemical Engineering Journal*, 187, 283–288.
- [24]. Deng, Y., Shi, F., Beng, J., Qiao, K., 2001, Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 165, 33–36.
- [25]. Leng, Y., Wang, J., Zhu, D., Ren, X., Ge, H., And Shen, L., 2009, Heteropolyanion-based ionic liquids: reaction-induced self-separation catalysts for esterification, *Angewandte Chemie*, 121, 174–177.
- [26]. Wei, Z., Li, F., Xing, H., Deng, S., And Ren, Q., 2009, Reactivity of bronsted acid ionic liquids as dual solvent and catalyst for fischer esterifications, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26 (3), 666-672.
- [27]. Johnson K.E., Pagni R. M., Bartmess J., 2007, Brønsted acids in ionic liquids: fundamentals, organic reactions, and comparisons, *Monatshefte für Chemie*, 138, 1077–1101.
- [28]. Parvulescu V.I., Hardacre C., 2007, Catalysis in Ionic Liquids, *Chemical Reviews*, 107, 2615-2665.
- [29]. Shi F., Gu, Y., Zhang, Q., Deng Y., 2004, Development of ionic liquids as green reaction media and catalysts, *Catalysis Surveys from Asia*, 8 (3), 179-186.
- [30]. Wu, B., Liu, W., Zhang, Y., Wang, H., 2009, Do we understand the recyclability of ionic liquids, *Chemistry - A European Journal*, 15, 1804-1810.
- [31]. Peric B., Martí E., Sierra J., Cruanas, R., Garau, M.A., 2012, *Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids*, *Recent Advances in Pharmaceutical Sciences II*, In: Torrero, D. M., Haro D., Vallès, J. (ed.), Transworld Research Network, Kerala, India, ISBN: 978-81-7895-569-8, 89-113.
- [32]. Yaacob, Z., Nordin, N. A. M., Yarmo, M. A., 2011, Ionic liquid supported acid-catalysed esterification of lauric acid, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 15 (1), 46-53.
- [33]. El Hadi, M. A. M., Zhang, F. J., Wu, F. F., Zhou, C. H., Tao, J., 2013, Advances in fruit aroma volatile research, *Molecules*, 18 (7), 8200-8229.
- [34]. <http://www.scientificamerican.com/article/what-is-the-difference-be-2002-07-29/> [Ziyaret Tarihi: 11.06.2015]
- [35]. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, *Esterification*, 1993, 4th Edition, Vol. 9, John Wiley&Sons, New York, pp. 1-37.

- [36]. [http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/bsac/Org%20Chem%20Lab_2012/Exp.8 \[1\].pdf](http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/bsac/Org%20Chem%20Lab_2012/Exp.8%20[1].pdf). [Ziyaret Tarihi: 11.06.2015].
- [37]. Roberts, I., Urey, H. C., 1938, A study of the esterification of benzoic acid with methyl alcohol using isotopic oxygen, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (10), 2391-2393.
- [38]. Bankole, K. S., 2011, *Uncatalyzed esterification of biomass-derived carboxylic acids*, Thesis (PhD), University of Iowa.
- [39]. Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R., 2010, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review, *Biotechnology Advances*, 28 (4), 500-518.
- [40]. Hajipour, A.R., Rafiee, F, 2009, Basic Ionic liquids. a short review, *Journal of The Iranian Chemical Society*, 6 (4), 647-678.
- [41]. D. J. C. C. Concepción Jiménez-González, 2011, *Green Chemistry and Engineering—A Practical Design Approach*, John Wiley&Sons Inc., Hoboken, 2011, 3-39.
- [42]. Ahluwalia, V. K. *Green Chemistry*, Environmentally Benign Reaction, CRC Press & Francis Group, Boca Raton, 2009.
- [43]. Sheldon, R. A., 2012, Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design, *Chemical Society Reviews*, 41 (4), 1437-1451.
- [44]. Dunn, P.J., 2012, The importance of green chemistry in process research and development, *Chemical Society Reviews*, 41 (4), 1452-1461.
- [45]. Ghernaout, D., Ghernaout, B., Naceur, M. W., 2011, Embodying the chemical water treatment in the green chemistry— a review, *Desalination*, 271 (1-3), 1-10.
- [46]. C. Capello, U. Fischer and K. Hungerbuhler, 2007, “What Is a Green Solvent? A Comprehensive Framework for the Environmental Assessment of Solvents, *Green Chemistry*, 9 (9), , 927-934.
- [47]. R. A. Sheldon, C. R. Acad. Sci. Paris, IIC, Chimie/Chemistry, 2000, 3, 541.
- [48]. <http://iklim.cob.gov.tr/iklim/AnaSayfa/montrealptotokolu.aspx?sflang=tr> [Ziyaret tarihi: 02.09.2015]
- [49]. Holbrey, J.D., Seddon, K.R., Ionic Liquids, 1999, *Clean Products and Processes*, 1, 223–236
- [50]. Seddon, K.R., 1997, Ionic Liquids for Clean Technology, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68, 351-356.

- [51]. Bourbigou H. O., Magna L., 2002, Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182–183, 419–437.
- [52]. Wilkes, J., 2002, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, *Green Chemistry*, 4 73-80.
- [53]. Welton T., 1999, Room temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, *Chemical Reviews*, 99, 2071-2083.
- [54]. Akı N.V., Mellein B., R., Saurer, E.M., Brennecke, J.F., 2004, High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 20355 - 20365.
- [55]. Sharma A., 2009, *Catalytic reaction engineering using ionic liquids: hydroformylation of 1-Octene*, Thesis (PhD), l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [56]. Ghandi, K., 2014, Review of ionic liquids, their limits and applications, *Green and Sustainable Chemistry*, 4, 44-53.
- [57]. Hapiot, P., Lagrost, C., 2008, Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids, *Chemical Reviews*, 108, 2238–2264.
- [58]. Rooney D., Jacquemin, J., Gardas, R., 2009, *Thermophysical Properties of Ionic Liquids*, *Ionic Liquids*, ed: Kirchner, B., Springer, 185-212, ISBN: 9783642017803 • 9783642017797.
- [59]. Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., Zhang, X., 2006, Physical properties of ionic liquids: database and evaluation, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35 (4), 1475-1517.
- [60]. Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G.A., Rogers, R.D., 2001, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*, 3, 156–164.
- [61]. Bonhote, P., Dias, A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M., 1996, Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts, *Inorganic Chemistry*, 35, 1168-1178.
- [62]. Yu, G., Zhao, D., Wen, L., Yang, S., Chen, X., 2012, Viscosity of ionic liquids: database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 58 (9), 2885-2899.
- [63]. Wasserscheid, P, Keim, W., 2000, Ionic liquids-new solutions, for transition metal catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 3772-3789.

- [64]. Marsh K.N., Boxall, J.A., Lichtenthaler R., 2004, Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review, *Fluid Phase Equilibria*, 219, 93–98.
- [65]. Singh, G., Kumar, A., 2008, Ionic liquids: Physico-chemical, solvent, properties and their applications in chemical processes, *Indian Journal of Chemistry*, 47A, 495-503.
- [66]. Jifeng Dai, 2003, *Investigation of Catalytic Reactions in Novel Ionic Liquids*, Ph.D thesis, School of Chemical Sciences, Dublin City University, Republic of Ireland.
- [67]. Chiappe, C., Pieraccini, D., 2005, Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18, 275–297.
- [68]. Rui, C., June 2010, *Recovery of ionic liquids from lignocellulosic samples*, Bachelor's Thesis, Central Ostrobothnia University Of Applied Sciences, Degree Programme in Chemistry and Technology.
- [69]. Greaves T.L., Drummond, C.J., 2008, Protic ionic liquids: properties and applications, *Chemical Reviews*, 108, 206-237.
- [70]. Stark, A., Seddon, K. R., 2007, *Ionic Liquids*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons, Inc., ISBN: 9780471238966, 5th Edit., Vol. 26 (Wiley-VCH, 2007), (ed: Seidel A.). pp. 836-920.
- [71]. Keskin, S., Talay, D.K., Akman, U., Hortaçsu, Ö., 2007, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *Journal of Supercritical Fluids*, 43, 150–180.
- [72]. Sekhon, B.S., 2011, Ionic liquids: Pharmaceutical and Biotechnological Applications, *Asian Journal of Pharmaceutical and Biological Research*, 1 (3), 395-411.
- [73]. Zhao H., Xia S., Ma, P., 2005, Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1089-1096.
- [74]. Amarasekara, A. S., Owereh, O. S., 2010, Thermal properties of sulfonic acid group functionalized Brønsted acidic ionic liquids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103 (3), 1027-1030.
- [75]. Kadokawa, J. I., 2013, Ionic liquids—new aspects for the future, InTech Open, Rijeka, Croatia.
- [76]. Brennecke J.F., Maginn, E.J., 2001, Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing, *AIChE Journal*, 47 (11), 2384-2389.
- [77]. Bourbigou H. O., Magna L., Morvan D., 2010, Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Applied Catalysis A: General*, 373, 1-56.

- [78]. Zhao, D., Wu, M., Kou Y., Min E., 2002, Ionic liquids: applications in catalysis, *Catalysis Today*, 74, 157–189.
- [79]. Welton, T., 2004, Ionic liquids in catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 2459–2477.
- [80]. Gordon, C.M., 2001, New developments in catalysis using ionic liquids, *Applied Catalysis A: General*, 222, 101–117.
- [81]. Wilkes, J.S., 2004, Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214, 11–17.
- [82]. Wasserscheid, P., Welton, T., 2002, *Ionic liquid in synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31239-9.
- [83]. S. Liu, J. Xiao, 2007, Toward green catalytic synthesis-transition metal-catalyzed reactions in non-conventional media, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270, 1-43.
- [84]. Ganeshpure, P. A., 2008, Ionic liquids : environment-friendly solvents and catalysts for the future, *Asian Journal of Experimental Sciences*, 22 (2), 113-115.
- [85]. Chau, D. K. N., Le, H. T. N., Nguyen, P. T., Le, T. N., 2014., A rapid way to synthesize brønsted acidic ionic liquid and its application as an efficient catalyst for esterification, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 7 (2), 167-173.
- [85]. Yu, Y., Hua, L., Zhu, W., Shi, Y., Cao, T., Qiao, Y., Hou, Z., 2013, Ionic liquid-catalyzed internal redox esterification reaction, *Synthetic Communications*, 43 (9), 1287-1298.
- [86]. Yaacob, Z., Nordin, N. A. M., Yarmo, M.A., 2012, Esterification reaction using ionic liquids (ILs) as homogeneous catalys, *Advanced Materials Research*, 545, 367-372.
- [87]. Zhang, C., Pan X.Y., Yu, M.J., Jin, L., Wu G., 2012, An efficient method for preparation of propyl gallate using Brønsted acidic ionic liquid N-methyl pyrrolidonium hydrosulfate [Hnmp]HSO₄, *Chemical Engineering Journal*, 209, 464–468.
- [88]. Tao, D. J., Zhang, X. L., Hu, N., Li, Z. M., Chen, X. S., 2012, Kinetics study of the esterification of acetic acid with methanol using low-corrosive Brønsted acidic ionic liquids as catalysts, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 10 (1), 1-17.
- [89]. Li X., Eli W., 2008, A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279, 159-164.

- [90]. Zhao, Y., Long, J., Deng, F., 2009, Catalytic amounts of bronsted acidic ionic liquid promoted esterification: study of acidity-activity relationship, *Catalysis Communications*, 10, 732-736.
- [91]. Zhou, B., Fang, Y., Gu, H., Zhang, S., Huang, B., Zhang K., 2009, Ionic liquid mediated esterification of alcohol with acetic acid, *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 3 (2), 211-214.
- [92]. Tao, D. J., Wu, Y. T., Zhou, Z., Geng, J., Hu, X. B., Zhang, Z. B., 2011, Kinetics for the esterification reation of n-butanol with acetic acid catalyzed by noncorrosive bronsted acidic ionic liquids, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 50, 1989-1996.
- [93]. Naydenova, D., Haseeb H., Maurerb G., Bart, H. J., 2009, Esterifications in ionic liquids with 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and hydrogen sulfate anion: Conversion and Phase Equilibrium, *The Open Chemical Engineering Journal*, 3, 17-26.
- [94]. Tao, D. J., Wu, Wang, Z., Lu, Z., Yang, Z., Chen, X., 2014, SO₃H-functionalized brønsted acidic ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of isoamyl salicylate, *Royal Society of Chemistry*, 4, 1-7.
- [95]. Sherertz, P. C., 1994, Acetic Acid, Virginia Department of Health, Division of Health Hazards Control.
- [96]. Sano, K. I., Uchida, H., Wakabayashi, S., 1999, A new process for acetic acid production by direct oxidation of ethylene, *Catalysis Surveys from Asia*, 3 (1), 55-60.
- [97]. Cheryan, M., 2009, *Acetic acid production*, Encyclopedia of microbiology. Academic Press, Schaechter, M. (ed), 2nd edition, volume 1, pp. 13–17,
- [98]. Bonnard, J., Poilane, G., US Patent 3 387 036, June. 4, 1968.
- [99]. <http://www.primaryinfo.com/projects/benzyl-alcohol.htm> [Ziyaret tarihi: 03.06.2015].
- [100]. Tsuchida, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., Ueda, W., 2006, Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 45(25), 8634-8642.
- [101]. Ogo, S., Onda, A., Yanagisawa, K., 2011, Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 402 (1), 188-195.
- [102]. Antoni, D., Zverlov, V. V., Schwarz, W. H., 2007, Biofuels from microbes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77 (1), 23-35.
- [103]. <http://www.chemicaland21.com/petrochemical/ISO-BUTANOL.htm> [Ziyaret tarihi:06.06.2015]

- [104]. Harris, O., Wilbur, S., George, J., Eisenmann, C., 1998, Toxicological profile for 2-butoxyethanol and 2-butoxyethanol acetate, *US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, Atlanta, GA. USA, 296.
- [105]. <http://mycor.nancy.inra.fr/IMGC/TuberGenome/TuberDB/genecard.php?sequence=GSTUMT00009136001> [Ziyaret tarihi:07.06.2015]
- [106]. Culleré, L., Ferreira, V., Venturini, M. E., Marco, P., Blanco, D., 2013, Chemical and sensory effects of the freezing process on the aroma profile of black truffles (*Tuber melanosporum*), *Food Chemistry*, 136 (2), 518-525.
- [107]. Industrial Alcohol Technology Handbook, 2010, Asia Pasific Business Press Inc., ISBN: 978-81-7833-143-0, Delhi.
- [108]. <http://physiology.med.cornell.edu/faculty/mason/lab/zumbo/files/PHENOL-CHLOROFORM.pdf> [Ziyaret tarihi:07.06.2015]
- [109]. http://www.sbioinformatics.com/design_thesis/Isoamyl_alcohol/Isoamyl-2520alcohol_Introduction.pdf [Ziyaret tarihi:07.06.2015]
- [110]. Hongjie L., Zhang, L., 2013, An overview on synthetic methods of benzyl acetate, *European Chemical Bulletin*, 2 (5), 272-274.
- [111]. Schiestl, F.P., Roubik, D.W., 2004, Odor compound detection in male euglossine bees, *Journal of Chemical Ecology*, 29 (1), 253–257.
- [112]. Wang, T., Huang, T., 1990, Benzyl acetate from phase transfer catalyzed acetate displacement of benzyl chloride, *Chemical Engineering Communications*, 100 (1), 135-147.
- [113]. <http://www.primaryinfo.com/projects/benzyl-acetate.htm> [Ziyaret tarihi: 03.06.2015]
- [114]. Lide, David R., 2009, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (90th ed.), Boca Raton, Florida: CRC Press, ISBN 978-1-4200-9084-0
- [115]. Gangadwala, J., Mankar, S., Mahajani, S., Kienle, A., Stein, E., 2003, Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (10), 2146-2155.
- [116]. Ali, S. H., Al-Rashed, O., Azeez, F. A., Merchant, S. Q., 2011, Potential biofuel additive from renewable sources—kinetic study of formation of butyl acetate by heterogeneously catalyzed transesterification of ethyl acetate with butanol, *Bioresource Technology*, 102 (21), 10094-10103.
- [117]. [http://www.chemicaland21.com/specialtychem/perchem/ISO-AMYL % 20 ACETATE.htm](http://www.chemicaland21.com/specialtychem/perchem/ISO-AMYL%20ACETATE.htm) [Ziyaret tarihi: 06.06.2015]

- [118]. Blum, M. S., 1969, Alarm pheromones, *Annual Review of Entomology*, 14 (1), 57-80.
- [119]. Boch, R., 1962, Identification of iso-amyl acetate as an active component in the sting pheromone of the honey bee, *Nature*, 195, 1018-1020.
- [120]. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3170960.htm [Ziyaret tarihi: 06.06.2015]
- [121]. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/04365?lang=en®ion=TR> [Ziyaret tarihi: 06.06.2015]
- [122]. Arce, A., Rodil, E., Soto, A., 2006, Physical and excess properties for binary mixtures of 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate,[OMIM][BF₄], ionic liquid with different alcohols, *Journal Of Solution Chemistry*, 35 (1), 63-78.
- [123]. Alonso, L., Arce, A., Francisco, M., Rodríguez, O., Soto, A., 2007, Liquid-liquid equilibria for systems composed by 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid, thiophene, and n-hexane or cyclohexane, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52 (5), 1729-1732.
- [124]. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/96324?lang=en®ion=TR> [Ziyaret tarihi: 06.06.2015]
- [125]. Junming, X. U., Jianchun, J., Zhiyue, Z., Jing, L., 2010, Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst, *Process Safety and Environmental Protection*, 88(1), 28-30.
- [126]. Li, H., Yu, S., Liu, F., Xie, C., Li, L., 2007, Synthesis of dioctyl phthalate using acid functionalized ionic liquid as catalyst, *Catalysis Communications*, 8(11), 1759-1762.
- [127]. Han, X. X., Du, H., Hung, C. T., Liu, L. L., Wu, P. H., Ren, D. H., Huang, S.J., Liu, S. B., 2015, Syntheses of novel halogen-free Brønsted–Lewis acidic ionic liquid catalysts and their applications for synthesis of methyl caprylate, *Green Chemistry*, 17 (1), 499-508.
- [128]. Chiappe, C., Rajamani, S., D. Andrea, F., 2013, A dramatic effect of the ionic liquid structure in esterification reactions in protic ionic media, *Green Chemistry*, 15 (1), 137-143.
- [129]. Ganeshpure, P. A., George, G., Das, J., 2008, Brønsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification: Study of structure–activity relationship, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279 (2), 182-186.
- [130]. Baş, D., Boyacı, İ. H., 2007, Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 78 (3), 836-845.

- [131]. Aslan, N., Cebeci, Y., 2007, Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals, *Fuel*, 86 (1), 90-97.
- [132]. Granato, D. and de Araújo Calado, V. M., 2014, *The use and importance of design of experiments (DOE) in process modelling in food science and technology*, in *Mathematical and Statistical Methods in Food Science and Technology*, In: D. Granato and G. Ares (eds), John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, United Kingdom, ISBN: 9781118434635
- [133]. Baray, A. Ş., Sarı, T., 2006, Kalite geliştirme deney tasarımı yöntemi ve otomotiv sektöründe bir uygulama, *İ.Ü. İşletme Fakültesi Dergisi*, 35 (2), 37-62.
- [134]. Ferreira S., Bruns, R., Silva, E., 2007, Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems, *Journal of Chromatography A*, 1158, 2–14.
- [135]. Wu, X., Han, X., Zhou, L., Li, Ang, 2012, Catalytic performance of acidic ionic liquid in esterification of benzyl alcohol with butyric acid, *Indian Journal of Chemistry*, 51, 791-199.
- [136]. Han, X., Zhou, L., 2011, Optimization of process variables in the synthesis of butyl butyrate using acid ionic liquid as catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 172, 459-466.
- [137]. Beula, C., Sai, P. S. T., 2013, Kinetics of esterification of palmitic acid with ethanol- optimization using statistical design of experiments, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 4, 388-392.
- [138]. Chen, K., Yan, W., Zhang, X., Kuang, Y., Tang, X., Han, X., 2015, Optimization of process variables in the synthesis of isoamyl isovalerate using sulfonated organic heteropolyacid salts as catalysts, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26 (3), 600-608.
- [139]. Huang, B.H., Wang, Y.F., Zhang, K., Fang, Y.X., Zhou, B.L. 2007, Synthesis of pyrrolidonium acidic ionic liquids and their catalytic activity for esterification of acetic acid and butanol, *Chinese Journal of Catalysis*, 28, 743.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Melisa LALİKOĞLU
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1984, İstanbul
E-mail	melisad@istanbul.edu.tr
Web adres	http://aves.istanbul.edu.tr/melisad/

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı /Temel İşlemler ve Termodinamik Programı	2015
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı /Temel İşlemler ve Termodinamik Programı	2010
Lisans	İ.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü	2008
Lise	Vatan Anadolu Lisesi	2002

Makaleler / Bildiriler

Makaleler

1. Lalikoglu, M., Bilgin, M., 2014, Ternary phase diagrams for aqueous mixtures of butyric acid with several solvents: experimental and correlated data, *Fluid Phase Equilibria*, 371, 50-56.
2. Gök, A., Gök, M. K., Aşçı, Y. S., Lalikoglu, M., 2014, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for separation of malic acid on layered double hydroxide (LDH), *Fluid Phase Equilibria*, 371, 15-20.
3. İnce, E., Lalikoglu, M., Constantinescu, D., 2014, Liquid phase equilibria of water + formic acid + dimethyl carbonate ternary system at several temperatures, *Journal of Chemical Engineering Data*, 59, 2781–2787.
4. İnce, E., Lalikoglu, M., Constantinescu, D., 2014, Liquid phase equilibria of the water + acetic acid + dimethyl carbonate ternary system at several temperatures, *Journal of Chemical Engineering Data*, 59, 3353–3358.
5. İnce, E., Lalikoglu, M., 2014, Liquid–liquid equilibria of water + acetic acid + 2-ethyl hexyl acetate ternary system, *Fluid Phase Equilibria*, 379, 206–211.
6. Senol, A., Lalikoglu, M., Bilgin, M., 2015, Modeling extraction equilibria of butyric acid distributed between water and tri-n-butyl aminediluent or tri-n-butyl phosphate diluent system extension of the LSER approach, *Fluid Phase Equilibria*, 385, 153-165.

Bildiriler

1. Lalikoğlu M., Bilgin M., "Su - Butirik Asit – Çözücü (Etil Valerat, Etil Nonanoat, Etil Butirat) Sistemlerine Ait Sıvı-Sıvı Denge Verileri", 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-9, Ankara, TÜRKİYE, Haziran 2010.
2. Lalikoğlu M., Bilgin M., "Separation Of Butyric Acid From Aqueous Solution By Reactive Extraction Using Tributyl Amine And Tributyl Phosphate", 38th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, SLOVAKYA, 23-27 Mayıs 2011.
3. Lalikoğlu M., İnce E., "Su-Asetik Asit-2-Etil Heksil Asetat Üçlü Sisteminin Sıvı-Sıvı Dengesi", 25.Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, TÜRKİYE, 27 Haziran - 02 Temmuz 2011.
4. Lalikoğlu M., İnce E., "Su + Asetik Asit + Dimetil Karbonat Üçlü Sisteminin Sıvı-Sıvı Dengesi", 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-10, İstanbul, TÜRKİYE, 3-6 Eylül 2012.
5. İnce E., Lalikoğlu M., "Su + Formik Asit + Dimetil Karbonat Üçlü Sisteminin Sıvı-Sıvı Dengesi", 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-10, İstanbul, TÜRKİYE, 3-6 Eylül 2012.
6. Lalikoğlu M., Bilgin M., "Butirik Asidin Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon ve Amberlit IRA900-Cl İle Adsorbsiyonunun İncelenmesi", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi , Eskişehir, TÜRKİYE, 2-5 Eylül 2014, cilt.1, no.1, ss.594-595.
7. İnce E., Kaya Ş. , Lalikoğlu M., "Su – Karboksilli Asit – 1-Etil-3-Metil İmidazolyum (Bis Trifloro Metilsülfonil) İmid Sistemlerine Ait Sıvı-Sıvı Dengeleri", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir, TÜRKİYE, 2-5 Eylül 2014, cilt.1, no.1, ss.660-661.
8. Lalikoğlu M., Gök A., Gök M.K., Aşçı Y.S., "Investigation of Lactic Acid Separation by Layered Double Hydroxide; Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics", 41st Conference

on Phase Equilibria, Coimbra, PORTEKÍZ, 25-27 Mart 2015, pp.103-103.