İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OLEİK ASİTİN DİMERİZASYONU VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Barış KİRİŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman
Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

Haziran, 2008

İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OLEİK ASİTİN DİMERİZASYONU VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Barış KİRİŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman
Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

Haziran, 2008

İSTANBUL

Bu çalışma 08/07/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Muzaffer Yaşar (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Umur Dramur
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. M. Ali Gürkaynak
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Cemil İbiş
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İsmail Boz
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-51/05122006 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen aileme, sevgili Gözde ÖZSOY'a, tüm çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Haziran, 2008 **Barış KİRİŞ**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **I**

İÇİNDEKİLER ..... **II**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **IV**

TABLO LİSTESİ ..... **V**

ÖZET ..... **VI**

SUMMARY ..... **VII**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL KISIMLAR **2**

2.1 DİMER ASİTLER **2**

2.2 DİMER ASİTLERİN ÜRETİMİ **4**

2.3 DİMER ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ **14**

2.4 DİMER ASİTLERİN KULLANIM ALANLARI **14**

2.5 DİMER ASİTLERİN FİZİKSEL VE YAPISAL ANALİZLERİ **15**

2.6 DİMERLEŞME SÜRECİ **16**

3. MALZEME VE YÖNTEM **18**

3.1 KİMYASAL MADDELER **18**

3.1.1 Oleik Asit 18

3.1.2 Montmorillonit 19

3.2 YÖNTEM **21**

3.2.1 Dimerleşme Reaksiyonları **22**

3.2.2 Ayırma İşlemleri **26**

4. BULGULAR **29**

4.1 ÜRÜN ANALİZİ **29**

4.1.1 Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrumu Analizi (Liquid Chromatography - Mass Spectrometry, LC-MS) 29
4.1.2 Ayrımlı Taramalı Isı Ölçme Analizi (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 30
4.1.3 Fourier Dönüşüm Kızılötesi Analizi (Fourier Transform Infra Red, FT-IR) 31
4.1.4 X-Işınları Kırınım Analizi (X-Ray Diffraction, XRD) 33
4.2 REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ 34
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 41
KAYNAKLAR 44
EKLER 47
ÖZGEÇMİŞ 48

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 :Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 2
Şekil 2.2 :Linoleik asitin dimerleşme reaksiyonu..... 3
Şekil 2.3 :Linolenik asitin dimerleşme reaksiyonu..... 3
Şekil 3.1 :Oleik asitin molekül yapısı..... 18
Şekil 3.2 :Üç sekiz yüzlü 2:1 ince levhalı silikat minerali yapısı..... 20
Şekil 3.3 :Oleik asitin dimerleşmesi ile dimer asit eldesi..... 21
Şekil 3.4 :Dimerleşme reaksiyonlarında kullanılan reaktör 22
Şekil 3.5 :Montmorillonit ile doldurulmuş cam ampullerin hazırlanması..... 25
Şekil 3.6 :Montmorillonit ile doldurulmuş cam ampullerin reaktör içine yerleştirilmesi 26
Şekil 3.7 :Vakum altında gerçekleştirilen süzme işlemi..... 26
Şekil 3.8 :Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen dimerleşme reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünler 27
Şekil 3.9 :Destilasyon düzeneği..... 28
Şekil 3.10 :Destilasyondan sonra elde edilen reaksiyon ürünleri (destilat, kalıntı)..... 28
Şekil 4.1 :Dimer asit örneğine ait LC-MS spektrumu (m/z-bağıl değer) 29
Şekil 4.2 :Dimer asit örneğine ait DSC eğrisi..... 30
Şekil 4.3 :Oleik asite ait DSC eğrisi 30
Şekil 4.4 :180 ^{o}C oleik asitin dimerleşme ürünlerinin FT-IR spektrumu 31
Şekil 4.5 :200 ^{o}C oleik asitin dimerleşme ürünlerinin FT-IR spektrumu 32
Şekil 4.6 :220 ^{o}C oleik asitin dimerleşme ürünlerinin FT-IR spektrumu 32
Şekil 4.7 :Montmorillonitin XRD deseni..... 33
Şekil 4.8 :Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 180 ^{o}C (% 5 katalizör, % 5 su) 37
Şekil 4.9 :Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 200 ^{o}C (% 5 katalizör, % 5 su) 37
Şekil 4.10 :Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 220 ^{o}C (% 5 katalizör, % 5 su) 38
Şekil 4.11 :Üç farklı sıcaklıkta yapılan oleik asitin dimerleşme reaksiyonları 38
Şekil 4.12 :180 ^{o}C de Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu için zaman (dak) - ln (C_{Ao}/C_A) ilişkisi 39
Şekil 4.13 :200 ^{o}C de Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu için zaman (dak) - ln (C_{Ao}/C_A) ilişkisi 39
Şekil 4.14 :220 ^{o}C de Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu için zaman (dak) - ln (C_{Ao}/C_A) ilişkisi 39
Şekil 4.15 :Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu ln k – 1 /T ilişkisi 40

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 :Ticari olarak satılan bir dimer asit örneğinin fiziksel özellikleri 14
Tablo 3.1 :Dimerleşme reaksiyonlarında kullanılan oleik asitin özellikleri 19
Tablo 3.2 :Oleik asitin dimerleşme reaksiyonlarında başlangıçta kullanılan madde miktarları 24
Tablo 4.1 :Oleik asitin dimerleşmesi ile elde edilen ürünlerin destilasyon sonuçları 36
Tablo 4.2 :Oleik asitin dimerleşme reaksiyonlarında hız sabiti – sıcaklık değerleri 40

ÖZET

OLEİK ASİTİN DİMERİZASYONU VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada 180, 200 ve 220 ^{o}C reaksiyon sıcaklıklarında ve 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakikalık sürelerde oleik asitin dimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Dimerleşme reaksiyonlarında % 75 montmorillonit içeren bentonit, katalizör olarak kullanılmıştır. Dimerleşme reaksiyonları yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı paslanmaz çelik yarı kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Dimerleşme reaksiyonu % 90 oleik asit, % 5 su ve % 5 montmorillonit kullanılarak, azot ortamında yapılmıştır. Dimerleşme reaksiyonun tamamlanmasından sonra elde edilen ürün soğutulmuş ve süzme işlemi ile ürünün katalizörden ayrılması sağlanmıştır. Süzme işleminden sonra kalan ürün- reaktan karışımına vakum destilasyonu uygulanmıştır. Destilasyon işlemleri yaklaşık 5 mmHg vakum ve 250 ^{o}C sıcaklık altında yapılmıştır. Monomer asitler, dimer asitlere göre daha uçucu olduğu için kalıntıdan (dimer asitler ve trimer asitler) destilasyon ile kolaylıkla uzaklaştırılmıştır.

Oleik asidin 180, 200 ve 220 ^{o}C sıcaklıklarda yapılan dimerleşme reaksiyonlarında 180 dakika sonunda, sırasıyla % 27, % 35 ve % 60 verim elde edilmiştir.

''Oleik asit → Dimer + Trimer'' reaksiyonuna ait birinci derece hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen birinci derece hız sabitlerinden Arrhenius sabitleri hesaplanmıştır.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE DIMERIZATION OF OLEIC ACID AND ITS REACTION KINETICS

In this study, dimerization of oleic acid was carried out at reaction temperatures of 180,200 and 220 ^{o}C for 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes.

Bentonite containing 75 % montmorillonite was used as catalyst in the reactions of dimerization. Dimerization reactions were performed in a stainless steel semi-batch reactor resistant to high pressure and high temperature. Dimerization reactions were achieved by using 90 % oleic acid, 5 % montmorillonite and 5 % water in nitrogen media. After dimerization reaction was completed, the product obtained was cooled, then the products were separated from the catalyst by filtration. After filtration, vacuum distillation was applied to the remaining reaction product. The vacuum distillations were done at about 5 mm Hg pressure and 250 ^{o}C. Monomer acids were readily removed from residue (dimer acid and trimer acid) by distillation since they are more volatile than dimer acids.

Dimerization reactions of oleic acid reached out yields of 27 %, 35 % and 60 % at 180, 200 and 220 ^{o}C for 180 minutes, respectively.

First order rate constants of the ''Oleic acid → Dimer + Trimer'' reaction were calculated. Arrhenius parameters were calculated from the first order rate constants.

1. GİRİŞ

Dimer asitler, ticari öneme sahip doymamış yapıdaki dikarboksilli asitlerdir ve doymamış yağ asitlerinin veya esterlerinin dimerleşme reaksiyonları ile üretilirler. Dimerleşme reaksiyonları; aynı iki molekülün birleşerek yeni bir molekül oluşturması şeklinde tanımlanmaktadır. Günümüze kadar dimer asit üretimi hakkında bir çok çalışma yapılmıştır. Ayrıca dimer asit üretiminden sonraki basamak olan ayırma yöntemleri ile ilgili çalışmalar da yapılarak, bu yöntemlerin geliştirilmeleri sağlanmıştır. Daha ekonomik ve daha kısa sürede gerçekleştirilen ayırma yöntemleri tercih edilmeye başlanmıştır. Dimer asitlerin çok geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen Türkiye'de üretimi henüz yapılmamaktadır.

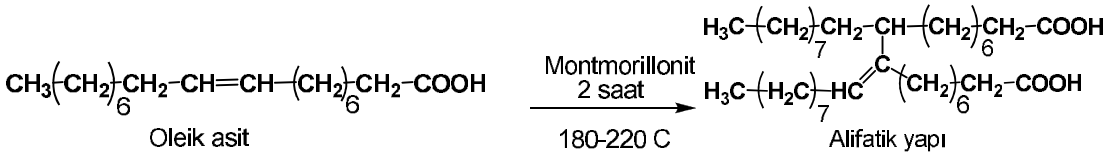
Dimer asit üretimi inert ortamda ve yüksek sıcaklıkta, doymamış yağ asidinin, katalizör ve suyun ısıtılması işlemini kapsamaktadır. Dimerleşme reaksiyonlarında katalizör olarak daha çok kristal yapıda yüzey aktif kil mineralleri kullanılmaktadır. Kil minerallerinden en çok tercih edileni ise doğal montmorillonite kil mineralidir. Dimerleşme reaksiyonunun tamamlanmasından sonra elde edilen ürün karışımında monomer asitler, dimer asitler ve trimer asitler bulunmaktadır. Bu ürün karışımına süzme işlemi uygulanarak katalizörün ortamdan ayrılması sağlanır. Süzme işleminden sonra kalan reaksiyon ürününe vakum destilasyonu uygulanır. Bu yöntem ile üründen monomer kesim ayrılır. Destilasyon kalıntısı olarak dimer ve trimer asitler elde edilir.

Bu çalışmanın amacı; oleik asitin farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında gerçekleştirilen dimerleşme reaksiyonları sonucunda ne oranda dimer asit üretildiğinin deneysel olarak bulunması ve dimerleşme reaksiyon kinetiğinin incelenerek reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesidir.

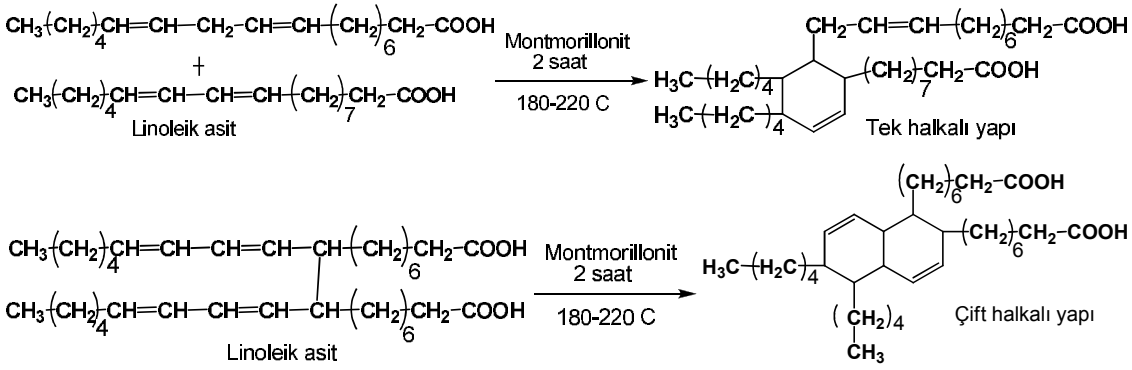
2. GENEL KISIMLAR

2.1 DİMER ASİTLER

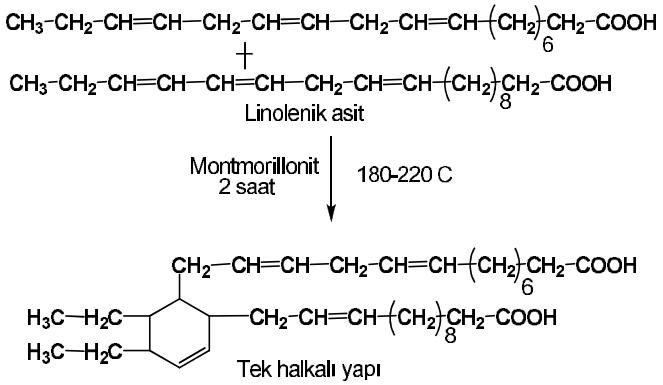
Dimer asitler ticari açıdan büyük öneme sahip, doymamış yağ asitlerinin dimerleşmesi ile elde edilmektedir. Dimerleşme reaksiyonları, genellikle özel alümina silikatlar (montmorillonit) varlığında 180–260 ^{o}C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Dimerleşme reaksiyon mekanizmaları, Diels-Alder tipi ve serbest radikal reaksiyonları olarak önerilmiştir [1]. Dimerleşme reaksiyonlarında başlangıç maddelerine bağlı olarak farklı yapılar oluşmaktadır. Oleik asit başlangıç maddesi olarak kullanıldığında oluşan dimer asit, alifatik yapılıdır. Bu tür yapıların serbest radikal reaksiyonlar sonucunda oluştuğu öngörülmektedir. Linoleik ve linolenik asit başlangıç maddesi olarak kullanıldığında Diels-Alder tipi reaksiyonlar sonucunda halkalı yapıda dimer asitler oluşmaktadır. Şekil 2.1 de oleik asitin dimerleşme reaksiyonu gösterilmiştir. Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu serbest radikal reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu serbest radikal reaksiyonlar sonucunda alifatik yapıda dimer asitler oluşmaktadır. Şekil 2.2 de linoleik asitin dimerleşme reaksiyonu gösterilmiştir. Linoleik ve linolenik asitin montmorillonit katalizörlüğünde 180-220 ^{o}C sıcaklıklardaki Diels-Alder tipi reaksiyonlar sonucunda tek veya çift halkalı yapıda dimer asitler oluşabilmektedir. Şekil 2.3 de linolenik asitin dimerleşme reaksiyonu gösterilmiştir.

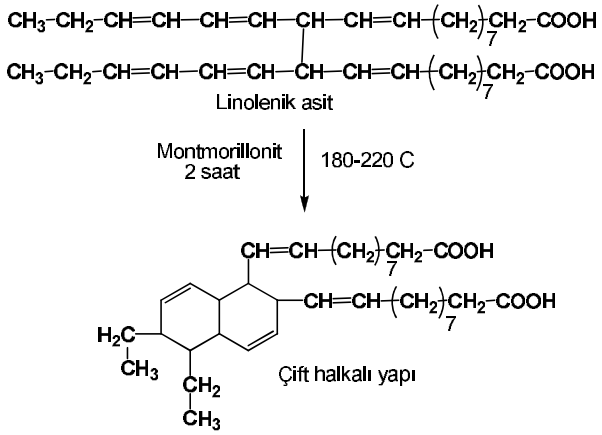


Şekil 2.1: Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu



Şekil 2.2 : Linoleik asitin dimerleşme reaksiyonu





Şekil 2.3 : Linolenik asitin dimerleşme reaksiyonu

Ticari olarak satılan çeşitli dimer asitler farklı özellikler göstermektedir ve bu dimer asitler arasındaki ana fark; trimer bileşiklerin niceliğidir. Dimer asitlerin trimer asitlere oranı 36:1 den 0,7:1'e kadar değişebilmektedir. Ayrıca dimer asitlerin bileşimi ve yapısı büyük ölçüde, reaktanlara ve üretim sürecine bağlıdır.

2.2 DİMER ASİTLERİN ÜRETİMİ

Sanayinin bir çok alanında kullanılan dimer asit üretimi 1940'lı yıllarda başlamıştır. Dimer asit üretimi, dimerleşme reaksiyonlarında kullanılan katalizörler ve ayırma yöntemleri ile ilgili olarak çalışmalar günümüzde de devam etmektedir.

1940 yılında Hendricks ve arkadaşları [2] montmorillonit kilinin bazı katyonlarla yaptığı hidratlaşma mekanizmalarını incelemişlerdir. Sulu magnezyum aluminyum silikat minerali olan montmorillonit, sıradışı özellikleri ile kil ve topraklarda yaygın olarak bulunmasından dolayı bir çok uygulamada önemli bir hale gelmiştir. Montmorillonit sulu ortamlarda aşırı derecede plastiklik özelliği göstermektedir. Uygun derişimlerde kolayca jel formuna dönüşebilmektedir. Montmorillonit kısmen güçlü asitlerin tuzu şeklindedir. Diğer tuzlar ve serbest asitler katyon değişimi ile hazırlanırken montmorillonit baz değişimine dayanır. Organik tuzlar ile bunlarla benzerlik gösteren tuz biçimlerini çok güçlü şekilde soğurur. Aynı zamanda nötral organik bileşimlere karşı belirgin tutma gösterir. Pek çok reaksiyon montmorillonit tarafından katalizlenmektedir. Bentonitin başlıca minerallerinden olan montmorillonit kristal bir yapıdadır. Silikat tabakalarının üst üste gelerek örgü şeklinde bir yapının oluşması ile meydana gelmiştir. Tabakaların arasında bir ayrım vardır. Su emilimi tabakalar arasındaki boşluğun artmasını sağlamıştır. Su molekülleri muhtemelen tabakaların dış yüzeyine yerleşmiştir. Montmorillonit kili daha küçük tanecik boyutuna ve daha değişken bir bileşime sahip olup, 30 ^{o}C' nin üstünde daha çok su kaybetmektedir. İyonlar dış yüzey ile silika tabakalar arasında yer değiştirmektedir. Hendricks ve arkadaşları [2] montmorillonit kil minerali ile Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr ve Ba tuzlarının % 5-90 bağıl nem aralığında suyun tutunmasını incelemişlerdir.

1957 yılında Barret ve arkadaşları [3] yaptıkları çalışmada reçine sanayinde kullanılan yüksek saflıkta ve açık renkte çoklu karboksilli yağ asitlerinin nasıl elde edileceğini açıklamışlardır. Üretilen bu çoklu karboksilli asitler gres yağlarının üretiminde ve araçlarda kulllanılan yakıtların aşındırıcılığını önlemek amacı ile kullanılmaktadır. Bu yöntemle linoleik ve linolenik asit gibi doymamış yağ asitleri; çifte bağların reaksiyonu

sonucunda kullanılabilir polimerlere dönüştürülmektedir. Çeşitli yağ asitlerinin su ve katalizör varlığında polimerleşme reaksiyonları yapılmıştır. Sonuç olarak pH'ı 3-5 arasında olan montmorillonit kili; bu yöntem için en uygun katalizör seçilmiştir.

Barret ve arkadaşlarının [4] aynı tarihte yaptığı diğer bir çalışmada; oleik asit ve izomerleri gibi 11-22 arasında karbon sayısına sahip doymamış yağ asitlerinin dimerlerini üretmeye dayalı bir yöntem geliştirilmiştir. Kullanılan doymamış yağ asitleri hayvansal, bitkisel ve yapay kaynaklı olabilmektedir. 36 karbonlu dimer asitler bu yöntemde gerçekte son ürün olarak adlandırılmıştır. Bu yöntem; oleik asit gibi doymamış yağ asitlerinin kristal kil minerali ile suyun ısıtılmasını kapsamaktadır. Isıtma işlemi basınç altında gerçekleştirilmiştir. Doymamış çoklu yağ asitlerinin ve alkil esterlerinin polimerleşmesi 260 ^{o}C gibi yüksek sıcaklıklarda basınç altında uzun süre ısıtma ile gerçekleştirilmiş ve katalizörün polimerleşmeyi hızlandırma etkisinin yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca metil oleatın sınırlı bir ölçüde dimerleşmeye uğradığı bilinmektedir. Bu yöntemde oleik asit gibi doymamış yağ asitlerinin düşük ve yüksek sıcaklıklarda yüksek miktarda dimerleşmesi söz konusudur. Yağ asitlerinin dimerleşmesi alkil esterlerine göre yüksek miktarda polimer oluşumuna neden olmuştur. Elde edilmiş dimer asitler renk bakımından oldukça iyi olmasına rağmen, reaksiyon sırasında oluşan diğer yan ürünler nedeni ile az miktarda renk bozulması görülmüştür. Ticari olarak satılan oleik asit % 5-10 arasında stearik ve palmitik asit gibi doymuş yağ asitlerini, % 5-15 arasında linolenik ve linoleik asit gibi doymamış yağ asitlerini içermelidir. Dimerleşme reaksiyonlarından sonra elde edilen karışım destilasyon ile son ürünler olan trimer, dimer ve monomer olarak ayrılmıştır. Doymuş yağ asitlerinin polimerleşme reaksiyonuna katılmadığı görülmüştür. Sonuç olarak doymamış yağ asitlerinin dimerleşmesinin, yaklaşık olarak % 2-6 arasında kil ve % 1-5 arasında su kullanarak 200-260 ^{o}C sıcaklıklarda 2-4 saat süren bir reaksiyon sonrasında gerçekleştiği belirtilmiştir. Isıtma işleminin ardından ürün 100-140 ^{o}C sıcaklık aralığına kadar soğutularak reaksiyon ortamındaki su uzaklaştırılmıştır. Süzme işlemi ile kil ortamdan uzaklaştırılmış ve vakum altında destilasyon yapılarak monomer ile polimer (dimer + trimer) asitlerin birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Oluşan polimer verimi kullanılan reaktanların yüzdesine ve ısıtma işleminin uzunluğuna göre değişmektedir. Dimerleşmede, oleik asit kullanıldığında yüksek miktarda polimer asitler elde edilmiştir.

Myers ve arkadaşlarının [5] çalıştıkları bir yöntemde; dimerleşme reaksiyonlarının 180-260 ^{o}C arasında yapılabileceği belirtilmiştir. Katalizör miktarı olarak reaksiyon başlangıcındaki yağ asitlerinin % 1-20 arasında, su miktarının ise % 1-5 arasında kullanılmasının gerekli olduğu ifade edilmesine rağmen, gerçekte katalizör miktarının % 2-6, su miktarının ise % 2-4 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu yöntemler arasındaki fark; oluşan trimer asitlerin dimer asitlere olan oranıdır ve uygulanan yöntemlerde trimer asitlerin az miktarlarda bulunduğu ve oluşan asitlerin en fazla % 26'si kadar olabileceği vurgulanmıştır. Gerçekte % 17-24 arasındaki değerler trimer asitler için normaldir [5]. Dimerleşmede kullanılan killer yaygın ve çok bulunan montmorillonit, hektorit ve sepiolit gibi kristal yapılı ve yüzey aktif kil mineralleridir. Örneğin çokca bulunabilen bentonit yeterli miktarda montmorillonit içerdiği takdirde katalizör olarak kullanılabilir. Bu yöntemde bentonit kilinin en azından % 75 montmorillonit içermesinin gerekli olduğu belirtilmiştir.

1967 yılında Wheeleer ve White [6] tarafından yapılan bir çalışmada metil linoleat ve hidrojene biçiminden elde edilen dimerler kütle spektrumu ile analiz edilerek hidrojene dimerin ana piklerinin tek halkalı, çift halkalı ve üç halkalı yapıda olduğu gösterilmiştir. Tek halkalı yapıların Diels-Alder konjugasyonu ile oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Çift halkalı yapıların ise serbest radikal gruplardaki hidrojen aktarımı ile oluştuğunu açıklamışlardır. Üç halkalı yapıdaki dimerlerin ise çok halkalı yapıların molekül içi alkilasyon sonucunda oluşabileceğini düşünmüşlerdir.

Wheeleer ve arkadaşlarının [7] 1970 yılında yaptığı diğer bir araştırmada linoleik asitin kil katalizör ile dimerleşmesi sonucunda elde edilen hidrojenlenmemiş, kısmen hidrojenlenmiş ve tamamen hidrojenlenmiş dimer asitlerin yapısı kütle spektrumu kullanılarak incelenmiş ve tek halkalı yapıların çoğunlukta olduğu, çift halkalı yapıların belirgin bir şekilde ve üç halkalı yapıların daha az miktarlarda olduğu gözlenmiştir. Tek halkalı yapıların Diels-Alders tipi reaksiyonlar sonucunda, çift halkalı yapıların ise serbest radikal grupların birleşerek molekül içinde halkalı yapılar oluşturduğu belirtilmiştir. Hidrojene olmamış dimer asitlerdeki tek halkalı yapıların, daha çok benzen halkasındaki doymuş ve doymamış yan zincirler gibi olduğu görülmüş ve bu yapının büyük olasılıkla hidrojen aktarımı ile Diels-Alder siklohekzen yapısının ilk biçimi olduğu vurgulanmıştır. Kil katalizörünün, hem konjugasyonu kolaylaştırarak

Diels-Alder reaksiyonunu gerçekleştirdiği hem de hidrojen aktarımını kolaylaştırarak aromatik siklohekzen halkalar oluşturduğu açıklanmıştır.

Den Otter tarafından [8] 1970 yılında yapılan bir çalışmada oleik asitin dimerleşmesinde kullanılan katalizör miktarı, su içeriği, karıştırma etkeni, reaksiyon zamanı ve kullanılan montmorillonit katalizörünün pH'ı incelenmiştir. Dimer ve trimer için yüksek dönüşümler elde edilmiş ve kalan reaksiyon karışımının (monomer) az miktarlarda cis ve trans doymamış yağ asitlerini içerdiği görülmüştür. Ayrıca bu kısmın çok zor dimerleşen veya hidrojenlemeye uğramayan kısım olduğu gözlenmiştir. Doymamış yağ asitlerinin dimerleşmesi ile ilgili pek çok yöntemin olduğu ve iki çift bağ içeren yağ asitlerinin ve esterlerinin 300 ^{o}C civarında oksijensiz ortam ve su buharında dimerleştiği belirtilmiştir. Dimerleşmenin oksijensiz ortamda ve su buharında gerçekleştirilmesinin nedeni olarak; anhidridleri ve koklaştırmayı engellemek olduğu açıklanmıştır. Dimer asitlerin Diels-Alder reaksiyonu sonucunda çoklu dallanmış bir yapıya sahip olduğu yinelenmiş ve elde edilen üründe az miktarlarda trimer asitler bulunmuştur. Trimer asitler, yüksek asit değerlerine ve görünüm olarak açık bir renge sahip olduğu için bu özellikler pek çok uygulamada önemli olabilmektedir. 1957'den itibaren dimerleşme sürecinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapılmaya başlanarak özellikle daha yüksek dönüşüm, daha iyi bir renk ve yüksek miktarda dimer/trimer oranı üzerinde çalışılmıştır. 1960'larda dimerleşme reaksiyonlarında kullanılan asidik kil katalizörün yerine; bu katalizörün % 0,5-8'i kadar alkali killer veya doğal alkali killer kullanılması önerilmiştir. Dimerleşme reaksiyonlarında oleik asit kullanıldığında dönüşümün çok yüksek olmadığı görülmüştür. Bu durum için herhangi bir açıklama getirilememiştir. Reaksiyon ürününün destilasyonu ile elde edilen monomer yağ asitleri; uzun süre dimerleşmeyen kısımdır. Bu durum bilimsel kaynaklarda izomerleşme gibi yan reaksiyonların gerçekleşmesi ile ilişkilendirilmiştir. Genellikle halkasız dimer yapısı kabul edilmesine rağmen ayrıntılı olarak herhangi bir yayının yapılmadığı belirtilmiştir. Montmorillonit tabakalı doğal bir kil yapısında olup, dipol momente sahip moleküller, montmorillonit tabakaları arasında soğrulabilirler. Bu durum tabakalar arasında genişlemeye neden olmakta ve dış yüzey alanı daha küçük olmasına rağmen, iç soğurma kapasitesi montmorillonite geniş bir aktif yüzey alanı sağlamaktadır (yaklaşık olarak 800 m^2/g). Sonuç olarak dimerleşme reaksiyonlarının katalizörün iç ve dış yüzey alanlarında gerçekleştiği söylenmiştir.

Den Otter bu çalışmanın [8] devamı olarak dimer asitlerin yapısını ve reaksiyon modelini incelemiştir [9]. Oleik asitin montmorillonit kili ile dimerleşmesi hidrojen aktarımına dayanmaktadır. Hidrojen aktarımı, kolaylıkla reaksiyona giren halkalı dimer ve çift halkalı trimer doymuş yağ asiti moleküllerine ve dienoik asit moleküllerine yol açmaktadır. Hidrojen aktarımı tezini doğrulamak için reaksiyon sonunda elde edilen ürüne destilasyon işlemi uygulanarak monomer kısım ayrılmıştır. Daha sonra monomer kısım Gaz-Sıvı Kromotografisi kullanılarak incelenmiştir. Gaz-Sıvı Kromotografisi sonuçları monomer kısımda düz ve dallanmış doymuş yağ asitleri yapısını gösterirken halkalı bir yapı bulunamamıştır. Bu amaçla dimer ve trimerin halkalı bir yapıya sahip oldukları deneysel olarak kanıtlanmaya çalışılarak, elde edilen veriler ile bir reaksiyon modeli oluşturulmuştur. Yapılan ilk çalışmada [8] monomer ürünün montmorillonit ile dimerleşmediği yada çok az dimerleştiği gözlenmiştir. Bu karışım kısmının, büyük olasılıkla hidrojen aktarımı nedeni ile doymuş bir yapıya sahip olabileceği öne sürülmüştür. Hidrojen aktarımının sonucu olarak oleik asitin dimerleşmesi ile oluşan dimer ve trimer kısmın halkalı bir yapıya sahip olduğu ileri sürülerek, dimer ve trimer kadar monomer kısmı da incelemenin; hidrojen aktarımının önemini anlamak açısından bir gereklilik olduğu düşünülmüştür [9].

Den Otter oleik asitin dimerleşme reaksiyon modelini gözden geçirmek amacıyla yaptığı incelemede [10]; en az % 99 saflıkta oleik asit (cis) ve elaidik asit (trans) kullanarak birçok deneme gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlar bilgisayar yardımıyla oluşturulan bir reaksiyon modeli ile karşılaştırılarak uyarlanan bu model, özellikle düşük sıcaklıklarda deneysel sonuçlarla yakın benzerlikler göstermiştir. Elaidik asitin oleik asite oranla daha hızlı dimerleştiği gözlenmiştir. İzomerleşme reaksiyonunun önceki aşamaları hidrojen aktarımına göre daha yavaştır [10] ve hidrojen aktarımı daha sonra sabit bir değere gelmiştir. Dienoik asitlerin ortamda bulunmaması bu şekilde açıklanabilir. Monoenoik asitlerin miktarı tükendiğinde oluşan dimer ve trimer asitler her zaman kuramsal bir sınır içindedir ve eğer dimerleşme reaksiyonları tersinir bir reaksiyon ise tersinir reaksiyon hızının çok düşük olduğu açıklanmıştır.

Bu çalışmaların [8, 9, 10] ardından 1972'de Den Otter oleik asitin dimerleşme reaksiyonlarını sürekli bir akış reaktöründe yapmıştır [11]. Bu çalışmada yarı-sürekli dimerleşme için montmorillonit katalizörü ile doldurulmuş sabit yataklı bir reaktör

kullanılarak sıcaklık, katalizörün tanecik büyüklüğü, oleik asitin su içeriği ve dimerleşme verimi sürece etki eden özellikler olarak gösterilmiştir. Katalizörün etkisinin reaktöre yapılan her yüklemede yavaş yavaş azaldığı görülmüştür. Oleik asitin kil katalizör ile dimerleşmesi o yıllarda pek çok araştırmanın konusu haline gelmiştir. Günümüze kadar ülkemizde oleik asitin dimerleşmesi ile ilgili herhangi bir araştırma yapılmamıştır ve kullanılan dimer asitlerin tamamı ithal edilmektedir. 1957'de oleik asitin dimerleşmesi ile ilgili bir patente sahip Emery Industries Inc. adlı bir şirket dimer asitlerin üretiminde % 1-20 arasında montmorillonit kili ve az miktarda su kullanılmasını ve reaksiyon sıcaklığının 200-260 ^{o}C ve reaksiyon zamanının da 2-4 saat arasında olması gerektiğini öne sürmüştür [11]. Fakat dimerleşme veriminin oleik asit kullanıldığında çok yüksek olmadığı görülmüştür.

Layman [12] 1972 yılında 14-22 karbon atomuna sahip doymamış düz zincirli tek karboksilli bir dimer ve çok hidroksilli alkol ile ftalik asidin esterleşme reaksiyon ürününü kapsayan bir alkid reçinesi bileşimi elde etmiştir. Bu yöntemde çok hidroksilli alkol, reaksiyon ürününde bulunan çok hidroksilli alkollerin toplam ağırlığına dayalı olarak en az ağırlıkça % 65' lik bir bileşeni oluşturmak için yeterli bir miktarda kısmen glikol olarak bulunmaktadır. Bu reaksiyonda dimer asit, elde edilen bileşimdeki reaktanların toplam ağırlığının %10-32 arasında değişen bir miktarda bulunmaktadır. Elde edilen alkid reçinesi oda sıcaklığında inert bir organik çözücüde çözünebilmektedir.

1975 yılında Nelson ve Milun [13] tarafından yayınlanan bir çalışmada dimer asitlerin Gaz Kromotografisi kullanılarak nasıl analiz edildiği anlatılmıştır. Kullanılan yöntem ile monomer asitler, dimer asitler ve trimer asitler saptanmıştır. Bu yöntem ile yapılmış olan çalışmalardan alınan sonuçların başarılı olduğu görülmüş ve bu sonuçlar doğrultusunda uygulanan yöntemin kalite kontrolü ve araştırma alanlarında olumlu sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır. Dimer asit doymamış yağ asitlerinin polimerleşmesi ile üretilmiş yaygın olarak kullanılan ticari bir isimdir. Bir çok kimyasal maddenin ve polimerin üretilmesinde bir ara ürün olarak kullanılmaktadır. Aslında dimer asit değişik molekül ağırlığına sahip maddelerin karışımına sahip bir yapıdadır. Ana ürün dikarboksilik yani dimerleşmiş yağ asitleridir (560 g/mol). Ayrıca polimerleşmemiş yani monokarboksilli asitler (280 g/mol) ile trimer asitler (840 g/mol) de vardır. Dimer

asitlerin özellikleri bu türlerin miktarına göre değişiklik göstermektedir. Bu nedenle momoner, dimer ve trimer oranlarını ayarlayarak istenilen kalitede dimer asit elde etmek mümkündür. Polimerleşmiş yağ asitlerinin analizi ile ilgili farklı yöntemlere rastlamak mümkündür. Vakum destilasyonu yöntemi bunlardan biri sayılmaktadır. Ayrıca Gaz-Sıvı Kromotografisi yöntemi de kullanılmaktadır.

Nelson ve Milun'un [13] yönteminde dimerleşme ile elde edilen üründe üç bileşen (monomer, dimer, trimer) doğrudan ölçülebilmektedir. Kullandıkları yöntemde yağ asitlerinin boron triflorid-metanol ile esterleri hazırlanarak Gaz-Sıvı Kromotografisinde analizi yapılmıştır. Elde edilen veriler dimer asit bileşimini anlamakta oldukça başarılı olmuştur. Standart monomer metil esterleri için ham polimerleşmiş yağ asitleri vakum altında ısıtılarak monomer asitler ayrılmış ve sonra boron triflorid-metanol kompleksi ile esterleri oluşturulmuştur. Standart dimer metil esterleri için ham polimerleşmiş asitler destile edilmiştir. Orta kesimi sülfürik asit katalizörlüğünde metil alkol kullanarak esterleştirmişlerdir. Gaz-Sıvı Kromotografisi analiz sonuçları % 0.4 monomer, % 98.5 dimer ve % 1.1 trimer varlığını göstermiştir. Standart trimer esterleri ayrılan dimer asitin sülfürik asitin katalitik etkisiyle metil alkol varlığında esterleşmesi ile oluşturulmuştur. Bu maddenin moleküler destilasyon sonuçları % 0.4 monomer, % 5.7 dimer ve % 93.3 trimer oluştuğunu göstermiştir.

Sturwold ve Sharkey [14] 1975 yılında katalizör ve ağartma killeri içeren kristal yapıda kil minerallerinden sulu ortamda polimerleşmiş yağ asitlerinin geri kazanımı için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem polimerleşmiş yağ asitlerini elde etmek için, polimerleşmiş asit içeren kilin yeterli miktarda su ile çalkalanmasını gerektirmektedir. Polimerleşmiş asidin yer değiştirmesi tamamlandığında su ve kilden polimerleşmiş yağ asidi geri kazanılmıştır. Bu yöntemin ayrı bir özelliği, katalizör veya ağartma işlemleri için kilin yeniden kullanımıdır.

Suzuki ve arkadaşları [15] 1978 yılında yapay SiO_2–Al_2O_3 taşıyıcıda birikmiş fosforik asit içeren bir katalizör üzerinden daha yüksek bir doymamış yağ asidini sürekli geçirerek çoklu yağ asitleri üretmişlerdir. Bu yöntem 150-300 ^oC sıcaklık aralığında tutulan yapay bir SiO_2–Al_2O_3 taşıyıcı üzerinde birikmiş fosforik asit katalizöründen maleik anhidrid ile beraber veya tek başına 8-22 karbonlu daha yüksek bir çift bağ

içeren doymamış yağ asitlerinin geçirilmesini kapsamaktadır. Yapay SiO_2–Al_2O_3 taşıyıcı içinde Al_2O_3 bileşeninin SiO_2 bileşinine ağırlıkça oranı % 0,3-1 aralığında olması gerekmektedir. Üstelik bu yapay SiO_2–Al_2O_3 taşıyıcı üzerinde destekli fosforik asit miktarı, 1 g SiO_2–Al_2O_3 dayalı olarak 0,1-2 milieşdeğer aralığında olmalıdır.

1982 yılında Norimasa ve Masayos [16] tarafından yapılan bir çalışmada dimer asitin distearil esteri hazırlanmıştır. Bu çalışmanın amacı belirli bir sıcaklıkta, katalizör olarak LiOH kullanarak stearil alkol ile dimer asit dimetil esterinin üretilmesi sonucunda yağlayıcı madde, kesme yağı ve tekstil yağı olarak kullanışlı bir bileşik elde etmektir. Dimer asit distearil esteri, LiOH katalizörü ile 1 mol dimer asit dimetilesterini 2 mol stearil alkol ile reaksiyona sokarak elde edilmiştir. Katalizörün miktarının tercihen dimer asitin ağırlıkça % 0,01-0,005'i ve reaksiyon sıcaklığının 220-260 ^oC arasında olması gerektiği vurgulanmıştır. Meydana gelen bileşik çok yüksek kararlılığa ve çok düşük asit değerine sahip olduğu için istenilmeyen yan etkileri olmayan bir yağ olarak kullanılabilir. Dışardan ısıtma olmaksızın da, sistem ısısıyla kolaylıkla kullanılabilir ve akışkanlaştırılabilir.

Pavlin ve Hayes [17] 1990 yılında katalitik olarak aktif olmayan bir kil ve su varlığında belirgin karbon atomu sayılı doymamış tek ve çift karboksilli asitlerin reaksiyonu ile üç karboksilli asitleri üretmişlerdir. 34, 35, 36, 38 veya 40 karbon atomlu ürün asitleri aşınma engelleyiciler, epoksi reçine işleme maddeleri, yağlayıcılar, polimerleşmiş reçine plastikleştiriciler ve yapay polimerleşmiş reçineler için ara ürünler olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem 18 karbon atomuna sahip doymamış tek karboksilli asit ve 16, 17, 18 ve 20 karbon atomuna sahip gruptan seçilen doymamış iki karboksilli asidin birlikte reaksiyonu sonucunda elde edilen üç karboksilli asitleri kapsamaktadır.

Vreeswijk ve Haase [18] 1990 yılında tercihen en az % 98.5 oranında iki karboksil grubuna sahip dimerleşmiş yağ asitlerinin üretimine dayalı bir yöntem tasarlamışlardır. Bu yöntem ayrıca saf dimer asitlerin hazırlanmasını ve monomer ve trimer kesimin fiziksel yöntemler ile ayrılmasını içermiştir. Bu süreç ile uçucu reaksiyon ürünleri uzaklaştırılırken 4-12 karbonlu dikarboksilik asit, dönüştürülen dibarboksilik asitler, diaminler veya diollerin yaklaşık eş molar miktarlarından türetilen grupları içeren yüksek molekül ağırlıklı bir polimer elde edilmiştir.

Koster ve arkadaşları [19] tarafından 1998 yılında yapılan bir çalışmada oleik asitin dimerleşmesinde kullanılan kil katalizördeki aktif merkezler incelenmiştir. Katalizör olarak doğal montmorillonit kil minerali kullanılmıştır. Montmorillonit kili reaksiyonlarda heterojen katalizör olarak davranır. Homojen katalizörler sadece yağ asitlerinin metil esterleri ile etkinliklerini gösterdiklerinden yaygın olarak kullanılmazlar. Dimer yağ asitlerinin üretilmesinde; radikal başlatıcılar da kullanılmakta fakat bu başlatıcılar montmorillonit kil katalizörüne göre istenmeyen yüksek miktarda trimer ve oligomer oluşumuna neden olmaktadır. Bilimsel kaynaklarda montmorillonit kili en etkin heterojen katalizördür. Ancak yağ asitlerinin dimerleşmesinde montmorillonit kilinin yüksek katalitik etkisi tam olarak bilinmemektedir. Bu etkiyi anlayabilmek için; reaksiyon ilerlerken aktif merkezlerin yapısını açıklamaya çalışan araştırmacılar vardır. Koster [19] çalışmalarında 150 ml paslanmaz çelik reaktör kullanmış ve ısıtma işlemi başlamadan önce reaktör oda sıcaklığında birkaç kez argon gazı ile yıkanmıştır. Isıtma işlemi, 2 bar argon gazı basıncı altında başlatılmış ve diğer çalışmalardan farklı olarak katalizör sürece, reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında çamur halinde verilerek reaksiyonun başlama anı daha kolay gözlenmiştir. Katalizörün sisteme verilmesi ile birlikte birkaç derecelik bir sıcaklık düşüşü gerçekleşmiş ve 3 dakikalık bir zaman sürecinin ardından sistem istenilen sıcaklığa gelmiştir. Bütün denemelerde reaksiyon sıcaklığı olarak 528 ^{o}K alınmış ve reaksiyonlar % 5 su varlığında yapılmıştır. Denemelerde Unichema Chemie firmasına ait oleik asit içeriği % 85 oleik ve elaidik asit, % 5 palmitik asit, % 6 stearik asit ve % 4 den daha az miktarda doymamış yağ asitlerini içeren oleik asit kullanılmıştır. Oleik asitin dimerleşmesi ile elde edilen ürünleri yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (YBSK) kullanarak analiz etmiştir. % 8 montmorillonite ve % 5 su kullanılarak yapılan deneylerde monomer, dimer ve trimer derişimleri değişimlerinin 2 saat sonunda değişmez bir hale geldiği görülmüştür. Yan reaksiyonların ise birkaç saat daha gerçekleştiğini anlamıştır. Hidrojen aktarımının aromatik ve doymuş dimer oluşumuna sebep olduğu ileri sürülmüştür. Reaksiyondan 2 saat sonra ilave edilen yeni katalizörün bile dimerleşme reaksiyonunu hızlandıramadığı bulunmuştur. Ayrıca dimer ve trimerin ortamdan alınarak kalan monomerin yeni katalizör ile bile reaksiyona girmediği gözlenmiştir. Çalışmasının diğer bir kısmını, montmorillonit kilinin tanecik boyutu oluşturmaktadır. Bu çalışmalarda 45-180 nanometre ile 45 nanometreden küçük tanecik boyutuna sahip katalizörlerin aynı dimerleşme etkisine sahip olduğu görülmüştür. 180 nanometreden büyük taneli

katalizörlerin ise daha düşük seviyede dimerleşme etkisi gösterdikleri bulunmuştur. Oleik asite benzer alken, alkol ve metil esterleri üzerine bir çalışma yapılmış ve en yüksek oranda dimer dönüşümünü oleik asitle sağlanmıştır.

Hillion ve arkadaşları [20] 1999 yılında konjuge çifte bağ içeren bir yağ asidi veya esterinin oligomerleşmesi için montmorillonit gibi aktif topraktan meydana gelen bir katalizör kullanarak 130-160 ^{o}C arasındaki bir sıcaklıkta bir reaksiyon gerçekleştirmiştir. Bu reaksiyon sabit bir yatak üzerinde kesikli bir süreçte veya sürekli olarak meydana gelebilmektedir. Bu yöntem ayçiçeği çekirdek yağının konjugasyonu ve transesterleştirme ile elde edilen konjuge metil esterlere özgü olarak uygulanabilmektedir. Elde edilen oligomerleşme ürünleri özellikle yağlayıcılar ve çoklukondenzasyon reaktanları olarak kullanılmaktadır.

Zhao ve Olesik [21] 2001 yılında Geliştirilmiş-Akışkan Sıvı Kromotografisi (GASK) yöntemiyle dimer asitleri ayırmaya çalışmışlardır. 18 karbonlu yağ asitlerinin polimerleşme ürünleri yüksek miktarda dimer, trimer ve diğer yüksek molekül ağirlıklı maddelerdir. Bu karışımları ayırmada kullanılan daha önceki yöntem yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (YBSK) analizidir. Zhao, Geliştirilmiş-Akışkan Sıvı Kromotografisi yönteminde metanol/CO_2 ve metanol/CHF_3 hareketli fazlarını kullanarak dimer ve trimer asitleri ayırmak için başka bir yöntem üzerine çalışmıştır. Bulduğu bu yöntem klasik çözeltilerin kullanıldığı normal fazlı YBSK yöntemine göre daha başarılı olmuştur. Daha hızlı analiz sonucu alabilme, daha az miktarda organik çözücü tüketimi ve daha çok örnek sonucu alabilme bu yöntemin avantajları olarak gösterilmiştir. Bu çalışmaya göre en iyi ayırma yöntemi fazla miktarda metanol derişiminde silika kolonu kullanmakla mümkündür.

2.3 DİMER ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Dimer asitler içerdiği monomer ve trimer oranına göre farklı fiziksel özellikler göstermektedirler. Dimer asit içeriği destilasyon yöntemleri ile zenginleştirilebilir. Tablo 2.1 ticari olarak satılan bir dimer asitin örneğinin fiziksel özelliklerini kısaca özetlemektedir.

Tablo 2.1 **:** Ticari olarak satılan bir dimer asit örneğinin fiziksel özellikleri

Analiz	Monomer	Dimer	Trimer
Dimer	Eser miktarda	87%	13%
Trimer	% 1.5	23,50%	75%
Asit İndisi (mg KOH/g)	-	190-198	189-197
Sabunlaşma değeri (mg KOH/g)	-	195-201	191-199
Renk (Gardner) en çok	-	7	9
Akmazlık (25 ^{o}C cSt)	-	8000	9000
Açık kap yanma noktası ^{o}C	216	318	352
Kapalı kap alevlenme noktası ^{o}C	154	246	299
Açık kap alevlenme noktası ^{o}C	193	279	329

2.4 DİMER ASİTLERİN KULLANIM ALANLARI

Dimerleşme reaksiyonları sonucunda; monomer asitler, dimer asitler, trimer asitler ve diğer çeşitli yan ürünler elde edilir. Elde edilen bu ürünler sanayinin farklı alanlarında kullanılmaktadır. Dimer asitlerin yaygın olarak kullanım alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz;

- Sıcak eriyik yapıştırıcıların üretimi ve hazırlanması [22]
- Fleksografik mürekkepler [22, 23]
- Poliamid reçinelerin üretimi [19,24]
- Metal bobinlerin kaplanması
- Yüzey örtü maddelerinin üretiminde ham madde [24]

Dimerleşme reaksiyon ürünlerinden ayrılan monomer kısım ise;

- Kozmetik sektörü [19]
- Yağlayıcı madde [19]

Trimer ürünlerinde petrol sondaj çalışmalarında kullanım alanları vardır.

Dimer asitlerin kullanıldığı reaksiyonları önem sırasına göre şöyle sıralayabiliriz;

- Poliamidleşme
- Aminleşme
- Esterleşme
- Çoklu esterleşme
- Hidrojenleme
- Sabunlaşma reaksiyonları
- İzosiyanatlaşma reaksiyonları

Dimer asitler çok yaygın olmasada sülfatlama, sülfonlama, halojenleme ve epoksileşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır .

2.5 DİMER ASİTLERİN FİZİKSEL VE YAPISAL ANALİZLERİ

Dikarboksilli asitlerin tanımlanması erime noktası, renk, ağır metal miktarı, su veya diğer çözücülerde çözünebilirliği kapsamaktadır. Dikarboksilli asit içeriği, genellikle asidimetrik titrasyonla belirlenmektedir. Dimer asitlerin rengi, içerdiği monomer ve trimer oranları ile kül miktarı önemlidir. Erime noktası, yoğunluk, kırılma indisi, su niceliği, buhar basıncı, özgül ısı, ayrışma sabitleri ile su ve diğer çözücülerde çözünebilirliği de önemli özellikleri arasındadır.

Sanayide kullanılan en önemli nitel veya nicel analiz yöntemi, gaz kromatografisidir. Serbest asitler, genellikle kromatografi sırasında istenilmeyen ikincil reaksiyonlara girdiği için, önce metil esterlerine dönüştürülürler. Gaz Kromatografisinde farklı

polariteye sahip sabit sıvı fazlı dolgulu kolonlar ya da kapiler kolonlar kullanılır. Dimer asitlerin analizinde yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, kağıt ve ince tabaka kromatografisi ve jel kromatografisi gibi diğer kromatografik yöntemler de yaygın olarak kullanılır.

Farklı ürün adımlarını belirlemek ve saf dikarboksilli asitleri veya karışımlarını karakterize etmek için çoğunlukla alkali titrasyon yapılır. Diğer indirgen maddeler yokluğunda, oksalik asit, potasyum permanganatlı titrasyonla belirlenir.

Kızılötesi spektroskopiyle, 1650-1740 cm^{-1} dalga sayısı aralığında dikarboksilli asitler belirlenebilir. Proton NMR spektrumunda, 10-13 ppm de hidroksil proton sinyalleri bulunabilir. Karbon 13 NMR spektrumunda, karboksil karbon atomunun soğurma aralığı, 160-180 ppm civarındadır [1].

2.6 DİMERLEŞME SÜRECİ

Dimer asit üretimi, inert bir gaz yardımıyla atmosfer basıncından daha yüksek bir basınçta, dimerleşme katalizörünün yardımıyla doymamış yağ asitlerinin inert ortamda dimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesi ile yapılmaktadır. Dimer asit üretimindeki ilk adım; doymamış asitlerin dimerleşmesi ile "Toplam Ürün" adı verilen karışımın elde edilmesidir. Toplam ürün monomer, dimer ve trimer asitlerin bir karşımıdır. Monomer asitler reaksiyona girmeyen doymuş ve doymamış asitlerdir. Monomer asitler destilasyon ile dimer ve trimer asitlerden ayrılabilmektedir. [25].

Doymamış yağ asitleri en az altı karbondan oluşan ve en az bir çift bağa sahip karboksilli asitlerdir. Dimerleşme reaksiyonu sonucunda; monomer asitler, dimer asitler, trimer asitler ve bunlardan türeyen yan ürünler elde edilmektedir. Dimerleşme ürünleri, destilasyon ve kristalleştirme gibi ayırma yöntemleriyle dimer asit bakımından zenginleştirilir. Ayırma yöntemleri ile dimer asit bakımından zenginleştirilen reaksiyon ürününün rengi, daha sonra ağartma toprağı kullanarak açılabilmektedir [25]. Reaksiyon ortamındaki hava, vakumla veya reaksiyondan önce inert bir gaz kullanılarak ortamdan uzaklaştırılır. Dimerleşme reaksiyonlarının başlatılmasından önce kullanılan inert gaz;

dimerleşme ürünleri ve reaktanlarla tepkimeye girmemeli ve dimerleşme reaksiyonuna katılmamalıdır. Azot, helyum, argon ve karbodioksit çok yaygın olarak kullanılan gazlar [25] olmasına rağmen en çok tercih edilen inert gaz azottur. Ayrıca inert gaz kullanımı ile reaksiyon ortamındaki basınç istenilen seviyeye getirilebilmektedir.

Doymamış yağ asitleri mısır yağı, pamuk tohumu yağı ve soya yağı gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilmektedir. Genellikle tercih edilen doymamış yağ asitleri oleik asit, soya yağı asidi, linoleik asit ve linolenik asittir. Dimerleşme reaksiyonlarında en çok kullanılan doymamış yağ asidi oleik asittir.

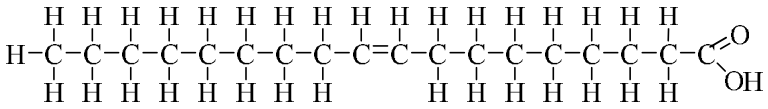
Katalizör reaksiyona toplam reaktanların % 3-6 arasında, su ise % 1-5 arasında reaksiyona sokulur [25, 4]. Dimerleşme reaksiyonları 180-280 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda yapılabilmektedir. Dimerleşme reaksiyonunun tamamlanmasından sonra ürün 110-150 °C' ye kadar soğutulur, süzülerek ürünün katalizörden ayrılması sağlanır. Süzme işleminden sonra kalan reaksiyon ürünü yüksek vakum altında destilasyon ile ayrılmaktadır. Monomer asitler, dimer asitlere göre daha uçucu olduğu için kalıntıda dimer ve trimer asitler kalmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KİMYASAL MADDELER

3.1.1 Oleik Asit

Oleik asit oda sıcaklığında sıvı, doymamış bir yağ asiti olup bitkisel veya hayvansal yağlardan elde edilen doymamış yağ asitlerinin en önemlisidir. Formülü $C_{17}H_{33}COOH$ şeklindedir. Şekil 3.1 de oleik asitin molekül yapısı gösterilmiştir. Oleik asit iki farklı kristal yapıya sahiptir. Alfa oleik asit 13,4 ^{o}C 'de, beta oleik asit ise 16,3 ^{o}C 'de erir. Molekülde, dokuz ile onuncu karbonlar arasında bir tane çift bağ vardır.



Şekil 3.1 : Oleik asitin molekül yapısı

Oleik asit suda çözünmez. Alkolde az miktarda, eter ve organik çözücülerin bir çoğunda çok iyi çözünür. Doymamış bir yağ asidi olduğu için katılma reaksiyonları vermektedir.

Oleik asit, yağların hidrolizinden elde edilmektedir. Hidrolizde katalizör olarak, çinko veya aromatik sülfonik asit kullanılır. Serbest asit halinde ayrılan oleik asit, soğutularak ve preslenerek ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra düşük basınç altında ayrımsal destilasyon yapılarak saflaştırılır.

Oleik asit dimer asit üretiminin dışında sabunlarda, esterlerde, amidlerde ve polimerlerde, yüzey gerilimini azaltıcı madde olarak, yağlayıcı madde üretiminde, aşınma etkisini yavaşlatıcı madde olarak ve poliamid üretimi gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [26].

Denemelerimizde Riedel-de Haen firmasına ait % 65-88'lik oleik asit kullanılmıştır. Dimerleşme reaksiyonlarında kullandığımız oleik asitin özellikleri Tablo 3.1 de gösterilmiştir. Her deneme için yaklaşık 200 g oleik asit reaktan olarak kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Dimerleşme reaksiyonlarında kullanılan oleik asitin özellikleri

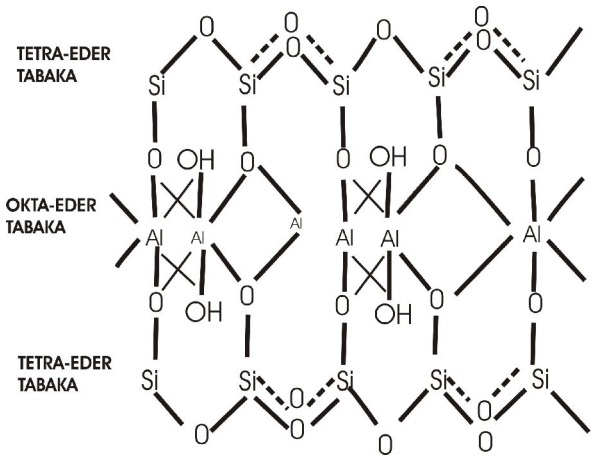
OLEİK ASİT	
Molekül ağırlığı ($C_{18}H_{34}O_2$)	282,46 g/mol
Yoğunluk (D 20/20)	0,889-0,895
Kül miktarı	% 0,1 en çok
İyot sayısı	89-105 en çok
Peroksit sayısı	10
Oleik asit	% 65,0-88,0
Margarik asit	% 4,0 en çok
Miristik asit	% 5,0 en çok
Palmitik asit	% 16,0 en çok
Palmitoleik asit	% 8,0 en çok
Stearik asit	% 6,0 en çok
Linoleik asit	% 18, en çok
Linolenik asit	% 4,0 en çok

3.1.2 Montmorillonit

Endüstriyel kil minerallerinden birisi olan montmorillonit; seramik, kağıt ve çimento gibi bir çok kullanım alanına sahiptir. Yüksek yüzey alanı (800 m^2/g) özelliğinden dolayı özellikle yağların süzülmesinde, su içerisinde şişme özelliği gösterdiğinden boya sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca suların berraklaştırılması ve kötü kokuların giderilmesinde montmorillonit son yıllarda gittikçe artan bir oranda kullanılmaktadır.

Montmorillonit, kuramsal olarak $Al_2O_3 \bullet 2SiO_2 \bullet nH_2O$ şeklinde bir yapıya sahiptir. Fakat kuramsal formül, şebeke yapısına giren eklemeler ile değişebilir. Alüminyum, çinko ile yer değiştirdiği zaman sosonit, demir ile yer değiştirdiği zaman nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman hektorit meydana gelir.

Montmorillonit kristal ve üç tabakalı, ince levhalı silikat minerali yapısındadır. Şekil 3.2 de üç yüzlü 2:1 ince levhalı silikat mineralinin yapısı gösterilmiştir [19]. Kil taneleri bir veya birkaç tabakalı mikron boyutundaki birimlerden oluşmuştur. Bir montmorillonit birimi iki levha tetrahedral silika (Si_2O_5) arasında sandviçlenmiş oktahedral alumina $Al_2(OH)_6$ - $(OH)_4$ veya manyezit levhasından meydana gelmiştir.



Şekil 3.2 : Üç sekiz yüzlü 2:1 ince levhalı silikat minerali yapısı

Silisyum atomları tetra-eder şeklinde dizilmiş 4 oksijen atomu içerisindeki boşluğa yerleşmiştir. Aluminyum atomları ise okta-eder şeklinde dizilmiş 6 hidroksid atomu içerisindeki boşluğa yerleşmiştir. Tetra-eder levhaları ve okta-eder levhalarının farklı bileşimleri farklı kil minerallerini meydana getirmektedir.

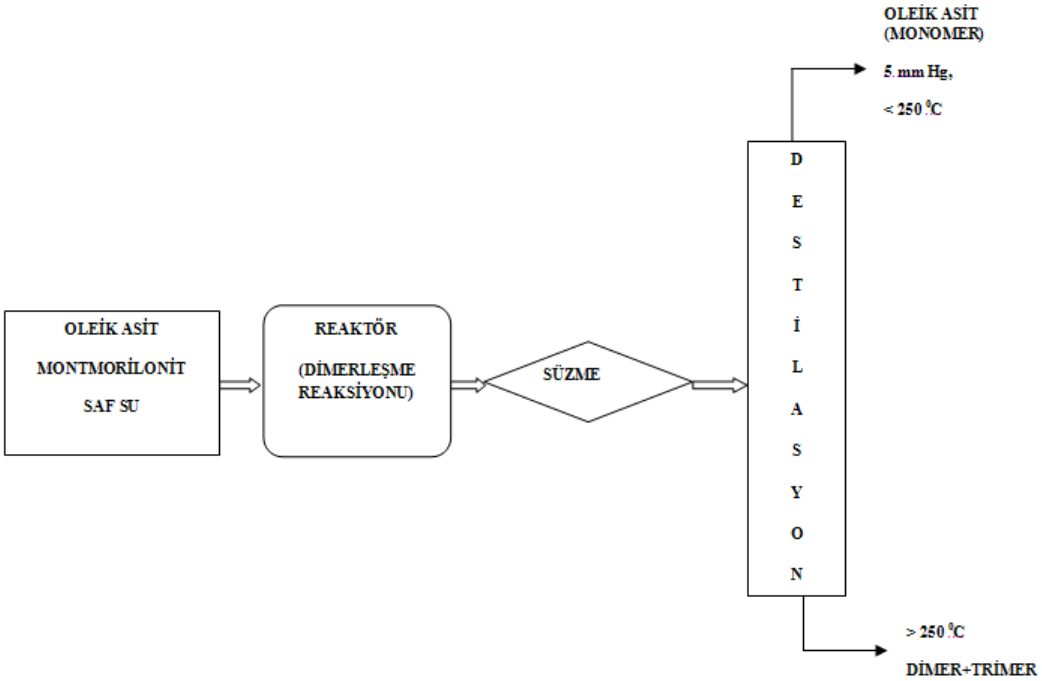
Denemelerde katalizör olarak kullanılan bentonit Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır ve bentonitin yapısında en az % 75 montmorillonit kili bulunmaktadır.

3.2 YÖNTEM

Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu ile dimer asit elde edilmesinde uygulanan yöntem; günümüze kadar yapılan bilimsel yayın ve patentlerin [2-26] incelenmesi sonucunda elde edilmiş ve reaksiyon şartları belirlenerek, reaksiyon düzeneği hazırlanmıştır. Reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 180, 200 ve 220 ^{o}C sıcaklıklarda ayrı ayrı yapılan 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika süren dimerleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu ile dimer asit eldesi iki bölüme ayrılabilir.

1. Oleik Asitin Dimerleşme Reaksiyonları
2. Ayırma İşlemleri

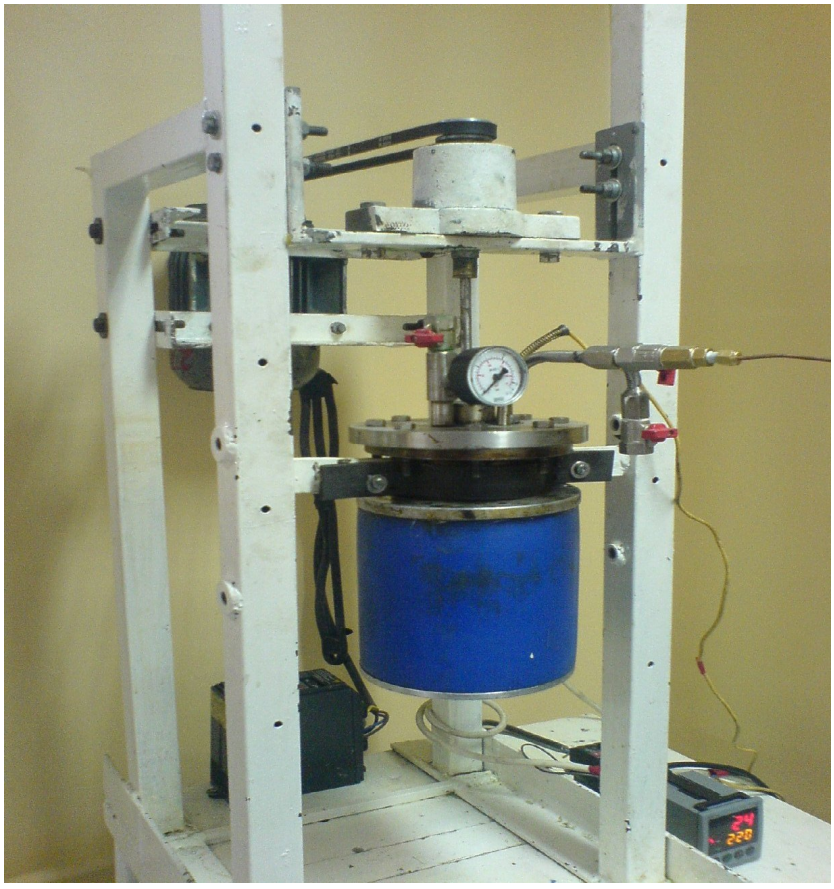
Oleik asitin dimerleşme süreci Şekil 3.3 de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Oleik asitin dimerleşmesi ile dimer asit eldesi

3.2.1 DİMERLEŞME REAKSİYONLARI

Oleik asidin dimerleşmesi paslanmaz çelik ve yüksek basınca dayanıklı yarı-kesikli bir reaktörde yapılmıştır. Reaktör etrafına ısı ceketleri yapılmış, ceketlerin dış kısmı ısı yalıtımı amacıyla cam yünü ile kaplanmıştır. En dış katmanda plastik malzeme kullanılarak ısı kaybı en aza indirilmiştir. Reaktör günümüze kadar yapılan çalışmaların incelenmesi sonucunda tasarlanarak, Mühendislik Fakültesi Mekanik Atölyesinde üretimi yaptırılmıştır.



Şekil 3.4 : Dimerleşme reaksiyonlarında kullanılan reaktör

Reaktör Şekil 3.4 de görüldüğü üzere bir gaz giriş ve çıkışı, bir manometre, devir ölçere bağlı bir karıştırıcı ve sıcaklık ölçerden oluşmaktadır. Sistemde istenilen sıcaklığa, PID (Proporsiyonel-İntegral-Diferansiyel) kontrol edici kullanılarak ulaşılmıştır. Kullanılan PID kontrol edici, Enda ETC 742 marka sıcaklık kontrol cihazıdır. Cihazın sıcaklık duyarlılığı +/- % 0,2 dir. Karıştırma hızı tüm denemelerde 500 devir / dakika olarak ayarlanmıştır.

Reaksiyonlar, azot gazı ortamında belirlenen sıcaklıklarda kil katalizör yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan azot gazı % 99,99 saflıktadır. Reaksiyonlara başlamadan önce reaktör oda sıcaklığında azot ile temizlenerek ortamdaki oksijenin dışarıya atılması sağlanmıştır. Reaktöre gönderilen azot gazı basıncı 5 bar olup, azot ile yıkama işlemi giriş-çıkış vanalarının açılıp kapatılmasıyla yapılmıştır. Bu işlem 5 kez tekrarlanarak oksijen ortamdan tamamen uzaklaştırılmıştır.

Bu çalışmada reaksiyonlar için 3 farklı sıcaklık uygulanmıştır. 180, 200 ve 220 ^{o}C sıcaklıklarda değişen sürelerde reaksiyonlar yapılmıştır. Böylece her bir sıcaklık için 5,10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakikalık sürelerde reaksiyonlar yapılmıştır.

Denemelerde oleik asit, kil katalizör ve saf su kullanılmıştır. Kullanılan maddeler her sıcaklık için Tablo 3.2 de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Reaksiyonlar % 5 montmorillonit ve % 5 saf su kullanılarak yapılmıştır. Reaktörün devreye alınma süresi ortalama 50-60 dakika civarında olmuştur. Bu süre başlangıç maddelerinin tartılarak reaktöre konulmasını, reaktörün kapatılmasını ve azot gazı ile temizlenmesini kapsamaktadır.

Her denemeye oda sıcaklığında başlanarak, olası hataları engellemek için reaksiyonun başlangıç süresi ve reaksiyon sıcaklığına ulaşma süresi kayıt edilmiştir. PID kontrol edici ile reaktörün reaksiyon sıcaklığa ulaşması her reaksiyon için ortalama 20 dakika sürmüştür.

İstenilen reaksiyon sıcaklığına gelindiğinde reaksiyonun başlaması için reaktör içerisindeki montmorillonit ile doldurulmuş cam ampuller, karıştıcının çalıştırılmasıyla kırılarak yağ asidiyle teması sağlanmıştır. Cam ampullerin aniden kırılması için reaktör içerisine demir bilyelerde konmuştur. Karıştırıcının çalışmasıyla kırılan ampulden ortama katılan montmorillonit, dimerleşme reaksiyonunun başlamasını sağlamıştır. Bu işlem reaksiyon ortamındaki sıcaklığın 2- 3 dakika için istenen sıcaklıktan 3-5 ^{o}C yükselmesine neden olmuş, daha sonra sıcaklık +/- 1 ^{o}C ile reaksiyon süresi boyunca kararlı kalmıştır.

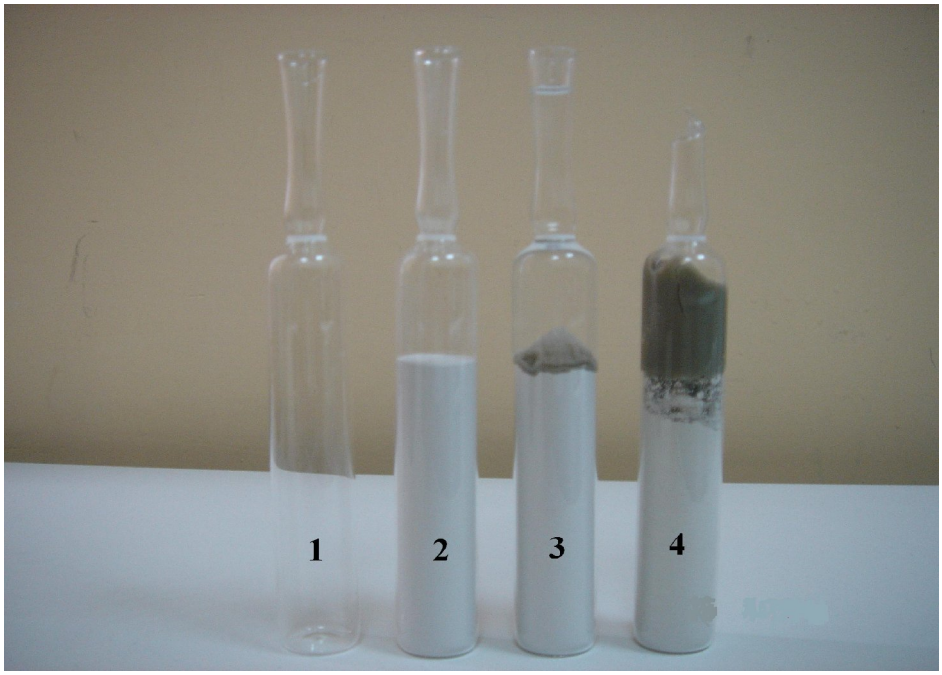
Tablo 3.2: Oleik asitin dimerleşme reaksiyonlarında başlangıçta kullanılan madde miktarları

Reaksiyon Süresi (dakika)	**Oleik Asit (g)**	**Montmorillonit (g)**	**Saf Su (g)**
Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 180 ^{o}C			
5	200,99	10,03	10,09
10	200,23	10,02	10,12
15	202,84	10,05	10,19
30	199,66	10,04	10,03
60	199,69	10,03	10,03
90	199,60	10,02	10,04
120	200,77	10,01	10,14
150	199,43	10,02	10,07
180	200,13	10,06	10,07
Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 200 ^{o} C			
5	200,20	10,05	10,03
10	200,34	10,07	10,28
15	199,45	10,04	10,38
30	200,07	10,04	10,01
60	200,05	10,06	9,99
90	200,15	10,04	10,03
120	200,51	10,02	10,00
150	200,02	10,03	10,02
180	200,84	10,04	10,00
Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 220 ^{o}C			
5	200,03	10,07	10,09
10	200,80	10,01	10,13
15	200,42	10,03	10,23
30	200,08	10,04	10,01
60	199,85	10,01	10,15
90	200,98	10,03	10,36
120	202,44	10,02	10,14
150	200,37	10,01	10,04
180	200,12	10,03	10,04

İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığı zaman montmorillonit, karıştırıcının çalıştırılmasıyla su ve oleik asitin varolduğu ortama verilmiştir. Montmorillonit ile dolu cam ampul hazırlama aşamaları şu şekildedir;

1. Olası hatalara karşılık cam ampullerin öncellikle boş tartımları alındı.
2. Montmorillonit cam ampullere doldurularak sıkıştırıldı.
3. Montmorillonit üzerine saf su konarak ampullerin içinde hava kalması engellendi.
4. Ampullerin ağızları eritilerek hava almayacak şekilde kapatıldı.

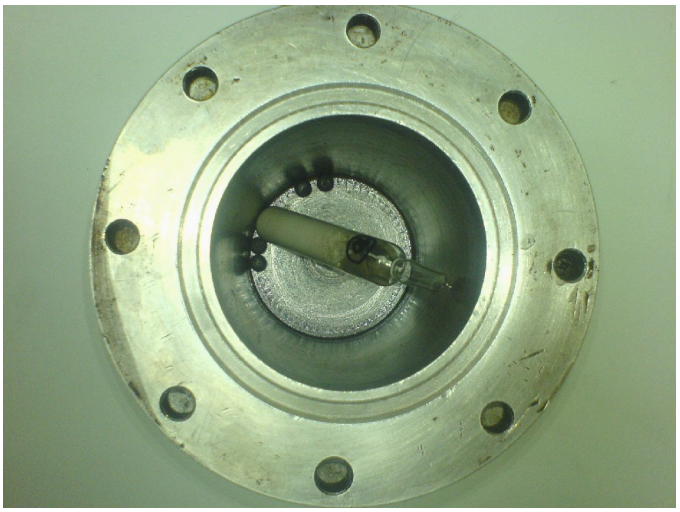
Sızdırmazlık testi için ampuller ikinci kez tartılmıştır. Montmorillonit ve su miktarları Sartouris CP 224 S marka hassas terazi kullanılarak ölçülmüştür. Terazinin duyarlılığı +/- 0,1 mg dır. Bu uygulama ile elde edilen montmorillonit dolu cam ampuller Şekil 3.5 de gösterilmektedir.



Şekil 3.5 : Montmorillonit ile doldurulmuş cam ampullerin hazırlanması

Hazırlanan cam ampuller, oleik asit, su ve demir bilyeler ile reaktör içerisine konmuştur. Cam ampullerin reaktör içerisine yerleştirilmesi Şekil 3.6 da gösterilmektedir. Daha sonra reaktör kapatılarak, reaksiyon için hazır hale getirilmiş ve istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında ise karıştırıcı devreye sokularak cam ampullerin kırılması sağlanmıştır. Böylece montmorillonit ortama verilerek reaksiyon

başlatılmıştır. Reaktör içerisindeki demir bilyeler hem cam ampullerin kırılmasını kolaylaştırmış hem de homojen bir karıştırma sağlamasına yardımcı olmuştur.



Şekil 3.6 : Montmorillonit ile doldurulmuş cam ampullerin reaktör içine yerleştirilmesi

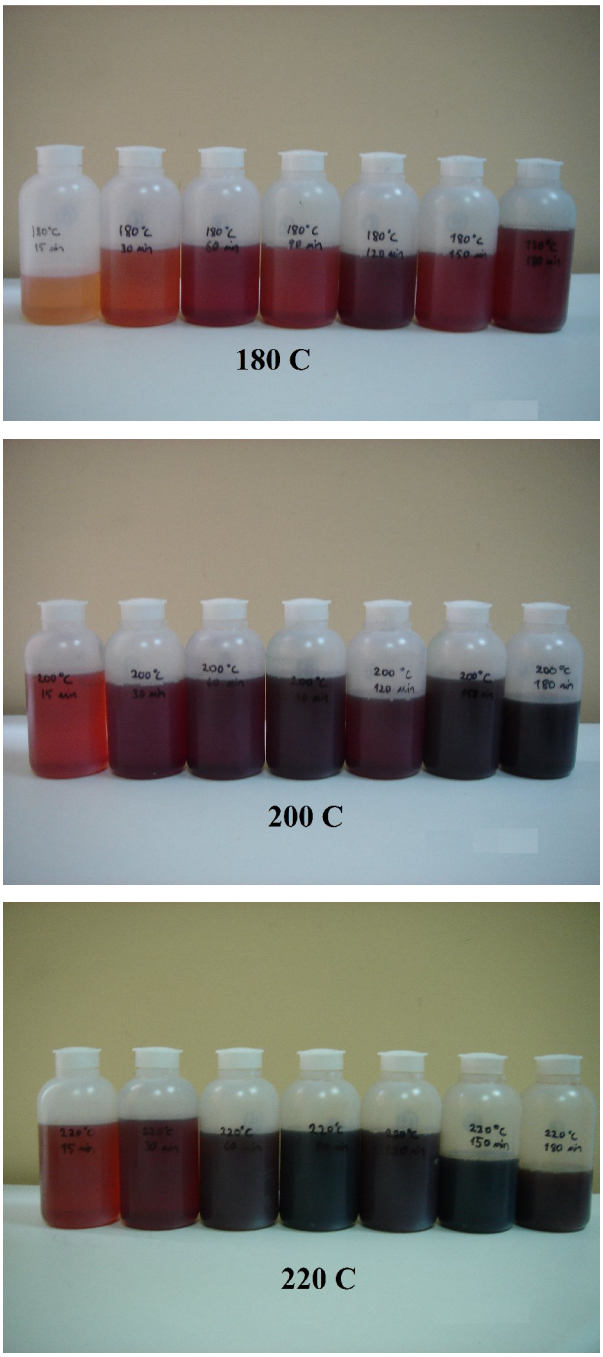
3.2.2 AYIRMA İŞLEMLERİ

3.2.2.1 Süzme İşlemi

Reaksiyon süresi tamamlanınca ürün karışımı soğutularak süzme işlemine geçilmiştir. Reaksiyon ürünleri 110-150 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda vakum altında mavi bantlı süzgeç kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Böylece reaksiyon ürünleri içinde bulunan su da ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bütün reaksiyon ürünlerinin süzme işlemleri Şekil 3.7 de gösterilen düzenek kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 3.7 : Vakum altında gerçekleştirilen süzme işlemi

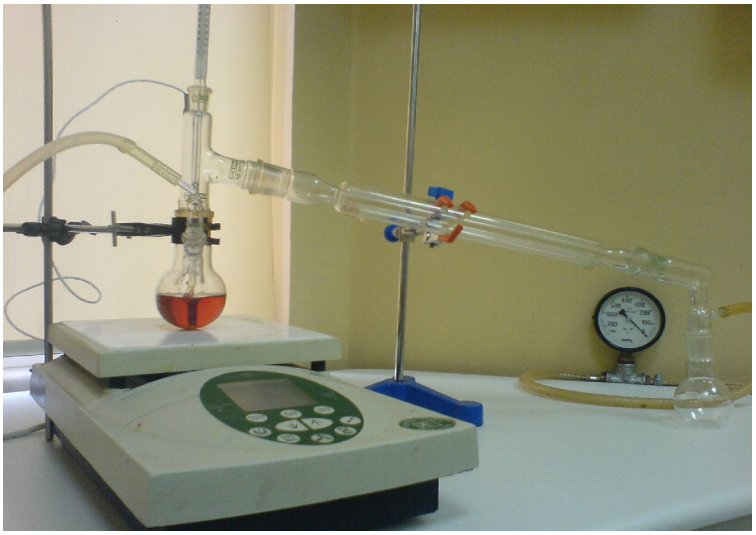
Süzme işlemi ile üründen montmorillonitin ayrılması sağlanmıştır. Üç farklı sıcaklık ve 15-180 dakikalık sürelerde yapılan reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünler Şekil 3.8 de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen dimerleşme reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünler

3.2.2.2 Vakum Destilasyonu

Montmorillonitin ortamdan uzaklaştırılmasından sonra destilasyon işlemi uygulanarak monomerlerin ayrılması sağlanmıştır. Bu işlem için Şekil 3.9 da görülen destilasyon düzeneği kurulmuştur. Bu düzenekte 3 boyunlu bir cam balon kullanılmıştır.



Şekil 3.9 : Destilasyon düzeneği

Destilasyon düzeneği inert gaz girişi, termometre, sıcaklık ölçer ve düz soğutucudan oluşmaktadır. Reaktör içerisindeki sıcaklığın homojen olması için manyetik karıştırıcılı bir ısıtma sisteminden yararlanılmıştır.

Destilasyon işlemi vakum altında ve 250 ^{o}C sıcaklıkta yapılmıştır. İşlem süresince sürekli azot gazı geçirilmiş ve vakum uygulanmıştır. Kullanılan vakum pompası Buchi V-500 markadır. Uygulanabilen vakum yaklaşık 5 mmHg dır. Destilasyon işlemi bittikten sonra Şekil 3.10 da görüldüğü gibi monomer kısım üründen ayrılmıştır.

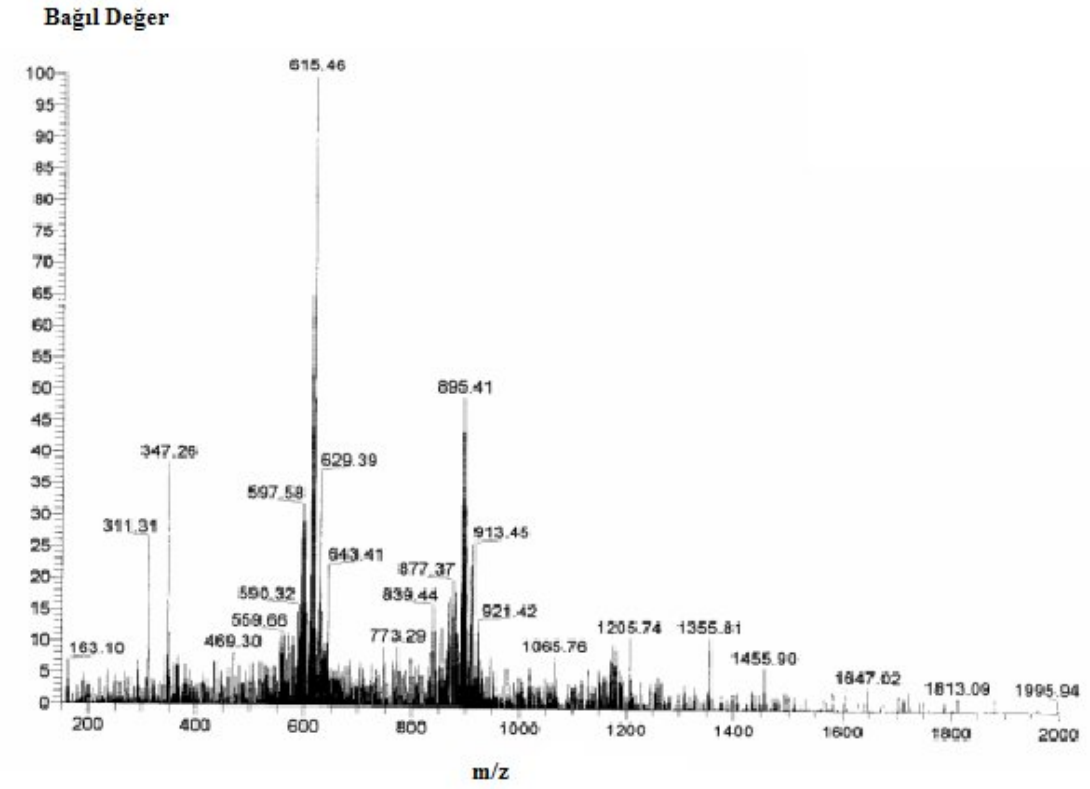
Şekil 3.10 : Destilasyondan sonra elde edilen reaksiyon ürünleri (destilat, kalıntı)

4. BULGULAR

4.1 ÜRÜN ANALİZİ

4.1.1 Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrumu Analizi (Liquid Chromatography - Mass Spectrometry, LC-MS)

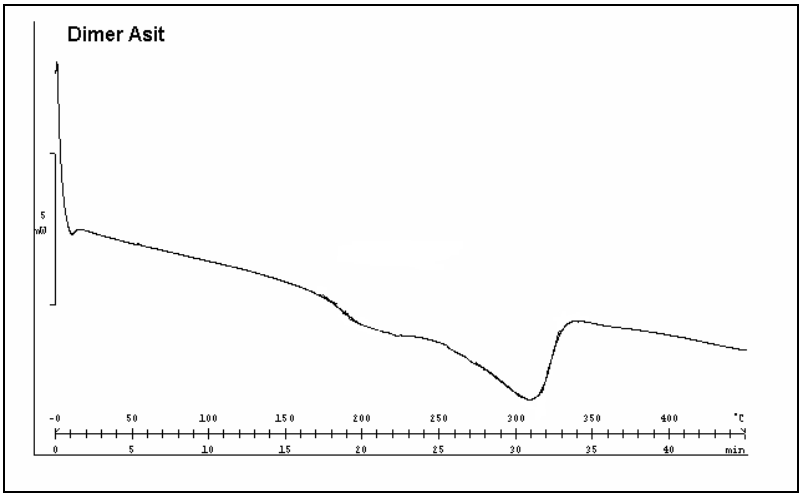
Şekil 4.1 de dimer asit örneğine ait LC-MS ile tespit edilen molekül ağırlığı sonuçları görülmektedir. Analiz sonucunda molekül ağırlıkları 615, 895, 347, 597 ve 311 g/mol olan bileşiklerin pikleri görülmektedir. Bilimsel kaynaklarda dimer asitlerin molekül ağırlığı 560 g/mol, monomer asitlerin 280 g/mol ve trimer asitlerin ise 840 g/mol olarak belirtilmiştir [13, 21]. Ayrıca oleik asitin dimerleşme reaksiyonları sonucunda elde edilen farklı molekül ağırlığına sahip yapılar da analiz sonucunda görülmektedir.



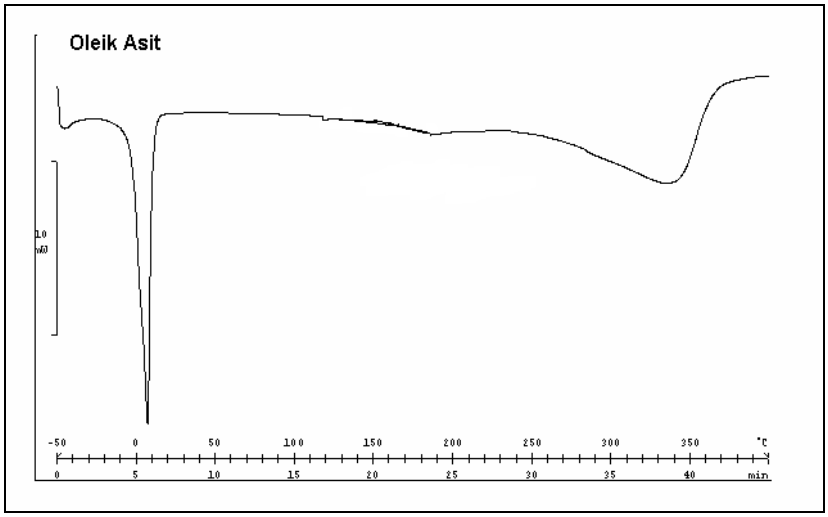
Şekil 4.1: Dimer asit örneğine ait LC-MS spektrumu (m/z-bağıl değer)

4.1.2 Ayrımlı Taramalı Isı Ölçme Analizi (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Çalışmamızda dimerleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen dimer asit örneğinin ısıl parçalanma değişimlerini incelemek amacıyla çekilen DSC eğrisi Şekil 4.2 de gösterilmektedir. Elde edilen bu eğride dimer asit örneğinin bozunma sıcaklığının 260-340 ^{o}C arasında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca denemelerde başlangıç maddesi olarak kullandığımız oleik asite DSC analizi uygulanmıştır. Bu analiz sonucunda oleik asitin bozunma sıcaklığının 300-370 ^{o}C arasıda olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.3 de oleik asitin DSC eğrisi gösterilmektedir.



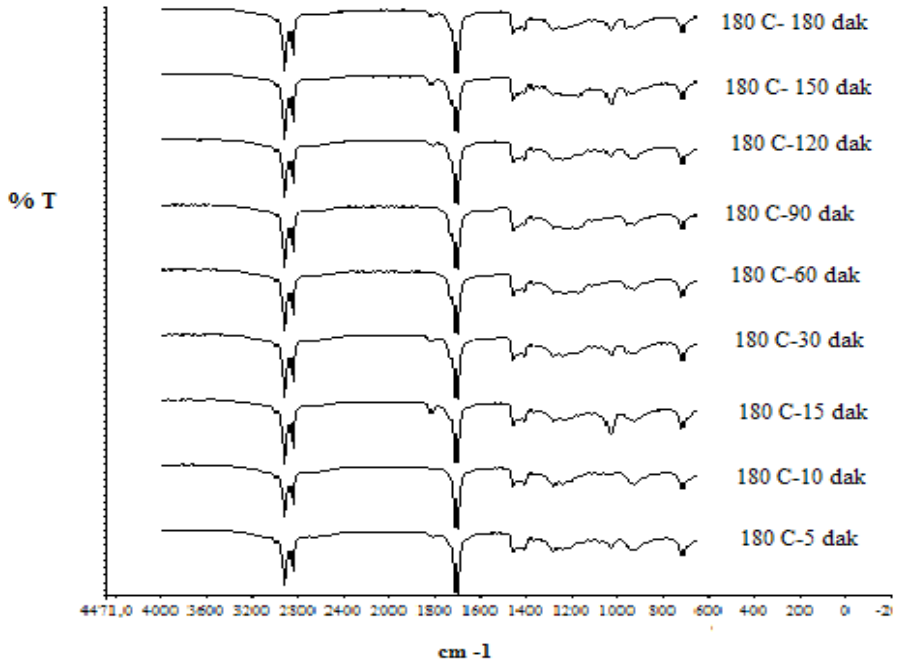
Şekil 4.2: Dimer asit örneğine ait DSC eğrisi



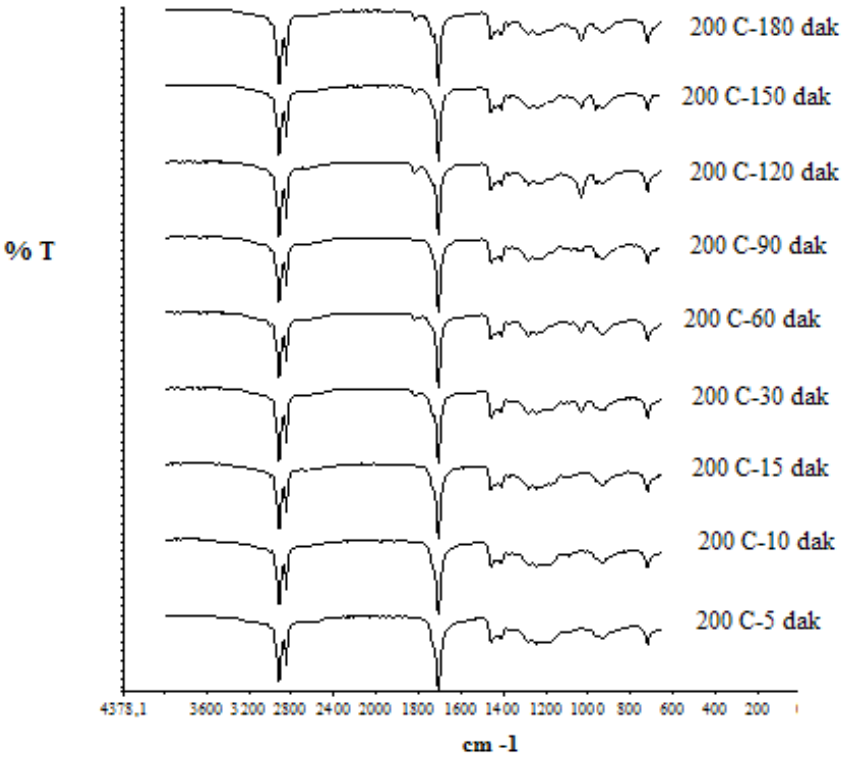
Şekil 4.3: Oleik asite ait DSC eğrisi

4.1.3 Fourier Dönüşüm Kızılötesi Analizi (Fourier Transform Infra Red, FT-IR)

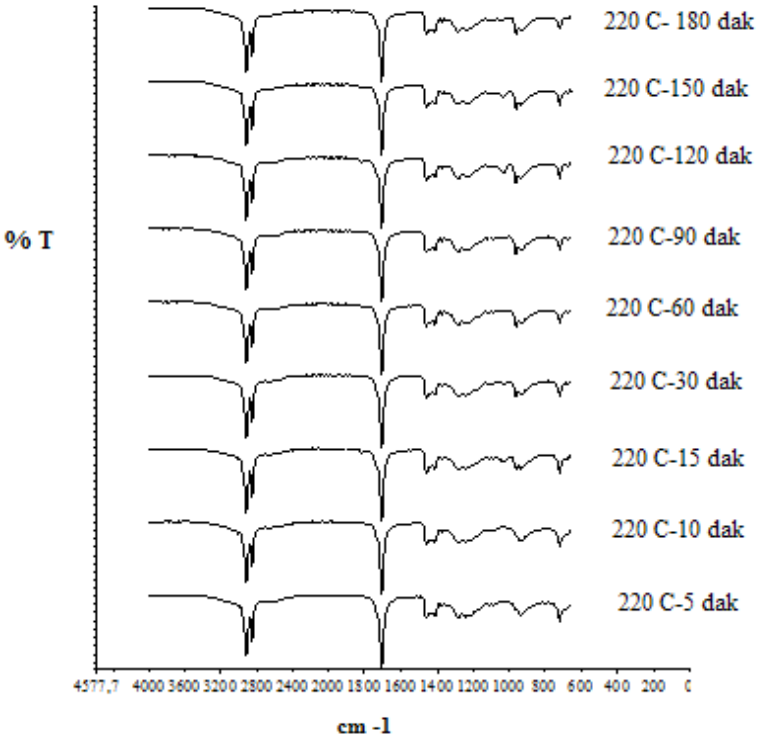
IR Spektrometresi günümüzde karakterizasyon için kullanılan analitik metotların en önemlilerinden biridir. Maddelerin yapılarında bulunan fonksiyonel grupların tespiti için kullanılmaktadır. Dimer asitler 2 karboksil grubuna sahip bileşiklerdir. Dikarboksilli grupların varlığı 1650-1740 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kızılötesi spektrumla belirlenmektedir [1]. Çalışmamızda oleik asitin dimerleşmesi sonucunda oluşan dimer asitleri gözlemlemek amacıyla FT-IR analizleri uygulanmıştır. Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da oleik asitin farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan dimerleşme reaksiyonları ile elde edilen dimer asitlerin FT-IR spektrometre sonuçları görülmektedir. Bu verilerde 1650-1740 cm^{-1} dalga sayısı aralığında dikarboksilli grupların varlığını görülmektedir.



Şekil 4.4 : 180 ^{o}C oleik asitin dimerleşme ürünlerinin FT-IR spektrumu



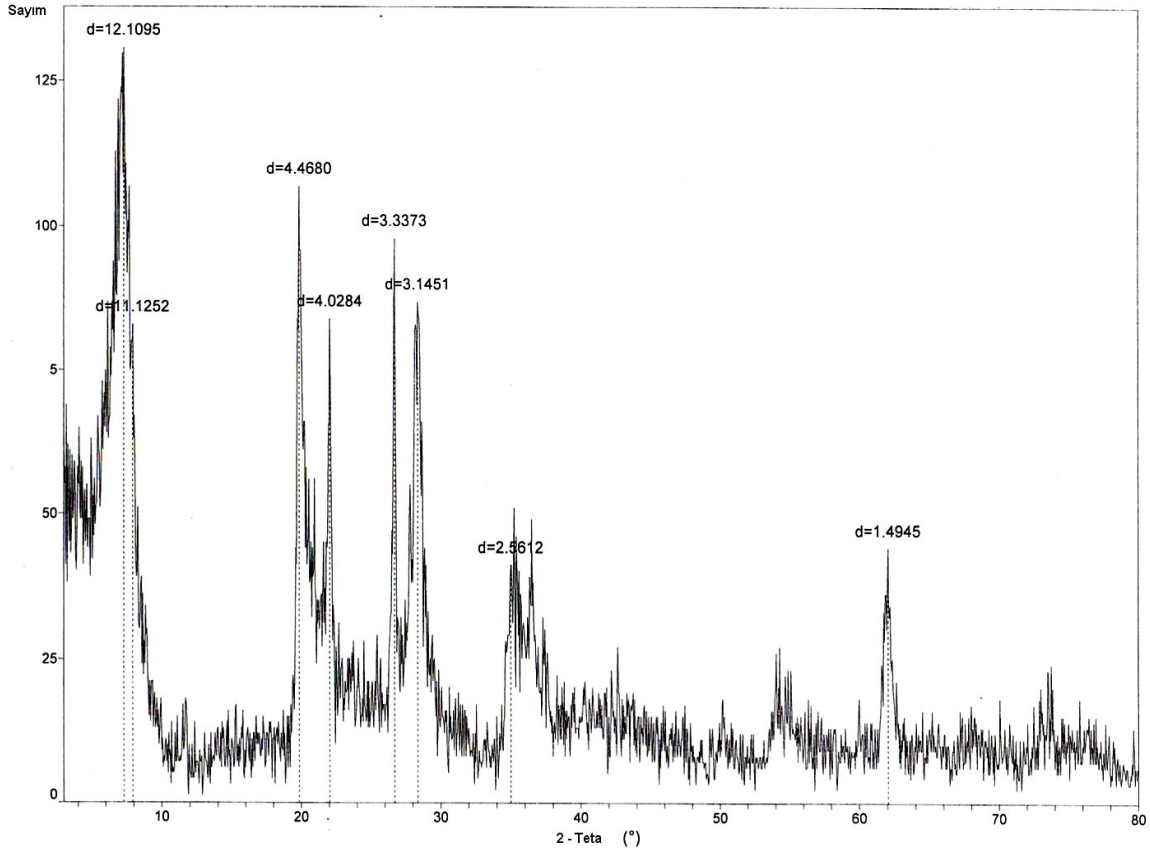
Şekil 4.5 : 200 ^{o}C oleik asitin dimerleşme ürünlerinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.6 : 220 ^{o}C oleik asitin dimerleşme ürünlerinin FT-IR spektrumu

4.1.4 X-Işınları Kırınım Analizi (X-Ray Diffraction, XRD)

Oleik asitin dimerleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullandığımız montmorillonite ait XRD deseni şekil 4.7 de görülmektedir. Montmorillonitin en yüksek piki 2Θ = 7,29 değerinden yararlanılarak Bragg eşitliğinden d_{001} değeri 1,21 nm olarak bulunmuştur. Bulunan değerler bilimsel kaynaklar ile benzerlik göstermiştir [27].



Şekil 4.7 : Montmorillonitin XRD deseni

4.2 REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Oleik asitin 180,200 ve 220 ^{o}C lerde 5-180 dakika arasında değişen sürelerde azot ortamında yapılan dimerleşme reaksiyon ürünleri ve kinetikleri incelenmiştir. Dimerleşme reaksiyonlarının yalancı 1. dereceden kinetik ile gerçekleştiği öngörülmektedir.

Oleik asit → Dimer + Trimer

$$- dC_A / dt = kC_A \qquad (4.1)$$

$$- dC_A / C_A = kdt \qquad (4.2)$$

$$- ln\ C_A / C_{Ao} = kt \qquad (4.3)$$

C_{Ao} = Başlangıçta kullanılan oleik asitin % derişimi

C_A = Oleik asitin herhangi bir andaki derişimi

t = Zaman (dakika)

k = Hız sabiti (dak^{-1})

Dimerleşme reaksiyonları sonucunda elde edilen birinci mertebe hız sabitleri ile Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi ve titreşim faktörü hesaplanmıştır.

$$k = k_o e^{-EA/RT}\ (Arrhenius\ Eşitliği) \qquad (4.4)$$

ve doğrusallaştırılmış denklem,

$$ln\ k = ln\ k_o - E_A / RT \qquad (4.5)$$

k = Hız sabiti (dak^{-1})

E_A = Aktivasyon enerjisi

k_o = Titreşim faktörü (dak^{-1})

T = Tepkime sıcaklığı (^{o}K)

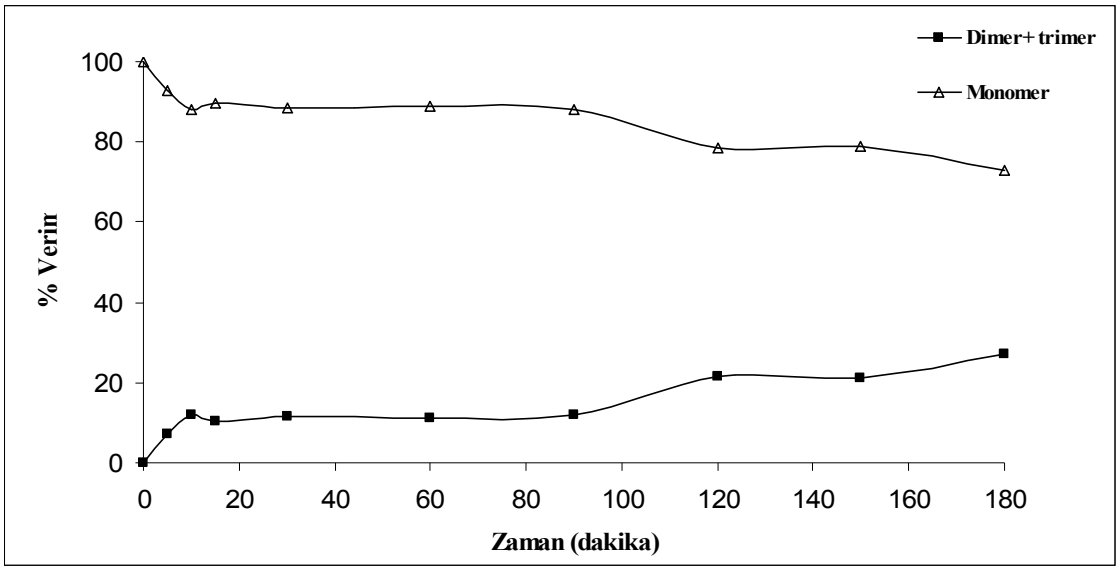
Tablo 4.2 de oleik asitin farklı sıcaklık ve zamanlarda yapılan dimerleşme reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin destilasyon sonuçları verilmiştir. Genel olarak bakıldığı zaman her bir sıcaklık için dimer-trimer oluşumunun zamanla arttığı, oleik asitin ise zamanla azaldığı görülmektedir.

180 ^{o}C de gerçekleştirilen oleik asitin dimerleşme ürünlerinin sıcaklık ve zamanla değişimleri Şekil 4.8 de görülmektedir. Şekil 4.8 incelendiğinde, ilk 10 dakikada dimer-trimer veriminin % 10' a ulaştığı görülmektedir. 120 dakikadan sonra verim % 20' ye ulaşmış ve 180 dakika sonunda % 27 olmuştur. Dimer-trimer oluşumu 200 ve 220 ^{o}C sıcaklıklarda ve zamanla doğru orantılı olarak daha fazla olmaktadır. Şekil 4.9 a bakıldığında 200 ^{o}C de gerçekleştirilen dimerleşme reaksiyonları sonucunda ilk 60 dakikaya kadar % 23 dimer-trimer oluşumları görülmektedir. Bu dakikadan sonra dimer-trimer oranı zamanla artarak 180 dakika sonunda % 35 olmuştur. Şekil 4.10 da oleik asitin 220 ^{o}C de gerçekleştirilen dimerleşme reaksiyonundan elde edilen veriler görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla ilk 5 dakika içinde dimer-trimer veriminin % 30 olduğu görülmektedir. Dimer-trimer veriminin 180 dakika sonunda % 60 olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.11 de üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonların karşılaştırılması gösterilmiştir. En fazla dimer-trimer oluşumları 220 ^{o}C sıcaklıkta görülmektedir

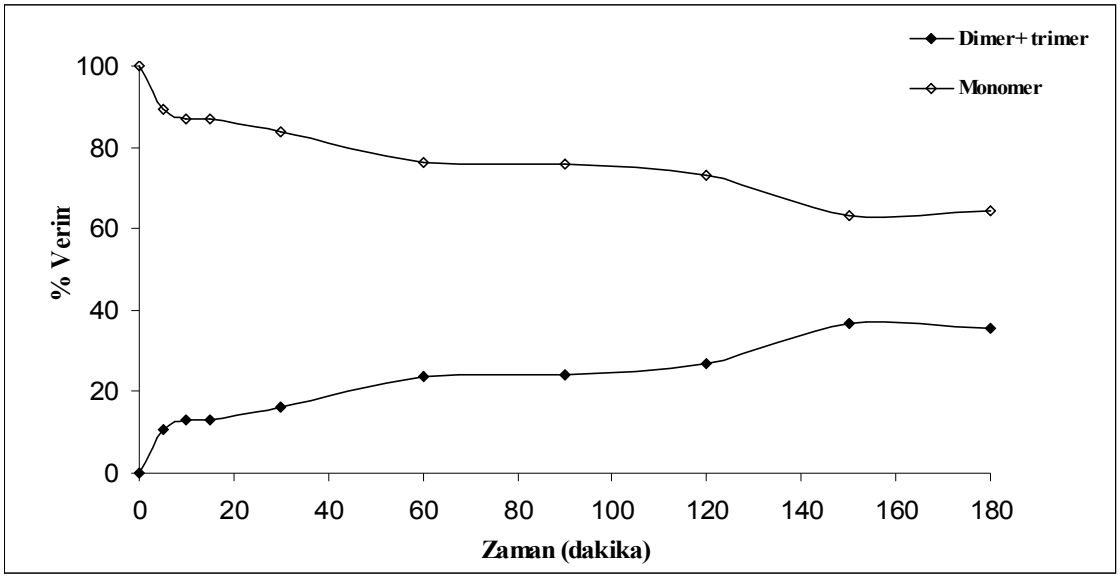
Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 oleik asitin 180, 200 ve 220 ^{o}C de gerçekleştirilen dimerleşme reaksiyonları için zaman(dak) - ln (C_{Ao} / C_A) grafikleri görülmektedir. Bu sonuçlara denklem uydurma uygulandığında dimerleşme reaksiyon kinetiklerinin 1. derece hız denklemine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Bu şekillerden yararlanarak hesaplanan k, hız parametreleri Tablo 4.3 de verilmiştir. Arrhenius eşitliğinden ve bu k değerlerinden yararlanarak oleik asitin dimerleşmesi için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Tablo 4.1: Oleik asitin dimerleşmesi ile elde edilen ürünlerin destilasyon sonuçları

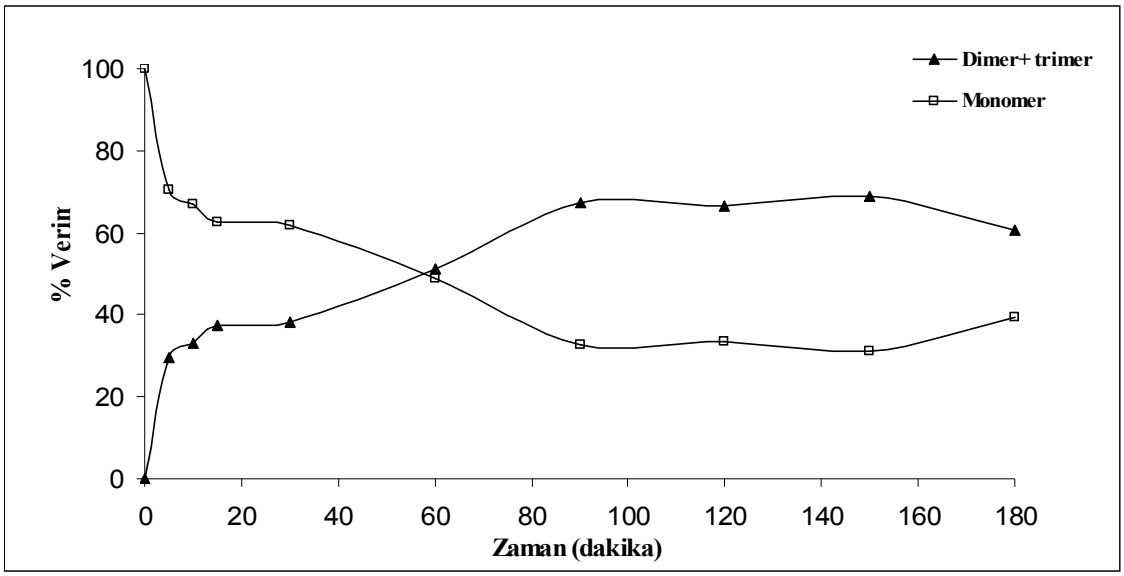
Reaksiyon Süresi (dakika)	**Alınan ürün miktarı (g), C_{Ao}**	**Dimer + trimer (g), (ürün)**	**Oleik asit (g), C_A**
Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 180 ^{o}C			
5	51.28	3.67	46.64
10	50.42	5.87	43.64
15	50.56	5.06	43.57
30	51.31	5.82	44.73
60	50.15	5.40	43.88
90	50.31	5.95	43.07
120	23.29	5.03	18.25
150	23.76	5.03	18.73
180	50.52	13.52	36.15
Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 200 ^{o} C			
5	51.29	5.36	45.03
10	50.47	6.39	42.99
15	50.45	6.29	42.62
30	50.54	7.96	41.68
60	51.22	11.94	38.65
90	50.21	12.19	38.02
120	50.58	13.17	35.79
150	51.51	18.29	31.42
180	51.91	17.86	32.20
Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 220 ^{o}C			
5	52.99	15.25	36.38
10	50.12	16.25	32.74
15	50.86	18.63	31.25
30	52.24	19.47	31.44
60	50.05	24.65	23.34
90	50.85	33.18	16.18
120	50.99	33.37	16.64
150	51.61	34.96	15.72
180	51.34	30.53	19.83



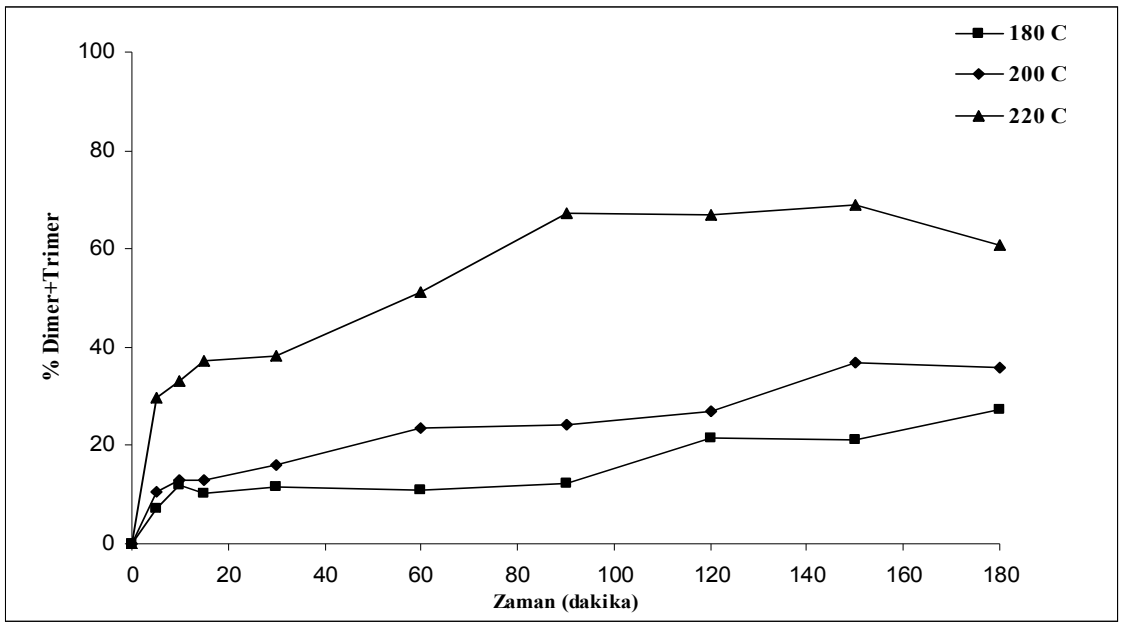
Şekil 4.8 : Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 180 ^{o}C (% 5 katalizör, % 5 su)



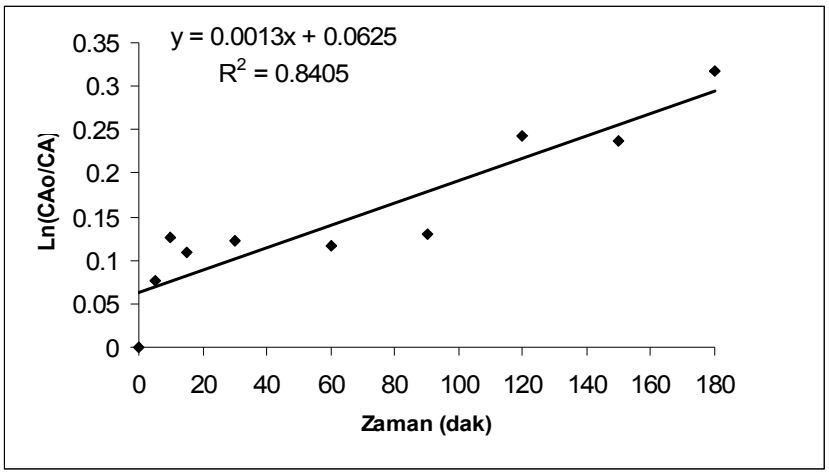
Şekil 4.9 : Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 200 ^{o}C (% 5 katalizör, % 5 su)



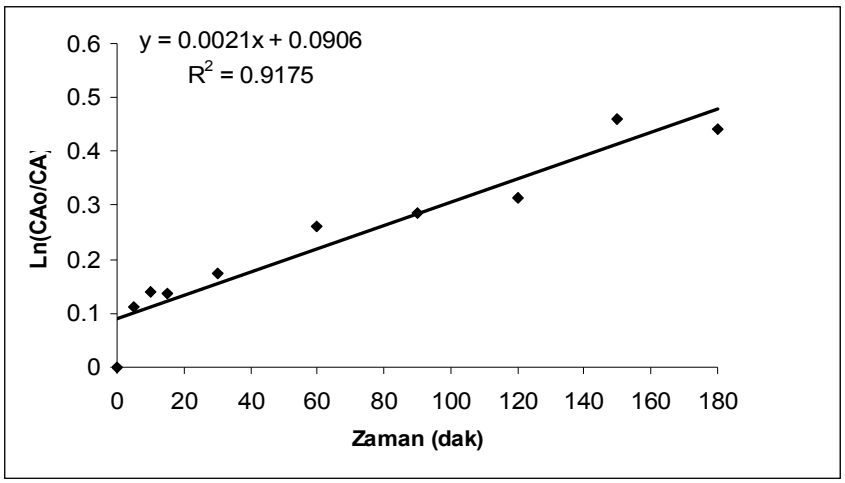
Şekil 4.10 : Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu 220 ^{o}C (% 5 katalizör, % 5 su)



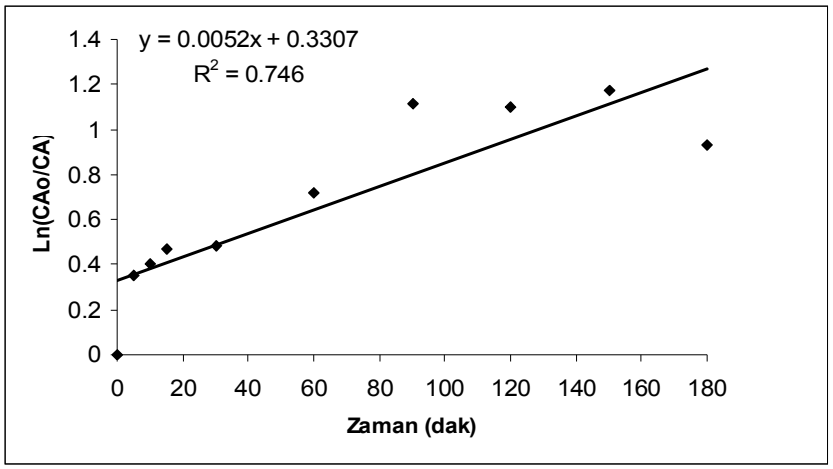
Şekil 4.11 : Üç farklı sıcaklıkta yapılan oleik asitin dimerleşme reaksiyonları



Şekil 4.12 : 180 ^{o}C de Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu için zaman (dak) - ln (C_{Ao}/C_A) ilişkisi



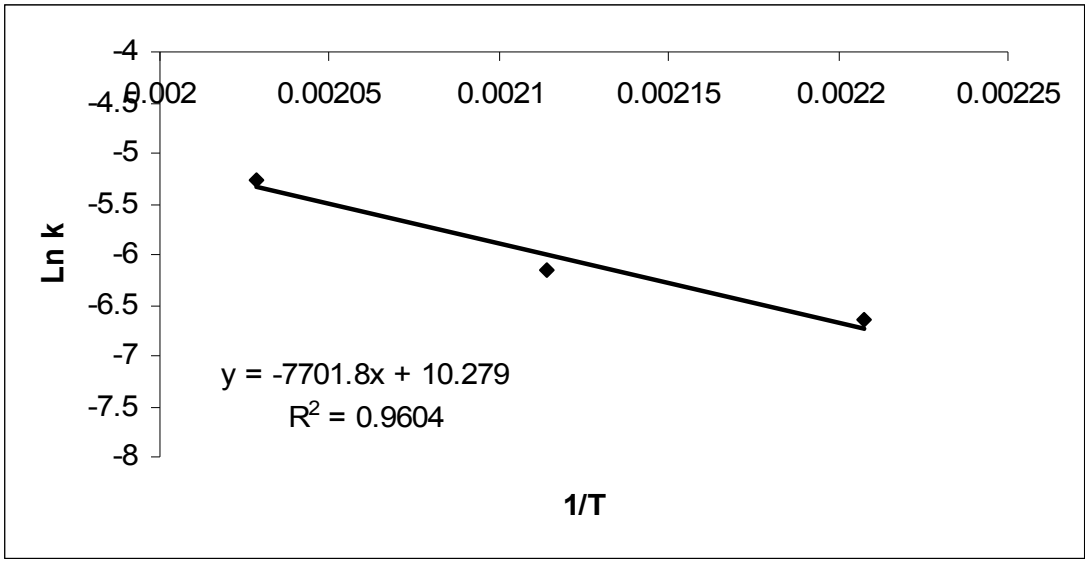
Şekil 4.13 : 200 ^{o}C de Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu için zaman (dak) - ln (C_{Ao}/C_A) ilişkisi



Şekil 4.14 : 220 ^{o}C de Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu için zaman (dak) - ln (C_{Ao}/C_A) ilişkisi

Tablo 4.2: Oleik asitin dimerleşme reaksiyonlarında hız sabiti – sıcaklık değerleri

k/ dak^{-1}	-Ln k	T/ ^{o}K	1/Tx10^{-3}
0,0013	6,64539	453	2,20
0,0021	6,16581	473	2,11
0,0052	5,25909	493	2,02



Şekil 4.15 : Oleik asitin dimerleşme reaksiyonu ln k – 1 /T ilişkisi

Şekil 4.15 de gösterilen doğrunun denklemi y = -7701,8x + 10,279 dur. Buna göre, eğrinin eğimi = -7701,8

E_A / RT = 7701,8

E_A = 64 kj/mol

E_A = 15,3 kcal/mol

Doğrunun kesim noktası = ln k_o = 10,279

k_o = 29114,7 dak^{-1}

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, montmorillonit kil katalizörü kullanarak oleik asitin dimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Dimerleşme işlemi için farklı sıcaklıklar seçilerek belirli zaman aralıklarında reaksiyonlar yapılmıştır. Dimerleşme reaksiyonlarından sonra yapılan vakum destilasyonu yöntemi ile elde edilen verilerden yararlanarak zamana bağlı % verim değişimi belirlenmiştir. Oleik asitin 180 ^{o}C de gerçekleştirilen dimerleşme reaksiyonu sonucunda % dimer-trimer verimi 180 dakika sonunda % 27 olarak bulunmuştur. İlk 10 dakikada dimer-trimer veriminin % 10' a ulaştığı ve 120. dakikaya kadar verimin % 20' yi geçmediği görülmektedir. Bu süreden sonra, verim % 20' ye ulaşmış ve 180 dakika sonunda % 27 olmuştur. 200 ^{o}C de gerçekleştirilen dimerleşme reaksiyonları sonucunda ilk 60 dakikaya kadar % 23 dimer-trimer oluşumları görülmektedir. Bu dakikadan sonra dimer-trimer oranı zamanla artarak 180 dakika sonunda % 35 olmuştur. Difranco'nun [26] 200 ^{o}C de gerçekleştirdiği dimerleşme reaksiyonlarında dimer-trimer verimi % 30-33 aralığında olmuştur. 220 ^{o}C de gerçekleştirilen dimerleşme reaksiyonunda sıcaklığın artmasıyla ilk 5 dakika içinde dimer-trimer veriminin % 30 olduğu, 180 dakika sonunda ise % 60 olduğu görülmüştür. Sublett ve Blewitt [25] 250 ^{o}C de 4 saat gerçekleştirdikleri dimerleşme reaksiyonları sonucunda % 45 dimer verimi elde etmişlerdir. Barret ve arkadaşları [4] 240 ^{o}C de 4 saat gerçekleştirdikleri dimerleşme reaksiyonu sonuncunda % 45 dimer asit verimi, 230 ^{o}C de 4 saat süren reaksiyon sonunda ise % 30 dimer verimi elde etmişlerdir. Barret ve arkadaşlarının [3] yaptığı diğer bir çalışmada soya yağının 230 ^{o}C de 4 saat süren dimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonunda % 50 dimer-trimer verimi elde edilmiştir. Ayrıca Barret ve arkadaşları [3] pamuk tohumu yağının 230 ^{o}C de 4 saat süren dimerleşme reaksiyonu ile % 55 dimer-trimer verimi elde etmişlerdir. Den Otter [8] çalışmasında dimerleşme reaksiyonlarını 180-245 ^{o}C sıcaklıklarda ve farklı sürelerde gerçekleştirmiştir. 3 saat süren dimerleşme reaksiyonu sonucunda dimer-trimer verimini % 63 olarak bulmuştur. Reaksiyon süresini arttırdığında dimer veriminin çok fazla artmadığını ve 5 saat süren reaksiyon sonunda % 59' a düştüğü görülmüştür. Ayrıca farklı katalizör miktarları ile dimerleşme reaksiyonları

gerçekleştirmiş ve bunların sonucunda % 10' dan fazla katalizör miktarının dimerleşmeyi arttırmada etkili olmadığını görmüştür.

Denemelerde oleik asitin dimerleşme reaksiyonundan elde edilen ürünleri incelemek amacıyla öncelikle sıvı kromatografisi-kütle spektrumu analizinden yararlanılmıştır. Bulunan sonuçlarda molekül ağırlıkları 311, 347, 597, 615 ve 895 g/mol olan bileşiklerin oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca farklı molekül ağırlığına sahip yapılarda analiz ile belirlenmiştir. Oluşan bileşiklerin molekül ağırlıkları bilimsel kaynaklarda gösterilen veriler ile benzerlik göstermiştir [13, 21]. Şekil 4.1 de gösterilen molekül ağırlığı sonuçları oleik asitin dimerleşme reaksiyonu sonucunda dimer, trimer ve monomer yapıların oluştuğunu göstermiştir.

Dimer asitlerin ısıl parçalanma değişimlerini incelemek amacıyla DSC analizi uygulanmıştır. DSC analizi sonucunda dimer asit örneğinin bozunma sıcaklığı 260-340 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan oleik asitin bozunma sıcaklığı ise 300-370 ^{o}C olarak belirlenmiştir.

FT-IR analizleri ile farklı sıcaklık ve zamanlarda yapılan oleik asitin dimerleşme reaksiyonları incelenmiştir. Oleik asit bir adet karboksil grubuna sahip bir bileşik olmasına rağmen dimerleşme reaksiyon ürünleri olan dimer asitler iki karboksil grubuna sahiptirler. FT-IR analizi ile dikarboksil grubuna sahip bileşikler 1650-1740 cm^{-1} dalga sayısı aralığında belirlenebilmektedir [1]. Dimerleşme reaksiyon ürünleri incelendiğinde bu dalga sayısı aralığında dimer asit örnekleri pik oluşturmuştur.

Katalizör olarak kullandığımız montmorillonitin, X-Işınları Kırınım analizi yapılarak yapısı hakkında bilgi verilmiştir. Brnardic ve arkadaşlarının [27] montmorillonit ile ilgili olarak yaptığı araştırmasının sonuçları çalışmamızda kullandığımız montmorillonit ile karşılaştırılmıştır. Brnardic ve arkadaşları [27] yaptıkları çalışmada montmorillonitin en yüksek piki olan 2Θ= 7.07 değerinden Bragg eşitliği yardımıyla d_{001}= 1.25 nm olarak bulmuşlardır. Çalışmamızda kullandığımız montmorillonitin X-Işınları Analizi ile elde ettiğimiz sonuçlarda montmorillonitin en yüsek piki 2Θ=7.29 değerinden d_{001}= 1.21 nm olarak bulunmuştur.

Çalışmamızda son olarak kinetik hesabı yapılarak oleik asitin dimerleşme reaksiyonu için kinetik hız sabitleri bulunmuştur. Bulunan değerler Tablo 4.3 de gösterilmiştir. Bu sonuçlar yardımıyla Arrhenius denklemi kullanılarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve 64 kj/mol olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

[1] CORNISL, B., LAPPE, P., 2002, Unsaturated Dicarboxylic Acids, Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition

[2] HENDRICKS, S.B., NELSON, R.A. and ALEXANDER, L.T., 1940, Hydration Mechanismof the Clay MineralMontmorillonite Saturated with Various Cations, The Journal of the American Oil Chemists' Society, 62, 1457-1464

[3] BARRET, O.F. and GOEBEL, C.G. and PETERS, R.M., 1957, Method of Making Polymeric Acids, United States Patent Office, 2793220

[4] BARRET, O.F.,GOEBEL, C.G. and PETERS, R.M., 1957, Process of Dimerizing Monousaturated Fatty Acids, United States Patent Office, 2793219

[5] MYERS, L.D., GOEBEL, C.G. and BARRET, O.F., 1957, Polymerization of Unsaturated Fatty Acids, United States Patent Office, 2955121

[6] WHEELER, D. H. and WHITE, J., 1967, Dimer Acid Structures. The Thermal Dimer of Normal Linoleate, Methyl 9-cis, 12-cis Octadecadienoate, The Journal of the American Oil Chemists' Society, 4, 298-302

[7] WHEELER, D. H., MILUN, A.J. and LINN, F., 1970, Dimer Acid Structures: Cyclic Stuructures of Clay Catalyzed Dimers of Normal Linoleic Acid, 9-cis, 12-cis-Octadecadienoic Acid, The Journal of the American Oil Chemists' Society, 47, 242-244

[8] DEN OTTER, M. J. A. M., 1970, The Dimerization of Oleic Acid with a Montmorillonite Catalyst I: Important Process Parameters; Some Main Reactions, Fette Seifen Anstrichmittel, 72 (8), 667-673

[9] DEN OTTER, M. J. A. M., 1970, The Dimerization of Oleic Acid with a Montmorillonite Catalyst II: GLC Analysis of the Monomer; the Structure of the Dimer; a Reaction Model, Fette Seifen Anstrichmittel, 72 (10), 875-883

[10] DEN OTTER, M. J. A. M., 1970, The Dimerization of Oleic Acid with a Montmorillonite Catalyst III:Test of the Reaction Model, Fette Seifen Anstrichmittel, 72 (12), 1056-1066

[11] DEN OTTER, M. J. A. M., 1972, The Dimerization of Oleic Acid in a Continuous Flow Reactor, Fette Seifen Anstrichmittel, 74 (12), 677-681

[12] LAYMAN, R.E., 1972, Dimer Acid Containing Alkyd Resionus Coating Compositions and Process of Preparing the Same, United States Patent Office, 27279

[13] NELSON, J. P. and MILUN, A.J., 1975, Dimer Acids: Gas Chromatographic Analysis, Journal of the American Oil Chemists' Society, 52, 81-83

[14] STURWOLD, R.J. and SHARKEY, H.J., 1975, Process for the Recovery of Polymeric Acids from Clays, United States Patent, 3873585

[15] SUZUKI, O., TANABE, Y., HASHİMOTO, T., 1978, Method for Manufacture of Poly-Fatty Acids, United States Patent, 4069235

[16] NORIMASA, F. and MASAYOS.,T., 1982, Prepation of Distearyl Ester of Dimer Acid, Patents Abstracts of Japan, 55163689

[17] PAVLİN, M.S and HAYES, K.S., 1990, Tricarboxylic Acids, United States Patent Office, 4895982

[18] VRESSWİJİK, J.J. and HAASE, K.D., 1990, Dimerized Fatty Acid Having a High Content of dicarboxylic Acid, United States Patent, 4937320

[19] KOSTER, R.M., BOGERT, M., DE LEEUW, B., POELS, E.K., BLIEK, A., 1998, Active sites in the clay catalysed dimerisation of oleic acid, Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 134, 159–169

[20] HILLION, G., STREN, R., 1999, Process for Oligomerization of Polyunsaturated Acids and Esters, Products Obtained and Use Thereof, United States Patent Office, 5880298

[21] ZHAO, J., OLESIK, S.V., 2001, Seperation of Dimer Acids Using Enhance-Fluidity Liquid Chromatography, Analytica Chimica Acta, 449, 211-236

[22] HEIDARIAN, J.,GHASEM, N.M., WAN DAUD, W.M.A.W., 2004, Study on Kinetics of Polymerization of Dimer Fatty Acids with Ethylenediamine in the Presence of Catalyst, Chemical Engineering Journal, 100, 85-93

[23] FAN, X.D., DENG, Y., WATERHOUSE, J., PFROMM, P.,1997, Synthesis and Characterization of Polyamide Resins from Soy-Based Dimer Acids and Different Amides, Instittute of Paper Science and Techonlogy, 305-314

[24] KOICHI, I., SHINSUKE, H., MICHIO, M., 2000, Method for Producing Dimer Acid, Patent Abstract of Japan, 2000-087183

[25] SUBLETT, M., BLEWITT, C.W., 2000, Process for Producing Light Color Dimer Acids from teh Dimerization of Unsaturated Fatty Acids, The Patent Cooperation Treaty, WO 00/75252

[26] DIFRANCO, E., 2000, Method for Isolating Oleic Acid and Producing Lineloic Dimer/Trimer Acids Via Selective Reactivity, The Patent Cooperation Treaty, WO 00/50528

[27] BRNARDIC, I., HUSKIC, M., ZIGON, M., IVANKOVIC, M., 2008, Montmorillonite modified with liquid crystalline diol hydrochlorides: Preparation and characterization, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 1986–1991

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

04.05.1981 tarihinde Manisa'da doğdum. İlkokulu Cumhuriyet İlkokulu'nda, ortaokulu Sarayköy Lisesi'nde tamamladım. 1999 yılında Denizli Anafartalar Lise'sinden mezun oldum. 2000 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladım. 2005 yılında lisans öğrenimini bitirdikten sonra aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Proses ve Reaktör Tasarımı Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladım. 30.12.2005 tarihinde İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Lastik- Plastik Programı'na araştırma görevlisi olarak atandım. Halen bu görevime devam etmekteyim.