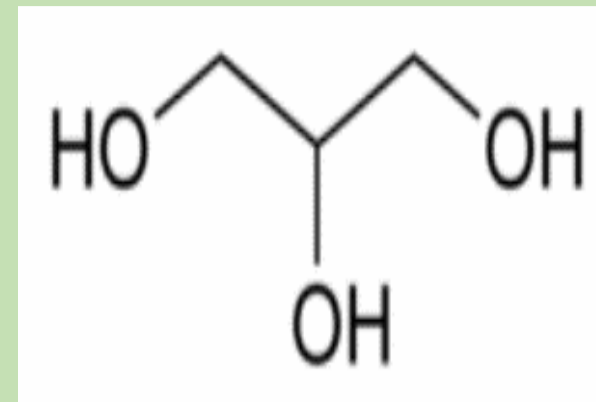


## BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN-EBEDİYAT FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ SELİN BAYULU

### 1. Gliserin Tanımı ve Özellikleri



Gliserin, kimyasal adı "Gliserol" olan sıvının eczacılıkta kullanılan, tıbbi biçimine verilen addır. Propantriol -1, 2, 3'ün yaygın adıdır. Şurup kıvamındaki bu renksiz sıvı suda çözülebilmektedir. Hayvansal ve bitkisel yağ maddelerinin içinde bulunur. Tıpta yumuşatıcı olarak, endüstride sabun ve özel dokumaların yapımında kullanılır. Yağlı maddelerin sabunlaştırılmasıyla elde edilen gliserin, bir trihidrik alkoldür; yani her biri farklı bir karbon atomuna bağlı üç hidroksil grubu (OH) içerir. Gliserinin öbür kullanımları arasında patlayıcı madde yapımı, sanayi çözücülerini üretimi sayılabilir

Kimyasal ismi	1,2,3-propanetriol
Kimyasal formül	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Moleküler kütle	92.09 g/mol
Yoğunluk	1.261 g/cm <sup>3</sup>
Akışkanlık	Pa.s
Ergime noktası	18 °C
Kaynama noktası	290 °C
Besin Enerjisi	4.32 kcal/g

### 2. Kullanım alanları

Saf gliserin veya gliserolün yemek, eczacılık, tıp ve kişisel bakım endüstrisinde olduğu gibi farklı endüstrilerde ve bilimsel alanda da kullanımı vardır.

**-Yiyecek endüstrisinde:** Gliserol nemlendirici, çözücü ve yapay bir tatlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca az yağlı yiyeceklerde dolgu maddesi olarak ve likörlerde koyulaştırıcı madde olarak kullanılır.

Gıdalarda kullanılan bilinen gliserin nemlendirme, koyulaştırma, çözüldürme veya tatlandırma amaçları ile krem şeklindeki süt ürünlerinde, konserve gıdalarda, şekerlemelerde, işlenmiş meyve ve reçellerde kullanılır. Gliserinin kaynağı yani hayvansal, bitkisel, mısır şurubundan yapıp yapılmadığı genelde gıda etiketlerinde yazılı bulunmaz.

**-Tıp ve bakım alanında:** Tıp alanında, eczacılıkta ve kişisel bakımda genel olarak üretilen maddenin yumuşak dokusunu artırmak, yağlama sağlamak ve nemlendirme işlemleri ile kullanılır. Alerjen bağıışıklık tedavisinde, öksürük şuruplarında, balgam söktürücülerde, diş macunlarında, ağız çalkalama sularında, yüz bakımı ürünlerinde, traş losyonlarında, saç ürünlerinde, gliserin sabunlarında ve su bazlı yağlarda bulunur.

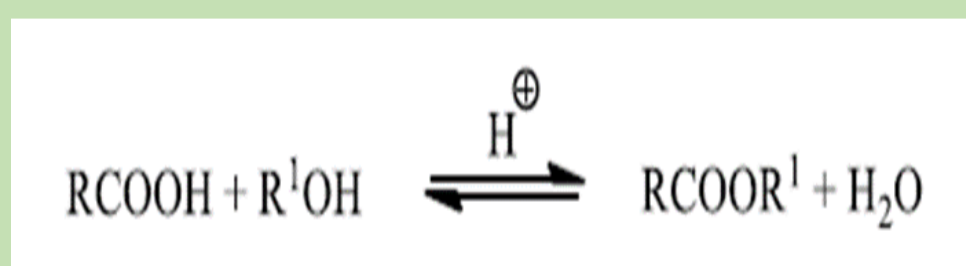
Yer yer saf veya neredeyse saf gliserol, sedef hastalığı, yanıklar, ısırlıklar, kesikler, tahrişler ve ayak nasırları için oldukça etkili bir tedavi şekli olabilmektedir. Kötü ağız kokusunu gidermek için oral olarak alınabilir çünkü bakterileri kurutma özelliğine sahiptir. Aynı şekilde diş eti hastalıkları için de bakterileri kurutma özelliğinden yararlanılır.

Gliserin kuru, problemlili, pul pul olan, kaşıntılı cilde ve pişik ya da yara ve yanıklar gibi bazı küçük cilt tahrişlerine karşın da kullanılabilir.

**-Eyde bakım ürünü olarak kullanımı:** Saç ve cilt üzerine nemlendirici olarak kullanılabilir. Çünkü cildinizin kuru ve yıpranmış kısımlarındaki havayı azaltarak suyu emmesine yardımcı olur. Aynı zamanda pişik, akne, döküntü ve kızarıklık üzerine de her gün sürülebilmektedir. Yaş ilerledikçe artan cilt problemlerine karşın günlük kullanılması halinde bu etkileri azaltır, cildi yumuşatır ve istenen nemi sağlar. Ayrıca egzama ve sedef gibi mantarsal hastalıklara iyi geldiği de görülmüştür

### 3. Esterlerin Sentez Yöntemleri:

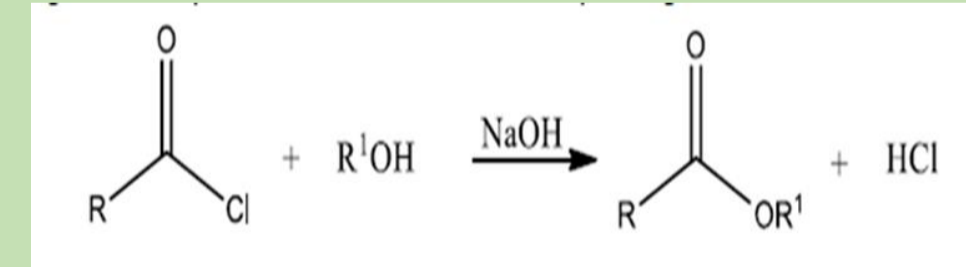
#### a) Karboksilik asit ve alkollerin asidik ortamda reaksiyonu (Fisher reaksiyonu)



Esterlerin yaygın sentez yöntemi, karboksilik asit ve bir alkolün asit katalizli ortamda kondensasyon reaksiyonu sonucunda meydana gelmesidir. Yöntem, en iyi sonucu primer alkol

kullanıldığında verir. Sekonder alkol kullanıldığında iyi sonuç verirken tersiyer alkol kullanılması pek iyi sonuç vermez. Reaksiyon bir denge reaksiyonudur. Dengeye çabuk erişebilmek için genellikle kuvvetli anorganik asitlerden sülfürik asit, hidroklorik asit ve en iyisi p-toluensülfonik asit kullanılır. Dengenin ester tarafına kaydırılması için çıkış maddelerinden biri ve genellikle alkol aşırı miktarda alınır ve su azeotropik damıtma ile uzaklaştırılarak çözücü (benzen veya tolüen) reaksiyon ortamına tekrar gönderilir. Azeotropik damıtma yöntemi özellikle yüksek kaynayan alkollerin esterlerini hazırlamada yararlıdır. Karboksilik asidin aşırısının alındığı durumlarda ise esterleşme olduktan sonra karışımı NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkanarak asit uzaklaştırılır.

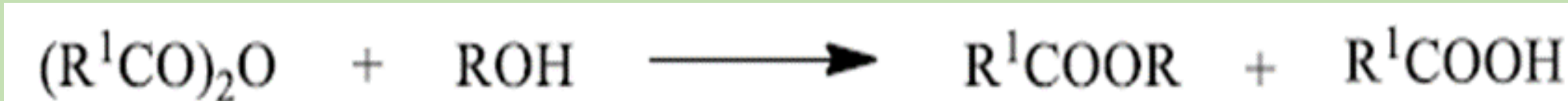
#### b) Açılhalojenürlerin bazik ortamda alkollerle olan reaksiyonu (Schotten-Baumann reaksiyonu)



Açılhalojenürler ile alkoller etkileştirildiğinde esterler meydana gelirken bunun yanında halojenür asidi de oluşmaktadır. Bu durumun önüne geçebilmek için reaksiyon bazik ortamda yürütülmektedir. Alkol ile bazın etkileştirilmesi sonucunda alkole göre daha iyi bir nükleofil olan,

alkolat meydana gelir

#### c) Anhidritlerin alkollerle olan reaksiyonu



Anhidritler esterleştirmek için çok kullanılır. Katalizör olarak sülfürik asit, ZnCl<sub>2</sub>, sodyum asetat, borik asit kullanılmaktadır. Pek çok fenol sulu alkali çözeltide %90 verimle asetillenebilmektedir.

#### d) Nitrillerin asidik ortamda alkollerle olan reaksiyonu

#### e) Karboksilik asit tuzları ile alkil halojenürlerinin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu

#### f) Asitlerin diazoalkanlarla etkileştirilmesi

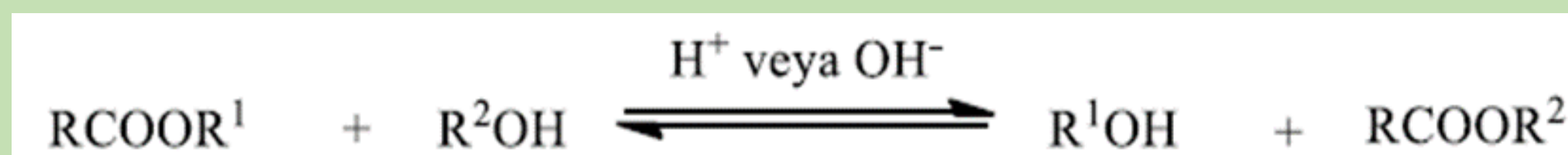
#### g) Ketenlere alkol katılması

#### h) Karbonil bileşiklerinin perasitle yükseltgenmesi

#### i) Karboksilik asit ile alkenlerin asidik ortamdaki reaksiyonları ester sentezi yöntemleridir.

Ayrıca esterlerden yola çıkılarak;

#### j) Trans esterleşme veya ester değişimi



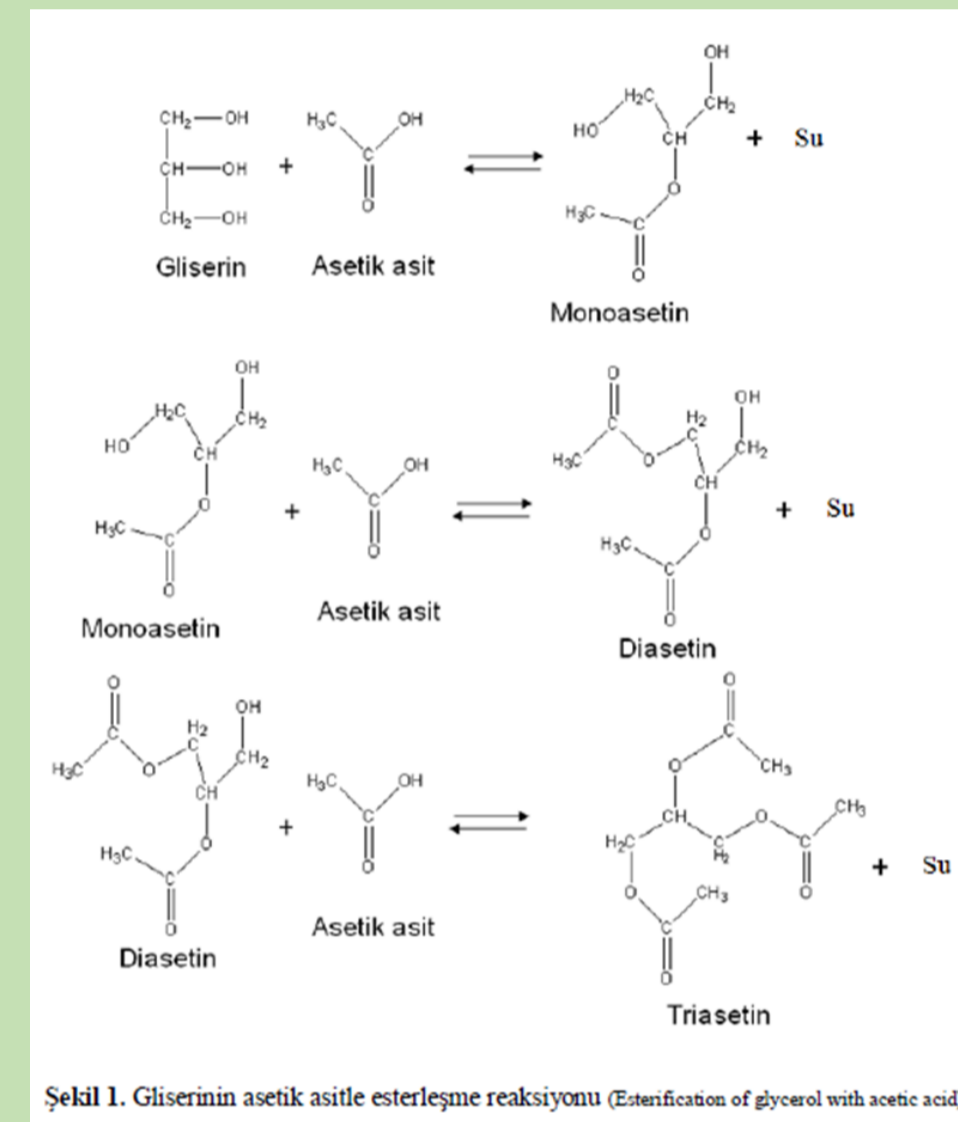
Transterleşme reaksiyonlarında reaktiflerden biri (örneğin, ) aşırı miktarda alınarak veya ürünlerden biri (örneğin, ) ortamdaki uzaklaştırılarak denge sağa kaydırılır. Bu yöntemle yağlardan yağ asitlerinin metil veya etil esterleri meydana getirilerek dizel motorlarda biodizel yakıt olarak kullanılmaktadır.

**k) α-hidrojeni olanların çeşitli kondensasyon (Dieckmann, Claisen vb.) reaksiyonları ile de esterler sentezlenebilmektedir.**

### 4. Gliserinin Esterleşme Reaksiyonu

Gliserin bitkisel yağın metanol veya etanol ile transterleşmesiyle biyodizel üretiminde yan ürün olarak oluşur. Bilindiği üzere çevreci bir yakıt olan biyodizel çeşitli avantajlarından ötürü dizel yakıtı alternatif bir yakıttır. Biyodizel kullanımı ve üretimi arttıkça gliserin üretimi artmakta ve fiyatı düşmektedir. Yaklaşık olarak transterleşme ile her 90 m<sup>3</sup> biyodizel üretiminde 10 m<sup>3</sup> gliserin (gliserol) oluşmaktadır. Gliserinin yapısında bulunan OH grupları esterleşme reaksiyonları bakımından elverişlidir. Gliserinin asetik asitle esterleşmesi biyodizel üretiminden kaynaklanan artan gliserinin değerlendirilmesi açısından alternatif bir çözüm teşkil eder.

### Gliserinin Asetik Asitle Esterleşmesi ile Elde Edilen Kıymetli Ürün Eldesi



Şekil 1. Gliserinin asetik asitle esterleşme reaksiyonu (Esterification of glycerol with acetic acid)

Gliserinin asetik asit esterleşme reaksiyonu yeni nesil reçine katalizörlerinden olan fiber bazlı, polimerik yapıya sahip Smopex-101 (Alfa- Aesar) katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon çalışmaları sıcaklık ve basınç kontrollü paslanmaz çelik kesikli otoklav reaktörde (Berghof) gerçekleştirilmiştir. Yapılan reaksiyon çalışmalarında öncelikle otoklav reaktör istenilen reaksiyonun gerçekleştirileceği uygun sıcaklığa getirilir. Daha önce belirlenen başlangıç reaktan molar oranlarında hazırlanan reaktan karışımı (toplam reaksiyon çözelti hacmi 50ml) bir kapta istenilen reaksiyon sıcaklığına getirilerek, reaksiyon sıcaklığındaki reaktöre transfer edilir ve katalizör ilave edilerek otoklav reaktör kapatılır. Reaksiyonlar otojenik basınçta, sıvı

fazda ve manyetik karıştırıcı vasıtasıyla ayarlanan karıştırmahızında gerçekleştirilir. Çalışmada reaktan ve ürün analizleri split/splitless enjeksiyon bloğu donanımlı gaz kromatografi cihazıyla (Agilent 6890 GC) yapılmıştır. Çalışmaya uygun olarak alev iyonlaşma dedektörü (FID) ve HP-Innowax kapiler kolon kullanılmıştır. Gliserinin asetik asitle esterleşme reaksiyon çalışmalarında, reaksiyon sıcaklığının ve başlangıç reaktan molar oranlarının gliserin dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının gliserin dönüşümü ve ürün seçiciliğine etkisini incelemek için Smopex-101 katalizörünün maksimum dayanım sıcaklığı (363 K) göz önünde bulundurularak, 343-363 K sıcaklık değerleri arasında reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gliserin/Asetik Asit (G/AA) başlangıç molar oranı: 6/1 ve kütle transfer direncini bertaraf etmek için karıştırma hızı 1000 rpm' de sabit tutulmuştur. Yapılan tüm deneylerde 0,5 g katalizör (yaklaşık gliserin miktarının %5'i, toplam çözelti miktarının ise %0.93) miktarında çalışılmıştır. Başlangıç reaktan molar oranlarının gliserin dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisini incelemek için karıştırma hızı ve katalizör miktarı sabit tutularak 363 K reaksiyon sıcaklığında G/A; 1/6, 1/9 ve 1/16 molar oranlarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Asetilasyon çalışmalarında öncelikle Smopex-101 varlığında gliserinin asetik asit esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş, gliserin dönüşümü % 100' e ulaştıktan sonra ortama asetil klorür ilave edilmiştir. Asetil klorürün otoklav reaktörde korozyona sebebiyet vermesinden dolayı, asetilasyon reaksiyon deneyleri cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Cam reaktör reaksiyondaki muhtemel buharlaşma kayıplarının önüne geçebilmek amacıyla geri soğutucuya bağlanmıştır. Asetilasyon reaksiyon çalışmaları oda sıcaklığında (298 K) gliserin/ asetil klorür / asetik asit; 1/1/6 molar oranlarında 0,5 g katalizör miktarında ve 1000 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

### Sebacic Asit, Glikol ve Gliserinden Poliester Sentezi:

İki aşamada sentez gerçekleştirilmiştir.

#### 1. Pre-polimerin sentezi

40 g sebacic asit, yağ banyosunda üç boyumlu balon içinde 160 oC' ye kadar ısıtıldı. Üzerine 4,83 ml glikol damlatılarak ilave edildi. 120 oC' de 24 saat boyunca vakum destilasyon ile pre-polimer elde edildi.

#### 2. Poliesterin sentezi

Elde edilen pre-polimere, 150 oC' de 5,51 ml gliserin damlatılarak ilave edildi. 12 saat sonra sıcaklık 125 oC' ye düşürüldü. 24 saat vakum altında destile edilerek poliester elde edildi. Elde edilen poliester, destile su ile iki kez yıkandı. Etanol ile 12 saat bekletilerek, 100 oC' de vakum altında kurutuldu. Benzer deneyler Tablo 6.3.2.1 de verilen sebacic asit (S) / glikol (Go) / gliserin (Ge) oranlarıyla tekrar edildi.

Go/S/Ge(mol/mol/mol)	Go (ml)	S (g)	Ge (ml)
0 / 1 / 0,67	0	40	9,66
1 / 2 / 0,67	5,51	40	4,93
2 / 3 / 0,67	7,35	40	3,22
3 / 4 / 0,67	8,27	40	2,42
4 / 5 / 0,67	8,82	40	1,21

polyesterdeki monomerlerin oranları

### Kaynakça:

- <https://tr.wikipedia.org/wiki/Gliserin>
- <https://www.tech-worm.com/gliserin-nedir-kullanim-alanlari-nelerdir/>
- Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University Cilt 30, No 3, 443-450, 2015 Vol 30, No 3, 443-450, 2015
- Deveci Sefika Talibe /Atık Gliserinlerden Çeşitli Polimerlerin Sentezi / Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi/2008

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Ümit ÇAKIR**