

**BENZALDEHİT – METANOL TEPKİMESİNİN  
AMBERLİT IR-120 KATALİZÖR VARLIĞINDA  
KİNETİK İNCELENMESİ**

Halit Levent HOŞGÜN

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2005

**KINETICS OF  
BENZALDEHYDE – METHANOL REACTION  
IN THE PRESENCE OF  
AMBERLITE IR - 120 CATALYST**

Halit Levent HOŞGÜN

Ph. D. Thesis

Chemical Engineering Department

2005

BENZALDEHİT – METANOL TEPKİMESİNİN  
AMBERLİT IR-120 KATALİZÖR VARLIĞINDA  
KİNETİK İNCELENMESİ

Halit Levent HOŞGÜN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman:  
Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA

Eylül 2005

Halit Levent HOŞGÜN'ün DOKTORA TEZİ olarak hazırladığı “Benzaldehit – Metanol Tepkimesinin Amberlit IR-120 Katalizör Varlığında Kinetik İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye: Doç. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Üye: Doç. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

Üye: Doç. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Danışman: Prof. Dr. M. Rıza ALTIOKKA

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....gün ve.....  
sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Benzaldehit-Metil Alkol tepkime kinetiği asidik formdaki katyon değiştirici reçine (Amberlit IR-120) varlığında çalışıldı. Çözücü olarak 1,4-dioksan kullanıldı.

Bir denge tepkimesi olan asetal oluşumunun, hidrolizine oranla yavaş olması nedeniyle, ileri tepkime olarak hidroliz tepkimesi çalışıldı. Benzaldehit dimetilasetalin hidrolizine ait denge sabiti 298-328 K sıcaklık aralığında

$$K_d = \exp(8,67 - 1880/T)$$

olarak bulundu. Burada T, Kelvin olarak mutlak sıcaklıktır.

Amberlit IR-120 katalizör varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, hidroliz tepkimesinin adsorplanmış su molekülleri ile yığın içindeki asetal molekülleri arasında gerçekleştiği (Eley-Rideal modeli) ve tepkimenin “yüzey tepkimesi basamağı kontrollü” olduğu gösterildi. Tepkime hızının ise;

$$-r_w = \frac{k \frac{m}{V} (C_A C_W - \frac{C_{BA} C_M^2}{K_e})}{1 + K_{BA} C_{BA} + K_W C_W}$$

şeklinde verilebileceği bulundu. Burada derişimler mol L<sup>-1</sup>'dir. Asetal hidrolizi yönündeki hız sabitinin sıcaklığa bağlı olarak

$$k = \exp(9,4 - 4915/T) \quad L^2 (g\text{-kuru reçine})^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$$

eşitliğinden hesaplanabileceği gösterildi. Benzaldehit ve suya ait adsorpsiyon denge sabitleri ise

$$K_{BA} = \exp(7292/T - 24,9) \quad L \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_W = \exp(1296/T - 4,4) \quad L \cdot \text{mol}^{-1}$$

şeklinde bulundu.

## **ANAHTAR KELİMELER**

Asetal tepkimesi

Benzaldehit dimetilasetal

Heterojen Kataliz

Amberlit IR-120

## SUMMARY

The kinetics of acetalisation of benzaldehyde with methyl alcohol has been studied in the presence of a cation exchanger in its acidic form (Amberlite IR-120). 1,4-Dioxane has been used as solvent.

Acetalisation is an equilibrium reaction, and it was found that the rate of acetal formation is much slower than that of acetal hydrolysis. Hence hydrolysis, rather than acetal formation, was chosen as forward reaction. In the temperature range 298-328 K, the equilibrium constant for hydrolysis of benzaldehyde dimethyl acetal was found to be

$$K_d = \exp(8,67 - 1880/T)$$

Where, T is absolute temperature in Kelvin.

In the presence of catalyst, the reaction has been found to be occurred between an adsorbed water molecule and a molecule of acetal in the bulk phase (Eley-Rideal model). From this model it was concluded that the reaction is "surface reaction control" and its rate will be given by expression

$$-r_w = \frac{k \frac{m}{V} (C_A C_W - \frac{C_{BA} C_M^2}{K_e})}{1 + K_{BA} C_{BA} + K_W C_W}$$

Where, concentration are in the unit of mol L<sup>-1</sup>. It was shown that temperature dependency of hydrolysis rate constant can be given by

$$k = \exp(9,4 - 4915/T) \quad L^2 (\text{g-dry resin})^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{minute}^{-1}$$

The adsorption equilibrium constants related to benzaldehyde and water were also calculated to be

$$K_{BA} = \exp(7292/T-24,9) \quad \text{L.mol}^{-1}$$

$$K_W = \exp(1296/T-4,4) \quad \text{L.mol}^{-1}$$

respectively.

### **KEY WORDS**

Acetalisation

Benzaldehyde dimethyl acetal

Heterogeneous catalysis

Amberlite IR-120

## TEŞEKKÜR

Doktora çalıőmamın danıőmanlıđını üstlenerek, her aőamasında yanımda olan, tezimin gerçekleşmesi için Anadolu Üniöersitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yürütülmesine imkan tanıyan, çalıőmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, anlayıő, özveri ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA'ya,

Çalıőmalarımda analizler için kullandığım Gaz Kromatografisi cihazına ait her türlü bilgilerini benimle paylaőan Doç.Dr. Adnan ÖZCAN, Yrd. Doç. Dr. Ferdi GERÇEL ve SEM A.Ő. den Nihat ÖZTÜRK'e

Çalıőmalarım süresince ilgi ve yardımlarını gördüğüm Osmangazi Üniöersitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim üyeleri ve Araştırma Görevlilerine,

Deneşlerim süresince beni bölümlerinde misafir eden Anadolu Üniöersitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim üyeleri ve Araştırma Görevlilerine,

Bu seviyeye gelmemi sağlayan ve hayatım boyunca desteklerini hep yanımda hissettiğim AİLEM'e

Teőekkürü bir borç bilirim.

Kimya Yüksek Mühendisi H. Levent HOŞGÜN

## İÇİNDEKİLER

|  | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| ÖZET   | V               |
| SUMMARY  | VII             |
| TEŞEKKÜR   | IX              |
| İÇİNDEKİLER  | X               |
| ŞEKİLLER DİZİNİ  | XII             |
| ÇİZELGELER DİZİNİ  | XIV             |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ                           | XV              |
| <br>   |                 |
| 1. GİRİŞ   | 1               |
| <br>   |                 |
| 2. ASETAL  | 3               |
| <br>   |                 |
| 3. HETEROJEN KATALİTİK TEPKİMELERİN KİNETİĞİ             | 8               |
| 3.1 Adsorpsiyon  | 11              |
| 3.2 Yüzey Tepkimesi                                      | 13              |
| 3.2.1. Tek merkezli mekanizma                            | 13              |
| 3.2.2. Çift merkezli mekanizma                           | 14              |
| 3.2.3. Eley – Ridel mekanizması                          | 15              |
| 3.3. Desorpsiyon   | 15              |
| 3.4. Hız Sınırlayıcı Adım                                | 16              |
| 3.5 Hız Kontrol Basamağının Belirlenmesi                 | 17              |
| 3.5.1. Kontrol basamağının adsorpsiyon olması durumu     | 18              |
| 3.5.2. Kontrol basamağının yüzey tepkimesi olması durumu | 20              |
| 3.5.3. Kontrol basamağının desorpsiyon olması durumu     | 23              |
| <br>   |                 |
| 4. LİTERATÜR ÇALIŞMASI                                   | 26              |
| <br>   |                 |
| 5. DENEYSEL ÇALIŞMA                                      | 29              |
| 5.1 Materyaller ve Deney Düzenegi                        | 29              |

## İÇİNDEKİLER (Devam)

|  | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| 5.2. Denge Sabitinin Belirlenmesi  | 33              |
| 5.3 Benzaldehit dimetilasetal-Su Tepkimesi Kinetik Deneylei              | 36              |
| 5.3.1 Katalizörsüz ortamda asetal-su tepkimesi                           | 36              |
| 5.3.2 Katalizörlü ortamda asetal-su tepkimesi                            | 37              |
| 6. SONUÇ VE ÖNERİLER   | 42              |
| 6.1 Heterojen Katalizör Ortamında Benzaldehit dimetilasetal-Su Tepkimesi | 42              |
| 6.1.1 Asetal derişiminin hız üzerindeki etkisi                           | 43              |
| 6.1.2 Su derişiminin hız üzerindeki etkisi                               | 44              |
| 6.1.3 Metil Alkol derişiminin hız üzerindeki etkisi                      | 46              |
| 6.1.4 Benzaldehit derişiminin hız üzerindeki etkisi                      | 47              |
| 6.2 Heterojen Kataliz Tepkime Mekanizması ve Modellemesi                 | 48              |
| 6.2.1 Hız üzerine katalizör oranının (m/V) etkisi                        | 51              |
| 6.2.2. Hız üzerine asetal derişiminin etkisi                             | 53              |
| 6.2.3. Hız üzerine su derişiminin etkisi                                 | 54              |
| 6.2.4. Hız üzerine benzaldehit derişiminin etkisi                        | 57              |
| 6.3 Hız ifadesi sabitlerinin hesaplanması                                | 59              |
| 6.4 Hız ifadesi sabitlerinin sıcaklıkla değişimi                         | 61              |
| 6.4.1 Hız sabitinin sıcaklıkla değişimi                                  | 62              |
| 6.4.2 Adsorpsiyon denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi                 | 63              |
| 6.5 Hız İfadesinin İntegrasyonu  | 66              |
| 7. SONUÇ VE ÖNERİLER   | 69              |
| 8. KAYNAKLAR   | 71              |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil No</u> | <u>Açıklama</u>  | <u>Sayfa No</u> |
|-----------------|--|-----------------|
| 2.1             | Yarıasetal oluşum mekanizması  | 4               |
| 2.2             | Asetal oluşum mekanizması  | 5               |
| 2.3             | Dean-Stark ayıracı   | 6               |
| 3.1             | Adsorpsiyon kontrollü tepkime için başlangıç<br>C derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi.                    | 20              |
| 3.2             | Yüzey tepkimesi kontrollü tepkime için başlangıç<br>C derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi.                | 22              |
| 3.3             | Desorpsiyon kontrollü tepkime için başlangıç C<br>derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi.                    | 24              |
| 5.1             | Deney Düzenegi   | 30              |
| 5.2             | Tepkime karışımını oluşturan bileşenlerin alıkonma süreleri  | 31              |
| 5.3             | Benzaldehit için kalibrasyon doğrusu   | 32              |
| 5.4             | Asetal için kalibrasyon doğrusu  | 32              |
| 5.5             | 1/T ye göre $\ln K_d$ değişimi   | 35              |
| 6.1             | Asetal derişiminin başlangıç hızı üzerindeki etkisi<br>( $C_{W0} = 1$ M (sabit), $C_{M0} = C_{BA0} = 0$ )      | 43              |
| 6.2             | Su derişiminin başlangıç hızı üzerindeki etkisi<br>( $C_{A0} = 1$ M (sabit), $C_{M0} = C_{BA0} = 0$ )          | 45              |
| 6.3             | Metil alkol derişiminin başlangıç hızı üzerindeki etkisi<br>( $C_{W0} = C_{A0} = 1$ M (sabit), $C_{BA0} = 0$ ) | 46              |
| 6.4             | Benzaldehit derişiminin başlangıç hızı üzerindeki etkisi<br>( $C_{W0} = C_{A0} = 1$ M (sabit), $C_{M0} = 0$ )  | 47              |
| 6.5             | 313 K sabit sıcaklıkta, katalizör oranının başlangıç hızı<br>üzerine etkisi                                    | 52              |
| 6.6             | Farklı sıcaklıklarda $C_{A0}$ 'a karşı $-r_{W0}$ değişimi  | 54              |
| 6.7             | Farklı sıcaklıklarda $\frac{1}{C_{W0}}$ 'a karşı $\frac{1}{-r_{W0}}$ değişimi                                  | 56              |

### SEKİLLER DİZİNİ (Devam)

| <u>Şekil No</u> | <u>Açıklama</u>  | <u>Sayfa No</u> |
|-----------------|--|-----------------|
| 6.8             | Farklı sıcaklıklarda $C_{BA0}$ 'a karşı $\frac{1}{-r_{W0}}$ değişimi                                     | 58              |
| 6.9             | 1/T'ye karşı $-\ln k$ değişimi   | 62              |
| 6.10            | 1/T'ye karşı $-\ln K_W$ değişimi   | 64              |
| 6.11            | 1/T'ye karşı $-\ln K_{BA}$ değişimi  | 65              |
| 6.12            | 313 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması. | 67              |
| 6.13            | 328 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması. | 68              |

## CİZELGELER DİZİNİ

| <u>Cizelge No</u> | <u>Açıklama</u>  | <u>Sayfa No</u> |
|-------------------|--|-----------------|
| 5.1               | Katalizör olarak kullanılan iyon değiştirici reçinenin özellikleri   | 29              |
| 5.2               | Eşmolar reaktant bileşimleri ve farklı sıcaklıklarda denge sabiti ile dönüşüm değerleri                              | 34              |
| 5.3               | 313 K sabit sıcaklıkta zamana karşı su dönüşümleri   | 37              |
| 5.4               | 328 K sabit sıcaklıkta zamana karşı su dönüşümleri   | 38              |
| 5.5               | 298 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç derişimleri için deneysel veriler   | 39              |
| 5.6               | 313 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç derişimleri için deneysel veriler   | 40              |
| 5.7               | 328 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç derişimleri için deneysel veriler   | 41              |
| 6.1               | Farklı m/V değerlerine karşılık, 313 K sabit sıcaklıkta başlangıç tepkime hızları                                    | 51              |
| 6.2               | Farklı sıcaklıklarda $C_{A0}$ 'a karşılık $-r_{W0}$ değerleri ( $C_{W0}=1$ M (sabit), $C_{BA0}=C_{M0}=0$ )           | 53              |
| 6.3               | şekil 6.6'daki doğruların eğim değerleri   | 54              |
| 6.4               | Farklı sıcaklıklarda $\frac{1}{C_{W0}}$ 'a karşılık $-r_{W0}$ değerleri ( $C_{A0}=1$ M (sabit), $C_{BA0}=C_{M0}=0$ ) | 55              |
| 6.5               | şekil 6.7'deki doğruların eğim ve kesim değerleri  | 56              |
| 6.6               | Farklı sıcaklıklarda $C_{BA0}$ 'a karşı $\frac{1}{-r_{W0}}$ değerleri ( $C_{A0}=C_{W0}=1$ M (sabit), $C_{M0}=0$ )    | 57              |
| 6.7               | şekil 6.8'deki doğruların eğim ve kesim değerleri  | 58              |
| 6.8               | Herbir sıcaklık için eğim ve kesim değerleri   | 59              |
| 6.9               | Farklı sıcaklıklarda hesaplanan ortalama k, $K_{BA}$ ve $K_W$ değerleri  | 61              |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simge</u> | <u>Açıklama</u>  |
|--------------|--|
| A            | Frekans faktörü  |
| $C_{i,S}$    | i bileşeni ile etkileşmiş aktif merkez derişimi, mol L <sup>-1</sup> |
| $C_i$        | i bileşenin derişimi, mol L <sup>-1</sup>                            |
| $C_t$        | Toplam aktif merkez derişimi, mol L <sup>-1</sup>                    |
| $C_V$        | Boş aktif merkez derişimi, mol L <sup>-1</sup>                       |
| E            | Aktivasyon enerjisi, j L <sup>-1</sup>                               |
| k            | İleri tepkime hız sabiti   |
| $k_f$        | Geri tepkime hız sabiti  |
| $K_i$        | i bileşinin denge sabiti, mol L <sup>-1</sup>                        |
| $K_d$        | Genel tepkime denge sabiti, mol L <sup>-1</sup>                      |
| $K_A$        | Adsorpsiyon denge sabiti, mol L <sup>-1</sup>                        |
| $K_S$        | Yüzey tepkimesi denge sabiti, mol L <sup>-1</sup>                    |
| $K_D$        | Desorpsiyon denge sabiti, mol L <sup>-1</sup>                        |
| $K_{BA}$     | Benzaldehit adsorpsiyon denge sabiti, mol L <sup>-1</sup>            |
| $K_W$        | Su adsorpsiyon denge sabiti, mol L <sup>-1</sup>                     |
| m            | Kuru katalizör miktarı, g  |
| R            | İdeal gaz sabiti   |
| R            | Alkil grubu  |
| $-r_i$       | i bileşenin harcanma hızı  |
| $r_{AD}$     | Adsorpsiyon hızı   |
| $r_S$        | Yüzey tepkime hızı   |
| $r_D$        | Desorpsiyon hızı   |
| $-r'_i$      | i bileşenin katalizör birim kütlesindeki harcanma hızı               |
| S            | Aktif merkez   |
| T            | Mutlak sıcaklık, K   |
| t            | Zaman, dakika  |
| V            | Çözelti hacmi, L   |
| $X_i$        | i bileşeni dönüşüm kesri   |

$\Delta H_r$

Denge veya Adsorpsiyon ısısı

## 1. GİRİŞ

Aldehitlerin alkoller ile vermiş olduğu tepkimeden asetaller,  $R_1-C-HOR_2$ , ve ketonların alkollerle vermiş olduğu tepkimeden ketaller,  $R_1-C-R_2OR_3$  meydana gelir. Burada  $R_1$ ,  $R_2$ , ve  $R_3$  alkil veya aril grubunu göstermektedir.

Asetaller, kimya sanayinin önemli ürünlerinden biridir. Parfümeri, eczacılık ve tarım sanayinde, çeşitli kimyasal maddelerin üretiminde çözücü veya ara ürün olarak kullanılırlar. Ayrıca hidrofilik polimerlerin başlangıç maddesi olan vinil karboksilik asit amidlerin sentezinde, televizyon ve yazıcı gibi elektronik eşyaların imalinde poliasetal reçinelerden yararlanır. Son yıllarda ise asetaller yakıtlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Asetal katkısı ile yakıtlarda CO ve  $NO_x$  emisyonu ve tutuşma sıcaklığı düşer (Kaufhold ve El-Chahawi, 1996; Silva ve Rodrigues, 2001; Aizawa vd., 1994).

Polivinil alkol ile alifatik veya aromatik aldehitler arasındaki tepkimelerden polivinil asetaller üretilir. Polivinil asetal reçineler; fotoğrafçılıkta, yalıtkan madde kaplamacılığında ve yapıştırıcı üretiminde kullanılır.

Aldehitlerin sahip oldukları hoş kokular asetal türevlerinde de mevcuttur. Sabun ve kozmetiklerde kullanılan aldehitler asetallere dönüştürülerek bazik koşullara dirençli ve koku özelliklerini kaybetmemiş kozmetiklere dönüştürülür (Yadav ve Pujari, 1999).

Önemli bir kimyasal olan formaldehitin alkollerle verdiği tepkimelerden elde edilen asetallerin kullanım alanları oldukça geniştir. Formaldehitin etilen glikol ile verdiği tepkimenin ürünü olan 1,3 Dioksolan, çözücü olarak kullanılan bir maddedir. 1,3 Dioksolan kanserojen olmayan, suda tamamen çözünebilir ve geri kazanılabilir bir maddedir. Ayrıca pillerde elektrolit çözücüsü olarak da kullanılmaktadır. Formaldehitin etil alkol ile tepkimesinden dietoksimetan oluşur. Dietoksimetan; çözücü, ara ürün ve katkı maddesi olarak tarım kimyasallarının üretiminde ve parfümeride kullanılır. Çözücü olarak bazlara karşı dirençli olması, su ile az karışması ve geri kazanılabilir

olması gibi avantajlara sahiptir. Dietoksimetan da lityum pillerinde çözücü olarak kullanılmaktadır (Hsu ve Ellis, 1986; Chopeda ve Sharma, 1997a, b).

Benzaldehitin dimetil ve dietil asetalleri tarım ürünlerine karşı zararlı iken, 3 ve daha fazla karbonlu alkollerden türetilen asetalleri sadece yabancı otlara karşı etkilidirler. Bu özelliklerinden dolayı benzaldehitin 3 ve daha fazla karbonlu alkollerden türetilen asetalleri, özellikle çeltik tarlalarında, yabancı otlara karşı etkin herbisitler olarak kullanılır. Benzaldehitten türetilen asetallerin ayrıca sakızlarda ve diş macunlarında tatlandırıcı olarak kullanımları vardır (Greenberg, vd., 1992; Christian ve Opferma, 1954; Ishii vd., 1993).

1,1 Dietoksietan katkısı, dizel yakıtlarda CO ve NO<sub>x</sub> emisyonunu azaltır ve setan sayısını artırır. Ayrıca yakıtın tutuşma sıcaklığını düşürerek kullanım emniyeti sağlar. (Silva ve Rodrigues, 2001).

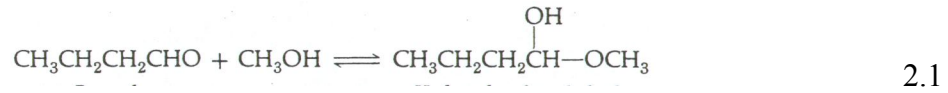
Bu çalışmada tepkime ürünü olarak elde edilen benzaldehit dimetilasetal, formülü C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, yoğunluğu 1,02 g cm<sup>-3</sup>, kaynama noktası 198 °C, molekül ağırlığı 152 g mol<sup>-1</sup> olan renksiz ve kokulu bir maddedir. Bu asetal, fındık ve acıbadem kokusunu anımsatan tatlı ve hoş bir kokuya sahiptir. Kiraz, fındık ve badem çiçeği kokularını elde etmede bu maddeden yararlanır. Bu özellikleri ile Benzaldehit dimetil asetal, parfüm sanayinde geniş kullanım alanına sahiptir.

Asetal oluşum tepkimeleri asit katalizörler kullanılarak hızlandırılırlar. Geçmişte asetal oluşum tepkimeleri için daha çok homojen katalizörler kullanılmıştır. Homojen kataliz kullanımında, korozyon, ürün saflaştırmada kayıplar ve yan ürün oluşumu gibi problemlerle karşılaşılır. Bu nedenle asetal oluşum tepkimelerinde heterojen katalizör kullanımı son yılların araştırma konusu olarak karşımıza çıkmaktadır.

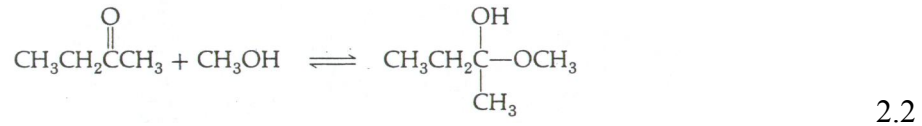
Bu çalışmada benzaldehit-metil alkol tepkimesine ait kinetik inceleme Amberlit IR-120 varlığında gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı, reaktant mol oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin tepkime hızı üzerindeki etkileri belirlenmiş ve kinetik bir model geliştirilmiştir.

## 2. ASETAL

Aldehit veya ketonların bir mol alkolle tepkimeye girmesi sonucu oluşan ürünlere sırasıyla yarıasetal veya yarıketal denir.

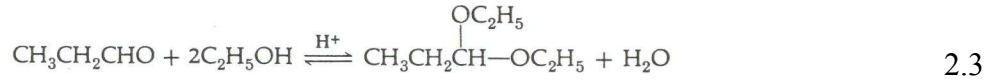


Yarıasetal

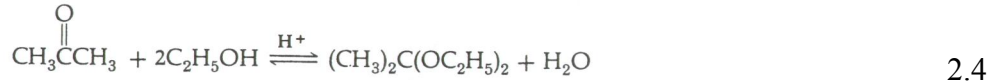


Yarıketal

İki mol alkolün aldehit ve ketonlarla tepkimesi sonucu oluşan ürünler ise sırasıyla asetal veya ketal olarak adlandırılır.



Asetal

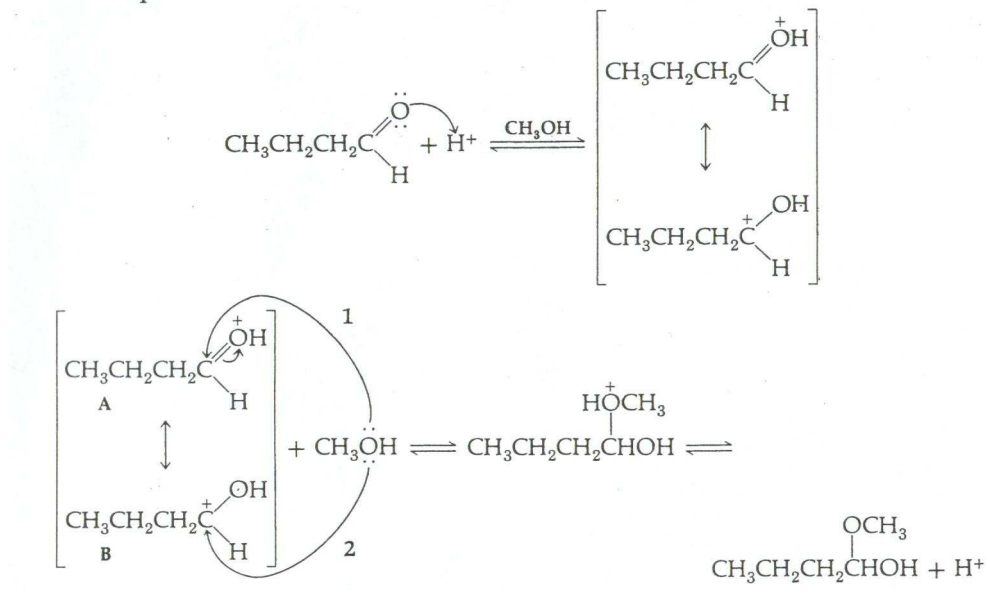


Ketal

Asetal veya ketal oluşum süreci, önceden oluşmuş yarıasetal veya yarıketal ikinci alkol molekülünün asit katalizör varlığında katılımını içerir. Bir yarıasetal ile asetalin yapısı arasındaki fark yarıasetalin hidroksil grubu yerinde asetalde alkoksi grubu olmasıdır (Brown, 1995; Carey, 1996; Carey and Sundbergh, 1990; Ege, 1994; Pine, 1987; Solomons, 1996).

Yarıketal ve ketal teriminin kullanımı IUPAC tarafından önce kaldırılmış, daha sonra asetallerin alt sınıfı olarak yeniden kullanılmaya başlanmıştır (<http-1>).

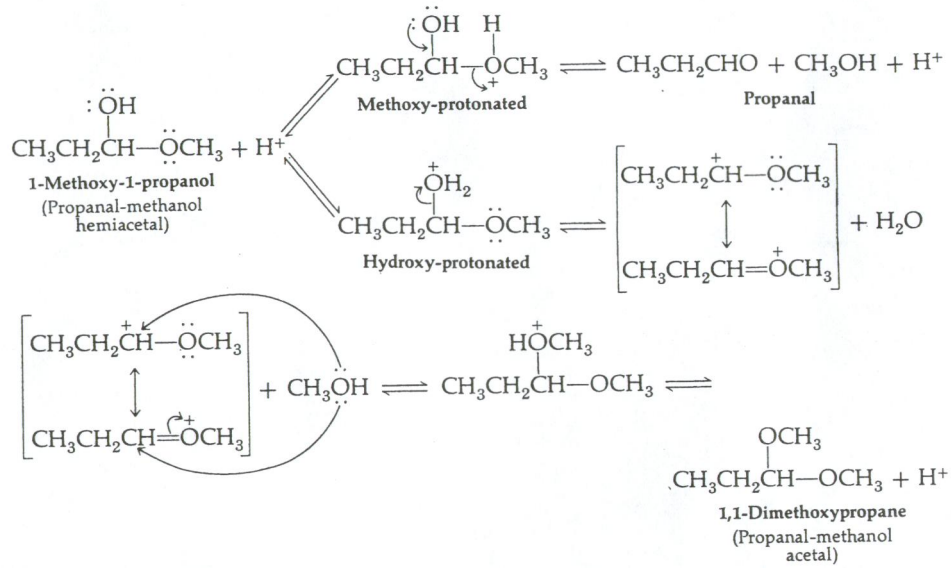
Yarıasetal ve yarıketal oluşumu asit katalizör varlığında tersinir bir süreçtir. Karbonil grubunun kısmi negatif olan oksijen atomu asit katalizör tarafından protonlanır. Bu durum karbonil grubunda karbon atomunun pozitifliğini artırır. Alkol grubunun kısmi negatif yüklü oksijeni karbonil grubunun karbon atomuna bağlanarak kararsız bir yapı oluşturur (Pine, 1987).



Şekil 2.1 Yarıasetal oluşum mekanizması

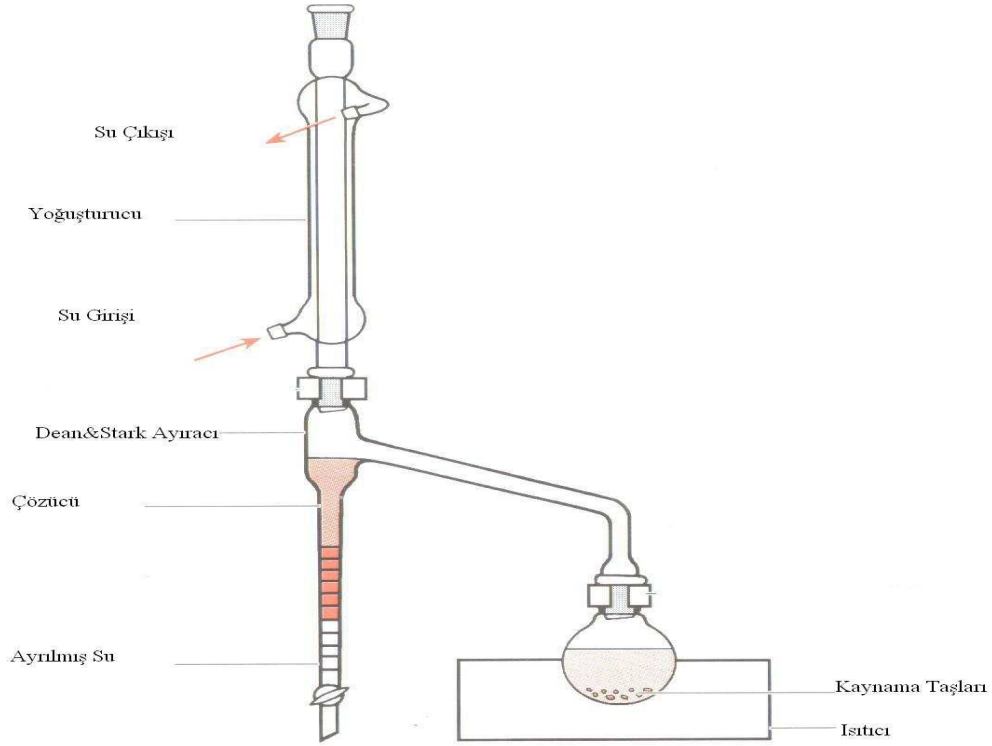
Asetal oluşumunun mekanizması ise önceden oluşmuş yarıasetale ikinci alkol molekülünün katılması şeklindedir. Hidrojen atomu vererek oluşan konjuge Lewis asidinin su veya metanol kaybı ikinci metanolün katılacağı rezonans yapıdaki karbokatyonu verir. Proton için en uygun hidroksi veya metoksi gruplarının oksijen atomlarıdır, çünkü moleküldeki tek Lewis bazları bu atomlardır.

Metoksi grubunun protonlanması ve metanol vermesi yarıasetal oluşumunun tersidir. Dolayısıyla bu yol gerçekleşmez, hidroksil grubunun suyu kaybetmesi ve karbokasyon ara ürününde metanolün yerdeğiştirmesiyle asetal oluşur. Katalizörden gelen protonun bırakılmasıyla asit katalizörlü süreç tamamlanmış olur (Pine, 1987).



Şekil 2.2 Asetal oluşum mekanizması

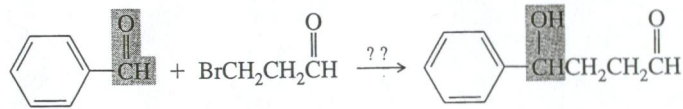
Asetal oluşumu, alkolde çözülmüş p-toluensulfonik asit veya kuru HCl varlığında gerçekleştirilir. Çoğu kez alkol çözücü olarak kullanılır. Alkolün reaktant ve çözücü olarak aşırı varlığı dengenin konumunu asetal oluşumu yönüne çevirir. Dengenin konumu ürün lehine olmadığına asetal ve ketal oluşumunu sağlamak amacıyla denge konumunu değiştirmek için mutlaka tepkimeyi tamamlamaya yönelik bir yol izlenmelidir. Bir yaklaşım olarak su çekici madde veya azeotropik distilasyon kullanımı önerilmektedir, böylece oluşan su tepkime ortamından uzaklaştırılır (Carey, 1996; Carey and Sundbergh, 1990; Ege, 1994). Azeotropik distilasyonla tepkime kabından uzaklaştırılması işlemi Dean-Stark ayırıcı kullanılarak yapılır. Bu yöntemde tepkime kabına aldehit veya keton, alkol, asit katalizör ve benzen konur, Dean-Stark ayırıcı geri soğutucuya bağlanır. Tepkime süresince oluşan buharlar geri soğutucuda yoğunlaşır ve ayırıcıda iki faz oluşturularak toplanır. Alt fazda su, üst fazda benzen toplanır. Alttaki su muslukla alınır, üstteki benzen tepkime ortamına geri döndürülür (Brown, 1995; Harwood vd., 1999).



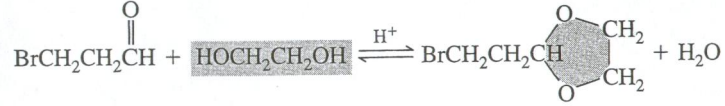
Şekil 2.3 Dean-Stark ayıracağı

Asetal ve ketalin hidrolizi yani oluşum tepkimesinin tersi ise asidik sulu çözeltilerde hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu tepkimenin mekanizması asetal oluşumundaki adımların tersidir.

Sulu asidik çözeltilerde asetal, aldehit veya ketona hidroliz olmasına rağmen, bazik çözeltilerde kararlı davranır yani tepkime vermez. Bu özelliği nedeniyle asetaller, bazik çözeltilerde daha kararlı olarak korunurlar (Solomons, 1996). Benzaldehit ve 3-bromopropanalden 4-hidroksi 4fenilbütenal sentezini örnek olarak asetallerin bu özelliğini inceleyelim.

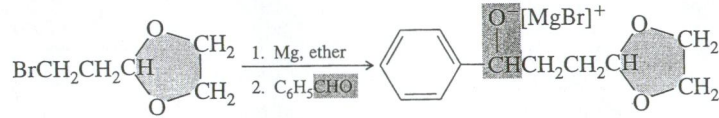


Burada iki madde de karbonil grubu içermektedir. Benzaldehitin karbonil grubuna katılm olacaktır. 3-Bromopropanalin karbonil grubunun bulunduğu kısma katılımını önlemek amacıyla 3-bromopropanal etilen glikol ile asit katalizör varlığında asetale dönüştürülür.



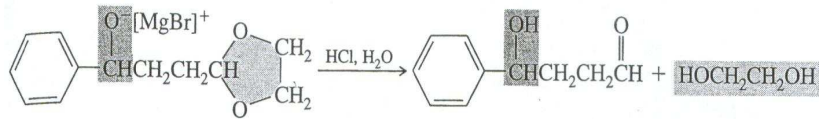
2.6

Sonra bu ürün etil eterde magnezyumla etkileştirilir. Benzaldehitte tepkimeye girerek magnezyum alkoksit vermesi sağlanır.



2.7

Son adımda magnezyum alkoksit asidik ortamda suyla tepkimeye sokulur. Magnezyum alkoksitin sulu asidik çözeltideki tepkimesi hem istenen alkolü vererek alkoksiti protonlamayı sağlar, hem de halkalı asetalin hidroliziyle aldehite dönüşümünü gerçekleştirir (Brown, 1995).



2.8

### 3. HETEROJEN KATALİTİK TEPKİMELERİN KİNETİĞİ

Katalizör, tepkimenin hızını etkileyen fakat süreçten değişmeden çıkan maddedir. Bir katalizör tepkimenin hızını farklı moleküler yol (mekanizma) kullanarak değiştirir. Tersinir bir tepkimede katalizörün varlığı dengenin konumunu değiştirmez. Katalizör sadece ileri ve geri tepkime hızlarını artırır, dengeye daha çabuk ulaşmasını sağlar, denge konumunu etkilemez (Smith, 1981; Fogler, 1999).

Katalizörün reaktantlardan en az biri ile aynı fazda olduğu süreçler homojen kataliz olarak adlandırılır. Endüstride n-isobutilaldehitin üretimi için seçilen Oxo süreci homojen kataliz süreçlere bir örnektir. Bu süreçte CO ve H<sub>2</sub> gaz fazında, propilen kobalt kompleksi (katalizör) sıvı fazda bulunur. Ancak tepkime katalizörün bulunduğu sıvı fazda homojen olarak yürür.

Heterojen katalitik süreçler birden fazla faz içerir, genellikle katalizör katıdır ve reaktantlar ile ürünler sıvı veya gaz fazda bulunurlar. Örnek olarak ham petrolün distilasyonundan elde edilen sikloheksanın dehidrojenasyondan benzen üretimi verilebilir. Burada katalizör olarak alümina destekli platin kullanılır. Akışkan karışımından katı katalizörün kolayca ve tamamen ayrılması heterojen katalizörleri ekonomik olarak cazip kılmaktadır, çünkü pek çok katalizör oldukça kıymetlidir ve yeniden kullanıma ihtiyaç duyulmaktadır (Fogler, 1999).

Heterojen katalitik tepkime, akışkan-katı arayüzeyinde veya katı yüzeye çok yakın bir bölgede gerçekleşir. Heterojen katalitik tepkimenin prensipleri, katalitik olan veya olmayan akışkan-katı tepkimelerine uygulanabilir. Heterojen tepkimenin diğer iki türü gaz-sıvı ve gaz-sıvı-katı sistemleridir. Gazlar ve sıvılar arasındaki tepkimeler genellikle kütle aktarım kontrollüdür.

Katalitik tepkime katı-akışkan arayüzeyinde gerçekleştiği için, büyük bir arayüzey alanı daha büyük bir tepkime hızına ulaşmak için önemlidir. Pek çok

katalizörde bu alan gözenekli yapıyla sağlanır. Katı katalizörler pek çok ince gözenek içerir ve bu gözeneklerin yüzeyi yüksek tepkime hızı için gerekli alanı sağlar.

Bir katalizör gözenekleri nedeniyle büyük bir yüzey alanına sahip ise gözenekli katalizör olarak adlandırılır. Bitkisel ve hayvansal yağların hidrojenasyonunda kullanılan Raney nikel katalizörü, naftadan hareketle daha yüksek oktan değerine sahip benzin elde etmek için kullanılan alümina destekli platin katalizör bunlara örnek olarak verilebilir. Bazen gözenekler öyle küçük olur ki küçük moleküller girerken büyüklerin girmesine engel olurlar. Bu tür gözenekli malzemeler moleküler elek olarak adlandırılır ve kil ile zeolit gibi doğal maddelerden veya bazı alüminasilikat kristallerinden sentetik olarak elde edilirler (Fogler, 1999).

Bazı durumlarda katalizör destek adı verilen kendisinden daha az aktif bir madde üzerine dağıtılmış olarak kullanılır. Katalitik etkiye sahip aktif madde genellikle saf bir metal veya metal alaşımıdır. Böyle katalizörler destekli katalizörler olarak adlandırılır. Desteksiz katalizörlerde ise ana kısım tamamen aktif maddelerden oluşur.

Pek çok katalizör aktifliğini, zaman içinde, aynı seviyede sürdüremez. Bu durum katalizörün deaktivasyonu olarak bilinir. Katalizörün deaktivasyonu katalizörün yaşlanması ile ortaya çıkar. Zamanla katalizörün yüzey kristal yapısında değişiklikler meydana gelebilir. Bazen de katalizör yüzeyinin aktif kısmında yabancı madde birikimi oluşur. Bu durum katalizörün zehirlenmesi olarak adlandırılır. Katalizör yüzeyinde – petrolün katalitik parçalanmasında olduğu gibi– karbon birikimi olması ise koklaşmadır (Smith, 1981; Fogler, 1999).

Katalitik bir tepkimenin gerçekleşmesi için reaktantların tümü veya en az biri mutlaka yüzeye tutunmalıdır. Bu tutunma adsorpsiyon olarak adlandırılır ve iki farklı süreçle gerçekleşir: fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon yoğunlaşmaya benzer. Süreç ekzotermiktir ve adsorpsiyon ısı  $0,5-5 \text{ kcal mol}^{-1}$  seviyesindedir. Gaz molekülleri ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri zayıftır. Molekülleri katı yüzeyde tutan kuvvet, kalıcı dipoller, kalıcı dipol ile bir eyletik dipol ve/veya nötral atomlar ve moleküller arasındaki etkileşimle oluşan Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel olarak

adsorbe edilen gaz miktarı sıcaklık artışıyla hızla azalır ve kritik sıcaklığın üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilen miktar çok küçük olur (Smith, 1981; Fogler, 1999).

Kimyasal tepkime hızını etkileyen adsorpsiyon türü kimyasal adsorpsiyondur. Adsorbe edilen atomlar veya moleküller, aynı türdeki değerlik kuvvetlerle yüzeye tutunurlar. Fiziksel adsorpsiyon gibi kimyasal adsorpsiyon da ekzotermik bir süreçtir, fakat adsorpsiyon ısısı kimyasal tepkimenin ısısına yakın (yaklaşık 5-100 kcal mol<sup>-1</sup>) büyüklüktedir. Eğer katalitik tepkime kimyasal adsorpsiyon içeriyorsa mutlaka reaktantların kimyasal adsorpsiyonunu sağlayacak sıcaklık aralığı olmalıdır (Smith, 1981; Fogler, 1999).

Katalitik bir tepkimede tepkime tüm katı yüzey üzerinde değil, sadece belli aktif merkezlerde gerçekleşmektedir. Yüzey düzensizliği, kristal köşeleri ve yüzeydeki çatlaklardan kaynaklanan doymamış atomlar bu aktif merkezlerin oluşumuna yol açar. Aktif merkez, katalizör yüzeyinde adsorplanmış bir atom veya molekülle güçlü kimyasal bağlar oluşturabilen katalizör yüzeyindeki bir nokta olarak tanımlanabilir.

Katalizörün aktifliğini belirlemede kullanılan bir parametre devir sayısıdır. Deney koşullarında bir saniyede bir aktif merkezde tepkimeye giren molekül sayısı devir sayısını ifade eder. Destek katısı üzerinde dağılmış bulunan platin bir katalizör olduğunda metal atomları aktif merkez olarak düşünülür. Metal atomlarının kapladığı yüzey toplam yüzeyin belli bir kesrini oluşturur.

Heterojen katalitik tepkimelerde tüm süreç aşağıda verilen sıraya göre gerçekleşir.

1. Reaktantların akışkan yığınının katalizör dış yüzeyine aktarımı (kütle aktarımı)
2. Reaktantın katalizör gözenekleri boyunca gözenekten katalizör iç kısmına yayılımı
3. Katalizör üzerinde reaktantın adsorpsiyonu
4. Katalizör üzerinde tepkime
5. Yüzeyden ürünlerin desorpsiyonu
6. Ürünlerin iç kısımdan katalizör dış yüzeyine yayılımı

## 7. Dış yüzeyden akışkan yığına ürünlerin aktarımı (Smith, 1981; Fogler, 1999).

Toplam tepkime hızı, mekanizmada yer alan en yavaş basamağın hızına eşittir. Yayınma adımları (1, 2, 6 ve 7) tepkime hızlarına (3, 4 ve 5) oranla çok hızlı ise aktif merkez çevresindeki derişimler yığın derişimlerine eşittir. Bu durumda taşınım veya yayınım adımları tepkime hızını etkilemez. Diğer durumlarda yani tepkime adımları yayınım adımlarına göre çok hızlıysa kütle aktarımı tepkime hızını belirler. Akışkan yığından katalizör yüzeyine ve katalizör gözeneklerine olan yayınımın, hızı etkilediği sistemlerde değişen akış koşulları toplam dönüşüm hızını etkiler. Öte yandan gözenekli katalizörlerde, katalizör gözeneklerine yayınım tepkime hızını sınırlayabilir. Bu koşullarda iç yayınım toplam tepkime hızını etkilese bile dış akış koşulları toplam hız üzerinde etkili olmayacaktır.

Tipik bir heterojen katalitik tepkime mekanizması, adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ve desorpsiyon adımlarından oluşur. Bunlardan en yavaş olanı hız belirleyici adımdır.

### 3.1 Adsorpsiyon

Katalitik bir süreç için kimyasal adsorpsiyon gerekli olduğundan, tepkime hızı kavramından önce adsorpsiyonun tartışılmasında yarar vardır. Katalizör yüzeyindeki aktif merkezler S ile temsil edilecektir. S nin diğer harflerle kombinasyonu örneğin R S, S merkezinde adsorbe edilmiş R anlamına gelir. S merkezinde R nin adsorpsiyonu



şeklinde gösterilir. Katalizörün birim kütlesi başına aktif merkez molar derişimi, aktif merkez sayısının Avogadro sayısına bölünmesi ile elde edilir ve  $C_t$  ile gösterilir. Boş merkezlerin molar derişimi  $C_v$ , katalizörün birim kütlesi başına boş merkez sayısının Avogadro sayısına oranıdır. Deaktivasyona uğramamış bir katalizörün aktif merkez derişimi sabittir. Örneğin R ve B reaktifleri ile toplam aktif merkezlerin kısmen işgal edilmiş olması durumunda aşağıdaki eşitlik yazılabilecektir (Fogler, 1999).

$$C_t = C_v + C_{RS} + C_{BS} \quad 3.2$$

Bu denklik merkez denkliği olarak bilinir. 3.1 tepkimesi elementeri olarak kabul edilirse

$$A \text{ nın y\u00fczeyde tutunma h\u0131z\u0131} = k_A C_R C_v \quad 3.3$$

ile verilir. Boş aktif merkez sayısı ve  $C_R$  ne kadar yüksek ise, tutunma h\u0131z\u0131 da o kadar yüksek olur.

$$\text{Desorpsiyon h\u0131z\u0131} = k_{-A} C_{RS} \quad 3.4$$

ile verilir. Net h\u0131z, adsorpsiyon ve desorpsiyon h\u0131zlarının fark\u0131dır:

$$r_{AD} = k_A C_R C_v - k_{-A} C_{RS} \quad 3.5$$

$\frac{k_A}{k_{-A}} = K_A$  oran\u0131 adsorpsiyon denge sabitidir. Eşitlik 3.5 in yeniden d\u00fczenlenmesiyle,

$$r_{AD} = k_A \left( C_R C_v - \frac{C_{RS}}{K_A} \right) \quad 3.6$$

eşitliği elde edilir. Molek\u00fcler adsorpsiyon i\u00e7in adsorpsiyon h\u0131z sabiti  $k_A$  \u00e7oğu kez sıcaklıktan bağımsızdır. \u00d6te yandan desorpsiyon sabiti  $k_{-A}$  artan sıcaklıkla \u00fcstel olarak artar. Bu durumda denge sabiti  $K_A$  sıcaklık ile \u00fcstel olarak azalacaktır. Merkez denkliği ise

$$C_t = C_v + C_{RS} \quad 3.7$$

şeklindedir. Denge anında net adsorpsiyon h\u0131z\u0131 sıfırdır. 3.6 eşitliği denge an\u0131 i\u00e7in yeniden d\u00fczenlenirse;

$$C_{RS} = K_A C_V C_R \quad 3.8$$

elde edilir. Merkez denkleğini  $C_V$  için yazıp 3.8 eşitliğinde yerine konulursa;

$$C_{RS} = \frac{K_A C_R C_t}{1 + K_A C_R} \quad 3.9$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik  $C_{RS}$  yi R nin yığın derişimi cinsinden vermektedir ve 3.1 eşitliği için adsorpsiyon izotermidir. Bu özel izoterm Langmuir izotermi olarak adlandırılır (Fogler, 1999).

### 3.2 Yüzey Tepkimesi

Bir reaktant yüzeye adsorlandıktan sonra, ürünleri vermek üzere bir çok şekilde tepkimeye katılabilir. Bunlardan üçü aşağıda açıklanmıştır.

#### 3.2.1. Tek merkezli mekanizma

Bu mekanizmada, R reaktantı aktif merkez tarafından adsorlandıktan B ürününe dönüşür.



Tepkime mekanizmasındaki her adım elementeri kabul edilirse,

$$r_s = k_s \left( C_{RS} - \frac{C_{BS}}{K_s} \right) \quad 3.11$$

Burada yüzey tepkimesi denge sabiti  $K_s = \frac{k_s}{k_{-s}}$  dir (Fogler, 1999).

### 3.2.2. Çift merkezli mekanizma

Bu tür tepkimelerde adsorbe edilmiş reaktant diğer bir merkezle (boş veya işgal edilmiş) etkileşir. Örneğin adsorbe edilmiş R komşu boş merkezle etkileşir. Bir boş merkezle ürünün adsorplandığı diğer bir boş merkeze dönüşür.



Bu tepkimeye ait hız ifadesi,

$$r_s = k_s \left( C_{RS} C_V - \frac{C_{BS} C_V}{K_s} \right) \quad 3.13$$

şeklinde olacaktır. Çift merkezli mekanizmaya diğer bir örnek ise adsorbe edilmiş iki reaktantın birbiri ile etkileşerek ürünlere dönüşmesidir.



Böylece bu tepkimeye ait hız ifadesi

$$r_s = k_s \left( C_{RS} C_{MS} - \frac{C_{BS} C_{CS}}{K_s} \right) \quad 3.15$$

şeklinde olacaktır. Bir başka çift merkezli mekanizmada ise iki reaktant S ve S' gibi iki farklı merkez tarafından adsorplandıktan sonra bir tepkime sonucu ürünlere dönüşür:



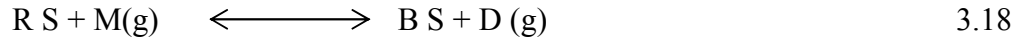
Tepkimenin elementeri olduğu varsayılırsa, hız ifadesi

$$r_s = k_s \left( C_{RS} C_{MS'} - \frac{C_{BS'} C_{CS}}{K_s} \right) \quad 3.17$$

şeklinde verilir. Yukarıda açıklanan tek veya çift merkezli mekanizmalara uyan tepkime kinetiği bazen Langmuir-Hinshelwood kinetiği olarak adlandırılır (Fogler, 1999).

### 3.2.3. Eley – Ridel mekanizması

Bu mekanizmada adsorplanmış R, yığın içindeki M ile etkileşir. Adsorplanmış B ve yığın içindeki D ürününü verir.



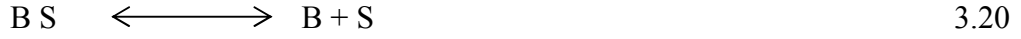
ve hız ifadesi,

$$r_s = k_s \left( C_{RS} P_M - \frac{C_{BS} P_D}{K_s} \right) \quad 3.19$$

şeklinde verilir (Fogler, 1999).

### 3.3. Desorpsiyon

Yukarıda açıklanan tepkimelerde oluşan ürünler daha sonra yığın faz içine desorbe olurlar. Desorpsiyon hızı;



şeklinde olacaktır. Desorpsiyon hız ifadesi,

$$r_D = k_D \left( C_{BS} - \frac{C_B C_V}{K_D} \right) \quad 3.21$$

şeklinde verilebilecektir. Burada  $K_D$  desorpsiyon denge sabitidir. Bir maddenin aktif yüzeyden desorpsiyonu gerçekte adsorpsiyonun tersidir. Bu durumda desorpsiyon hızı adsorpsiyon hızının ters işaretlisi olacaktır.

$$r_D = -r_A \quad 3.22$$

Bunun sonucu olarak da

$$K_D = \frac{1}{K_C} \quad 3.23$$

yazılabilecektir (Fogler, 1999).

### 3.4. Hız Sınırlayıcı Adım

Yatışkın hal koşullarında her bir adıma (adsorpsiyon, yüzey tepkimesi, desorpsiyon) ait hızlar birbirine eşit olacaktır.

$$r_R = r_{AD} = r_S = r_D \quad 3.24$$

Bununla beraber, bu basamaklardan biri hız sınırlayıcı veya hız kontrol basamağı olarak bilinir. Bu basamak yukarıdaki basamaklar arasındaki en yavaş yürüyen basamaktır.

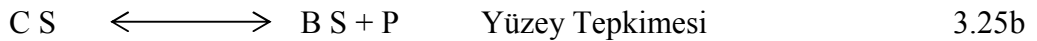
Katalitik ve heterojen mekanizmaların açıklanması genellikle Langmuir-Hinshelwood yaklaşımıyla yapılır. Bu yöntem bazen Hougen-Watson yöntemi adıyla da anılır (Hougen ve Watson, 1943). Bu mekanizmada öncelikle tepkimelerin seri basamaklar üzerinden yürüdüğü kabul edilir. Bu seri basamakların yazımında yukarıdaki mekanizmalardan bir tanesi seçilir. Daha sonra hız ifadeleri her bir tek basamak için yukarıda belirtildiği gibi yazılır. Son olarak da bir sınırlayıcı basamak varsayımı yapılır. Diğer sınırlayıcı olmayan basamaklar kullanılarak ölçülemeyen değerler elimine edilir.

### 3.5 Hız Kontrol Basamağının Belirlenmesi

Örnek olarak,



şeklindeki bir tepkimeyi ele alalım. Langmuir-Hinshelwood yaklaşımı bu tepkime için uyarlandığında dönüşüm basamakları;



şeklinde yazılabilir. Bu basamaklardan her birinin kontrol basamağı olması durumuna göre elde edilecek hız ifadelerini inceleyelim.

### 3.5.1. Kontrol basamağının adsorpsiyon olması durumu

Bu adımın hızı kontrol eden basamak olması, diğer basamakların hızlı olacağı anlamına gelir ve adsorpsiyon dışındaki basamak dönüşümlerinin denge hallerini koruduğu varsayılır. Bu durumda hız ifadesi aşağıdaki şekilde olacaktır:

$$r_{AD} = k_A \left( C_C C_V - \frac{C_{CS}}{K_C} \right) \quad 3.26$$

yüzey tepkimesi ve desorpsiyon basamaklarının dengede oldukları varsayılırsa, yüzey tepkimesi için

$$C_{CS} = \frac{C_{BS} C_P}{K_S} \quad 3.27$$

eşitliği ve desorpsiyon basamağı için

$$C_{BS} = K_B C_B C_V \quad 3.28$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu değerler adsorpsiyon (kontrol basamağı) hız eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$r_{AD} = k_A \left( C_C - \frac{K_B C_B C_P}{K_S K_C} \right) C_V \quad 3.29$$

eşitliği elde edilir. Toplam tepkime için (Eşitlik 3.25) denge sabiti aşağıdaki gibi olacaktır:

$$K_e = \frac{C_B C_P}{C_C} \quad 3.30$$

3.29 eşitliğinin denge hali yazılırsa;

$$K_e = \frac{K_S K_C}{K_B} \quad 3.31$$

ilişkisi kurulur. Bu değer hız ifadesinde yerine konulur,

$$r_{AD} = k_A \left( C_C - \frac{C_B C_P}{K_d} \right) C_V \quad 3.32$$

eşitliği elde edilir. Boş merkezlerin derişimi için  $C_t$  nin sabit varsayımıyla, aktif merkez denkliği

$$C_t = C_V + C_{CS} + C_{BS} \quad 3.33$$

şeklinde yazılıp ve  $C_{CS}$  ve  $C_{BS}$  nin değerleri yerine konulduğunda;

$$C_t = C_V + \frac{K_B}{K_S} C_V C_P C_B + K_B C_B C_V \quad 3.34$$

elde edilir.  $C_V$  için

$$C_V = \frac{C_t}{1 + \frac{K_B}{K_S} C_P C_B + K_B C_B} \quad 3.35$$

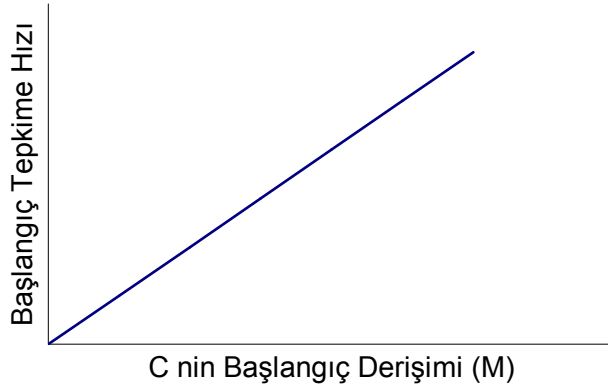
eşitliği elde edilir. Bu değer tekrar hız ifadesinde yerine konulduğunda

$$r_{AD} = \frac{k_A C_t \left( C_C - \frac{C_B C_P}{K_d} \right)}{1 + \frac{K_B}{K_S} C_P C_B + K_B C_B} \quad 3.36$$

eşitliği ele geçer. Bu eşitlikte bütün değişkenler ölçülebilir değerler olduğundan deneysel verilere uygulanabilir. Bu eşitlik başlangıç için yazıldığında başlangıç tepkime hızı, ürünlerin oluşmadığı gözönüne alınarak

$$-r'_{C_0} = r_{AD} = k_A C_t C_{C_0} = k C_{C_0} \quad 3.37$$

eşitliğine indirgenir. Bu eşitliğe göre eğer başlangıç tepkime hızı, başlangıç C derişimi ile doğrusal olarak değişiyorsa tepkimenin adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucu çıkarılır. Eşitlik 3.37 e karşılık gelen değişim Şekil 3.1 'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Adsorpsiyon kontrollü tepkime için başlangıç C derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi.

### 3.5.2. Kontrol basamağının yüzey tepkimesi olması durumu

Bu durumda tepkime hız ifadesi yüzey tepkimesine göre yazılır ve diğer basamakların dengede yürüdükleri varsayılır.

Yüzey tepkime hızı;

$$r_s = k_s \left( C_{CS} - \frac{C_p C_{BS}}{K_s} \right) \quad 3.38$$

şeklindedir. Adsorbe olmuş derişimleri ölçemediğimiz için, bu eşitlikteki  $C_{CS}$  ve  $C_{BS}$  terimlerinin ölçülebilen büyüklükler cinsinden verilmesi gerekir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon basamaklarının denge hallerini korudukları varsayılarak

$$C_{CS} = K_c C_c C_v \quad 3.39$$

$$C_{BS} = K_B C_B C_v \quad 3.28$$

eşitlikleri yazılır. Bu değerler 3.38 eşitliğinde yerine konulduğunda;

$$r_s = k_s K_c \left( C_c - \frac{C_p C_B}{K_d} \right) C_v \quad 3.40$$

eşitliği elde edilir. Burada bilinmeyen olarak sadece  $C_v$  kalmıştır ve bunun için yine aktif merkez denkliği kurulur:

$$C_t = C_v + C_{BS} + C_{CS} \quad 3.41$$

$C_{BS}$  ve  $C_{CS}$  yerine Eşitlik 3.28 ve 3.39 değerleri yazılırsa;

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_B C_B + K_C C_C} \quad 3.42$$

elde edilir. Böylece hız ifadesinin son hali ölçülebilen değerler cinsinden aşağıdaki şekilde yazılır:

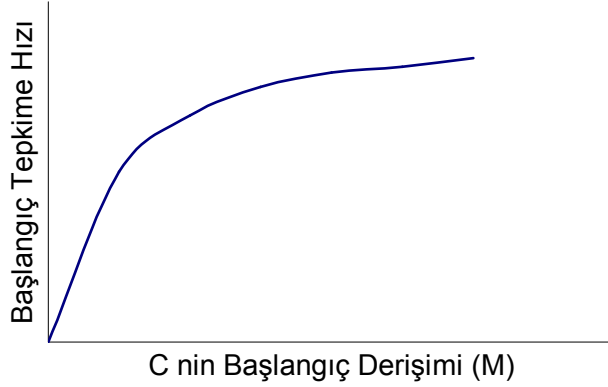
$$r_s = \frac{k \left( C_C - \frac{C_B C_P}{K_d} \right)}{1 + K_B C_B + K_C C_C} \quad 3.43$$

Burada  $k = k_s K_C C_t$  dir.

Eşitlik 3.43 ürünlerin yer almadığı başlangıç değerlerine göre yazılırsa;

$$-r'_{C0} = r_s = \frac{k C_{C0}}{1 + K_C C_{C0}} \quad 3.44$$

eşitliğine indirgenir. Bu eşitliğe karşılık gelen eğri Şekil 3.2'de verilmiştir. Deneysel verilerin Şekil 3.2 grafiğini doğrulaması durumunda genel tepkimenin tepkime basamağı kontrollü olduğu sonucu çıkarılır.



Şekil 3.2 Yüzey tepkimesi kontrollü tepkime için başlangıç C derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi.

### 3.5.3. Kontrol basamağının desorpsiyon olması durumu

D nin desorpsiyon hız ifadesi Eşitlik 3.25c den görüleceği üzere;

$$r_D = k_D (C_{BS} - K_B C_B C_V) \quad 3.45$$

şeklinde yazılır. Bu ifadede yer alan  $C_{BS}$  ve  $C_V$  terimlerini ölçülebilir değerler cinsinden ifade etmemiz gerekir. Adsorpsiyon ve yüzey tepkimesi basamaklarının denge hallerinin varolduğu kabul edilerek yüzey tepkimesi ifadesinden  $C_{BS}$  ve adsorpsiyon ifadesinden  $C_{CS}$  değerleri aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$C_{BS} = K_S \left( \frac{C_{CS}}{C_P} \right) \quad 3.46$$

$$C_{CS} = K_C C_C C_V \quad 3.39$$

Bu değerlerin hız ifadesinde yerine konulmasıyla;

$$r_D = k_D K_S K_C \left( \frac{C_C}{C_P} - \frac{C_B}{K_d} \right) C_V \quad 3.47$$

eşitliği ele geçer. Aktif merkez denkleği yazılıp  $C_{BS}$  ve  $C_{CS}$  için Eşitlik 3.39 ve 3.46 daki değerler yerine konulduğunda  $C_V$  için;

$$C_V = \frac{C_t}{1 + K_S \frac{K_C C_C}{C_P} + K_C C_C} \quad 3.48$$

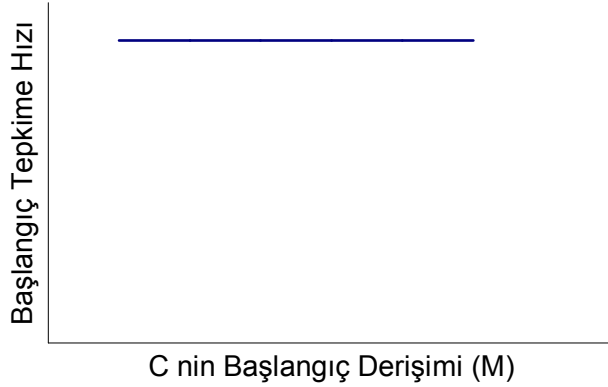
eşitliği elde edilir. Eşitlik 3.48 deki  $C_V$  değeri, 3.40 eşitliğinde yerine yazılırsa, son hız ifadesi;

$$r_s = \frac{k \left( C_C - \frac{C_B C_P}{K_d} \right)}{C_p + K_C C_C C_p + K_C C_C K_S} \quad 3.49$$

şeklini alır. elde edilir. Burada  $k = k_D K_C C_t K_S$  dir. Başlangıçta B ve P derişimleri sıfır olacağından başlangıç hız ifadesi

$$-r'_{C0} = k_D C_t \quad 3.50$$

eşitliğine indirgenir. Eşitlik 3.50 e göre, toplam dönüşümün desorpsiyon kontrollü olması durumunda başlangıç tepkime hızı başlangıç C derişiminden bağımsız olacaktır. Bu hale karşılık gelen grafik Şekil 3.3'de görülmektedir. Deneysel verilerin Şekil 3.3'deki grafiği doğrulaması durumunda toplam dönüşümün desorpsiyon basamağı tarafından kontrol edildiği sonucuna varılacaktır.



Şekil 3.3 Desorpsiyon kontrollü tepkime için başlangıç C derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi.

Yukarıda türetilen eşitlikler ancak Eşitlik 3.25 de kabul edilen tepkimeler için geçerlidir. Diğer tür tepkimeler için benzer hesaplamalar yapılarak uygun hız ifadeleri elde edilir.

Bu araştırmanın konusu olan Benzaldehit-Metil Alkol tepkimesi için Eşitlik 3.25 e benzer Şekilde eşitlikler yazılıp her yazılım için bir basamak kontrol basamağı kabul edilerek hız ifadeleri türetilecektir. Elde edilen hız ifadelerinin deneysel verileri sağlaması durumunda kontrol basamağının seçilen basamak olduğu kabul edilecektir. Türetilen hız ifadesinin deneysel verileri sağlamaması durumunda yeni bir kontrol basamağı varsayımı yapılarak hesaplamalar tekrarlanacaktır.

#### 4. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Aldehitler ile alkoller arasındaki asetal oluşumu ile asetalin suyla hidrolizi tepkimelerine ilişkin literatürde mevcut çalışmalar incelenmiştir. Asetal oluşum tepkimesi bir denge tepkimesi olmasına rağmen literatürde denge ve tepkime kinetiğine ilişkin çalışmalar oldukça sınırlıdır. Literatürde bulunan çalışmalar tepkimenin sonlanmasına yöneliktir. Bunun için, ikinci bölümde de belirttiğimiz gibi, ortamdan suyun uzaklaştırılması veya aşırı alkol varlığında tepkime yöntemleri kullanılmıştır.

Yapılan bir çalışmada, etil alkol - asetaldehit arasındaki tepkime hem kinetik hem de termodinamik açıdan incelenmiştir. Kesikli bir reaktörde, katalizör olarak amberlyst-18 reçinesinin kullanıldığı çalışmada, bu katalizörün partikül boyutu, reaktantların başlangıç mol oranları, katalizör miktarı, basınç ve sıcaklık parametreleri incelenmiş ve adsorbe edilmiş moleküller arasındaki kimyasal tepkimenin hızı kontrol eden basamak olduğu saptanmıştır. UNIFAC metodu ile hesaplanan aktiflik katsayıları kullanılarak deneysel sonuçlar test edilmiş ve kinetik modelin Langmuir-Hinshelwood hız ifadesine uygunluğu gösterilmiştir (Silva ve Rodrigues, 2001).

Başka bir çalışmada yine etil alkol - asetaldehit arasındaki asetal oluşum tepkimesi, farklı katalizörler varlığında incelenmiştir. Deneysel çalışma, kil ve zeolit yapısındaki dört farklı katalizör ve ayrıca amberlyst-15 katyonik reçine varlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda kullanılan tüm katalizörlerin tepkimeyi hızlandırdığı, ancak amberlyst-15 katyonik reçinesine ait performansın diğerlerinden yüksek olduğu belirlenmiştir. Tepkime ürünü olarak suyun katalizör üzerinde adsorplandığı ve tepkime hızını düşürdüğü yine bu çalışmada gözlenmiştir (Capeletti vd., 2000).

Oktanal ile metanol ve etanol arasındaki tepkimeyi konu alan diğer bir çalışmada, farklı katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen çalışmada dört farklı katalizör etkisine ilave olarak, karıştırma hızı, katalizör miktarı, partikül boyutu, alkol/aldehit oranı ve sıcaklık parametre olarak incelenmiştir. Deneysel

verilerin Eley-Rideal mekanizmasına uyduğu ve toplam dönüşümün yüzey tepkimesi tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Katalizör yüzeyindeki yarıasetalden asetal oluşumunun genel tepkimeyi kontrol ettiği rapor edilmiştir (Yadav ve Pujari, 1999).

Metanol ile farklı aromatik ve alifatik aldehitler arasındaki tepkimelerin incelendiği başka çalışmada, MCM-41 gözenekli silika katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkime kinetiğine ilişkin herhangi bir modelin geliştirilmediği bu çalışmada, metil alkolün aşırısı kullanılmış ve aldehit dönüşümünün % 90-100 aralığında olabileceği gösterilmiştir (Tanaka vd, 1998).

Asetal oluşumu üzerine heteropoli asit katalizörlerin etkilerini incelemek üzere dört farklı aldehit ve keton ile altı farklı alkol arasında kombinasyon yapılarak yirmi dört tepkime gerçekleştirilmiştir. Heteropoli asit katalizörler olarak tungstosilik asit ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ), tungstofosforik asit ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), molibdofosforik asit ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) kullanılmıştır. Bu katalizörlerin tepkime süresince oluşan suyu adsorbe etmeleri nedeni ile aktifliklerinin azaldığı gözlenmiştir. Ancak tungstosilik asit katalizörünün suya karşı daha yüksek direnç gösterdiği ve diğer katalizörlere göre aktifliğini daha uzun süre koruduğu belirlenmiştir. Bu tepkimenin siklohegzanona göre sıfırıncı, 1,2 butandiole göre birinci mertebeden olduğu bulunmuştur. Yine bu tepkime hızının katalizör miktarı ile lineer olarak artmış olduğu gözlenmiştir (Sato vd., 1996).

Farklı katalizör etkisini incelemek üzere yapılan başka bir çalışmada da montmorillonit destekli farklı metal ( $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Na^+$ ) katalizörler kullanılmıştır. Tüm deneyler Dean-Stark koşullarında (suyun uzaklaştırılması) gerçekleştirilmiş, ve ileri yönlü tepkimelerin tamamlanması sağlanmıştır (Kawabata vd., 2001).

Etilenglikol ve formaldehit arasındaki asetal tepkimesinden 1,3-dioksolan oluşur. Yapılan bir çalışmada, indion-130 katyon reçine katalizörü varlığında, etilenglikol ve formaldehit tepkimesi hem kesikli reaktör hem de reaktif distilasyon kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrik oranda kullanılan reaktantlarla, kesikli reaktörde gerçekleştirilen tepkimede, 373 K sıcaklıkta, aldehit dönüşümünün denge dönüşümü (%52) ile sınırlandığı ve reaktif distilasyon kolonu kullanımı ile

dönüşümün %98 lere ulaştığı bulunmuştur. Aynı araştırmacılar tarafından yapılan bir başka çalışmada, etil alkol - formaldehit tepkimesi incelenmiştir. Indion-130 katalizörü yanında amberlyst 15 ve amberlite IR-120 katalizörleri de kullanılarak çalışmalar yine kesikli ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlerin tepkimeyi hızlandırmadaki etkilerinin birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir (Chopeda ve Sharma, 1997a, b).

Ultrasonik etkilerin asetal oluşum tepkimeleri üzerindeki etkileri de literatürde rapor edilmiştir. Ultrasonik koşulların, kesikli bir reaktörde 80 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen asetal ve ketal hidroliz tepkimelerinden daha seçici yürüdüğü bulunmuştur (Lee ve Cheng, 1997).

Asit katalizörlerin kullanımında ürün nötralizasyonu kaçınılmaz olarak gündeme gelir. Bu ise ilave bir ekonomik yük demektir. Bu nedenle asit katalizörler kullanılmadan asetal oluşum tepkimelerinin gerçekleştirilmesi son yıllarda araştırmacıların konusu olmuştur. 1,02 MPa basınç ve 453 K sıcaklıkta nötr distile su ortamında gerçekleştirilen deneylerde asetal ve ketallerin % 60 oranında dönüştüğü, ortama CaCl<sub>2</sub> ilavesiyle bu dönüşümün % 90 ların üzerine çıktığı gözlenmiştir (Sato vd. 2003).

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 5.1 Materyaller ve Deney Düzenegi

Bu çalışmada, reaktant olarak metil alkol ve benzaldehit kullanılarak benzaldehit dimetilasetal üretimi amaçlandı. Çözücü olarak 1,4-dioksan kullanıldı. Analizler gaz kromatografisi ve Karl Fischer cihazları ile yapıldı. Gaz Kromatografisi ile yapılan analizlerde iç standart olarak ksilen, çözücü olarak pentan kullanıldı. Kimyasal maddelerin tümü analitik saflıktadır. Katalizör olarak kullanılan amberlite IR-120 asidik formda bir katyon değiştiricidir. Bu reçineye ait özellikler Çizelge 5.1’de görölmektedir.

Çizelge 5.1 Katalizör olarak kullanılan iyon değiştirici reçinenin özellikleri (Çıtak, 2001)

| Ticari Adı               | Matrix Yapısı | İyonik Form    | pH Kullanım Aralığı | Toplam Değiştirme Kapasitesi<br>a) meq/g (kuru)<br>b) meq/ml (yaş) | Nem İçeriği % | Crosslinkage (%DVB) | Maksimum Çalışma Sıcaklığı K | Partikül Boyutu, mm |
|--------------------------|---------------|----------------|---------------------|--|---------------|---------------------|------------------------------|---------------------|
| Amberlite IR-120 (Fluka) | Styrene DVB   | H <sup>+</sup> | 0-14                | a) 4,4<br>b) 1,9   | 44-48         | 8                   | 393                          | 0,45-0,60           |

Deneyler, hacmi  $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$  olan kesikli bir reaktörde gerçekleştirildi. Reaktör silindirik yapıda olup imalinde paslanmaz çelik malzeme kullanıldı. Dış kısımda mevcut olan su ceketini reaktörün ısıtılmasını sağlamaktadır. Seçilen tepkime sıcaklığını sağlamak amacıyla Lauda marka sirkülasyonlu su banyosu kullanıldı. Öngörülen sıcaklıktaki su bu banyodan alınıp, reaktör ceketinden geçirilerek tepkime karışımı istenilen sıcaklığa getirildi. Reaktörün alt kısmında katalizör taneciklerinin taşınmasına engel olan gözenekli bir kafes mevcuttur. Tepkime karışımının sirkülasyonu Fasco marka bir pompa yardımıyla sağlandı. Reaktörün üstünden giren karışım katalizör ile

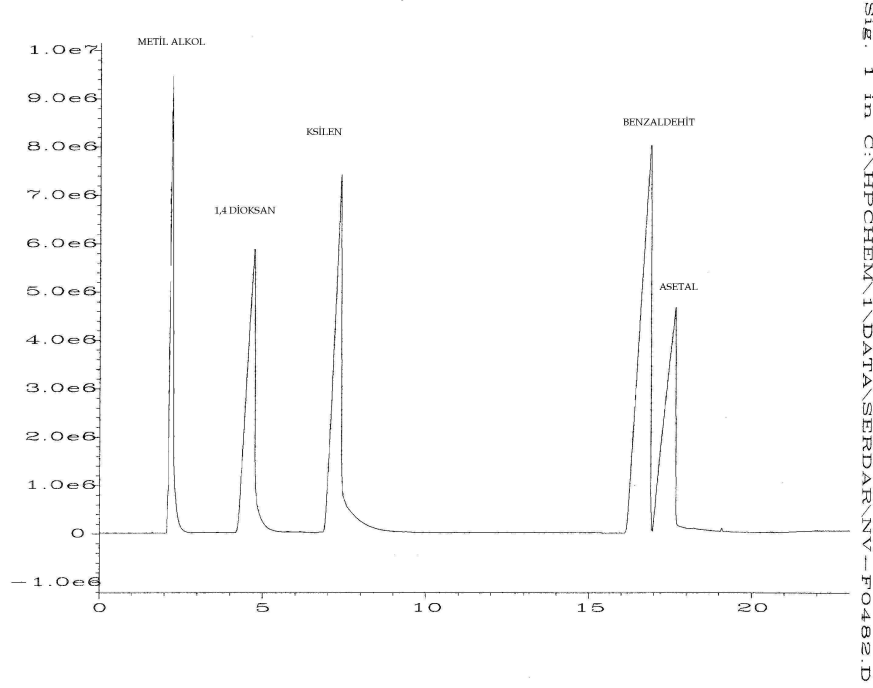
temas ettikten sonra pompa ile reaktör dibinden alınarak üst girişe pompalandı ve böylece sirkülasyon sağlandı. Reaktörün üst kısmında ayrıca numune almaya uygun bir giriş mevcuttur. Deney düzeneği Şekil 5.1 de görülmektedir.



Şekil 5.1 Deney Düzeneği

Tepkime ortamından alınan numunelerdeki benzaldehit ve asetal miktarları gaz kromatografisi ile, su miktarları ise Metrohm KF 784 model Karl Fischer Cihazı ile tayin edildi. Kullanılan gaz kromatografi cihazı, FID dedektöre sahip HP 5890 Series II dir. Karışımları ayırmada 30m uzunluğunda, 0,32 mm iç çaplı ve 0,25  $\mu\text{m}$  film kalınlığı olan DB-WAX kolon kullanıldı. Cihazda fırın için uygulanan sıcaklık programı; 40  $^{\circ}\text{C}$ 'de 3 dakika bekleme, 5  $^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  hızla 100  $^{\circ}\text{C}$ 'ye, 100  $^{\circ}\text{C}$ 'de 3 dakika bekleme, 40  $^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  hızla 220  $^{\circ}\text{C}$ 'ye, 220  $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 dakika bekleme şeklindedir. Dedektör sıcaklığı 290  $^{\circ}\text{C}$ , injeksiyon port sıcaklığı 230  $^{\circ}\text{C}$ , gaz akış hızı 100 mL azot  $\text{dk}^{-1}$  olup split oranı 1/10 dır. Gaz kromatografi ile kantitatif tayin öncesi karışımı oluşturan bileşenlerin

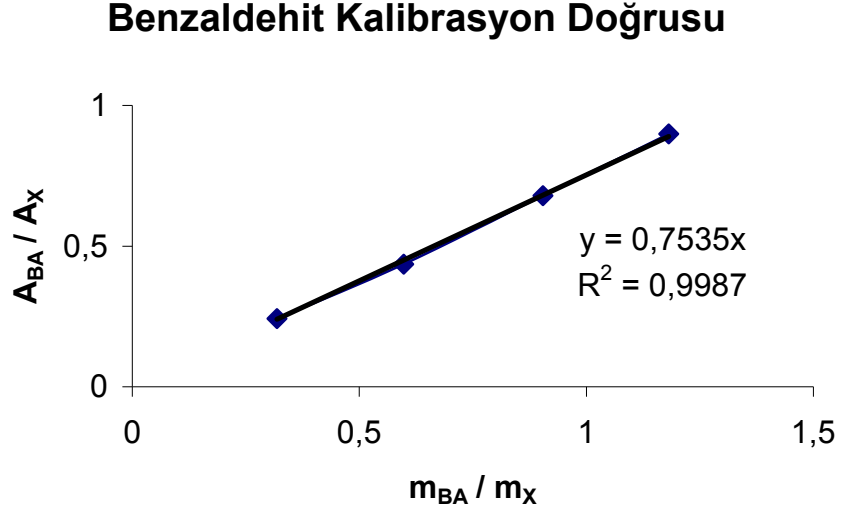
uygun şekilde ayrılması için kalitatif analiz gerçekleştirildi. Her bir bileşenin alıkonma süreleri tespit edilerek uygun ayırım sağlayan yukarıdaki fırın sıcaklık programı yapıldı. Şekil 5.2 kalitatif analiz sonucu ayrılmış karışıma ait pikleri göstermektedir.



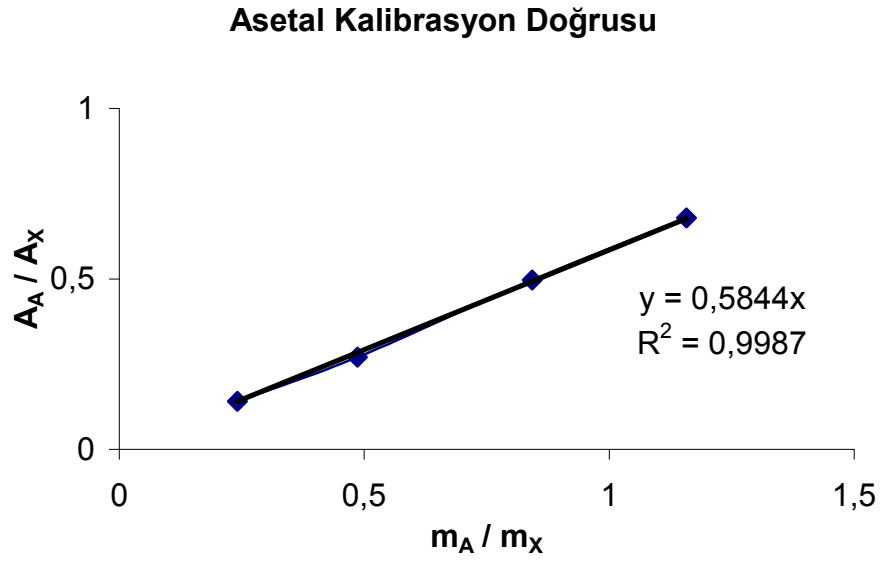
Şekil 5.2 Tepkime karışımını oluşturan bileşenlerin alıkonma süreleri

Gaz kromatografisi ile kantitatif analiz için iç standart yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde, numune karışımına eklenen ve miktarı bilinen bir maddenin alanı ile miktarı bilinmeyen maddenin alan oranı kullanılır. İç standart olarak çözünürlüğünün ve saflığının yüksek olması, karışımla tepkime vermemesi ve miktarı belirlenecek maddelerin piklerine eşit mesafede olması nedeni ile ksilen seçildi. Daha sonra tepkime karışımı bileşenlerinden benzaldehit ve benzaldehit dimetilasetalin saf halleri kullanılarak 1,4-dioksan içindeki çözeltileri hazırlanıp bu bileşenlerin kantitatif tayinlerine olanak veren kalibrasyon doğruları hazırlandı. Bu amaçla standart madde ve çözücü ilavesinden sonra 0,5 µL GC'ye enjekte edildi. Her bir karışımın analizi ardarda

dört kez yapıldı. Bu değerlerin ortalamaları kullanılarak kalibrasyon doğruları elde edildi. Bu doğrulara ait grafikler Şekil 5.3 ve 5.4 de görülmektedir.



Şekil 5.3 Benzaldehit için kalibrasyon doğrusu



Şekil 5.4 Asetal için kalibrasyon doğrusu

## 5.2. Denge Sabitinin Belirlenmesi

Denge tepkimelerinin kinetik incelenmesinde, tepkime ilerlemesini takip edebilmek için ileri veya geri tepkimelerden biri seçilebilir. Her iki durumda da aynı parametre değerleri elde edilir. Benzaldehit dimetilasetalin hidroliz tepkimesi, asetal oluşum tepkimesine oranla daha hızlı olduğundan bu çalışmada, asetal-su tepkimesi ile deneyler gerçekleştirildi. Böylece elde edilen sonuçtan asetal oluşumuna ait kinetik parametreler belirlenmiş oldu.

Denge sabitinin belirlenmesi amacı ile, başlangıç derişimleri 1 M benzaldehit dimetilasetal ve 1 M su olan (stokiyometrik oran) çözelti kullanıldı. Katalizör oranı ise (2 gr kuru katalizör)/(L tepkime karışımı) olarak seçildi. Asetal ilave edilmeden önce su-çözücü-katalizör karışımı reaktöre konuldu. Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra tepkime sıcaklığına kadar ön ısıtmaya tabi tutulmuş olan asetal reaktör karışımına ilave edildi. Böylece reaktantlar hesaplanan oranlarında kullanılarak öngörülen derişimde 250 mL'lik çözelti elde edildi. Bu an başlangıç anı kabul edilerek bir örnek alındı ve analiz edilerek başlangıç derişimleri belirlendi. Pompa çalıştırılarak tepkime başlatıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan örnekler analiz edilerek tepkime ilerlemesi belirlendi. Son üç örnek için aynı analiz sonuçları elde edildiğinde tepkimenin dengeye ulaştığı varsayıldı. Son örneğin bileşimi yardımıyla denge sabiti hesaplandı. Bu analizlerin sonucunda ölçülen su, asetal ve benzaldehit miktarlarının stokiyometrik olarak hesaplanan miktarlara karşılık geldiği görüldü. Bu nedenle deneylerde su miktarındaki derişimler ölçülerek diğer bileşenlerin miktarları stokiyometrik olarak hesaplandı.



şeklinde yürüyen tepkimenin denge sabiti

$$K_d = \frac{a_M^2 a_{BA}}{a_A a_W} \quad 5.2$$

şeklinde yazılır. Burada a söz konusu bileşenin tepkime karışımındaki aktifliğidir. Denge deneylerinin gerçekleştirildiği çözeltilerde bileşenlerin derişimi düşük (~1 M) olduğunda etkinlik yerine molar derişimler yazılabilir. Yani denge sabiti

$$K_d = \frac{[M]^2 [BA]}{[A][W]} \quad 5.3$$

eşitliği yardımı ile bulunur. Eşitlik 5.3 kullanılarak üç farklı sıcaklıkta (298, 313 ve 328 K) bulunan denge sabiti değerleri Çizelge 5.2 de görölmektedir.

Çizelge 5.2 Eşmolar reaktant bileşimleri ve farklı sıcaklıklarda denge sabiti ile dönüşüm değerleri

| Sıcaklık,<br>T, K | Asetal Başlangıç<br>Derişimi<br>M | Su Başlangıç<br>Derişimi<br>M | Su denge<br>dönüşümü<br>$X_{We}$ | Denge<br>sabiti<br>$K_e$ |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| 298               | 1,043                             | 1,0056                        | 0,6689                           | 10,5865                  |
| 313               | 1,0495                            | 0,972                         | 0,7027                           | 14,134                   |
| 328               | 0,986                             | 0,967                         | 0,7239                           | 18,878                   |

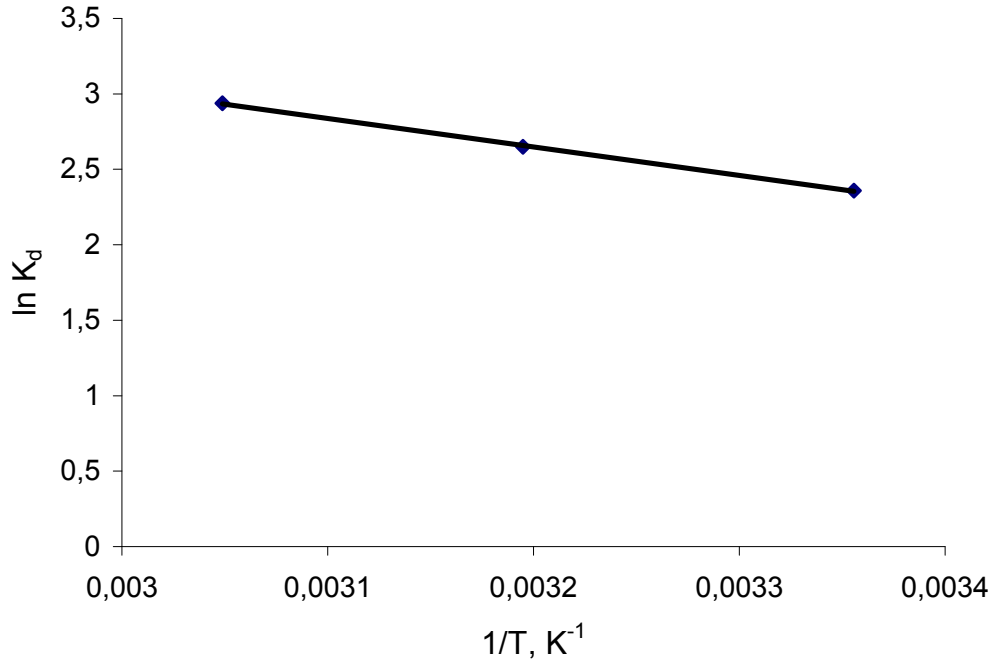
Çizelge 5.2'deki değerler incelendiğinde, sıcaklığın artması ile denge sabitinin büyüdüğü göröür. Bu durum ileri tepkimenin endotermik olduğunu gösterir. Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi Van't Hoff eşitliği ile verilir:

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad 5.4$$

Deneyler geniş sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmediği (298-328K) için tepkime entalpisi rahatlıkla sıcaklıktan bağımsız kabul edilebilir. Bu durumda Van't Hoff eşitliği

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H_r}{R} \frac{1}{T} + \ln C \quad 5.5$$

şeklinde ifade edilir. Böylece  $\ln K_d$  değerlerine karşılık  $1/T$  grafiğe geçirildiğinde bir doğru ele geçecektir. Bu doğrunun eğiminden  $\Delta H_r$  ve kesiminden  $\ln C$  değeri hesaplanır. Çizelge 5.2'deki değerler kullanılarak elde edilen doğru Şekil 5.5'de görülmektedir.



Şekil 5.5  $1/T$  ye göre  $\ln K_d$  değişimi

Şekil 5.5'deki doğrunun eğim ve kesim noktaları yardımı ile  $\Delta H_r = 15,66 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $C = 5850$  olarak bulundu. Bir başka ifade ile, çalışma sıcaklıkları aralığında denge sabitinin

$$K_d = \exp(8,67 - 1880/T) \quad 5.6$$

şeklinde verilebileceği gösterildi.

Böylece asetalin hidrolizi şeklinde gerçekleşen bu tepkimenin endotermik olduğu ve asetal oluşum tepkimesinin de ekzotermik olacağı sonucu çıkarılır. Asetal oluşumuna ait tepkimenin entalpisi çalışma sıcaklığı aralığında,  $\Delta H = -15,66 \text{ kJ mol}^{-1}$  olacaktır.

Tepkime bileşenlerinden su, benzaldehit ve metanol için oluşum entalpileri literatürden bulundu (Felder ve Rousseau,1999). Benzaldehit dimetilasetalin oluşum entalpisi ise ampirik olarak hesaplandı (Poling vd.,2001). Elde edilen oluşum entalpisi değerleri kullanılarak asetal oluşumuna göre hesaplanan tepkime entalpisi  $\Delta H_{298} = -15,72 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulundu.

### **5.3 Benzaldehit dimetilasetal-Su Tepkimesi Kinetik Deneyleri**

#### **5.3.1 Katalizörsüz ortamda asetal-su tepkimesi**

1,4-Dioksan içinde asetal ve su derişimlerinin 1'er M olduğu 250 mL'lik çözelti reaktöre konuldu. 328 K sabit sıcaklıkta 50 saat süreyle tepkime gerçekleştirildi. Bu süre sonunda dönüşümün ihmal edilebilir düzeyde gerçekleştiği (% 3) görüldü. Katalizör miktarının (2 gr kuru katalizör)/(L tepkime karışımı) olduğu durumda ise, aynı koşullarda tepkimenin yaklaşık 3 saat sonra denge dönüşümüne (%72,4) ulaştığı deneysel olarak bulundu. Bu durum katalizörsüz tepkime hızının katalizörlü ortama göre ihmal edilebileceğini göstermektedir. Bu nedenle katalizörsüz ortamda kinetik deneylerin yapılmasına devam edilmedi.

### 5.3.2 Katalizörlü ortamda asetal-su tepkimesi

Asetal-Su tepkimesi, katalizör miktarı sabit tutularak farklı sıcaklık ve reaktant mol oranlarında gerçekleştirildi. Katalizör-çözeltili oranı, (m/V), ise yaklaşık (2 gr kuru katalizör)/(L tepkime karışımı) olarak sabit tutuldu. Katalizör reaktöre konulduktan sonra derişimi belli olan su ve çözücü (dioksan) ilave edildi. Sıcaklığı önceden belirlenen su termostattan alınarak reaktör ceketinden sirküle edildi. Sıcaklık dengesinin kurulması için reaktör 15-20 dk süre ile çalıştırıldı. Bu arada, istenilen reaktant mol oranını karşılayacak miktardaki asetal bir başka yerde tepkime sıcaklığına kadar ısıtılarak reaktöre ilave edildi. Bu an tepkime başlangıcı olarak belirlendi. Başlangıç anında alınan 2 ml'lik tepkime karışımı gaz kromatografisinde ve Karl Fischer cihazında analiz edilerek başlangıç derişimleri bulundu. Belirli zaman aralıklarında reaktör karışımından yine 2'şer ml'lik örnekler alınarak analiz edildi ve asetal ile su derişimindeki azalmalara karşılık gelen dönüşümler hesaplandı. Bu şekilde elde edilen deneysel veriler Çizelge 5.3 ve 5.4'de görülmektedir.

Çizelge 5.3 313 K sabit sıcaklıkta zamana karşı su dönüşümleri

| t,<br>(dakika) | Dönüşüm kesri,<br>$X_w$ |
|----------------|-------------------------|
| 0              | 0                       |
| 60             | 0,1282                  |
| 180            | 0,2735                  |
| 270            | 0,3875                  |
| 330            | 0,4558                  |
| 390            | 0,5242                  |
| 500            | 0,5669                  |
| 720            | 0,6724                  |
| 1020           | 0,7009                  |
| 1320           | 0,7037                  |

Çizelge 5.4 328 K sabit sıcaklıkta zamana karşı su dönüşümleri

| t,<br>(dakika) | Dönüşüm kesri,<br>$X_w$ |
|----------------|-------------------------|
| 0              | 0                       |
| 15             | 0,0856                  |
| 30             | 0,1795                  |
| 45             | 0,2624                  |
| 65             | 0,3840                  |
| 85             | 0,4834                  |
| 120            | 0,5967                  |
| 185            | 0,6961                  |

Heterojen katalitik tepkimelerin kinetik incelemesinde, diferansiyel reaktör verilerine dayanarak başlangıç tepkime hızının belirlenmesi sıkça başvurulan bir yöntemdir. Bu yöntemde tepkime hızının küçük dönüşüm aralıklarında sabit kaldığı varsayılır. Bir başka ifade ile başlangıç tepkime hızı, küçük dönüşüm bölgesinde ( $X < 0,10$ )

$$-r_0 = \frac{\Delta C}{\Delta t} = C_0 \frac{X}{t} \quad 5.7$$

şeklinde yazılabilir.

Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç derişimlerinde gerçekleştirilen deneysel veriler ve bu verilerden Eşitlik 5.7 yardımıyla, hesaplanan başlangıç hız değerleri Çizelge 5.5-5.7 de verilmiştir.

Çizelge 5.5 298 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç derişimleri için deneysel veriler

| Deney No | m/V (g.L <sup>-1</sup> ) | Başlangıç Bileşen Derişimleri (mol.L <sup>-1</sup> ) |                 |                  |                 | Süre (t) (dakika) | Suyun dönüşümü (X <sub>w</sub> ) | Başlangıç hızı -r <sub>w0</sub> × 10 <sup>4</sup> (mol L <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------------------------|--|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|---|
|          |                          | C <sub>A0</sub>                                      | C <sub>w0</sub> | C <sub>BA0</sub> | C <sub>M0</sub> |                   |                                  |   |
| 01       | 1,96                     | 1,0430   | 1,0056          | 0,0000           | 0,0000          | 90                | 0,0716                           | 8,00  |
| 02       | 1,96                     | 2,0070   | 1,0330          | 0,0000           | 0,0000          | 90                | 0,1467                           | 16,84   |
| 03       | 1,96                     | 3,1660   | 0,8889          | 0,0000           | 0,0000          | 90                | 0,2498                           | 24,67   |
| 04       | 1,96                     | 3,8677   | 0,9300          | 0,0000           | 0,0000          | 90                | 0,3029                           | 31,30   |
| 05       | 1,94                     | 1,0197   | 1,9111          | 0,0000           | 0,0000          | 90                | 0,0506                           | 10,75   |
| 06       | 1,94                     | 1,0574   | 2,9610          | 0,0000           | 0,0000          | 160               | 0,0639                           | 11,83   |
| 07       | 1,94                     | 1,0595   | 4,1000          | 0,0000           | 0,0000          | 250               | 0,0748                           | 12,27   |
| 08       | 1,94                     | 0,9105   | 0,9700          | 1,0400           | 0,0000          | 130               | 0,0812                           | 6,06  |
| 09       | 1,94                     | 1,0500   | 0,9500          | 2,0500           | 0,0000          | 150               | 0,0789                           | 5,00  |
| 10       | 1,94                     | 1,0207   | 1,0100          | 3,0500           | 0,0000          | 181               | 0,0747                           | 4,17  |
| 11       | 1,94                     | 0,9983   | 0,9300          | 4,1000           | 0,0000          | 150               | 0,0537                           | 3,33  |
| 12       | 1,94                     | 1,2175   | 1,0280          | 0,0000           | 2,00            | 150               | 0,1199                           | 8,22  |
| 13       | 1,94                     | 1,1176   | 1,1100          | 0,0000           | 4,00            | 120               | 0,0951                           | 8,80  |
| 14       | 1,94                     | 1,0507   | 1,1400          | 0,0000           | 6,00            | 120               | 0,1026                           | 9,75  |
| 15       | 1,94                     | 0,9908   | 1,1000          | 0,0000           | 8,00            | 60                | 0,0503                           | 9,22  |

Çizelge 5.6 313 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç derişimleri için deneysel veriler

| Deney No | m/V (g.L <sup>-1</sup> ) | Başlangıç Bileşen Derişimleri (mol.L <sup>-1</sup> ) |                 |                  |                 | Süre (t) (dakika) | Suyun dönüşümü (X <sub>w</sub> ) | Başlangıç hızı -r <sub>w0</sub> × 10 <sup>4</sup> (mol L <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------------------------|--|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|---|
|          |                          | C <sub>A0</sub>                                      | C <sub>w0</sub> | C <sub>BA0</sub> | C <sub>M0</sub> |                   |                                  |   |
| 01       | 1,94                     | 0,9725   | 0,9730          | 0,0000           | 0,0000          | 60                | 0,1603                           | 26,00   |
| 02       | 1,94                     | 1,8765   | 0,9944          | 0,0000           | 0,0000          | 80                | 0,3379                           | 42,00   |
| 03       | 1,94                     | 3,1242   | 1,0667          | 0,0000           | 0,0000          | 50                | 0,3159                           | 67,40   |
| 04       | 1,94                     | 3,8708   | 1,0400          | 0,0000           | 0,0000          | 60                | 0,4788                           | 83,00   |
| 05       | 1,94                     | 1,0651   | 1,8940          | 0,0000           | 0,0000          | 60                | 0,1115                           | 35,20   |
| 06       | 1,94                     | 1,0260   | 3,0889          | 0,0000           | 0,0000          | 50                | 0,0576                           | 35,60   |
| 07       | 1,94                     | 1,0369   | 4,0705          | 0,0000           | 0,0000          | 105               | 0,0879                           | 35,80   |
| 08       | 1,93                     | 0,9741   | 0,9778          | 1,0200           | 0,0000          | 100               | 0,1531                           | 15,00   |
| 09       | 1,93                     | 0,9846   | 0,9611          | 2,0030           | 0,0000          | 100               | 0,1417                           | 13,60   |
| 10       | 1,93                     | 0,9789   | 0,9889          | 2,9500           | 0,0000          | 100               | 0,0949                           | 9,40  |
| 11       | 1,93                     | 0,9527   | 0,9389          | 3,9550           | 0,0000          | 120               | 0,1123                           | 8,80  |
| 12       | 1,96                     | 1,1697   | 1,1222          | 0,0000           | 2,0000          | 30                | 0,0667                           | 25,00   |
| 13       | 1,96                     | 1,0917   | 1,0389          | 0,0000           | 4,0000          | 80                | 0,2192                           | 28,50   |
| 14       | 1,96                     | 1,0813   | 1,0722          | 0,0000           | 6,0000          | 60                | 0,1458                           | 26,00   |
| 15       | 1,96                     | 1,1186   | 1,1000          | 0,0000           | 8,0000          | 45                | 0,1137                           | 27,80   |

Çizelge 5.7 328 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç derişimleri için deneysel veriler

| Deney No | m/V (g.L <sup>-1</sup> ) | Başlangıç Bileşen Derişimleri (mol.L <sup>-1</sup> ) |                 |                  |                 | Süre (t) (dakika) | Suyun dönüşümü (X <sub>w</sub> ) | Başlangıç hızı -r <sub>w0</sub> × 10 <sup>4</sup> (mol L <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------------------------|--|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|---|
|          |                          | C <sub>A0</sub>                                      | C <sub>w0</sub> | C <sub>BA0</sub> | C <sub>M0</sub> |                   |                                  |   |
| 01       | 1,93                     | 0,9094   | 1,0689          | 0,0000           | 0,0000          | 15                | 0,0772                           | 55,00   |
| 02       | 1,93                     | 2,0587   | 1,1278          | 0,0000           | 0,0000          | 30                | 0,2168                           | 81,50   |
| 03       | 1,93                     | 2,8951   | 1,1111          | 0,0000           | 0,0000          | 30                | 0,3017                           | 111,73  |
| 04       | 1,93                     | 4,2049   | 1,0111          | 0,0000           | 0,0000          | 30                | 0,5246                           | 176,80  |
| 05       | 1,94                     | 1,0584   | 2,0056          | 0,0000           | 0,0000          | 45                | 0,1571                           | 70,00   |
| 06       | 1,94                     | 0,9384   | 2,8556          | 0,0000           | 0,0000          | 30                | 0,0756                           | 72,00   |
| 07       | 1,94                     | 0,9718   | 4,4444          | 0,0000           | 0,0000          | 45                | 0,0739                           | 73,00   |
| 08       | 1,94                     | 0,9956   | 1,1611          | 1,0310           | 0,0000          | 60                | 0,1690                           | 32,70   |
| 09       | 1,94                     | 1,0805   | 1,1222          | 1,9899           | 0,0000          | 45                | 0,0928                           | 23,13   |
| 10       | 1,94                     | 1,0365   | 1,1167          | 3,0168           | 0,0000          | 30                | 0,0550                           | 20,50   |
| 11       | 1,94                     | 0,9462   | 0,9389          | 3,8996           | 0,0000          | 45                | 0,0974                           | 20,33   |
| 12       | 1,95                     | 0,9587   | 1,1278          | 0,0000           | 1,00            | 20                | 0,0991                           | 55,87   |
| 13       | 1,92                     | 1,0668   | 1,1278          | 0,0000           | 4,00            | 45                | 0,2175                           | 54,50   |
| 14       | 1,93                     | 0,9774   | 0,9667          | 0,0000           | 6,00            | 30                | 0,1707                           | 55,00   |

## 6. DENEYSEL VERİLERİN YORUMU VE KİNETİK MODEL

Katalizörlü tepkime sistemlerinde tepkime hızı, katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızlarının toplamıdır. Yani,

$$r = r_{\text{katalizörsüz}} + r_{\text{katalizörlü}} \quad 6.1$$

Ancak, Bölüm 5.3.1’de açıklandığı üzere katalizörsüz hız ifadesi ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Böylece toplam tepkime hızı katalizörlü ortamda gerçekleştirilen tepkime hızı değerinde olacaktır.

Heterojen kataliz tepkimelerinin genellikle “yüzey tepkime basamağı kontrollü” olması (%80 ve üzeri), (Fogler, 1999) ve incelenen tepkimeye ait hızın sıcaklığa olan duyarlılığı tepkimenin “yüzey tepkime basamağı kontrollü” olma olasılığını arttırmaktadır. Bu durumda genel hız ifadesi

$$-r = \frac{[\dots\dots\dots]}{1 + \sum K_i C_i} \quad 6.2$$

şeklinde yazılır. Burada  $K_i$  ve  $C_i$  sırasıyla katalizör yüzeyinde adsorplanan bileşenin adsorpsiyon denge sabitini ve yığın derişimini gösterir.

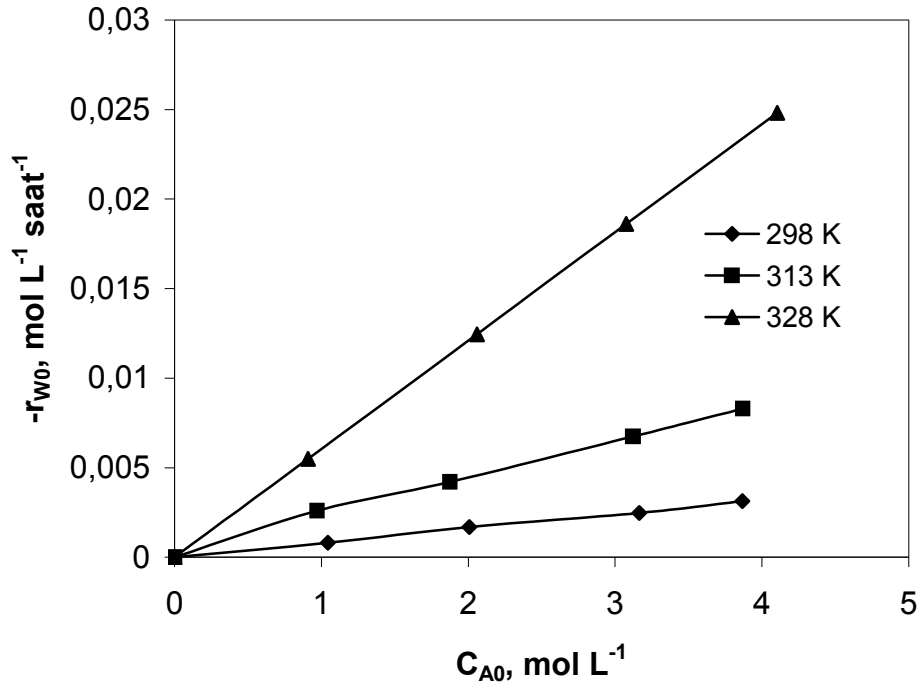
### 6.1 Heterojen Katalizör Ortamında Benzaldehit dimetilasetal-Su Tepkimesi

Heterojen katalitik tepkimelerin kinetik incelemesinde, diferansiyel reaktör verilerine dayanarak başlangıç tepkime hızının belirlenmesi sıkça başvurulan bir yöntemdir. Bu yöntemde, tepkime bileşenlerinden birinin başlangıç derişimi değiştirilerek diğerleri sabit tutulur. Böylece, çalışılan sıcaklık için, söz konusu

bileşenin derişiminin başlangıç tepkime hızı üzerindeki etkisi gözlenir (Çıtak, 2001). Başlangıç tepkime hızı, küçük dönüşüm bölgesinde Eşitlik 5.7 yardımı ile hesaplanır.

### 6.1.1 Asetal derişiminin hız üzerindeki etkisi

Çizelge (5.5)'de Deney No:(01-04), Çizelge (5.6)'de Deney No: (01-04) ve Çizelge (5.7)'de Deney No:(01-04) verileri, asetal derişiminin hız üzerindeki etkisini incelemek üzere kullanıldı. Çünkü bu deneylerde asetal başlangıç derişimi değiştirilerek diğer bileşen derişimleri sabit tutuldu. Asetal derişimine karşı başlangıç hızı değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil (6.1)'deki doğrular elde edildi.



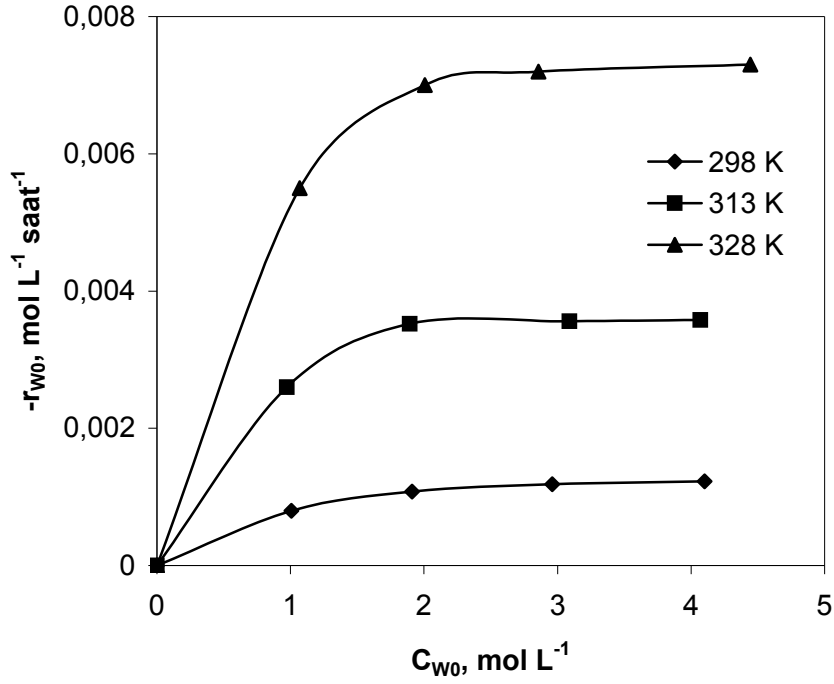
Şekil 6.1 Asetal derişiminin başlangıç hızı üzerindeki etkisi

$$(C_{W0} = 1 \text{ M (sabit)}, C_{M0} = C_{BA0} = 0)$$

Şekil 6.1’de görüldüğü gibi tepkime başlangıç hızı asetal derişimi ile doğrusal artmaktadır. Bu da, asetalin katalizör üzerinde adsorplanarak tepkime hızı üzerinde bir azalmaya neden olmadığını gösterir. Yani asetalin katalizör üzerindeki adsorpsiyonu ihmal edilebilir düzeydedir. Asetal adsorplanmış olsaydı asetal derişim teriminin Eşitlik 6.2 gereğince paydada bulunması gerekirdi. Bu hal ise asetal derişiminin artmasıyla tepkime hız artışının yavaşlamasına ve çok daha yüksek derişimlerde sabitleşmesine neden olacaktır. Halbuki Şekil 6.1 böyle bir durumun mevcut olmadığını göstermektedir. Yani, katalizör üzerinde asetal adsorpsiyonu ihmal edilebilir düzeydedir.

### **6.1.2 Su derişiminin hız üzerindeki etkisi**

Çizelge 5.5’de Deney No:(01,05-07), Çizelge 5.6’da Deney No: (01,05-07) ve Çizelge 5.7’de Deney No:(01,05-07) verileri, su derişiminin hız üzerindeki etkisini incelemek üzere kullanıldı. Burada da, su başlangıç derişimi değiştirilerek diğer bileşen derişimleri sabit tutuldu. Su derişimine karşı başlangıç hızı değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 6.2’deki eğriler elde edildi.



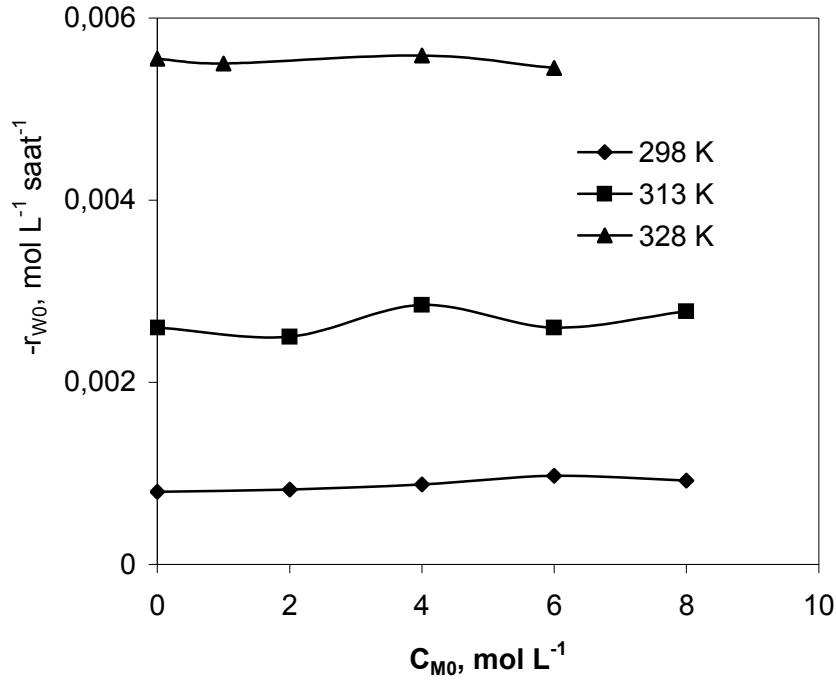
Şekil 6.2 Su derişiminin başlangıç hızı üzerindeki etkisi

$$(C_{A0} = 1 \text{ M (sabit)}, C_{M0} = C_{BA0} = 0)$$

Şekil (6.2)'de görüldüğü gibi, tepkime başlangıç hızı su derişimi ile küçük su derişimi bölgesinde doğrusal artmakta, yüksek su derişimi bölgesinde ise tepkime hızı su derişiminden bağımsız olmaktadır. Bu da, suyun katalizör üzerinde adsorplanarak tepkime hızını yavaşlatıcı bir etki gösterdiğini ifade eder. Çünkü Eşitlik 6.2 gereğince adsorplanan bileşenin derişim terimi payda da yer almaktadır. Yüksek derişim bölgelerinde payda değerinin büyümesi ile hızın sabitleşeceği görülür. Küçük derişim bölgesinde ise hız derişim ile doğrusal olarak artar. Şekil 6.2 bu olayı doğrulamaktadır yani su katalizör üzerinde adsorplanmaktadır.

### 6.1.3 Metil Alkol derişiminin hız üzerindeki etkisi

Çizelge 5.5’de Deneş No:(12-15), Çizelge 5.6’da Deneş No: (12-15) ve Çizelge 5.7’de Deneş No:(12-14) verileri, metil alkol derişiminin hız üzerindeki etkisini incelemek üzere kullanıldı. Burada da, metil alkol başlangıç derişimi değiştirilerek diğer bileşen derişimleri sabit tutuldu. Metil alkol derişimine karşı başlangıç hızı değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 6.3’deki doğrular elde edildi.



Şekil 6.3 Metil alkol derişiminin başlangıç hızı üzerindeki etkisi

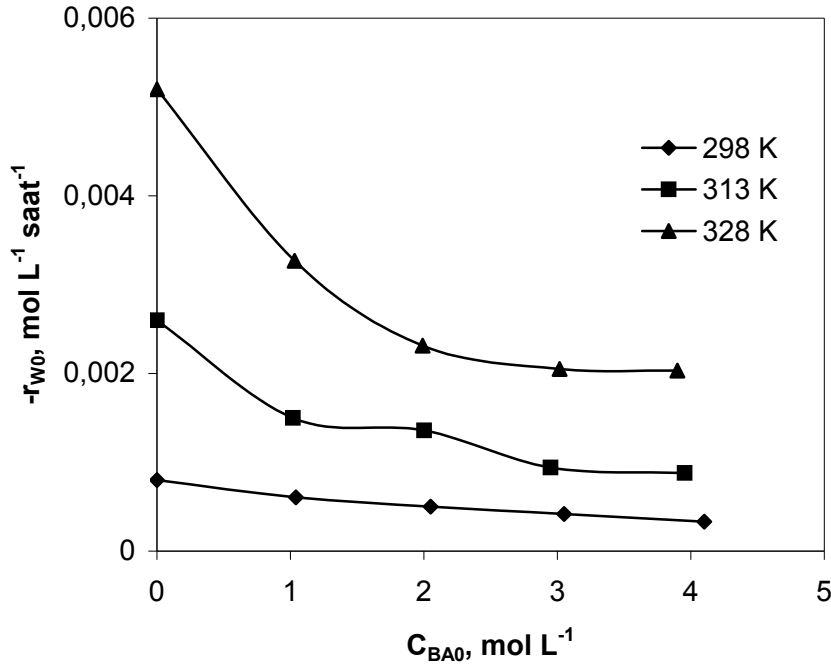
$$(C_{w0} = C_{A0} = 1 \text{ M (sabit)}, C_{BA0} = 0)$$

Şekil (6.3)’de görüldüğü gibi, tepkime başlangıç hızı metil alkol derişiminden bağımsızdır. Başlangıçta benzaldehit de bulunmadığından geri tepkime söz konusu değildir. Metanol katalizör üzerinde adsorplanmış olsaydı metanol derişimi paydada yer alıp yüksek derişimlerde hızı düşürmüş olacaktı. Ancak 8 M’lık yüksek metanol

derişimlerinde bile hızda belirgin bir azalma gözlenmemektedir. Bu hal metanolün katalizör üzerinde adsorplanmadığını göstermektedir.

#### 6.1.4 Benzaldehit derişiminin hız üzerindeki etkisi

Çizelge 5.5’de Deney No:(08-11), Çizelge 5.6’da Deney No: (08-11) ve Çizelge 5.7’de Deney No:(08-11) verileri, benzaldehit derişiminin hız üzerindeki etkisini incelemek üzere kullanıldı. Burada da, benzaldehit başlangıç derişimi değiştirilerek diğer bileşen derişimleri sabit tutuldu. Benzaldehit derişimine karşı başlangıç hızı değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 6.4’deki eğriler elde edildi.



Şekil 6.4 Benzaldehit derişiminin başlangıç hızı üzerindeki etkisi

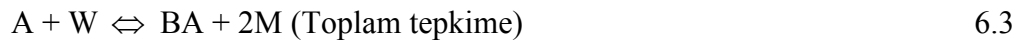
$$(C_{w0} = C_{A0} = 1 \text{ M (sabit)}, C_{M0} = 0)$$

Şekil (6.4)'de görüldüğü gibi, tepkime başlangıç hızı, benzaldehit derişimi ile azalmaktadır. Başlangıçta metanol bulunmadığı için hızdaki bu azalma geri tepkime sonucu değildir. Tepkime hızının benzaldehit derişimi ile azalmış olması Eşitlik 6.2 nin paydasında benzaldehit derişim teriminin bulunduğunu gösterir. Yani, benzaldehit katalizör üzerinde adsorplanmaktadır.

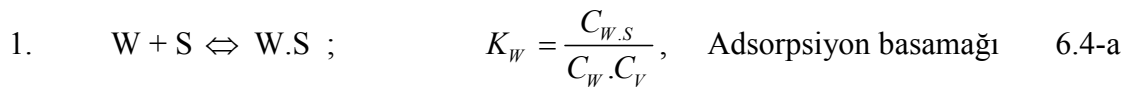
Diğer taraftan çözücünün (dioksan) katalizör üzerindeki adsorpsiyonunun ihmal edilebilir düzeyde olduğu bir başka çalışmada rapor edilmiştir (Çıtak, 2001).

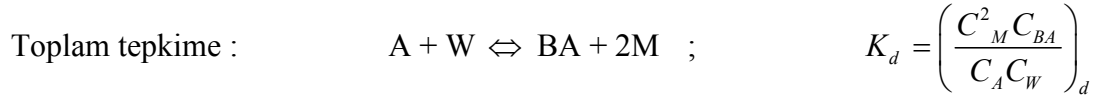
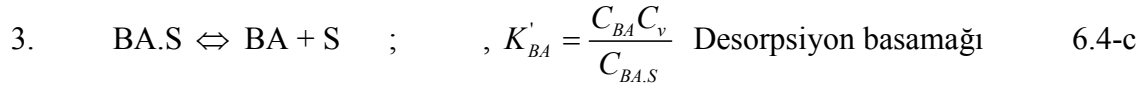
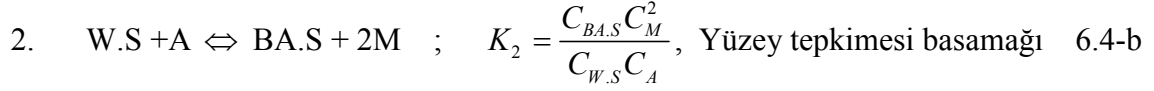
## 6.2 Heterojen Kataliz Tepkime Mekanizması ve Modellemesi

Bölüm 6.1.2 ve 6.1.4' de, benzaldehit ve su derişimlerinin başlangıç hızı üzerinde yavaşlatıcı bir etkiye sahip oldukları, diğer taraftan, 6.1.1 bölümünde asetal derişimi ile hızın lineer arttığı ve 6.1.3 bölümünde de metil alkol derişimi ile hızın değişmediği vurgulanmıştır. Bu durum göz önünde tutularak, benzaldehit ve suyun katalizör üzerinde adsorplandığı ve tepkimenin adsorplanmış su molekülleri ile yığın içindeki asetal molekülleri arasında gerçekleştiği varsayıldı. Ayrıca çözücü (1,4-dioksan), metanol ve asetalin katalizör üzerinde adsorplanmadığı sonucuna varıldı. Katı yüzeyinde adsorplanmış moleküller ile yığın içindeki moleküller arasında gerçekleşen tepkime mekanizmaları Eley-Rideal mekanizması olarak literatürde yer almıştır. Tepkime;



şeklinde kabul edildiğinde mekanizması Eley-Rideal modeline göre aşağıdaki şekilde verilir:





Eşitlik 6.4'deki basamaklardan en yavaş yürüyen hız belirleyici basamak olacaktır. Tepkime hızının sıcaklığa karşı aşırı duyarlılığı genel tepkimenin “yüzey tepkimesi basamağı kontrollü” olabileceği kanısını kuvvetlendirmektedir. Bu tür tepkimelerin, genellikle (%80 ve üzeri) yüzey tepkimesi kontrollü olduğu ayrıca literatürde belirtilmiştir (Fogler, 1999). Bu varsayıma dayanılarak aşağıdaki eşitlikler türetilir.

$$-r_W = r_S = k_2 C_{W.S} C_A - k_{-2} C_{BA.S} C_M^2 \quad 6.5$$

Eşitlik 6.4-a ve 6.4-c ifadeleri yardımıyla  $C_{B.S}$  ve  $C_{W.S}$  ara ürün derişimleri hesaplanıp Eşitlik 6.5'de yerine konulduğunda,

$$-r_W = \left( k_2 K_W C_A C_W - k_{-2} K_{BA} C_{BA} C_M^2 \right) C_V \quad 6.6$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik 6.6 düzenlenirse;

$$-r_W = k_2 K_W \left( C_A C_W - \frac{K_{BA}}{K_2 K_W} C_{BA} C_M^2 \right) C_V \quad 6.7$$

eşitliği elde edilir. Diğer taraftan toplam aktif merkez derişimini

$$C_t = C_V + C_{BA.S} + C_{W.S} \quad 6.8$$

şeklinde yazıp,  $C_{BA,S}$  ve  $C_{W,S}$  yerine Eşitlik 6.4-a ve 6.4-c'de hesaplanan değerleri konulduğunda boş aktif merkez derişimi,  $C_V$ , için

$$C_V = \frac{C_t}{1 + K_{BA}C_{BA} + K_W C_W} \quad 6.9$$

ifadesi yazılır. Toplam tepkime denge sabitinin  $K_d = \frac{K_{BA}K_2}{K_W}$  olduğu bilindiğinden

Eşitlik 6.7 ve 6.9'un birleştirilmesiyle

$$-r_W = \frac{kC_t(C_A C_W - \frac{C_{BA}C_M^2}{K_e})}{1 + K_{BA}C_{BA} + K_W C_W} \quad 6.10$$

ifadesi elde edilir. Burada,  $k = k_2 K_W$ ' dir. Ayrıca  $C_t$  terimi (katalizör miktarı)/(tepkime karışım hacmi) ile orantılı olacağından Eşitlik 6.10;

$$-r_W = \frac{k \frac{m}{V} (C_A C_W - \frac{C_{BA}C_M^2}{K_e})}{1 + K_{BA}C_{BA} + K_W C_W} \quad 6.11$$

şeklinde yazılır. Eşitlik 6.11 deneysel verilerin test edildiği tepkime hızı ifadesidir. Başlangıçta sadece asetal ve su mevcut olup, benzaldehit ve metil alkol oluşumunun yeterince gerçekleşmediği varsayılırsa, başlangıç tepkime hızı ifadesi

$$-r_{W0} = \frac{k \frac{m}{V} (C_{A0} C_{W0})}{1 + K_W C_{W0}} \quad 6.12$$

şeklinde yazılabilir.

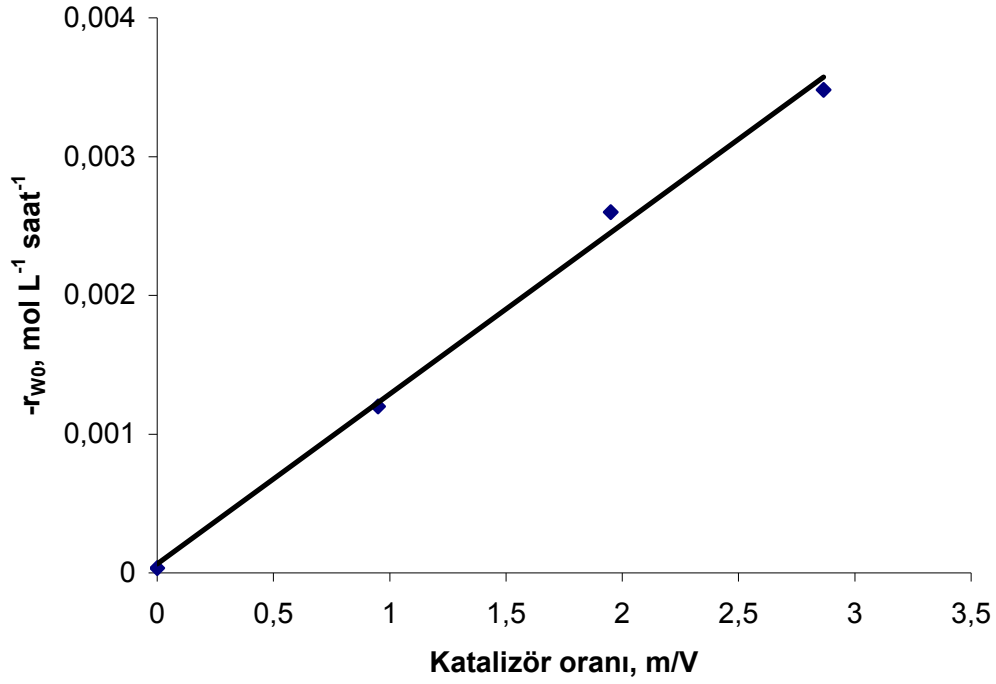
### 6.2.1 Hız üzerine katalizör oranının (m/V) etkisi

Eşitlik 6.12'den;  $C_{A0}$  ve  $C_{W0}$  başlangıç derişimleri sabit tutulduğunda başlangıç hızının ( $-r_{W0}$ ) katalizör oranı (m/V) ile lineer artacağı görülmektedir. Diğer tüm parametreler sabit tutularak farklı m/V değerlerine karşılık gelen  $-r_{W0}$  değerleri deneysel olarak Çizelge 6.1'de görülmektedir.

Çizelge 6.1 Farklı m/V değerlerine karşılık, 313 K sabit sıcaklıkta başlangıç tepkime hızları

| Katalizör oranı, m/V | Başlangıç tepkime hızı, $r_{W0}$ |
|----------------------|----------------------------------|
| 0                    | $3,371 \times 10^{-5}$           |
| 0,95                 | $1,2 \times 10^{-3}$             |
| 1,95                 | $2,6 \times 10^{-3}$             |
| 2,866                | $3,48 \times 10^{-3}$            |

Çizelge 6.1'deki değerler kullanılarak  $r_{W0}$  a karşı m/V değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 6.5'de görülen doğru elde edilir. Eşitlik 6.12'ye göre bu doğrunun orijinden geçmesi ve eğiminin de  $\frac{kC_{A0} C_{W0}}{(1 + K_W C_{W0})}$  olması gerekir.



Şekil 6.5 313 K sabit sıcaklıkta, katalizör oranının başlangıç hızı üzerine etkisi

Şekil 6.5’de doğrunun orijine çok yakın bir noktadan geçtiği görülmektedir. Bu durum katalizörsüz ortamda tepkimenin ihmal edilebilecek kadar küçük olduğunu gösterir. Bu sonuç Bölüm 5.3.1’de deneysel olarak kanıtlanmıştır. Şekil 6.5’de verilen doğrunun eğimi 0,0012 olarak okunur. Bu değer  $\frac{kC_{A0} C_{W0}}{(1 + K_W C_{W0})}$  değerine eşittir.

Başlangıç derişimleri 1 M olduğundan 313 K için

$$\frac{k}{1 + K_W} = 0,0012 \quad 6.13$$

yazılır.

## 6.2.2. Hız üzerine asetal derişiminin etkisi

Su derişimini,  $C_{W0}$ , sabit tutarak farklı asetal derişim ( $C_{A0}$ ) değerleri için Eşitlik 6.12 aşığıdaki şekilde yazılır.

$$-r_{W0} = \frac{k \frac{m}{V} C_{W0}}{(1 + K_W C_{W0})} C_{A0} \quad 6.14$$

Eşitlik 6.14'den görüleceği üzere, sabit su derişiminde,  $C_{A0}$  değerlerine karşı  $-r_{W0}$

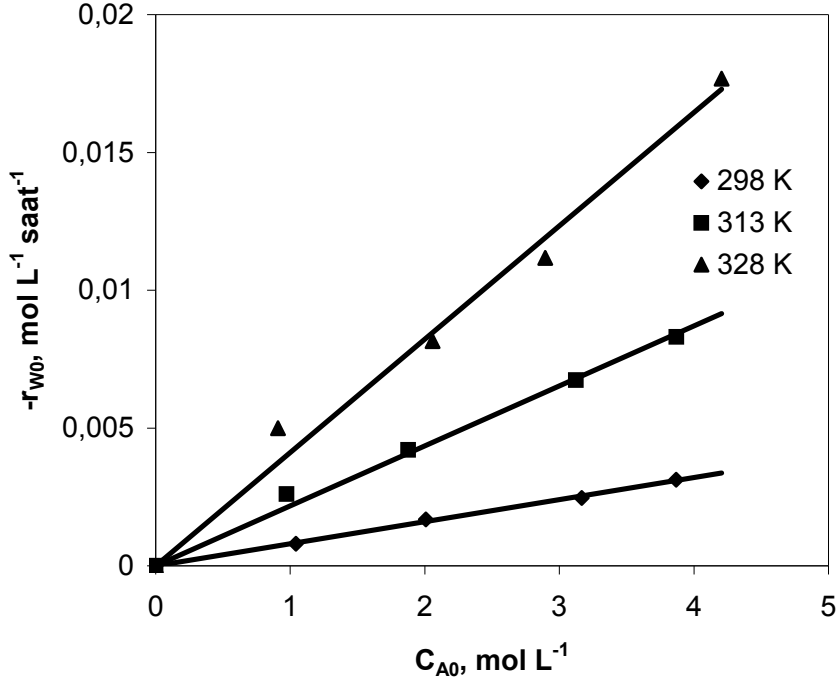
değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen ve eğimi  $\frac{k \frac{m}{V} C_{W0}}{(1 + K_W C_{W0})}$  olan bir doğru

elde edilir. Sabit katalizör oranında farklı sıcaklıklarda Eşitlik 6.11'i test etmek üzere Çizelge (5.5-5.7)'deki sabit  $C_{W0}$  değerlerine karşılık farklı  $C_{A0}$  değerlerinde hesaplanan  $-r_{W0}$  değerleri Çizelge (6.2)'de görölmektedir.

Çizelge 6.2 Farklı sıcaklıklarda  $C_{A0}$ 'a karşılık  $-r_{W0}$  değerleri ( $C_{W0} = 1$  M (sabit),  $C_{BA0} = C_{M0} = 0$ )

| 298 K    |                       | 313 K    |                       | 328 K    |                       |
|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|
| $C_{A0}$ | $-r_{W0} \times 10^4$ | $C_{A0}$ | $-r_{W0} \times 10^4$ | $C_{A0}$ | $-r_{W0} \times 10^4$ |
| 0        | 0                     | 0        | 0                     | 0        | 0                     |
| 1,043    | 8                     | 0,9725   | 26                    | 0,9094   | 55                    |
| 2,007    | 16,84                 | 1,8765   | 42                    | 2,0587   | 81,5                  |
| 3,166    | 24,67                 | 3,1242   | 67,4                  | 2,895    | 111,73                |
| 3,8677   | 31,3                  | 3,8708   | 83                    | 4,205    | 176,8                 |

Çizelge (6.2)'deki değerler kullanılarak 298, 313 ve 328 K sıcaklıklarda elde edilen  $C_{A0}$ 'a karşı  $-r_{W0}$  grafikleri Şekil 6.6'da görölmektedir. Herbir sıcaklık için bulunan bu doğruların eğim değerleri Çizelge 6.3'de verilmektedir.



Şekil 6.6 Farklı sıcaklıklarda C<sub>A0</sub>'a karşı -r<sub>w0</sub> değişimi

Çizelge 6.3 Şekil 6.6'daki doğruların eğim değerleri

| Sıcaklık<br>K   | 298    | 313    | 328    |
|---|--------|--------|--------|
| Eğim= $\frac{k \frac{m}{V} C_{w0}}{(1 + K_w C_{w0})}$ | 0,0008 | 0,0022 | 0,0041 |

### 6.2.3. Hız üzerine su derişiminin etkisi

Başlangıç koşulları için, C<sub>A0</sub> derişimini sabit tutarak farklı C<sub>w0</sub> değerlerinde (C<sub>M0</sub>= C<sub>BA0</sub>= 0) Eşitlik 6.12 tepkime hız ifadesi tekrar düzenlenirse,

$$\frac{1}{-r_{w0}} = \frac{VK_w}{kmC_{A0}} + \frac{V}{kmC_{A0}} \frac{1}{C_{w0}} \quad 6.15$$

ifadesi ele geçer. Eşitlik 6.15'de  $\frac{1}{C_{w0}}$  derişimlerine karşı  $\frac{1}{-r_{w0}}$  değerleri grafiğe

geçirildiğinde kesim noktası  $(\frac{VK_w}{kmC_{A0}})$  ve eğimi  $(\frac{V}{kmC_{A0}})$  olan bir doğru elde edilir.

Sabit katalizör oranında, farklı sıcaklıklarda Eşitlik 6.11'i test etmek üzere Çizelge 5.5-5.7'deki sabit  $C_{A0}$  değerlerine karşılık farklı  $C_{w0}$  değerlerinde hesaplanan  $-r_{w0}$  değerleri Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.4 Farklı sıcaklıklarda  $\frac{1}{C_{w0}}$ 'a karşılık  $-r_{w0}$  değerleri ( $C_{A0} = 1$  M (sabit),  $C_{BA0} =$

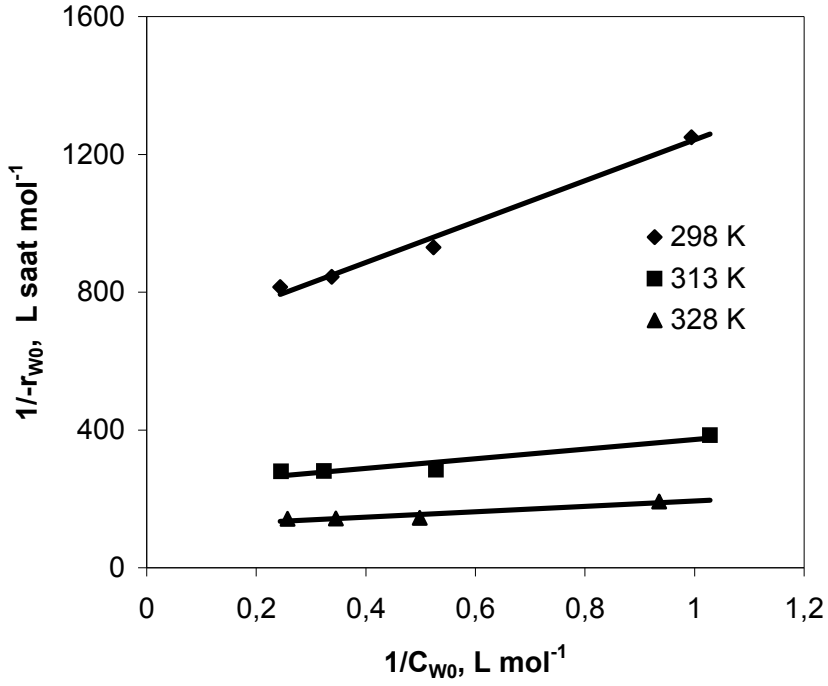
$C_{M0} = 0$ )

| 298 K              |                     | 313 K              |                     | 328 K              |                     |
|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| $\frac{1}{C_{w0}}$ | $\frac{1}{-r_{w0}}$ | $\frac{1}{C_{w0}}$ | $\frac{1}{-r_{w0}}$ | $\frac{1}{C_{w0}}$ | $\frac{1}{-r_{w0}}$ |
| 0                  | 0                   | 0                  | 0                   | 0                  | 0                   |
| 0,9944             | 1250                | 1,0282             | 385                 | 0,9354             | 192                 |
| 0,5232             | 930                 | 0,5278             | 284                 | 0,4986             | 145                 |
| 0,3377             | 845                 | 0,3237             | 281                 | 0,3454             | 143                 |
| 0,2439             | 815                 | 0,2456             | 279                 | 0,2570             | 142                 |

Çizelge 6.4'deki değerler kullanılarak 298, 313 ve 328 K sıcaklıklarda elde edilen

$\frac{1}{C_{w0}}$ 'a karşı  $\frac{1}{-r_{w0}}$  grafikleri Şekil 6.7'da görölmektedir. Herbir sıcaklık için bulunan

bu doğruların eğim ve kesim değerleri Çizelge 6.5'de verilmektedir.



Şekil 6.7 Farklı sıcaklıklarda  $\frac{1}{C_{w0}}$  'a karşı  $\frac{1}{-r_{w0}}$  değişimi

Çizelge 6.5 Şekil 6.7'deki doğruların eğim ve kesim değerleri

| Sıcaklık<br>K                  | 298    | 313    | 328    |
|--------------------------------|--------|--------|--------|
| Kesim= $\frac{VK_w}{kmC_{A0}}$ | 648,54 | 232,93 | 116,01 |
| Eğim= $\frac{V}{kmC_{A0}}$     | 593,45 | 139,84 | 77,93  |

#### 6.2.4. Hız üzerine benzaldehit derişiminin etkisi

Başlangıç koşulları için,  $C_{A0}$  ve  $C_{W0}$  derişimlerini sabit tutup farklı benzaldehit derişimlerinde Eşitlik 6.11, yeterince metil alkol oluşumunun gerçekleşmediği ve geri tepkimenin ihmal edildiği varsayılarak yeniden düzenlenirse, başlangıç hızı için

$$\frac{1}{-r_{W0}} = \frac{V(1 + K_W C_{W0})}{kmC_{W0}C_{A0}} + \frac{VK_{BA}}{kmC_{W0}C_{A0}} C_{BA0} \quad (6.16)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik 6.16 ifadesinde  $C_{BA0}$  değerlerine karşı  $\frac{1}{-r_{W0}}$  değerleri grafiğe

geçirildiğinde kesim noktası  $(\frac{V(1 + K_W C_{W0})}{kmC_{W0}C_{A0}})$  ve eğimi  $(\frac{VK_{BA}}{kmC_{W0}C_{A0}})$  olan bir doğru

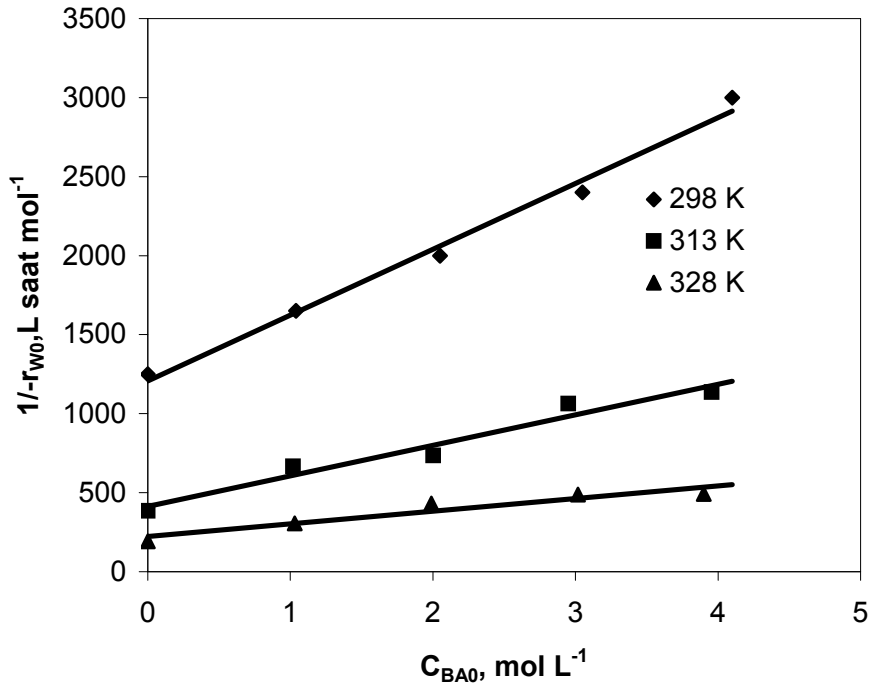
elde edilir. Sabit katalizör oranında farklı sıcaklıklarda Eşitlik 6.11'i test etmek üzere Çizelge 5.5-5.7'deki sabit  $C_{A0}$  ve  $C_{W0}$  değerlerine karşılık farklı  $C_{BA0}$  değerlerinde hesaplanan  $\frac{1}{-r_{W0}}$  değerleri Çizelge 6.6'de görülmektedir.

Çizelge 6.6 Farklı sıcaklıklarda  $C_{BA0}$ 'a karşı  $\frac{1}{-r_{W0}}$  değerleri ( $C_{A0} = C_{W0} = 1$  M (sabit),

$C_{M0} = 0$ )

| 298 K     |                     | 313 K     |                     | 328 K     |                     |
|-----------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|
| $C_{BA0}$ | $\frac{1}{-r_{W0}}$ | $C_{BA0}$ | $\frac{1}{-r_{W0}}$ | $C_{BA0}$ | $\frac{1}{-r_{W0}}$ |
| 0         | 1250                | 0         | 385                 | 0         | 192                 |
| 1,04      | 1650                | 1,020     | 667                 | 1,031     | 306                 |
| 2,05      | 2000                | 2,003     | 735                 | 1,990     | 432                 |
| 3,05      | 2400                | 2,950     | 1064                | 3,017     | 488                 |
| 4,10      | 3000                | 3,955     | 1136                | 3,900     | 492                 |

Çizelge 6.6'daki değerler kullanılarak 298, 313 ve 328 K sıcaklıklarda elde edilen  $C_{BA0}$ 'a karşı  $\frac{1}{-r_{W0}}$  grafikleri Şekil 6.8'de görülmektedir. Herbir sıcaklık için bulunan bu doğruların eğim ve kesim değerleri Çizelge 6.7'de verilmektedir.



Şekil 6.8 Farklı sıcaklıklarda  $C_{BA0}$ 'a karşı  $\frac{1}{-r_{W0}}$  değişimi

Çizelge 6.7 Şekil 6.8'deki doğruların eğim ve kesim değerleri

| Sıcaklık<br>K                                    | 298    | 313    | 328    |
|--|--------|--------|--------|
| Eğim= $\frac{V(1 + K_W C_{W0})}{kmC_{W0}C_{A0}}$ | 1207,1 | 414,07 | 222,51 |
| Kesim= $\frac{VK_{BA}}{kmC_{W0}C_{A0}}$          | 416,46 | 193,03 | 80,249 |

Sonuç olarak tepkime başlangıç hızı üzerine asetal, su ve benzaldehitin etkileri sırasıyla 6.14, 6.15 ve 6.16 eşitlikleri ile ifade edilmiştir. Bu eşitliklere karşılık gelen doğruların kesim noktası ve eğim değerleri Çizelge 6.8’de görülmektedir.

Çizelge 6.8 Herbir sıcaklık için eğim ve kesim değerleri

| Sıcaklık,<br>K | Eşitlik 6.14  | Eşitlik 6.15                     |                              | Eşitlik 6.16   |   |
|----------------|---|----------------------------------|------------------------------|--|---|
|                | Eğim<br>$\frac{k \frac{m}{V} C_{W0}}{(1 + K_W C_{W0})}$ | Kesim<br>$\frac{VK_W}{kmC_{A0}}$ | Eğim<br>$\frac{V}{kmC_{A0}}$ | Kesim<br>$\frac{V(1 + K_W C_{W0})}{kmC_{W0} C_{A0}}$ | Eğim<br>$\frac{VK_{BA}}{kmC_{W0} C_{A0}}$ |
| 298            | 0,0008  | 648,54                           | 593,45                       | 1207,1   | 416,46                                    |
| 313            | 0,0022  | 232,93                           | 139,84                       | 414,07   | 193,03                                    |
| 328            | 0,0041  | 116,01                           | 77,93                        | 222,51   | 80,249                                    |

### 6.3 Hız ifadesi sabitlerinin hesaplanması

Amberlit IR-120 katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen asetal-su tepkimesi için, hız ifadesini veren Eşitlik 6.11’deki sabitleri hesaplamak üzere Çizelge (6.8)’deki değerler kullanıldı. Bu çizelge verileri kullanılarak, her bir sıcaklık için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

298 K sıcaklık için:

$$\frac{k \frac{m}{V} C_{W0}}{(1 + K_W C_{W0})} = 0,0008 \quad (6.17-a)$$

$$\frac{VK_W}{kmC_{A0}} = 648,54 \quad (6.17-b)$$

$$\frac{V}{kmC_{A0}} = 593,45 \quad (6.17-c)$$

$$\frac{V(1+K_W C_{W0})}{kmC_{W0}C_{A0}} = 1207,1 \quad (6.17-d)$$

$$\frac{VK_{BA}}{kmC_{W0}C_{A0}} = 416,46 \quad (6.17-e)$$

313 K sıcaklık için:

$$\frac{k \frac{m}{V} C_{W0}}{(1+K_W C_{W0})} = 0,0022 \quad (6.18-a)$$

$$\frac{VK_W}{kmC_{A0}} = 232,93 \quad (6.18-b)$$

$$\frac{V}{kmC_{A0}} = 139,84 \quad (6.18-c)$$

$$\frac{V(1+K_W C_{W0})}{kmC_{W0}C_{A0}} = 414,07 \quad (6.18-d)$$

$$\frac{VK_{BA}}{kmC_{W0}C_{A0}} = 193,03 \quad (6.18-e)$$

328 K sıcaklık için:

$$\frac{k \frac{m}{V} C_{W0}}{(1+K_W C_{W0})} = 0,0041 \quad (6.19-a)$$

$$\frac{VK_W}{kmC_{A0}} = 116,01 \quad (6.19-b)$$

$$\frac{V}{kmC_{A0}} = 77,93 \quad (6.19-c)$$

$$\frac{V(1+K_W C_{W0})}{kmC_{W0}C_{A0}} = 222,51 \quad (6.19-d)$$

$$\frac{VK_{BA}}{kmC_{W0}C_{A0}} = 80,249 \quad (6.19-e)$$

Görüleceği üzere, herbir sıcaklık için, Eşitlik 6.11'deki k,  $K_{BA}$  ve  $K_W$  sabitlerini hesaplamak üzere elimizde 5 eşitlik mevcuttur. Bu 5 eşitlik verileri, harmanlanarak herbir sabit için ortalama değerler hesaplandı. Bütün deneylerde m/V oranı 1,94 olarak sabit tutuldu. Bu değer de kullanılması ile elde edilen ortalama değerler Çizelge 6.9'da verilmektedir.

Çizelge 6.9 Farklı sıcaklıklarda hesaplanan ortalama k,  $K_{BA}$  ve  $K_W$  değerleri

| T,<br>K | k,<br>$L^2(g\text{-kuru reçine})^{-1}mol^{-1}.dakika^{-1} \times 10^4$ | $K_{BA}$ ,<br>( $L.mol^{-1}$ ) | $K_W$ ,<br>( $L.mol^{-1}$ ) |
|---------|--|--------------------------------|-----------------------------|
| 298     | 7,9897   | 0,5674                         | 0,9397                      |
| 313     | 19,5876  | 0,2649                         | 0,7343                      |
| 328     | 35,9794  | 0,0595                         | 0,6337                      |

Çizelge 6.9'da verilen  $K_W = 0,7343$  değeri Eşitlik 6.13'de yerine konulduğunda  $k = 20 \times 10^{-4}$  olarak hesaplanır. Bu değer Çizelge 6.9'daki 313 K sıcaklık için verilen k değeri ile tam bir uyum içindedir.

#### 6.4 Hız ifadesi sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

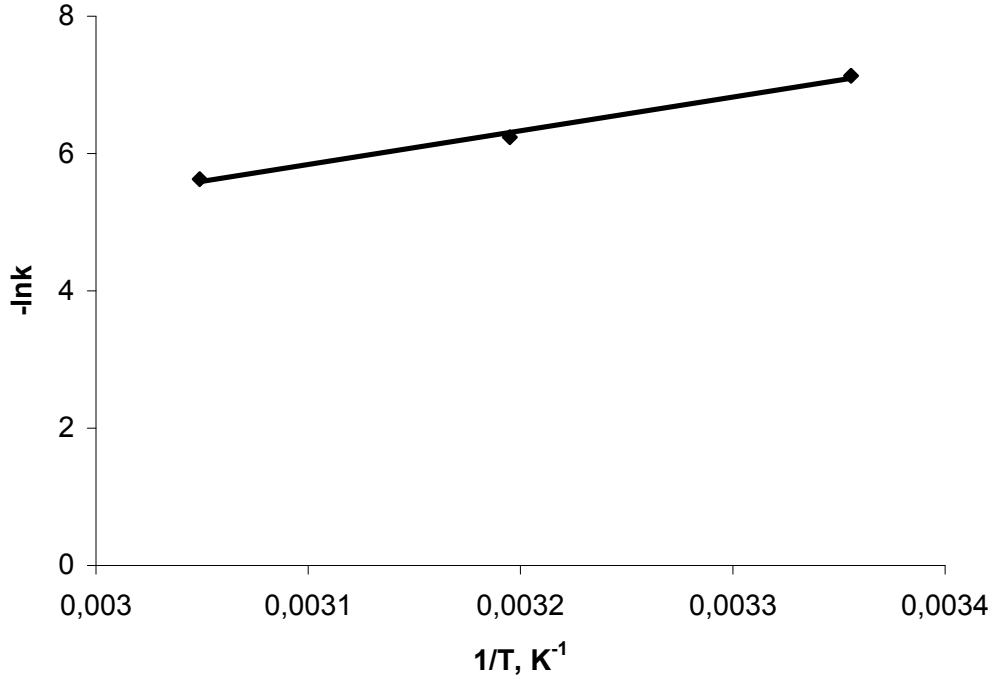
Çizelge 6.9'da görüleceği üzere ileriye doğru tepkime hız sabiti k, benzaldehit adsorpsiyon denge sabitleri  $K_{BA}$  ve su adsorpsiyon denge sabiti  $K_W$  sıcaklıkla değişmektedir. Bu tür sabitlerin sıcaklıkla değişimini temsil etmek üzere en çok kullanılan eşitlik Arrhenius eşitliğidir.

#### 6.4.1 Hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

Arrhenius eşitliğinin logaritmik formdaki ifadesi

$$-\ln k = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) - \ln A \quad 6.20$$

şeklinde-dir. Eşitlik 6.20'den görüleceği üzere  $1/T$ 'ye karşı  $-\ln k$  değerleri grafiğe geçirilirse eğimi  $E/R$  ve kesimi  $-\ln A$  olan bir doğru elde edilir. Çizelge 6.9'daki değerler kullanılarak elde edilen bu doğru şekil 6.9'da grlmektedir.



şekil 6.9  $1/T$ 'ye karşı  $-\ln k$  değişimi

Bu doğrunun eğim ve kesiminden tepkime aktivasyon enerjisinin  $40850 \text{ J.mol}^{-1}$  ve frekans faktörünün  $12000 \text{ L}^2(\text{ g-kuru reçine})^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{dakika}^{-1}$  olduğu hesaplandı. Bu değerler Arrhenius eşitliğinde yerine konulursa ileriye doğru hız sabitinin

$$k = \exp(9,4 - 4915/T) \quad \text{L}^2(\text{ g-kuru reçine})^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{dakika}^{-1} \quad 6.21$$

şeklinde ifade edileceği bulundu. Burada T, Kelvin olarak mutlak sıcaklıktır.

Tepkime denge sabiti  $K_d$  ise Eşitlik 5.6'da

$$K_d = \exp(8,67 - 1880/T)$$

olarak verilmiştir. Bu değerler kullanılarak geri tepkime hız sabiti

$$k_r = \exp(3035/T - 0,73) \quad \text{L}^2(\text{ g-kuru reçine})^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{dakika}^{-1} \quad 6.22$$

şeklinde olacaktır.

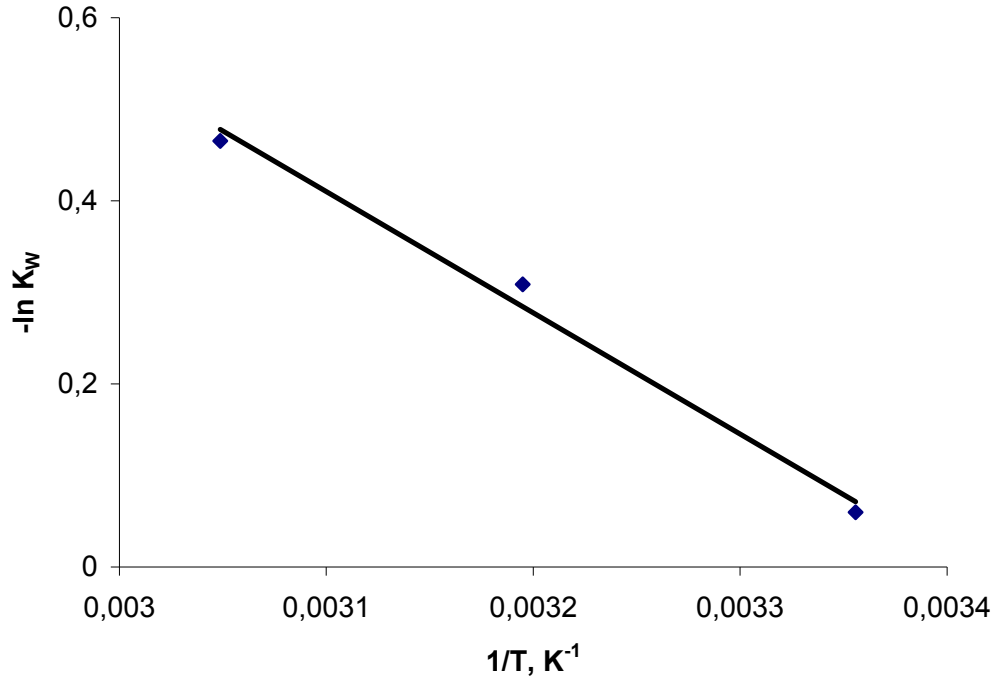
#### 6.4.2 Adsorpsiyon denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

Denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi yine Arrhenius eşitliği ile ifade edilebilir. Ancak aktivasyon enerjisi yerine tepkime veya adsorpsiyon ısıları kullanılır. Böylece logaritmik formdaki Arrhenius eşitliği adsorpsiyon denge sabiti için

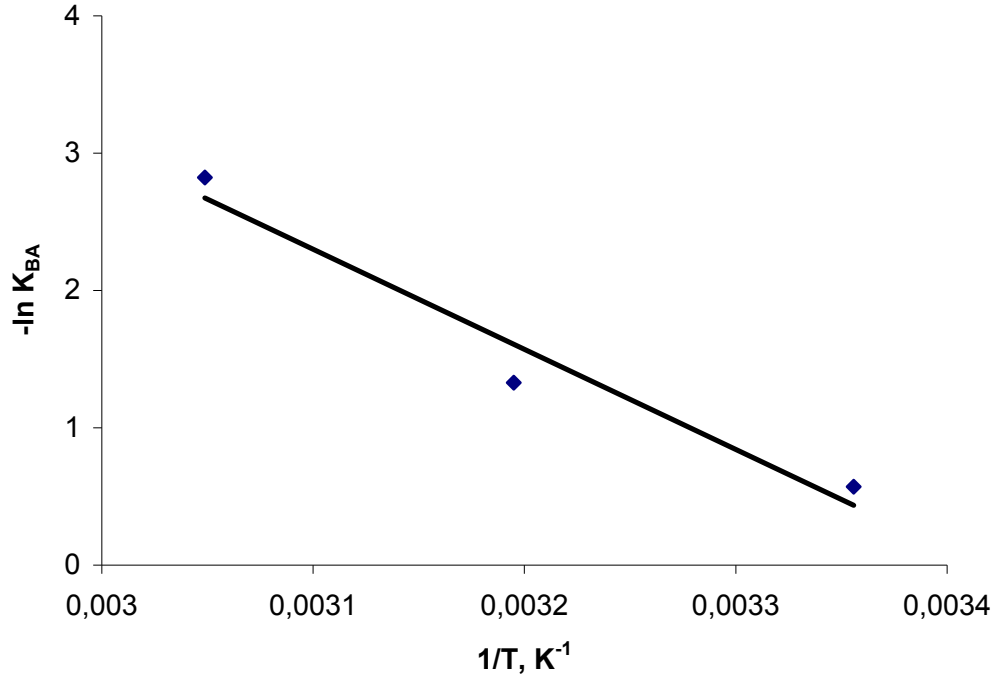
$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad 6.23$$

şeklinde yazılır. Eşitlik 6.23,  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K$  değerleri grafiğe geçirilirse, bir doğru elde edileceğini gösterir. Bu doğrunun eğiminden denge veya adsorpsiyon ısı, kesiminden ise frekans faktörü hesaplanır. Çizelge 6.9'daki benzaldehit ve su adsorpsiyonuna ait değerler kullanılarak  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K$  değerleri grafiğe

geçirildiğinde benzaldehit ve su adsorpsiyonu için elde edilen doğrular sırasıyla Şekil 6.10 ve 6.11’de görülmektedir.



Şekil 6.10 1/T’ye karşı -lnK<sub>w</sub> değişimi



Şekil 6.11 1/T'ye karşı -lnK<sub>BA</sub> değişimi

Bu doğruların eğimlerinden benzaldehit ve su için adsorpsiyon ısıları sırasıyla, -60600 J.mol<sup>-1</sup> ve -10800 J.mol<sup>-1</sup> olarak bulundu. Bu sonuçlar adsorpsiyon prosesinin, bazı nadir haller dışında, daima ekzotermik olacağı gerçeği ile uyum halindedir (Satterfield, 1980). Şekil 6.10 ve 6.11 doğrularının kesimlerinden ise frekans faktörü, benzaldehit ve su için sırasıyla 1,53.10<sup>-11</sup> L.mol<sup>-1</sup> ve 0,012 L.mol<sup>-1</sup> olarak bulundu. Bu değerler Arrhenius eşitliğinde yerine konulduğunda;

Benzaldehit adsorpsiyonu için,

$$K_{BA} = \exp(7292/T - 24,9) \quad \text{L.mol}^{-1} \quad 6.24$$

Su adsorpsiyonu için,

$$K_W = \exp(1296/T - 4,4) \quad \text{L.mol}^{-1} \quad 6.25$$

olarak bulundu.

## 6.5 Hız İfadesinin İntegrasyonu

Eşitlik 6.11 ile verilen hız ifadesi su dönüşümü cinsinden yazılacak olursa

$$-r_w = C_{w0} \frac{dX_w}{dt} = \frac{km}{V} \left[ \frac{C_{w0}^2 (1 - X_w)(M - X_w) - \frac{4C_{w0}^3 X_w^3}{K_d}}{[1 + K_{BA} C_{w0} X_w] + K_w C_{w0} (1 - X_w)} \right]$$

6.26

ifadesi elde edilir.

Burada,  $M = \frac{C_{A0}}{C_{w0}}$  dir. Eşitlik 6.26,  $M=1$  ve  $C_{w0}=1$  koşullarında yeniden düzenlenirse

$$\frac{dX_w}{dt} = \frac{km}{V} \left[ \frac{(1 - X_w)^2 - \frac{4X_w^3}{K_d}}{[1 + K_{BA} X_w] + K_w (1 - X_w)} \right]$$

6.27

eşitliğine indirgenir. Çizelge 6.9'da verilen  $k$ ,  $K_{BA}$  ve  $K_w$  değerleri ile Çizelge 5.2'de verilen  $K_d$  değerleri, Eşitlik 6.27'de yerine konulduğunda;

313K için;

$$\frac{dX_w}{dt} = \frac{0,0022 \left[ (1 - X_w)^2 - 0,283 X_w^3 \right]}{[1 + 0,2649 X_w] + 0,7343(1 - X_w)}$$

6.28

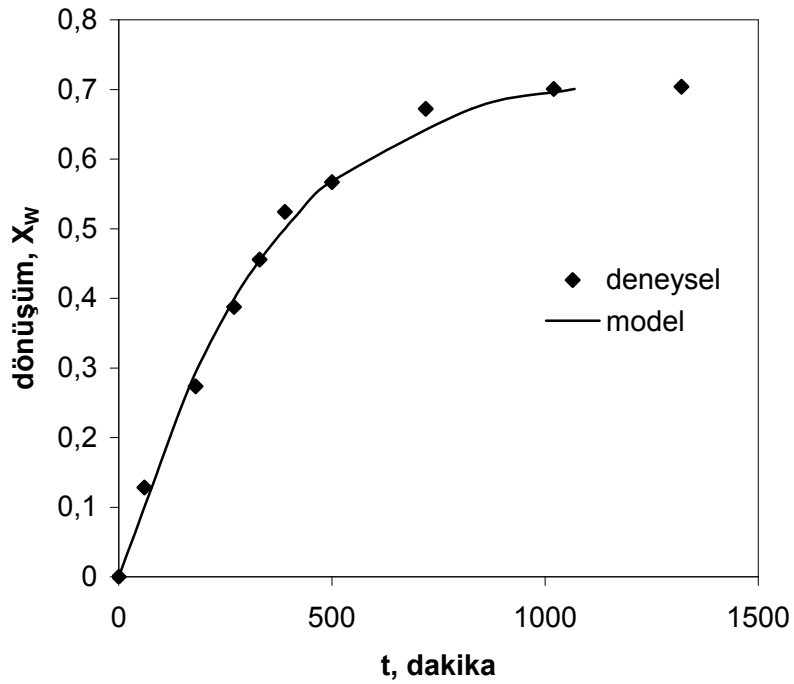
eşitliği,

328K için;

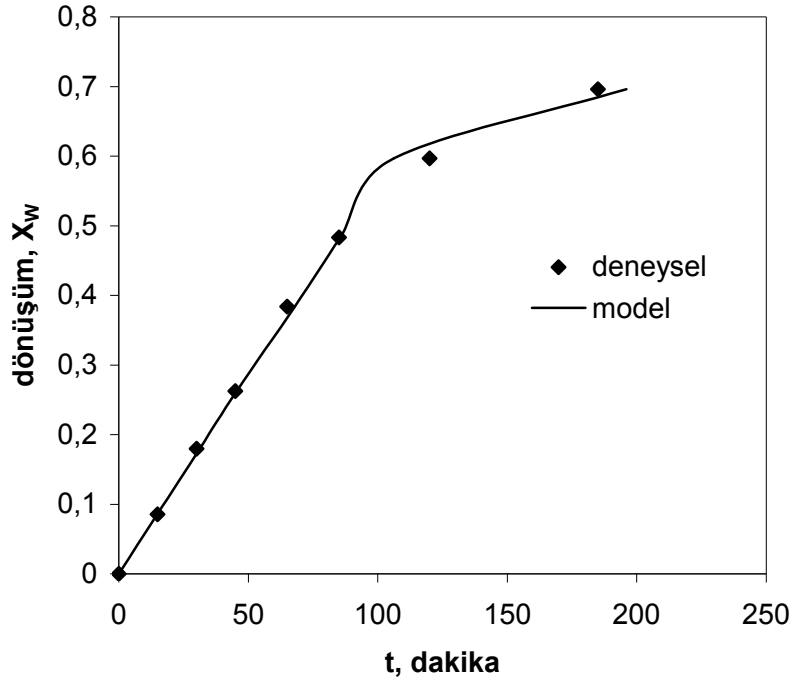
$$\frac{dX_w}{dt} = \frac{0,0067[(1 - X_w)^2 - 0,2119X_w^3]}{[1 + 0,0595X_w] + 0,6337(1 - X_w)} \quad 6.29$$

eşitliği elde edilir.

Çizelge (5.3-5.4)'deki deneysel veriler ile model eşitlikleri olan Eşitlik 6.28 ve 6.29 un Simpson kuralına göre elde edilen çözümlerinden türetilen grafikler sırasıyla Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de görülmektedir.



Şekil 6.12 313 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması.

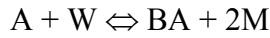


Şekil 6.13. 328 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması.

Şekil 6.12 ve 6.13’de, deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin tam bir uyum içinde oldukları görülmektedir. Bu uyum, benzaldehidimetilasetalin, Amberlit IR-120 katalizör varlığında hidroliz tepkimesi için önerilen mekanizma ve bu mekanizmaya karşılık gelen hız ifadesinin doğruluğunu gösterir.

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Asit formundaki katyon değiştirici Amberlit IR-120 katalizör varlığında, 1,4-dioksanlı ortamda benzaldehit ve metil alkolün tepkime kinetiği çalışıldı. Asetal oluşum tepkimesi bir denge tepkimesidir. Geriye doğru yürüyen asetal hidroliz tepkimesi oluşum tepkimesine oranla çok daha hızlıdır. Bu nedenle deneysel veriler, benzaldehit dimetilasetal ile su arasındaki tepkime esas alınarak elde edildi.



Bu tepkimeye ait denge sabitinin 298-328 K sıcaklık aralığında, sıcaklığa bağlı olduğu ve değerinin

$$K_d = \exp(8,67 - 1880/T) \quad \text{L mol}^{-1} \text{ dakika}^{-1}$$

ile verildiği bulundu. Katalizörsüz yürüyen tepkimenin, katalizörlü ortama göre çok yavaş yürümesi nedeniyle katalizörsüz ortamda deneysel veri elde edilmedi. Tepkimenin toplam hızını oluşturan, katalizörlü ve katalizörsüz hız toplamında, katalizörsüz tepkime hızı ihmal edildi.

Katalizör varlığında ise, tepkimenin adsorplanmış su ile yığın içindeki benzaldehit dimetilasetal arasında gerçekleştiği (Eley-Rideal modeli) ve benzaldehit ile su derişimindeki artışın tepkime hızı üzerinde negatif bir etki yarattıkları belirlendi. Bu hali ile tepkime bileşenlerinden sadece su ve benzaldehitin hissedilebilir oranda katalizör yüzeyinde adsorplandığını ve tepkimenin “yüzey tepkimesi basamağı kontrollü“ olduğu belirlendi. Tepkime hızının ise

$$-r_w = \frac{k \frac{m}{V} C_i (C_A C_W - \frac{C_{BA} C_M^2}{K_e})}{1 + K_{BA} C_{BA} + K_W C_W} \quad \text{mol L}^{-1} \text{ dakika}^{-1}$$

şeklinde verilebileceği gösterildi. Bu hız ifadesindeki sabitlerin, sıcaklığa bağlı olarak değerlerinin

$$k = \exp(9,4 - 4915/T) \quad L^2 (\text{g-kuru reçine})^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$$

$$K_{BA} = \exp(7292/T - 24,9) \quad L \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_W = \exp(1296/T - 4,4) \quad L \cdot \text{mol}^{-1}$$

ifadeleri ile hesaplanabileceği gösterildi.

Çalışmanın asıl konusu olan benzaldehit metil alkol tepkimesi (asetal oluşum) için hız sabitinin ise

$$k_r = \exp(3035/T - 0,73) \quad L^2 (\text{g-kuru reçine})^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$$

ile verilebileceği denge sabiti değerinden hesaplandı.

Deneysel sonuçlar, Amberlit IR120 reçinesinin asetal sentezi için uygun bir katalizör olduğunu göstermiştir. Bundan sonraki çalışmalarda, asetal oluşum tepkimeleri için diğer katalizörlerin test edilmesi uygun olacaktır. Böylece elde edilen uygun katalizör ve bunlara karşılık gelen tepkime hızı ifadeleri reaktör tasarımcılarının kullanımına verilebilecektir.

## 8. KAYNAKLAR

1. Aizawa, T., Nakamura, H., Wakabayashi, K., Kudo, T., Hasegawa, H., 1994, "Process for producing acetaldehyde dimethylacetal", U.S. Patent 5,362,918.
2. Brown, W.H., 1995, "Organic Chemistry", Forth Worth: Saunders College Publishing.
3. Capeletti, M.R., Balzano, L., Puente, G., Laborde, M., Sedran, U., 2000, "Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts", Applied Catalysis A: General, (198), L1-L4.
4. Carey, F.A., 1996, "Organic Chemistry" McGraw-Hill Companies, inc. New York, 3rd ed.
5. Carey, F.A., Sundbergh, R.J., 1990, "Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms", Plenum Press, New York, 3rd ed.
6. Chopeda, S.P., Sharma, M.M., 1997a, "Reaction of ethanol and formaldehyde: use of versatile cation-exchange resins as catalyst in batch and reactive distillation columns", Reactive & Functional Polymers, (32), 53-64.
7. Chopeda, S.P., Sharma, M.M., 1997b, "Acetalization of ethylene glycol with formaldehyde using cation-exchange resins as catalysts: batch versus reactive distillation", Reactive & Functional Polymers, (34), 37-45.
8. Christian, A., Opferma, J., 1954, "Improvements in or relating to the preparation of acetals", G.B. Patent GB706561.

## **KAYNAKLAR (devam)**

9. Çıtak, A., 2001, “Amberlit katalizör varlığında asetik asidin izobütanol ile esterleşme kinetiği çalışması”, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
10. Ege, S., 1994, “Organic Chemistry: Structure and Reactivity”, Lexington, Mass. D.C. Heath, 3rd ed.
11. Felder, R.M., Rousseau, R.W., 1999, “Elementary Principles of Chemical Processes”, John Wiley & Sons, Inc. New York, 3rd ed.
12. Fogler, H.S., 1999, “Elements of Chemical Reaction Engineering”, Prentice Hall, New Jersey, 3rd ed.
13. Greenberg, M.J., Johnson, S.D., McGrew, G.N., 1994, “Method for stabilizing peptide sweeteners in chewing gums and confections with benzaldehyde acetals” U.S. Patent 5,277,919.
14. Gutweiler, M., Driscoll, R.K., Leupold, E.I., 1991, “Polyvinyl acetals and their use”, U.S. Patent 5,019,624.
15. Harwood, L.M., Moody, C.J., Percy, J.M., 1999, “Experimental Organic Chemistry”, Blackwell Science, Oxford, 2nd ed.
16. Hougen, O.A., Watson, K.M., 1943, Ind. Eng. Chem., 35, 529, (Fogler, H.S., 1999, “Elements of Chemical Reaction Engineering”, Prentice Hall, New Jersey, 3rd ed.: Atfen)
17. Hsu, C.Y., Ellis, P.E., 1986, “Process for the production and purification of diethoxymethane by azeotropic distillation”, U.S. Patent 4,613,411.

## **KAYNAKLAR (devam)**

18. <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/class/aldke.htm#09> (Son Erişim Tarihi 14 Aralık 2004).
19. Ishii, T., Ishikawa, K., Maeda, S., Gohbara, M., Iwasaki, Y., Nishida, M., Koda, S., 1993, "Benzaldehyde acetal compounds, preparation process thereof, and herbicidal compositions containing the same as active ingredients". U.S. Patent 5,178,662.
20. Kaufhold, M., El-Chahawi, M., 1996, "Process for preparing acetaldehyde diethyl acetal", U.S. Patent 5,527,969.
21. Kawabata, T., Mizugaki, T., Ebitani, K., Kaneda, K., 2001, "Highly efficient heterogeneous acetalization of carbonyl compounds catalyzed by a titanium cation-exchanged montmorillonite", *Tetrahedron Letters*, (42), 8329-8332.
22. Lee, A.S.Y., Cheng, C.L., 1997, "A novel and selective method for hydrolysis acetals and ketals", *Tetrahedron*, 53 (42), 14255-14262.
23. Pine, S.H., 1987, "Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, 5th ed.
24. Poling, B.E., Praustnitz, J.M., O'Connell, J.P., 1999, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, New York, 5th ed.
25. Sato, K., Kishimoto, T., Morimoto, M., Saimoto, H., Shigemasa, Y., 2003, "Hydrolysis of acetals in water under hydrothermal conditions", *Tetrahedron Letters*, 44, 8623-8625.
26. Sato, S., Sagara, K., Furuta, H., Nozaki, F., 1996, "Kinetic studies of liquid-phase acetal formation catalyzed by Keggin-type heteropolyacids", *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, (114), 209-216.

## **KAYNAKLAR (devam)**

27. Satterfield, C., N., 1980, "Heterogeneous Catalysis in Practice McGraw-Hill, New York, 416 p.
28. Silva, V.M.T.M., Rodrigues, A.E., 2001, "Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies", Chemical Engineering Science, (56), 1255-1263.
29. Smith, J.M., 1981, "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill, New York, 3rd ed.
30. Solomons, G.T.W, 1996, "Organic Chemistry", John Wiley & Sons, inc. New York, 6th ed.
31. Tanaka, Y., Sawamura, N., Iwamoto, M., 1998, "Highly effective acetalization of aldehydes and ketones with methanol on siliceous mesoporous material", Tetrahedron Letters, (39), 9457-9460.
32. Yadav, G.D., Pujari, A.A., 1999, "Kinetics of acetalization of perfumery aldehydes with alkanols over solid acid catalysts", The Canadian Journal of Chemical Engineering, (77), 489-496.