

**BENTONİT DESTEKLİ
HETEROPOLİ ASİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE
FORMİK ASİT-N-BÜTANOL
ESTERLEŞMESİNİN KİNETİK İNCELENMESİ**

Zeynep HİM
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat-2013

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Zeynep Him'in "Bentonit Destekli Heteropoli Asit Katalizörlüğünde Formik Asit-N-Bütanol Esterleşmesinin Kinetik İncelenmesi" başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 15.01.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı): Prof. Dr. MEHMET RIZA ALTIOKKA		
Üye : Prof. Dr. SERMET KABASAKAL		
Üye : Yrd. Doç. Dr. ELİF AKBAY		

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BENTONİT DESTEKLİ HETEROPOLİ ASİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE FORMİK ASİT-N-BÜTANOL ESTERLEŞMESİNİN KİNETİK İNCELENMESİ

ZEYNEP HİM

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA

2013, 85 sayfa

Bu çalışmada, katalizör olarak %10, %20, %30 yükleme oranlarında tonsil destekli heteropoli asit katalizörleri sentezlendi. XRD, FT-IR ve BET metotları ile karakterizasyonu yapıldı ve katalitik aktivitesi formik asit-bütanol esterleşme tepkimesinde test edildi.

Tonsil, saf HPA'lar ve sentezlenen katalizör örneklerinin XRD ve FT-IR incelenmesi sonucu HPA'ların destek maddesi olan tonsil ile etkileştiği görüldü. BET metodu ile ise özgül yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek çapları belirlendi. HPA yükleme oranı arttıkça tonsilin yüzey alanı ve por hacminde azalma görüldü. Ayrıca azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi destekli HPA'ların mezogözenekli katı yapısının karakteristiğine uygun olduğunu göstermiştir.

Katalizörsüz yürüyen formik asit-bütanol esterleşme tepkimesinin ikinci mertebeden basit tersinir bir tepkime modeline uyduğu belirlendi ve hız sabiti hesaplandı.

Katalitik etkinliği en yüksek olan %20 DTP/T katalizörü varlığında formik asit-bütanol esterleşme tepkime kinetiği incelendi. Deneyler kesikli bir reaktörde gerçekleştirildi. Katalizör türü ve miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklığın tepkime hızı üzerine etkisi belirlendi.

Katalizör miktar artışı ile tepkime hızının lineer olarak arttığı belirlendi. Karıştırma hızının ise tepkime hızı üzerinde etkili olmadığı tespit edildi. Deneysel sonuçlar tepkimenin Eley-Rideal mekanizması ile verilebileceğini gösterdi. Bu mekanizma ile uyumlu kinetik ifadenin

$$-r_A = \frac{k_2 K_A W \left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K} \right)}{1 + K_A C_A + K_W C_W} \quad \text{mol.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$$

şeklinde verilebileceği gösterildi. Burada derişimler, mol.L⁻¹ cinsindendir.

Anahtar Kelimeler: Esterleşme, Heteropoli Asit, Heterojen kataliz, Kinetik modelleme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

HETEROPOLY ACID SUPPORTED ON CLAY: AN EFFECTIVE CATALYST FOR ESTERIFICATION OF FORMIC ACID WITH N-BUTYL ALCOHOL AND KINETIC MODELLING

ZEYNEP HİM

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA
2013, 85 pages

In this study, a series of catalysts having 10%, 20% and 30% loadings of DTP on Bentonite were synthesized, the samples were characterized by using XRD, FT-IR, BET method and the catalytic activities of the catalysts were examined by esterification of formic acid with butyl alcohol.

The XRD and FT-IR analyses of Tonsil earth, pure HPA and synthesized catalyst show that there is an interaction between the tonsil and heteropoly acid. The surface area, pore volume and pore size distribution were measured by using the BET method. The surface area and pore volume of Tonsil were reduced considerably by loading of different HPAs on tonsil. The adsorption-desorption isotherms of HPAs were found to agree with the isotherm of Type IV, which was a characteristic of a mesoporous solid.

It has been indicated that the reaction between formic acid-butyl alcohol, conducted without catalyst, follows a simple second order reversible reaction mechanism. Temperature dependency of the forward reaction rate constant was calculated.

The 20% DTP on tonsil showed the highest catalytic activity. Therefore the reaction was studied in the presence of this catalyst. The experiments have been carried out in a stirred batch reactor. The effects of reactant molar ratio, reaction temperature, stirring speed and catalyst loading on the reaction rate have been determined.

It was shown that the reaction rate increases linearly with the catalyst loading. And it has been observed that the stirring speed has no effect on the reaction rate. The experimental results showed that the reaction follows the Eley-Rideal mechanism. The kinetics model depending on this mechanism has been developed as

$$-r_A = \frac{k_2 K_A w \left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K} \right)}{1 + K_A C_A + K_W C_W} \quad \text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

where T is absolute temperature in K.

Keywords: Esterification, Heteropoly acid, Heterogeneous catalysis, Kinetic modelling

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın danışmanlığını üstlenerek, her aşamasında yanımda olan, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, anlayış, özveri ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA'ya,

Beni koşulsuz destekleyen, sevgisini hiçbir zaman esirgemeyen ve tüm hayatım boyunca hep yanımda olduklarını bana hissettiren aileme sonsuz teşekkür ederim.

ZEYNEP HİM

Şubat-2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
3. ESTERLER	6
3.1. Giriş	6
3.2. Esterleşme Mekanizması	7
3.3. Esterlerin Oluşum Tepkimeleri	10
3.3.1. Karboksilli asit anhidritlerinin esterleşmesi	10
3.3.2. Trans esterleşme	11
3.3.3. Açıl klorürlerin esterleşmesi	11
3.3.4. Amidlerin esterleşmesi	12
3.3.5. Nitrillerden ester üretimi	12
3.4. Ester Tepkimeleri	12
3.4.1. Esterlerin hidrolizi	12
3.4.2. Esterlerin amonyak ile tepkimesi	13
3.4.3. Sabunlaşma tepkimeleri	13
3.4.4. Esterlerin indirgenmesi	13
3.4.5. Esterlerin Grignard bileşikleriyle tepkimesi	13

4. KATALİZ VE TEPKİME KİNETİĞİ	15
4.1. Giriş	15
4.2. Heterojen kataliz mekanizması	17
4.2.1. Kimyasal basamağın kontrol etmesi durumunda tepkime mekanizması	19
4.3. Hız Kontrol Basamağının Belirlenmesi	24
4.4. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	29
4.4.1. Emdirme	30
4.4.2. Birlikte çöktürme.....	30
4.4.3. Sol-jel yöntemi	31
4.5. Katalizör Karakterizasyonu	32
4.5.1. X-Işını kırınım desenleri (XRD)	32
4.5.2. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi (FTIR).....	34
4.5.3. N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi (BET metodu)	35
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	38
5.1. Materyaller ve Deney Düzenegi.....	38
5.2. Deneysel yöntem	40
5.3. Katalizör Sentezi	40
5.4. Katalizör Karakterizasyonu	41
5.4.1. X-Işını kırınım desenleri (XRD)	41
5.4.2. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi (FT-IR)	42
5.4.3. N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	42
5.5. Tepkime Deneyleri	43
5.6. Kinetik Deneyler	47
6. DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMU VE KİNETİK MODEL	54
6.1. Katalizör Karakterizasyonu	54
6.1.1. X-Işını kırınım analizi sonuçları (XRD)	54
6.1.2. FT-IR analiz sonuçları.....	55
6.1.3. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi (BET analizi).....	57
6.2. Deneysel Verilerin Yorumu	60

6.2.1. Denge sabitinin hesaplanması	60
6.2.2. Katalizörsüz ortamda formik asit-bütanol esterleşmesi	62
6.2.3. Heterojen kataliz ortamında formik asit-bütanol esterleşmesi	64
6.3. Heterojen Kataliz Tepkime Mekanizması ve Modellemesi	69
6.3.1. Tepkime mekanizması.....	69
6.3.2. Hız sabitlerinin hesaplanması.....	71
6.3.3. Hız ifadesi sabitlerinin sıcaklıkla değişimi	72
6.4. Katalizörsüz ve Katalizörlü Tepkime Hızlarının Karşılaştırılması	76
6.5. DeneySEL verilerin model ile uyumu	76
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	82
EK-1 BULUNAN K DEĞERLERİ YARDIMI İLE MODEL EŞİTLİKLERİNİN ÇÖZÜMÜ İÇİN GEREKLİ YAZILIM	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

4.1. Heterojen katalitik reaksiyondaki basamaklar (Fogler 1992).	17
4.2. Bir katalizör yumağı için kütle transferi ve reaksiyon basamakları (Fogler 1992).	18
4.3. Boş ve işgal edilen bölgeler (Fogler 1992).	19
4.4. Yüzey tepkimesi kontrollü tepkime için başlangıç A derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi	28
4.5. Kristal örgü düzenlemelerine Bragg Yasası' nın uygulanması.....	33
4.6. Adsorpsiyon izotermi.....	37
5.1. Deney düzeneği.....	39
5.2. Katalizör derişiminin formik asit dönüşüm hızı üzerine etkisi (Sıcaklık 343 K, M=1, C _{A0} =1,94 mol/L)	45
5.3. Farklı karıştırma hızlarında zamana karşı formik asit dönüşümü (m/V= 40 g- kuru katalizör.L ⁻¹ , 343 K, M=1, C _{A0} =2 mol/L).....	46
5.4. Reaksiyon hızı üzerine sıcaklığın etkisi (M=1, C _{A0} =1,94 mol/L, m/V= 40 g-kuru katalizör.L ⁻¹).....	47
6.1. XRD diyagramı a) saf tonsil, b) 20% DTP/T, c) 20% DTS/T, d) saf DTP e) saf DTS	54
6.2. FT-IR spektrumu a) saf tonsil, b) 20% DTP/T, c) 20% DTS/T, d) saf DTP e) saf DTS	56
6.3. N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi a) saf tonsil, b) 20% DTP/T ve c) 20%DTS/T	58
6.4. N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi a) saf tonsil, b) 20% DTP/T ve c) 20% DTS/T	59
6.5. 1/T'ye karşı lnK grafiğı	61
6.6. 1/T' ye karşı lnk ₁ grafiğı.....	64
6.7. Formik asit derişiminin tepkime hızı üzerindeki etkisi.....	66
6.8. Bütanol derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi	67
6.9. Su derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi.....	69
6.10. 1/T' ye karşı lnk ₂ grafiğı.....	73
6.11. 1/T' ye karşı lnK _A grafiğı	74

6.12. $1/T'$ ye karşı $\ln K_w$ grafiği	75
6.13. 328 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen dönüşüm-zaman eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	77
6.14. 343 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen dönüşüm-zaman eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	77
6.15. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen dönüşüm-zaman eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

5.1. Tepkimede kullanılan reaktantların ve çözücünün özellikleri	38
5.2. 343 K' de katalizör türüne bağlı olarak ölçülen dönüşüm değerleri ($M=1$, $C_{A0}=2$ mol/L, $m/V=40$ g-kuru katalizör.L ⁻¹ , $t=3$ saat)	43
5.3. 328 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}=0,764$)	48
5.4. 343 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}=0,738$)	48
5.5. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}=0,762$)	48
5.6. 328 K' de katalizör ortamında zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}=0,719$).....	49
5.7. 343 K' de katalizör ortamında zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}=0,720$).....	49
5.8. 358 K' de katalizör ortamında zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}=0,768$).....	49
5.9. 328 K sabit sıcaklıkta formik asit derişimine bağlı olarak zamana karşı asit dönüşümü (40g-kuru katalizör / litre çözelti, $C_{B0}=1,56$ mol/L)	50
5.10. 343 K sabit sıcaklıkta formik asit derişimine bağlı olarak zamana karşı asit dönüşümü (40g-kuru katalizör / litre çözelti, $C_{B0}=1,54$ mol/L).....	50
5.11. 358 K sabit sıcaklıkta formik asit derişimine bağlı olarak zamana karşı asit dönüşümü (40g-kuru katalizör / litre çözelti, $C_{B0}=1,56$ mol/L).....	51
5.12. 358 K sabit sıcaklıkta bütanol derişimine bağlı olarak zamana karşı asit dönüşümü (40g-kuru katalizör / litre çözelti, $C_{A0}=2,11$ mol/L)	51
5.13. 328 K' de zamana karşı elde edilen veriler (40g-kuru katalizör / litre çözelti).....	52
5.14. 343 K' de zamana karşı elde edilen veriler (40g-kuru katalizör / litre çözelti).....	52
5.15. 358 K' de zamana karşı elde edilen veriler (40g-kuru katalizör / litre çözelti).....	53
6.1. Reaksiyonda kullanılan katalizörlerin yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por çapı.....	57
6.2. Farklı sıcaklıklarda denge sabiti ve denge dönüşüm değerleri	61

6.3. Katalizörsüz ortamda, %95 güven aralığında, 328, 343 ve 358 K'de ileriye doğru reaksiyon hızı.....	63
6.4. Formik asit başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{B0} = 1,5 \text{ mol/L}$, $m/V = 40 \text{ g-kuru katalizör.L}^{-1}$)	65
6.5. Bütanol başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{A0} = 2,1 \text{ mol/L}$, $m/V = 40 \text{ g-kuru katalizör.L}^{-1}$)	67
6.6. Başlangıç tepkime hızı üzerine su derişiminin etkisi; $C_{A0} = C_{B0} = \text{sabit}$ (Katalizör miktarı = $40 \text{ g-kuru katalizör/L}^{-1}$ çözelti)	68
6.7. Farklı sıcaklıklarda, %95 güven aralığında elde edilen k_2 , K_A ve K_w değerleri ($m/V = 40 \text{ g-kuru katalizör.L}^{-1}$)	72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

HPA	: Heteropoly asit
DTP	: Dodekatungstosfosforik asit
DTS	: Dodekatungstosilisilik asit
% (w/w)	: Ağırlıkça yüzde oran
C	: Derişim (mol/L)
E	: Aktivasyon enerjisi (J/mol)
k	: Hız sabiti (mol/L.dak)
K	: Denge sabiti
R	: Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
S	: Katalizör yüzeyindeki boş aktif merkez
t	: Zaman (dakika)
T	: Sıcaklık (K)
X	: Dönüşüm
ΔH	: Tepkime ısısı (kJ/mol)

Alt ve üst indisler

₀	: Başlangıç anı
_A	: Formik asit
_B	: n-Bütanol
_t	: Katalizör yüzeyindeki toplam aktif merkez
_w	: Su
_v	: Katalizör yüzeyindeki boş aktif merkez

1. GİRİŞ

Karboksilli asitlerin esterleri büyük bir öneme sahiptir. Çünkü esterler ilaçlar, pestisidler ve parfüm gibi saf ve nitelikli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadırlar. (Harmer ve Sun 2001). Ayrıca boya çözücüleri, yapıştırıcı ve negatif çevresel etkileri nedeniyle kullanımları sınırlandırılmış aromatik bileşikler yerine organik madde olarak kullanıldıklarından, esterleşme endüstriyel açıdan oldukça önemli bir reaksiyon grubunu oluşturur (Lilja ve ark. 2005). Katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilebilen esterleşme reaksiyonları yavaş bir reaksiyon hızına sahiptir ve tersinir reaksiyon grubuna girmektedir. Katalizörsüz esterleşme reaksiyonları, karboksilli asidin protoliziyle ortama verdiği proton aracılığıyla gerçekleştiğinden çok daha yavaştır. Bu nedenle esterleşme karboksilli aside proton verici olarak davranan bir asit katalizör varlığında gerçekleştirilir (Yadav ve Kulkarni 2000).

Katalitik etkilerinin güçlü olmasına rağmen homojen asit katalizörlerinin kullanımı, yan reaksiyonların daha fazla olması, korozyon ve asit içerikli atığın meydana gelmesi gibi birden çok olumsuzluğa neden olduğu için, son yıllarda heterojen asit katalizörü kullanımı artmıştır. Heterojen asit katalizörlerden olan Heteropoli Asitler oksidasyon aktivitelerinin yüksek olmasından ve kuvvetli asidik yapılarından dolayı birçok reaksiyon sisteminde katalizör amaçlı olarak kullanılmaya başlanmışlardır. Sıvı fazda, heteropoli asitler sıvı katalizör gibi davranmaktadırlar, gaz fazında ise heterojen katalizör olarak kullanılması mümkündür. Eğer uygun bir destek materyaline yüklenirse (silika-alümina gibi), asidik heterojen katalizörler kadar yüksek aktiviteye sahip olabilmektedirler.

Heteropoli asitler''green catalyst'' yani çevreye dost, yüksek kaliteli ve yüksek performanslı, yüksek katalitik etkili, düşük toksiditeli, tekrar kullanılabilir katalizörlerdir. Heteropoli asitler saf olarak, küçük gözeneklere sahip olmalarından dolayı düşük katalitik etkiye sahiptirler ve genelde uygun bir destek maddesiyle desteklenirler. HPA' lar pek çok reaksiyonda kullanılan organik ve inorganik asitlerden daha aktif bir katalitik etkiye sahiptir. Pek çok organik reaksiyon Bronsted asidi olan H_2SO_4 , HCl vb. protonik asitlerle veya Lewis asidi olan $AlCl_3$, $FeCl_3$ vb. ile katalizlenirken bu katalizörler yerine HPA ve türevleri

kullanıldığında reaksiyonun daha etkin, oldukça hafif koşullarda, daha yüksek seçicilikte, daha iyi verimle ve daha kısa sürede gerçekleştiği belirlenmiştir.

Pek çok yeni katalitik proseste ve organik sentezde HPA ve türevleri kullanılmaktadır. Özellikle esterleşme reaksiyonlarında yüksek aktiviteye sahip HPA' lar katalizör olarak tercih edilmektedirler. HPA'ler kuvvetli asit olmaları sebebiyle oldukça geniş bir kullanıma sahiptirler ancak bu maddelerin yüzey alanları oldukça küçüktür. Reaktanlar polar moleküller olduklarında HPA'ler oldukça yüksek katalitik aktivite gösterirler. Söz konusu polar olmayan moleküller olduğunda ise reaksiyon katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için oldukça geniş bir yüzey alanı gerekir. Çünkü yüzey alanı arttıkça katalitik aktivite ve termal kararlılık artmaktadır. Bu gibi durumlarda problemin çözümü için katalizörün yüzey alanını artırma yoluna gidilir. Düşük yüzey alanı dolayısıyla HPA'ler silika, aktif karbon, alüminyum oksit ya da kil ile desteklenebilir ve yüzey alanlarının artırımı yoluna gidilebilir (Pizzio ve ark. 1998).

Çalışmamızda destek maddesi olarak kullanılan Bentonit, Türkiye'de rezervi oldukça yüksek ve dolayısıyla kolay ve ucuza temin edilebilen kil yapısında bir madde olup, doğal bir adsorplayıcıdır. Yaklaşık 50-10 milyon yıl önce volkanik patlamalar sonucu oluşan küllerin yeryüzünde birikerek zamanla bu küllerin yüzeyinde kimyasal reaksiyonlar oluşmasıyla sodyum içerikli killeri oluşturmuştur (örn. Sodyum bentonit). Bentonit oldukça karakteristik özelliklere sahip bir kil çeşitidir. Yapısında ikincil mineraller de içerebilir. Bunlar; kuvars, mika, feldispat, kalsit ve alçı taşı olabilir. Yüksek oranda yani yaklaşık olarak % 65-95 oranında montmorillonit içerir. Yüzey alanı ortalama 800 m²/g. olup oldukça geniştir (Bruno 2002). Bentonitin hidratlama, şişme, su absorblama gibi özellikleri bu maddenin geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır. Bentonit ülkemizde ve dünyada bir çok sanayi dalında (gıda, ilaç, kağıt, lastik, gübre, boya, seramik vb.) kullanım alanına sahiptir.

Destekli HPA, katalizör olarak oldukça etkin olması, tekrar kullanılabilmesi, ucuz olması, çevreyle dost olması ve reaksiyon ortamından kolay izole edilebilmesi gibi özellikleri dolayısıyla en çok tercih edilen katalizör tipidir. Bu nedenle tüm çalışmamız boyunca bentonit destekli HPA kullanılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Formik asidin n-bütil alkol ile esterleşmesi tepkimesiyle ilgili olarak, literatürde herhangi fazla bir çalışmaya rastlanmamıştır. Formik asidin tepkimeleri ile ilgili çalışmalar tepkime kinetiğine yönelik olmaktan çok ürün verimliliği ve katalizör seçimi ile ilgilidir. Formik asidin bütanol ile tepkimesinin bir esterleşme tepkimesi olması ve bu çalışmada da tepkime kinetiğinin incelenmesi amaçlandığından literatürde esterleşme kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalar da araştırılmıştır.

Dupont ve arkadaşları (1995) akrilik asit-bütanol esterleşme tepkimesinin kinetiğini çalışmışlardır. Katalizör olarak aktif karbonla desteklenmiş heteropoli asit kullanmışlardır. Kesikli ve sürekli reaktörlerde gerçekleştirilen esterleşme tepkimeleri sonucunda aktif karbon destekli heteropoli asit katalizörlerinin, sülfürik asit ya da asidik reçinelere göre daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir.

Akbay ve Altıokka (2011) ise asetik asit ile n-amil alkol esterleşme kinetiğini Amberlit-15, Amberlit-36 ve Amberlit IR-120 katalizörleri varlığında incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, kullanılan katalizör türleri içersinde en yüksek katalitik aktiviteyi Amberlit-36 katalizörü göstermiş olup deneysel verilerin homojen tepkime kinetiğine uyduğu sonucuna varılmıştır.

Benzil alkolün asetik asit ile esterleşme kinetiği H β , HY ve HZSM-5 katalizörleri varlığında incelenmiştir. H β ve HY katalizörleri varlığında benzil asetatın yanı sıra dibenzil eterin de yan ürün olarak oluştuğu bilirlenmiştir. Esterleşme tepkimesinin Eley-Rideal mekanizmasını uygunluğu ve aktivasyon enerjisinin kullanılan katalizörlere göre sırayla H β <HZSM-5<HY şeklinde azaldığı gösterilmiştir (Sharath ve ark. 2004).

Altıokka ve Çıtak (2003) ise asetik asit-izobütanol esterleşme kinetiğini Amberlit IR-120 katalizörü varlığında ve katalizörsüz ortamda çalışmışlardır. Tepkimenin katalizörsüz ortamda homojen denge tepkimesi, katalizörlü ortamda ise Eley-Rideal mekanizmasına uygun şekilde yürüdüğünü göstermişlerdir. Ayrıca tepkimede katalizör kullanımıyla aktivasyon enerjisinin 59,3 kJ/mol' den 49,0 kJ/mol değerine düşürülebileceğini göstermişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2004) Laktik asidin etanol ile esterleşme tepkimesini incelemek amacıyla beş farklı katalizör kullanmıştır. Katalizör türü, miktarı ve tepkime sıcaklığı parametre olarak seçilmiş ve Langmuir-Hinshelwood mekanizmasının uygulanabilirliği gösterilmiştir. Ayrıca önerilen mekanizmanın doğruluğu FT-IR analizi ile de izlenmiştir.

Bir başka çalışmada ise asetik asidin, bentonit destekli HPAs, TPA, TSA ve MPA katalizörleri varlığında, (n-, sec-, ter-) bütanol ile esterleşme tepkimesi incelenmiştir. XRD, TGA ve FT-IR yöntemleri kullanılarak analiz edilen destekli katalizör türlerinden 20% TPA' nın diğerlerine göre daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Kullanılan alkol türleri içinde en yüksek dönüşüm sırasıyla n-bütanol > sec-bütanol > ter-bütanol şeklinde olduğu rapor edilmiştir (Bhorodwaj ve Dutta 2011).

Asetik asidin 1-oktanol ile esterleşme tepkimesinin kinetiği katalizörlü ve katalizörsüz ortamda çalışılmıştır. Amberlit-36' nın katalizör olarak kullanıldığı reaksiyon üç farklı sıcaklıkta ve kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda esterleşme tepkimesinin Eley-Rideal mekanizmasına uyduğu rapor edilmiştir (Akyalçın ve Altıokka 2012).

Diğer bir çalışmada ise asetik asidin iso-amil alkol ile esterleşme kinetiği heterojen katalizör varlığında incelenmiştir. Katalizör olarak katyon değiştirici reçine olan Purolite CT-175 kullanılmıştır. Tepkime parametreleri; karıştırma hızı, katalizör parçacık çapı, reaktant mol oramları, tepkime sıcaklığı ve katalizör derişimi olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler sonucunda tepkime kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson modeline uyduğu ve genel dönüşümün yüzey tepkimesi kontrollü olduğu gösterilmiştir (Chakrabarti ve Sharma 1991).

Liu ve arkadaşının 2006 yılında yaptığı çalışmada sülfürik asit katalizörlüğünde asetik asit ile metanolün esterleşme tepkimesine suyun etkisi incelenmiştir. Su derişiminin artmasıyla esterleşme tepkime hızının belirgin bir şekilde düştüğü belirlenmiştir (Liu and Goodwin 2006a).

Formik asidin n-bütanol ile esterleşmesi, sulu zirkonyum ile destekli HPA varlığında incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda, destekli HPA kullanıldığında reaksiyonun diğer sıvı asit katalizörlere oranla daha ılımlı şartlar altında

gerçekleştđđ ve dönüşümün oldukça fazla olduğu belirlenmiştir (Nikunj ve Anjali 2005).

3. ESTERLER

3.1. Giriş

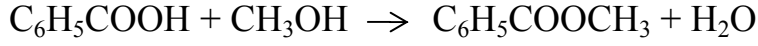
Karboksillik asidin alkollerle tepkimesinde su molekülü ile birlikte oluşan maddeye ester, olaya da esterleşme denir. Ester üretiminde organik ya da inorganik asitler kullanılır.

Esterler kimya sanayinin önemli ürünlerindendir. Sabunlar, balmumları, sentetik dokuma lifleri, ilaçlar, boyalar, parfümler ve plastikler için çözücüler, yapay yiyecek tatlandırıcıları, plastik ana maddeleri ester üretimini önemli kılan çok sayıdaki ürünün küçük bir kısmını oluşturmaktadır.

Doğada pek çok türde organik ester bulunmaktadır. En çok bilinenler yağlar, mumlardır. Esterler hoş kokuları ile bilinir dolayısıyla çiçek ve meyvelerdeki hoş koku içermiş oldukları esterlerin bir sonucudur (Solomons ve Fryhle 2002). Esterler çevreyle dost olmaları sebebiyle kimya endüstrisinde çözücü, ara ürün ve polimer oluşumunda, hoş kokusu sebebiyle kozmetik, ilaç ve gıda endüstrisinde ise emülgatör olarak kullanılırlar. Son zamanlarda dizel yakıt olarak uzun zincirli mono alkil ester kullanımı gündeme gelmiştir (Lui ve ark. 2006a).

Ester sentezinde en çok kullanılan metot karboksilli asitlerin alkollerle bir asit katalizör varlığında direkt esterleşmesidir. Güçlü proton vericiler olan H_2SO_4 , HCl , ve HI gibi gruplar esterleşme reaksiyonlarında oldukça etkilidir. Bu tip asitler, asit katalizör olarak kullanıldığında, reaksiyonun yavaş basamağı alkolün karboksilli asidin protonlanmış karbonil grubu üzerinde nükleofilik atağıdır (Liu ve ark. 2006b).

Esterleşme tepkimesi sonucu kırılan bağın alkil-oksijen bağı olmadığı, oksijen 18 izotobu içeren benzoik asidin metanol ile verdiği tepkimeden anlaşılmıştır. Reaksiyon sonucu kırılan bağ karbonil-oksijen bağıdır ve meydana gelen benzoat ağır oksijen izotopu içerirken, su normal oksijen içerir (Roberts ve Urey 1938).



$\xrightarrow{\text{ağır O izotobu içeren ester}}$ $\xrightarrow{\text{normal O izotobu içeren su}}$

Esterleşme tepkimeleri genel olarak denge tepkimesi üzerinden, asit katalizörü varlığında yürür. Bu süreç kuvvetli asitlerin yokluğunda oldukça yavaş gerçekleşir, fakat bir asit ve bir alkol az miktarda derişik H_2SO_4 veya HCl gibi proton sağlayıcılar varlığında geri soğutucu altında kaynatıldığında birkaç saat içinde dengeye ulaşır. Oluşan esterin miktarı dengenin yönüne bağlıdır. Bu bakımdan karboksilik asit veya alkolün daha fazlasını kullanmak ürünün verimini arttırır. Karboksilik asitlerden esterlerin elde edilmesi bir denge reaksiyonu olduğundan, verimliliği çok düşüktür. Yüksek verim sağlamak için reaksiyon ürünleri içerisindeki suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için de (dengenin ürünlere (ester) doğru kayması için Le Chatelier ilkesine göre); dört farklı yöntem uygulanmaktadır:

- 1) Reaktantlardan birinin aşırısının eklenmesi,
- 2) Ester ya da suyun destilasyonla ayrıştırılması,
- 3) Suyun azeotropik destilasyonla ayrıştırılması,
- 4) Kurutucu madde kullanılarak suyun uzaklaştırılması gerekir.

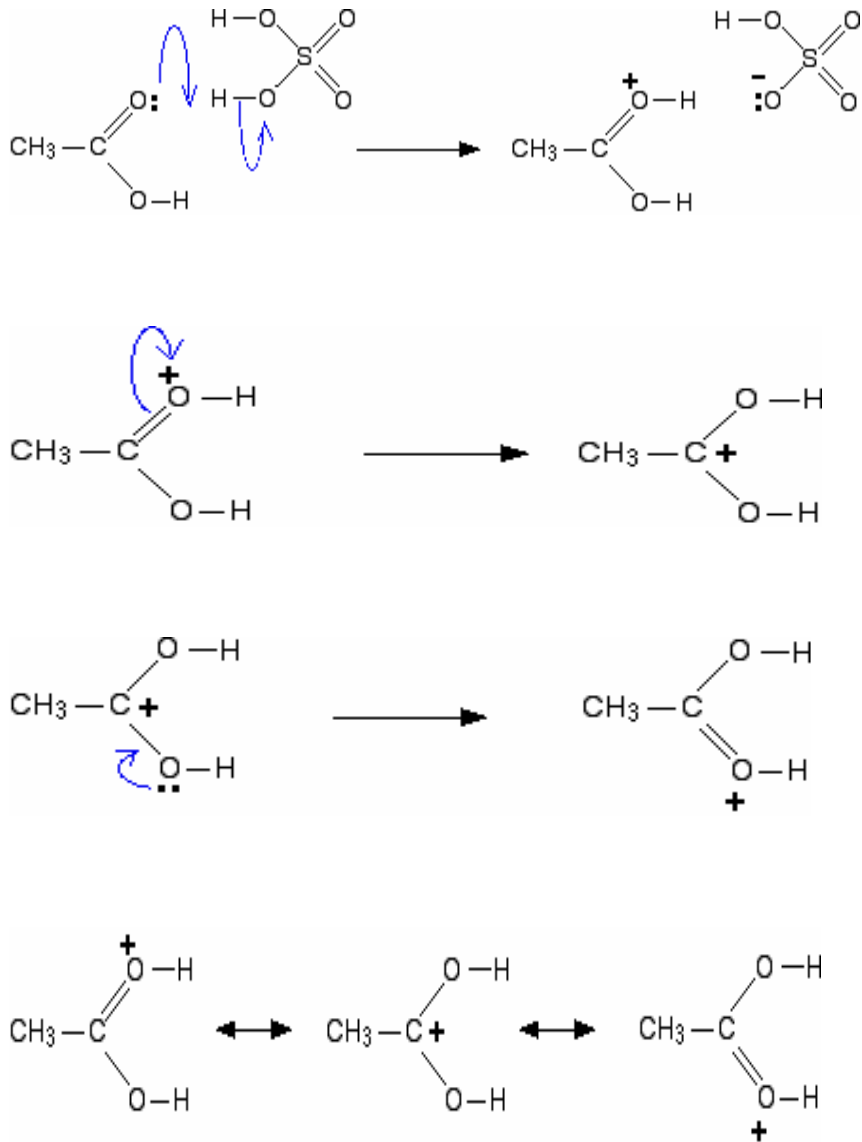
İstenildiği takdirde dengenin yönü alkolün ya da asidin fazlası alınarak istenilen yönde ayarlanabilir (Atkins ve Carey 1999).

3.2. Esterleşme Mekanizması

Asit katalizörlüğünde yürüyen alkol-asit tepkimesi aşağıdaki mekanizmaya üzerinden ilerler.

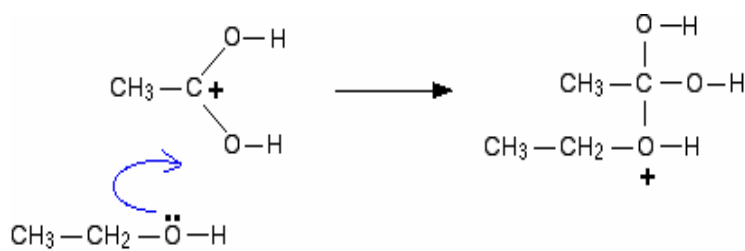
1.Basamak: Karboksilik asidin protonlanması

Karbonil oksijeni asit katalizörü tarafından sağlanan protonla protonla protonlanır ve böylece alkol nükleofili karbon ile bağ yapacak konuma gelir.

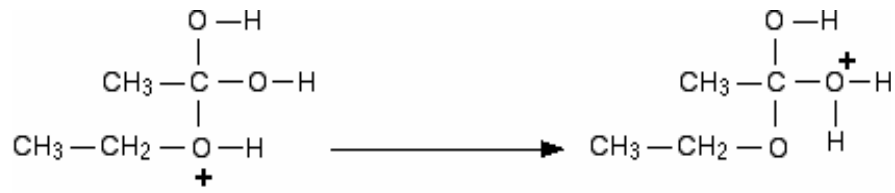


2.Basamak: Protonlanmış aside alkolün nükleofilik atağı; tetrahedral ara ürün oluşması

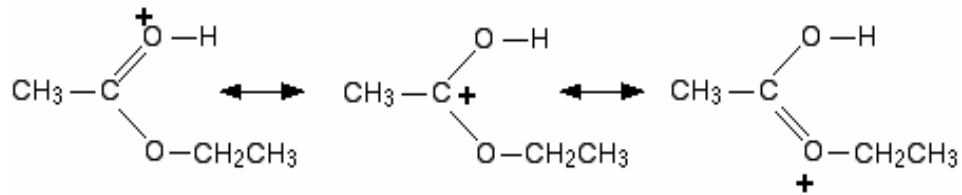
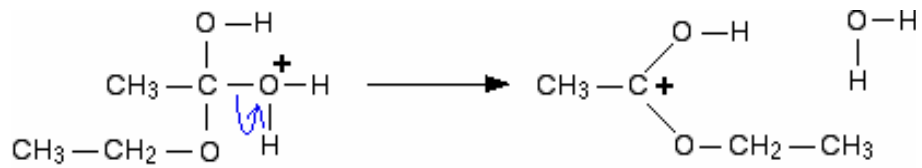
Alkol nükleofili karbonil karbonu ile tetrahedral yapıda bir ara ürün oluşturur. Bu basamak hız belirleyici basamaktır.



3.Basamak: Tetrahedral ara ürünün protonlanması

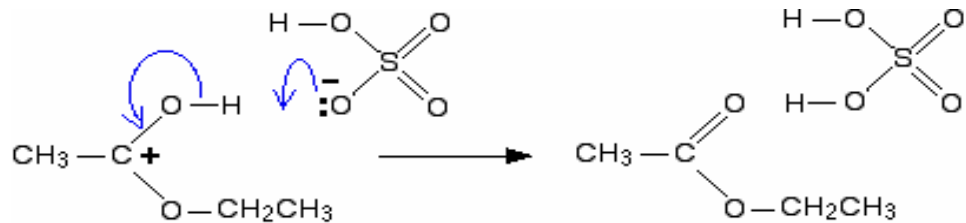


4.Basamak: Protonlanmış esterden H_2O ' nun uzaklaşması



5.Basamak: Deprotonlama ile ester oluşumu

Bu basamakta katalizör protonu tekrar serbest hale geçer.



Bu basamaklardan 1, 4 ve 5 hızlı yürüyen proton transfer tepkimeleridir. 2 ve 3 basamakları ise C-O bağının kırıldığı ve oluştuğu basamaklardır ve aktivasyon enerjileri oldukça yüksektir (yavaş basamak).

Esterleşme hızları; primer, seconder ve tersiyer sırasına göre azalmaktadır. Fakat bazı durumlarda bu yaklaşım doğru değildir. Öyle ki bazı tersiyer alkoller, seconder ve primer alkoller, birbirlerine yakın bir hızla esterleşirler.

Karboksilik asidin – COOH grubuna komşu büyük hacimli gruplar varsa veya alkol molekülü –OH çevresinden dallanmışsa , pozitif merkeze bağlanma engellenir ve esterleşme ile hidroliz hızı azalır. Bu durum ise alkollerin asit moleküllerine yaklaşımını engelleyen sterik etki ile açıklanır (Brown 1997).

Diğer taraftan aynı alkolün sabit sıcaklıkta, farklı asitlerle esterleşme hızları ve denge sabitleri de farklı bulunmuştur. Dallanmış karbon zincirine sahip asitler, düz karbon zincire sahip asitlerden daha yavaş esterleşirler ve ester verimleri daha düşük olur. Tamamen aromatik gruplardan oluşan asitlerin esterleşmesi ise daha yavaştır. Örnek olarak fenilin asit zincirine girmiş olması esterleşme hızını belirgin ölçüde düşürür (Menschutkin 1909).

3.3. Esterlerin Oluşum Tepkimeleri

Ester eldesi sadece karboksilli asit ve alkol tepkimesiyle gerçekleşmez. Bazen karboksilli asit yerine onun türevleri de kullanılabilir. Bu tip tepkimelere örnek olarak: asit anhidrit, trans esterleşme (alkoliz ve asidoliz tepkimeleri), asit klorür, amid ve nitril esterleşmeleri gösterilebilir.

3.3.1. Karboksilli asit anhidritlerinin esterleşmesi

Karboksili asit anhidritlerinin alkoller ile verdikleri ester oluşum tepkimeleridir.



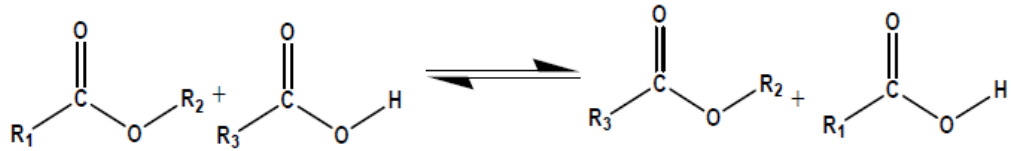
Anhidrite karşılık gelen asit ile alkolün verdiği tepkime, aynı alkolün anhidritle vermiş olduğu esterleşme tepkimesinden daha yavaştır. Bu sebeple asit

anhidritlerden ester eldesinde, reaksiyon çoğu zaman katalizörsüz ortamda gerçekleşir (Solomons ve Fryhle 2002).

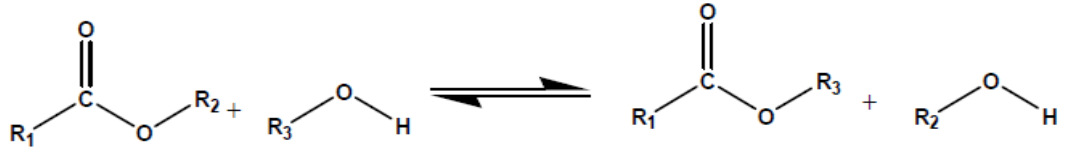
3.3.2. Trans esterleşme

Esterlerin bir karboksilli asit ya da alkolle tepkimeye girip bir diğer esteri oluşturması olayına trans esterleşme denir. Bu tepkimenin asitlerle olanına asidoliz, alkollerle olanına ise alkoliz denir.

Asidoliz tepkimesi;



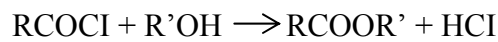
Alkoliz tepkimesi;



Asidoliz tepkimeleri asidik katalizörler varlığında gerçekleştirilirken, alkoliz tepkimeleri asidik veya bazik katalizörler varlığında gerçekleştirilir.

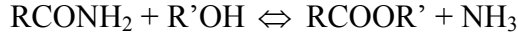
3.3.3. Açıl klorürlerin esterleşmesi

Esterler aynı zamanda açıl klorür tepkimeleriyle de sentezlenebilirler. Çünkü açıl klorürler nükleofilik katılma-ayırılma tepkimelerinde karboksilik asitlerden daha etkindirler. Açıl klorürlerin alkollerle tepkimesi hızlı bir şekilde oluşur ve bu nedenle çoğu zaman asit katalizöre ihtiyaç yoktur.



3.3.4. Amidlerin esterleşmesi

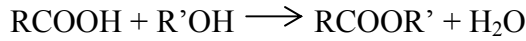
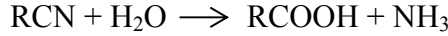
Karboksilik asit amidleri alkollerle tepkimeye girerek esterleri oluştururlar.



Bu tür tepkimelerde denge genelde amid yönündedir. Ester verimini arttırmak için ortama H_2SO_4 veya HCl ilave edilir. Bu asitlerin fazlası NH_3 ile tepkimeye girerek dengeyi ester yönüne kaydırırlar. Kaynama noktası yüksek olan alkoller kullanıldığında sıcaklık artırılarak da NH_3 sistemden uzaklaştırılabilir.

3.3.5. Nitrillerden ester üretimi

Nitrilden ester üretiminde; önce nitrilin hidrolizi ile asit elde edilir. Daha sonrada asit-alkol tepkimesinden istenilen asidin esteri bildiğimiz şekilde elde edilir.



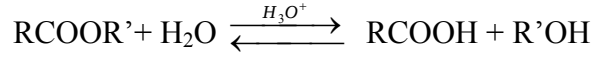
3.4. Ester Tepkimeleri

3.4.1. Esterlerin hidrolizi

Bir karboksilli asit ile bir alkolün esterleşmesi tersinir bir tepkimedir. Esterleştirmede dengenin ester yönüne kayması için alkol aşırı alınır. Tepkimeyi tersine çevirmek, yani bir esterin bir karboksilli aside asit katalizli hidrolizi için, suyun aşırısı kullanılır. Aşırı su dengeyi karboksilli asit yönüne kaydırır. Esterleşmenin tersine yürüyen bu türdeki tepkimeye esterlerin hidrolizi denir.

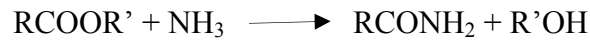
Hangi sonucun olacağı seçilen deneysel şartlara bağlı olacaktır. Bir asidi esterleştirmek istediğimizde alkolün fazlasını kullanmalı ve oluşan suyu mümkünse uzaklaştırmalıyız. Eğer esteri hidroliz etmek istersek suyun fazlasını

kullanmalıyız, yani esteri seyreltik sulu HCl veya seyreltik sulu H₂SO₄ ile geri soğutucu altında kaynatmalıyız.



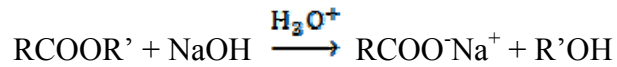
3.4.2. Esterlerin amonyak ile tepkimesi

Esterler sulu amonyak veya aminlerle tepkimeye girerek amitleri verirler (Course 1989).



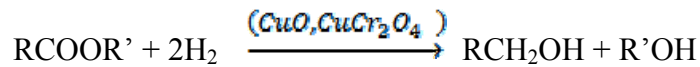
3.4.3. Sabunlaşma tepkimeleri

Baz katalizli bütün ester hidrolizlerine sabunlaşma denir. Bu tepkime tek yönlüdür ve elde edilen ürün (sabun) karboksilat tuzudur.



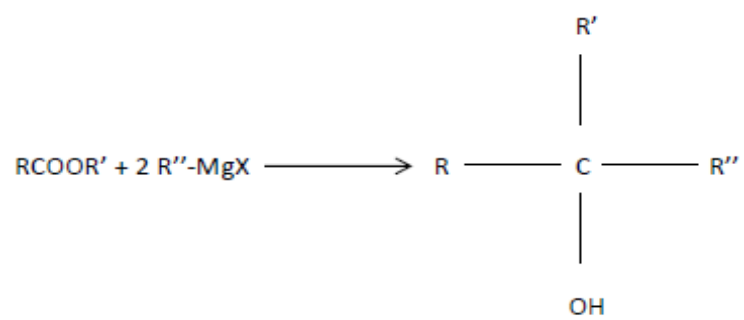
3.4.4. Esterlerin indirgenmesi

Esterler basınç altında katalitik hidrojenlenme ile ya da hidrürle indirgenebilirler. İndirgenme sonucu oluşan ürün alkoldür.



3.4.5. Esterlerin Grignard bileşikleriyle tepkimesi

Esterlerin grignard bileşikleriyle tepkimesi sonucu iki R grubu aynı olan üçüncül alkoller elde edilir (Fesseden ve Fesseden 1992).



4. KATALİZ VE TEPKİME KİNETİĞİ

4.1. Giriş

Reaksiyon hızını arttıran ancak reaksiyon sonunda değişime uğramadan çıkan maddelere *katalizör* denir. Genel olarak; tepkime hızını arttıran katalizörlere pozitif katalizör, azaltanlara ise negatif katalizör denir. Günümüzde negatif katalizörler pozitif katalizörler kadar öneme sahip olup genellikle gıda endüstrisinde, gıdaların bozunma süresini uzatıp uzun süre saklanmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadırlar. Katalizör aktivitesini arttıran maddelere promotör (aktivatör), azaltan maddelere ise inhibitör (katalizör zehiri) denir (Atalay 2005).

Tepkime hızı genel olarak sıcaklık yükseltilerek arttırılabilir. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrayan reaktant ve ürün varlığında tepkime hızı katalizör kullanılarak arttırılabilir. Katalizör kimyasal olarak, reaksiyon için farklı bir mekanizma izleyerek reaksiyon hızını değiştirir. Ayrıca, tepkime mekanizması içinde yer almakla birlikte tepkime sonunda harcanmadan tekrar ortaya çıkar. Ancak katalizör, ürün oluşumunu hızlandırır ya da yavaşlatırken dengeyi etkilemez.

Katalizör kullanımda kimyasal reaksiyonlarda ürün verimliliğini ve seçiciliğini arttırmak esastır. Verimlilik; reaksiyona giren reaktanların bir molü başına oluşan spesifik ürünün miktarını ifade eder. Seçimlilik ise; istenmeyen ürünün bir molü başına istenen ürünün mol sayısı olarak tanımlanır. Bir tepkimede istemeyen yan ürün oluşuyorsa; yan ürün oluşumunu etkilemeyen ve istenilen ara ürün oluşumunu hızlandıran katalizör kullanılır ya da istenmeyen ürün oluşumunu yavaşlatan inhibitörler kullanılır. Böylece reaktanların istenilen ürüne dönüşümü büyük oranda sağlanır (Levenspiel 1972).

Tamamen homojen bir faz içinde gerçekleşen katalitik sürece **homojen kataliz** denir. Bu fazlar genellikle gaz ve sıvı faz şeklinde olurlar. Homojen katalizörün diğer katalizörlere göre üstünlüğü zehir ve inhibitörlere karşı çok fazla duyarlı olmayışıdır. Ancak homojen katalizörün reaksiyon sonunda ortamdaki uzaklaştırılması gibi durumlarda bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Önemli

homojen katalizörler; asit baz katalizörleri, Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+2} gibi ametal iyonları ve I_2 , NO gibi ametal bileşikleridir (Atalay 2005).

Katalitik süreç birden fazla faz içeriyorsa, bu katalitik sürece **heterojen kataliz** denir. Reaktantlar ve ürünler sıvı veya gaz fazda bulunurlar. Bu türdeki katalizörler tepkime ortamından kolaylıkla ayrılabilimleri, korozyon olmamaları ve daha az yan ürün oluşumuna sebep olmaları gibi nedenlerle homojen katalizörlere göre daha çok tercih edilirler (Altıok ve Çıtak 2003). Heterojen katalizör varlığında bir tepkimenin gerçekleşmesi için reaktantların tamamının veya en az birinin yüzeyde tutunması gerekir. Bu tutunma fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda; reaksiyona giren madde molekülleri katı yüzeyde zayıf Van der Waals kuvvetleriyle tutunurlar. Fiziksel adsorpsiyon prosesi ekzotermik olup adsorpsiyon ısısı oldukça düşüktür. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan maddenin yüzeyde tutunması kimyasal bağ vasıtasıyla gerçekleşir. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için adsorplanan madde ile yüzey arasında mutlaka bir etkileşim olmalıdır. Kimyasal adsorpsiyonun oluşması için bir eşik enerjisinin aşılması gerekir. Yani fiziksel adsorpsiyona göre yavaş ilerler ve belli bir sıcaklığın üzerinde gerçekleşir (Sarıkaya 1993).

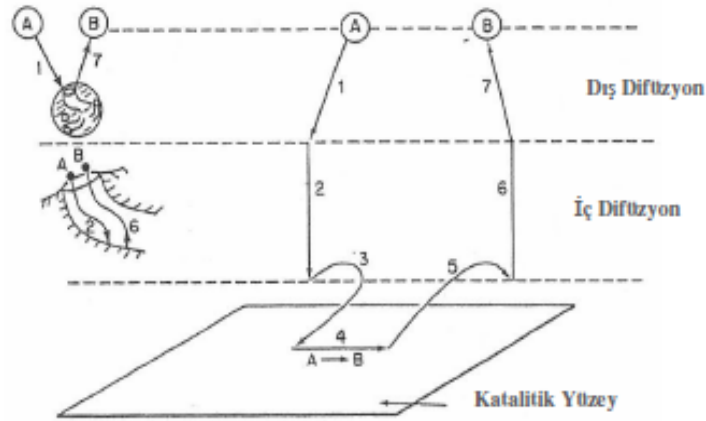
Katalitik teori; verilen bir reaksiyonun tamamen katı yüzey tarafından katalizlenmediği sadece belirli aktif merkez ya da bölgelerde katalizlendiği önerisiyle yapılmıştır. Dolayısıyla bir katalizörde bütün yüzeyler aktif değildir ve tepkime sadece belirli merkezler tarafından katalizlenir. Bu tür merkezlere *aktif merkez* denir. Taylor bu bölgelerin yüzeydeki düzensizlikler, çatlaklar ve kristal köşeleri nedeniyle var olan kararsız atomlar tarafından oluşturulduklarını savunmuştur. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar fazla ise katalizör de o kadar etkin olur (Fogler 1992).

Katalizörler uzun süreli kullanımları sonucunda başlangıçtaki aktifliğini koruyamazlar. Zaman ilerledikçe katalizör aktivitesinde azalma meydana gelir ve duruma göre katalizör deaktivasyonu ya da katalizör zehirlenmesi olarak bilinir. Deaktivasyonda; yüzey kristal yapısında zamanla değişim meydana gelir. Katalizör zehirlenmesinde ise; katalizör yüzeyindeki aktif merkezler üzerine bir materyal çöker ve katalizör zamanla eskimeye başlar (poisoning).

4.2. Heterojen kataliz mekanizması

Bir heterojen kataliz tepkimesi birbirini takip eden bağımsız basamaklar üzerinden gerçekleşir. Bu basamaklar aşağıdaki şekilde sıralanır: (Fogler 1992)

- 1) Reaktantların akışkan yığınının katalizör dış yüzeyine aktarımı, difüzyonu (kütle aktarımı)
- 2) Reaktantların katalizör dış yüzeyinden gözenekler yoluyla katalizör iç yüzeyine aktarımı (kütle aktarımı)
- 3) Reaktantların katalizör yüzeyine tutunması (adsorpsiyon)
- 4) Katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleşmesi (kimyasal tepkime)
- 5) Ürünlerin katalizör yüzeyinde serbest hale geçmesi (desorpsiyon)
- 6) Ürünlerin gözenekler boyunca katalizör iç yüzeyinden katalizör dış yüzeyine aktarımı (kütle aktarımı)
- 7) Ürünlerin katalizör dış yüzeyinden akışkan yığını (çözelti ortamı) içine aktarılması (kütle aktarımı)

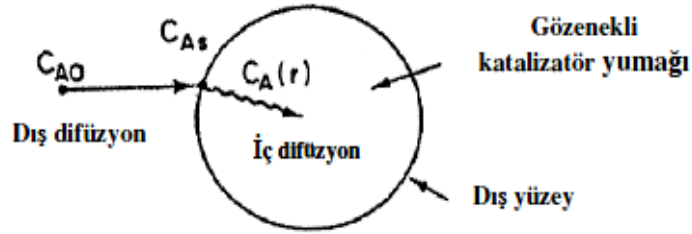


Şekil 4.1. Heterojen katalitik reaksiyondaki basamaklar (Fogler 1992).

Tepkimenin gerçekleştiği koşullara ve özelliklerine bağlı olarak yedi basamaktan herhangi biri en yavaş olanıdır. Böylece toplam tepkime hızı bu basamaklardan en yavaş olanın hızına eşittir. 1, 2, 6, ve 7 kütle aktarım (fiziksel)

basamağı, 3, 4, ve 5 ise tepkime (kimyasal) basamağıdır. Fiziksel basamakların kimyasal basamaklardan çok daha hızlı gerçekleşmesi durumunda aktif merkezlerin hemen yakınındaki reaktan derişimi çözeltideki derişimine eşit alınabilir. Bu durumda difüzyon basamakları toplam tepkime hızı üzerinde etkili değildir. Eğer tepkime basamağı kütle aktarım basamağından çok hızlıysa kütle aktarım basamağı tepkime hızını belirler.

Reaktantların kütle transferi ilk önce, çözelti ortamından katalizör yumağının dış yüzeyine doğrudur. Daha sonra reaktantlar dış yüzeyden yumak içindeki gözeneklere difüze olur ve reaksiyon gözeneklerin katalitik yüzeyi üzerinde gerçekleşir. Bu iki basamaklı difüzyonun şematik gösterimi şekilde verilmektedir.



Şekil 4.2. Bir katalizör yumağı için kütle transferi ve reaksiyon basamakları (Fogler 1992).

Heterojen bir katalitik reaksiyon; sıcaklık, reaktantların basıncı, akış hızı ve katalizör porozitesi tarafından büyük oranda etkilenmektedir. Özellikle sıcaklık 10 K kadar değiştirildiğinde reaksiyon hızı 3 ya da 4 kat, difüzyon hızı ise 1.2 kat kadar değişir. Dolayısıyla sıcaklık düşürüldüğünde kimyasal reaksiyonun hızı difüzyon hızından daha hızlı düşecektir ve düşük sıcaklıklarda proses daha çok kinetik kontrollü olacaktır.

4.2.1. Kimyasal basamağın kontrol etmesi durumunda tepkime mekanizması

Heterojen katalitik tepkimelerin çok büyük bir kısmı, kimyasal basamak (3., 4. ve 5. basamak) kontrollüdür. Bu nedenle bu basamakları ayrı ayrı incelemek faydalı olacaktır.

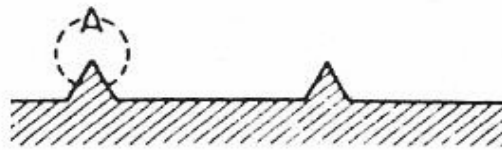
Adsorpsiyon (3. Basamak)

Katalizör yüzeyindeki boş aktif merkezler S ile, herhangi bir A maddesinin atom ya da molekülleri tarafından doldurulmuş aktif merkezler ise A.S ile gösterilsin. Bu durumda A' nın S üzerindeki adsorpsiyonu;



şeklinde gösterilir. C_t toplam aktif merkez derişimi olup katalizörün içerdği toplam aktif merkez sayısının Avagadro sayısına bölümüdür (mol/gkat.). C_v boş aktif merkez derişimidir. $C_{A.S}$ ise kaplanmış aktif merkez derişimi olup, A' nın bir biriminin S üzerinde adsorplanacağı anlamına gelir. Aktif merkez denkliği;

$$C_t = C_v + C_{A.S} \quad (4.2)$$



Şekil 4.3. Boş ve işgal edilen bölgeler (Fogler 1992)

şeklindedir ve aktif merkez denkliği olarak bilinir. (4.1) Tepkimesi elementer kabul edilirse;

$$A' \text{ nın yüzeyde tutunma hızı (adsorplanma hızı)} = k C_A C_v \quad (4.3)$$

$$A' \text{ nın yüzeyden ayrılma hızı (desorplanma hızı)} = k_{-A} C_{A.S} \quad (4.4)$$

eşitlikleri verilir. Net adsorpsiyon hızı;

$$r_{AD} = k_A C_A C_V - k_{-A} C_{A.S} \quad (4.5)$$

olacaktır. k_A ve k_{-A} tutunma ve ayrılma prosesleri için orantı katsayısıdır. Adsorpsiyon denge sabiti; $K_A = k_A / k_{-A}$ olarak tanımlanır ve Eşitlik (4.5);

$$r_{AD} = k_s \left(C_A C_V - \frac{C_{A.S}}{K_A} \right) \quad (4.6)$$

eşitliğine dönüşür. Denge anında net adsorpsiyon hızı sıfırdır. (4.5). ve (4.6). eşitlik denge anı için düzenlenirse;

$$C_{A.S} = K_A C_V C_A \quad (4.7)$$

eşitliği elde edilir. (4.7) eşitliğinde ($C_V = C_t - C_A$) olup;

$$C_{A.S} = K_A C_V C_A = K_A C_A (C_t - C_{A.S}) \quad (4.8)$$

$$C_{A.S} = \frac{K_A C_A C_t}{1 + K_A C_A} \quad (4.9)$$

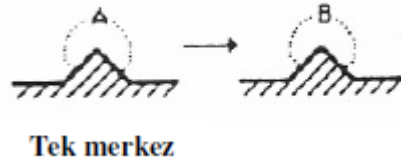
eşitliği elde edilir ve bu eşitlik (4.1). tepkime için Lagmuir adsorpsiyon izotermi olarak bilinir.

Yüzey tepkimesi (4. Basamak)

Herhangi bir reaktant katalizör yüzeye adsorplandığı zaman, tepkime ürünlerini oluşturmak için birçok durumda tepkimeye girebilir (Fogler 1992). Bu durumlardan en sık rastlanan üç tanesi aşağıda açıklanmıştır:

a) Tek merkez mekanizması

Bu türdeki mekanizmada sadece reaktantın adsorplandığı aktif merkez yer alır. Örnek olarak A reaktantının molekülleri aktif merkez tarafından adsorplandıktan sonra B ürününe dönüşür.



Tepkimenin elementer olduğu kabul edilirse yüzey tepkime hızı;

$$r_s = k_s C_{A.S} \quad (4.11)$$

$$r_{-s} = k_{-s} C_{B.S} \quad (4.11a)$$

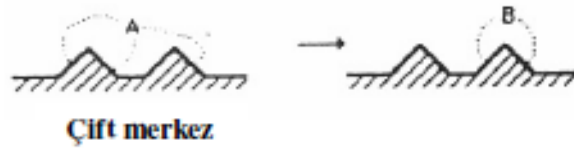
$$r_s = k_s \left(C_{A.S} - \frac{C_{B.S}}{K_s} \right) \quad (4.12)$$

şeklinde yazılır. $K_s = \frac{k_s}{k_{-s}}$ eşitliği yüzey tepkimesi denge sabitidir.

b) Çift merkezli mekanizma

Yüzey tepkimesinde, zaten bir bölge üzerinde adsorbe olan reaktant bitişikteki boş ya da dolu merkezle de etkileşime girer ve üzerinde ürünün adsorbe olduğu bir bölge vermek üzere reaksiyon verir.

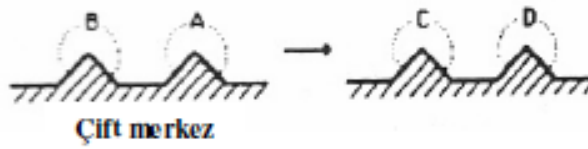




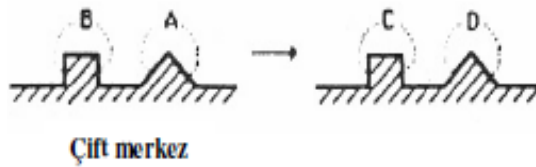
$$r_s = k_s C_{A.S} C_S - k_{-s} C_{B.S} C_S \quad (4.14)$$

$$r_s = k_s \left(C_{A.S} C_S - \frac{C_{B.S} C_S}{K_s} \right) \quad (4.15)$$

Çift merkezli başka bir örnek de adsorbe olmuş iki bileşen arasındaki tepkimedir.



Üçüncü bir çift merkezli mekanizma ise farklı türdeki S ve S' bölgeleri üzerine adsorbe olmuş iki türün reaksiyonudur.



$$r_s = k_s \left(C_{A.S} C_V - \frac{C_{B.S} C_V}{K_s} \right)$$

$$r_s = k_s \left(C_{A.S} C_{B.S} - \frac{C_{C.S} C_{D.S}}{K_s} \right)$$

$$r_s = k_s \left(C_{A.S} C_{B.S'} - \frac{C_{C.S'} C_{D.S}}{K_s} \right)$$

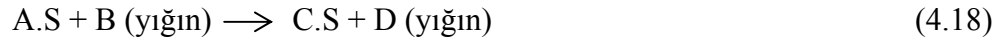
yüzey tepkime hızlarıdır.

Yukarıda tanımlanan tek veya çift merkezli mekanizmaları içeren tepkimeler Langmuir Hinshelwood kinetiği (Haugen-Watson) olarak bilinir (Fogler 1999). Bu model Langmuir adsorpsiyon izotermlerinin varsayımlarını içerir. Diğer varsayımlar:

- Adsorpsiyon dengesinin her zaman kurulabildiği varsayılır
- Tepkimenin katalizör üzerinde kimyasal olarak adsorplanan reaktif arasında olduğu kabul edilir.

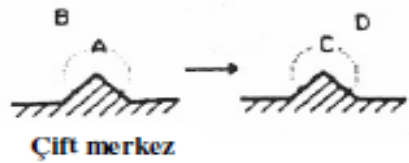
c) Eley-Rideal mekanizması

Adsorplanmış A, yığın içindeki B ile etkileşir, adsorplanmış C ve yığın içindeki D ürününe dönüşür.



$$r_s = k_s \left(C_{A.S} C_B - \frac{C_{C.S} C_{D.S}}{K_s} \right) \quad (4.19)$$

yüzey tepkimesi hız ifadesidir.



Desorpsiyon (5. Basamak)

Reaksiyon sonucu oluşan ürünler daha sonra yığın içine adsorbe olurlar. C ürünü için bu mekanizma;



şeklinde. Desorpsiyon hızı adsorpsiyon hızının tersi yöndedir. Mekanizmaya karşılık gelen hız ifadesi ise;

$$r_D = k_D \left(C_{C.S} - \frac{C_C C_V}{K_D} \right) \quad (4.21)$$

şeklindedir. K_D : desorpsiyon sabiti C ürünün yüzey adsorpsiyonunun tersine eşittir. Bu durumda desorpsiyon hızı adsorpsiyon hızının ters işaretlisi olacaktır.

$$r_D = -r_{AD}$$

Dolayısıyla,

$$K_D = \frac{1}{K_{AD}} \text{ şeklinde yazılabilecektir.}$$

4.3. Hız Kontrol Basamağının Belirlenmesi

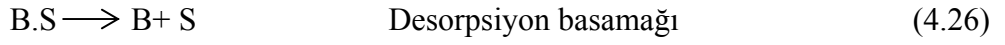
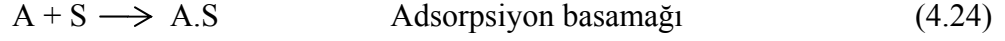
Hız belirleyici basamak kontrol basamağı olarak bilinir. Heterojen bir tepkimenin hız ifadesini çıkartmak için hız basamağı tespit edilir ve kinetik eşitlik bu basamağa göre yazılmalıdır. Bir tepkimede yatışkan hal koşullarında her üç basamağa ait hızlar birbirine eşit olacaktır.

$$-r_A = -r_{AD} = -r_S = -r_D \quad (4.22)$$

Bu basamaklardan en yavaş olanı kontrol basamağı olacaktır ve bu basamağın hızı arttırıldığında toplam dönüşüm hızı da artacaktır. Heterojen kataliz mekanizmasında kontrol basamağı genel olarak Lagmuir Hinshelwood modeliyle belirlenir. Bu modelde reaksiyonun seri basamaklar üzerinden yürüdüğü kabul edilir. Basamaklardan birinin hız kontrol basamağı olduğu ve diğerlerinin denge konumunda oldukları kabul edilerek kinetik eşitlikler türetilir. Türetilen kinetik eşitlik deneysel verilerle doğrulanmalıdır. Aksi durumda başka bir kontrol basamağı varsayımı yapılarak aynı işlemler tekrarlanır. Sonuçta elde edilen genel hız ifadesi, seçilen kontrol basamağına göre farklılık gösterir. Dolayısıyla her bir hız kontrol basamağına ait kinetik eşitlik ve genel hız ifadesi farklıdır. Bir başka ifadeyle elde edilen hız ifadesi sadece söz konusu kontrol basamağı için doğrudur. Örnek bir tepkime için genel dönüşümün;



şeklinde olduğu kabul edilirse; adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ve desorpsiyon basamaklarından her birinin kontrol basamağı olması durumunda tepkime mekanizması;



şeklinde yazılır.

Adsorpsiyon kontrol

Bu basamağın hız kontrol basamağı olması, bu adımın diğerlerine göre daha yavaş yürüdüğü anlamına gelir ve diğer basamakların denge hallerini koruduğu varsayılır. Böylece hız ifadesi;

$$r_{AD} = k_A \left(C_A C_V - \frac{C_{A.S}}{K_{AD}} \right) \quad (4.27)$$

şeklinde olacaktır. Yüzey tepkimesi ve desorpsiyon basamaklarının dengede olduğu varsayılarak;

$$C_{A.S} = \frac{C_{B.S} C_C}{K_S} \quad (4.28)$$

$$C_{B.S} = K_B C_B C_V \quad (4.29)$$

olacaktır. K_B ; B ürününün adsorpsiyon sabitidir. (4.27). Eşitlikte bu değerler yerine koyulduğunda;

$$r_{AD} = k \left(C_A - \frac{K_B C_B C_C}{K_S K_{AD}} \right) \quad (4.30)$$

adsorpsiyon hız ifadesi elde edilir. Aktif merkez denkliği;

$$C_t = C_v + C_{A.S} + C_{B.S} \quad (4.31)$$

şeklinde olacağından, C_{AS} ve C_{BS} ' nin değerleri yerine konularak C_v için çözüm yapılır;

$$C_v = \frac{C_t}{1 + \frac{K_B}{K_S} C_C C_B + K_B C_B} \quad (4.32)$$

ve yukarıdaki eşitlik elde edilir. Bu değerler (4.27). eşitlikte yerine koyulup tekrar düzenlenirse

$$r_{AD} = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K} \right)}{1 + K C_C C_B + K_B C_B} \quad (4.33)$$

adsorpsiyon basamağının kontrol basamağı olması durumunda hız ifadesi bu şekilde elde edilir. Burada $k = k_A C_t$, $K' = \frac{K_B}{K_S}$ dir. Bu ifade, değişkenlerin ölçülebilir olması sebebiyle, deneysel verilere uygulanabilir. (4.33). eşitlik, ürün oluşumunun olmadığı başlangıç anı için yazılırsa;

$$-r_{A,0} = r_{AD,0} = k C_{A,0} \quad (4.34)$$

eşitliğine indirgenir. Elde edilen bu eşitlik, başlangıç tepkime hızının, başlangıç A derişimi ile doğrusal olarak değiştiğini gösterir. Dolayısıyla başlangıç tepkime hızı başlangıç A derişimi ile doğrusal olarak değişiyorsa tepkimenin adsorpsiyon kontrollü olduğu söylenebilir.

Yüzey tepkimesi kontrol

Bu durumda hız ifadesi, yüzey üzerinde gerçekleşen reaksiyona göre yazılır ve diğer basamakların dengede oldukları varsayılır. Tepkime hız ifadesi;

$$r_s = k_s \left(C_{A,S} - \frac{C_C C_{B,S}}{K_s} \right) \quad (4.35)$$

şeklindedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon basamaklarının denge hallerini korudukları varsayıldığından

$$C_{A,S} = K_{AD} C_V C_A \quad (4.36)$$

$$C_{B,S} = K_B C_V C_B \quad (4.37)$$

eşitlikleri yazılabilir. (4.35). eşitlikte bu değerler yerine konulduğunda;

$$r_s = k_s K_{AD} \left(C_A - \frac{C_C C_B}{K} \right) C_V \quad (4.38)$$

şeklinde yazılır. (4.36) ve (4.37) eşitlikleri (4.30) ile birlikte C_V için çözülüp düzenlenirse

$$C_V = \frac{C_t}{1 + K_B C_B + K_{AD} C_A} \quad (4.39)$$

yazılır. Bulduğumuz bu ifade (4.34). eşitlikte yerine konulduğunda

$$r_s = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K} \right)}{1 + K_{AD} C_A + K_B C_B} \quad (4.40)$$

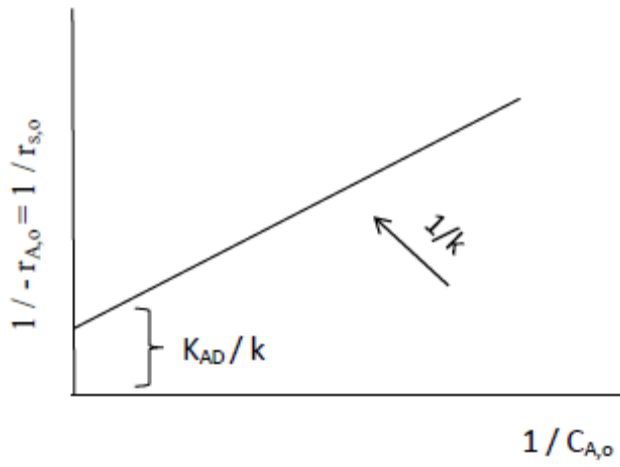
olarak elde edilir. Bu eşitlikte $k = k_s C_t K_{AD}$ 'dir. Eşitlik (4.40) için ürün derişimlerinin yer almadığı başlangıç hız ifadesi

$$-r_{A,0} = r_{s,0} = \frac{k C_{A,0}}{1 + K_{AD} C_{A,0}} \quad (4.41)$$

eşitliğine indirgenir. Eşitlik (4.41) lineer formda;

$$\frac{1}{r_{s,0}} = \frac{K_{AD}}{k} + \frac{1}{kC_{A,0}} \quad (4.42)$$

bu şekilde yazılır. Eğimi $1/k$, kesimi K_{AD}/k olan grafik Şekil (4.4)'te görülmektedir. Sonuç olarak yapılan çalışmalar sonucu elde edilen deneysel veriler Şekil (4.4)'ü doğruluyorsa, tepkimenin yüzey kontrollü olduğu sonucu çıkarılır.



Şekil 4.4. Yüzey tepkimesi kontrollü tepkime için başlangıç A derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi

Desorpsiyon kontrol

B' nin desorpsiyon hızı,

$$r_D = k_D (C_{B,S} - K_B C_B C_V) \quad (4.43)$$

şeklinde yazılır ve diğer basamakların dengede oldukları kabul edilerek,

$$C_{A,S} = K_{AD} C_V C_A \quad (4.44)$$

$$C_{B,S} = K_S \left(\frac{C_{A,S}}{C_C} \right) \quad (4.45)$$

eşitlikleri yazılır. Bu eşitlikler (4.44)'te yerine konularak hız ifadesi,

$$r_D = k_D K_S K_{AD} \left(\frac{C_A}{C_C} - \frac{C_B}{K} \right) C_V \quad (4.46)$$

elde edilir ve (4.31), (4.36), (4.45) eşitlikleri birlikte çözülürse C_V ,

$$C_V = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K} \right)}{C_C + K_{AD} C_A} \quad (4.47)$$

şeklinde elde edilmiş olur. Bu değerler (4.43)'te yerine konulduğunda ölçülebilir değerler cinsinden hız ifadesi,

$$r_D = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K} \right)}{C_C + K_{AD} C_A + K C_A} \quad (4.48)$$

eşitliği olarak elde edilir. Burada $k = k_D K_{AD} C_t$ ve $K' = K_{AD} K_S$ ' dir. (4.44). eşitlik ürün oluşumunun olmadığı başlangıç hızı için yazılırsa,

$$-r_{A,0} = r_{D,0} = k_D C_t \quad (4.49)$$

eşitliğine indirgenir. Eşitlik (4.49) başlangıç tepkime hızının başlangıç reaktant derişiminden bağımsız olduğunu gösterir. Eğer reaktantın başlangıç derişimi değiştirildiğinde başlangıç tepkime hızı değişmiyorsa tepkimenin desorpsiyon kontrollü olduğu sonucu çıkarılır.

Eşitlik (4.33), (4.40) ve (4.48) ile verilen hız ifadeleri sırasıyla; adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ve desorpsiyon basamağı kontrollü olması durumuna karşılık gelir ve sadece tepkime (4.23) için geçerlidir. Yani bir başka tepkime ve kontrol basamağı için kullanılamazlar. Başka her bir tepkime için hız ifadelerinin benzer şekilde türetilmeleri gerekir.

4.4. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlama tekniği; katalizörün özelliğine, katalizöre eklenen destek maddelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre seçilir. Katalizörün yüzey alanı, gözenek boyutu, tanecik boyutu ve içerdiği metal türü-miktarı katalizör aktivitesini etkileyen değişkenler olup, katalizörün istenilen özelliğe sahip olmasında herbiri tek başına yeterli değildir. Aktiviteyi arttırmak için bu değişkenlerin dikkate alınmasının yanında diğer önemli bir nokta ise katalizör hazırlama yöntemidir (Richardson 1989). Katalizör hazırlama yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

4.4.1. Emdirme

Katalizör hazırlama yöntemlerinden en çok kullanılanıdır. Bu yöntemin temel prensibi iki ya da daha fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlemi filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder. Bu yöntemde amaç gözenekleri yeterli konsantrasyonda metal-tuz çözeltisiyle doldurmaktır. Emdirme ile desteğin gözenekleri metal-tuz çözeltisiyle doldurulup daha sonra çözücünün buharlaşması ve en son olarakta metal tuzunun indirgenmesi ya da parçalanması sağlanmaktadır. Kullanılacak çözelti miktarı gözeneklerin içini dolduracak ve parçacıkların dış yüzeyini ıslatacak kadar olmalıdır, ortamda fazla miktarda çözelti kalmamalıdır. Çözücünün uzaklaştırılması tuzun gözenek yüzeyinde kristallenmesini sağlar. Eğer çözelti miktarı gerekenden az ise gözeneklerin tümünü dolduracak kadar kristal oluşmaz. Çözelti miktarı gerekenden fazla olursa kurutmadan sonra ortamdaki metal kristal miktarı gözenek miktarından fazla olur. Kurutma işlemi kristal oluşumu açısından önemli bir diğer parametredir. Kurutma işleminin kurutulacak madde için uygun sıcaklıkta olması ve hızının düzenli olması eşit bir konsantrasyon dağılımı sağlar. Kristallendirmenin yavaş yapıldığı durumlarda küçük tanecikli ve düzenli bir kristallenme gerçekleştirilebilir.

4.4.2. Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürme işleminde genel olarak metal iyonu içeren bir çözelti, bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi ile temas ettirilir. Çöktürme işleminde metal tuz çözeltisi destek üzerine bazik çözeltiler yardımıyla çöktürülebilmektedir. Destek madde pudra ya da parçacık şeklinde olmaktadır. Etkileştirme işleminden sonra destek madde parçacıkları, yeterli miktarda tuz çözeltisiyle çamur haline getirilmektedir. Gözeneklerin tuz çözeltisiyle orantılı olarak dolması için önceden ısıtma veya kurutma işlemi yapılmaktadır. Birlikte çöktürme işleminde çökelmenin olması için yeterli miktarda alkali çözeltisi ilave edilmelidir. Bu çözeltinin çok iyi karışması sağlandıktan sonra çökelek oluşumu gözlenene kadar beklenir. Oluşan çökelek suda veya herhangi bir çözücüde çözünmeyen metal hidroksit veya metal karbonattır ve süzildükten sonra sıcak su ile yıkanmalı daha sonra da gözeneklerdeki nemi uzaklaştırmak için kurutulmalıdır.

4.4.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Metal alkoksit çözeltileri, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın giderek büyüüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir.

Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Jel; Kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır. Sol-jel yönteminin basamakları

1. Alkoksit hidrolizi

2. Peptidleşme veya polimerizasyon
3. Jel eldesi
4. Kalsinasyon/ Sinterleme

Alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Genel gösterimi $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilir. Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazik ya da nötr şartlarda su ile hidroliz olur. Optimum şartlarda su/alkoksit mol oranı 100'dür. Böylece alkoksit tanecikleri, bol su tanecikleri içinde birbirleri arasındaki mesafeyi açabilirler. Asit katalizörler, polimerleri zayıf bağlarla bağlarken, baz katalizörler kuvvetli bağlarla bağlarlar. Distile su ile sıcak ortamda ($>80^{\circ}C$) çalışıldığında daha kararlı bir kolloidal yapı oluşturur.

Peptidleşme, çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılmasıdır. Bu çökeltilerin dağıtılmasıyla bir sol hazırlanmış olur. Peptidleşmede kullanılan en uygun maddeler elektrolitlerdir. Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç adımda gerçekleşir;

- 1) Monomerelerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması
- 2) Taneciklerin büyümesi
- 3) Taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.

Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla, jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir. Düşük sıcaklıklarda yer alan solun jele dönüştürülmesiyle, kaplama, fiber ve hacimli şekillerin şekillendirilmesi yapılabilir. Jel oluşumunun en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkan vermeden kurutulmasıdır.

Kurutma işleminde jel, yüksek sıcaklıklara ısıtılır ve böylece daha kararlı fazlara dönüşür.

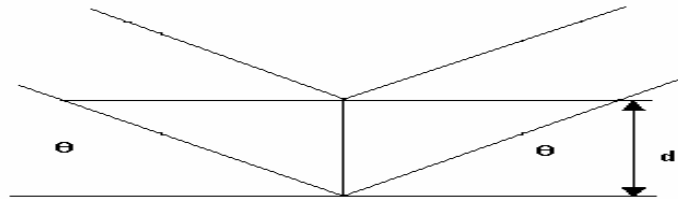
4.5. Katalizör Karakterizasyonu

4.5.1 X-Işını kırınım desenleri (XRD)

X-Işını kırınım yöntemi herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesi ve belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu metodun temelinde, her maddenin kendine has atomik yapısı belirleyici bir faktördür. Çünkü X-Işınları analiz yöntemi ışın yansıtmasından ileri gelen öz yapısal bir kırınım dokusu oluşturur. Bu da kırınım neden olan yapının belirlenmesine, kristal yapının tanınmasına yardımcı olur.

Bu metotta X-ışınlarının maddenin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Cihaz bakır hedefli X-ışını tüpüne ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir. Cihazda, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. Kristal malzemeden belirli miktarda toz örnek alınarak numune kabı üzerindeki yarığa dökülmeyecek şekilde yerleştirilir. Cihaza yerleştirilen numune bir eksen etrafında dönerken üzerine monokromatik ışın gönderilir. Böylece X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansması sağlanır. X-ışınları kristal malzeme üzerine düştüğü anda, kristalde bulunan atomlar saçılma merkezi gibi davranırlar. Gelen X-ışınları örgü düzlemiyle θ açısı yapar ve yine aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında,

$$n\lambda = 2d\sin \theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (4.50)$$



Şekil 4.5. Kristal örgü düzenlemelerine Bragg Yasası' nın uygulanması

olarak bilinen matematiksel bir bağıntı vardır. Bu bağıntı kullanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak bilinen kristal örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar bulunur. Sonuçta d değeri, 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. Toz örneklerin ya da ince filmlerin X-ışını kırınım deseni elde edildikten sonra yapılan kalitatif analizlerde, ICDD kartlarında bulunan yaklaşık 200.000 civarında madde ile karşılaştırma yapılarak fazlar belirlenmektedir.

4.5.2. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi (FTIR)

Infrared spektroskopisi molekülün atomlarının titreşimine dayanan bir tekniktir. Bu nedenle infrared spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. Çünkü infrared ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından adsorplanır. Bu yöntem maddelerin, elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki infrared ışınlarını soğurması esasına dayalı bir yöntemdir. Bazı moleküller hariç (N_2, O_2, Cl_2 gibi) bütün moleküller infrared ışınlarını soğurur ve infrared spektrumu verirler. IR spektroskopisi yardımıyla bir bileşiğin moleküler yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntem genellikle yapıdaki fonksiyonel grupları tayin etmek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır.

FT-IR spektrometresinde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır. Böylece numuneden geçirilen ışımının dalga boyu değiştirilir ve değişik dalga boylarında numune tarafından soğurulan (emilen) ışın miktarı ölçülür. Herbir molekül için infrared bölgesinde ayrı vibrasyonel ve rotasyonel enerji boyutlarında, moleküller arasında geçiş meydana gelir. Belirli frekansta radyasyonun neden olduğu zemin hali ve molekülün ilk vibrasyonel boyutu arasındaki geçiş durumunda adsorpsiyon bantı üretilmektedir. Molekülün dalga boyundaki adsorpsiyonu Beer's Kanunu olarak bilinen;

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (4.51)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada: I_0 =gelen radyasyon, I =geçen radyasyon, A =adsorbans, ϵ =adsorptivite, b =iç hücre yoğunluğu, c =adsorplanan bileşenin konsantrasyonu.

Analiz sonucu elde edilen spektrumda görünen; pik frekansları, integre edilmiş şiddetleri ve band genişlikleri sayesinde, kalitatif ve kantitatif olarak kimyasal kısımların ve fonksiyonel grupların belirlenmesi sağlanmaktadır.

4.5.3. N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi (BET metodu)

BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

Katı malzeme, kapalı alanda ve belirli bir basınç altında gaz ya da buharla karşılaştığında, gazı adsorplamaya başlayacaktır. Adsorpladığı gaz ile katı malzemenin ağırlığı artacak, gazın ise basıncı azalacaktır. Belirli bir zaman sonra basınç P değerinde sabitlenecek, dolayısıyla katı malzemenin ağırlık artışı devam etmeyecektir. Burada adsorplanan gazın miktarı; kabın hacmi ve katının ağırlığının da bilindiği varsayılarak, gaz kanunları vasıtasıyla basınçtaki azalmadan hesaplanabilmektedir. Adsorpsiyon katı ve gaz molekülleri arasındaki kuvvetler tarafından meydana gelmektedir. Katı madde tarafından adsorplanan gaz miktarı; katı örneğin miktarı ile (m), sıcaklık ile (T), buhar basıncı ile (P) ve de gaz ile katı örneğin özellikleriyle doğru orantılıdır. “ n ” adsorplanan gaz miktarı, birim gram katı malzemedeki mol miktarı olarak ifade edilmektedir.

$$n=f(P, T, \text{gaz}, \text{katı}) \quad (4.52)$$

Adsorplanacak gaz, katı miktarı ve sıcaklık sabit alındığında Eşitlik (4.48) aşağıdaki gibi ifade edilir

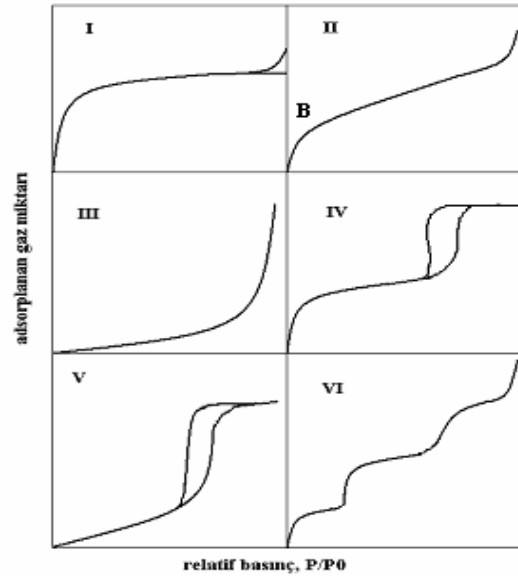
$$n=f(P)_{T, \text{gaz}, \text{katı}} \quad (4.52a)$$

Eğer sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise;

$$n = f(P/P_0)_{T, \text{gaz, katı}} \quad (4.52b)$$

ifadesi daha kullanışlı olacaktır. Bu ifadede P_0 adsorplananın doymuş buhar basıncını göstermektedir.

Eşitlik (4.48a) ve (4.48b), sabit sıcaklıkta adsorplanan gaz miktarı ile basınç arasındaki ilişkiyi veren adsorpsiyon izoterminin ifadesidir. Literatürde farklı katılarla yapılan çalışmalarda, yüzlerce adsorpsiyon izoterminin olduğu bilinmektedir. Özellikle fiziksel adsorpsiyon sonucu oluşan izotermlden en önemlileri beş sınıfta toplanmıştır. $I \rightarrow V$ 'e kadar olan bu izoterm sınıflandırması Şekil 4.6'da görülmektedir. Langmuir izotermi olarak bilinen I. çeşit izoterm çok küçük gözenek ya da mikro gözenekli katılarda görülür. II. çeşit izoterm Sigmond ve S-izotermi olarak adlandırılıp genellikle gözeneksiz ya da mikro gözenekli yapılardan daha büyük olan katılarda karşılaşılr. III. çeşit ve V. çeşit izotermlden nadiren görülür. III. çeşit izoterm giriş aralığında konkav bir yapıya sahip olup II. çeşitteki gibi dönüm noktasına sahip değildir. Adsorpsiyon ısısının adsorplanan gazın sıvılaştırma ısısından düşük olduğu durumlarda görülür. Adsorplama gücü düşük katılar bu eğilimi gösterir. V. çeşit izotermde III. çeşit izotermlden farklı olarak yüksek P/P_0 değerlerinde gözenek kondenzasyonu meydana gelir. Tek tabaka adsorpsiyon genellikle zayıftır. V. çeşit ile III. çeşit arasındaki fark IV. çeşit ile II. çeşit arasındaki farkla aynı tarzdadır. IV. çeşit davranış düşük P/P_0 değerlerinde II. çeşide benzeyen ancak eğrinin sağ ordinat eksenine yatay (düz) olarak yaklaşır. Bu tip eğriler birçok çeşit gözenekli yapılarda oldukça sık görülür. Gözenek kondenzasyonu ile birlikte histerisis etkisi sık görülür. Fakat bu durum sürekli değildir. Bunlar buhar basıncı üzerinde yüzey eğrisinin eğim derecesinin etkisinden ortaya çıkar. Bu tip izotermlden endüstriyel katalizörlerde sıkça rastlanır ve kapiler kondenzasyon eğrisi gözenek boyutu dağılımını tayin etmede kullanılabilir. VI. çeşit izoterm son zamanlarda geliştirilmiş olup farklı boyuttaki gözenekleri içeren katılarda görülür. Histerisis gözenek geometrisinden kaynaklanır. Verilen gazın tamamı geri alınmaz, bir kısmı gözeneklerde kalır. Bu şekilde gazı hapseden gözenekler genellikle şişe şeklindedir.



Şekil 4.6. Adsorpsiyon izotermeleri

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Materyaller ve Deney Düzenegi

Esterleşme tepkimesinde reaktant olarak kullanılan formik asit, n-bütanol ve çözücü olarak kullanılan dioksanın özellikleri Çizelge (5.1)' de görülmektedir. Analizlerde kullanılan NaOH Merck kalitesinde olup bütün çözeltileri distile su kullanılarak hazırlandı. Deney esnasında alınan örneklerin analizleri titrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi.

Katalizör olarak kullanılan 12-tungstosilik asit (DTP) ve 12-tungstosilik asit (DTS) asidik formda katyon değiştiriciler olup Merck firmasından temin edildi. Diğer bir asidik formdaki katyon değiştiricilerden olan Amberlyst-15 katalizörü ise Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Destek materyali olarak kullanılan Tonsil toprağı Ravin firmasından alındı.

Çizelge 5.1. Tepkimede kullanılan reaktantların ve çözücünün özellikleri

	Formik Asit	n-Bütanol	Dioksan
Cas No	64-18-6	71-36-3	123-91-1
Molekül Ağırlığı (g/mol)	46,03	74,12	88,11
Kaynama Noktası (°C)	101	116-118	101,5
Ergime Noktası (°C)	8	-90	12
Özgül Ağırlık	1,22	0,81	1,03
Saflık Derecesi (%)	99,5	99,5	-
Kaynağı	Merck	Sigma-Aldrich	Merck

Deneyler Şekil (5.1)'de görüldüğü gibi 500 ml hacimli küresel cam reaktörde gerçekleştirildi. Cam reaktörün üst kısmı iki boyunlu olup, biri örnek almak, diğeri ise buhar kaybını önlemek amacıyla geri soğutucuyu yerleştirmek için kullanıldı. Karıştırma işlemi manyetik olarak sağlandı ve magnetik karıştırıcı sabit karıştırma hızında çalıştırıldı. Tepkime sıcaklığı, reaktör ceketinden geçirilen ve bir termostat (su banyosu) tarafından sağlanan sabit sıcaklıktaki su ile kontrol edildi. (Su banyosunun sıcaklık kontrol etme hassasiyeti $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 'dir). Tepkime süresince buharlaşmadan kaynaklanan kayıpları önlemek ve hacmi sabit tutmak için reaktöre helezonlu bir geri soğutucu bağlandı. Tepkime ürünü olarak oluşan su miktarı, Karl-fischer cihazıyla belirlendi.



Şekil 5.1. Deney düzeneği

5.2. Deneysel yöntem

Esterleşme tepkimesi deneyleri Şekil (5.1)'deki deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirildi. Sıcaklığı önceden ayarlanmış su banyosuna bağlı reaktöre, miktarları belirlenmiş dioksan, katalizör ve bütanol ilave edildi. İstenilen sıcaklıktaki suyun termostat ve reaktör ceketleri arasında sirküle edilmesi sağlandı ve karışım istenilen sıcaklığa gelip sıcaklık dengesi kurulduğunda, toplam reaksiyon karışımı 100 ml. olacak şekilde, formik asit karışıma ilave edildi. Bu an reaksiyonun başlangıç anı ($t = 0$) olarak alındı. Reaksiyon süresince formik asit miktarındaki değişim (dönüşüm) titrasyon yöntemiyle belirlendi. Bu amaçla analiz edilmek üzere tepkime karışımından belirli zaman aralıklarında 2 şer ml'lik örnekler alındı. Bu örnekler hemen buz banyosuna konularak tepkimenin ilerlemesi ihmal düzeyine indirildi. Örnekler daha sonra ayarlı 0,1 N NaOH çözeltisiyle fenolftalein indikatörü varlığında titre edildi. Reaksiyon ürünü olarak oluşan su miktarı, Karl-fischer yöntemiyle Metrohm KF-784 cihazında belirlendi. Bu yöntemle ölçülen su miktarının stokiyometrik eşitlikten hesaplanan su miktarı ile aynı olduğu sonucuna varıldı. Bu nedenle, daha sonraki deneylerde su derişimi stokiyometrik eşitlikten hesaplandı.

Katalizör türü ve oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık tepkime parametreleri olarak seçildi. Bu parametrelerin tepkime kinetiği üzerinde olan etkileri ayrı ayrı incelendi.

5.3. Katalizör Sentezi

Öncelikle ağırlıkça %20 DTP/T ve %20DTS/T içerecek şekilde katalizörler hazırlandı. Bunların içerisinde en yüksek aktiviteyi gösteren katalizör belirlendi. Bu katalizörün ağırlıkça %10, %20 ve %30 HPA içeren örnekleri sentezlendi. Bu amaçla, sıcaklığı 120°C'ye ayarlanmış etüvde tonsil toprağı 1 saat süre ile kurutuldu. Miktarı belirli HPA' ya yine miktarı daha önceden belirlenmiş Metanol ilave edildi ve manyetik karıştırıcı vasıtasıyla homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Bu çözelti, miktarı belli olan tonsil toprağı üzerine yavaş yavaş ilave edilerek 10 dk. karıştırıldı. Elde edilen karışım 120°C'de 1 saat etüvde bekletildikten sonra, sıcaklığı 275 °C'ta sabit tutulan

fırında 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Fırından alınan katalizör nem kapmaması için kullanım aşamasına kadar desikatörde tutuldu.

DTP/kil oranı 0,10, 0,20, 0,30 olacak şekilde hazırlanan katalizör serilerden en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren katalizör deneysel çalışmalarda kullanıldı.

5.4. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için değişik karakterizasyon teknikleri kullanıldı. Katalizörlerin ortalama kristal yapısı-boyutu ve yapısındaki fazların belirlenmesi için XRD (X-ray diffraction); gözenek boyut dağılımı, gözenek hacimleri, çok nokta yüzey alanları ve adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları BET (Brunauer–Emmett–Taller), absorpsiyon ve dalga boyu analizleri ise FT-IR cihazı kullanılarak yapıldı. Böylece tonsil ile desteklenen HPA katalizörünün karakteristik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelendi.

5.4.1. X-Işını kırınım desenleri (XRD)

Katalizörlerin kristal boyutunu ve içeriğinin hangi fazlardan meydana geldiğini belirlemek amacıyla Rigaku Rind 2000, Japan marka X-Işını kırınım cihazı kullanıldı. Cu-K α radyasyonu (1,54 Å) üreten, dönen anotlu XRD ile ve 2 derece/saniye tarama hızında (10-70°) XRD desenleri belirlendi. Örnekler agad havanda iyice dövülerek ince homojen toz haline getirildi. Kristal malzemeden 3-4 mg. toz örnek alınıp cihaz için özel hazırlanmış camdan bir materyel üzerine homojen olarak yayıldı. Numune cihaza yerleştirildi ve üzerine monokromatik X-ışını gönderilerek analiz edildi. XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeniyle kullanılan tüm maddeler için XRD analizleri yapıldı ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelendi.

5.4.2. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi (FT-IR)

Moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçmek, moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinmek ve dolayısıyla yapıyı tayin etmek amacıyla FT-IR analizleri, tek kanallı Bruker IFS-66 marka cihaz ile gerçekleştirildi. Numuneler katı olduğu için öncelikle spektroskopik KBr ile belirli oranda karıştırılarak homojenize edildi. Bu amaçla, 0,004 g örnek ile 0,196 g. KBr agat havanda karıştırılıp toplamda 2 g. olacak şekilde ince toz haline getirildi. Daha sonra havası alınmış bir kap içinde 10 ton basınca maruz bırakılıp şeffaf bir disk elde edildi. Numunelerin 400-4000 cm^{-1} band aralığında FTIR analizleri yapıldı.

5.4.3. N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi

Gözenek boyut dağılımı, gözenek hacimleri, çok nokta yüzey alanları ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi BET (Brunauer–Emmett–Taller) metodu kullanılarak belirlendi. Bu amaçla azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri sıvı azot ortamında ve 0,003-0,3 P/P_0 aralığında belirlendi. Gözenek dağılımları BJH (Barret–Joyner–Halenda) yöntemi ile azot desorpsiyon verilerinden belirlendi. Analiz için, tartımı belli örnek, örnek kabına alınarak 275 °C’de 2 saat süreyle vakum altında ısıtıldı. Böylece gözeneklerde bulunması muhtemel olan su ve diğer uçucu maddeler uzaklaştırıldı ve tekrar tartıma alınıp aktif hale getirilen gözenekli katıların kütlesi belirlendi. Yüksek vakum sistemine bağlı olarak çalışan adsorpsiyon cihazı ile azotun 275 °C’de adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlendi.

5.5. Tepkime Deneyleri

Katalizör türü ve miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklık tepkime parametreleri olarak seçildi. Bu parametrelerin tepkime kinetiği üzerinde etkileri ayrı ayrı incelendi.

5.5.1. Katalizör türünün etkisi

Formik asit-bütanol esterleşme tepkimesinde Çizelge (5.2)'de belirtilen çeşitli katalizör türleri kullanıldı ve bu katalizörlerin reaksiyon hızı üzerindeki etkileri araştırıldı. Deneyler 343 K sıcaklıkta ve aynı miktardaki katalizör varlığında 3 saat süreyle gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Çizelge (5.2)'de verildi. Çizelgedeki sonuçlar karşılaştırıldığında tonsilin katalitik aktivitesi diğer türlere göre en azdır. %10DTP/T ve 20%DTP/T katalizörleri için katalitik aktivite artarken %30DTP/T'de ise azalma görülmektedir. Aynı şartlar altında saf DTP, DTP/T'den daha düşük katalitik aktivite göstermiştir. Böylece DTP'nin tonsil gözeneklerinde düzgün bir şekilde dağıldığı ve destekli DTP'nin saf DTP'ye göre daha fazla yüzey alanı ve aktif site içerdiği sonucuna varıldı.

Esterleşme tepkimesinde etkinlikleri incelenen katalizör türlerinden, katalitik aktivitesi en yüksek olan 20%DTP/T olup 343 K'de, 3 saatlik süre içinde % 42'lik formik asit dönüşümü göstermiştir. Dolayısıyla bundan sonraki kinetik inceleme için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda hep 20%DTP/T katalizörü kullanılmıştır.

Çizelge 5.2. 343 K’ de katalizör türüne bağlı olarak ölçülen dönüşüm değerleri (M=1, C_{A0}=2 mol/L, m/V= 40 g-kuru katalizör.L⁻¹, t= 3 saat)

Katalizör Türü	X _A
Katalizörsüz	0,107
T	0,174
DTP	0,205
%20DTS/T	0,391
%10DTP/T	0,295
20%DTP/T	0,419
30%DTP/T	0,370
Amberlyst-15	0,387

5.5.2. Katalizör miktarının etkisi

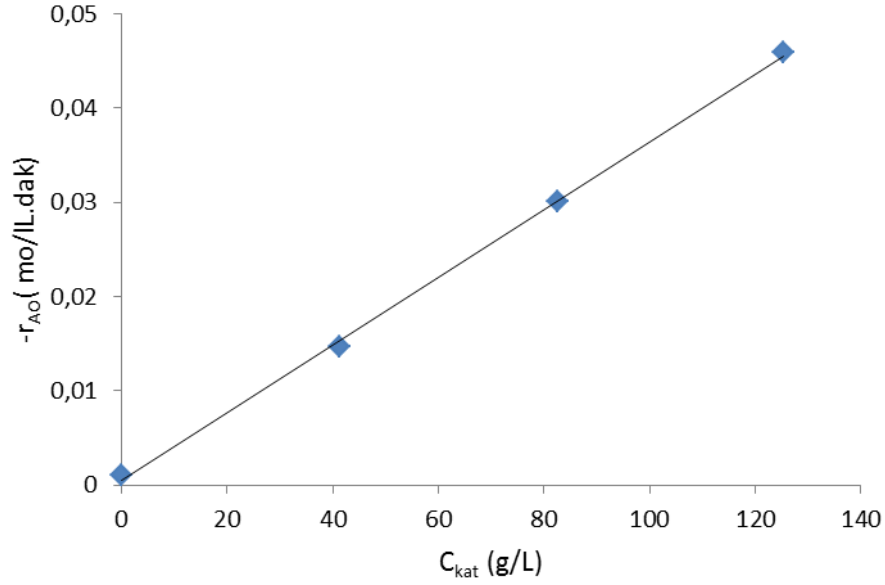
Esterleşme reaksiyonu 41, 82 ve 125 g/L olarak farklı miktarda katalizör varlığında 343 K, M=1 ve C_{A0} = 2 mol/L koşullarında gerçekleştirildi. Reaksiyon hızının %10’luk dönüşüme kadar zaman ile lineer olarak değişeceği varsayılarak başlangıç reaksiyon hızı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı:

$$-r_{A,0} = \frac{C_{A,0} X_A}{t} \quad (5.1)$$

Katalizör miktarı arttıkça yüzey alanı dolayısıyla aktif merkez sayısı artmıştır. Bu da formik asit dönüşümünün artmasına neden olmuştur. Dolayısıyla başlangıç reaksiyon hızı Şekil (5.2)’den de görüleceği gibi katalizör miktarıyla lineer olarak değişmektedir. Doğrunun ordinat üzerindeki kesim değeri, belirtilen tepkime koşullarında, katalizör yokluğunda tepkime hızına karşılık gelir. Reaksiyon ilk hızını katalizör miktarına bağlayan matematiksel eşitlik Şekil (5.2)’den

$$-r_{A,0} (\text{mol/L.dak}) = 0,0005 + 0,0004C_{\text{kat}} (\text{mol/L}) \quad (5.2)$$

olarak bulunmuştur.



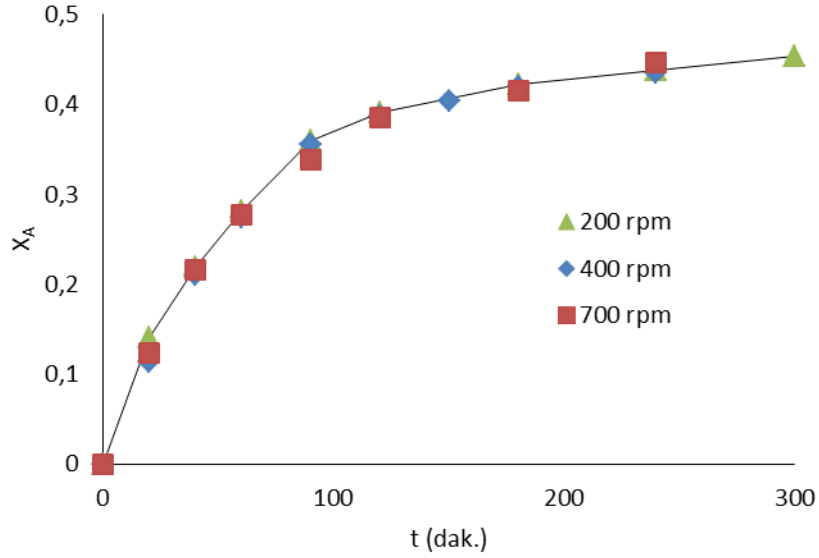
Şekil 5.2. Katalizör derişiminin formik asit dönüşüm hızı üzerine etkisi (Sıcaklık 343 K , M=1, $C_{A0}=1,94 \text{ mol/L}$)

5.5.3. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının etkisini araştırmaktaki amaç, dış kütle transferinin reaksiyon hızı üzerindeki etkisini belirlemektir. Çünkü reaksiyonun ilerleyişinde dış kütle transfer direnci, karıştırma hızından etkilenir. Özellikle heterojen katalizli esterleşme reaksiyonları için kabul edilen varsayıma göre; bu tür reaksiyonlarda dış kütle transfer direncinin ihmal edilebilir büyüklükte olduğu bilinmektedir. Bu varsayımın doğruluğundan emin olmak amacıyla esterleşme reaksiyonu farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirmiş ve dış kütle transfer direncinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 343 K’de, $C_{A0}= 2 \text{ mol/L}$ ve mol oranı (formik asit:bütanol), (1:1) olacak şekilde %20DTP/T (m/V= 40g-kuru katalizör. L^{-1}) katalizörü varlığında sırasıyla 200, 400 ve 700 rpm karıştırma hızlarında esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Şekil (5.3)’te de görüldüğü gibi formik asit dönüşümü karıştırma hızından bağımsız olup ihmal edilebilir düzeydedir. Bu gözlemlere dayanarak reaksiyonun

difüzyon kontrollü olmadığı yani dış kütle transfer direncinin hız kontrol basamağı olmadığı sonucuna varılmıştır. Bundan sonra yapılan esterleşme deneyleri 400 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

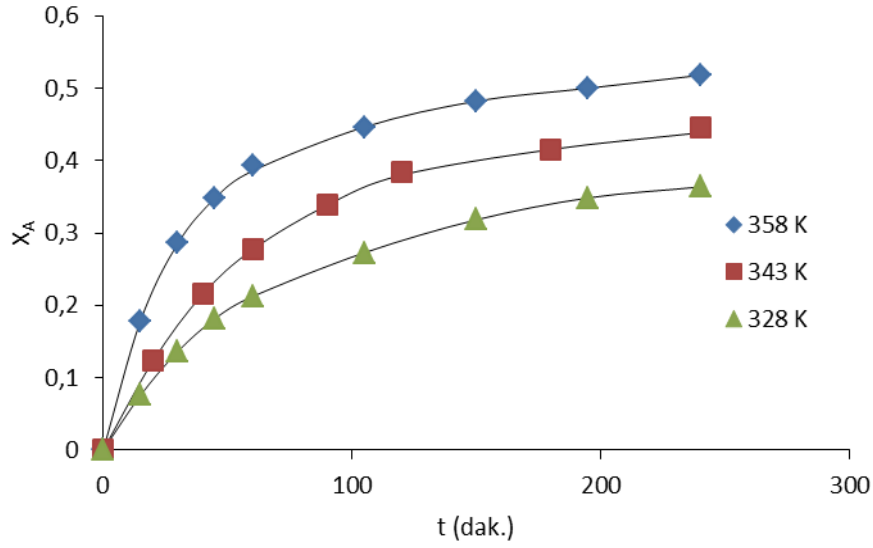


Şekil 5.3. Farklı karıştırma hızlarında zamana karşı formik asit dönüşümü ($m/V= 40$ g-kuru katalizör. L^{-1} , 343 K, $M=1$, $C_{A0}=2$ mol/L)

5.5.4. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın reaksiyon hızı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla reaksiyon sıcaklığı 328, 343 ve 358 K'e ayarlanarak ve diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak (400 rpm karıştırma hızı, 1:1 mol oranı ve katalizör miktarı 40 g/L) deneyler gerçekleştirildi. Böylece Arrhenius eşitliği yardımıyla reaksiyonun aktivasyon enerjisini, Van't Hoff eşitliği yardımıyla da reaksiyon entalpisini hesaplamak mümkün olacaktır.

Bu amaçla farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen formik asit-bütanol esterleşme reaksiyonunda formik asit dönüşümünün zamana göre değişimi Şekil (5.4)'te verilmiştir.



Şekil 5.4. Reaksiyon hızı üzerine sıcaklığın etkisi ($M=1$, $C_{A0}=1,94$ mol/L, $m/V= 40$ g-kuru katalizör.L⁻¹)

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen esterleşme tepkimesi sonucunda reaksiyon hızının sıcaklıkla arttığı Şekil (5.4)'te görülmektedir. Bu durumda reaksiyonun iç ve dış difüzyon kontrollü olmadığı ve kimyasal reaksiyon basamağının kontrol basamağı olduğu sonucuna varılmıştır. Çünkü kimyasal dönüşümler fiziksel dönüşümlere oranla, sıcaklığa daha fazla duyarlıdır.

5.6. Kinetik Deneyler

Formik asit ve bütanol esterleşme reaksiyonu için katalizör seçimi ve miktarı Bölüm (5.5)' te tartışıldı ve %20DTP/T' nin uygun katalizör olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca katalizör miktarıyla tepkime hızının lineer arttığı ifade edildi. Bu değerler sabit tutularak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kinetik deneylerde katalizör oranı $m/V=40$ g-kuru katalizör.L⁻¹ olarak alındı.

Tepkime denge verilerini belirlemek amacı ile aynı reaktant mol oranlarında, farklı sıcaklıklarda (328, 343, 358 K) ve 400 rpm sabit karıştırma hızında deneyler yapıldı. Belirli zaman aralıklarında dönüşüm sabitleninceye

kadar örnekler alınarak analiz edildi ve denge dönüşümleri üç farklı sıcaklıkta sırasıyla 0,486, 0,500, 0,536 olarak bulundu.

5.6.1. Katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen deneyler

Katalizörsüz ortamda üç farklı sıcaklıkta (328, 343 ve 358 K) deneyler gerçekleştirildi. Elde edilen veriler Çizelge (5.3-5.5)'te görülmektedir.

Çizelge 5.3. 328 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}= 0,764$)

t (dak)	0	90	180	300	420	4210	6600
X_A	0	0,030	0,061	0,091	0,121	0,394	0,486

Çizelge 5.4. 343 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}= 0,738$)

t (dak)	0	60	180	240	300	2760
X_A	0	0,031	0,108	0,138	0,169	0,500

Çizelge 5.5. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}= 0,762$)

t (dak)	0	60	120	240	300	1821
X_A	0	0,123	0,196	0,304	0,347	0,536

5.6.2. Katalizörlü ortamda gerçekleştirilen deneyler

328, 343 ve 358 K'de, katalizör-çözelti oranı 40g-kuru katalizör/litre çözelti olup gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen veriler Çizelge (5.6-5.8)'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.6. 328 K’de katalizör ortamında zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}= 0,719$)

t (dak)	0	15	30	60	150	240
X_A	0	0,076	0,136	0,212	0,318	0,364

Çizelge 5.7. 343 K’de katalizör ortamında zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}= 0,720$)

t (dak)	0	20	60	90	180	240
X_A	0	0,123	0,277	0,338	0,415	0,438

Çizelge 5.8. 358 K’de katalizör ortamında zamana karşı elde edilen veriler ($C_{B0}/C_{A0}= 0,768$)

t (dak)	0	15	30	60	195	240
X_A	0	0,179	0,285	0,393	0,050	0,518

a) Formik asit derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Formik asit derişiminin tepkime hızı üzerine olan etkisini incelemek amacıyla başlangıç formik asit derişimi değıştirilerek ve diğér parametreler sabit tutularak üç ayrı sıcaklıkta (328, 343 ve 358 K) deneyler yapıldı ve elde edilen veriler Çizelge (5.9-5.11)’de görölmektedir.

Çizelge 5.9. 328 K sabit sıcaklıkta formik asit derişimine bağı olarak zamana karşı asit dönüşümü
(40g-kuru katalizör / litre çözelti, $C_{B0}= 1,56 \text{ mol/L}$)

t (dak)	X_A ($C_{A0}/C_{B0}=1,39$)	X_A ($C_{A0}/C_{B0}=2,55$)	X_A ($C_{A0}/C_{B0}=3,96$)
0	0	0	0
15	0,076	0,042	0,028
30	0,136	0,098	0,049
45	0,189	0,121	0,072
60	0,212	0,144	0,082

Çizelge 5.10. 343 K sabit sıcaklıkta formik asit derişimine bağı olarak zamana karşı asit dönüşümü (40g-kuru katalizör / litre çözelti, $C_{B0}=1,54 \text{ mol/L}$)

t (dak)	X_A ($C_{A0}/C_{B0}=1,32$)	X_A ($C_{A0}/C_{B0}=2,66$)	X_A ($C_{A0}/C_{B0}=3,89$)
0	0	0	0
15	0,141	0,048	0,038
30	0,219	0,108	0,061
45	0,281	0,137	0,083
60	0,359	0,153	0,105

Çizelge 5.11. 358 K sabit sıcaklıkta formik asit derişimine bağı olarak zamana karşı asit dönüşümü (40g-kuru katalizör / litre çözelti, $C_{B0}=1,56$ mol/L)

t (dak)	X_A ($C_{A0}/C_{B0}=1,30$)	X_A ($C_{A0}/C_{B0}=2,52$)	X_A ($C_{A0}/C_{B0}=3,91$)
0	0	0	0
15	0,169	0,094	0,064
30	0,286	0,162	0,085
45	0,348	0,188	0,114
60	0,392	0,205	0,125

b) Bütanol derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Bütanol derişiminin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla başlangıç bütanol derişimleri değıştirilerek ve diğere parametreler sabit tutularak 343 K sıcaklıkta deneyler gerçekleştirildi.

Çizelge 5.12. 343 K sabit sıcaklıkta bütanol derişimine bağı olarak zamana karşı asit dönüşümü (40g-kuru katalizör / litre çözelti, $C_{A0}= 2,11$ mol/L)

t (dak)	X_A ($C_{B0}/C_{A0}=0,76$)	X_A ($C_{B0}/C_{A0}=1,39$)	X_A ($C_{B0}/C_{A0}=2,17$)
0	0	0	0
15	0,133	0,138	0,142
30	0,219	0,259	0,302
45	0,281	0,328	0,415
60	0,359	0,397	0,491

c) Su derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Diğer parametreler sabit tutularak su derişiminin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek üzere başlangıçta farklı derişimlerde su ilavesi yapılarak üç ayrı sıcaklıkta (328, 343 ve 358 K) deneyler gerçekleştirildi. Bulunan değerler Çizelge (5.13-5.15)'te verilmiştir.

Çizelge 5.13. 328 K'de zamana karşı elde edilen veriler (40g-kuru katalizör / litre çözelti)

t (dak)	X_A ($C_{W0}=0$ mol)	X_A ($C_{W0}=1$ mol)	X_A ($C_{W0}=1,5$ mol)	X_A ($C_{W0}=2$ mol)
0	0	0	0	0
15	0,076	0,064	0,0525	0,0428
30	0,136	0,141	0,0984	0,0968

Çizelge 5.14. 343 K'de zamana karşı elde edilen veriler (40g-kuru katalizör / litre çözelti)

t (dak)	X_A ($C_{W0}=0$ mol)	X_A ($C_{W0}=1$ mol)	X_A ($C_{W0}=1,5$ mol)	X_A ($C_{W0}=2$ mol)
0	0	0	0	0
20	0,141	0,075	0,063	0,052
40	0,219	0,179	0,141	0,105
60	0,281	0,224	0,203	0,149

Çizelge 5.15. 358 K’de zamana karşı elde edilen veriler (40g-kuru katalizör / litre çözelti)

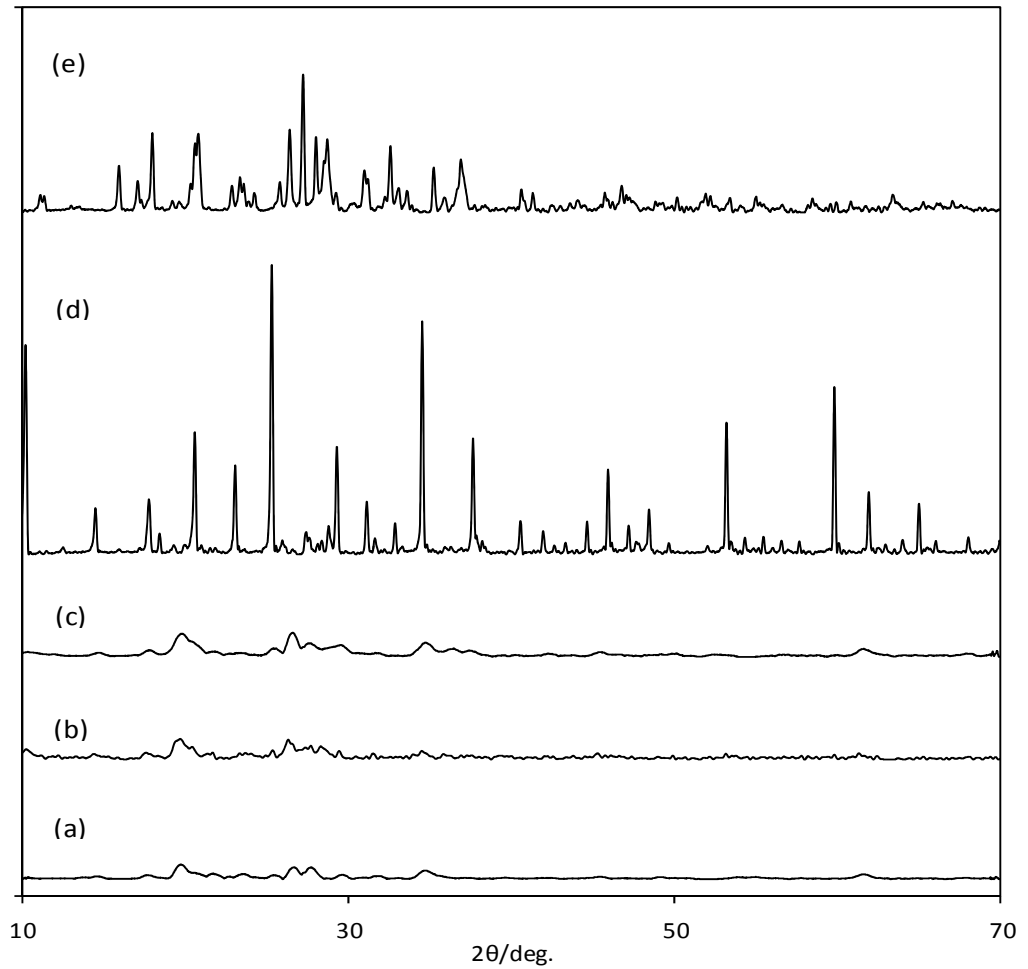
t (dak)	X_A (C _{w0} =0 mol)	X_A (C _{w0} =1 mol)	X_A (C _{w0} =1,5 mol)	X_A (C _{w0} =2 mol)
0	0	0	0	0
15	0,179	0,102	0,0944	0,087
30	0,286	0,161	0,168	0,159
45	0,348	0,209	0,232	0,206
60	0,393	0,242	0,248	0,238

6. DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMU VE KİNETİK MODEL

6.1. Katalizör Karakterizasyonu

6.1.1. X-Işını kırınım analizi sonuçları (XRD)

XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeniyle kullanılan tüm maddeler için XRD analizleri yapıldı ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelendi. X-Işını kırınım yöntemi ile ilgili detaylı bilgiler Bölüm (4.5.1)'de detaylı olarak verilmiştir. Analiz sonucu elde edilen diyagramlar aşağıdaki gibidir.



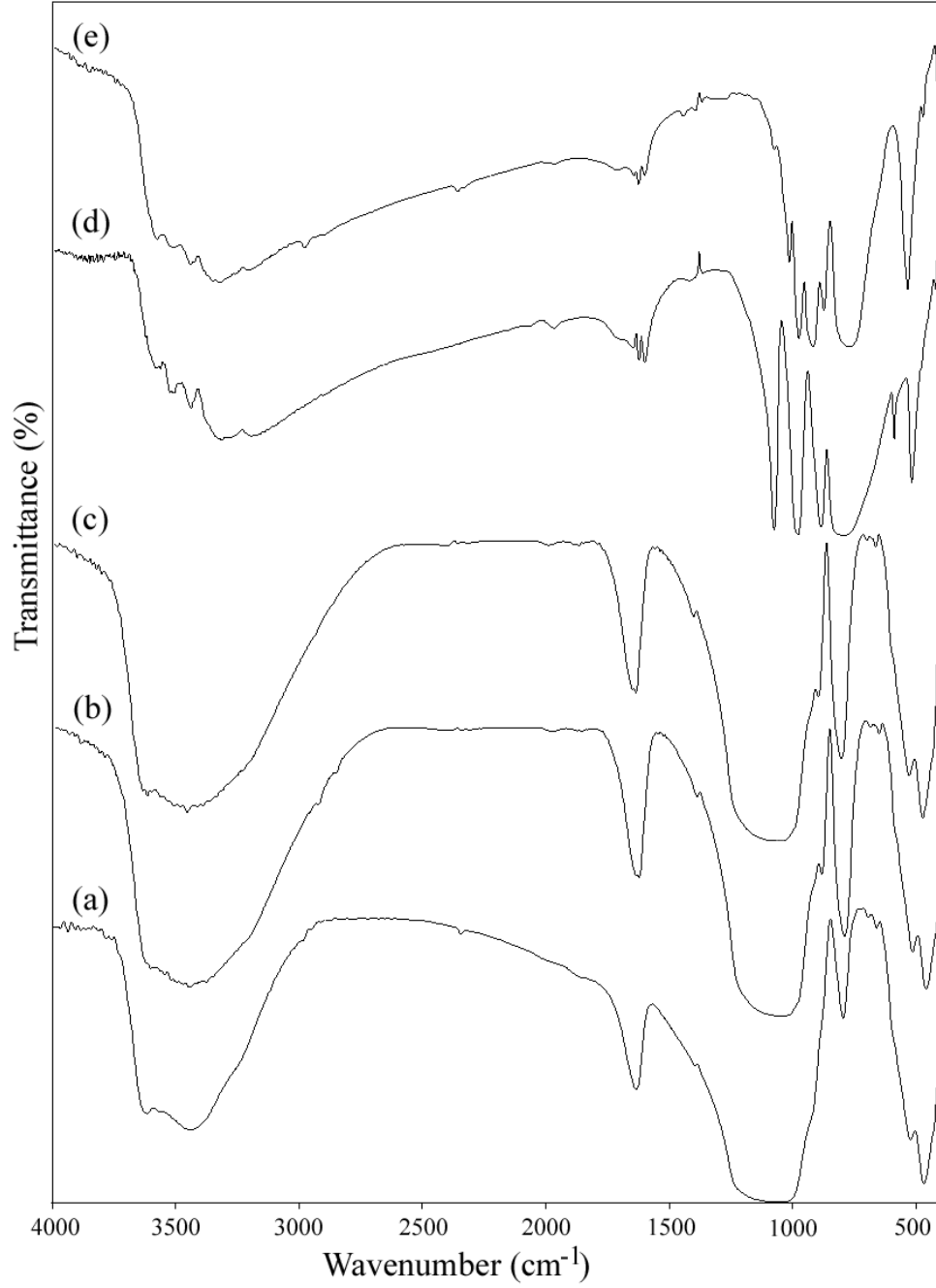
Şekil 6.1. XRD diyagramı a) saf tonsil, b) 20% DTP/T, c) 20% DTS/T, d) saf DTP e) saf DTS

Destekli HPA diyagramı, saf DTP, saf DTS ve saf tonsilin XRD diyagramları ile karşılaştırılarak yapısı analiz edildi. Şekil (6.1.d) ve (6.1.e)'de saf DTP ve DTS' nin karakteristik Keggin polianyon yapısı görülmektedir.

DTP ve DTS'nin X-Işını kırınım analizi sonuçları incelendiğinde HPA'nın destek maddesi üzerinde oldukça düzgün bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bu düzgün dağılım HPA'nın tonsilin gözenekleri içinde dağıldığını göstermektedir çünkü HPA'nın por çapı, 12 Å , (Bhorodwaj ve Dutta, 2010) tonsilin por çapından, 38 Å , oldukça küçüktür. Gözenek çapındaki farklılık, yüzey alanı üzerinde daha düzgün dağılım sağlanmasını, böylece daha az yığılmaya sebep olup kristallenmenin ve gözeneklerde tıkanmanın minimize edilmesini sağlamıştır. Saf kilin amorf yapıda olduğu Şekil (6.1.a)'daki pik yapısından anlaşılmaktadır. Destek maddesi miktarı arttıkça giderek azalan pik şiddetleri HPA maddesinin kil üzerinde mükemmel bir şekilde dağıldığını göstermektedir (Garadea ve ark. 2010).

6.1.2. FT-IR analiz sonuçları

IR spektroskopisinde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bu amaçla analiz edilen numunelerin FT-IR bantları Şekil (6.2)'de görüldüğü gibidir.



Şekil 6.2. FT-IR spektrumu a) saf tonsil, b) 20% DTP/T, c) 20% DTS/T, d) saf DTP e) saf DTS

FT-IR analizi ile destekli HPA'nın temel yapısı; saf DTP, saf DTS ve tonsilin FT-IR adsorbans bantları ile karşılaştırılarak çözümlenmeye çalışıldı. Şekil (6.2.d) ve (6.2.e)'deki IR bantları saf DTP ve saf DTS'ye ait olup karakteristik pikleri 1080 cm^{-1} (P-O iç merkezdeki tetrahedral), 983 cm^{-1} (uç W=O), 890 ve 797 cm^{-1} de (W-O-W) belirgin olup asimetrik Keggin polianyon yapısının

karakteristiğidir ve bu sonuç literatürle uyum içindedir (Kozhevnikov ve ark. 1995; Yadav ve Kirthivasan 1997). DTP/T ve DTS/T'nin Şekil (6.2)'deki FT-IR bantları tonsille benzerlik göstermiş olup 895 cm^{-1} 'de çıkan titreşim bandı W-O-W bağlarının varlığını göstermektedir. Bu bandın varlığı ve saf DTP'deki bantdan kayması tonsil ile DTP arasında bir etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir.

6.1.3. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermeleri (BET analizi)

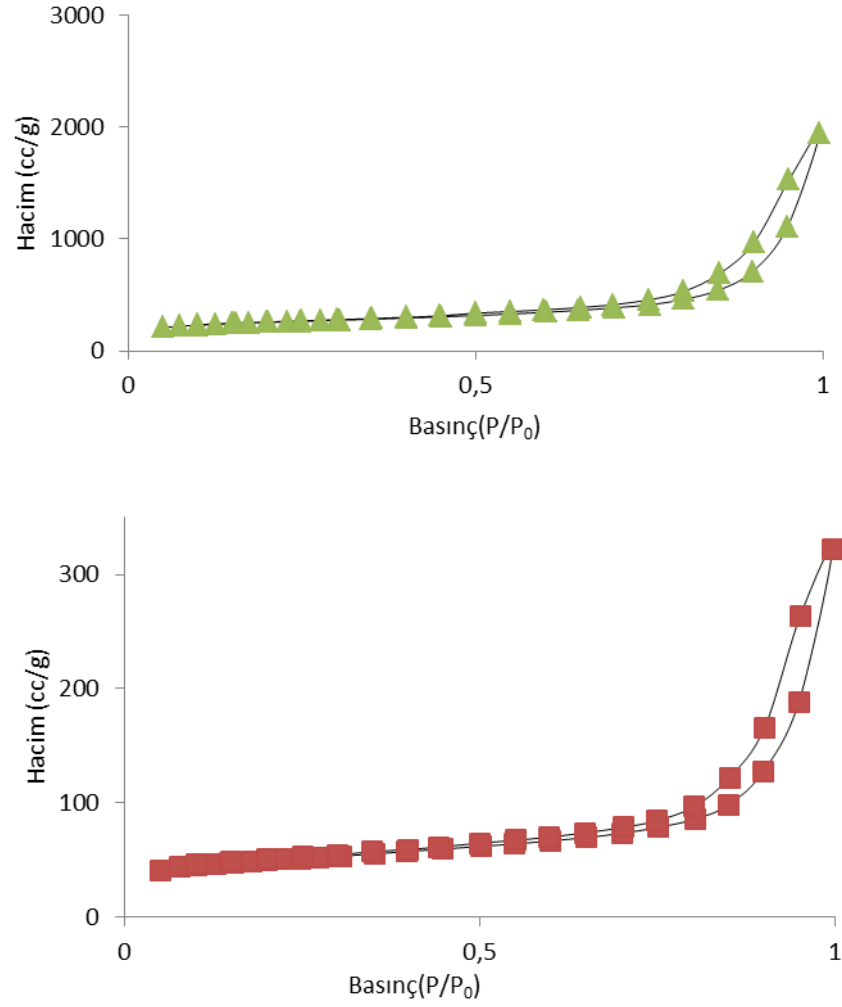
Çok noktalı BET metodu ile belirlenen yüzey alanı ve BJH (Barret–Joyner–Halenda) metoduyla hesaplanan gözenek çapı değerleri Çizelge (6.1)'de özetlendi. Katalizörlerin adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri Şekil (6.3)'te verilmiştir.

Çizelge 6.1. Reaksiyonda kullanılan katalizörlerin yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por çapı

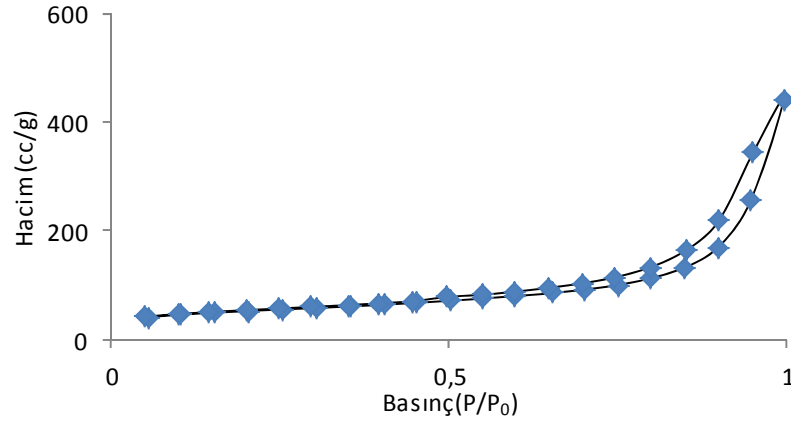
Katalizör	Yüzey alanı (m^2/g)	Gözenek hacmi (cm^3/g)	Gözenek çapı (Å)
T	179	0,6698	37,91
20% DTS/T	129,3	0,4368	38,04
10% DTP/T	144,7	0,6215	37,86
20% DTP/T	117,6	0,4027	38,05
30% DTP/T	109,2	0,3769	38,09

Katalizörlerin yüzey alan değerleri cihazda yürütülen azot adsorpsiyon verilerinden elde edildi. Ölçüm sonucu elde edilen BET yüzey alan değerleri Çizelge (6.1)'de verilmiştir. Çizelge (6.1)'deki değerlere göre saf tonsilin ölçülen yüzey alanı $179\text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek hacmi $0,67\text{ cm}^3/\text{g}$ olup DTP yüklenmesiyle tonsilin toplam yüzey alanı ve gözenek hacminde azalma gözlenmektedir. Bu durum; DTP molekülünün por çapının ($\sim 12\text{ Å}$) (Rouquerol ve ark. 1999) tonsilin

gözenek çapından ($\sim 38 \text{ Å}$) küçük olması ve tonsil gözeneklerinin iç duvarının yüklenen DTP moleküllerince bloke edilmesiyle açıklanır.



Şekil 6.3. N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi a) saf tonsil, b) 20% DTP/T ve c) 20%DTS/T



Şekil 6.4. N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi a) saf tonsil, b) 20% DTP/T ve c) 20% DTS/T

Şekil (6.3)'te görülen veriler incelendiğinde reaksiyonda kullanılan katalizörlerin sıvı azot ortamında elde edilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi BDDT sınıflandırmasına göre bir histerisis oluşturan eğriler IV. tip izoterme olup bu sonuç mezogözenekli katı yapısının karakteristiğidir. Şekil (6.3.b) incelendiğinde 20% DTP/T' nin histerisis aralığının 20% DTS/T' den bir miktarda olsa geniş olduğu görülmektedir. Histerisis aralığı geniş olan katalizörlerde genellikle daha büyük yüzey alanı elde edilir ve yüzey alanının büyük olması daha iyi aktivite elde edileceğinin bir işaretidir. Fakat görüldüğü gibi katalizörlerin izotermiğinde çok önemli bir histeris bölgesi oluşmaması (katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiklerinin büyük ölçüde birbiri ile çakışması) tüm katalizörler için gözenek şekillerinin çoğunlukla homojen olduğunu göstermektedir.

6.2. Deneysel Verilerin Yorumu

6.2.1. Denge sabitinin hesaplanması

Bir denge tepkimesinde termodinamik denge sabiti sadece sıcaklığa bağlıdır. Reaktant mol oranları değişimi ve kullanılan katalizör miktarı denge sabiti üzerinde etkili değildir. Ancak dengenin daha hızlı oluşmasını sağlarlar. İdeal olmayan çözeltilerle yürütülen tepkimelerde denge sabiti; sıcaklık, katalizör oranı ve reaktant başlangıç mol oranlarına bağlı olarak az veya çok değişebilmektedir.

Çalışmamızda çözücü olarak dioksan kullanıldı. Dioksanın ideal değerlerden sapma oranı, düşük reaktant derişimlerinde çalışılması nedeniyle ihmal edildi. Aynı zamanda bileşen derişimleri yerine aktivitelerinin kullanılması kinetik ifadede çok az bir düzeltme sağladığı literatürde verilmiştir (Pöpken ve ark. 2000). Bu nedenle çalışmamızda denge sabitlerinin ve kinetik verilerin değerlendirilmesinde daima derişimler kullanıldı. Ayrıca derişimler üzerinden hesaplama yapmak aktivitelere göre daha pratiktir. Başlangıçta ürün içermeyen ve eşit reaktant mol oranlarında, incelenmekte olan tepkime için denge sabiti Eşitlik (6.1) ile hesaplanır.

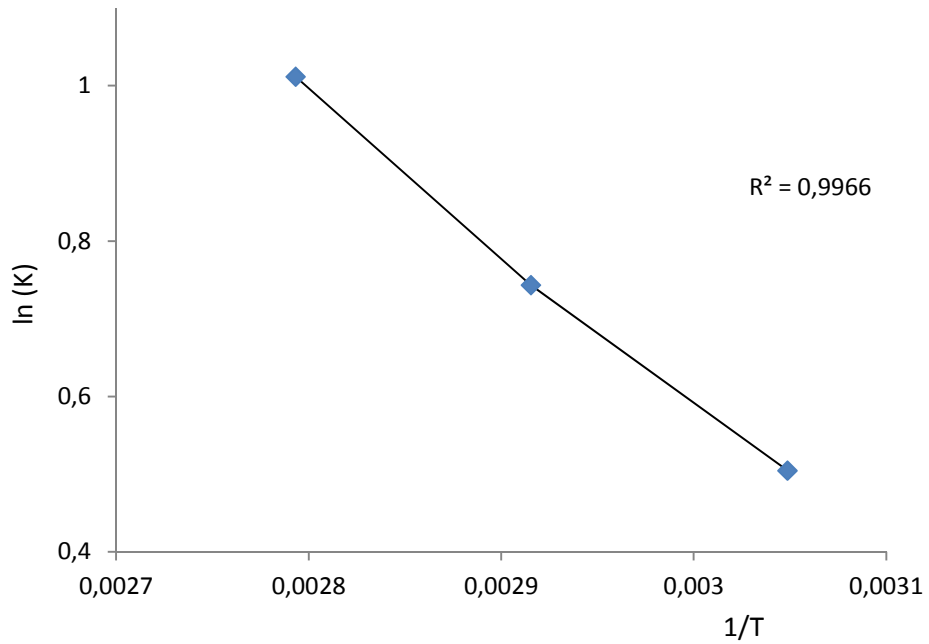
$$K_e = \frac{X_{A,e}^2}{(1 - X_{A,e})(M - X_{A,e})} \quad (6.1)$$

328, 343 ve 358 K sıcaklık değerleri için belirli zaman aralıklarında reaktörden analiz edilmek üzere numuneler alınmış ve zamana karşı formik asit dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Bölüm (5.6.1)'de verilen denge değerleri kullanılarak eşitlik (6.1) yardımıyla hesaplanan denge sabiti değerleri de Çizelge (6.2)'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Farklı sıcaklıklarda denge sabiti ve denge dönüşüm değerleri

T (K)	X _{Ae}	K _e
328	0,486	1,656
343	0,500	2,103
358	0,536	2,75

328, 343 ve 358 K sıcaklıklarında elde edilen ve Çizelge (6.2)'de verilen denge sabiti değerleri hız ifadesinin belirlenmesinde kullanıldı. Yine Çizelge (6.2)'de verilen denge değerleri yardımı ile denge sabitinin sıcaklıkla değişimi ve tepkime entalpisi hesaplandı.



Şekil 6.5. $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiği

Şekil (6.5)' ten denge sabitinin sıcaklıkla değişimi;

$$K_e = \exp(6,539 - 1982/T) \quad (6.2)$$

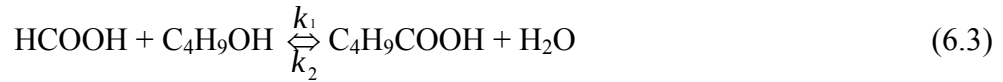
şeklinde bulundu. Burada T, Kelvin olarak mutlak sıcaklıktır. 328-358 K sıcaklık aralığında reaksiyon ısısı ise;

$$\Delta H_r = 1,982 \times 8,314 = -16,47 \text{ kJ/mol}$$

olarak hesaplandı.

6.2.2. Katalizörsüz ortamda formik asit-bütanol esterleşmesi

Farklı sıcaklıklarda (328, 343 ve 358 K) ve katalizör olmadan gerçekleştirilen formik asit-bütanol esterleşme reaksiyonun stokiometrik eşitliği



şeklinde ifade edilir. İlk olarak tepkime hız ifadesinin 2. mertebeden elementeri tersinir tepkime kinetiğine uyup uymadığı test edilmelidir. Bu modele göre esterleşme tepkimesine ait hız ifadesi

$$-r_A = k_1 \left[C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K} \right] \quad (6.4)$$

şeklinde verilir. Eşitlik (6.4), dönüşüm cinsinden, tepkime başlangıcında ürünün olmadığı durum için tekrar düzenlenirse hız ifadesi

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0}^2 \left[(1 - X_A)(M - X_A) - \frac{X_A^2}{K} \right] \quad (6.5)$$

şeklinde yazılır.

Bu çalışmada, deneysel verileri kullanarak diferansiyel denklemdeki sabitlerin bulunmasını sağlayan nonlinear regresyon analizi yöntemi kullanıldı. Bu yöntemin uygulanabilmesi için MATLAB 7.0 ile bir yazılım hazırlandı. Eşitlik (6.5)'deki k_1 sabitinin bulunmasında kullanılan yazılım Ek (1)'de verilmiştir.

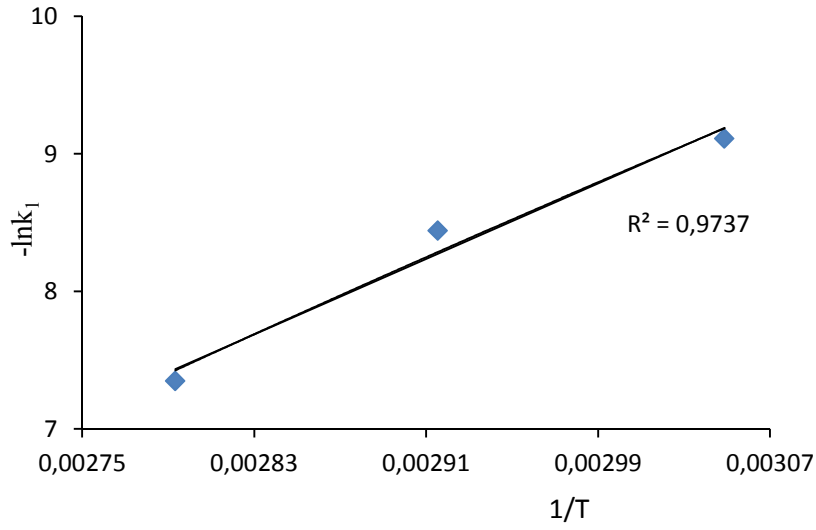
Çizelge 6.3. Katalizörsüz ortamda, %95 güven aralığında, 328, 343 ve 358 K'de ileriye doğru reaksiyon hızı

T (K)	$k_1(10^4)$ (L/mol.dak)	MRD(%)
328	$1,105 \pm 0,015$	2,38
343	$2,158 \pm 0,039$	5,93
358	$6,439 \pm 0,126$	5,38

Geriye doğru olan hız sabiti $k_{-1} = k_1/K$ eşitliğinden hesaplanabilir. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliği ile verilir. Bu eşitlik logaritmik formda

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (6.8)$$

şeklinde yazılır. $\ln k$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi ($-E/R$) ve kesimi ($\ln A$) olan bir doğru elde edilecektir. Çizelge (6.3)'teki değerler kullanılarak elde edilen bu doğru Şekil (6.6)'da verilmiştir.



Şekil 6. 6. $1/T$ ' ye karşı $\ln k_1$ grafiği

Şekil (6.6)'daki doğrunun eğiminden ileriye doğru yürüyen tepkime için Aktivasyon Enerjisi, $E=57,126$ kJ/mol, frekans faktörü $A=1,27 \times 10^5$ L/ mol.dak. olarak bulundu. Böylece formik asit-bütanol esterleşmesinde, katalizörsüz ortamda, ileriye doğru olan tepkime hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

$$k_1 (\text{L/mol.dak}) = \exp(11,758 - 6871/T) \quad (6.9)$$

ile verilir.

6.2.3. Heterojen kataliz ortamında formik asit-bütanol esterleşmesi

Bu yöntemde, reaktantlardan birinin başlangıç derişimi değiştirilerek diğerleri sabit tutulur ve verilen sıcaklık için, söz konusu bileşen derişiminin başlangıç tepkime hızı üzerine etkisi incelenir.

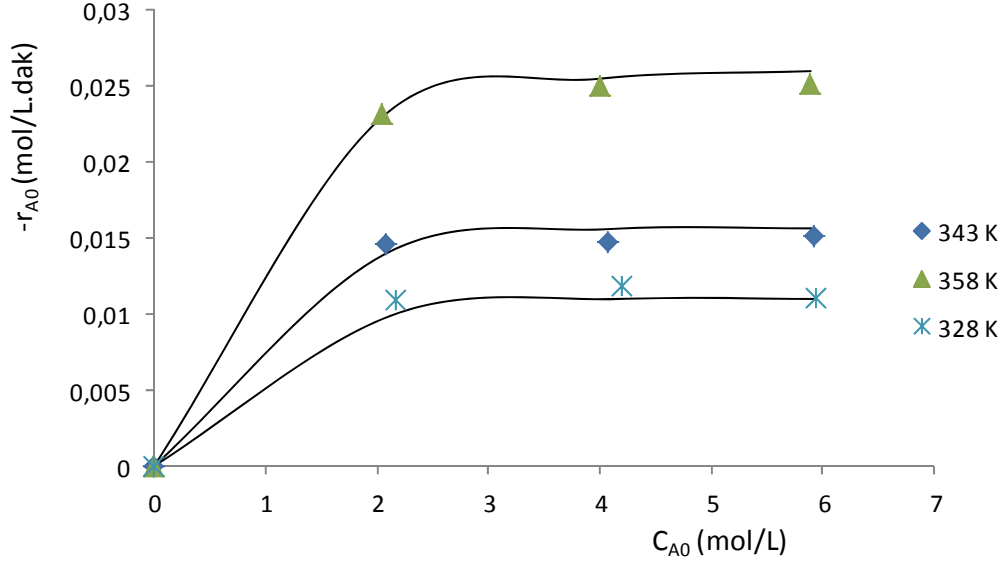
a) Formik asit derişiminin tepkime hızı üzerinde etkisi

Eşitlik (5.1)'in Çizelge (5.9-5.11)'de verilen deneysel değerlere uygulanması ile tepkime başlangıç hızının formik asit başlangıç derişimine göre

değişimi hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge (6.4)'te görülmektedir. Çizelge (6.4)'e karşılık gelen grafik ise Şekil (6.7)'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Formik asit başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{B0}= 1,5 \text{ mol/L}$, $m/V= 40 \text{ g-kuru katalizör.L}^{-1}$)

Sıcaklık (K)	t (dak)	C_{A0} (M)	X_A	$-r_{A0}$ (mol/L.dak)
328	15	2,160	0,076	0,010
	15	4,203	0,043	0,0110
	15	5,942	0,028	0,0110
343	15	5,915	0,038	0,0160
	20	2,083	0,141	0,0140
	30	4,079	0,108	0,0156
358	15	2,049	0,169	0,0230
	15	3,996	0,094	0,0255
	15	5,892	0,064	0,0260



Şekil 6.7. Formik asit derişiminin tepkime hızı üzerindeki etkisi

Şekil (6.7) incelendiğinde, başlangıç tepkime hızının, formik asit başlangıç derişimiyle önce lineer olarak arttığı, daha yüksek derişimlerde ise artış hızının belirgin şekilde yavaşladığı görülmektedir. Bu durum formik asidin katalizör yüzeyinde tutunduğunu gösterir.

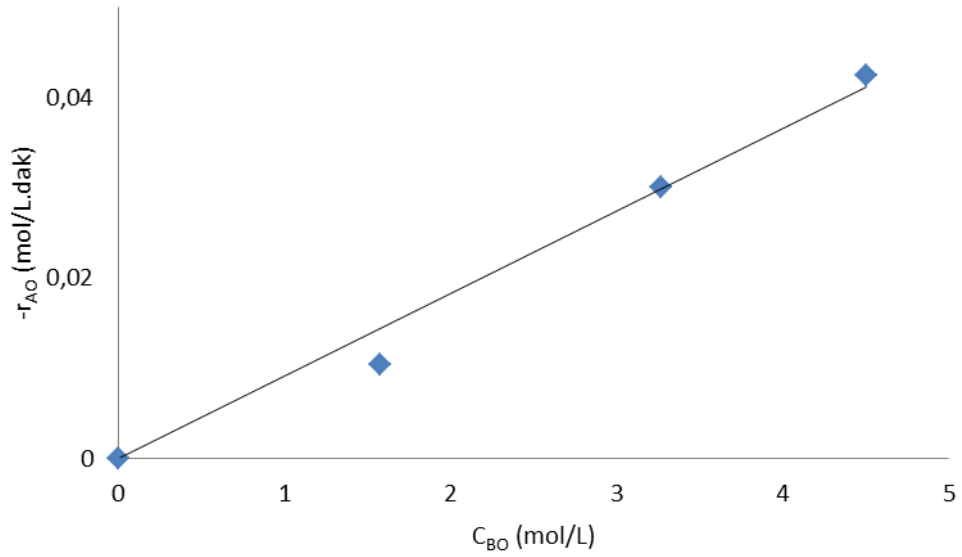
b) Bütanol derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Benzer şekilde Çizelge (5.12)'deki veriler kullanılarak farklı bütanol derişimine karşılık gelen tepkime başlangıç hızları Eşitlik (5.1) yardımıyla hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge (6.5)'te verildi. Çizelge (6.5)'e karşılık gelen grafik ise Şekil (6.8)'de görülmektedir.

Çizelge 6.5. Bütanol başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{A0}= 2,1 \text{ mol/L}$, $m/V= 40 \text{ g-kuru katalizör.L}^{-1}$)

Sıcaklık (K)	t (dak)	C_{B0} (M)	X_A	$-r_{A0}$ (mol/L.dak)
343	15	3,265	0,138	0,0300
	15	4,502	0,142	0,0425
	20	1,575	0,133	0,0105

Şekil (6.8)'de görüldüğü gibi tepkime ilk hızı bütanol derişiminin artmasıyla lineer bir artış göstermektedir. Bu durum bütanolün katalizör yüzeyinde adsorplanmadığını göstermektedir.



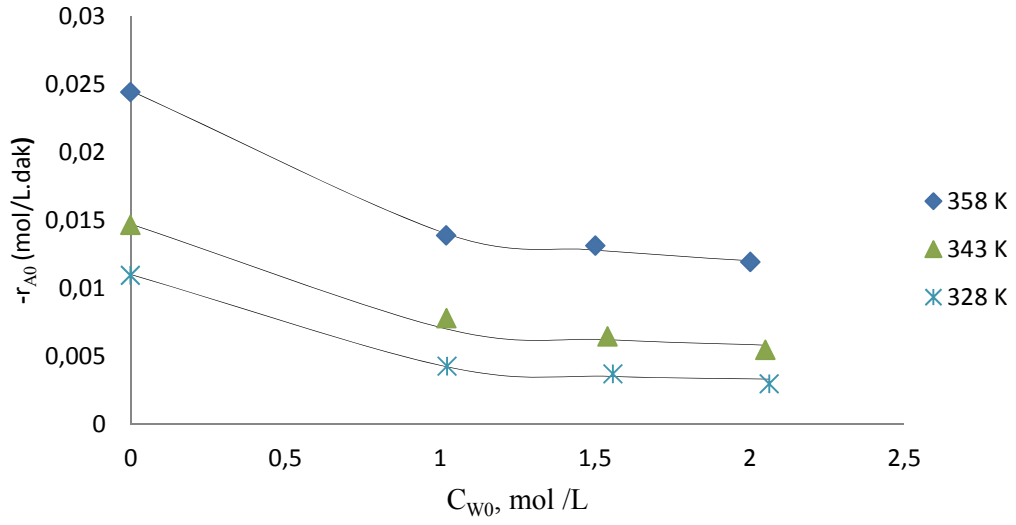
Şekil 6.8. Bütanol derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi

c) Su derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Suyun başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızları, Eşitlik (5.1)'in Çizelge (5.13-5.15)'te verilen deneysel verilere uygulanması ile hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge (6.6)'da verildi. Çizelge (6.6)'ya karşılık gelen grafik ise Şekil (6.9)'da görölmektedir.

Çizelge 6.6. Başlangıç tepkime hızı üzerine su derişiminin etkisi; $C_{A0}=C_{B0}$ =sabit (Katalizör miktarı = 40 g-kuru katalizör/L-çözelti)

Sıcaklık (K)	t (dak)	C_{w0} (M)	X_A	$-r_{A0}$ (mol/L.dak)
328	30	1,023	0,064	0,0042
	30	1,559	0,053	0,0035
	30	2,064	0,043	0,0033
343	20	1,020	0,075	0,0069
	20	1,541	0,063	0,0062
	20	2,052	0,052	0,0058
358	15	1,019	0,102	0,0140
	15	1,502	0,094	0,0128
	15	2,003	0,087	0,0120



Şekil 6.9. Su derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi

Başlangıç tepkime hızının, su başlangıç derişimi ile değişimi Şekil (6.9)'da görölmektedir. Bu şekil incelendiğinde su derişiminin artmasıyla tepkime başlangıç hızı önce lineer olarak azaldığı, daha sonrada derişimin artmasıyla su derişiminden bağımsız olduğu görölmektedir. Bu durum suyun katalizör üzerinde belirgin bir şekilde adsorplandığını gösterir.

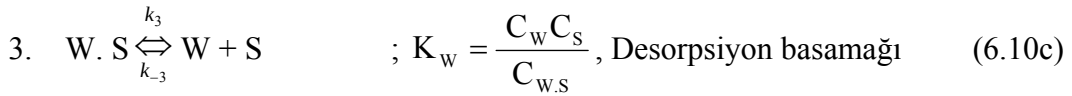
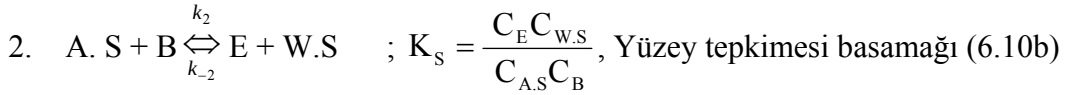
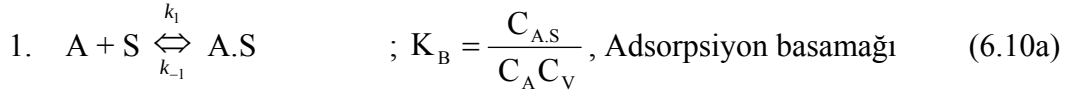
6.3. Heterojen Kataliz Tepkime Mekanizması ve Modellemesi

6.3.1. Tepkime mekanizması

Bölüm (6.2.3)'te, asit ve su derişimlerinin hız üzerinde yavaşlatıcı bir etkiye sahip oldukları, alkol derişimi ile hızın lineer olarak arttığı vurgulanmıştır. Bu durum gözönünde bulundurularak, asit ve suyun katalizör üzerinde adsorplandığı ve tepkimenin adsorplanmış asit molekülleriyle yığın içindeki alkol molekülleri arasında gerçekleştiğini varsayan Eley-Rideal modelinin test edilmesi yerinde olacaktır.



Katalizörlü ortamda tepkime mekanizmasının aşağıdaki basamaklar üzerinden yürüdüğü varsayılır:



Bu basamaklardan en yavaş yürüyen hız belirleyici basamak olacaktır. Tepkime hızının sıcaklığa karşı yüksek duyarlılığı genel tepkimenin “yüzey tepkimesi kontrollü” olabileceği varsayımını kuvvetlendirmektedir. Böylece, yüzey tepkimesi basamağının hız belirleyici basamak olduğu varsayımına dayanarak aşağıdaki Eşitlik (6.11) türetilebilir:

$$-r_A = r_S = k_2 \left(C_{A.S} C_B - \frac{C_E C_{W.S}}{K_S} \right) \quad (6.11)$$

Tepkime hızı birim hacim esasına göre düzenlenirse, (m/V),

$$-r_A = \frac{m}{V} (r_S) = \frac{k_2 m}{V} \left(C_{A.S} C_B - \frac{C_E C_{W.S}}{K_S} \right) \quad (6.12)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik (6.10a ve 6.10c) ifadeleri yardımıyla ölçülemeyen $C_{A.S}$ ve $C_{W.S}$ ara ürün derişimleri ölçülebilen derişimler kullanılarak

$$C_{A.S} = K_A C_A C_S \quad (6.13)$$

$$C_{W.S} = K_W C_W C_S \quad (6.14)$$

şeklinde hesaplanır. Bu değerler Eşitlik (6.12)’de yerine konulduğunda

$$-r_A = k_2 \frac{m}{V} \left(K_A C_A C_S C_B - \frac{C_E C_W K_W}{K_S} \right) \quad (6.15)$$

eşitliği elde edilir. Burada; $K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$ ve $K_W = \frac{k_W}{k_{-W}}$ olup diğer semboller, semboller listesinde verilmiştir. Diğer taraftan toplam aktif merkez derişimini

$$C_t = C_S + C_{A.S} + C_{W.S} \quad (6.16)$$

şeklinde yazıp, $C_{A.S}$ ve $C_{W.S}$ yerine Eşitlik (6.13 ve 6.14)'te hesaplanan değerleri yazıldığında, boş aktif merkez derişimi, C_S , için

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_W C_W} \quad (6.17)$$

ifadesi yazılır. Genel tepkime için denge sabitinin $K = \frac{K_S K_A}{K_W}$ olduğu gözönünde tutularak Eşitlik (6.15 ve 6.17)' in birleştirilmesiyle

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_2 K_A W \left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K} \right)}{1 + K_A C_A + K_W C_W} \quad (6.18)$$

ifadesi elde edilir. Böylece Eşitlik (6.18) deneysel verileri test edeceğimiz tepkime hız ifadesi olacaktır.

6.3.2. Hız sabitlerinin hesaplanması

Tepkime hız sabitleri sıcaklığa bağlıdır. Hız sabitlerinin sıcaklığa bağlılığını belirlemek için genellikle; söz konusu sıcaklığa ait deneysel veriler kullanılarak hız sabitleri bulunur. Daha sonra Arrhenius eşitliği yardımı ile tepkimeye ait aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanır. Böylece tepkime hız sabitinin sıcaklık ile değişimi belirlenir.

Bu çalışmada, deneysel verileri kullanarak Eşitlik (6.18)'de verilen diferansiyel denklemdeki sabitlerin bulunmasını sağlayan nonlineer regresyon analizi yöntemi kullanıldı. Bu yöntemin uygulanabilmesi için MATLAB 7.0 ile bir yazılım hazırlandı. Eşitlik (6.18)'deki k_2 , K_A ve K_w sabitlerinin bulunmasında kullanılan yazılım Ek (1)'de verilmiştir.

Her üç sıcaklık için %95 güven aralığında hesaplanan k_2 , K_A ve K_w değerleri Çizelge (6.7)'de görülmektedir.

Çizelge 6.7. Farklı sıcaklıklarda, %95 güven aralığında elde edilen k_2 , K_A ve K_w değerleri (m/V= 40 g-kuru katalizör.L⁻¹)

T (K)	$k_2(10^4)$ (L ² /gkat.mol.dak)	K_A (L/mol)	K_w (L/mol)	MRD(%)
328	2,35 ± 0,39	25,46 ± 4,61	106,48 ± 53,70	2,24
343	3,44 ± 0,49	20,84 ± 3,62	50,93 ± 31,28	2,75
358	5,33 ± 0,74	16,59 ± 3,12	29,27 ± 15,54	2,26

6.3.3. Hız ifadesi sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

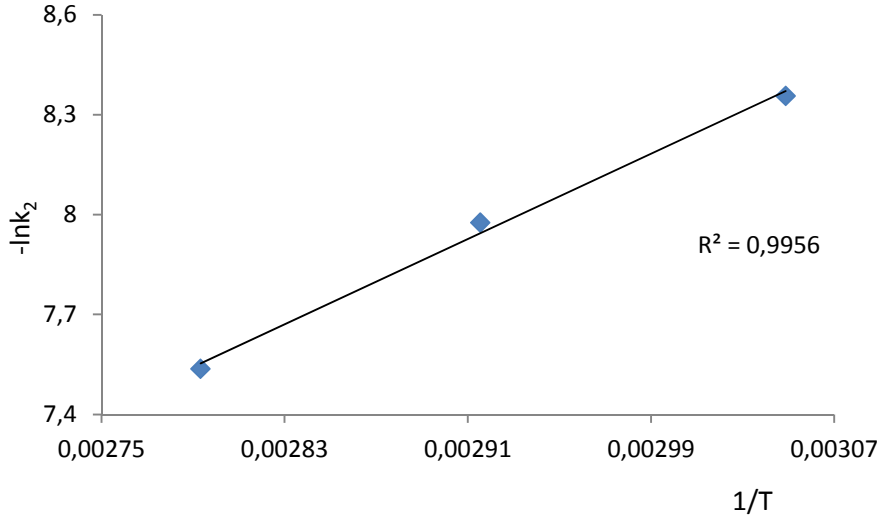
Çizelge (6.7)'de görüleceği gibi ileriye doğru olan tepkime hız sabiti k_2 , asit adsorpsiyon sabiti K_A ve su adsorpsiyon sabiti K_w sıcaklıkla değişmektedir. Bu tür sabitlerin sıcaklıkla değişimi genellikle Arrhenius eşitliği kullanılarak belirtilir.

a) Hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

Arrhenius eşitliğinin logaritmik formdaki ifadesi

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (6.19)$$

şeklinde. Bu eşitlik kullanılarak $1/T$ ' ye karşılık $\ln k_2$ değerleri grafiğe geçirilirse eğimi $(-E/R)$ ve kesimi $(\ln A)$ olan bir doğru elde edilir. Çizelge (6.7)'deki değerler kullanılarak elde edilen doğru Şekil (6.10)'da görülmektedir.



Şekil 6.10. $1/T$ ' ye karşı $\ln k_2$ grafiği

Bu doğrunun eğim ve kesim değerinden tepkime aktivasyon enerjisi $E=26,61$ kJ/mol, frekans faktörü $A=4,01$ L/mol.dak olarak hesaplandı. Bu değerler Arrhenius eşitliğinde yerine konulduğunda, ileriye doğru hız sabitinin

$$k_2 (\text{L/mol.dak}) = \exp(1,39 - 3200/T) \quad (6.20)$$

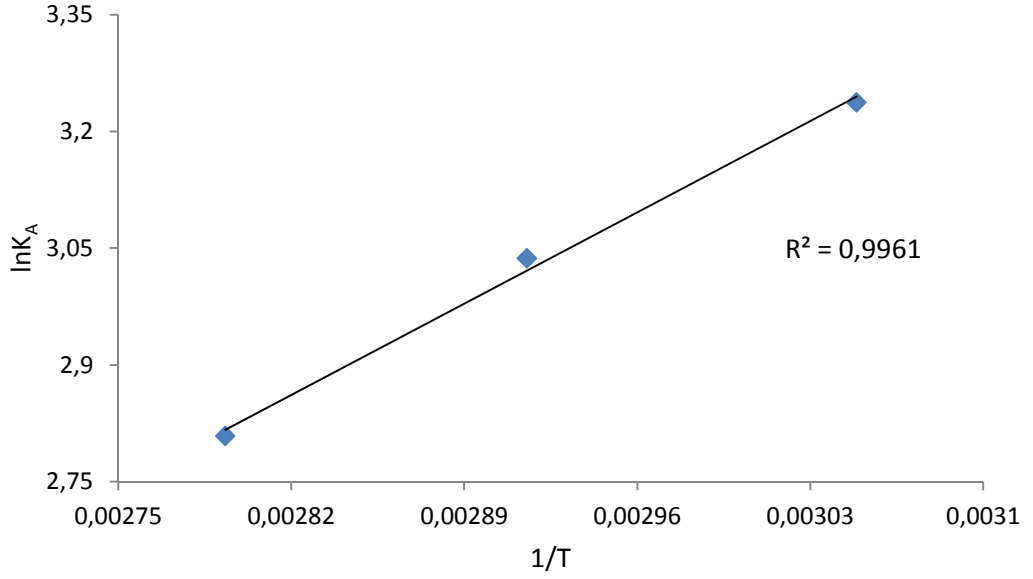
şeklinde ifade edileceği bulundu. Burada T , Kelvin cinsinden mutlak sıcaklıktır.

b) Adsorpsiyon denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

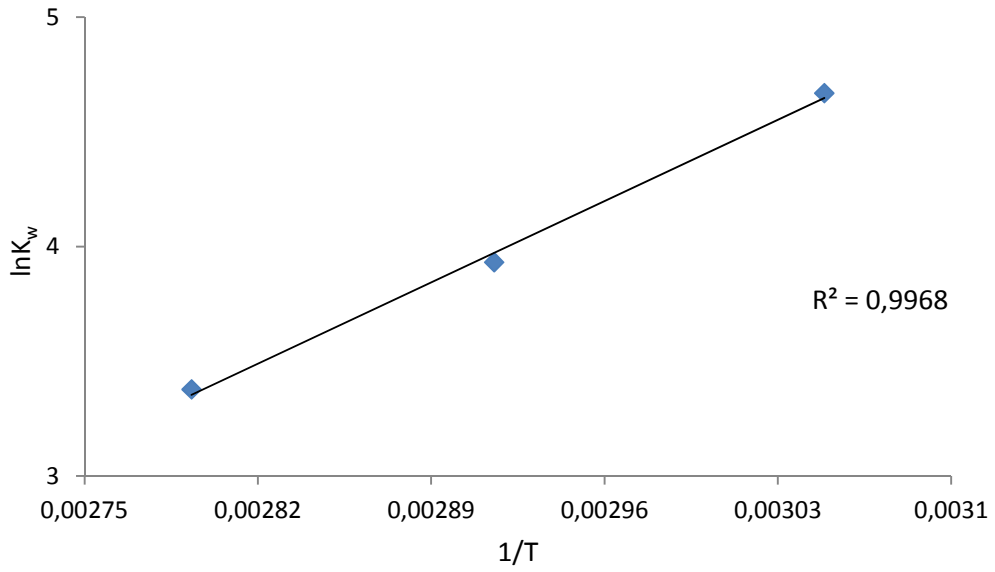
Denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi Van't Hoff eşitliği yardımıyla hesaplanır. Burada aktivasyon enerjisi yerine tepkime veya adsorpsiyon ısıları kullanılır. Bu durumda Van't Hoff eşitliğinin logaritmik ifadesi

$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.21)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlik $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ değerleri kullanılarak grafiğe geçirildiğine bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden tepkime veya adsorpsiyon ısısı, kesiminden ise frekans faktörü hesaplanır. Çizelge (6.7)'deki asit ve su adsorpsiyonuna ait değerler kullanılarak grafiğe geçirildiğine elde edilen doğrular Şekil (6.11-6.12)'deki gibidir.



Şekil 6.11. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_A$ grafiği



Şekil 6.12. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_w$ grafiği

Bu doğruların eğimlerinden asit ve su için adsorpsiyon ısıları; -13,93 kJ/mol ve -42,09 kJ/mol olarak bulunur. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon prosesinin bazı özel haller dışında ekzotermik olacağı gerçeğini desteklemektedir. Şekil (6.11-6.12) doğrularının kesimlerinden frekans faktörü A, asit için $1,5 \times 10^{-1}$ L/mol, su için $2,06 \times 10^{-5}$ L/mol olarak bulundu. Bu değerler Van't Hoff eşitliğinde yerine konulduğunda;

Asit adsorpsiyonu için,

$$K_A (\text{L/mol}) = \exp(1675/T - 1,86) \quad \Delta H = -13,93 \text{ kJ/mol}$$

Su adsorpsiyonu için;

$$K_w (\text{L/mol}) = \exp(5062/T - 10,79) \quad \Delta H = -42,09 \text{ kJ/mol}$$

olarak bulundu.

6.4. Katalizörsüz ve Katalizörlü Tepkime Hızlarının Karşılaştırılması

İleriye doğru tepkime hız sabiti, katalizörsüz tepkime için Eşitlik (6.22)'da, katalizörlü tepkime için ise Eşitlik (6.23)'te verilmektedir.

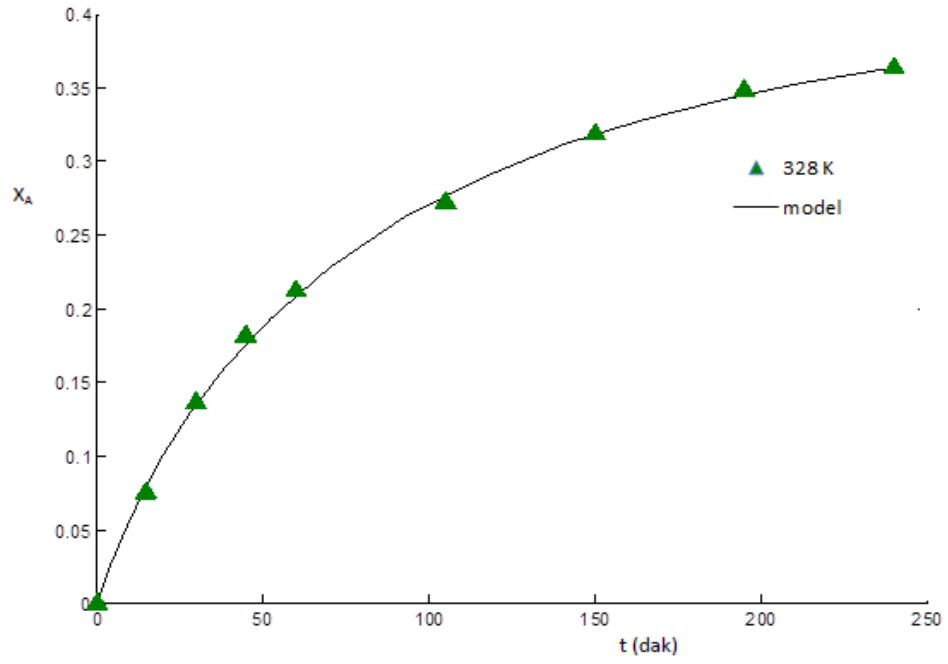
$$k_1 (\text{L/mol.dak}) = \exp(6871/T - 11,758) \quad (6.22)$$

$$k_2 (\text{L/mol.dak}) = \exp(1,39 - 3200/T) \quad (6.23)$$

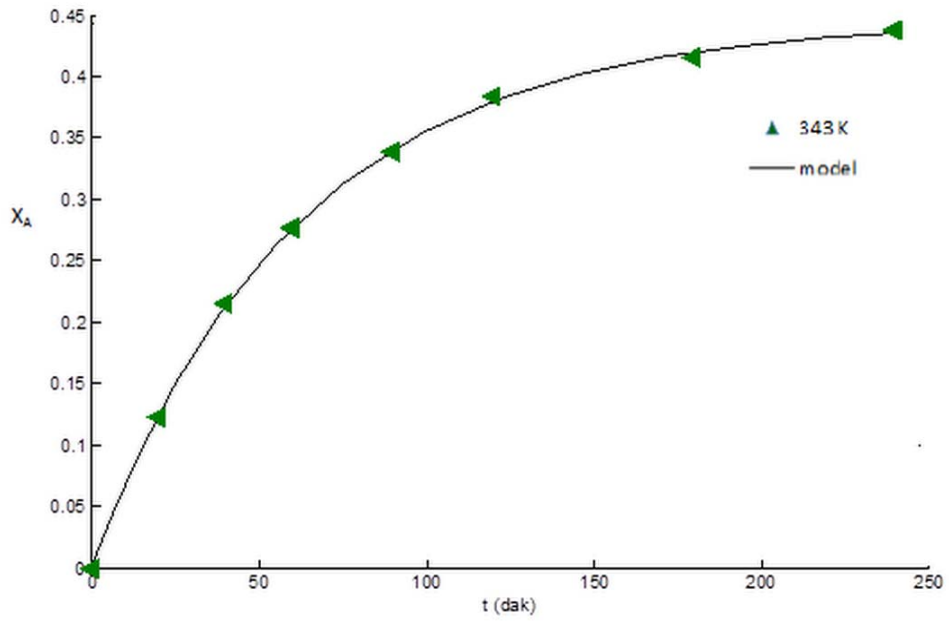
Aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında katalizör kullanılmadığında $E=57,126$ kJ/mol, kullanıldığı durumda ($m/V=1$) ise $E=26,610$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Katalizör kullanımı sayesinde tepkimenin aktivasyon enerjisi ~ 55 oranında azalmıştır.

6.5. Deneysel verilerin model ile uyumu

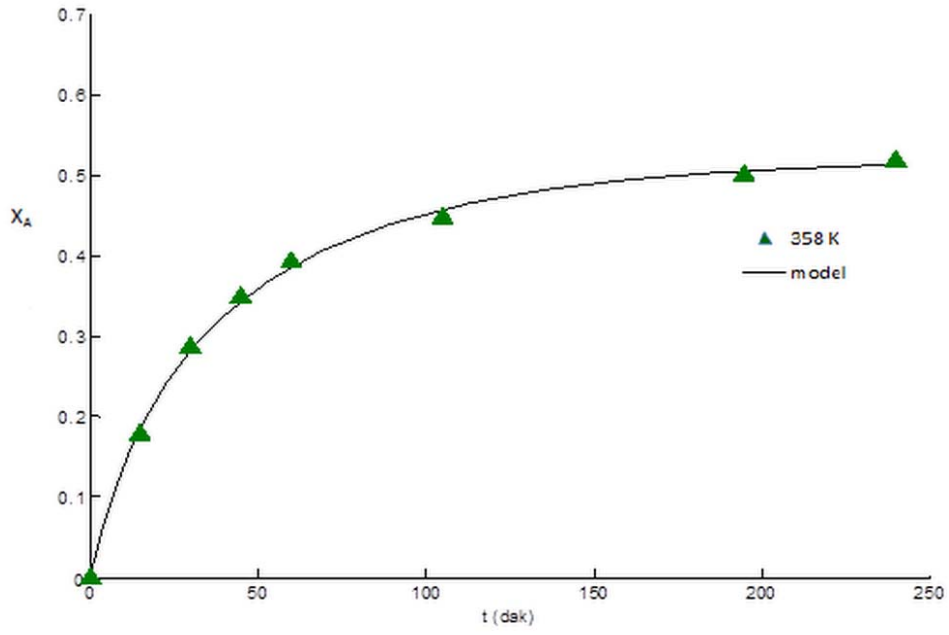
Deneysel verileri model ile karşılaştırmak için MATLAB 7.0 programı kullanılmış olup yazılım Ek (1)'de verilmiştir. Her bir deneyde başlangıç koşullarının biliniyor olması bu diferansiyel denklem setinin çözülmesine olanak sağladı. Böylece dönüşüm-zaman eğrileri elde edildi. Elde edilen dönüşüm-zaman eğrileri deneysel veriler ile birlikte 328 K, 343 K ve 358 K sıcaklıklar için sırasıyla Şekil (6.13-6.15)' te verilmiştir.



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



Şekil 6.14. 343 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen dönüşüm-zaman eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



Şekil 6.15. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen dönüşüm-zaman eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması

Şekil (6.13-6.15)'ten de görüleceği üzere deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin tam bir uyum içinde oldukları görülmektedir. Yani Eşitlik (6.10) ile verilen tepkime mekanizması ve buna karşılık gelen Eşitlik (6.18) ile ifade edilen kinetik model, formik asidin bütanol ile esterleşme tepkimesini açıklayabilmektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, katalizör olarak %10, %20, %30 yükleme oranlarında tonsil destekli heteropoli asit katalizörleri sentezlendi. XRD, FT-IR ve BET metotları ile karakterizasyonu yapıldı ve katalitik etkisi en yüksek olan %20DTP/T varlığında formik asit-bütanol esterleşme tepkimesi incelendi. Elde edilen sonuçlar ticari Amberlyst-15 katalizörü ile kıyaslandı.

XRD analizi sonucunda elde edilen spektrumlar incelendiğinde saf DTP ve DTS'nin karakteristik Keggin polianyon, saf kilin ise amorf yapısı görülmektedir. Destekli HPA'ların spektrumu amorf yapıyı göstermekte olup bu durum HPA'ların destek maddesi üzerinde oldukça düzgün bir şekilde dağıldığının bir göstergesidir. Destek maddesi miktarı arttıkça giderek azalan pik şiddetleri HPA maddesinin tonsil üzerinde mükemmel bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

FT-IR analizi ile destekli HPA'nın temel yapısı; saf DTP, saf DTS ve tonsilin FT-IR adsorbans bantları ile karşılaştırıldı. Saf DTP ve saf DTS'ye ait FTIR absorbans bantları Keggin polianyon yapısının karakteristiğidir ve bu sonuç literatürle uyum içindedir (Kozhevnikov ve ark. 1995; Yadav ve Kirthivasan 1997). DTP/T ve DTS/T'nin Şekil (6.2)'deki FT-IR bantları tonsille benzerlik göstermiş olup 895 cm^{-1} 'de çıkan titreşim bandı W-O-W bağlarının varlığını göstermektedir. Bu bandın varlığı ve saf DTP'deki bantdan kayması tonsil ile DTP arasında bir etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir.

BET yöntemi ile yapılan analizler sonucunda ise adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri çizildi. Elde edilen veriler yardımıyla özgül yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek çapları belirlendi. Ölçümler sonucunda elde edilen değerlere göre saf tonsilin ölçülen yüzey alanı $179\text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek hacmi $0,67\text{ cm}^3/\text{g}$ olup DTP yüklenmesiyle tonsilin toplam yüzey alanı ve gözenek hacminde azalma gözlenmektedir. Bu durum; WP molekülünün por çapının ($\sim 12\text{ Å}$) (Rouquerol ve ark. 1999) tonsilin gözenek çapından ($\sim 38\text{ Å}$) küçük olması ve tonsil gözeneklerinin iç duvarının yüklenen DTP moleküllerince bloke edilmesiyle açıklanır. Sıvı azot ortamında elde edilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IV. tip izoterme uygun olup bir histerisis

oluşturarak mezogözenekli katı yapısının karakteristiğine uygun bir görünüm sergilemiştir.

Katalitik aktiviteler incelenerek sentezlenen katalizör tiplerinden en uygun olanının %20DTP/T olduğu belirlendi ve daha sonraki deneyler %20DTP/T varlığında farklı sıcaklık, farklı reaktant mol oranlarında gerçekleştirildi. Heterojen asit katalizör varlığında elde edilen bütıl format oluşum tepkimesinin incelenmesi, diferansiyel reaktör verilerine dayanılarak başlangıç tepkime hızının belirlenmesi yöntemi ile yapıldı.

Başlangıç tepkime hızı üzerine; başlangıç reaktant mol oranlarının, tepkime sıcaklığının, karıştırma hızının ve katalizör miktarının etkisi bulundu. Tepkime deneyleri sonucunda, tepkime hızının sıcaklıkla arttığı, karıştırma hızından bağımsız olduğu ve katalizör miktarı ile lineer olarak arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle, deneyler sabit karıştırma hızında (400rpm) gerçekleştirildi. Ayrıca tepkime kinetiği farklı sıcaklık ve reaktant mol oralarında, katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda incelendi. Elde edilen deneysel veriler yardımıyla kinetik model geliştirildi.

Katalizörsüz ortamda yürüyen tepkimenin ikinci mertebeden basit tersinir bir tepkime modeline uyduğu, esterleşme yönünde tepkime hız sabitinin

$$k_1 (\text{L/mol.dak}) = \exp(11,758 - 6871/T) \quad \text{L.mol}^{-1}.\text{dk}^{-1}$$

şeklinde verilebileceği gösterildi.

Katalizör varlığında ise, tepkimenin adsorplanmış asit ile yığın içindeki alkol arasında gerçekleştiği (Eley-Rideal) modeli belirlendi. Tepkimenin''yüzey tepkimesi kontrollü'' olduğu ve hız ifadesinin

$$-r_A = \frac{k_2 K_A w \left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K} \right)}{1 + K_A C_A + K_W C_W} \quad \text{mol.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$$

şeklinde verilebileceği gösterildi. Bu hız ifadesindeki sabitlerin, sıcaklıkla değişimlerinin

$$k_2 (\text{L/mol.dak}) = \exp(1,39 - 3200/T) \quad \text{L}^2(\text{g-katalizör})^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{dk}^{-1}$$

$$K_A (\text{L/mol}) = \exp(1675/T - 1,86) \quad \text{L.mol}^{-1}$$

$$K_w (\text{L/mol}) = \exp(5062/T - 10,79) \quad \text{L.mol}^{-1}$$

eşitlikleri ile verilebileceği bulundu.

Sonuç olarak, katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen esterleşme tepkimesinde aktivasyon enerjisi 57,126 kJ/mol iken, %20DTP/T katalizörü varlığında gerçekleşen tepkime sonucunda aktivasyon enerjisi 26,61 kJ/mol olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar, %20DTP/T destekli katalizörünün esterleşme tepkimesinin aktivasyon enerjisini ~% 55 oranında düşürdüğü ve tepkimenin daha hızlı meydana geldiğini göstermiştir. Bu nedenle %20DTP/T katalizörü formik asit-bütanol esterleşmesi için uygun bir katalizördür.

KAYNAKLAR

- Akbay, E.Ö. ve Altıokka, M.R. (2011), “Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36,” *Applied Catalyst A: General*, **396**, 14-19.
- Akyalçın, S. ve Altıokka, M.R. (2012), “Kinetics of esterification of acetic acid with 1-octanol in the presence of Amberlyst 36,” *Applied Catalyst A: General*, **429-430**, 79-84.
- Altıokka, M.R. ve Çıtak, A. (2003), “Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in presence of Amberlyst catalyst,” *Applied Catalyst A: General*, **239**, 141-148.
- Atalay, T. (2005), *Kimyasal Kinetik*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, Türkiye.
- Atkins, R.C. ve Carey, F.A. (1999), *Organik Kimya*, 2. Baskı (Çeviri Editörleri; Okay, G. ve Yıldırım Y.), Bilim Yayıncılık, Ankara, Türkiye.
- Bhorodwaj, S.K. ve Dutta, D.K. (2011), “Activated clay supported heteropoly acid catalysts for esterification of acetic acid with butanol,” *Applied Clay Science*, **53**, 347-352.
- Bhorodwaj, S.K., Dutta, D.K., *Applied Catalysis A: Gen.*, **378** (2010) 221–226.
- Brown, W.H. (1997), *Introduction to Organic Chemistry*, Saunder College Publishing, New York, ABD.
- Bruno, H. (2002), “*Geosynthetic Clay Liners (GCLs)*,” Ontario, Canada.
- Chakrabarti, A. ve Sharma, M.M. (1993), “Esterification of acetic acid with styrene: ion exchange resins as catalyst,” *Reactive Polymers*, **16**, 51-59.
- Course, A.B. (1989), *Organic Chemistry*, 2nd Edition, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New York, A.B.D.
- Dupont, P., Vedrine, J.C., Paumard, E., Hecquet, G. ve Lefebvre, F. (1995), “Heteropolyacids supported on activated carbon as catalysts for the esterification of acrylic acid by butanol,” *Applied Catalyst A: General*, **129**, 217-227.
- Fesseden, R.J. ve Fesseden, J.S. (1992), *Organik Kimya*, Çeviri Editörü Prof. Dr. Tahsin Uyar, 4. Baskı, Güneş Kitabevi, Ankara.

- Fogler, H.S. (1992), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall International Inc., 838 p.
- Garadea, A.C., Kshirsagara, V.S., Manea, R.B., Ghalwadkara, A.A., Joshib, U.D., Rodea, C.V., “Acidity tuning of montmorillonite K10 by impregnation with dodecatungstophosphoric acid and hydroxyalkylation of phenol,” *Applied Clay Science* Volume, **48**, Issues 1–2, March 2010, 164–170]
- Kozhevnikov IV, Sinnema, A., Jansen, R.J., Panin, K. ve Bekkum, H.V., *Catal. Lett.* 30 (1995), p. 241.
- Levenspiel, O. (1972), *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- Liu, Y., Lotero, E., James, G. ve Goodwin, Jr. (2006a), “Effect of water on sulfuric acid catalysed esterification,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **245**, 132-140.
- Liu Y., Lotero, E., James, G. ve Goodwin, Jr. (2006b). “A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis,” *Journal of Catalysis*, **242**: 278-286.
- Menschutkin, N. (1909), “Unit Processes in organic synthesis,” *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **42**, 4020-402.
- Nikunj, B., Anjali, P., “Esterification of 1. and 2. alcohol using an ecofriendly solid acid catalyst comprising 12-tungstosilicic acid and hydrous zirconia,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **238**, (2005) 223–228.
- Pizzio, L.R., Caceres, C.V., Blanco, M.N., *Appl. Catal. A*, **167** (1998) 283.
- Richardson, T.J., “*Principles of catalyst development, Fundamental and Applied Catalysis*,” Plenum Press, U.K., 67-89 (1989).]
- Roberts, I. ve Urey, H.C. (1938), “Unit processes in organic synthesis,” *Journal of American Chemical Society*, **60**, 2391-2393.
- Sarikaya, Y., (1993), *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 672 s.
- Sharath, R.K., Nagaraju, N. ve Narayanan, S. (2004), “A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM-5,” *Applied Catalysis A*, **273**, 1-9.
- Solomons, G. ve Fryhle, C. (2002), *Organik Kimya*, 7. Baskı çevirisi, Çeviri Editörleri; Okay, G. ve Yıldırım, Y., Literatür Yayıncılık, İstanbul, Türkiye.

- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., “Adsorption by Powders & Porous Solids,” *Academic Press*, 1999, pp. 18 and 204.
- Yadav, G.D. and Kirthivasan, N., *Appl. Catal. A*, **154** (1997), p. 29.
- Zhang, Y., Ma, L. ve Yang, J. (2004), “Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins,” *Reactive & Functional Polymers*, **61**, 101-114.

EK 1– Bulunan k Değerleri Yardımı ile Model Eşitliklerinin Çözümü için

Gerekli Yazılım

model48.m

```
function dy = model48(x,y,flag,b)
% Model equations for Butyl Formate

dy = ((b(1)*(1-y(1))*(1-y(1))-((y(1)*y(1))/K))/(1+b(2)*(1-y(1))+b(3)*y(1))));
```

cözüm.m

% Elde edilen k değerleri kullanılarak (6.18) eşitlikleri çözülür.

```
clear;
clf;
% Başlangıç Koşulları
x0=[-;-;-];
% Süre
tsim=[0 -];
[t,x]=ode23('denklem', tsim,x0);
plot(t,x);
```

denklem.m

```
% xd(1) :dönüşüm;
function xd=denklem(t,x)
b(1)=--;
b(2)=--;
b(3)=--;
xd(1)=((b(1)*(1-x(1))*(1-x(1))-((x(1)*x(1))/Ke))/(1+b(2)*(1-x(1))+b(3)*x(1)));
xd=xd(1);
```