Dowex 50Wx2 Katalizörü Varlığında Asetik Asit İle İzo-bütanolden Esterleşme Reaksiyonu İle İzo-bütil Asetatın Oluşum Kinetiği

Feyza Bodur

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım 2007

Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in the Presence of Dowex50Wx2 Catalyst

Feyza BODUR

MASTER OF SCİENCE THESİS

Department of Chemical Engineering

October 2007

Dowex 50wx2 Katalizörü Varlığında Asetik Asit İle İzo-bütanolden Esterleşme Reaksiyonu İle İzo-bütil Asetatın Oluşum Kinetiği

Feyza BODUR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fenbilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yünetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Alime İZCİ
Kasım 2007

Feyza BODUR'un Yüksek Lisans tezi olarak hazırladığı "Dowex 50Wx2 Katalizörü Varlığında Asetik Asit ile İzobütanolden Esterleşme Reaksiyonu ile İzobutil Asetatın Oluşum Kinetiği" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Prof. Dr. Hürriyet Erşahan

Üye: Prof. Dr. M. Rıza Altıokka

Üye: Doç. Dr. Mine Özdemir

Üye: Doç. Dr. Neşe Öztürk

Üye: Y. Doç. Dr. Alime İzci

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, katalizör olarak kullanılan asidik formdaki bir katyon değiştirici reçine (Dowex 50Wx2) varlığında asetik asit ile izobütil alkol esterleşme kinetiği incelendi. Bu amaçla, tepkime mekanizması, kinetiği ve termodinamik parametreleri belirlendi. Tepkime deneyleri kesikli bir reaktörde gerçekleştirildi. Başlangıç tepkime hızı üzerine; başlangıç reaktant mol oranlarının ve başlangıç su derişiminin etkisi incelendi. Ayrıca, tepkime hızı üzerine; tepkime sıcaklığının, karıştırma hızının ve katalizör miktarının etkisi bulundu. Sıcaklık artışı ve katalizör yüklemesiyle tepkime hızının arttığı belirlendi. Karıştırma hızının tepkime hızına herhangi bir etki yapmadığı tespit edildi.

Tepkime denge sabiti 318-348 K sıcaklık aralığında sıcaklıktan bağımsız ve 4,0 olarak tespit edildi.

Deneysel sonuçlar kullanılarak Eley-Rideal mekanizması matematiksel olarak test edildi. Katalizör olarak kuvvetli asidik iyon değiştirici reçine mevcudiyetinde, Dowex 50Wx2, tepkimenin adsorplanan alkol molekülü ve yığın fazdaki asit molekülü arasında (Eley-Rideal modeli) meydana geldiği bulundu. Aynı zamanda, başlangıç tepkime hızının asit derişimiyle ve küçük alkol derişimi ile lineer olarak arttığı fakat büyük alkol derişimleri (≈1,5 mol/L) ile hemen hemen hiç etkilenmediği gözlendi. Böylece, hız eşitliğinin

$$-r_A = \frac{k_f \frac{m}{V}\left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_e}\right)}{1 + K_B C_B + K_W C_W} \qquad \text{mol. L}^{-1}\text{. saat}^{-1}$$

şeklinde verilebileceği bulundu.

ANAHTAR KELİMELER

Esterleşme

Katyon değiştirici reçine

İzobütil asetat

Dowex 50Wx2

Heterojen tepkime

SUMMARY

In this study, the esterification kinetics of acetic acid with isobutyl alcohol in the presence of an acid-form cation-exchange resin (Dowex50WX2) used as a catalyst has been examined. For this aim; mechanism, kinetics and thermodynamic parametres of reaction were determined. The reaction experiments has been carried out in a stirred batch reactor . The effects of initial reactant molar ratio and initial water concentration on the initial reaction rate have been investigated. Besides, the effects of reaction temperature, strring speed and catalyst loading on reaction rate have been found. It has been determined that the stirring speed has not an effect on the reaction rate.

The equilibrium constant of the reaction has been determined to be 4,0, being independent of temperature ranging from 318 to 348 K.

By using experimental results, Eley-Rideal mechanism has been mathematically tested. In the presence of a strongly acidic ion-exchange resin, Dowex 50Wx2, as catalyst, the reaction has been found to occur between an adsorbed alcohol molecule and a molecule of acid in the bulk phase (Eley-Rideal model). It has also been observed that the initial reaction rate linearly increases with minor alcohol concentration but it has almost no effect with major alcohol concentration (≈1,5 mol/L) as it linearly increases with that acid. Then, It has been found that the reaction rate expression can be given by

$$-r_A = \frac{k_f \frac{m}{V}\left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_e}\right)}{1 + K_B C_B + K_W C_W} \qquad \text{mol. L}^{-1}\text{. h}^{-1}$$

KEY WORDS

Esterification

Cation-exchange resin

Isobutyl acetate

Dowex 50Wx2

Heterogeneous reaction

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda benden yardımlarını esirgemeyen, yapıcı ve yönlendirici eleştirileriyle yol gösteren danışmanım Yrd. Doç. Dr. Alime İZCİ'ye; öğretim hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Feyza BODUR

İÇİNDEKİLER

ÖZET **v**
SUMMARY **vi**
TEŞEKKÜR **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ **x**
ÇİZELGELER DİZİNİ **xii**
1. GİRİŞ **1**
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **3**
3. ESTERLEŞME TEPKİMELERİ **5**
3.1. Karboksilli Esterlerin Elde Edilişi 5
3.1.1. Karboksilli asitlerden karboksilli esterlerin elde edilişi 5
3.1.2. Karboksilli asit klorürlerinden karboksilli esterlerin elde edilişi 6
3.1.3. Karboksilli asit anhidridlerinden karboksilli esterlerin elde edilişi 6
3.1.4. Karboksilli asit tuzlarından karboksilli asitlerin elde edilişi 7
3.1.5. Metil esterler elde edilmesi 7
3.2. Organik Asitlerle Esterleşme 7
3.3. Katalitik Esterleştirme 9
4. KARBOKSİLLİ ESTERLERİN TEPKİMELERİ **11**
4.1. Esterlerin Hidrolizi 11
4.2. Ester Değişmesi 11
4.3. Ammonoliz ile Amid Oluşumu 12
4.4. Grignard Reaktifleri ile Tepkimeler 13
4.5. Alkollerle İndirgenme 13
5. KATALİZ **14**
5.1. Katalitik Kavramlar 14
5.2. Aktif Merkezler 15
5.3. Katalitik Tepkimelerin Mekanizması 15
5.4. Heterojen Kataliz Tepkime Mekanizması ve Modellemesi 18
5.5. Hız Belirleme Basamağı 21
5.6. Denge Sabitinin Belirlenmesi 21
5.7. Hız Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi 22

5.7.1. Hız sabitinin sıcaklıkla değişimi 22
5.7.2. Adsorpsiyon denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi 22
5.8. Hız İfadesinin İntegrasyonu 23
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 24
6.1. Kimyasallar 24
6.2. Cihaz ve Yöntem 24
6.3. Uygulanan Yöntemler 25
6.3.1. Denge deneyleri 25
6.3.2. Kinetik deneyleri 26
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR 27
7.1. Denge Deneyleri Sonuçları 27
7.2.Esterleşme Tepkimesi Kinetik Deneyler Verileri 31
7.3. Kinetik Model 34
7.3.1. Asetik asit derişiminin hız üzerindeki etkisi 34
7.3.2. İzobütil alkol derişiminin hız üzerindeki etkisi 36
7.3.3. Su derişiminin hız üzerindeki etkisi 40
7.3.4. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerindeki etkisi 44
7.3.5. Karıştırma hızının tepkime hızı üzerindeki etkisi 45
7.3.6. Hız sabitlerinin hesaplanması 47
7.3.7. Tepkime hız ifadesineki sabitlerin sıcaklıkla değişimi 50
7.3.8. Model ile deneysel verilerin karşılaştırılması 52

8.SONUÇ VE ÖNERİLER 56
KAYNAKLAR 58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

7.1. 318 K sıcaklıkta C_{Ao}'a karşı $-r_{Ao}$ grafiği
(C_{Bo}= sabit; C_{Wo}=0; m/V= 5 g-kuru katalizör.L^{-1}) 35

7.2. 333 K sıcaklıkta C_{Ao}'a karşı $-r_{Ao}$ grafiği
(C_{Bo}= sabit; C_{Wo}=0; m/V= 5 g-kuru katalizör.L^{-1}) 35

7.3. 348 K sıcaklıkta C_{Ao}'a karşı $-r_{Ao}$ grafiği
(C_{Bo}= sabit; C_{Wo}=0; m/V= 5 g-kuru katalizör.L^{-1}) 36

7.4. Başlangıç tepkime hızı üzerine izobütil alkol derişiminin etkisi
(C_{Ao}=sabit) 37

7.5. 318 K sıcaklıkta C_{Bo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği
(C_{Ao}=sabit; C_{Wo}=0; m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1}) 39

7.6. 333 K sıcaklıkta C_{Bo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği
(C_{Ao}=sabit; C_{Wo}=0; m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1}) 39

7.7. 348 K sıcaklıkta C_{Bo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği
(C_{Ao}=sabit; C_{Wo}=0; m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1}) 40

7.8. Başlangıç tepkime hızı üzerine su derişiminin etkisi (C_{Ao}=C_{Bo}=sabit) 41

7.9. 318 K sıcaklıkta, C_{Wo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği
(C_{Ao}=C_{Bo}=sabit, m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1}) 43

7.10. 333 K sıcaklıkta, C_{Wo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği
(C_{Ao}=C_{Bo}=sabit, m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1}) 43

7.11. 348 K sıcaklıkta, C_{Wo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği
(C_{Ao}=C_{Bo}=sabit, m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1}) 44

7.12. a) Asetik asit dönüşümü üzerine katalizör miktarının etkisi 45

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil **Sayfa**

b) Tepkime hızı üzerine katalizör miktarın etkisi 45
7.13. a) Asetik asit dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisi 46
b) Tepkime hızı üzerine karıştırma hızının etkisi 46
7.14. 1/T'ye karşı $-\ln k_f$ grafiği 50
7.15. 1/T'ye karşı $\ln K_B$ grafiği 51
7.16. 1/T'ye karşı $\ln K_W$ grafiği 51
7.17. Deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırması, sıcaklık 318 K 53
7.18. Deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırması, sıcaklık 333 K 54
7.19. Deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırması, sıcaklık 348 K 54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	**Sayfa**
6.1. Katalizör olarak kullanılan iyon değiştirici reçinenin fiziksel özellikleri	24
7.1. 318 K sabit sıcaklıkta zamana karşı asit dönüşümü deneysel verileri (m/V=5 g-kurukatalizör.L^{-1};C_{Ao}/C_{Bo}=1)	28
7.2. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı asit dönüşümü deneysel verileri (m/V=5 g-kurukatalizör.L^{-1};C_{Ao}/C_{Bo}=1)	29
7.3. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı asit dönüşümü deneysel verileri (m/V=5 g-kurukatalizör.L^{-1};C_{Ao}/C_{Bo}=1)	30
7.4. Farklı sıcaklıklarda denge sabiti ve dönüşüm değerleri	30
7.5. 318 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç derişimleri için deneysel veriler (m/V= 0,5 g.L^{-1}; C_{Eo}=0)	31
7.6. 333 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç derişimleri için deneysel veriler (m/V= 0,5 g.L^{-1}; C_{Eo}=0)	32
7.7. 348 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç derişimleri için deneysel veriler (m/V= 0,5 g.L^{-1}; C_{Eo}=0)	33
7.8. Farklı sıcaklıklarda C_{Ao}'a karşı $-r_{Ao}$ değerleri (C_{Bo}=sabit, C_{Wo}=0)	34
7.9. Farklı sıcaklıklarda C_{Bo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ değerleri, C_{Ao}=sabit, C_{Wo}=0)	38
7.10. Farklı sıcaklıklarda C_{Wo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ değerleri (C_{Ao}=C_{Bo}=sabit)	42
7.11. Herbir sıcaklık için eğim ve kesim değerleri	47
7.12. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan ortalama k_f, K_B ve K_W değerleri	49

1. GİRİŞ

Kuvvetli bir asidin katalizörlüğü altında asitlerle alkollerden bir molekül su çıkmasıyla esterler meydana gelir. Bu olaya esterleşme tepkimesi denir (Carey, 2002). Esterleşme iyi bilinen bir süreçtir ve metil, etil, bütil esterler gibi endüstri için önemli kimyasallar esterleşme tepkimesi kullanılarak üretilir. Esterleşme kimya endüstrisinin en önemli tepkimelerinden biridir ve esterler plastikler, pestisitler, çözücüler, kozmetikler, ilaçlar, yüzey aktif malzemeler, yapay yiyecek tatlandırıcıları gibi birçok değişik alanda kullanıma sahiptir. Esterleşme tepkimesi tersinirdir. Bu nedenle reaktantları tamamen ürünlere dönüştürmek mümkün değildir. Ester verimini arttırmak için, dengeyi ester tarafına kaydırmak gerekir. Bunu yapmak için kullanılan tekniklerden biri, azeotropik distilasyon ile suyun uzaklaştırılmasıdır çünkü ürünler ve reaktantlar (asit-alkol-ester-su) çoğu kez azeotropik karışım oluştururlar. Bir diğer yöntem katalizör dolgulu kolonlarda reçinenin seçici adsorpsiyonuna bağlı olarak ürünlerden birinin (sıklıkla suyun) adsorplanarak tepkime ortamından uzaklaştırılmasıdır. Ayrıca, suyun pervaporasyon tekniği ile uzaklaştırılması da, ester verimini arttırır (Phalak, 2004, Kulkarni and Yadav, 2000, Lee et al., 2000). Esterleşme tepkimeleri genellikle homojen veya heterojen katalizörlerin varlığında gerçekleştirilir çünkü esterleşme tepkimesi çok yavaş yürüyen bir denge tepkimesidir. Tepkimenin dengeye ulaşması için günler hatta aylar beklemek gerekebilir (Lilja et al., 2002; Liu et al., 2005; Yu et al., 2004). Homojen asit katalizörlüğündeki tepkimeler korozyon ve çevre kirliliğine sebep olan yan ürünler oluştururlar. Buna ek olarak homojen asit katalizörlüğündeki tepkimelerden saf ürünü ayırmak çok zordur. Oysa heterojen katalizör varlığındaki tepkimelerde ürünün ayrılma işlemi oldukça basittir. Bu yüzden heterojen katalizör varlığındaki esterleşme reaksiyonları ile ilgili çalışmalar temiz ve ekonomik endüstriyel ürünler üretmek için önemlidir (Dupont and Lefebvre, 1996; Peters et al., 2006, Peters et al., 2006).

Esterleşme tepkimelerinde iyon değiştirici reçineler yıllardır kullanılmaktadır. İyon değiştiriciler, etrafındaki ortamla sahip olduğu değişebilir iyonları, yapısında büyük bir fiziksel değişim olmadan, değiştirebilen; çözünür olmayan matris yapısına sahip maddelerdir.

Ester üretiminde tepkimenin yürüdüğü reaktörün tasarımı öncelikli bir öneme sahiptir. Bu tasarımın gerçekleşebilmesi için önce tepkime kinetiğinin bilinmesi gerekir. Esterleşme metodunun seçimi alkolün kaynama noktasına, karboksilik aside, üretilen estere, kullanılan katalizöre ve reaktör tipine bağlıdır (Phalak, 2004).

Bu çalışmanın amacı, asidik reçine olan Dowex 50Wx2 varlığında izobütil alkol ile asetik asidin esterleşme tepkime kinetiğinin incelenmesidir. Bu nedenle; tepkime mekanizması, tepkime kinetiği, tepkime termodinamik parametreleri belirlendi. Başlangıç tepkime hızına; asetik asit derişiminin, izobütil alkol derişiminin, su derişiminin, katalizör miktarının ve karıştırma hızının etkisi incelendi.

Karboksilli asit ve alkollerin tepkimesi sonucunda elde edilen uçucu esterler karakteristik ve hoş bir kokulara sahiptir. İncelen tepkimenin ürünü olan ester (izobütil asetat) temelde çözücü olarak cila ve vernik endüstrilerinde kullanılır. Ayrıca kaplama işleminde çözme kapasitesi ve düşük uçuculuk özelliği yardımıyla buharlaşma hızının ve viskozitenin ayarlanmasında kullanılır (Phalak, 2004).

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Hidrojen formunda Dowex 50W katyon değiştirici reçine varlığında laktik asit ve metanolün esterleşmesinde atmosferik basınç altında değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerde katalizör boyutunun ve karıştırma hızının reaksiyon hızı üzerine etkisi olmadığı, laktik asit dönüşümünün sıcaklık artışıyla ve katalizör yüklemesiyle hızlı bir şekilde arttığı rapor edilmiştir (Zhang et al., 2004).

Laktik asit ve izopropil alkolün esterleşmesi ile izopropil laktat oluşumunda Indian-130, Amberlyst-36, Amberlyst-15, Dowex 50W, Filtrol-44 heterojen katalizörleri kullanılmış Amberlyst-36'nın bu tepkime için en iyi katalizör olduğu, dönüşümün sıcaklıkla arttığı, karıştırma hızından bağımsız olduğu, tepkime hızının katalizör yüklemesiyle orantılı olarak arttığı bulunmuştur (Yadav and Kulkarni, 2000).

Zhang ve arkadaşlarının (Zhang et al., 2004) yaptığı çalışmada laktik asitle etanolün beş farklı tip katyon değiştirici reçine ile esterleşmesi incelenmiştir. Katalizör tipinin, katalizör yüklemesinin ve sıcaklığın tepkime kinetiği üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Buna göre sıcaklığın yükselmesiyle tepkime hızının arttığı bulunmuştur. Aynı sonuçlar Seo ve Sanz'ın 2003 yılında laktik asitle metanol ve izopropanol ile laktik asit için yapmış oldukları deneyler için de elde edilmiştir (Seo and Sanz, 2003). Daha fazla katalizör yüklemesiyle daha fazla aktif merkez elde edilebileceği ve katyon değiştirici reçineler için katalitik aktivite sırasının D002<D001<Amberlit5<NKC<002 olduğu sonucuna varılmıştır. Tepkimenin yüzey kontrollü olduğu bulunmuştur

Kirumakki ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada benzil alkol ile asetik asitin Hβ, HY ve HZSM5 zeolitleriyle esterleşmeleri incelenmiştir. Reaktantların molar oranlarının, katalizör derişiminin, sıcaklığın, tepkime süresinin esterleşme tepkimesi üzerindeki etkileri incelenmiş ve tepkime mekanizması belirlenmiştir. Buna göre asit:alkol oranı 2:1'den 1:3'e değişirken dönüşüm azalmıştır. Tepkime karışımında benzilalkol oranının artması dönüşümü azaltıcı etki göstermektedir. Katalizör miktarı 0,5 g'dan 1,5 g'a kadar değiştirilmiş bu değişimle benzilalkolün dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Yine sıcaklık arttıkça benzilalkol dönüşümü artmaktadır. Kesikli reaktörde tepkime gerçekleştirildiğinden benzilalkol dönüşümü başlangıçta hızla

artmakta 2 saatten sonra bu artış azalarak devam etmekte daha sonra sistem dengeye gelmektedir. Benzilalkolle asetik asitin Eley-Rideal mekanizmasına göre esterleştiği saptanmıştır (Kirumakki et al., 2006).

Lilja ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada değişik asitler heterojen ve homojen katalizörlerle esterleştirilmiştir. Asetik asitin metanol ile esterleşme tepkimesi heterojen katalizörler ve homojen HCl katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Homojen katalizör olan HCl ile gerçekleştirilen tepkimede, tepkime hızının en yüksek olduğu bulunmuştur. Yine asetik asitin metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol ve bütanol ile Smopex 101 heterojen katalizörü ile 60 ^{o}C'de esterleşme tepkimeleri incelenmiş alkolün zincir uzunluğu ve dallanmış yapısının artışının tepkime hızını azaltıcı bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca asit zincirinin uzunluğu da tepkime hızını azaltıcı etki göstermektedir (Lilja et al., 2002).

Teo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada asetik asidin izoamil alkol ile esterleşme kinetiği 333-363 K sıcaklık aralığında, besleme oranı 1:1'den 10:1'e kadar değiştirilerek, karıştırmalı kesikli bir reaktörde Purolite CT-175 katyon değiştirici reçine kullanılarak incelenmiştir. Buna göre asetik asidin denge dönüşümünün sıcaklık ve tepkime sistemindeki izoamilalkol oranının artmasıyla fark edilir şekilde arttığı gözlenmiştir. Tepkime kinetiğini belirlemek amacıyla Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) ve Eley-Rideal (ER) kinetik modelleri test edilmiş, LHHW modelinin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. LHHW modeline göre asetik asit bir aktif merkezde adsorplanır ve diğer bir aktif merkezde adsorplanmış izoamilalkol ile tepkimeye girerek izoamil asetat ve su verir. Yüzey tepkime hız belirleyici basamaktır (Teo and Saha, 2004).

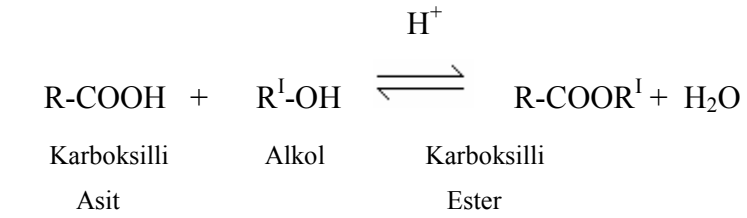
Liu ve arkadaşının 2005 yılında yaptığı çalışmada sülfürik asit katalizörlüğünde asetik asit ile metanolün esterleşme tepkimesine suyun etkisi incelenmiştir. Su derişiminin artmasıyla esterleşme tepkime hızının belirgin bir şekilde düştüğü belirlenmiştir (Liu and Goodwin, 2005).

3. ESTERLEŞME TEPKİMELERİ

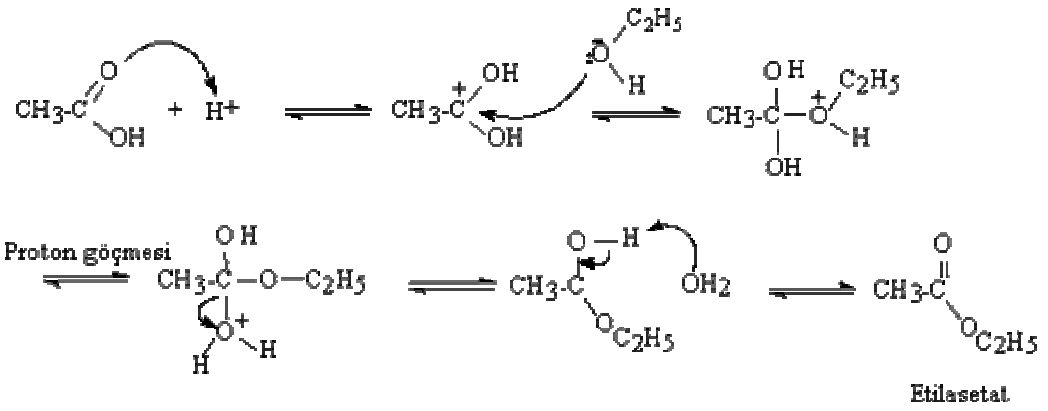
3.1. Karboksilli Esterlerin Elde Edilişi

3.1.1. Karboksilli asitlerden karboksilli esterlerin elde edilişi:

Karboksilli asitlerin aşırı miktarda 1^o veya 2^o alkol ile H_2SO_4 veya HCI yanında ısıtılması sonucunda karboksilli esterler oluşur.



Bu denge tepkimesi "Fisher Esterleşmesi" olarak bilinir. 3^o alkoller kullanılması halinde, sıcak asit etkisiyle dehidrasyon sonucu alkenler oluşur.



Alkoller yerine fenoller kullanılması halinde ise esterleşme tepkimesi çok yavaş gerçekleşir.

Esterleşme tepkimesinde HCI veya H_2SO_4 katalitik olarak etki yapar. Alkolün biraz aşırısının kullanılması dengeyi ester oluşumu lehine değiştirdiği gibi, susuz HCI

veya H_2SO_4 ün aşırısının bulunması da oluşan suyun tutulması (hidrasyon) ve dolayısıyla dengenin sağ taraf lehine değişmesine neden olur (İkizler, 1985)
Esterleşme tepkimesine aşağıdaki örnekler verilebilir:

$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \xleftrightarrow{H^+} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Asetik asit Etanol Etil asetat

$$CH_3CH_2COOH + HOCH_2CH(CH_3)_2 \xleftrightarrow{H^+} CH_3CH_2COOCH_2CH(CH_3)_2 + H_2O$$

Propiyonik asit İzobütil alkol İzobütil propiyonat

3.1.2. Karboksilli asit klorürlerinden karboksilli esterlerin elde edilişi

Karboksilli asit klorürlerinin alkoller veya fenoller ile tepkimesinden (alkoliz) esterler elde edilir.

$$R_1COCl + R_2OH \rightarrow R_1COOR_2 + HCl$$

3.1.3. Karboksilli asit anhidridlerinden karboksilli esterlerin elde edilişi

Karboksilli asit anhidridlerinin alkol veya fenoller ile tepkimesinden (alkoliz) esterler oluşur:

$$(RCO_2)O + R^IOH \rightarrow RCOOR^I + RCOOH$$

Asit anhidrit Karboksilli ester

Örneğin:

$$(CH_3CO)_2O + HOC_6H_5 \xrightarrow{\mathbf{NaOH}} CH_3COOC_6H_5 + CH_3COOH$$

Asetik anhidrit Fenol Fenil asetat

3.1.4. Karboksilli asit tuzlarından karboksilli asitlerin elde edilişi

Karboksilli asit tuzları 1^o veya 2^o alkil halojenür ile SN_2 mekanizmasına göre esterleri oluştururlar. Nükleofil alifatik yer değişmesi tepkimesinde, eliminasyon tepkimelerine olanak verdiği için 3^o alkil halojenürler kullanılmaz. Tepkime en iyi olarak karboksilli asit gümüş tuzları ile gerçekleşir.

$$\underset{\text{Gümüş Karboksilat}}{R\text{-}COO^-Ag^+} + \underset{\text{Alkil halojenür}}{R^I\text{-}X} \rightarrow \underset{\text{Karboksilli ester}}{R\text{-}COOR^I} + AgX$$

3.1.5. Metil esterlerin elde edilmesi

Karboksilli asitlerin metil esterlerinin elde edilmesi için çok uygun bir yöntem, yeşilimsi bir gaz olan diazometan'ın eterli çözeltisinin karboksilli asitlere etki ettirilmesidir.

$$\underset{\text{K.asit}}{R\text{-}COOH} + \underset{\text{Diazometan}}{CH_2N_2} \rightarrow \underset{\text{K.asit metil esteri}}{R\text{-}COOCH_3} + N_2$$

Burada olduğu gibi, asitik proton içeren birçok bileşiğin CH_2N_2 kullanılarak metillendirilmesi olasıdır. CH_2N_2, genellikle, sarı renkli eterli çözeltisi halinde kullanılır.

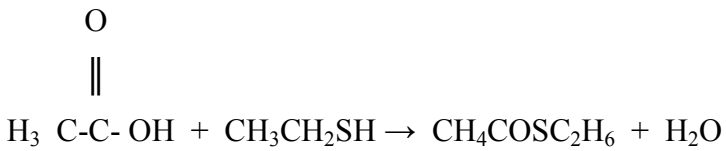
3.2. Organik Asitlerle Esterleşme

Bu, dar anlamda bir esterleşmedir ve esterleşme terimi kullanıldığı zaman bu amaçlanır. Bu konu hem organik hem de fiziksel kimyacılar tarafından derinlemesine araştırılmıştır. Preparatif organik kimyada en faydalı tepkimelerden biri olup kütlenin tesiri kanununun uygulanması ile ilgili örneği oluşturur.

Bir ester çoğunlukla bir asidin iyonlaşabilen hidrojeni yerine organik bir radikalin yer değiştirmesi ile meydana gelen bileşik diye tanımlanır. Bu yer

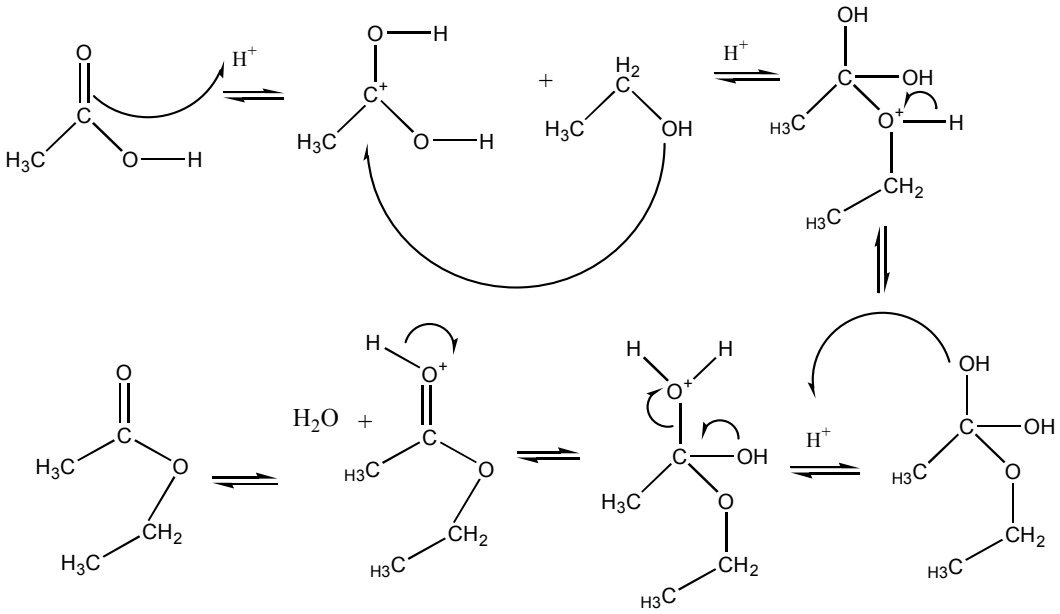
değiştirmenin mekanizması iyi bir şekilde belirlenmiştir. Bir asit ile etanol gibi bir alkolün doğrudan doğruya esterleşmesi göz önüne alınacak olursa kırılmanın ya karbonil-oksijen veya alkil-oksijen bağında meydana gelebileceği açıkça görülmektedir.

Karbonil- oksijen bağının kırılması aşağıdaki tepkimenin incelenmesi sonucunda anlaşılmıştır.



Alkil- kükürt bağı kırılmış olsaydı kükürtlü hidrojen meydana gelecekti. Normal oksijen izotopu dağılımına sahip benzoik asidin esterleştirilmesinden görüldüğü gibi karbonil-oksijen bağı kırılan bağdır (Ciardullo, 1990).

Asit katalizörlüğünde yürüyen esterleşme tepkimesi şöyle gerçekleşir:



1) Karbonil oksijeni hidrojen iyonu tarafından protonlanır ve böylece alkol nükleofili karbon ile bağ yapacak konuma gelir.

2) Alkol nükleofili karbonil karbonu ile tetra hedral yapıda bir ara ürün oluşturur. Bu hız belirleyen basamaktır.

3) Proton transferinden sonra su molekülü serbest kalır.

4) Son olarak katalizör protonu tekrar serbest hale geçer

Esterleşme sınırları ve hızları bakımından primer, sekonder ve tersiyer alkoller arasında büyük farklar vardır. Metil alkolün en büyük esterleşme hızına ve en yüksek sınır değere sahip olduğu görülmüştür. Etil, propil, bütil gibi primer alkoller yaklaşık olarak aynı başlangıç hızına ve sınır değerine sahip oldukları halde her iki bakımdan da metil alkolün aşağısındadırlar. Allil alkol, propil alkolden daha yavaştır. Fenil grubunun benzil alkolde bulunması geciktirme etkisine sahiptir. Sekonder alkoller hem başlangıç hızı hem de sınır değerleri bakımından primer alkollerden belirli derecede daha yavaştır fakat kendi aralarında önemli derecede değişme gösterirler. Tersiyer alkoller 1 saat içerisinde çok az esterleşirler ve 100 saat içerisinde ise biraz esterleşme görülür. Tersiyer alkoller takdirinde sınır değer, nadiren karşılaşılan bir durumdur. Çünkü bu alkoller kolaylıkla doymamış hidrokarbonlara dehidrate olurlar. Ayrıca ester doymamış hidrokarbon ve aside bozunabilir. Tersiyer alkol esterleri için, kısa bir ısıtma periyodundan sonra uzun bir ısıtma periyodunun uygulanması halinde, daha az esterin var olması alışılmamış bir durum değildir. Tersiyer alkoller olarak kabul olunan fenol ve timol ile olan esterleşme tepkimesinde su ayrılması görülmez. Buna karşılık düşük başlangıç hızına fakat oldukça yüksek sınır değere sahiptirler (İkizler, 1985).

3.3. Katalitik Esterleştirme

Oda sıcaklığında bulunan asetik asit ve etil alkol karışımından zaman zaman örnekler alınır ve bunlar titre edilecek olurlarsa asidin yavaş yavaş azaldığı görülür. Fakat minumum veya sınır değere erişmek için günlerin hatta ayların geçmesi gerekir. Diğer pek çok tepkimede olduğu gibi esterleşme hızı sıcaklığın $10^{\circ}C$ lik yükselmesi karşısında yaklaşık olarak iki katına yükselir. Bu sebeple esterleşme tepkimesini hızlandırmak için ısı kullanılır. Bununla beraber pek çok durumda sadece ısıtma

esterleşmeyi pratik değeri olan bir hıza eriştirmez. Gliserin gibi yüksek kaynayan alkoller hariç stearik asit gibi yüksek kaynayan alkoller ile esterleşme atmosfer basıncı altında katalizör kullanılmaksızın uygun bir süre içerisinde tamamlanamaz.

Esterleştirme prosesinin sülfürik veya hidroklorik asit gibi kuvvetli bir asidin ilavesi ile çok büyük bir şekilde hızlandırıldığı uzun bir süreden beri bilinmektedir. Tepkimenin denge noktası katalizör ilavesi ile değiştirilemez sadece esterleşme hızı arttırılabilir (Çataltaş, 1985).

4. KARBOKSİLLİ ESTERLERİN TEPKİMELERİ

4.1. Esterlerin Hidrolizi:

Karboksilli esterler sulu asit ya da alkali hidroksitler ile ısıtıldıkları zaman hidroliz olarak karboksilli asitlere dönüşürler. Karboksilli esterlerin asitle katalizlenen hidrolizi, aslında bir karboksilli asit ile bir alkolün esterleşme tepkimesinin tersi olup, dengeyi hidroliz ürünleri lehine dönüştürmek için ortamda aşırı miktarda su bulunması gerekir; mineral asit olarak da H_2SO_4 veya HCI kullanılır.

$$R\text{-}COOR^{I} + H_2O(\text{aşırı}) \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R\text{-}COOH + R^{I}OH$$

K.ester K.asit Alkol

Örneğin:

$$CH_3CH_2COOCH_3 + H_2O \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2COOH + CH_3OH$$

Metil propiyonat Propiyonik asit Metanol

Karboksilli esterlerin bir alkali hidroksit etkisi ile hidrolizi ise bir nükleofil açil yerdeğiştirmesi olup, genellikle bir karboksilli ester bir ekivalent miktardan biraz fazla alkali hidroksit (örneğin NaOH) içeren sulu çözelti ile muamele edilir. Bu hidroliz tepkimesinden karboksilli asidin bir tuzu oluşur ki ortama bir mineral asit ilave edilerek serbest karboksilli asit elde edilir.

4.2. Ester Değişmesi:

Bir karboksilli esterin bir asit (susuz H_2SO_4 veya HCI) ya da bir baz etkisi altında bir alkolle tepkimesinden bir başka ester elde edilebilir ki bir alkoliz olan bu tepkime “Ester Değişmesi” adı ile bilinir (Ciardullo, 1990)

$$R\text{-}COOR^{I} + R^{II}OH \underset{\text{Veya baz}}{\overset{\text{asit}}{\rightleftharpoons}} R\text{-}COOR^{II} + R^{I}OH$$

Ester değişmesi bir denge tepkimesidir. Dengeyi sağ taraf lehine değiştirmek için, esterini yapmak istediğimiz alkolün aşırısını koymamız veya tepkime ürünlerinden birisini ortamdan uzaklaştırmamız gerekir.

Örneğin:

$$CH_3CH_2COOCH_3 + C_2H_5OH\ (\text{aşırı}) \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2COOC_2H_5 + CH_3OH$$

Metil propiyonat — Etil propiyonat

4.3. Ammonoliz ile Amid Oluşumu:

Esterler amonyak etkisi ile amidleri oluştururlar ki bir nükleofil açil yerdeğiştirmesi olan bu tepkimede $-OR^{I}$ grubu $-NH_2$ grubu ile yer değiştirir.

$$R\text{-}COOR^{I} + NH_3 \rightarrow R\text{-}CONH_2 + R^{I}OH$$

Ester — Amid

Örneğin:

$$CH_3COOCH_3 + NH_3(\text{aşırı}) \rightarrow CH_3CONH_2 + CH_3OH$$

Metil asetat — Asetamid

Esterlerle amonyak türevleri de benzer şekilde tepkime verebilir. Örneğin:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2N\text{-}NH_2 \rightarrow CH_3CONH\text{-}NH_2 + C_2H_5OH$$

Etil asetat — Hidrazin — Asethidrazid

4.4. Grignard Reaktifleri ile Tepkimeler:

Karboksilli esterler Grignard reaktifi ile tepkime vererek 3^o alkolleri oluştururlar.

4.5. Alkollere İndirgeme:

Karboksilli esterlerin katalitik olarak yüksek sıcaklık ve basınç altında hidrojenle indirgenmesinden veya kimyasal olarak indirgenmesinden 1^o alkoller oluşur, ki kimyasal indirgen olarak $LiAlH_4$ ya da (Na+Alkol) kullanılır (İkizler, 1985).

Örneğin:

$$C_6H_5\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow[2)Na+Alkol]{1)LiAlH_4} C_6H_5\text{-}CH_2OH + C_2H_5OH$$

Etil benzoat — Benzil Alkol — Etanol

5. KATALİZ

5.1. Katalitik Kavramlar

Tepkime hızını artıran ancak tepkime sonunda değişime uğramadan çıkan maddelere katalizör; katalizör kullanılarak bir tepkimenin hızının artırılmasına da kataliz denir. Bir tepkimenin hızı genellikle sıcaklık yükseltilerek artırılır. Ancak yüksek sıcaklıklarda reaktant ve ürünler bozunmaya uğrayabilirler. Bu durumda tepkime hızı katalizör kullanılarak arttırılır. Katalizör, tepkimenin daha düşük eşik enerjili bir yol izlemesini sağlar.

Tamamen gaz ya da sıvı fazda yürüyen katalitik tepkimelere homojen kataliz denir. Heterojen katalizde ise birden fazla faz etkili olur. Akışkan ve katı faz (katalizör katı fazda) söz konusudur. Yapılan bu çalışmada esterleşme tepkimesi heterojen kataliz varlığında oluşturulmuştur. Heterojen katalizör varlığında bir tepkimenin meydana gelmesi için reaktantların tamamının veya en az birinin yüzeyde tutunması gerekir. Bu tutunma fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyonda reaktant moleküllerini katı yüzeyde tutan zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Reaktantların adsorplanma miktarı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde azalır ve maddenin ancak çok küçük bir miktarı fiziksel adsorplanabilir.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan maddenin yüzey üzerinde tutunması bir kimyasal bağ ile gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi için adsorplanan madde ile yüzey arasında mutlaka bir etkileşim olmalıdır. Böylece kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak seçimli olacaktır. Kimyasal adsorpsiyonun oluşması için bir eşik enerjisinin aşılması gerekir. Yani fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaş ilerler ve belli bir sıcaklığın üzerinde gerçekleşir (Sarıkaya, 1993).

5.2. Aktif Merkezler

Tepkime boyunca bütün katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri heterojendir. Köşe veya uçlardaki yapılarıyla yüzey yapıları farklılıklar gösterir. Tepkime bütün yüzey boyunca değil de belli merkezlerde oluşur. Bu tür merkezlere aktif merkez denir. Bir tepkime için aktif olan bir merkez, diğeri için aktif olmayabilir. Bir katalizörün bütün yüzeyi aktif değildir. Tepkime ancak belli merkezler tarafından katalizlenir. Kararsız atomlar, yüzey düzensizliği aktif merkezlerin oluşumuna neden olurlar. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çoksa katalizörde o kadar etkin olur (Fogler, 1992).

Katalizör kullanılmaya başlandıktan bir süre sonra başlangıçtaki aktifliğini koruyamaz. Tepkimeyi hızlandırmadaki etkinliği zamanla azalır. Bu olaya katalizör deaktivasyonu denir. Deaktivasyon zehirlenme, sinterleşme, kirlenme ve aktif merkez kaybı şeklinde ortaya çıkar (Fogler, 1992).

5.3. Katalitik Tepkimelerin Mekanizması

Heterojen kataliz tepkimelerinin ilerlemesi şu basamaklardan oluşur: (Fogler, 1992).

1) Reaktantların akışkan yığınından katalizör dış yüzeyine yayınması

2) Reaktantların katalizör dış yüzeyinden gözenekler yoluyla katalizör iç yüzeyine yayınması

3) Reaktantların katalizör yüzeyine tutunması

4) Katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleşmesi

5) Ürünlerin katalizör yüzeyinde serbest hale geçmesi

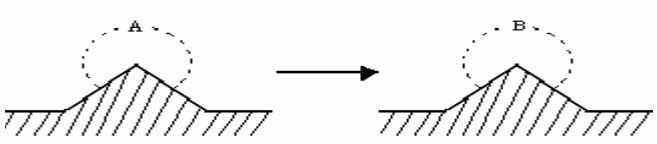
6) Ürünlerin gözenekler boyunca katalizör iç yüzeyinden katalizör dış yüzeyine yayınması

7) Ürünlerin katalizör dış yüzeyinden akışkan yığını içine yayınması

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

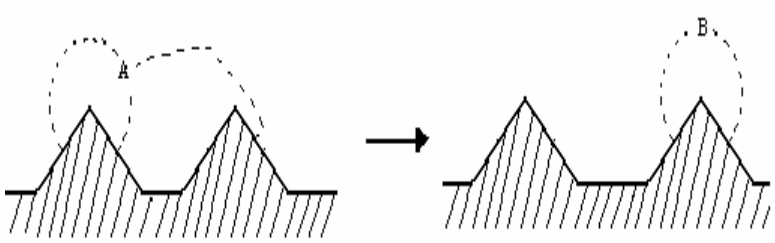
1. ***Tek merkez mekanizması:*** Yüzey tepkimesi tek aktif merkez mekanizmasında olabilir ki yalnız bu merkezde reaktant adsorplanarak tepkimeye girer.

   A.S $\leftrightarrow$ B.S



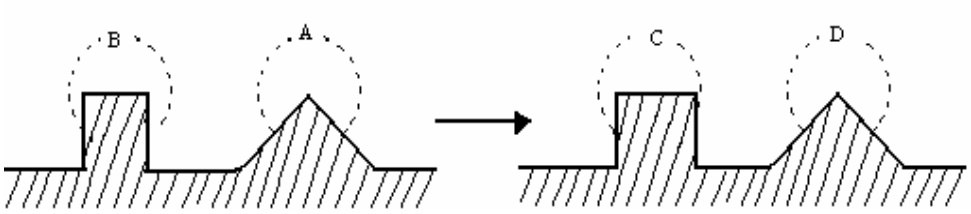
2. ***Çift merkezli mekanizmalar:*** Yüzey tepkimesi çift aktif merkez mekanizmasında olabilir.
   Adsorplanan A yanındaki merkezle (ister dolu olsun ister boş) etkileşir ve yüzey tepkimesi sonucunda yine bir aktif merkezde tutunmuş olan B meydana gelir.

   A.S + S $\leftrightarrow$ B.S + S



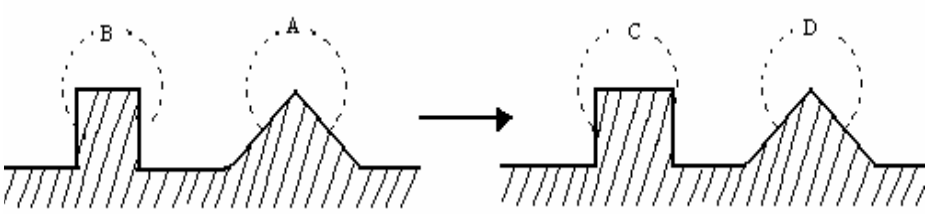
Çift merkezli mekanizmaya diğer örnek adsorplanan iki bileşen arasındaki tepkimesidir:

A.S + B.S $\leftrightarrow$ C.S + D.S



Üçüncü çift merkezli mekanizma S ve S^1 gibi farklı tür merkezlerde adsorplanan iki bileşen arasındaki tepkimedir:

A.S + B. S^1 $\leftrightarrow$ C. S^1 + D.S

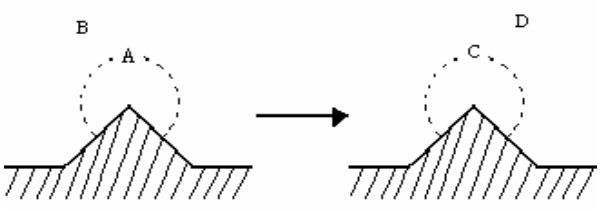


Yukarıda tanımlanan tek veya çift merkezli mekanizmaları içeren tepkimeler Langmuir-Hinshelwood kinetiği (Haugen-Watson) olarak ifade edilir. Bu model Langmuir adsorpsiyon izotermlerinin varsayımlarını içerir. Diğer varsayımlar:

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

3. ***Yüzey tepkimesi mekanizması:*** Adsorplanan molekül ve gaz fazındaki molekül arasındaki tepkimedir. Adsorplanan A yığın gaz fazındaki B ile etkileşir. C ürününe ve yüzeyde tutunmayan D ürününe dönüşmüş olabilir.

A.S + B(g) ↔ C.S + D(g)



Bu tür mekanizma Eley-Rideal mekanizması olarak literatürde geçmektedir. Bu modelde tepkime kimyasal olarak adsorplanan bir reaktif ile fiziksel olarak adsorplanan veya akışkan fazında bulunan reaktif arasında gerçekleşir (Fogler, 1992).

5.4. Heterojen Kataliz Tepkime Mekanizması ve Modellemesi

Heterojen katalizör varlığında esterleşme tepkimesinin adsorplanmış alkol molekülleri ile yığın içindeki asit molekülleri arasında gerçekleştiği kabul edilen Eley-Rideal modeline göre tepkime mekanizmasının aşağıdaki basamaklar üzerinden yürüdüğü varsayılabilir:

Asetik asit ile İzobütil alkolün esterleşme tepkimesi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$CH_3COOH + HOCH_2CH(CH_3)_2 \xleftrightarrow{H^+} CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2 + H_2O$$

Asetik Asit İzobütil Alkol İzobütil Asetat Su

1. $B + S \Leftrightarrow B.S$; $K_B = \dfrac{C_{B.S}}{C_B.C_V}$, Adsorpsiyon basamağı (5.1-a)

2. $B.S + A \Leftrightarrow E + W.S$; $K_S = \dfrac{C_E C_{W.S}}{C_{B.S} C_A}$, Yüzey tepkimesi basamağı (5.1-b)

3. $W.S \Leftrightarrow W + S$; $K'_W = \dfrac{C_W C_v}{C_{W.S}}$ Desorpsiyon basamağı (5.1-c)

Toplam tepkime : $B + A \Leftrightarrow E + W$; $K_e = \left(\dfrac{C_E C_W}{C_A C_B}\right)_e$

Burada;

A: Asit, B: Alkol, W: Su, E: Asetat, k_f: İleri yöndeki tepkime hız sabiti, K_e: Denge sabiti, K_B: Alkol adsorpsiyon denge sabiti, K_W: Su adsorpsiyon denge sabiti, m: kuru reçine miktarı, V: Tepkime karışımı hacmi.

Eşitlik (5.1)'deki basamaklardan en yavaş yürüyeni hız belirleyici basamak olacaktır. Tepkime hızının sıcaklığa karşı aşırı duyarlılığı genel tepkimenin "yüzey tepkimesi kontrollü" olabileceği kanısını kuvvetlendirmektedir. Böylece, yüzey tepkime basamağının hız belirleyici basamak olacağı varsayımına dayanarak aşağıdaki eşitlikler türetilebilecektir.

$$-r_A^{\prime} = r_S = k_S(C_{B.S}C_A - \frac{C_E C_{W.S}}{K_S}) \qquad (5.2)$$

Tepkime hızını birim hacim esasına göre düzenleyecek olursa, Eşitlik (5.2)

$$-r_A = \frac{m}{V}(-r_A^{\prime}) = \frac{k_S m}{V}(C_{B.S}C_A - \frac{C_E C_{W.S}}{K_S}) \qquad (5.3)$$

Şeklinde ifade edilir. Eşitlik (5.1-a) ve (5.1-c) ifadeleri yardımıyla $C_{B.S}$ ve $C_{W.S}$ ara ürün derişimleri hesaplanıp Eşitlik (5.3)'de yerine konulduğunda

$$-r_A = \frac{k_S K_B m}{V}(C_B C_A - \frac{K_W C_E C_W}{K_B K_S})C_V \qquad (5.4)$$

Eşitliği elde edilir. Burada, $K_W = 1/K_W^I$ olarak suyun katalizör üzerindeki adsorpsiyon denge sabitidir. Diğer taraftan toplam aktif merkez derişimini

$$C_t = C_V + C_{B.S} + C_{W.S} \qquad (5.5)$$

Şeklinde yazıp, $C_{B.S}$ ve $C_{W.S}$ yerine eşitlik (5.1-a) ve (5.1-c)'de hesaplanan değerleri kullanıldığında boş aktif merkez derişimi, C_V, için

$$C_V = \frac{C_t}{1 + K_B C_B + K_W C_w} \tag{5.6}$$

İfadesi yazılır. Genel tepkime için denge sabitinin $K_e = \frac{K_B K_S}{K_W}$ olduğu göz önünde tutularak Eşitlik (5.6) ve (5.4)'ün birleştirilmesiyle

$$-r_A = \frac{k_f \frac{m}{V}(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_e}}{1 + K_B C_B + K_W C_W} \tag{5.7}$$

İfadesi elde edilir. Burada, $k_f = k_S K_B C_t$ 'dir.

Eşitlik (5.7) deneysel verileri test edeceğimiz tepkime hızı ifadesidir. Başlangıçta sadece alkol ve asit mevcut olup, ester ve su oluşumunun yeterince gerçekleşmediği varsayılırsa ve alkol derişimini, C_{Bo}, sabit tutarak farklı asetik asit derişim değerleri alınırsa yukarıdaki eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır.

$$-r_{Ao} = \frac{k_f m C_{Bo}}{V(1 + K_B C_{Bo})} C_{Ao} \tag{5.8}$$

Eşitlik (5.8) den görüleceği üzere, sabit alkol derişiminde, C_{Ao} değerlerine karşı $-r_{Ao}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen ve eğimi $\frac{k_f m C_{Bo}}{V(1 + K_B C_{Bo})}$ olan bir doğru elde edilir.

C_{Ao} derişimini sabit tutarak farklı C_{Bo} değerlerinde Eşitlik (5.7) tekrar düzenlenirse,

$$\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}} = \frac{V}{k_f m} + \frac{VK_B}{k_f m} C_{Bo} \qquad (5.9)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik (5.9)'de C_{Bo} derişimlerine karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde kesim noktası $\left(\frac{V}{k_f m}\right)$ ve eğimi $\left(\frac{VK_B}{k_f m}\right)$ olan bir doğru elde edilir.

C_{Bo} ve C_{Ao} derişimlerini sabit tutup farklı su derişimlerinde Eşitlik (5.7), yeterince ester oluşumunun gerçekleşmediği durum için, yeniden düzenlenirse başlangıç hızı için

$$\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}} = \frac{V\left(1 + K_B C_{Bo}\right)}{k_f m} + \frac{VK_W}{k_f m} C_{Wo} \qquad (5.10)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik (5.10) ifadesinde C_{Wo} değerlerine karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde kesim noktası $\left[\frac{V\left(1 + K_B C_{Bo}\right)}{k_f m}\right]$ ve eğimi $\left(\frac{VK_W}{k_f m}\right)$ olan bir doğru elde edilir.

5.5 Hız Belirleme Basamağı

Birbirini takip eden seri basamaklardan en yavaş basamak hız belirleme basamağıdır. Bu basamağın hızı artırıldığında toplam dönüşüm hızı da artar. Bir heterojen tepkimenin genel hız ifadesini çıkarmak için hız belirleyici basamak tespit edilmelidir. Hız belirleyici basamak kontrol basamağı olarak da bilinir.

Çalışmamızda, Eşitlik 5.1'deki basamaklardan tepkime hızının sıcaklığa karşı duyarlılığı nedeniyle "yüzey tepkimesi" kontrollü olabileceği belirlenmiştir.

5.6. Denge Sabitinin Belirlenmesi

Esterleşme tepkimeleri için denge sabiti, başlangıçta ürün içermeyen ve eşit reaktant mol oranları koşullarında Eşitlik 5.11 ifadesiyle hesaplanır.

$$K_e = \left[(X_{Ae})^2 / (1 - X_{Ae})^2 \right] \tag{5.11}$$

5.7. Hız Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi

İleriye doğru tepkime hız sabiti k_f, alkol ve su adsorpsiyon denge sabitleri K_B ve K_W sıcaklıkla değişmektedir. Bu sabitlerin sıcaklıkla değişimini ifade etmek içi en sık kullanılan eşitlik Arrhenius eşitliğidir.

5.7.1. Tepkime hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

Arhenius eşitliğinin logaritmik formdaki ifadesi

$$-\ln k_f = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right) - \ln A \tag{5.12}$$

şeklindedir. 1/T'ye karşı $-\ln k_f$ değerleri grafiğe geçirilirse eğimi E/R ve kesimi –lnA olan bir doğru elde edilir.

5.7.2. Adsorpsiyon denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

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

$$LnK = \ln A - \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{5.13}$$

şeklinde yazılır. 1/T'ye karşı lnK grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğiminden denge veya adsorpsiyon ısısı, kesiminden ise frekans faktörü hesaplanır.

5.8. Hız İfadesinin İntegrasyonu

Eşitlik 5.7 ile verilen hız ifadesi asetik asit dönüşümü cinsinden yazılacak olursa,

$$-r_{Ao} = C_{Ao}\frac{dX_A}{dt} = \frac{\dfrac{k_f C_{Ao}^2 m}{V}\left[(1-X_A)(M-X_A) - \dfrac{X_A(N+X_A)}{K_e}\right]}{\left[1+K_B C_{Ao}(M-X_A)+K_W C_{Ao}(N+X_A)\right]} \qquad (5.14)$$

ifadesi elde edilir.

Burada, $M = \dfrac{C_{Bo}}{C_{Ao}}, N = \dfrac{C_{Wo}}{C_{Ao}}$ dir.

Eşitlik (5.14) N=0 ve M=1 koşullarında yeniden düzenlenirse;

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{0{,}75k^I(0{,}667 - X_A)(2 - X_A)}{1 + K^I X_A} \qquad (5.15)$$

eşitliğine indirgenir. Burada,

$$k^I = \frac{k_f C_{Ao} m}{V(1 + K_B C_{Ao})} \qquad (5.16)$$

$$K^I = \frac{C_{Ao}(K_W - K_B)}{1 + K_B C_{Ao}} \qquad (5.17)$$

olarak sabit değerleri ifade eder. Eşitlik 5.15 integrasyonundan dönüşüm zaman ilişkisi

$$k^I t = (1 + 0{,}667K^I)\ln\frac{0{,}667}{0{,}667 - X_A} - (1 + 2K^I)\ln\frac{2}{2 - X_A} \qquad (5.18)$$

şeklinde bulunur.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kimyasallar

Esterleşme tepkimesinde reaktant olarak kullanılan asetik asit ve izobütil alkol Merck kalitesindedir ve asetik asit %99,8, izobütil alkol %98,5 saflıktadır. Esterleşme tepkimesi %99,8 saflıkta Carlo Erba marka dioksan çözücüsü ortamında gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak kullanılan asidik formdaki katyon değiştirici Dowex 50Wx2, Rohm and Haas Co. Şirketinden temin edilmiştir. Bu asidik formdaki katyon değiştirici reçineye ait fiziksel özellikler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 6.1. Katalizör olarak kullanılan iyon değiştirici Dowex 50Wx2 reçinesinin fiziksel özellikleri

Ticari adı	Matriks yapısı	İyonik form	pH kullanım aralığı	Toplam değiştirme kapasitesi a)meq/g b)meq/ml	Nem içeriği, %	Maksimum çalışma sıcaklığı, K	Partikül boyutu, mm
Dowex 50Wx2	Styrene-DVB	H^+	0-14	a) 4,8 (kuru) b) 0,6 (yaş)	≈ 78	423	100-200

6.2. Cihaz ve Yöntem

Tepkime 150 ml hacimli ceketli cam reaktörde karıştırmalı olarak gerçekleştirildi. Sıcaklığı önceden belirlenmiş bir su banyosundan alınan su reaktör ceketinden geçirilerek tepkime istenilen sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi. Su banyosunun sıcaklık kontrol etme hassasiyeti ± 0,1 ^oC'dir. Dowex 50Wx2 katyon değiştirici reçine, deneylerde kullanılmadan önce ve her kullanımdan sonra distile su ile birkaç kez muamele edilerek yıkandı (Gangadvala et al.,2003, Bocher et al., 1965, Blagov et al.,

2006). Vakumlu etüvde 75 ^{o}C sıcaklıkta yaklaşık bir gün kurutulduktan sonra deneylerde kullanıldı.

Deneylerde, reaktant hacimleri çok küçük olduğu için ve analizlerde gerekli numune hacmini elde edebilmek amacıyla çözücü olarak dioksan kullanıldı. Tepkime kabına işleme tabi tutulmuş katalizörden belirlenen miktar kadar konuldu. Daha sonra üzerine dioksan ve izobütil alkol ilave edilip karıştırıldı. Karışım istenilen sıcaklığa getirildiğinde asetik asit ilave edildi ve bu an tepkimenin başlangıç anı (t = 0) olarak alındı. Zamanla reaktör karışımından alınan örneklerin su miktarı, Karl-fischer yöntemi ile çalışan Schott TA05 Plus cihazında belirlendi. Örneklerdeki diğer bileşenlerin derişimleri ise, Agilent 6890 marka gaz kromatografisinde alev iyonlaşma dedektöründe ve kapiler kolon kullanılarak analiz edildi. GC Çalışma şartları şu şekildedir.

Taşıyıcı gaz: N_2

Taşıyıcı gaz hızı: 4.7 ml/dak.

Kolon tipi: DB-WAX 30 m × 0.53 mm

İç standart: m-Ksilen

Dedektör sıcaklığı: 250 ^{o}C

Enjektör sıcaklığı: 250 ^{o}C

Kolon sıcaklığı: 313 K de 5 dk, 10 K/dakikalık hız ile 313 K den 463 K'e artırıldı.

6.3. Uygulanan Yöntemler

6.3.1. Denge deneyleri

Tepkime denge verilerini belirlemek amacıyla aynı reaktant mol oranlarında farklı reaktör sıcaklıklarında (318, 333, 348 K), sabit katalizör miktarlarında (5 g-kuru katalizör.L^{-1}), 500 rpm sabit karıştırma hızında deneyler yapıldı. Belirli zamanlarda tepkime kabından alınan örnekler GC cihazında analiz edildi. Aynı denge dönüşümüne ulaşıldığında tepkime sonlandırıldı. Farklı sıcaklıklar için elde edilen bu denge dönüşümü değerlerinden denge sabiti değerleri belirlendi.

6.3.2. Kinetik deneyleri

Katyon değiştirici katalizörlüğünde gerçekleştirilen esterleşme deneylerinde; başlangıç reaktant mol oranları ve tepkime sıcaklığı bir parametre olarak ele alındı. Karıştırma hızı bütün deneylerde 500 rpm olarak sabit tutuldu. Katalizör-çözelti oranı, (m/V), ise yaklaşık 5 g-kuru katalizör/litre çözeltidir.

Heterojen katalitik tepkimelerin kinetik incelemesinde, diferansiyel reaktör verilerine dayanarak başlangıç tepkime hızının belirlenmesi sıkça başvurulan bir yöntemdir. Küçük dönüşüm aralığında tepkime hızının sabit kabul edildiği reaktörlere diferansiyel reaktörler denir. Bu yöntemle elde edilen farklı sıcaklık ve başlangıç bileşen derişimlerinde gerçekleştirilen esterleşme tepkimesine ait deneysel veriler ile bu verilerden hesaplanan tepkime başlangıç hızları Çizelge (7.5-7.7)'de görülmektedir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE HASAPLAMALAR

7.1. Denge Deneyleri Sonuçları

318, 333, 348 K sıcaklık değerleri için belirli zaman aralıklarında tepkime kabından analiz etmek üzere numune alınmış ve zamana karşı asetik asit dönüşüm değerleri Çizelge 7.1-7.3'de verilmiştir. Asetik asit dönüşümünün başlangıçta hızlı bir şekilde arttığı daha sonra yavaşlayarak devam ettiği belirli bir dönüşüm değerine ulaştıktan sonra (denge dönüşümü, X_{Ae}) değişmediği tespit edilmiştir. Ayrıca Eşitlik 5.11 yardımıyla hesaplanan denge sabiti değerleri de Çizelge 7.4'de verilmiştir. Bu değerlere göre denge sabitinin sıcaklıktan bağımsız olduğu ve ortalama denge sabiti değerinin yaklaşık 4,0 olduğu bulunmuştur.

Çizelge 7.1. 318 K sıcaklıkta zamana karşı asit dönüşümü (m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1}; C_{Ao}/ C_{Bo}=1)

Tepkime süresi (t), (dak)	Asetik asit dönüşümü, (X_A)
0	0
34	0,0220
100	0,0716
230	0,1468
325	0,1992
352	0,2053
700	0,3254
800	0,3780
1000	0,4382
1300	0,4993
3000	0,6334
3250	0,6361
4600	0,6564
7000	0,6655
11000	0,6673

Çizelge 7.2 333 K sıcaklıkta zamana karşı asit dönüşümü (m/V=5 g-kurukatalizör.L^{-1};C_{Ao}/ C_{Bo}=1)

Tepkime süresi, t (dakika)	Asetik asit dönüşümü, (X_A)
0	0
55	0,0777
100	0,1499
150	0,1936
280	0,2511
300	0,3125
600	0,4165
800	0,5271
1000	0,5735
2000	0,6531
7170	0,6689

Çizelge 7.3 348 K sıcaklıkta zamana karşı asit dönüşümü (m/V=5 g-kurukatalizör.L^{-1};C_{Ao}/ C_{Bo}=1)

Tepkime süresi, t (dakika)	Asetik asit dönüşümü, (X_A)
0	0
22	0,0505
42	0,0825
62	0,1356
123	0,2085
180	0,2962
242	0,3680
300	0,4273
2500	0,6641
3000	0,6656

Çizelge 7.4 Farklı sıcaklıklarda denge sabiti ve denge dönüşümü değerleri (Eşmolar reaktant bileşiminde)

Sıcaklık T (K)	Asetik asit denge dönüşümü X_{Ae}	Denge Sabiti K_e
318	0,6673	4,0229
333	0,6689	4,0813
348	0,6656	3,9618

7.2. Esterleşme Tepkimesi Kinetik Deneyler Verileri

Farklı sıcaklık ve başlangıç reaktant derişimlerinde gerçekleştirilen esterleşme tepkimesine ait deneysel veriler ile bu verilerden hesaplanan tepkime başlangıç hızları Çizelge (7.5-7.7)'de görülmektedir.

Çizelge 7.5. 318 K sıcaklıkta ve farklı başlangıç reaktant derişimleri için deneysel veriler, (m/V= 0,5 g-kuru katalizör. L^{-1}; C_{Eo}=0)

Deney No	Bileşenlerin Başlangıç Derişimleri (mol.L^{-1})			Tepkime süresi, (t) (dakika)	Asetik asit dönüşümü, (X_A)	Reaksiyon hızı, $(-r_{Ao} = \frac{C_{Ao} X_A}{t})$ (mol.L^{-1}.dak^{-1})
	C_{Ao}	C_{Bo}	C_{Wo}			
01	0,8035	0,4305	0,1221	207	0,0923	0,000358
02	0,8141	0,7469	0,0689	130	0,0826	0,000517
03	0,7918	1,2598	0,0988	120	0,1010	0,000666
04	0,7659	1,6358	0,1217	125	0,1082	0,000663
05	0,8365	0,8348	0,0520	90	0,0716	0,000665
06	1,7458	0,8256	0,0689	60	0,0825	0,002399
07	2,4587	0,8799	0,0468	50	0,0891	0,004382
08	3,5068	0,8654	0,0466	45	0,0865	0,006739
09	0,8365	0,8348	0,0520	90	0,0716	0,000665
10	0,9349	0,8925	0,5667	150	0,0864	0,000539
11	0,8375	0,8715	1,1712	90	0,0400	0,000373
12	0,7625	0,8342	1,7390	120	0,0413	0,000262

Çizelge 7.6. 333 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç reaktant derişimleri için deneysel veriler, (m/V= 0,5 g-kuru katalizör. L^{-1}; C_{Eo}=0)

Deney No	Bileşenlerin Başlangıç Derişimleri ($mol.L^{-1}$)			Tepkime süresi, (t) (dakika)	Asetik asit dönüşümü, (X_A)	Reaksiyon hızı, $(-r_{Ao} = \frac{C_{Ao} X_A}{t})$ ($mol.L^{-1}.dak^{-1}$)
	C_{Ao}	C_{Bo}	C_{Wo}			
01	0,8743	0,4256	0,0468	100	0,0955	0,000835
02	0,8240	0,8536	0,0935	50	0,0811	0,001337
03	0,8960	1,2357	0,1120	46	0,0797	0,001552
04	0,8940	1,6950	0,0626	42	0,0856	0,001823
05	0,8240	0,8536	0,0935	50	0,0811	0,001337
06	1,7835	0,8825	0,0597	45	0,0885	0,003507
07	2,8513	0,8688	0,0877	40	0,1080	0,007699
08	3,5370	0,8763	0,0711	30	0,0979	0,011554
09	0,8240	0,8536	0,0935	50	0,0811	0,001337
10	0,8968	0,8794	0,5786	100	0,1200	0,001076
11	0,8736	0,8676	1,1394	100	0,1047	0,000915
12	0,8285	0,8488	1,7019	115	0,0999	0,000653
13	0,7269	0,8469	2,0827	135	0,0938	0,000505

Çizelge 7.7. 348 K sabit sıcaklık ve farklı başlangıç reaktant derişimleri için deneysel veriler, (m/V= 0,5 g-kuru katalizör. L^{-1}; C_{Eo}=0)

Deney No	Bileşenlerin Başlangıç Derişimleri ($mol.L^{-1}$)			Tepkime süresi, (t) (dakika)	Asetik asit dönüşümü, (X_A)	Reaksiyon hızı, $(-r_{Ao} = \frac{C_{Ao} X_A}{t})$ ($mol.L^{-1}.dak^{-1}$)
	C_{Ao}	C_{Bo}	C_{Wo}			
01	0,8633	0,4637	0,1073	75	0,0973	0,001120
02	0,8365	0,8348	0,0520	35	0,0716	0,001711
03	0,8862	1,2216	0,2245	34	0,0855	0,002229
04	0,9198	1,7755	0,1124	30	0,0834	0,002557
05	0,8141	0,7469	0,0689	42	0,0825	0,001600
06	1,7702	0,8879	0,1503	22	0,0666	0,005360
07	2,7207	0,8971	0,1445	25	0,0774	0,008423
08	3,6203	0,8699	0,1357	18	0,0708	0,014250
09	0,8141	0,7469	0,0689	42	0,0826	0,001600
10	0,8596	0,8739	0,5605	41	0,0729	0,001529
11	0,8839	0,8589	1,1557	80	0,1154	0,001275
12	0,7408	0,8308	1,7835	55	0,0618	0,000832
13	0,7094	0,8298	2,3410	40	0,0388	0,000616

7.3. Kinetik Model

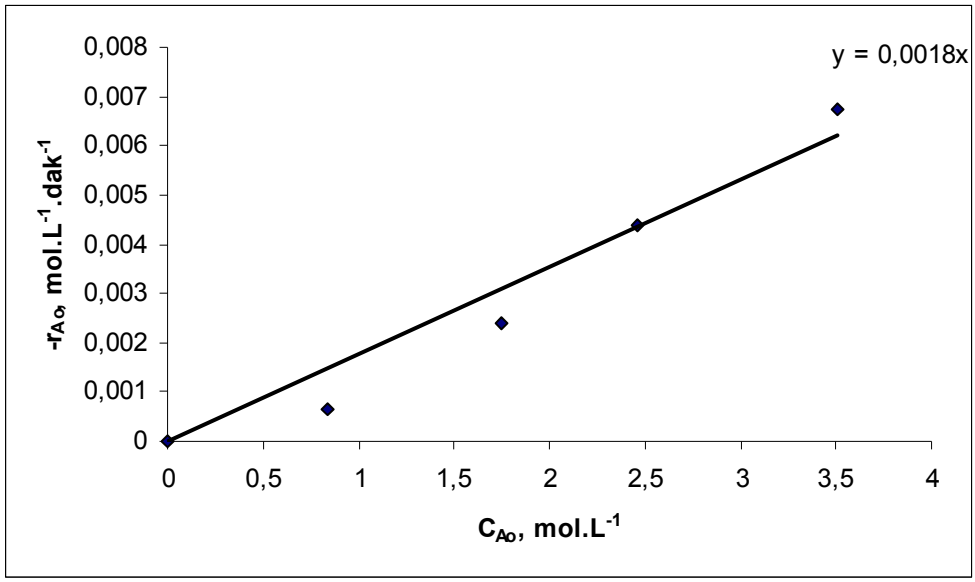
7.3.1. Asetik asit derişiminin hız üzerindeki etkisi

Asetik asit başlangıç derişimi değiştirilerek diğer bileşen derişimleri sabit tutuldu ve asetik asit başlangıç derişiminin hız üzerindeki etkisi incelendi. Farklı sıcaklıklarda Asetik asit derişiminin başlangıç hızı üzerine etkisini incelemek ve Eşitlik 5.8'i test etmek üzere Çizelge 7.5-7.7'deki sabit C_{Bo} değerlerine karşılık farklı C_{Ao} değerlerinde hesaplanan $-r_{Ao}$ değerleri Çizelge7.8'de görülmektedir.

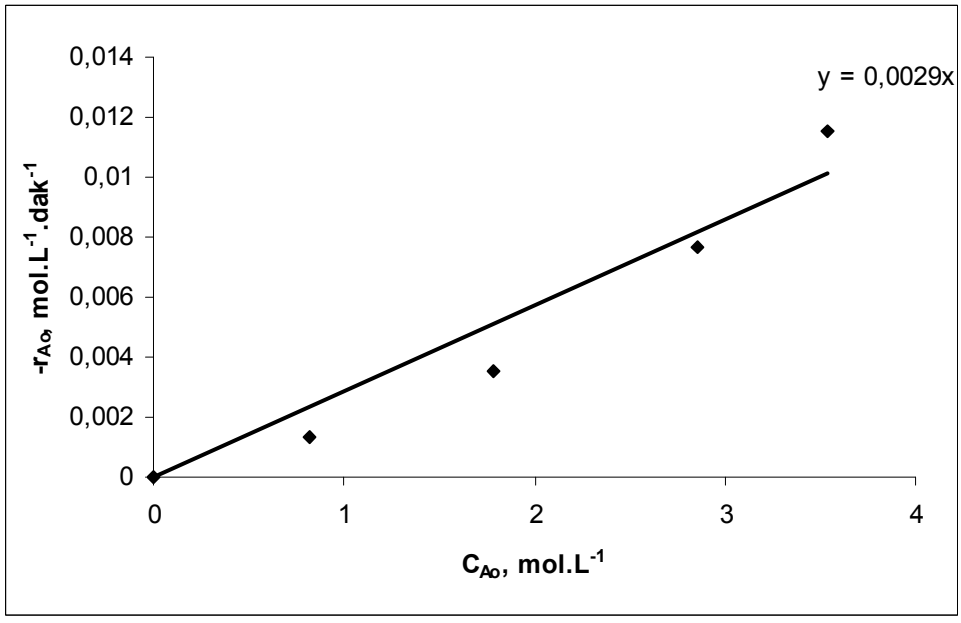
Çizelge 7.8. Farklı sıcaklıklarda C_{Ao}'a karşı $-r_{Ao}$ değerleri (C_{Bo}=sabit, C_{Wo}=0)

318 K		333 K		348 K	
C_{Ao} ($mol.L^{-1}$)	$-r_{Ao}$ ($mol.L^{-1}.dak^{-1}$)	C_{Ao} ($mol.L^{-1}$)	$-r_{Ao}$ ($mol.L^{-1}.dak^{-1}$)	C_{Ao} ($mol.L^{-1}$)	$-r_{Ao}$ ($mol.L^{-1}.dak^{-1}$)
0	0	0	0	0	0
0,8365	0,000665	0,8240	0,001337	0,8141	0,001600
1,7458	0,002399	1,7835	0,003507	1,7702	0,005360
2,4587	0,004382	2,8513	0,007699	2,7207	0,008423
3,5068	0,006739	3,5370	0,011554	3,6203	0,014250

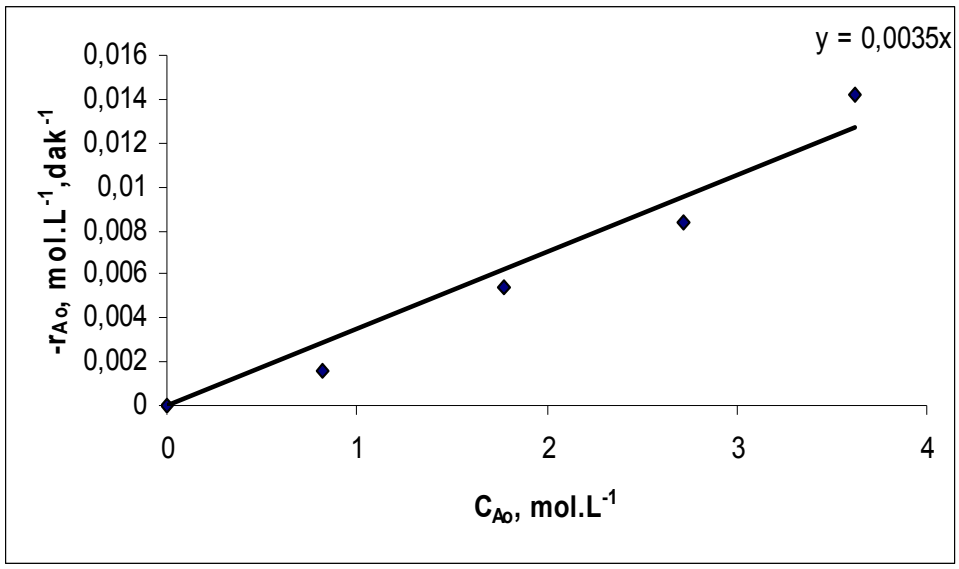
Çizelge 7.8'deki değerler kullanılarak 318, 333 ve 348 K sıcaklıklar için; C_{Ao}'a karşı $-r_{Ao}$ grafikleri çizilmiştir (Şekil 7.1-7.3).



Şekil 7.1. 318 K sıcaklıkta C_{Ao}'a karşı $-r_{Ao}$ grafiği
(C_{Bo}= sabit; C_{Wo}=0; m/V= 5 g-kuru katalizör.L^{-1})



Şekil 7.2. 333 K sıcaklıkta C_{Ao}'a karşı $-r_{Ao}$ grafiği
(C_{Bo}= sabit; C_{Wo}=0; m/V= 5 g-kuru katalizör.L^{-1})

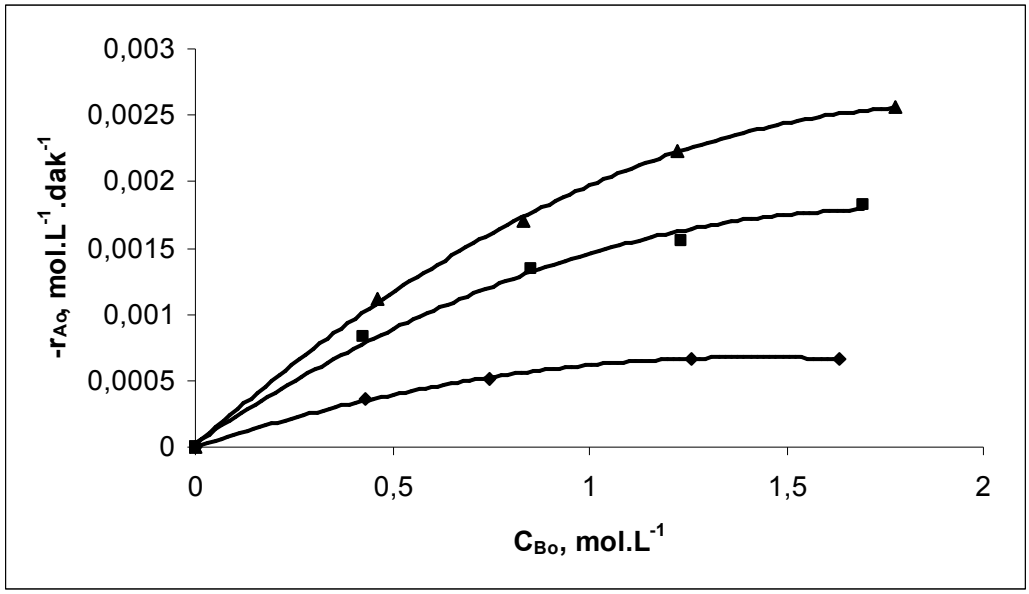


Şekil 7.3. 348 K sıcaklıkta C_{Ao}'a karşı $-r_{Ao}$ grafiği
(C_{Bo}= sabit; C_{Wo}=0; m/V= 5 g-kuru katalizör.L^{-1})

Şekil 7.1-7.3'den görüldüğü üzere, asetik asit derişimi ile tepkime başlangıç hızının arttığı bulundu. Buna göre, asetik asidin Dowex 50Wx2 katalizörü üzerinde adsorplanarak tepkime hızı üzerinde bir azalmaya neden olmadığı belirlendi.

7.3.2. İzo-bütil alkol derişiminin hız üzerindeki etkisi

İzo-bütil alkol başlangıç derişimi değiştirilerek diğer bileşen derişimleri sabit tutuldu ve izo-bütil alkol başlangıç derişiminin hız üzerindeki etkisi incelendi. Çizelge 7.5.'de Deney No: (01-04), Çizelge 7.6.'da Deney No: (01-04), Çizelge 7.7.'de Deney No: (01-04) verileri kullanıldı. Alkol derişimine karşı başlangıç hızı değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 7.4. elde edildi.



Şekil 7.4. Başlangıç tepkime hızı üzerine izobütil alkol derişiminin etkisi (C_{Ao}=sabit;Katalizör miktarı=5 g-kuru katalizör/L çözelti, karıştırma hızı=500 rpm; ♦,318 K; ■, 333 K; ▲, 348 K)

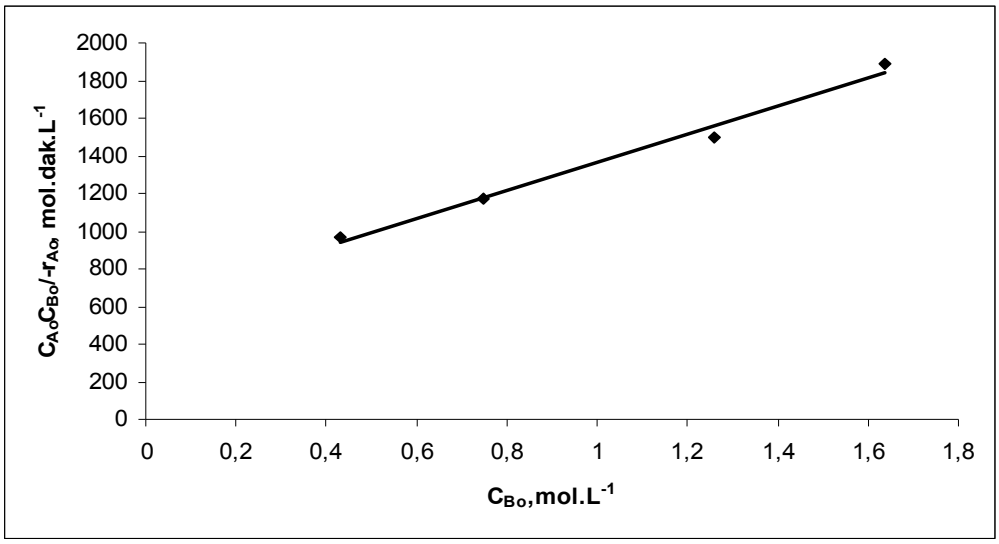
Tepkime başlangıç hızı küçük alkol derişimi bölgesinde artmakta, yüksek alkol derişimi bölgesinde ise alkol derişiminden bağımsız olmaktadır (Şekil 7.4.). Bu da alkolün katalizör üzerinde adsorplanarak tepkime hızını yavaşlatıcı bir etki gösterdiğini ifade eder.

Farklı sıcaklıklarda Eşitlik 5.9'u test etmek üzere sabit C_{Ao} değerlerine karşılık C_{Bo} değerlerinde hesaplanan $C_{Ao}C_{Bo}/-r_{Ao}$ değerleri Çizelge 7.9'de görülmektedir.

Çizelge 7.9. Farklı sıcaklıklarda C_{Bo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ değerleri, (C_{Ao}=sabit, C_{Wo}=0)

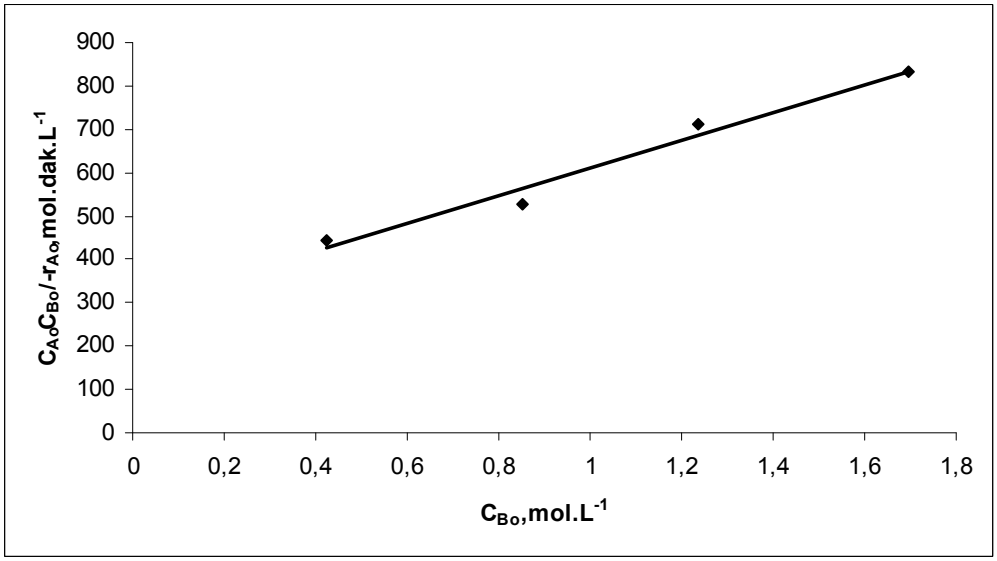
318 K		333 K		348 K	
C_{Bo} (mol.L^{-1})	$\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ (mol.L^{-1}.dak)	C_{Bo} (mol.L^{-1})	$\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ (mol.L^{-1}.dak)	C_{Bo} (mol.L^{-1})	$\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ (mol.L^{-1}.dak)
0,4305	965,48	0,4256	445,65	0,4637	357,42
0,7469	1175,97	0,8536	526,15	0,8348	408,08
1,2598	1496,79	1,2357	713,37	1,2216	485,78
1,6358	1889,78	1,6950	831,37	1,7755	638,67

Çizelge 7.9'daki değerler kullanılarak 318, 333 ve 348 K sıcaklıklar için C_{Bo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafikleri çizilmiştir. (Şekil 7.5-7.7)



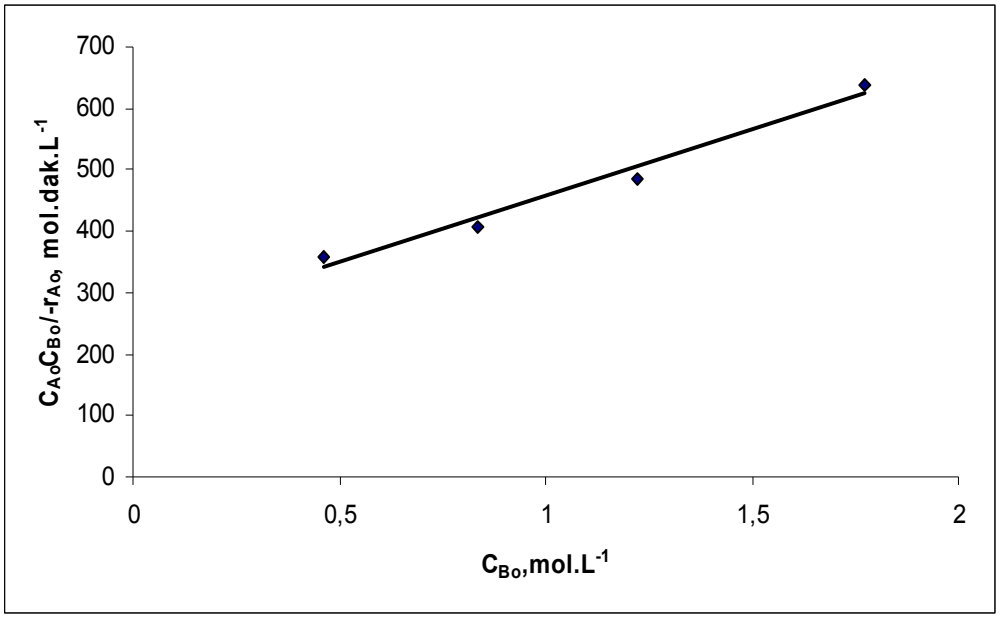
Şekil 7.5. 318 K sıcaklıkta C_{Bo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği

(C_{Ao}=sabit; C_{Wo}=0; m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1})



Şekil 7.6. 333 K sıcaklıkta C_{Bo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği

(C_{Ao}=sabit; C_{Wo}=0; m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1})

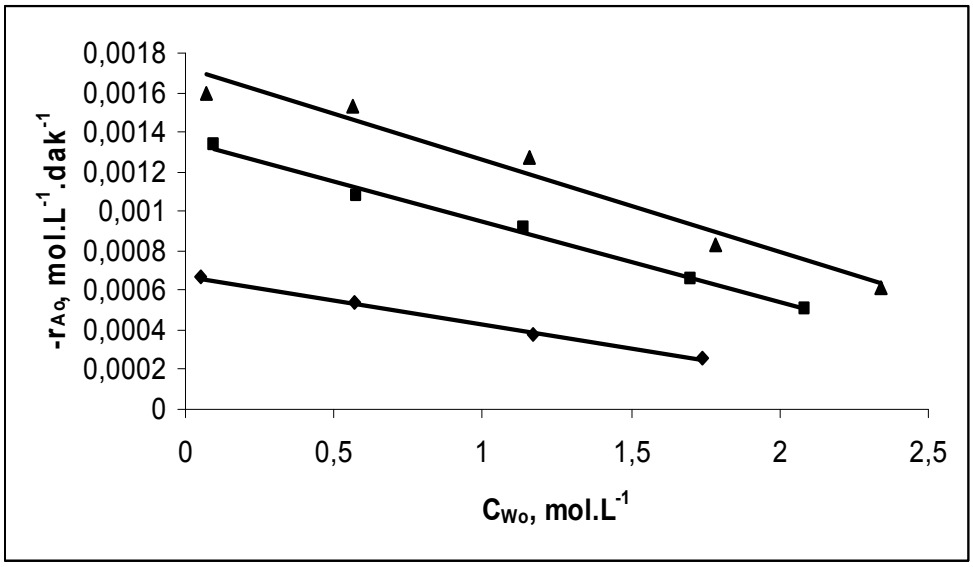


Şekil 7.7. 348 K sıcaklıkta C_{Bo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği

(C_{Ao}=sabit; C_{Wo}=0; m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1})

7.3.3. Su derişiminin hız üzerindeki etkisi

Su başlangıç derişimi değiştirilerek diğer bileşen derişimleri sabit tutuldu ve su başlangıç derişiminin hız üzerindeki etkisi incelendi. Çizelge 7.5.'de Deney No: (09-12), Çizelge 7.6.'da Deney No: (09-13), Çizelge 7.7.'de Deney No: (09-13) verileri kullanıldı. Su derişimine karşı başlangıç hızı değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 7.8. elde edildi.



Şekil 7.8. Başlangıç tepkime hızı üzerine su derişiminin etkisi; $C_{Ao}=C_{Bo}$=sabit
(Katalizör miktarı = 5 g-kuru katalizör /L-çözelti, karıştırma hızı=500 rpm; ♦,318 K; ■, 333 K; ▲, 348 K)

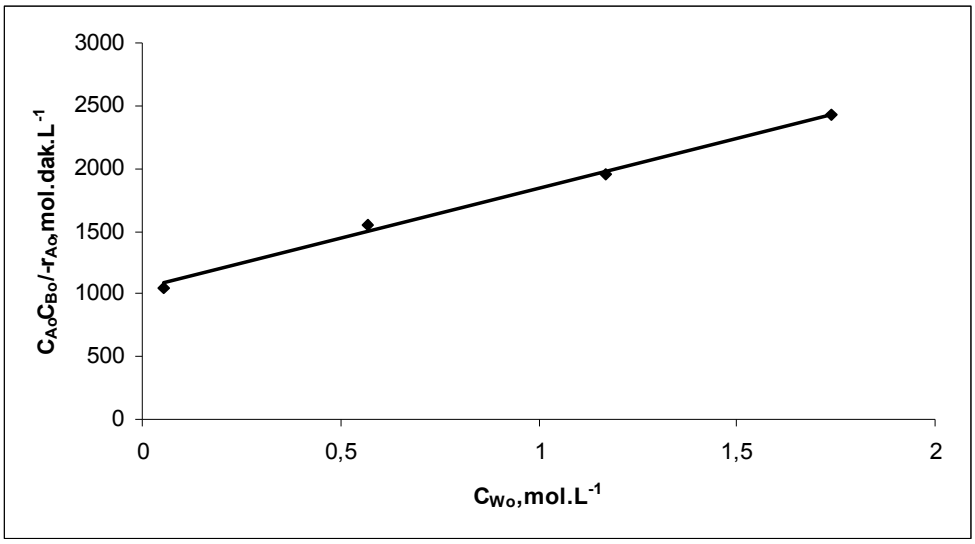
Başlangıç su derişimine karşı başlangıç tepkime hızı değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 7.8'de görüldüğü gibi azalan eğriler elde edildi.

Farklı sıcaklıklarda Eşitlik 5.10'u test etmek için Çizelge 7.5-7.7'deki sabit C_{Ao} ve C_{Bo} değerlerine karşılık farklı C_{Wo} değerlerinde hesaplanan $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ değerleri Çizelge 7.10'da görülmektedir.

Çizelge 7.10. Farklı sıcaklıklarda C_{Wo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ değerleri (C_{Ao}=C_{Bo}=sabit)

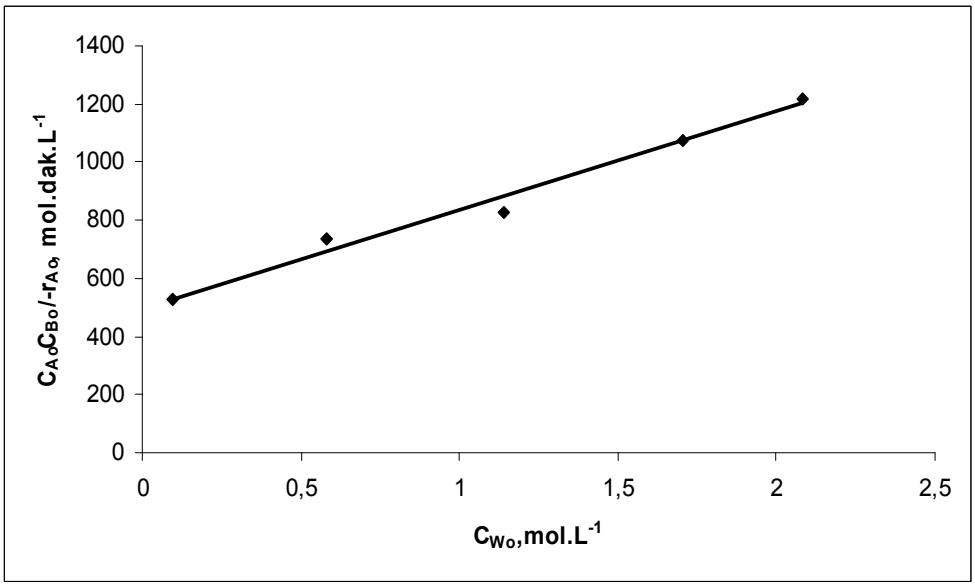
318 K		333 K		348 K	
C_{Wo} (mol.L^{-1})	$\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ (mol.L^{-1}.dak)	C_{Wo} (mol.L^{-1})	$\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ (mol.L^{-1}.dak)	C_{Wo} (mol.L^{-1})	$\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ (mol.L^{-1}.dak)
0,0520	1049,33	0,0935	526,14	0,0689	379,93
0,5667	1549,12	0,5786	732,83	0,5605	491,23
1,1712	1959,16	1,1394	828,65	1,1557	595,41
1,7390	2423,83	1,7019	1077,10	1,7835	739,40
-	-	2,0827	1218,88	2,3410	955,44

Çizelge 7.10'daki değerler kullanılarak 318, 333 ve 348 K sıcaklıklar için C_{Wo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafikleri çizilmiştir (Şekil 7.9-7.11).



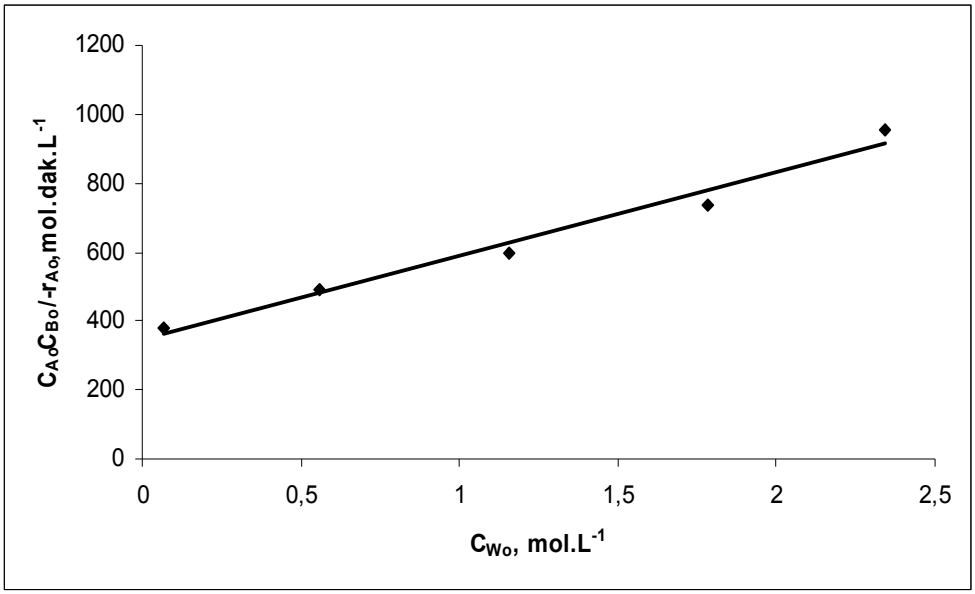
Şekil 7.9. 318 K sıcaklıkta, C_{Wo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği

(C_{Ao}=C_{Bo}=sabit, m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1})



Şekil 7.10. 333 K sıcaklıkta, C_{Wo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği

(C_{Ao}=C_{Bo}=sabit, m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1})

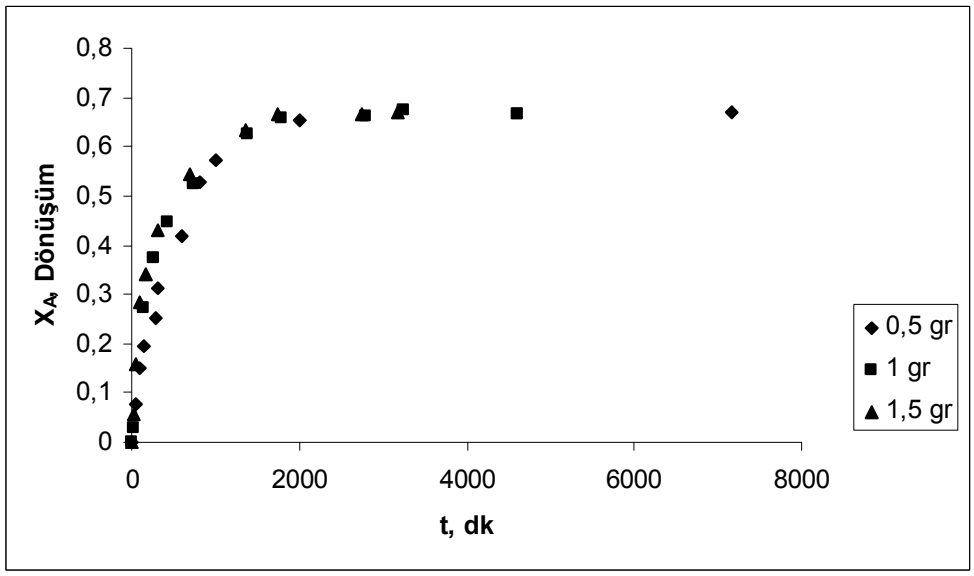


Şekil 7.11 348 K sıcaklıkta, C_{Wo}'a karşı $\frac{C_{Ao}C_{Bo}}{-r_{Ao}}$ grafiği

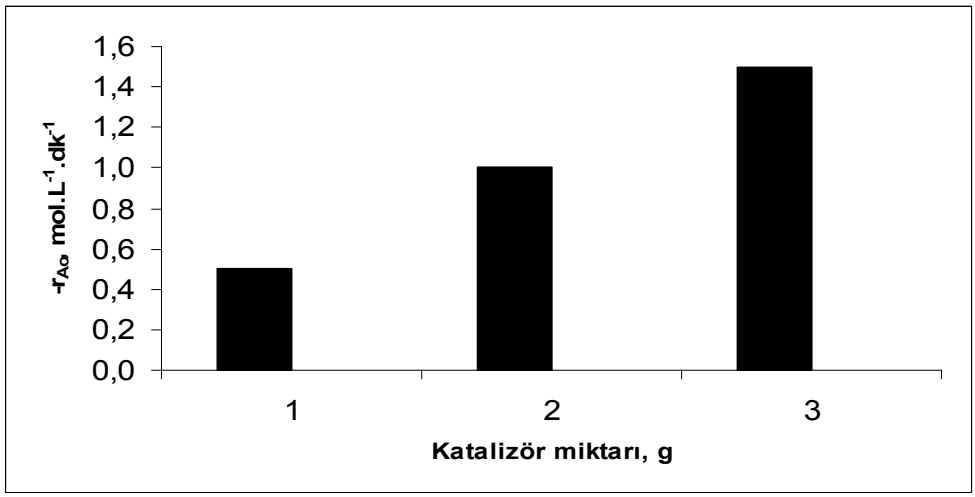
(C_{Ao}=C_{Bo}=sabit, m/V=5 g-kuru katalizör.L^{-1})

7.3.4. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerindeki etkisi

Katalizör başlangıç miktarı değiştirilerek diğer bileşen derişimleri sabit tutuldu ve katalizör miktarının tepkime hızı üzerindeki etkisi incelendi. Farklı katalizör miktarlarında; zamana karşı asit dönüşüm değerleri ve başlangıç tepkime hızı grafiğe geçirilerek Şekil 7.12 oluşturuldu. Tepkime hızının artan katalizör miktarı ile arttığı bulundu.



a)



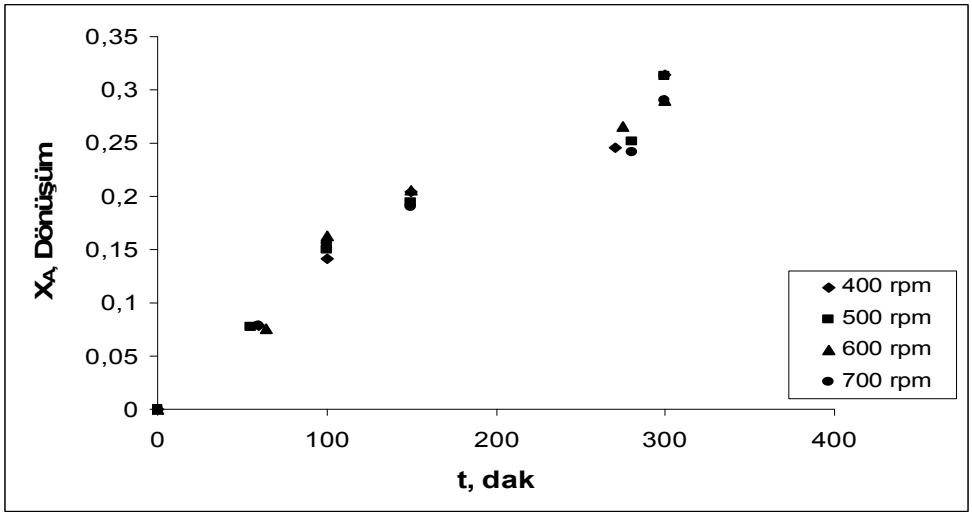
b)

Şekil 7.12. a) Asetik asit dönüşümü üzerine katalizör miktarının etkisi
(C_{Ao}=C_{Bo}=sabit; Karıştırma hızı=500 rpm; sıcaklık=333 K;
b) Tepkime hızı üzerine katalizör miktarının etkisi
(C_{Ao}=C_{Bo}=sabit; Karıştırma hızı=500 rpm; sıcaklık=333 K)

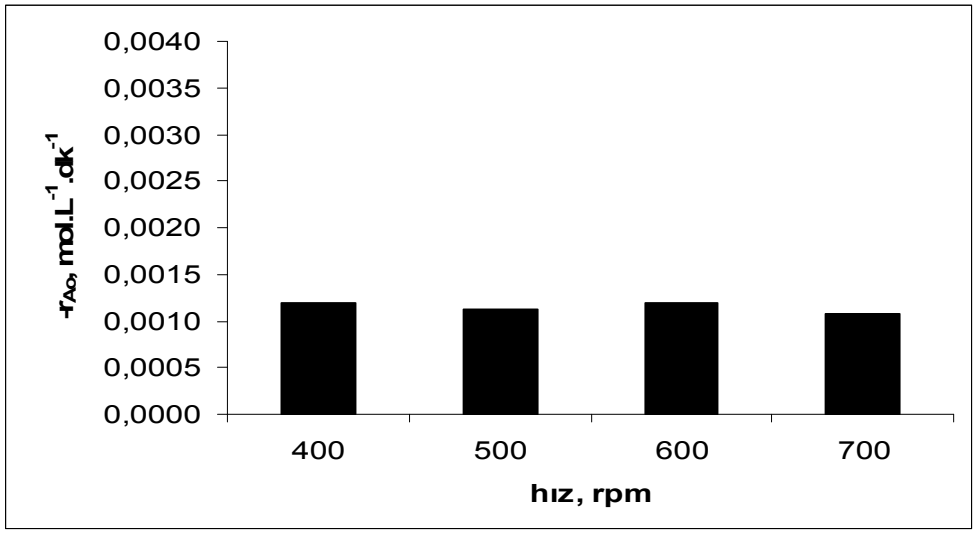
7.3.5. Karıştırma hızının tepkime hızı üzerindeki etkisi

Tepkime karıştırma hızının diğer deney koşulları ve bileşen derişimleri sabit tutularak tepkime hızı üzerindeki etkisi incendi. Farklı karıştırma hızı değerlerinde,

zamana karşı asit dönüşüm değerleri ve başlangıç tepkime hızı grafiğe geçirilerek Şekil 7.13 oluşturuldu. Tepkime hızının çalışılan aralıkta (400-700 rpm) karıştırma hızından bağımsız olduğu bulundu.



a)



b)

Şekil 7.13. a) Asetik asit dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisi, $C_{Ao}=C_{Bo}$=sabit; Sıcaklık=333 K; Katalizör miktarı= 5 g-kuru katalizör/L çözelti)
b) Tepkime hızı üzerine karıştırma hızının etkisi, $C_{Ao}=C_{Bo}$=sabit
Sıcaklık=333 K; Katalizör miktarı= 5 g-kuru katalizör/L çözelti;t=150dk

7.3.6. Hız Sabitlerinin Hesaplanması

Her bir sıcaklık için [(Şekil 7.1-7.3)-(Şekil 7.5-7.7)-(Şekil 7.9-7.11)]'den elde edilen doğruların eğim ve kesim değerleri Çizelge 7.11'de verilmektedir.

Çizelge 7.11. Herbir sıcaklık için eğim ve kesim değerleri

Sıcaklık, K	Eşitlik (5.8)	Eşitlik (5.9)		Eşitlik (5.10)	
	Eğim	Kesim	Eğim	Kesim	Eğim
318	0,0018	620,77	747,59	1040,80	798,59
333	0,0029	292,80	319,56	498,52	337,92
348	0,0035	240,12	216,38	345,40	242,72

318 K (45 ^{o}C) sıcaklık için;

$$\frac{k_f\ mC_{BO}}{V(1+K_BC_B)} = 0{,}0018 \qquad (7.1\text{-a})$$

$$\frac{V}{k_f m} = 620{,}77 \qquad (7.1\text{-b})$$

$$\frac{VK_B}{k_f m} = 747{,}59 \qquad (7.1\text{-c})$$

$$\frac{VK_W}{k_f m} = 1040{,}8 \qquad (7.1\text{-d})$$

$$\frac{V(1+K_B C_{BO})}{k_f m} = 798{,}59 \qquad (7.1\text{-e})$$

333 K (60 ^{o}C) sıcaklığında;

$$\frac{k_f\ mC_{BO}}{V(1+K_B C_B)} = 0{,}0029 \qquad (7.2\text{-a})$$

$$\frac{V}{k_f m} = 292{,}80 \qquad (7.2\text{-b})$$

$$\frac{VK_B}{k_f m} = 319{,}56 \qquad (7.2\text{-c})$$

$$\frac{VK_W}{k_f m} = 498{,}52 \qquad (7.2\text{-d})$$

$$\frac{V(1+K_B C_{BO})}{k_f m} = 337{,}92 \qquad (7.2\text{-e})$$

348 K (75 ^{o}C) sıcaklığında;

$$\frac{k_f\ mC_{BO}}{V(1+K_B C_B)} = 0{,}0035 \qquad (7.3\text{-a})$$

$$\frac{V}{k_f m} = 216{,}38 \qquad (7.3\text{-b})$$

$$\frac{VK_B}{k_f m} = 240,12 \qquad (7.3\text{-c})$$

$$\frac{VK_W}{k_f m} = 345,40 \qquad (7.3\text{-d})$$

$$\frac{V(1+K_B C_{BO})}{k_f m} = 242,72 \qquad (7.3.\text{-e})$$

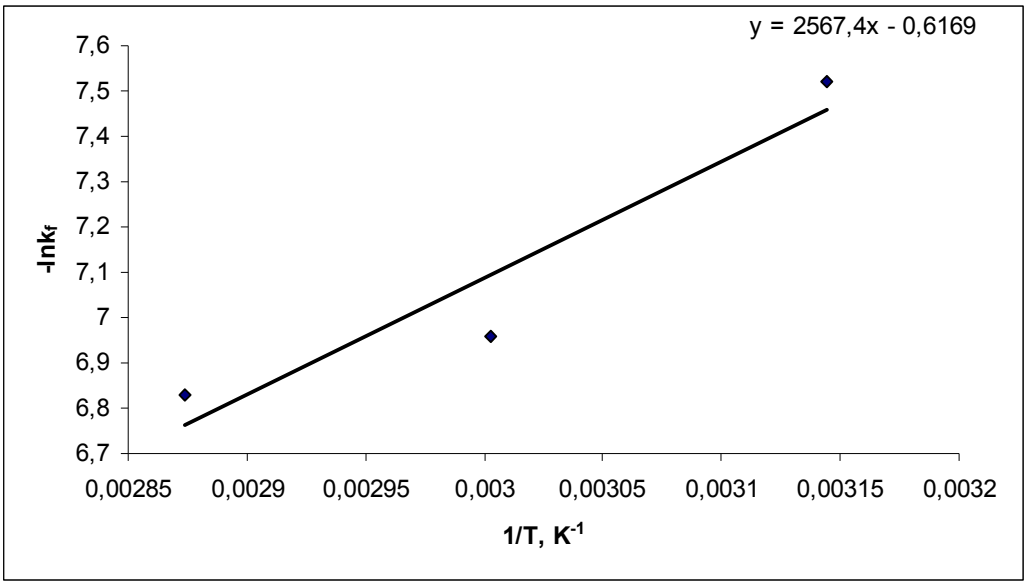
Çizelge 7.11'deki verilerden yararlanarak çalışılan sıcaklıklarda elde edilen k_f, K_B ve K_W değerleri de Çizelge 7.12'de gösterilmektedir.

Çizelge 7.12. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan ortalama k_f, K_B ve K_W değerleri

T, K	k_f, ileri yön hız sabiti L^2(g-kuru reçine)$^{-1}$mol^{-1}.dak^{-1}	K_B, alkol adsorp. denge sabiti, L.mol^{-1}	K_W, su adsorp. denge sabiti, L.mol^{-1}
318	$5,42.10^{-4}$	2,0590	2,164768
333	$9,45.10^{-4}$	1,5341	1,597347
348	$10,8.10^{-4}$	1,1093	1,314385

7.3.7. Tepkime hız ifadesindeki sabitlerin sıcaklıkla değişimi

Eşitlik 5.12'ye göre Çizelge 7.12'deki değerler kullanılarak $-\ln k_f$'ye karşı 1/T grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğru Şekil 7.14'de görülmektedir.



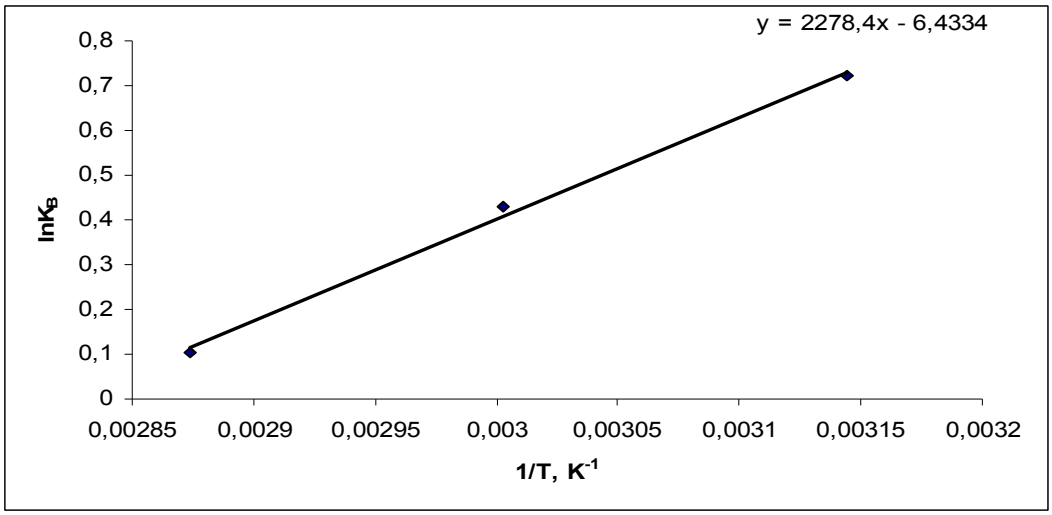
Şekil 7.14 1/T'ye karşı $-\ln k_f$ grafiği

Bu doğrunun eğim ve kesiminden tepkime aktivasyon enerjisinin 21345 $J.mol^{-1}$ ve frekans faktörünün 1,853 $L^2(g\text{-kuru katalizör})^{-1}.mol^{-1}.dak^{-1}$ olduğu hesaplandı. Bu değerler Arrhenius eşitliğinde yerine konulursa ileriye doğru hız sabitinin

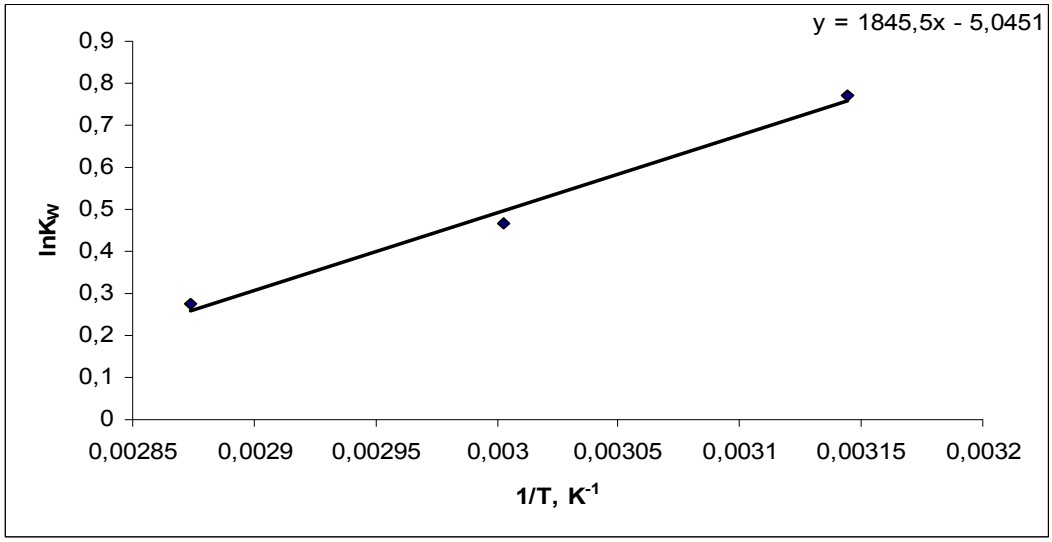
$$k_f = \exp(0{,}6169 - 2567/T), \quad L^2(g\text{-kuru katalizör})^{-1}.mol^{-1}.dak^{-1} \qquad (7.4)$$

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

Çizelge 7.12'deki alkol ve su adsorpsiyonuna ait değerler ve Eşitlik 5.13 kullanılarak 1/T'ye karşı lnK değerleri grafiğe geçirildiğinde alkol ve su adsorpsiyonu için elde edilen doğrular sırasıyla Şekil 7.15 ve 7.16'da görülmektedir.



Şekil 7.15. 1/T'ye karşı $\ln K_B$ grafiği



Şekil 7.16. 1/T'ye karşı $\ln K_W$ grafiği

Bu doğruların eğimlerinden alkol ve su için adsorpsiyon ısıları sırasıyla, -18942,6 J.mol^{-1} ve -15343,4 J.mol^{-1} olarak bulundu. Şekil 7.15-7.16 doğrularının kesim noktalarından ise frekans faktörü alkol ve su için sırasıyla 1,60.10^{-3} ve 6,44.10^{-3} L.mol^{-1} olarak bulundu. Bu değerler Arrhenius eşitliğinde yerine konulduğunda;

Alkol adsorsiyonu için,

K_B= exp(2278,4/T-6,4334), L. mol^{-1} (7.5)

Su adsorpsiyonu için,

K_W=exp(1845,5/T-5,0451),L. mol^{-1} (7.6)

olarak bulundu.

7.3.8. Model ile deneysel verilerin karşılaştırılması

Çizelge 7.5'de verilen k_f, K_B ve K_W değerleri , Çizelge (7.5-7.7)'deki deneysel değerlerle birleştirilerek k^I ve K^I değerleri Eşitlik 5.18'de yerine konulduğunda;
Çizelge 7.1 için,

$$8{,}33.10^{-4}\,t = 1{,}02167\ln\left(\frac{0{,}667}{0{,}667 - X_A}\right) - 1{,}065\ln\left(\frac{2}{2 - X_A}\right) \qquad (7.7)$$

eşitliği,

Çizelge 7.2 için,

$$1{,}781.10^{-3}\,t = 1{,}01589\ln\left(\frac{0{,}667}{0{,}667 - X_A}\right) - 1{,}047\ln\left(\frac{2}{2 - X_A}\right) \qquad (7.8)$$

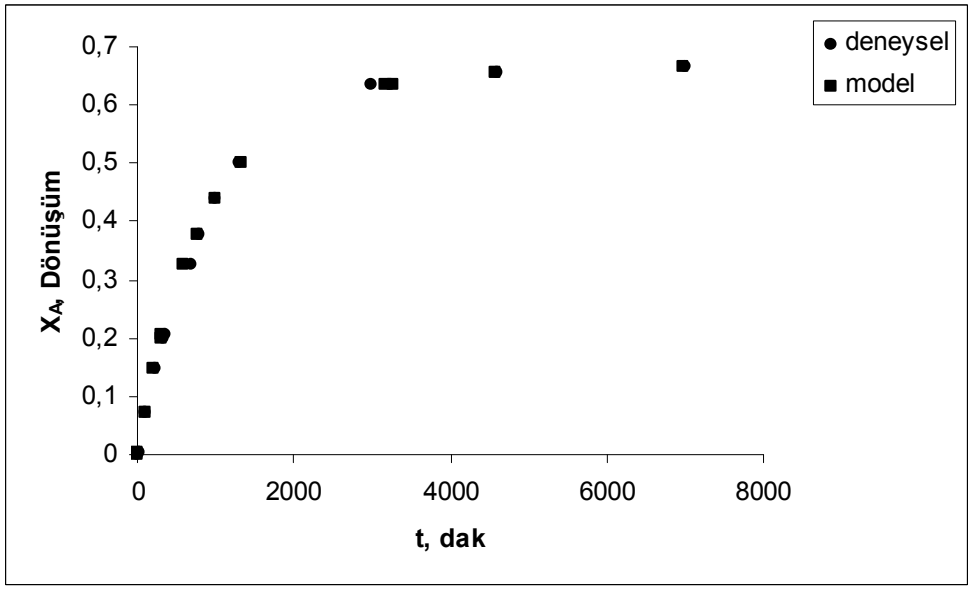
eşitliği,

Çizelge 7.3 için,

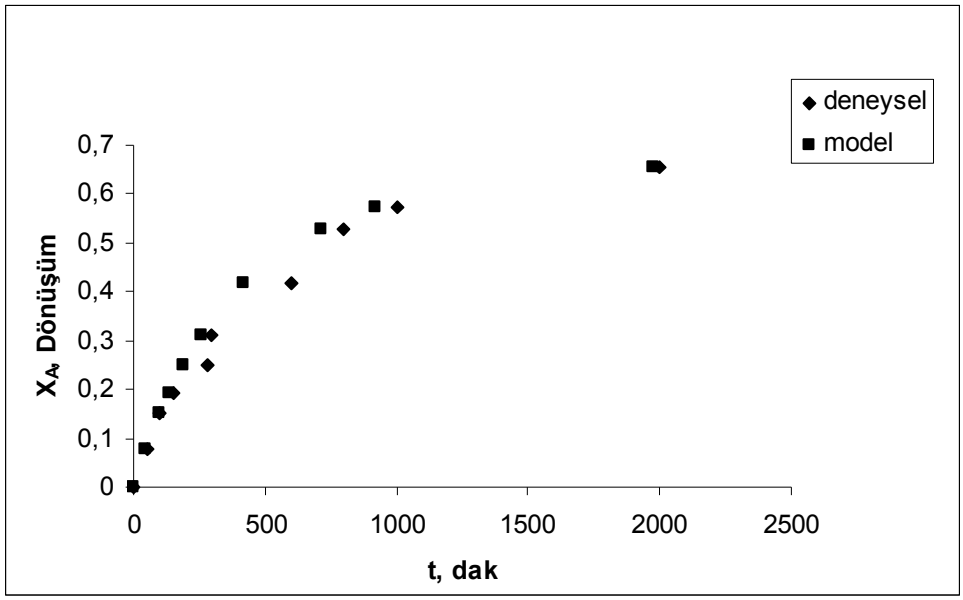
$$2{,}333.10^{-3}\,t = 1{,}06368\ln\left(\frac{0{,}667}{0{,}667 - X_A}\right) - 1{,}190\ln\left(\frac{2}{2 - X_A}\right) \qquad (7.9)$$

eşitliği test edilecektir.

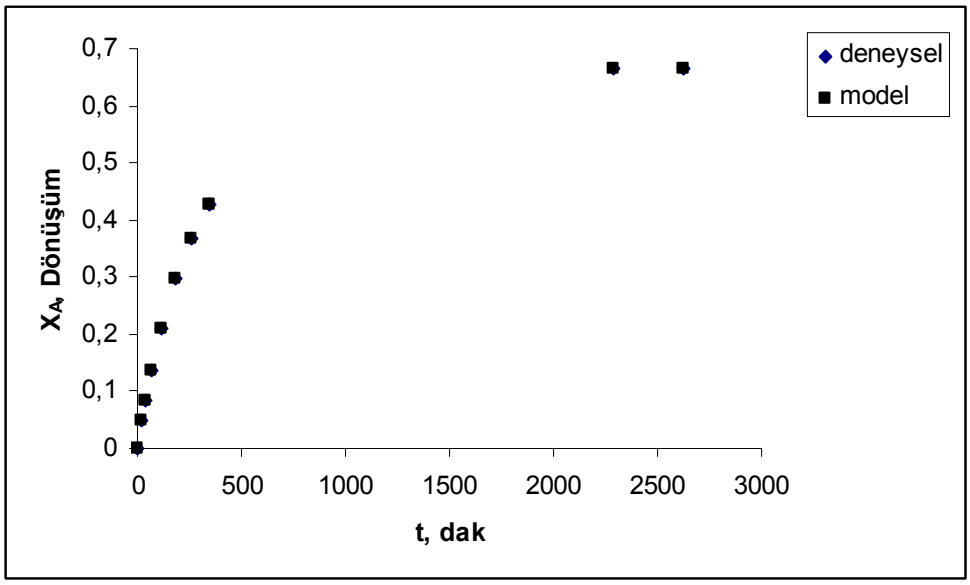
Çizelge (7.1-7.3)'deki deneysel veriler ile model eşitliği olan Eşitlik (7.7-7.9)'den türetilen grafikler sırasıyla Şekil (7.17-7.19)'da görülmektedir.



Şekil 7.17. Deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırması (T= 318 K)



Şekil 7.18. Deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırması (T= 333 K)



Şekil 7.19. Deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırması (T= 348 K)

Şekil (7.17-7.19)'daki deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin tam bir uyum içinde olduğu görülmektedir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Dowex 50Wx2 katyon değiştirici reçine katalizörü varlığında çözücü olarak dioksanlı ortamda asetik asit ile izobütil alkolden izobütil asetat sentezi yapıldı. Heterojen katalizör varlığında elde edilen izobütil asetat oluşum tepkimesinin incelenmesi, diferansiyel reaktör verilerine dayanılarak başlangıç tepkime hızının belirlenmesi yöntemi ile yapıldı.

Başlangıç tepkime hızı üzerine; başlangıç reaktant mol oranlarının ve başlangıç su derişiminin etkisi incelendi. Ayrıca, tepkime hızı üzerine; tepkime sıcaklığının, karıştırma hızının ve katalizör miktarının etkisi bulundu. Sıcaklık artışı ile tepkime hızının arttığı belirlendi. Detaylı olarak araştırılan literatür taramalarından ve yapılan deneysel çalışmalardan anlaşıldığı üzere katyon değiştirici katalizörlüğünde gerçekleştirilen esterleşme deneylerinde dış kütle transfer etkisini incelemek üzere farklı karıştırma hızlarında deneyler yapılmış ve tepkime hızı üzerine etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Farklı katalizör miktarlarında yapılan deneylerden tepkime hızının artan katalizör miktarı ile arttığı, denge dönüşümü değerini değiştirmediği fakat dengeye ulaşma süresini kısalttığı belirlendi (Kırbaşlar, 2000; Zhang et al., 2004; Lee et al., 2000, Gangadvala, 2003).

Tepkime denge sabitinin 318-348 K sıcaklık aralığında sıcaklıktan bağımsız ve 4,0 olduğu tespit edildi. 318-348 K sıcaklık aralığında yapılan deneyler sonucunda, başlangıç tepkime hızının asetik asit derişimive düşük izo-bütil alkol derişimlerinde doğrusal arttığı, yüksek izobütil alkol derişimi bölgesinde (≈1,5 mol/L)hemen hemen bağımsız olduğu ve başlangıç su derişimi ile belirgin biçimde yavaşladığı belirlendi. Bunun sonucunda, asetik asitin Dowex 50Wx2 katalizörü üzerindeki adsorpsiyonunun ihmal edilebilir düzeyde olduğu, izobütil alkol ve suyun katalizör üzerinde adsorplanarak tepkime hızını yavaşlatıcı bir etki gösterdiği tespit edildi. Bu deneysel sonuçlara göre tepkimenin Eley-Rideal modeline uyduğu bulundu ve hız ifadesinin

$$-r_A = \frac{k_f \frac{m}{V}\left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_e}\right)}{1 + K_B C_B + K_W C_W} \qquad \text{mol. L}^{-1}\text{.dak}^{-1}$$

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

k_f= exp(0,6169-2567/T), L^2(g-kuru katalizör)$^{-1}$.mol^{-1}.dak^{-1}

K_B= exp(2278,4/T-6,4334), L. mol^{-1}

K_W=exp(1845,5/T-5,0451),L. mol^{-1}

eşitlikleri ile verilebileceği bulundu.

Sonuç olarak, katalizörsüz olarak izobütil asetat sentezinde aktivasyon enerjisi 59,30 kJ/mol iken (Altıokka and Çıtak, 2003) Dowex 50Wx2 katyon değiştirici reçine varlığında aktivasyon enerjisi 21,35 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Mevcut katalizör, esterleşme tepkimesinin aktivasyon enerjisini düşürmekte ve tepkimenin daha hızlı meydana gelmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, Dowex 50Wx2 katalizörü çalışılan tepkime için uygun bir katalizördür.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Altıokka, M.R., Çıtak, A., 2003, Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst, Applied Catalysis A, 239, 141-148.

Blagov, S., Parada, S., Bailer, O., Moritz, P., Lam, D., Weinand, R. and Hasse, H., 2006, Influnce of ion-exchange resin catalysts on side reactions of the esterification of n-butanol with acetic acid, Chemical Engineering Science, 61,753-765.

Bocher, M.B., Gerber, S.M., Vieth, W. and Rodger, A.J., 1965, Ion Exchange resin catalyst esterification of salicylic cid with methanol, I&Ec Fundamentals, 4, 314-317.

Carey, F., 2002, Organic chemistry, Colorado University, 795 p.

Ciardullo, C.B., 1990, Micro action chemistry, Flinn Scientific Inc., 325 p.

Çataltaş, A.İ., 1985 ,"Kimyasal Proses Endüstrileri 2", Anka Ofset Yayınevi, 564 s.

Dupont, P., Lefebvre, F., 1996, Esterification of propionic acid by butanol and 2-ethylhexanol catalyzed by heteropolyacids pure or supported on carbon, Journal of Molecular Catalysis A, 114, 299-307.

Fogler, H.S., 1992, Elements of chemical reaction engineering, Prentice-Hall International Inc., 838 p.

Gangadwala, J., Mankar, S., Kienle, A. and Stein, E., 2003, Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts, Industrial and Engineering Chemistry Research, 42, 2146-2155.

İkizler, A., 1985,Organik kimyaya giriş , Karadeniz Üniversitesi Basımevi, Trabzon, 398 s.

Kırbaşlar, Ş.İ., Baykal, Z.B. and Dramur, U., 2000, Esterification of acedic acid with ethanol catalysed by an acidic ion-exchange resin, Turk J Engin Environ Sci, 25, 569-577.

Kirumakki, S.R., Nagaraju, N. and Chary, V.R.K., 2006, Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites Hβ, HY and HZSM5, Applied Catalysis A, 299, 185-192.

Lee, M., J., Wu, H.T. and Lin, H.M., 2000, Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over dowex, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4094-4099.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Lilja, J., Aumo, J., Salmi, T., Murzin, D., Arvela, P., Sundell, M., Ekman, K., Peltonen, R. and Vainio, H., 2002, Kinetics of esterification of propionic acid with over a fibrous polymer-supported sulphonic acid catalst, Applied Cataysis A, 228, 253-267.

Lilja, J., Murzin, D.Y., Salmi, T., Aumo, J., Arvela, P.M. and Sundell,M., 2002, Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous cataysts and correlation with the Taft equation, Journal of Molecular Catalysis A, 182-183, 555-563.

Liu, Y., Lotero, E. And Goodwin, J.G., 2005, Efect of water on sulfuric acid catalyzed esterification, Journal of Molecular Catalysis A, 245, 132-140.

Peters, T.A., Benes, N.E., Holmen, A. and Keurentjes, J., 2006, Comparison of commercial solid acid catalysts fort he esterification of acetic acid with butanol, Applied Catalysis A, 297, 182-188.

Phalak, C. , 2004, Reaction engineering studies in ion exchange resin catalyzed esterification reaction, Thesis, University of Pune, 195 p. (unpublished).

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya , Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 672 s.

Teo, H.T.R., Saha, B., 2004, Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies, Journal of Catalysis, 228, 174-182.

Yadav, G., Kulkarni, H., 2000, Ion-exchange resin cataysis in the synthesis of isopropyl lactate, Reactive&Functional Polymers, 44, 153-165.

Yu, W., Hidajat, K. And Ray, A.K., 2004, Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst 15, Applied Catalysis A, 260, 191-205.

Zhang, Y., Ma, L. and Yang, J., 2004, Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins, Reactive&Functional Poymers, 61, 101-114.