



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ESTERLEŞME REAKSİYON MEKANİZMALARINDA
KİNETİK, KATALİTİK VE TERMODİNAMİK
PARAMETRELERİN DENEYSEL YÖNTEMLERLE
İZLENMESİ VE İRDELENMESİ**

Beyhan ERDEM

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

BURSA - 2007



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ESTERLEŞME REAKSİYON MEKANİZMALARINDA
KİNETİK, KATALİTİK VE TERMODİNAMİK
PARAMETRELERİN DENEYSEL YÖNTEMLERLE
İZLENMESİ VE İRDELENMESİ**

Beyhan ERDEM

Prof. Dr. Dr. Mustafa CEBE
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA - 2007

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


ESTERLEŞME REAKSİYON MEKANİZMALARINDA KİNETİK,
KATALİTİK VE TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN DENEYSEL
YÖNTEMLERLE İZLENMESİ VE İRDELENMESİ

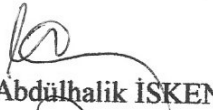
Beyhan ERDEM

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI


Bu Tez 04/07/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Dr. Mustafa CEBE
(Danışman)


Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ


Prof. Dr. M. Abdülhalik İSKENDER


Prof. Dr. Gazi İREZ


Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

ÖZET

Esterleşme reaksiyonlarının dönüşümlerinin yavaş bir reaksiyon hızıyla ve tersinir reaksiyonların varlığıyla sınırlı oldukları bilinmektedir. Reaksiyon hızını arttırmak için katı asit katalizatörlerinin kullanımı homojen asit katalizatörlere göre sahip oldukları avantajlar nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir. Taşıyıcı iyon olarak katalizatör iyonunu içeren iyon değiştirici reçineler kullanılarak homojen kataliz kabullenmesi yapılabilir. Çünkü reaksiyon mekanizması ve kinetik merteye homojen katalizinkiler şeklinde belirlenmiştir.

Bu çalışmada, metil alkol ile asetik asit ve n-amil alkol ile propiyonik asit arasındaki esterleşmeler model reaksiyon olarak seçilmiştir. Çalışmanın amacı, ikinci merteye homojen reaksiyona göre korele edilmiş hız sabitlerine bağlı olarak her bir model reaksiyonu analiz etmede kullanılan volumetrik, kromatografik ve refraktometrik metodların tekrarlanabilirlik sıralamasını belirlemektir. Ayrıca karıştırma hızı, katalizatör konsantrasyonu, tanecik büyüklüğü, divinilbenzen içeriği, sıcaklık, mol oranı ve farklı katalizatör gibi reaksiyon hızını etkileyen önemli değişkenler çalışılmıştır. Makro gözenekli (Ambelyst-15) ve mikro gözenekli (Dowex 50W, Amberlite IR-120) reçine katalizatörleri için aktivasyon enerjileri, reaksiyon entalpi ve entropi değerleri hesaplanmıştır.

Bu yöntemlerin duyarlılık sıralaması şöyle belirlenmiştir: volumetrik > kromatografik > refraktometrik. Ayrıca kurutulduktan sonra katalizatör olarak kullanılan reçineler arasında Dowex 50Wx2' nin mikro gözenekli olmasına rağmen en etkili reçine olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Esterleşme, kinetik, iyon değiştirici reçineler, propiyonik asit, n-amil alkol, asetik asit, metil alkol.

ABSTRACT

Conversions for the esterification reactions have long been known to be limited by a slow reaction rate and the existence of reversible reactions. To accelerate the reaction rate, the use of solid acid catalysts has received great attention because of having advantages compared to homogeneous acid catalysts. Homogeneous catalysis can be accepted by using ion-exchange resins containing the catalyst ion as their counter ions. Because the reaction mechanisms and kinetic orders have been determined as those of homogeneous catalysis.

In the present study the esterifications of acetic acid with methyl alcohol and propionic acid with n-amyl alcohol were chosen as model reactions. The aim of this study is to find that the reproducibility order of volumetric, chromatographic and refractometric methods used in analysis of the each model reaction according to rate constants correlated with a second-order homogeneous reaction. Furthermore, the important variables such as stirring speed, catalyst concentration, particle size, divinylbenzene content, temperature, mole ratio, different catalysts affecting the rate of the reaction were studied. The apparent activation energies, reaction enthalpies and entropy values were calculated for macroporous (Amberlyst-15) and microporous resin (Dowex 50W, Amberlite IR-120) catalysts.

The sensitivity order of these methods was determined as follows: volumetric > chromatographic > refractometric. In addition that Dowex 50Wx2 was found the most effective one among the resins used as catalysts after being dried, although it is a microporous resin.

Key Words: Esterification, kinetic, ion exchange resins, propionic acid, n-amyl alcohol, acetic acid, methyl alcohol.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAY SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
GİRİŞ.....	1
1. KURAMSAL TEMELLER.....	3
1. 1. KİMYASAL KİNETİK.....	3
1. 1. 1. Reaksiyon Kinetiğinde Temel Kavram ve Tanımlar.....	3
1. 1. 1. 1. Reaksiyon Hızı.....	3
1. 1. 1. 2. Basit ve Karmaşık Reaksiyonlar	4
1. 1. 1. 3. Basit Reaksiyonlar İçin Denge.....	5
1. 1. 1. 4. Molekülerite ve Reaksiyon Mertebesi.....	6
1. 1. 1. 5. Reaksiyon Hız Sabiti.....	6
1. 1. 2. Reaksiyon Hızının Sıcaklıkla Değişimi.....	7
1. 1. 2. 1. Reaksiyon Kinetiğinde Arrhenius Teorisi.....	7
1. 1. 2. 2. Reaksiyon Kinetiğinde Çarpışma Teorisi.....	8
1. 1. 2. 3. Reaksiyon Kinetiğinde Geçiş Hal Teorisi.....	10
1. 1. 2. 4. Teorilerin Karşılaştırılması.....	12
1. 2. HETEROJEN KATALİZ.....	14
1. 2. 1. Heterojen Kataliz Teorisinin Gelişimi.....	14
1. 2. 2. Katalizatör.....	15
1. 2. 3. Aktif Merkezler.....	16
1. 2. 4. İyon Değiştirici Reçineler.....	17
1. 2. 4. 1. Makro Gözenekli ve Jel Reçineler.....	19
1. 2. 4. 2. Çapraz Bağlanma Derecesi	20

1. 2. 4. 3. Kapasite.....	20
1. 2. 4. 4. Su İçeriği.....	21
1. 2. 4. 5. Şişme Miktarı.....	21
1. 2. 4. 6. Tanecik Büyüklüğü.....	22
1. 2. 4. 7. Gözeneklilik.....	22
1. 2. 5. Heterojen Katalitik Reaksiyonların Mekanizması.....	23
1. 2. 5. 1. Adsorpsiyon.....	25
1. 2. 5. 2. Yüzey Reaksiyonu.....	32
1. 2. 5. 3. Desorpsiyon.....	33
1. 2. 6. Heterojen Katalitik Reaksiyonların Kinetiği.....	34
1. 2. 6. 1. Adsorpsiyon Basamağının Hız Kontrol Basamağı Olması Durumu.....	34
1. 2. 6. 2. Yüzey Reaksiyonu Basamağının Hız Kontrol Basamağı Olması Durumu.....	36
1. 2. 6. 3. Desorpsiyon Basamağının Hız Kontrol Basamağı Olması Durumu.....	36
1. 2. 7. Heterojen Katalitik Reaksiyonların Reaktiviteleri Üzerinde Doğrusal Nitelikli İlişkiler.....	37
1. 2. 7. 1. Hammett Eşitliği.....	38
1. 2. 7. 2. Taft Eşitliği.....	40
1. 3. ESTERLEŞME REAKSİYONU.....	42
1. 3. 1. Esterleşme Reaksiyon Mekanizması.....	42
1. 3. 2. Esterleşme Reaksiyon Kinetiği	44
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	49
2. 1. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	49
2. 1. 1. Volumetrik Yöntem.....	49
2. 1. 2. Kromatografik Yöntem.....	52
2. 1. 3. Refraktometrik Yöntem.....	59
2. 2. DENEYSEL DÜZENEK.....	62
2. 2. 1. Kullanılan Kimyasallar.....	63
2. 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	65

2. 3. 1. Katalizatörlerin Su İçeriğinin Tayini.....	65
2. 3. 2. Katalizatörlerin Kapasite Değerlerinin Hesaplanması.....	66
2. 3. 3. Asetik Asit Metanol Esterleşme Kinetiği (Model 1).....	67
2. 3. 3. 1. Karıştırma Hızının Etkisi	68
2. 3. 3. 2. Katalizatör Kütlesinin Etkisi	69
2. 3. 3. 3. Partikül Büyüklüğünün Etkisi	69
2. 3. 3. 4. Çapraz Bağ Oranının Etkisi	69
2. 3. 3. 5. Katalizatör Türünün Etkisi	70
2. 3. 3. 6. Mol Oranının Etkisi	70
2. 3. 3. 7. Sıcaklığın Etkisi	71
2. 3. 3. 8. Yöntemlerin Karşılaştırılması	71
2. 3. 4. Amil Alkol Propiyonik Asit Esterleşme Kinetiği (Model 2).....	72
2. 3. 4. 1. Karıştırma Hızının Etkisi	73
2. 3. 4. 2. Katalizatör Kütlesinin Etkisi	73
2. 3. 4. 3. Partikül Büyüklüğünün Etkisi	74
2. 3. 4. 4. Çapraz Bağ Oranının Etkisi	74
2. 3. 4. 5. Katalizatör Türünün Etkisi	74
2. 3. 4. 6. Mol Oranının Etkisi	75
2. 3. 4. 7. Sıcaklığın Etkisi	75
2. 3. 4. 8. Yöntemlerin Karşılaştırılması	75
2. 3. 5. Reçine Yüzey Katkı Payının Belirlenmesi.....	76
2. 3. 6. Taft Eşitliğinin Korelasyonu.....	77
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	79
3. 1. ASETİK ASİT METANOL ESTERLEŞME REAKSİYON	
SONUÇLARI (MODEL - 1).....	79
3. 1. 1. Karıştırıcı Hızı	79
3. 1. 2. Katalizatör Kütlesi	82
3. 1. 3. Tanecik Büyüklüğü	85
3. 1. 4. Çapraz Bağ Oranı	87
3. 1. 5. Katalizatör Türü	90
3. 1. 6. Mol Oranı	92

3. 1. 7. Sıcaklık	96
3. 1. 8. Yöntemler	100
3. 2. PROPİYONİK ASİT AMİL ALKOL ESTERLEŞME	
REAKSİYON SONUÇLARI (MODEL - 2).....	105
3. 2. 1. Karıştırıcı Hızı	105
3. 2. 2. Katalizator Kütleli	108
3. 2. 3. Tanecik Büyüklüğü	111
3. 2. 4. Çapraz Bağ Oranı	114
3. 2. 5. Katalizator Türü	117
3. 2. 6. Mol Oranı	121
3. 2. 7. Sıcaklık	124
3. 2. 8. Yöntemler	133
3. 3. AMİL PROPİYONAT ESTERLEŞMESİNDE HETEROJEN YÜZEY	
KATKI PAYININ BELİRLENMESİ.....	137
3. 4. PROPİYONİK ASİT ESTERLEŞMELERİNDE TAFT	
KORELASYONU.....	140
KAYNAKLAR.....	145
ÖZGEÇMİŞ.....	150
TEŞEKKÜR	151

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Esterleşme reaksiyonlarında katalizatör olarak kullanılan iyon değiştirici reçinelerin bazı fizikokimyasal özellikleri.....64
Çizelge 2. 2	Üç farklı ticari iyon değiştirici reçine için hesaplanmış standart hata değerleriyle birlikte kapasite büyüklükleri.....67
Çizelge 3. 1	Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde asetik asit dönüşümleri.....80
Çizelge 3. 2	Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen metil asetat sentez reaksiyonları için Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanmış hız sabitleri.....81
Çizelge 3. 3	Metil asetat esterleşmelerinde katalizatör kütesine bağlı olarak asetik asit dönüşümleri.....83
Çizelge 3. 4	Farklı katalizatör kütlelerinde gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri.....84
Çizelge 3. 5	Üç farklı mesh aralığına sahip (50-100, 100-200 ve 200-400) Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri.....85
Çizelge 3. 6	Farklı mesh aralıklarına sahip Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerine ait k_1 hız sabitleri.....86
Çizelge 3. 7	Üç farklı çapraz bağ oranına sahip Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri...88
Çizelge 3. 8	Üç farklı çapraz bağlı Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle özdeş koşullarda gerçekleştirilen Metil asetat esterleşme reaksiyonlarının hız sabitleri.....89
Çizelge 3. 9	Farklı katalizatörlerle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri.....90
Çizelge 3. 10	Özdeş koşullarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde kullanılan katalizatör türüne göre hesaplanan hız sabitleri.....91
Çizelge 3. 11	Farklı mol oranlarında (asetik asit:metanol) gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri.....93
Çizelge 3. 12	Üç farklı yöntemle izlenen farklı mol oranlarındaki metil asetat esterleşme reaksiyonları için asetik asit dönüşümlerine ilişkin hesaplanmış ortalama % hatalar.....95
Çizelge 3. 13	Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri.....96
Çizelge 3. 14	Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarına ilişkin hız ve denge sabitleri.....97
Çizelge 3. 15	Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde kullanılan analiz yöntemine göre asetik asit dönüşümüne ilişkin ortalama % hata dağılımları.....100
Çizelge 3. 16	Volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenen metil asetat esterleşmelerinde asetik asit dönüşümleri.....101

Çizelge 3. 17	Üç farklı yöntemle izlenen metil asetat esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış hız sabitleri, standart ve % hatalar.....	103
Çizelge 3. 18	Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde propiyonik asit dönüşümleri.....	106
Çizelge 3. 19	Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanmış hız sabitleri.....	107
Çizelge 3. 20	Amil propiyonat esterleşmelerinde katalizator kütlelerine bağlı olarak propiyonik asit dönüşümleri.....	109
Çizelge 3. 21	Farklı katalizator kütlelerinde gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri.....	110
Çizelge 3. 22	Üç farklı mesh aralığına sahip (50-100, 100-200 ve 200-400) Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.....	112
Çizelge 3. 23	Farklı mesh aralıklarına sahip Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerine ait k_1 hız sabitleri.....	113
Çizelge 3. 24	Üç farklı çapraz bağ oranına sahip Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.....	115
Çizelge 3. 25	Üç farklı çapraz bağlı Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle özdeş koşullarda gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarının hız sabitleri.....	116
Çizelge 3. 26	Ticari şekliyle (kurutulmadan önce) kullanılan üç farklı katalizatorle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.....	118
Çizelge 3. 27	Kurutulduktan sonra kullanılan üç farklı katalizatorle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.....	119
Çizelge 3. 28	Üç farklı katalizatorle gerçekleştirilen (kurutulmadan önce ve sonra) amil propiyonat esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış hız sabitleri.....	120
Çizelge 3. 29	Farklı mol oranlarında (propiyonik asit:amil alkol) gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.....	121
Çizelge 3. 30	Üç farklı yöntemle izlenen farklı mol oranlarındaki amil propiyonat esterleşme reaksiyonları için propiyonik asit dönüşümlerine ilişkin hesaplanmış ortalama % hatalar.....	123
Çizelge 3. 31	Farklı katalizatorlerle 60, 65, 70 ve 75 ⁰ C sıcaklıklarda gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.....	126
Çizelge 3. 32	Farklı katalizatorlerle 60, 65, 70 ve 75 ⁰ C sıcaklıklarda gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarına ilişkin hız ve denge sabitleri.....	128
Çizelge 3. 33	Farklı katalizatorlerle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış termodinamik parametreler.....	132

Çizelge 3. 34	Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen esterleşmelerde, kullanılan analiz yöntemlerine göre propiyonik asit dönüşümüne ilişkin ortalama % hata değerleri.....	132
Çizelge 3. 35	Volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenen amil propiyonat esterleşmelerinde propiyonik asit dönüşümleri...	134
Çizelge 3. 36	Üç farklı yöntemle izlenen amil propiyonat esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış hız sabitleri, standart ve % hatalar.....	136
Çizelge 3. 37	Katalizatorsüz, %1 Dowex 50Wx2 (0.4 gram) katalizatorle, Dowex 50Wx2' nin kapasitesine eşdeğer H ₂ SO ₄ (52 µl) homojen katalizatorle ve Dowex 50Wx2' nin verdiği gerçek H ⁺ na eşdeğer H ₂ SO ₄ (15.69 µl) homojen katalizatorle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde propiyonik asit dönüşümleri.....	138
Çizelge 3. 38	Katalizatorsüz, %1 Dowex 50Wx2 (0.4 gram) katalizatorle, Dowex 50Wx2' nin kapasitesine eşdeğer H ₂ SO ₄ (52 µl) homojen katalizatorle ve Dowex 50Wx2' nin verdiği gerçek H ⁺ na eşdeğer H ₂ SO ₄ (15.69 µl) homojen katalizatorle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarına ilişkin hesaplanmış hız sabitleri.....	139
Çizelge 3. 39	Propiyonik asit ile metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 2-propanol, 2-bütanol ve amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.....	140
Çizelge 3. 40	Propiyonik asit ile metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 2-propanol, 2-bütanol ve amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve bu hız sabiti değerlerinin etanolle olan esterleşme reaksiyon hız sabitine oranları.....	141

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	Basit bir reaksiyonda reaktanların ürünlere dönüşümünde içerilen enerjilerin taslağı.....12
Şekil 1. 2	Kuvvetli asit polistiren tipi katyon değiştirici reçinenin kimyasal yapısı.....18
Şekil 1. 3	Heterojen katalitik reaksiyondaki basamaklar.....23
Şekil 2. 4	Bir katalizatör yumağı için kütle transferi ve reaksiyon basamakları.....24
Şekil 1. 5	Boş ve işgal edilen bölgeler.....26
Şekil 1. 6	Hidrojenin bakır üzerine adsorpsiyonu.....26
Şekil 1. 7	Moleküler hidrojenin adsorpsiyonu.....29
Şekil 1. 8	Hidrojenin dissosiyatif adsorpsiyonu.....31
Şekil 2. 1	Gaz kromatografi sisteminin temel bileşenleri.....52
Şekil 2. 2	İki bileşenli bir karışımdan elde edilebilecek bir kromatogram54
Şekil 2. 3	Normal Gaussian piki.....55
Şekil 2. 4	Reaksiyon sistemini ve yöntemleri içeren deneysel düzenek.....62
Şekil 2. 5	Gaz Kromatografisinde uygulanan sıcaklık programı.....63
Şekil 2. 6	İyon değiştirici reçinelerin 110°C' de sabit tartıma gelinceye kadar zamana karşı hesaplanan % madde miktarı.....66
Şekil 2. 7	Gaz Kromatografisiyle metanol konsantrasyonu tayini için kullanılan ($C_{\text{Metanol}}(\text{mol L}^{-1})$ ' e karşılık $\%S_{\text{Metanol}}$) kalibrasyon grafiği.72
Şekil 2. 8	Gaz Kromatografisiyle n-amilalkol konsantrasyonu tayini için kullanılan ($C_{\text{Amilalkol}}(\text{mol L}^{-1})$ ' e karşılık $\%S_{\text{Amilalkol}}$) kalibrasyon grafiği.....76
Şekil 3. 1	Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen metil asetat esterleşmesinde zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi....80
Şekil 3. 2	Metil asetat sentezinde farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarının karıştırma hızına karşı hesaplanan hız sabitlerinin değişimi.....81
Şekil 3. 3	Farklı katalizatör kütlelerinde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi....83
Şekil 3. 4	Farklı katalizatör kütlelerinde gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde katalizatör konsantrasyonuna karşı hız sabitlerinin değişimi.....84
Şekil 3. 5	Üç farklı mesh aralığına sahip Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.....86
Şekil 3. 6	Üç farklı çapraz bağ oranına sahip Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.....88
Şekil 3. 7	Dowex 50W katalizatörü beraberinde gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında çapraz bağ oranına göre hız sabitlerinin değişimi.....89

Şekil 3. 8	Üç farklı reçineyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi...91
Şekil 3. 9	Farklı mol oranlarında (asetik asit:metanol) gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.....93
Şekil 3. 10	Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi...97
Şekil 3. 11	Metil asetat esterleşmesine ait Arrhenius eşitliğinin uygulanışı.....98
Şekil 3. 12	Metil asetat esterleşmesine ait Gibbs-Duhem eşitliğinin uygulanışı...98
Şekil 3. 13	Dört kez tekrarlanan metil asetat esterleşmesinde volumetrik yöntemle izlenen zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi..102
Şekil 3. 14	Dört kez tekrarlanan metil asetat esterleşmesinde kromatografik yöntemle izlenen zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi..102
Şekil 3. 15	Dört kez tekrarlanan metil asetat esterleşmesinde refraktometrik yöntemle izlenen zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.....103
Şekil 3. 16	Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....106
Şekil 3. 17	Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarının karıştırma hızına karşı hesaplanan hız sabitlerinin değişimi.....107
Şekil 3. 18	Farklı katalizator kütlelerinde gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....109
Şekil 3. 19	Farklı katalizator kütlelerinde gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde katalizator konsantrasyonuna karşı hız sabitlerinin değişimi.....110
Şekil 3. 20	Farklı mesh aralığına sahip Dowex 50Wx4 reçineleriyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....112
Şekil 3. 21	Farklı mesh aralığına sahip Dowex 50Wx4 reçineleriyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda mesh büyüklüğüne karşı hız sabitlerinin değişimi.....113
Şekil 3. 22	Üç farklı çapraz bağ oranına sahip Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....115
Şekil 3. 23	Dowex 50W katalizatorü beraberinde gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında çapraz bağ oranına göre hız sabitlerinin değişimi.....116
Şekil 3. 24	Ticari şekliyle (kurutulmadan önce) kullanılan üç farklı katalizatorle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....118
Şekil 3. 25	Kurutulduktan sonra kullanılan üç farklı katalizatorle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....119

Şekil 3. 26	Farklı mol oranlarında (propiyonik asit:amil alkol) gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....	122
Şekil 3. 27	Amberlyst-15 katalizatörüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....	127
Şekil 3. 28	Dowex 50Wx2 katalizatörüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....	127
Şekil 3. 29	Amberlite IR-120 katalizatörüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....	128
Şekil 3. 30	Amberlyst-15 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Arrhenius denkleminin uygulanması.....	129
Şekil 3. 31	Dowex 50Wx2 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Arrhenius denkleminin uygulanması.....	129
Şekil 3. 32	Amberlite IR-120 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Arrhenius denkleminin uygulanması.....	130
Şekil 3. 33	Amberlyst-15 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Gibbs-Duhem denkleminin uygulanması.....	130
Şekil 3. 34	Dowex 50Wx2 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Gibbs-Duhem denkleminin uygulanması.....	131
Şekil 3. 35	Amberlite IR-120 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Gibbs-Duhem denkleminin uygulanması.....	131
Şekil 3. 36	Dört kez tekrarlanan amil propiyonat esterleşmesinde volumetrik yöntemle izlenen zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....	133
Şekil 3. 37	Dört kez tekrarlanan amil propiyonat esterleşmesinde kromatografik yöntemle izlenen zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....	135
Şekil 3. 38	Dört kez tekrarlanan amil propiyonat esterleşmesinde refraktometrik yöntemle izlenen zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....	135
Şekil 3. 39	Katalizatorsüz '0', %1 Dowex 50Wx2 (0.4 gram) katalizatorle '1', Dowex 50Wx2' nin kapasitesine eşdeğer H ₂ SO ₄ (52 µl) homojen katalizatorle '2' ve Dowex 50Wx2' nin verdiği gerçek H ⁺ na eşdeğer H ₂ SO ₄ (15.69 µl) homojen katalizatorle '3' gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.....	138
Şekil 3. 40	Propiyonik asit ile metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 2-propanol, 2-bütanol ve amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümlerinin zamana karşı değişimleri.....	141
Şekil 3. 41	Propiyonik asit ile C ₁ -C ₅ alkolleri arasında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında alkollerin dielektrik sabitlerine göre standart hatalarıyla birlikte hız sabitlerinin değişimi.....	142
Şekil 3. 42	Sterik faktör yönünden Taft korelasyonu.....	142
Şekil 3. 43	İndüktif etki yönünden Taft korelasyonu.....	142

SİMGELER DİZİNİ

A	- Arrhenius sabiti, ön-exponansiyel faktör
C_{Ae}	- A reaktanının denge anındaki konsantrasyonu
C_{A0}	- A reaktanının başlangıç konsantrasyonu
C_{At}	- A reaktanının herhangi bir t anındaki konsantrasyonu
ΔG	- Reaksiyon serbest enerjisi
ΔH	- Reaksiyon entalpisi
ΔS	- Reaksiyon entropisi
E_a	- Aktivasyon enerjisi
E_s	- Alifatik bileşiklerdeki süstitüentlerin sterik etki düzeyi
ϵ	- Dielektrik sabiti
h	- Planck sabiti
k	- Boltzman sabiti
K_e	- Denge sabiti
k_g	- Geri yöndeki reaksiyonun hız sabiti
k_i	- İleri yöndeki reaksiyonun hız sabiti
M	- Mol kütlesi
N	- Avogadro sayısı
n_D	- Kırma indisi
R	- Universal gaz sabiti
r_A	- Reaksiyon hızı
ρ^*	- Reaksiyonun polar etkilere karşı duyarlılığı
∂	- Sterik etkilere karşı duyarlılık
σ^*	- Alifatik bileşiklerdeki süstitüentlerin polar etki düzeyi
t	- Zaman
T	- Sıcaklık
t_R	- Alıkonma zamanı
X_A	- Asidin kesirsel dönüşümü
X_{Ae}	- Asidin denge anındaki kesirsel dönüşümü

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 çözücülerini, 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). Katalizatorlü ve katalizatorlüsüz olarak gerçekleştirilebilen esterleşme reaksiyonları yavaş bir reaksiyon hızına sahiptir ve tersinir reaksiyon grubuna girmektedir. Katalizatorlüsüz esterleşme reaksiyonları, karboksilli asidin protoliziyle ortama verdiği proton aracılığıyla gerçekleştiğinden çok daha yavaştır. Bu nedenle esterleşme karboksilli aside proton verici olarak davranan bir asit katalizator varlığında gerçekleştirilir (Yadav ve Kulkarni 2000).

Güçlü katalitik etkilerine rağmen homojen asit katalizatorlerinin kullanımı, daha fazla yan reaksiyonun var olması, donanım korozyonu ve asit içeren atığın meydana gelmesi gibi pek çok olumsuzluklara neden olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda heterojen asit katalizatorlerinin kullanımı dikkat çekmektedir. Pek çok türde katı asit katalizatorü var olmasına rağmen iyon değıştirici reçineler en yaygın olarak kullanılanlardır ve sıvı faz esterleşmesinde etkin oldukları için literatürde önerilmektedirler (Liu ve Tan 2001). Çünkü bunlar yüksek katalitik aktivite ve seçicilik ile kolay ayrılabilir özelliğe sahiptirler. Ayrıca ihmal edilebilir ölçüde katalizator deaktivasyonu meydana gelmektedir (Altıokka ve Çıtak 2003). Dolayısıyla iyon değıştirici reçine türündeki heterojen katalizatorler sadece fizikokimyasal açıdan değil, bilinen katalizatorlere göre sahip oldukları avantajlar nedeniyle endüstriyel açıdan da önerilmektedirler (Kırbaşlar ve ark. 2001a). İyon değıştirici reçineler, temas ettikleri elektrolit çözeltilerin aynı işaretli anyon veya katyonlarını reversibel (tersinir) olarak değıştirebilecek hareketli anyon veya katyonlar içerirler. Bunlar moleküler anlamda çözünmeyen ancak kolloidal olarak karışabilen katı maddelerdir. Kendilerini çevreleyen elektrolitik ortam ile pozitif yüklü iyon takası yapanlara katyon değıştirici, negatif yüklü iyon takası yapanlara anyon değıştiriciler denmektedir (Salmon ve Hale 1959).

Heterojen katalizde homojenden farklı olarak işlem genellikle yüzey üzerinde ilerlediğinden, katalizatör yüzeyine ait özellikler kataliz üzerinde etkin olmaktadır. Ayrıca heterojen bir reaksiyonun hızı difüzyon, adsorpsiyon, desorpsiyon ve yüzey reaksiyonu basamaklarından oluştuğundan ve reaksiyon karışımındaki aktivitelerin ideal olmamasından etkilendiğinden homojen sistemlere göre çok daha karmaşıktır (Lee ve ark. 2000). En yavaş basamağın hız belirleyici basamak olması nedeniyle, yüzey reaksiyonunun hızı difüzyon hızından daha büyükse prosesin hızı bütün olarak difüzyon hızıyla belirlenir yani difüzyon kontrollüdür. Yüzey reaksiyon hızı difüzyon hızından düşükse prosesin hızı bütün olarak kimyasal reaksiyonun hızıyla belirlenir yani kinetik kontrollüdür. Katalizatörlerin aktivitesini karşılaştırmada belirleyici faktör, birim yüzey üzerindeki birim kimyasal maddenin reaksiyon hızıdır (Gerasimov 1974).

Kimyasal bileşiklerin yapılarıyla kimyasal reaktiviteleri arasındaki korelasyonun heterojen katalizli reaksiyonlara uygulanması oldukça önemlidir. Çünkü kinetik ve termodinamik sonuçların analizinden, hem organik moleküllerin hem de katıların özellikleri hakkında bilgi edinmek mümkündür (Finiels ve ark. 1996). Genel olarak kullanılan $\log k = \rho \sigma$ şeklinde iki eşitlik söz konusudur. Eşitlikteki σ , süstitüentin polaritesine ilişkin bir özellik olup normalde reaksiyonun doğasından bağımsızdır. ρ ise reaksiyona ilişkin bir özellik olup reaksiyonun polar etkilere karşı duyarlılığını ölçer. İki eşitlikten biri, aromatik sistemlerdeki sterik, polar ve rezonans etkileri içeren Hammett eşitliği diğeri de alifatik sistemlerde geçerli olan Taft eşitliğidir (Lilja ve ark. 2002a).

Çözelti kinetiği ve termodinamiğinde kullanılan yöntemlerin her koşulda aynı duyarlılıkta ve doğrulukta olmaması, beraberinde incelenen yöntemlerin karşılaştırılmasını gerektirmektedir. Bu da çalışmanın asıl tasarlanma amacıdır. Model reaksiyon olarak seçilen metilasetat ve amilpropiyonat sentezlerine ilişkin esterleşme reaksiyonları volumetrik, kromatografik ve refraktometrik olmak üzere üç ayrı yöntemle izlenerek, bu yöntemlerle belirlenen hız sabitlerindeki hata değerleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca karıştırma hızı, katalizatör konsantrasyonu, tanecik büyüklüğü, çapraz bağlanma oranı, reaktanlar arasındaki mol oranı ve sıcaklık gibi önemli değişkenlerin reaksiyon hızı üzerindeki etkileri araştırılarak esterleşme reaksiyonları için optimum deneysel koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir.

1. KURAMSAL TEMELLER

1. 1. KİMYASAL KİNETİK

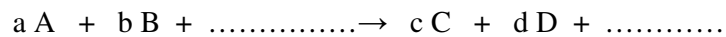
Kimyasal kinetik; kimyasal reaksiyonların hızlarını, reaksiyon mekanizmalarını ve reaksiyon hızları üzerine etki eden faktörleri inceleyen fizikokimya bilim dalının bir koludur. Termodinamik ilkeler, kimyasal reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmeyeceği konusunda fikir verebilmekle birlikte, hangi hızla yürüyebileceği yönünde açıklık getirememektedir. Kimyasal kinetik ve termodinamik kimyasal reaksiyonların irdelenmesinde birbirini bütünleyen ve kimyasal denge durumlarına açıklık kazandıran iki bilim kolu olarak nitelendirilebilir (Cebe 1987).

1. 1. 1. Reaksiyon Kinetiğinde Temel Kavram ve Tanımlar

Kimyasal reaksiyonları sınıflandırmada en kullanışlı olanı homojen ve heterojen reaksiyonlar olmak üzere içerilen fazların tür ve sayısına göre yapılan sınıflandırmadır. Reaksiyon tek bir fazda meydana geliyorsa homojen reaksiyondur. Heterojen olduğunda ise en az iki faz içermelidir. Bu sınıflandırmanın dışında, hızı reaktan ya da ürün olmayan maddeler tarafından değiştirilen katalitik reaksiyonlar da söz konusudur. Katalizator olarak adlandırılan bu maddeler, büyük miktarlarda kullanılmaları gerekmeksizin reaksiyonun ilerleyişini yavaşlatan ya da hızlandıran, kendileri de çok yavaş değişen aracı olarak hareket eden maddelerdir (Levenspiel 1972).

1. 1. 1. 1. Reaksiyon Hızı

Reaksiyon hızı, reaksiyon veren türün birim zamandaki konsantrasyon değişimidir. Stokiyometrik olarak aşağıdaki genel reaksiyonun hızı r , reaktan ve ürünlere göre farklı eşitliklerle yazılabilmektedir.



$$r = - \frac{d|A|}{dt} = - \frac{a}{b} \frac{d|B|}{dt} = \dots = + \frac{a}{c} \frac{d|C|}{dt} = + \frac{a}{d} \frac{d|D|}{dt} = \dots \quad (1. 1)$$

(-) işaret reaktan konsantrasyonunun zamanla azalışını, (+) işaret ise ürün konsantrasyonunun t zamanına göre artışını belirtmektedir. Ayrıca reaksiyon hızı, $r = f$ (reaktanların konsantrasyonu, sıcaklık) gibi temel fiziksel etkenlere göre de değişim göstermektedir.

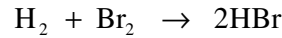
1. 1. 1. 2. Basit ve Karmaşık Reaksiyonlar

Sitokiyometrik eşitliği $A + B \rightarrow R$ olan bir reaksiyonu ele alalım. Hızı kontrol eden mekanizma, bir A molekülü ile bir B molekülünün etkileşimini ya da çarpışmasını içeriyorsa, A ve B moleküllerinin çarpışmalarının sayısı reaksiyon hızıyla orantılıdır ve belirli bir sıcaklıkta çarpışmaların sayısı karışımdaki reaktanların konsantrasyonuyla orantılıdır, böylece A'nın yok olma hızı şöyle verilir:

$$-r_A = k C_A C_B$$

Hız eşitliğinin sitokiyometrik eşitliğe karşılık geldiği bu tür reaksiyonlar basit reaksiyonlar olarak adlandırılır.

Sitokiyometri ve hız arasında benzerlik yoksa basit olmayan (karmaşık) reaksiyon elde edilir. Bu tür reaksiyona örnek olarak;

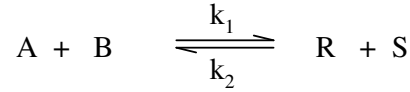


serbest-radikal mekanizmayla ilerleyen ve hızı aşağıdaki eşitlikle gösterilen bir reaksiyon verilebilir. Bu tür reaksiyonlar da basit olmayan (karmaşık) reaksiyonlar olarak tanımlanırlar (Fogler 1992).

$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{k_2 + C_{HBr} / C_{Br_2}}$$

1. 1. 1. 3. Basit Reaksiyonlar İçin Denge

Tersinir olmayan bir reaksiyon sadece bir yönde ilerleyen ve reaktanlar tükeninceye kadar o yönde devam eden reaksiyondur. Diğer taraftan tersinir bir reaksiyon, denge konsantrasyonlarına bağlı olarak her iki yönde de ilerleyebilir. Tersinir olmayan bir reaksiyon herhangi bir denge koşulu yokmuş gibi davranır. Gerçekte hiçbir kimyasal reaksiyon tamamen tersinmez değildir. Fakat çoğu reaksiyonda denge durumu o kadar çok sağa doğrudur ki tersinmez olarak kabul edilirler. Örneğin,



basit tersinir reaksiyonunda ileri reaksiyonla R' nin oluşum hızı;

$$r_{R, \text{ileri}} = k_1 C_A C_B$$

geri reaksiyonla R' nin yok olma hızı;

$$- r_{R, \text{geri}} = k_2 C_R C_S$$

şeklinde verilir. Denge anındaki, $r_{R, \text{ileri}} + r_{R, \text{geri}} = 0$ ya da $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B}$ koşulları

birleştirilirse, K_C denge sabiti şöyle tanımlanır:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B}$$

Denge görüşü üç farklı açıdan ele alınabilir:

- 1) Termodinamik açıdan, sabit sıcaklık ve basınçla çevrelenen sistem serbest enerjisi en düşük olası değerine yönelecek şekilde davranır. Sistem, denge durumundan uzaklaştıkça $(\Delta G)_{p,T} \neq 0$ olacaktır.
- 2) İstatistiksel mekanik açıdan, sistem maksimum olasılıklı konfigürasyonu benimsediğinde bileşen sistemleri arasında dinamik denge oluşur.
- 3) Kimyasal kinetik açıdan, eğer ileri ve geri reaksiyonların değişim hızları eşitse sistem dengededir (Levenspiel 1972).

1. 1. 1. 4. Molekularite ve Reaksiyon Mertebesi

Reaksiyon mertebesi ve kinetik mekanizmalarla ilgili çalışmalarda, referans bazen reaksiyonun molekularitesine yapılır. Molekularite hız belirleyici basamakta yer alan atomların, iyonların ya da moleküllerin sayısıdır. Unimoleküler, bimoleküler ve termoleküler terimleri, herhangi bir reaksiyon basamağında çarpışan ya da etkileşime giren, sırasıyla 1, 2 ve 3 atom (ya da molekül) içeren reaksiyonları gösterir.

$$-r_A = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

Hız eşitliğindeki konsantrasyon üsleri reaksiyon mertebesi olgusuna yol açar. Bir reaksiyonun mertebesi, hız eşitliğinde yer alan konsantrasyonların üssel kuvvetlerini simgeler. Yukarıdaki eşitlikte reaksiyon A reaktanı açısından α mertebeli, B reaktanı açısından β mertebelidir. Reaksiyonun toplam mertebesi n , $\alpha + \beta$ 'dir.

1. 1. 1. 5. Reaksiyon Hız Sabiti

Hız kanunu, reaksiyon hızı ve konsantrasyon arasındaki ilişkiyi veren cebirsel eşitlik ya da kinetik ifade olarak tanımlanır. Reaksiyon hız sabiti ise gerçekte sabit olmayıp sadece reaksiyonda yer alan türlerin konsantrasyonundan bağımsız bir nicelik olup spesifik reaksiyon hızı olarak da adlandırılır. Hız sabiti k 'nin boyutu n . mertebe reaksiyon için şöyledir: (zaman)⁻¹. (konsantrasyon)¹⁻ⁿ. Örneğin 1. mertebe reaksiyon için basitçe (zaman)⁻¹, dir.

Bir hızı tanımlarken, konsantrasyona eşdeğer herhangi bir ölçüm kullanılabilir. Kullanılan ölçüm ne olursa olsun mertebeyi değiştirmez. Bununla birlikte hız sabiti k 'ı etkiler. Bir reaksiyon hem molekularite hem de hız sabitini içerecek şekilde,



gösterildiğinde reaksiyonun hız denklemi,

$$-r_A = r_R = k_1 C_A^2$$

şeklinde elde edilir. Eşitlik (1. 2)' i $A \xrightarrow{k_1} R$ şeklinde yazmak uygun olmaz. Çünkü bu durumda hız eşitliği, aşağıdaki gibi değişmiş olur:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A$$

1. 1. 2. Reaksiyon Hızının Sıcaklıkla Değişimi

1. 1. 2. 1. Reaksiyon Kinetiğinde Arrhenius Teorisi

Spesifik reaksiyon hızının, k, sıcaklığa bağımlılığı ilk kez İsveç' li bilim adamı Arrhenius tarafından önerilmiştir ve aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir:

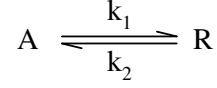
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1. 3)$$

R: gaz sabiti, T: mutlak sıcaklık (K), A: önexponansiyel faktör ya da frekans faktörü olup, reaktanların geometrik yapısından, çarpışma ve aktif kompleksin ürüne dönüşme olasılığından sorumludur ve hız sabiti k ile aynı birime sahiptir, E_a : aktivasyon enerjisi (J/mol ya da cal/mol) olup, reaksiyon veren moleküllerin aktif kompleks oluşturmak üzere aşmaları gereken minimum enerjidir. Gazların kinetik teorisinden, $e^{-E_a/RT}$ faktörü bu gerekli minimum E_a enerjisine sahip olan moleküller arasındaki etkin çarpışmaların kesrini verir. Aktivasyon enerjisi, deneysel olarak reaksiyonu farklı sıcaklıklarda gerçekleştirerek belirlenir. Eşitlik (1. 3)' ün doğal logaritmasını aldıktan sonra,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1. 4)$$

$\ln k$ ' nin $1/T$ ' e karşı grafiğinin doğrusal olduğu ve eğimin aktivasyon enerjisiyle orantılı olduğu görülmektedir (Benson 1976).

Diğer taraftan aşağıdaki gibi basit ve tersinir bir reaksiyonun denge sabitinin sıcaklığa bağımlılığı, ΔH reaksiyon entalpisi olmak üzere,



van't Hoff eşitliğiyle verilir;

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.5)$$

Bu reaksiyon için, $K = K_c = [R] / [A] = k_1 / k_2$ eşitlikleri geçerli olduğundan, van't Hoff eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.6)$$

Türevler arasındaki farkın $\Delta H / RT^2$ 'e eşit olması ve $E_{a1} - E_{a2} = \Delta H$ eşitliği, her bir türevin aşağıdaki forma sahip olduğunu gösterir.

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_{a1}}{RT^2} \quad \text{ve} \quad \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_{a2}}{RT^2} \quad (1.7)$$

Bu ifadeler, enerji terimlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayıp integre edilirse,

$$k_1 = A_1 e^{-E_{a1}/RT} \quad \text{ve} \quad k_2 = A_2 e^{-E_{a2}/RT}$$

sırasıyla ileriye ve geriye doğru yürüyen reaksiyonların hız sabitlerini ve aktivasyon enerjilerini içeren Arrhenius denklemleri elde edilmiş olur.

1. 1. 2. 2. Reaksiyon Kinetiğinde Çarpışma Teorisi

Gaz fazdaki reaksiyon ortamında bulunan A ve B reaktanları çarpışma hareketleriyle istatistiksel anlamda AB, AA ve BB yapısıyla çarpışma ürünü kompleksler oluşturmaktadır. Çarpışma sıklığı olarak adlandırılan büyüklük Z;

$$Z = \frac{\text{çarpışma sayısı}}{\text{hacim} \times \text{zaman}}$$

ifadesiyle tanımlanabilmektedir. Z_{AB} , sadece AB yapısındaki çarpışma ürünü kompleks sıklığını belirtmektedir (Cebe 1995). A türü moleküllerin bimoleküler çarpışmaları için çarpışma sıklığı aşağıdaki bağıntıyla verilmektedir:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} C_A^2 = \frac{A'nın A ile çarpışma sayısı}{\text{cm}^3 \cdot \text{saniye}} \quad (1.8)$$

σ : bir molekülün çapı, cm; M: mol kütle / N, bir molekülün kütlesi, g; N: Avogadro sayısı, 6.023×10^{23} molekül/mol; C_A : A' nın konsantrasyonu, mol/l; $n_A = NC_A/10^3$, A moleküllerin sayısı/cm³; k: $R/N=1.30 \times 10^{-16}$ erg/K, Boltzman sabiti. Farklı moleküllerin (A ve B) karışımında bulunduğu bimoleküler çarpışmalar için kinetik teori,

$$\begin{aligned} Z_{AB} &= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 n_A n_B \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \\ &= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} C_A C_B \end{aligned} \quad (1.9)$$

eşitliği ile verilir. Reaktan molekülleri (A ve B) arasındaki çarpışma, reaktanların ürünlere dönüşümüyle sonuçlanırsa, bu ifadeler bimoleküler reaksiyon için olan hızı verir. Gerçek hız, genelde tahmin edilenden daha düşüktür ve bu durum tüm çarpışmaların sadece küçük bir kesrinin reaksiyonla sonuçlandığını gösterir. Bununla birlikte, sadece daha yüksek enerjili, daha şiddetli ve belirli bir minimum E_a enerjisinin aşırısındaki enerjileri içeren daha spesifik çarpışmaların reaksiyonla sonuçlandığı önerilmektedir. Moleküler enerjilerin Maxwell dağılım kanunundan, bu minimum enerjinin aşırısındaki enerjileri içeren tüm bimoleküler çarpışmaların kesri yaklaşık olarak $E_a \gg RT$ olduğunda $e^{-E_a/RT}$ ile verilir. Sadece yüksek enerjili çarpışmalar ele alındığından, yaklaşım uygundur. Böylece reaksiyon hızı,

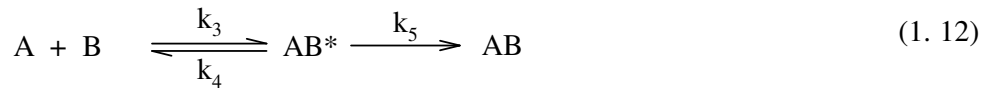
$$\begin{aligned}
-r_A &= -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B = \left[\begin{array}{c} \text{çarpışma hızı} \\ \text{mol / l.s} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} E'nin aşırısındaki enerjileri \\ \text{içeren çarpışma kesri} \end{array} \right] \\
&= Z_{AB} \frac{10^3}{N} e^{-E_a/RT} \\
&= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-E_a/RT} C_A C_B
\end{aligned} \tag{1.10}$$

şeklinde. Aynı moleküller arasındaki bimoleküler çarpışmalar için de benzer bir ifade bulunabilir. Sonuçta, Eşitlik (1. 10)' dan yararlanarak her iki durumdaki bimoleküler reaksiyon için, hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı aşağıdaki gibi verilir:

$$k \propto T^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

1. 1. 2. 3. Reaksiyon Kinetiğinde Geçiş Hal Teorisi

Reaktanların ürünlere dönüşümüyle ilgili daha detaylı bir tanım geçiş hal teorisiyle verilmektedir. Bu tanım aktif kompleks olarak adlandırılan ara ürünleri oluşturmak için reaktanların birleşmesini ve eş zamanlı olarak ürünlere dönüşümünü içermektedir. Buna ilaveten bu teori, reaktanların konsantrasyonu ile aktif kompleks arasında her an bir denge olduğunu ve kompleksin bozunma hızının tüm reaksiyonlar için aynı olduğunu ve kT/h ile verildiğini (k , Boltzman sabiti ve h , Planck sabiti olmak üzere) varsayar. Böylece, basit ve tersinir bir reaksiyon için,



$$K_C^* = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad \text{ve} \quad k_5 = \frac{kT}{h}$$

eşitlikleri geçerlidir. İleri reaksiyonun gözlemlenen hızı aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$\begin{aligned}
r_{AB,ileri} &= \left[\begin{array}{l} \text{Aktif kompleks} \\ \text{konsantrasyonu} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{Aktif kompleks} \\ \text{bozunma hızı} \end{array} \right] \\
&= \frac{kT}{h} [AB^*] \\
&= \frac{kT}{h} K_C^* C_A C_B
\end{aligned} \tag{1.13}$$

Aktif kompleksin denge sabiti standart serbest enerji cinsinden ifade edildiğinde;

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = -RT \ln(K_C^*/K_C^{*0}) \tag{1.14}$$

hız şöyle olur:

$$r_{AB,ileri} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} K_C^{*0} C_A C_B \tag{1.15}$$

Teorik olarak ΔS^* ve ΔH^* sıcaklıkla çok az değişir. Böylece, Eşitlik (1.15)' teki hız sabitini gösteren üç terimden biri olan $e^{\Delta S^*/R}$, diğer iki terimden çok daha az sıcaklığa bağlıdır ki bu terim sabit alınabilir. Böylece, ileri reaksiyon için ve benzer şekilde Eşitlik (1.11)' in ters reaksiyonu için yaklaşık şu sonuçlar elde edilir:

$$k_1 \propto T e^{-\Delta H_1^*/RT} \quad \text{ve} \quad k_2 \propto T e^{-\Delta H_2^*/RT}$$

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H$$

ΔH^* ile aktivasyon enerjisi E_a arasındaki ilişki araştırıldığında, termodinamikten benzerlik yaklaşımı kullanılabilir. Böylece sıvılar ve katılar için;

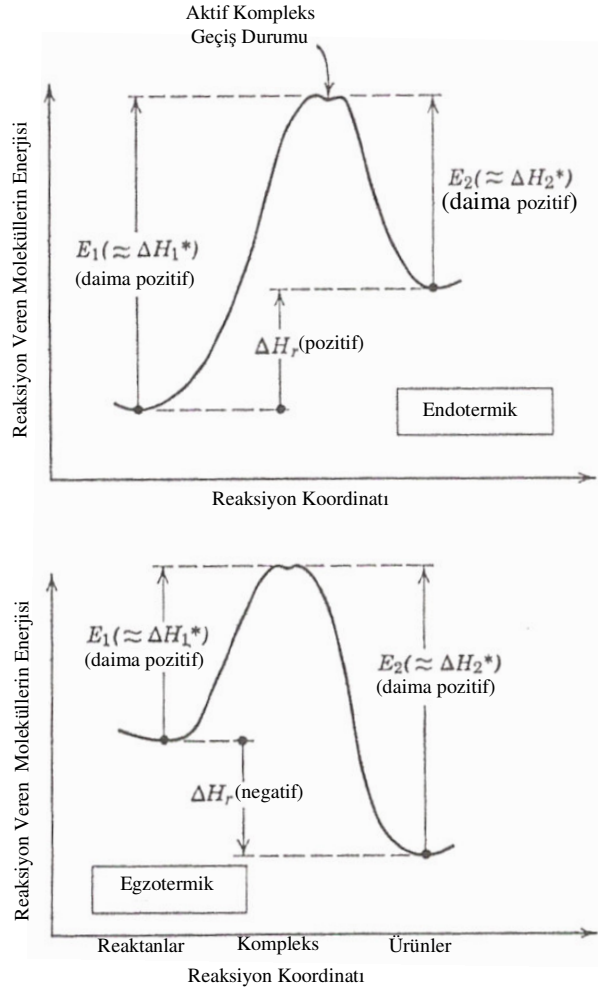
$$E_a = \Delta H^* - RT$$

gazlar için;

$$E_a = \Delta H^* - (\text{molekülerite} - 1) RT$$

bağıntıları verilmektedir. Bu tanıma göre E_a ile ΔH^* arasındaki fark küçük olup RT mertebesine sahiptir; böylece geçiş-hal teorisi için yaklaşık olarak, $k \propto T e^{-E_a/RT}$

ifadesi elde edilir. Şekil 1. 1., bu koşullardaki reaktanlarda ve komplekslerde içerilen enerjileri göstermektedir.



Şekil 1. 1. Basit bir reaksiyonda reaktanların ürünlere dönüşümünde içerilen enerjilerin taslağı (Levenspiel 1972).

1. 1. 2. 4. Teorilerin Karşılaştırılması

A ve B' nin çarpışmasını ve kararlı olmayan ara ürünün ürünlere parçalanmasını içeren bir reaksiyon modeli şöyle verilebilir:



Çarpışma teorisi, hızın reaktanlar arasındaki yüksek enerjili çarpışmaların sayısı ile belirlendiğini önermektedir. Teori basitçe, bu ara ürünün tüm prosesin hızını

etkilemeyecek kadar hızlı bir şekilde parçalandığını varsayar. Diğer taraftan geçiş-hal teorisi, reaksiyon hızının ara ürünün bozunma hızı tarafından denetlendiğini ileri sürer. Ara ürünün oluşum hızının o kadar hızlı olduğu varsayılır ki; her an denge konsantrasyonunda bulunduğu kabul edilir. Böylece çarpışma teorisi Eşitlik (1. 16)' daki reaksiyonun ilk basamağının yavaş olduğunu ve hız kontrol edici olduğunu savunur. Oysa geçiş-hal teorisi, Eşitlik (1. 16)' nın kompleks konsantrasyonunun belirlenmesiyle birleştirilmiş ikinci basamağının hız kontrol edici olduğunu savunur. Bu anlamda bu iki teori birbirinin tamamlayıcısıdır.

$$\begin{aligned} k &\propto T^m e^{-E_a/RT} \\ &= k_0 T^m e^{-E_a/RT} \quad , \quad 0 \leq m \leq 1 \end{aligned} \quad (1. 17)$$

Eşitlik (1. 17), hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı için bu teorilerin varsayımlarını daha basit şekilde özetlemektedir. Eksponansiyel terim, $e^{-E_a/RT}$, sıcaklığa T^m teriminden çok daha fazla duyarlı olduğundan, k ' nın değişimi (T^m)' de etkin olarak maskelenmektedir ve sonuçta aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\begin{aligned} k &\propto e^{-E_a/RT} \\ &= k_0 e^{-E_a/RT} \end{aligned} \quad (1. 18)$$

Eşitlik (1. 17)' nin önce doğal logaritmasını daha sonra da T 'ye göre türevini alarak, k 'nın sıcaklıkla değişimi için,

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E_a}{RT^2} = \frac{mRT + E_a}{RT^2} \quad (1. 19)$$

eşitliği türetilmektedir. Pek çok reaksiyon için; $mRT \ll E$ olduğu için, mRT terimi ihmal edilebilir ve eşitliğin son şekli aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{ya da} \quad k \propto e^{-E_a/RT} \quad (1. 20)$$

Bu ifade, Arrhenius teorisinin hem çarpışma hem de geçiş hal teorilerinin sıcaklığa bağımlılığını iyi bir yaklaşımla tanımlayabildiğini göstermektedir.

1. 2. HETEROJEN KATALİZ

Heterojen reaksiyon sistemlerinde birden fazla faz mevcut olduğundan, bileşenlerin bir fazdan diğerine olan hareketi hız eşitliğinde dikkate alınmalıdır. Böylece hız eşitliği, bilinen kimyasal kinetik terimlerine ilaveten kütle transfer terimlerini de içerecektir ve bu terimler farklı heterojen sistemler için farklı tür ve sayıda olacağından tek bir hız eşitliği genel bir ifadeyle tanımlanmaz. Bu da heterojen katalizin homojene göre çok daha karmaşık olmasının temel nedenini oluşturmaktadır.

1. 2. 1. Heterojen Kataliz Teorisinin Gelişimi

Katalitik ve katalitik olmayan proseslerin her ikisinin de kimyasal kinetiğin temel kavramlarına uymalarının dışında heterojen katalitik reaksiyonların özellikleri ve konumu gereği bağlı oldukları bir katı vardır. Bu, heterojen kataliz teorisinin gelişiminin katıların teorisinin gelişimiyle ilgili olduğunun tesadüf olmadığını nedenidir. Proses yüzey üzerinde ilerlediğinden, katalizatörün yüzeyi hakkındaki bilgi kataliz teorisinin gelişimi için önemlidir. Bu nedenle, adsorbsiyon olgusunun deneysel ve teorik olarak araştırılmasının gelişimiyle kataliz teorisinin gelişimi arasında yakın bir ilişki söz konusudur (Gerasimov 1974).

Berzelius yabancı bir kaynağın küçük bir miktarının kimyasal reaksiyonun ilerleyişini büyük çapta etkileyebileceğini önererek 1835' e kadar olan eski kimyacıların gözlemleriyle kendi gözlemlerini birleştirmeye başlamıştır ve maddeye katkıda bulunan bu gizemli kuvvet katalizatör olarak tanımlanmıştır. 1894' te Oswald, katalizatörlerin kimyasal reaksiyonun hızını tükenmeksizin arttıran maddeler olduklarını iddia ederek Berzelius'un açıklamasını genişletmiştir. 1914' te, I. Dünya Savaşı' nın başlarında yakıt yağı esteri formundaki amil asetat en iyi bilinen ester çözücüydü. Uçak yakıtlarına olan talep ve dolayısıyla selüloz nitrat ve selüloz asetata duyulan ihtiyaç savaş boyunca hızlı bir şekilde artınca, amil asetatla yer değiştirebilecek ve geniş çapta üretilebilecek tek ester metil asetat olduğundan, asetik asidin metanolle esterleşmesi önemli bir proses olarak destek görmüştür (Phalak 2004). İnsanoğlu tarafından 2000 yıldan fazla süredir kullanılan katalizatörler dünya marketinde büyük bir ekonomik rol oynamaktadır.

1. 2. 2. Katalizatör

Katalizatörler, bir reaksiyonun hızını etkileyen fakat reaksiyondan değişmeden çıkan maddelerdir. Kimyasal olarak, bir katalizatör genelde, reaksiyon için farklı bir moleküler yol (mekanizma) sunarak reaksiyon hızını değiştirir. Katalizatörlerin gelişimi ve kullanımı kimyasal reaksiyonlarda ürün verimliliğini ve seçiciliğini arttıracak yolların sürekli araştırılmasında esastır. Verimlilik, verilen bir prostesteki reaksiyona giren reaktanların bir molü başına oluşan spesifik ürünün miktarını ifade ederken, seçimlilik ise istenmeyen ürünün bir molü başına istenen ürünün mol sayısı ile tanımlanır. Bir katalizatör, farklı bir mekanizmayla son ürünü elde etmeyi mümkün kıldığından hem verimi hem de seçimliliği etkileyebilir. Geçiş hal teorisi, kimyasal reaksiyonun hızının reaktanlar ve ürünler arasında olduğu varsayılan geçiş kompleksinin serbest oluşum enerjisiyle belirlendiğini ifade etmektedir. Kataliz prosesinde, katalitik madde geçiş kompleksinin oluşumunda serbest enerjide düşmeye neden olur ve böylece reaksiyon hızı termodinamik açıdan izinli reaksiyona göre artar. Reaksiyon kompleks olduğunda (örneğin çok basamaklı gibi) katalitik madde her bir basamağı farklı derecelerde değiştirebilir ki bunun sonucunda tüm reaksiyon verimi ya da seçimliliği etkilenir (Carberry 1976).

Normalde bir katalizatörden bahsederken, reaksiyonu hızlandıran madde olarak düşünülmektedir. Ancak bir katalizatör özel bir ürün türünün oluşumunu ya hızlandırır ya da yavaşlatır ancak dengeyi etkilemez. Katalitik reaksiyon, sıvı-katı ara yüzeyinde gerçekleştiğinde büyük bir ara yüzey alanı yüksek bir reaksiyon hızına ulaşmada oldukça önemlidir. Katılar, spesifik yüzeyleri yüzlerce m^2/g mertebesinde olacak şekilde büyük olduğunda, sıvılar için kantitatif olarak önemli derecede seçici bir afiniteye sahiptirler (Walas 1985). Pek çok katalizatörde bu alan gözenekli bir yapı tarafından sağlanır ve bu gözeneklerin yüzeyi yüksek reaksiyon hızı için gereken alanı sağlar. Bazı gözenekli materyallerin sahip olduğu alan şaşırtıcı derecede büyüktür.

Pek çok katalizatör, tekrar kullanımlarda aktivitelerini aynı düzeyde sürdürmezler. Zaman ilerledikçe katalizatör aktivitesinde azalma anlamına gelen deaktivasyona maruz kalırlar. Katalizatör deaktivasyonu yüzey kristal yapısında

meydana gelen ardı ardına değişmeler gibi ya da katalizatör yüzeyinin aktif kısımları üzerine bir materyalin çökmesi gibi olaylarla eskimesinden kaynaklanabilir. İkinci olay katalizatörün zehirlenmesi (poisoning) ya da kirlenmesidir (fouling).

Bir an için dikkatimizi katı yüzeyler tarafından katalizlenen gaz faz reaksiyonlarına yoğunlaştıralım. Heterojen katalizatör varlığında bir tepkimenin meydana gelmesi için, reaktanların tamamı veya en az birinin yüzeyde tutunması gerekir (Çıtak 2001). Bu bağlılık adsorpsiyon olarak bilinir ve iki farklı prosesle gerçekleşir: fiziksel adsorpsiyon ve kemisorpsiyon. Reaktan heterojen katalizatör yüzeyinde zayıf enerjili bir bağla tutunduğunda, kimyasal kararlılığında dolayısıyla kimyasal reaktivitesinde farklılık oluşmaktadır. Reaktan üzerinde gözlenen bu değişimin temel nedeni, adsorpsiyon esnasında sistemin kazandığı ya da kaybettiği adsorpsiyon ısıdır. Heterojen katalizatör yüzeyindeki adsorpsiyon ısısının büyüklüğü, yüzeyin reaktanla örtülme kesrinin de ölçüsüdür (Cebe 1995). Fiziksel adsorpsiyon prosesi ekzotermiktir ve adsorpsiyon ısısı oldukça küçüktür. Gaz molekülleriyle katı yüzey üzerindeki çekim kuvvetleri zayıftır. Bu, van der Waals kuvvetlerini, sürekli dipoller arasındaki, bir sürekli dipol ile bir indüklenmiş dipol arasındaki ve/veya nötral atomlar ve moleküller arasındaki etkileşimleri içerir. Fiziksel olarak adsorplanan gaz miktarı sıcaklığın artmasıyla hızlıca azalır ve kritik sıcaklığın üzerinde bir maddenin sadece çok küçük miktarı fiziksel olarak adsorplanır. Kimyasal reaksiyonun hızını etkileyen adsorpsiyon türü ise kemisorpsiyondur. Burada adsorbe olmuş atomlar ya da moleküller yüzeye aynı türdeki valans kuvvetleriyle tutunurlar. Fiziksel adsorpsiyon gibi kemisorpsiyon da ekzotermik bir prosestir. Fakat adsorpsiyon ısısı, kimyasal reaksiyon ısısı mertebesindedir. Eğer bir katalitik reaksiyon kemisorpsiyon içeriyorsa reaktanların kemisorpsiyonunun değerlendirilebildiği sıcaklık aralığında reaksiyona girmeleri sağlanmalıdır.

1. 2. 3. Aktif Merkezler

Katalitik teoriye bir dönüm noktası katkı, Taylor tarafından verilen bir reaksiyonun tamamen katı yüzey tarafından katalizlenmediğini sadece belirli aktif bölgeler ya da merkezlerde katalizlendiği önerisiyle yapılmıştır. O, bu bölgelerin

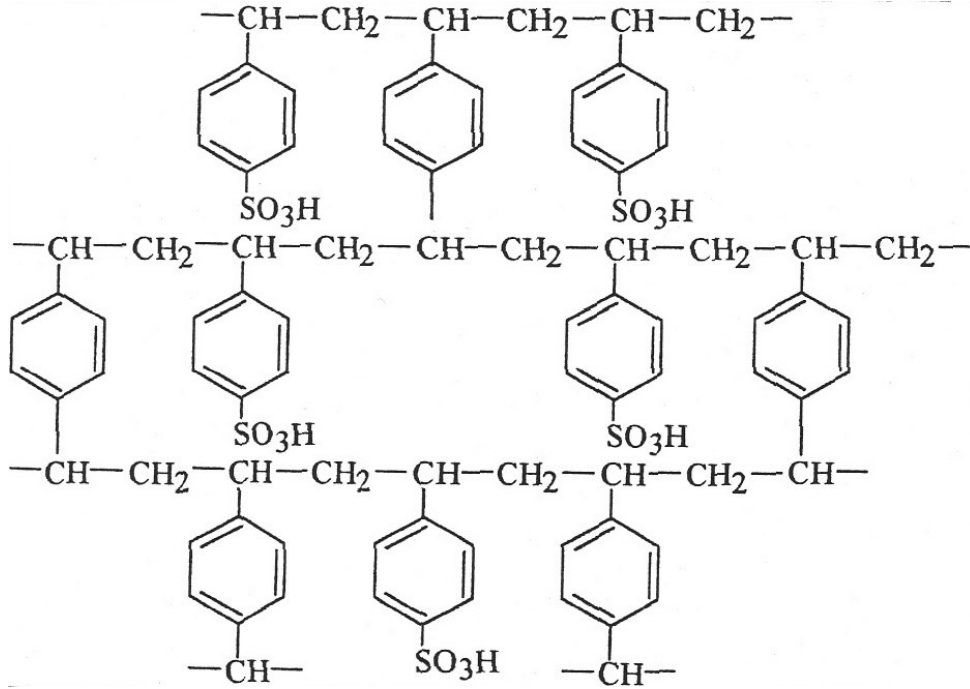
yüzeydeki düzensizlikler, kristal köşeleri ve yüzeydeki çatlaklar nedeniyle var olan kararsız atomlar tarafından oluşturulduklarını savunmuştur. Birim kütledeki katalizatör başına aktif merkez sayısı ne kadar çoksa, katalizatör de o kadar etkin olur. Bu görüş, bugün birçok heterojen tepkime kinetiğinin açıklanmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte amacımıza yönelik olarak, aktif bölgeyi adsorbe olmuş atom ya da molekülle güçlü kimyasal bağlar oluşturan katalizatör yüzeyindeki bir nokta olarak tanımlayabiliriz.

1. 2. 4. İyon Değiştirici Reçineler

İyon değiştirici reçineler esterleşme, eterleşme, aldolizasyon ve hidrojenasyon gibi endüstriyel açıdan önemli çeşitli heterojen reaksiyonlarda katalizatör olarak kullanılmaktadır (Lilja ve ark. 2005). İyon değişim katalizi, normalde mineral asit ve bazlarla katalizlenen reaksiyonlarda iyon değiştirici reçinelerin kullanımını içerir. Pek çok reaksiyonda iyon değiştirici reçinelerin homojen katalizatörlerle karşılaştırıldığında istenen ürüne karşı daha iyi seçimlilik sunduğu bulunmuştur. İyon değiştirici reçinelerin katalizatör olarak kullanımı homojen katalizatörler tarafından etkilenen katalize göre farklı avantajlara sahiptir: a) yan reaksiyonlar tamamen elimine edilebildiğinden ya da önemsiz hale getirilebildiğinden ürün saflığı daha yüksektir, b) katalizatör reaksiyon karışımından filtrasyonla kolayca çıkartılabilir ve c) asit içeren atığın sebep olduğu korozif çevre elimine edilebilir (Teo ve Saha 2004). Ayrıca katalizatör olarak avantajı, maliyetli ve zor olan nötralizasyon, çökeltme, destilasyon ve ekstraksiyon gibi basamakların gerekmemesi açısındandır. Aslında pek çok homojen katalizatör pahalı olmamasına rağmen, direkt katalizatör kazanımı ekonomik açıdan çok daha önemlidir. Yani ekonomik açıdan reçinenin kararlılığı önemli bir rol oynamaktadır (Kunin 1958). Böylece katalizatör deaktivasyonunun ihmal edilebilir derecede meydana geldiği (Hangx ve ark. 2001) heterojen asit katalizatörlerinden iyon değiştirici reçineler, homojen katalizatörlere göre çekici bir alternatif sağlamaktadırlar (Arvela ve ark. 1999).

İyon değiştirici reçineler, yapılarında ‘‘bağlı iyonlar’’ ve bunlara eşdeğer yüklü ‘‘karşı iyonlar’’ içerirler ve üzerlerindeki karşı iyonları çözeltideki iyonlarla tersinir

olarak değiştirirler. Fonksiyonlu grupların asidik veya bazik oluşuna göre iyon değiştirici reçineler kuvvetli ve zayıf asidik, kuvvetli ve zayıf bazik iyon değiştiriciler olarak sınıflandırılmaktadırlar. Örneğin katyon değiştirici reçineler çözeltideki pozitif iyonlarla değişebilme yeteneği olan hidrojen iyonlarını içermektedirler (Unni ve Bhatia 1982). Fonksiyonlu grup olarak sulfo gruplarını içeren katyon değiştirici reçineler, süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilmiş stiren-divinil benzen kopolimer taneciklerinin dumanlı H₂SO₄ veya klorosülfonik asitle slfolanmasıyla elde edilen küresel taneciklerdir. -SO₃⁻ grupları katyon değiştirme özelliği kazandırır ve bu grup benzen halkasına p- pozisyonunda bağlanır. Kimyasal yapısı Şekil 1. 2.' de verilen bu iyon değiştiriciler bağlı iyon olarak -SO₃⁻ gruplarını, karşı iyon olarak da H⁺ iyonlarını içerirler (Savaşkan 1994).



Şekil 1. 2. Kuvvetli asit polistiren tipi katyon değiştirici reçinenin kimyasal yapısı (Kocaoba 1999).

1. 2. 4. 1. Makro Gözenekli ve Jel Reçineler

Reçineler temel yapısal farklılıklara sahip olan makro gözenekli ve jel reçineler olmak üzere ikiye ayrılabilirler. Makro gözenekli reçineler, polimerizasyon esnasında gözenek meydana getiren bir monomerin katılmasına bağlı olarak makro gözenekli yapınıyon değiştirici reçinelerdir. Gözenekleri normal olanlar da jel tipi reçineler olarak adlandırılır (Kocaoba 1999). Geniş iç yüzeye sahip olan makro gözenekli iyon değiştiriciler kolay ve tam olarak sülfolandırılabilirler. Jel tiptekilerin aksine bu iyon değiştiricilerin yüzeyleri son derece düzenlidir. Makro gözenekli reçineler, düşük kapasiteleri ve yüksek rejenerasyon maliyetleri nedeniyle ekonomik olarak sınırlı kullanılmaktadırlar ve bu tür reçineler herhangi bir ön işlem gerektirmezler. Örneğin bu tür reçinelerin su içerikleri çok düşük olduğundan kurutulmaları gerekmemektedir (Mahajani 2000).

Makro gözenekli reçinedeki protonlar herhangi bir direnç olmaksızın aynen homojen reaksiyonlarda olduğu gibi reaksiyon sistemi için mevcuttur. Çünkü gözenekler o kadar büyüktür ki reaktanlar gözeneklerin içine, ürünler de herhangi bir dirençle karşılaşmaksızın dışarı difüze olabilmektedirler. Dolayısıyla çözültideki ve gözeneklerdeki reaktanların konsantrasyonu hemen hemen aynıdır ve sıvı fazda homojen reaksiyona yol açar. Diğer bir deyişle reaksiyonu katalizlemeden sorumlu olan protonlar homojen reaksiyonlardaki gibi reaksiyonun ilerlemesine imkan verecek şekilde mevcuttur (Roy ve Bhatia 1987).

Bir reaktan kendi başına matriksi şişirme yeteneğine sahip olmadıkça, dağılmış jel küresi hemen hemen hiç katalitik aktivite sergilemez. Böylece, reaktanların şişme yeteneği jel reçineler tarafından kataliz için gerekli bir şeydir. Jel reçineler genelde %12' nin altındaki divinilbenzen içeriğiyle tanımlanır. Bu tür reçineler sadece şişme ortamında etkin bir katalizatör olarak etki ederken, makro gözenekli reçineler şişme olmayan çözgenlerde de etkindir (Chakrabarti ve Sharma 1993).

Reçine katalizli reaksiyon hızı (1) asitliğin, (2) aktif merkezlere etkin ulaşılabilirliğin fonksiyonudur: $r = f(\text{asitlik}, \text{etkin ulaşılabilirlik})$.

Asitlik = f (asit gruplarının türü ve sayısı, divinilbenzen içeriği, reaksiyon ortamı)

Ulaşılabilirlik = f (divinilbenzen içeriği, partikül büyüklüğü, porozite, reaksiyon ortamı, difüzyon).

İyon değiştirici reçineler, katalizatör olarak pek çok spesifik özelliğe sahiptirler ve bu özellikleri kullandıkları reaksiyonların kinetik parametreleri üzerinde oldukça etkindir. Bu nedenle iyon değiştirici reçinelerin bu tür özellikleri üzerinde durmak faydalı olacaktır. Bunlardan en önemlileri; çapraz bağlanma derecesi, kapasite, su içeriği, şişme miktarı, tanecik büyüklüğü, gözeneklilik şeklinde sıralanabilir.

1. 2. 4. 2. Çapraz Bağlanma Derecesi

Polistiren bazlı bir iyon değiştiricinin çapraz bağlanma derecesi, stiren-divinilbenzen kürecikleri hazırlanırken reaksiyon karışımına eklenen divinilbenzen kesri olarak ifade edilir ve ticari ürünlerde bu oran %1 ile %16 arasında değişmektedir. Çapraz bağlanma derecesi, reçine küreciklerinin fiziksel yapısını köklü bir şekilde etkiler. Örneğin düşük çapraz bağlı iyon değiştiriciler şişme durumlarında yumuşaktır ve mekanik olarak kararsızdır. Sonsuz miktardaki iyon değiştirici reçineyle denge durumunda, reçinenin yapısına yerleşmiş su aracılığıyla iç çözeltinin seyrelmesi ve komşu iyonlar arasındaki elektrostatik itmelerin düşmesi neticesinde sistemin serbest enerjisi azalmaktadır. Çapraz bağlanma olarak vurgulanan bu proses reçinenin sonlu elastikiyetiyle sınırlıdır (Savaşkan ve ark. 1996). Çapraz bağlanmanın azalmasıyla, daha fazla şişme olacağından hacim başına değişim kapasitesi düşerken, yüksek çapraz bağlanma derecesiyle iyon değiştiricinin nem miktarı ve şişmesi azalır. Ayrıca seçimlilik, çapraz bağlanma derecesiyle artar. Yani yüksek divinilbenzen içeriği reçinenin şişme yeteneğini düşürecektir. Böylece katalizatörün ulaşılabilirliği azalacaktır. Oysa makro gözenekli iyon değiştiricilerin aktivitesi artan yüzeyleri nedeniyle çapraz bağ oranı arttıkça artar (Rodriquez ve Setinek 1975).

1. 2. 4. 3. Kapasite

Bir iyon değiştiricinin karşı iyonlarından kantitatif olarak ne kadarının değişebileceğini belirlediğinden, kapasite iyon değiştirici için en önemli özelliklerden

biridir. Bir gram kuru iyon değiştirici reçinenin, yzeyinde adsorplanmış bulunan karşı iyonların meq değerine iyon değiştirici reçinenin kapasitesi denir. Çapraz bağlanmanın artması ile polimerik yapıya fonksiyonlu grupların sokulması guleştiğinden, reçinedeki her bir aromatik halka bir bağlı iyon içeremez. Bu nedenle reçinenin kapasitesi artan çapraz bağlanma derecesi ile değişir. Uygulamada önemli olan reçinedeki değişebilen iyonların miktarıdır (Savaşkan 1994).

1. 2. 4. 4. Su İçeriği

Ticari iyon değiştiriciler, higroskopik olduklarından gözeneklerinde önemli miktarda su içerirler. İyon değiştiricilerin gözeneklerine girmiş suyun miktarı, fonksiyonlu grupların biçimine, miktarına, şekline ve özelliğine bağlıdır. Su miktarı, ağırlıkça yzde su miktarı, kuru reçinenin ağırlıkça yzde su miktarı veya eşdeğer değişim kapasitesi başına suyun ağırlığı veya mol sayısı olarak tanımlanır. Çapraz bağlanma derecesi divinilbenzen miktarıyla arttığından tutulan su miktarı (gözeneklere giren su miktarı) azalır.

1. 2. 4. 5. şişme Miktarı

Bir iyon değiştiricinin hacmi; iyon değiştirici reçinenin bulunduğu ortama (hava, su, organik zcler), reçine iskeletinin yapısına (matriks tipi ve çapraz bağlanma derecesi), yük yoğunluğuna (iyonik grupların yapısı ve konsantrasyonu) ve karşı iyonların tipine bağlıdır. Değişik faktörlere bağlı olarak, hacimdeki değişmeye şişme denir. Mutlak şişme, kuru iyon değiştiricinin şişmesi olup havada kurutulmuş iyon değiştiricinin nem tutması ile meydana gelir ve reğinede tutulmuş su miktarına bağlıdır. Çapraz bağlı polistiren sülfonik asit reçinesi suda sınırlı bir şişmeye sahiptir. Çapraz bağlanmanın artması ile iyon değiştiricinin gözeneklerinin su tutma kapasitesi azalır. Eğer su bir elektrolit içerirse, şişme elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişir.

1. 2. 4. 6. Tanecik Büyüklüğü

İyon değiştirici tanecikleri veya granülleri büyüklüğü 0.04 ve 1 mm arasında değişir. Tanecik büyüklükleri ‘‘mm’’ ya da ‘‘mesh’’ birimleriyle tanımlanır ($\frac{16}{\text{mesh}} = \text{mm}$ olarak tanecik çapı). İyon değiştirici tanecikleri, kuru ve yaş halde iken farklı hacme sahiptir. Bu nedenle tanecik büyüklükleri farklıdır. Bu fark iyon değiştiricinin fonksiyonlu gruplarının tabiatına ve çapraz bağlanma derecesine göre değişen su tutulmasıyla ilgilidir.

1. 2. 4. 7. Gözeneklilik

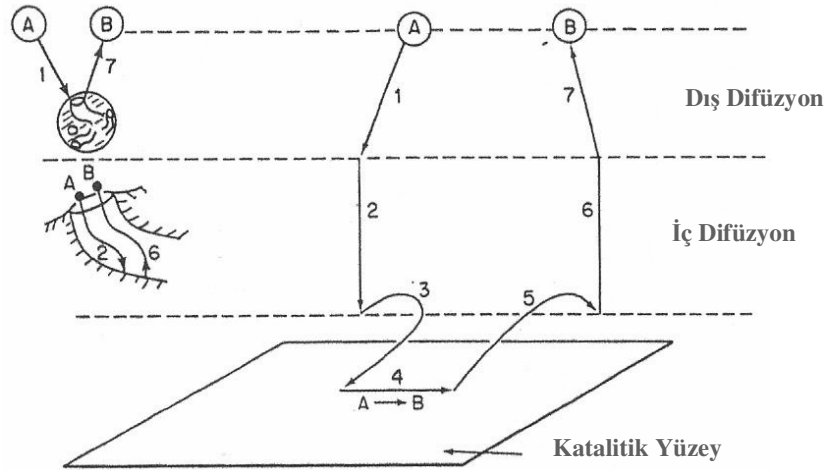
İyon değiştirici reçinelerin gözenekliliği, çapraz bağlanma derecesine ve oluşan matrikse bağlıdır. Bu kanalların büyüklüğü de çapraz bağlanma derecesine bağlıdır. Gözeneklerin artması nem kapasitesinde artmaya neden olur. Çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak gözenek çaplarındaki azalma reçinenin daha az şişmesine yol açar. Ancak, iyon değiştiricilerde çapraz bağlanmaya bağlı olarak küçük gözenek sayısının artması kapasitenin artmasına neden olur.

Gözeneklilik, seçimlilik ve kapasite gibi iyon değiştiriciye ait temel özellikleri etkiler. Eğer iyon değiştirici gözenekli değilse; sadece yüzeydeki fonksiyonel gruplara bağlı karşı iyonlar iyon değişiminde kullanıldığından bu iyon değiştiricinin kapasitesi çok düşük olur. Gözenek sayısının artması sonucu; gözenekler içindeki fonksiyonlu gruplara bağlı olan karşı iyonların değişimi artacağından iyon değiştiricinin kapasitesi de artar. Burada değişebilecek iyonların sayısını, gözenek büyüklüğünün iyon büyüklüğüne oranı belirler. Çünkü gözenek büyüklüğü elek etkisi yapar. Bu da belirli büyüklükteki iyonların seçilmesine neden olur.

1. 2. 5. Heterojen Katalitik Reaksiyonların Mekanizması

Heterojen katalitik reaksiyonların ilerleyişi birbirini takip eden basamaklar üzerinden gerçekleşir. Şekil 1. 3.' te şematik olarak gösterilen heterojen katalitik reaksiyon basamakları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Reaktanların çözeltili ortamından katalizator dış yüzeyine difüzyonu (kütle aktarımı)
2. Reaktanların katalizator dış yüzeyinden gözenekler aracılığıyla katalizator iç yüzeyine difüzyonu (kütle aktarımı)
3. Reaktanların katalizator yüzeyine tutunması (adsorpsiyon)
4. Katalizator yüzeyinde reaksiyonun gerçekleşmesi (kimyasal dönüşüm)
5. Ürünlerin katalizator yüzeyinden serbest hale geçmesi (desorpsiyon)
6. Ürünlerin gözenekler aracılığıyla katalizator iç yüzeyinden katalizator dış yüzeyine difüzyonu (kütle aktarımı)
7. Ürünlerin katalizator dış yüzeyinden çözeltili ortamına difüzyonu (kütle aktarımı)

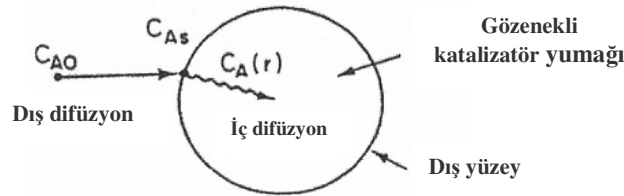


Şekil 1. 3. Heterojen katalitik reaksiyondaki basamaklar (Fogler 1992).

Prosesin iletildiği koşullara ve özelliklerine bağlı olarak yedi basamaktan herhangi biri en yavaş olanıdır. Böylece katalitik reaksiyonun hızı bu basamaklardan en yavaş olanıyla sınırlanabilir. Bu basamaklardan 3., 4. ve 5. basamaklar kimyasal, diğer basamaklar fizikseldir. Fiziksel basamakların kimyasal basamaklara göre çok daha hızlı olması durumunda aktif merkezlerin hemen yakınındaki reaktan derişimi çözeltilideki derişimine eşit alınabilir. Bu koşullarda difüzyon basamakları toplam

tepkime hızı üzerinde etkili değildir. Aksi durumda, yani kimyasal basamakların çok hızlı olduğu hallerde, kütle transferi toplam değişimi kontrol eder (Çıtak 2001). Ancak bilinen bir gerçek de şudur ki; genelde reaksiyon karışımının viskozitesi çok yüksek olmadığı sürece ya da çalkalama hızı çok düşük olmadıkça dış difüzyon, heterojen katalizatorle gerçekleştirilen proseste tüm hızı kontrol etmemektedir (Xu ve Chuang 1996). Katalizatorlerin aktivitesini karşılaştırmak için belirleyici faktör yüzey üzerindeki reaksiyonun hızı olduğundan bir katalizatorün aktivitesini belirlemek önemli olduğunda hızı kinetik basamak olarak da adlandırılan 4. basamak tarafından belirlenecek olan bir prosesi yürütmek için gerekli işlemler yapılır.

Heterojen proseste, reaktanların kütle transferi (difüzyonu) ilk olarak, çözelti ortamından katalizator yumağının dış yüzeyine doğru gerçekleşir. Daha sonra reaktanlar dış yüzeyden yumak içindeki gözeneklere difüze olur ve reaksiyon gözeneklerin katalitik yüzeyi üzerinde gerçekleşir. Bu iki basamaklı difüzyonun şematik gösterimi Şekil 1. 4.' te verilmektedir.



Şekil 1. 4. Bir katalizator yumağı için kütle transferi ve reaksiyon basamakları (Fogler 1992).

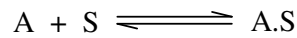
Bir heterojen katalitik reaksiyonun doğası; sıcaklık, reaktanların basınçları, akış hızları ve katalizatorün porozitesi tarafından büyük çapta etkilenmektedir. Sıcaklık 10 K kadar değiştiğinde difüzyon hızı 1.2 kat değişirken kimyasal reaksiyonun hızı 3 ya da 4 kat değişir. Bu nedenle sıcaklık düşürüldüğünde kimyasal reaksiyonun hızı difüzyon hızından daha hızlı düşecektir ve düşük sıcaklıklarda proses daha çok kinetik kontrollü olacaktır. Bir prosesin nasıl kontrol edildiğini teorik olarak belirlemek için birbirinden bağımsız olarak kimyasal reaksiyon ve difüzyon hızlarını tahmin etmek gerekmektedir. Bu şekilde belirlenen hızlar arasındaki oran prosesin bir bütün olarak nasıl kontrol edildiğini gösterir. Öte yandan, üzerinde reaksiyonun ilerlediği bir yüzeyin tüm bölümleri eşit derecede reaksiyon veren moleküller için uygulanabilir değilse, reaksiyon

sıklıkla yüzeyin bir bölümünde kinetik kontrollü kalan bölümünde de difüzyon kontrollü olarak bulunabilir. Katı bir katalizatörün dış yüzeyi en çok uygulanabilir kısımdır ve gözeneklerinin yüzeyi de en az uygulanabilir kısımdır. Bu, dış yüzey üzerinde kinetik kontrollü gözeneklerin içinde difüzyon kontrollü olan bir reaksiyonun iç difüzyon kontrollü olarak adlandırılmasının nedenidir (Gerasimov 1974).

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

1. 2. 5. 1. Adsorpsiyon

Kemisorpsiyon, katalitik bir prosesin gerekli bir kısmı olduğundan katalitik reaksiyon hızlarını ele almadan önce adsorpsiyon ele alınacaktır. S harfi, aktif bir bölgeyi yani tek başına boş bir bölgeyi, üzerinde bir atom, molekül ya da bir kompleksin adsorbe olmadığı bir bölgeyi gösterecektir. S' nin A ile kombinasyonu (A.S), A' nın bir biriminin S üzerinde adsorplanacağı anlamına gelir. A, bir atom ya da bir molekül olabilir ve A' nın S üzerinde adsorpsiyonu aşağıdaki gibi gösterilir:



Birim kütledeki katalizatörün içerdiği toplam aktif merkez sayısının Avogadro sayısına bölümü toplam aktif merkez derişimine eşittir ve C_t (mol / g kat.) ile gösterilir. Benzer şekilde, birim kütledeki katalizatörün içerdiği boş ve A ile kaplanmış aktif merkez sayılarının Avogadro sayısına bölümü ise sırasıyla boş, C_v , ve A ile kaplanmış aktif merkez derişimine, $C_{A.S}$, karşılık gelecektir. Katalizatör deaktivasyonu yokluğunda, aktif bölgelerin toplam konsantrasyonunun sabit kaldığını varsayalım. Bazı tanımlar;

P_i ; gaz fazdaki i türünün kısmi basıncı, atm.

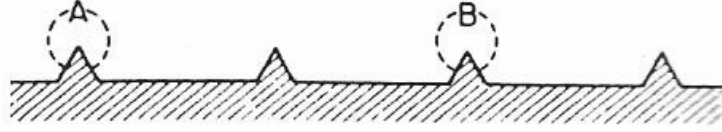
$C_{i,S}$; i türleri tarafından işgal edilen bölgelerin yüzey konsantrasyonu, g mol / g kat.

S_a ; katalizatörün birim kütlesi başına yüzey alanı, m^2 / g kat.

$C'_{i,S}$; yüzey alanına dayalı i türleri tarafından işgal edilen bölgelerin yüzey konsantrasyonu, g mol_i / m²; şeklindedir ve son tanım şu anlama gelir:

$$C'_{i,s} = \frac{C_{i,s}}{S_a} \quad (1.21)$$

İki bölge üzerindeki A ve B türlerini gösteren model Şekil 1. 5.' te verilmektedir.



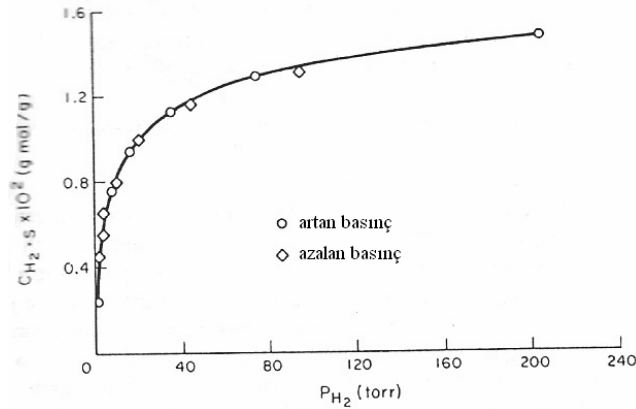
Şekil 1. 5. Boş ve işgal edilen bölgeler (Fogler 1992).

Gösterilen sistem için, bölgelerin toplam konsantrasyonu,

$$C_t = C_v + C_{A,S} + C_{B,S} \quad (1.22)$$

şeklindedir. Bu eşitlik, bölge dengesi olarak da adlandırılır.

Şimdi, reaksiyon vermeyen bir gazın katalizatör yüzeyine adsorpsiyonunu ele alalım. Adsorpsiyon verileri sıklıkla adsorpsiyon izotermi şeklinde elde edilmektedir. İzoterm, farklı basınçlarda fakat tek bir sıcaklıkta adsorbe olan bir gazın miktarını sergiler. Şekil 1. 6.' da gösterilen tipik bir adsorpsiyon izotermi 25⁰C' de hidrojeni toz bakır üzerine adsorbe eden Ward' ın klasik bir çalışmasından alınmaktadır. Verilere bakıldığında, basınç aşamalı olarak artırılırken alınan noktalar, basınç azaltıldığında alınanlarla aynı eğri üzerinde yer almaktadır.



Şekil 1. 6. Hidrojenin bakır üzerine adsorpsiyonu (Fogler 1992).

İlk olarak bir model sistem önerilir ve sonra modelden elde edilen izoterm, eğri üzerinde gösterilen deneysel verilerle kıyaslanır. Model aracılığıyla tahmin edilen eğri deneyselle uyumlu ise model gerçek sistemde ne meydana geldiğini tanımlayabilir. Tahmin edilen eğri deneyselle uyumlu değilse, model fiziksel duruma en azından bir önemli özellikte ya da daha fazlasını uydurmakta başarısız olmuştur. Ward' ın verilerini tanımlamada iki model gösterilmektedir; birinde hidrojen molekül olarak toz bakır üzerine adsorbe olmakta, diğesinde atom olarak adsorbe olmaktadır.

İlkinde, hidrojen adsorbe edildikten sonra reaksiyon vermediğinden sadece adsorpsiyon prosesi düşünülmelidir:



Hidrojen moleküllerinin yüzeye tutunma hızı, bu moleküllerin her bir saniyede yüzeye yaptıkları çarpışmaların sayısıyla orantılıdır. Diğer bir deyişle, yüzeye çarpan moleküllerin özel bir kesri adsorbe olmaktadır. Şöyle ki; çarpışma hızı direkt olarak hidrojenin kısmi basıncıyla, P_{H_2} , orantılıdır. Hidrojen molekülleri sadece boş bölgeler üzerine adsorbe olabildiklerinden ve diğer hidrojen molekülleri tarafından işgal edilenler üzerine adsorbe olamadıklarından, tutunma hızı da direkt olarak boş bölgelerin konsantrasyonuyla, C_v , orantılıdır. Bu iki gerçeği birleştirmek demek hidrojen moleküllerinin yüzeye tutunma hızının, H_2 ' nin kısmi basıncıyla ve boş bölgelerin konsantrasyonuyla orantılı olması demektir.

$$\text{tutunma hızı} = k_A P_{\text{H}_2} C_v \quad (1.24)$$

Moleküllerin yüzeyden ayrılma hızı, 1. mertebe bir proses olabilir. Yani, hidrojen moleküllerinin yüzeyden ayrılması moleküller tarafından işgal edilen bölgelerin konsantrasyonuyla direkt olarak orantılıdır, $C_{\text{H}_2.\text{S}}$.

$$\text{ayrılma hızı} = k_{-A} C_{\text{H}_2.\text{S}} \quad (1.25)$$

Net adsorpsiyon hızı, (yüzeye moleküler tutunma hızı) – (yüzeyden ayrılma hızı)' na eşittir. k_A ve k_{-A} , tutunma ve ayrılma prosesleri için orantı katsayıları olmak üzere;

$$r_{AD} = k_A p_{H_2} C_v - k_{-A} C_{H_2.S} \quad (1.26)$$

$K_A = k_A/k_{-A}$ oranı, adsorpsiyon denge sabitidir. Eşitlik (1.26) yeniden düzenlendiğinde;

$$r_{AD} = k_A \left(p_{H_2} C_v - \frac{C_{H_2.S}}{K_A} \right) \quad (1.27)$$

bağıntısı elde edilir. k_A , k_{-A} ve K_A parametreleri, sıcaklığın fonksiyonudur ve ekspanansiyel bir sıcaklık bağımlılığı gösterirler. İleri ve geri spesifik reaksiyon hızları, k_A ve k_{-A} , sıcaklığın artmasıyla azalır ve sabit sıcaklıkta ve herhangi bir katalizator deaktivasyonu söz konusu olmadığında değişmezler.

Hidrojen, katalizator üzerinde adsorbe olmuş tek bir reaktan olduğundan bölge dengesi aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$C_t = C_v + C_{H_2.S} \quad (1.28)$$

Şekil 1.6.'da çizilen noktalar denge koşullarında alınmıştır ve dengede net adsorpsiyon hızı, 0' a eşit olur. Eşitlik (1.27)'nin sağ tarafı 0' a eşitlenir ve yüzey üzerine adsorbe olan H_2 'nin konsantrasyonu için çözülürse,

$$C_{H_2.S} = K_A C_v p_{H_2}$$

eşitliği elde edilir. $C_{H_2.S}$ ve bölgelerin toplam sayısı C_t cinsinden C_v 'yi vermesi için Eşitlik (1.28)'i kullanarak, $C_{H_2.S}$ sabitler ve hidrojenin basıncı cinsinden çözülebilir:

$$C_{H_2.S} = K_A C_v p_{H_2} = K_A p_{H_2} (C_t - C_{H_2.S})$$

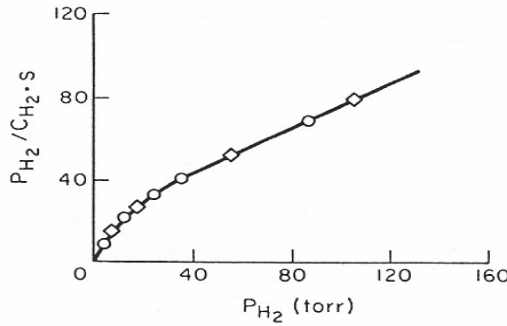
$$C_{H_2.S} = \frac{K_A p_{H_2} C_t}{1 + K_A p_{H_2}} \quad (1.29)$$

Bu eşitlik bize $C_{H_2.S}$ 'i hidrojenin kısmi basıncının fonksiyonu olarak verir ve adsorpsiyon izotermi için olan bir eşitliktir. Bu özel izoterm eşitliği **Langmuir izotermi** olarak adlandırılır. İlk bakışta bu eşitliğin Şekil 1.6.'daki eğriyle pek çok özelliği

paylaştığı görülmektedir. Bununla birlikte sadece özellikleri paylaşmak eğrilerin özdeş davranış gösterdiği anlamına gelmez. Örneğin Eşitlik (1. 29) yeniden düzenlendiğinde,

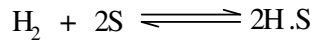
$$\frac{p_{H_2}}{C_{H_2.S}} = \frac{1}{K_A C_t} + \frac{p_{H_2}}{C_t} \quad (1. 30)$$

p_{H_2} ' nin fonksiyonu olarak $p_{H_2} / C_{H_2.S}$ ' in grafiğinin doğrusallığı, verilerin Langmuir tek bölge izotermine uygunluğunu belirleyecektir. Ancak Şekil 1. 6.' daki veriler, Eşitlik (1. 30)' la önerilen şekliyle tekrar grafiklendirildiğinde (Şekil 1. 7.) verilerin düzgün fakat bir eğrisellik gösterdiği anlaşılmıştır. Böylece bu verilerin gerçekte hidrojenin moleküler olarak adsorbe olduğu modele uyup uymadığı konusunda önemli bir soru vardır.



Şekil 1. 7. Moleküler hidrojenin adsorpsiyonu (Fogler 1992).

Hidrojenin atomlar halinde adsorplandığı zamanki izoterm için ise aşağıdaki denklem yazılabilir:



Bir molekül, adsorpsiyon üzerine dissosiyeye olursa bu tür adsorpsiyon, dissosiyatif adsorpsiyon olarak adlandırılır. Moleküler adsorpsiyon durumunda olduğu gibi burada da adsorpsiyon hızı sistemdeki hidrojenin basıncıyla orantılıdır. Çünkü bu hız yüzeyle gaz çarpışmalarının sayısını ifade eder. Bununla birlikte, adsorplandığı gibi dissosiyeye olan bir molekül için, iki komşu boş aktif bölgeye ihtiyaç vardır. İki boş bölgenin bir diğerine komşu olma olasılığı boş bölgelerin konsantrasyonunun karesiyle orantılıdır. Bu iki gözlem, adsorpsiyon hızının hidrojenin kısmi basıncı ve boş bölge konsantrasyonunun karesiyle orantılı olduğu anlamını taşır, $p_{H_2} C_v^2$.

Desorpsiyonun meydana gelmesi için de iki işgal edilmiş bölge bitişik olmalıdır ki bu da desorpsiyon hızının işgal edilen bölge konsantrasyonunun karesiyle orantılı olduğu anlamını taşır $(C_{H,S})^2$ ve net adsorpsiyon hızı şöyle açıklanır:

$$r_{AD} = k_A p_{H_2} C_v^2 - k_{-A} C_{H,S}^2 \quad (1.31)$$

k_A faktörünü kullanarak dissosiyatif adsorpsiyon için eşitlik şöyle yazılır:

$$r_{AD} = k_A (p_{H_2} C_v^2 - \frac{C_{H,S}^2}{K_A}) \quad K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$$

Denge durumunda $r_{AD} = 0$ olur ve

$$K_A p_{H_2} C_v^2 = C_{H,S}^2 \quad \text{ya da} \quad (K_A p_{H_2})^{1/2} C_v = C_{H,S} \quad (1.32)$$

eşitlikleri elde edilir. Eşitlik (1. 22)' den, $C_v = C_t - C_{H,S}$ yazılabilmektedir. Bu değer, $C_{H,S}$ için çözülebilecek bir ifade vermek üzere Eşitlik (1. 32)' ye yerleştirildiğinde;

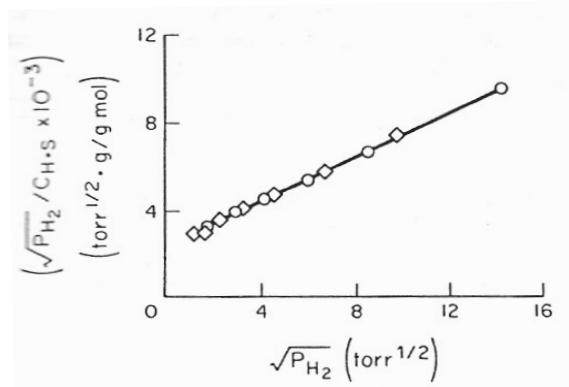
$$C_{H,S} = \frac{(K_A p_{H_2})^{1/2} C_t}{1 + (K_A p_{H_2})^{1/2}} \quad (1.33)$$

bağıntısı elde edilir. Eşitlik (1. 33)' ün her iki tarafının tersini alıp $(p_{H_2})^{1/2}$ ile çarparsak aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{(p_{H_2})^{1/2}}{C_{H,S}} = \frac{1}{C_t (K_A)^{1/2}} + \frac{(p_{H_2})^{1/2}}{C_t} \quad (1.34)$$

Bu eşitlik, dissosiyatif adsorpsiyon için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermidir. Buna göre, hidrojen bakır üzerine dissosiyatif olarak adsorplanırsa, $(p_{H_2})^{1/2}/C_{H,S}$ $(p_{H_2})^{1/2}$, nin fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir.

Şekil 1. 6.' daki veriler, Şekil 1. 8.' de Eşitlik (1. 34)' e göre çizilirse, çok düzgün bir doğru vermektedir.



Şekil 1. 8. Hidrojenin dissosiyatif adsorpsiyonu (Fogler 1992).

Modellerin sonuçları kıyaslandığında, hidrojenin bakır üzerinde molekülden ziyade atom halinde adsorbe olduğunu göstermektedir. Birden fazla madde mevcut olduğunda, adsorpsiyon izoterm eşitlikleri daha komplekstir. Örneğin;

$$C_{A,S} = \frac{K_A p_A C_t}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (1.35)$$

hem A hem de B' nin adsorpsiyonu 1. mertebe bir proses olduğunda, desorpsiyonlar da 1. mertebedir ve A ve B' nin her ikisi de molekül olarak adsorbe edilirler.

Langmuir izoterm eşitliklerini elde etmede adsorpsiyon sisteminin pek çok yönü türetimlerde desteklenmiştir. Burada en önemli olan ve de en büyük şüpheye maruz kalan şey aynı yüzeyin varsayılmasıdır. Diğer bir deyişle herhangi bir aktif bölge, diğer bir bölgenin yaptığı gibi çarpan bir molekül için aynı çekime sahiptir kabullenmesidir. Langmuir tipinden farklı olan izotermeler aynı olmayan yüzeylerin farklı türlerini içeren adsorpsiyon sistemiyle ilgili çeşitli varsayımlara dayalı olarak türetilmektedir. Çok tabakalıların oluşumunu açıklamak için türetilen eşitlik,

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \frac{p}{p^0} \quad (1.36)$$

ile verilir. V, standart koşullarda adsorplanan gaz hacmidir; p, gazın basıncı; p⁰, adsorplananın doygun buhar basıncıdır; V_m, tek tabaka vermek için gereken standart koşullardaki adsorplanan hacim ve C, sabittir. Bu eşitlik, **BET İzotermi**' dir. C sabiti,

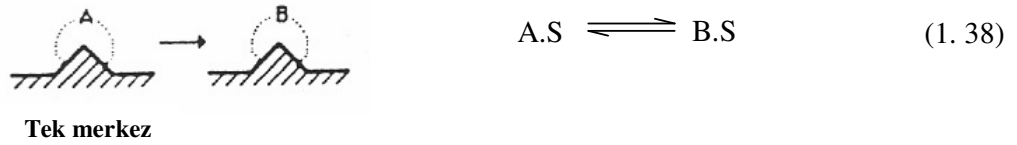
tek tabakanın adsorpsiyon ısıyla, E_{ad} , ve gazın sıvılaştırma ısıyla, E_{liq} , aşağıdaki eşitliğe göre bağımlılık gösterir (Hause 1997):

$$C = \exp (E_{ads} - E_{liq}) / RT \quad (1. 37)$$

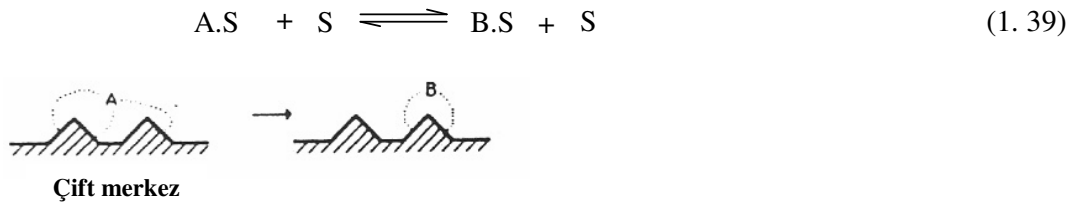
1. 2. 5. 2. Yüzey Reaksiyonu

Bir reaktan katalizator yüzeyinde adsorlandıktan sonra birkaç şekilde tepkimeye girebilir. Bunlardan üçü aşağıda belirtildiği şekildedir:

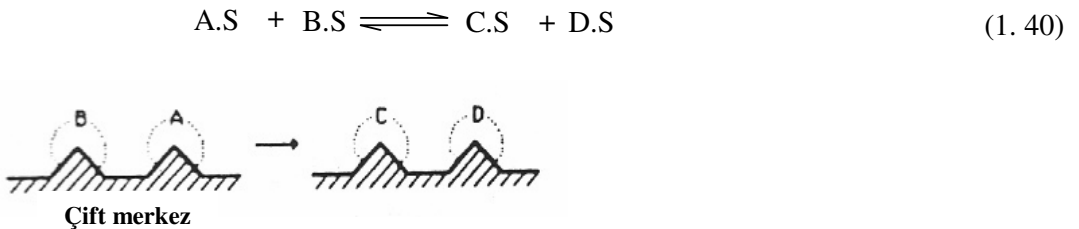
1) Tepkimede, sadece reaktanın adsorlandığı aktif merkez yer alır. Örneğin, adsorbe olmuş bir A molekülü, direkt olarak tutunduğu bölge üzerinde izomerleşebilir.



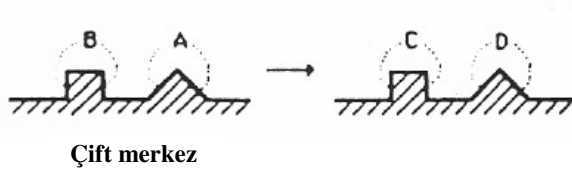
2) Yüzey reaksiyonu, adsorbe olan reaktanın diğer bir bölgeyle ürün oluşturmak için etkileşime girdiği çift merkezli bir mekanizma olabilir. Örneğin, adsorbe olmuş A, boş bir bölge ve üzerinde ürünün adsorbe olduğu bir bölge vermek üzere bitişik boş bir bölgeyle reaksiyon verir.



Çift merkezli mekanizmaya ait diğer bir örnek de iki adsorbe olmuş tür arasındaki reaksiyondur:

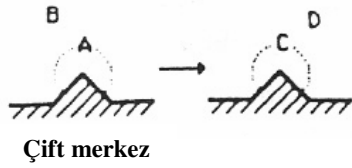
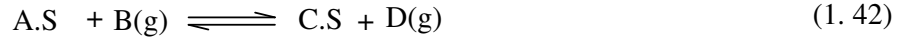


Üçüncü bir çift merkezli mekanizma farklı türdeki S ve S' bölgeleri üzerine adsorbe olmuş iki türün reaksiyonudur:



Gerek tek ve gerekse çift merkezli mekanizmalarda yürüyen tepkimelerin kinetiği ‘Langmuir-Hinshelwood’ modeli ile açıklanmaktadır.

3) 3. mekanizma, adsorbe olmuş bir molekülle gaz fazdaki bir molekül arasındaki reaksiyondur. ‘Eley-Rideal mekanizması’



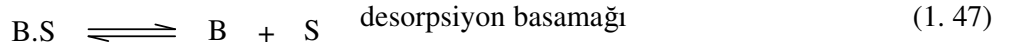
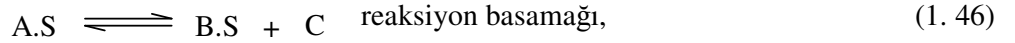
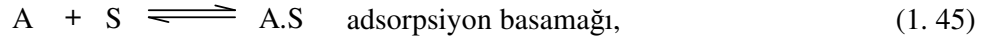
1. 2. 5. 3. Desorpsiyon

Yüzey üzerine adsorbe olmuş yüzey reaksiyon ürünleri sonradan gaz faza desorbe olurlar. Eşitlik (1. 27) aracılığıyla Eşitlik (1. 23)' ü hatırlarsak, bir A türünün desorpsiyon hızının A' nın adsorpsiyon hızının tersi yönde (işaretle) olduğunu görürüz.



1. 2. 6. Heterojen Katalitik Reaksiyonların Kinetiği

Bir heterojen reaksiyonun genel hız ifadesini çıkartmak için, hız belirleyici basamak tespit edilmeli ve kinetik eşitlik bu basamağa göre yazılmalıdır. Hız belirleyici basamak kontrol basamağı olarak da bilinir. Heterojen kataliz tepkimelerinde, hız kontrol basamağının Langmuir Hinshelwood modeli ile belirlenmesi çok sık uygulanan bir yöntemdir (Çıtak 2001). Bu yöntemde reaksiyonun seri basamaklar halinde yürüdüğü varsayılır. Bu basamaklardan birinin hız kontrol basamağı olduğu ve diğerlerinin denge konumunda oldukları kabul edilerek kinetik eşitlik türetilir. Seçilen bir reaksiyon mekanizması için, Bölüm (1. 2. 5.)' te belirtilen her bir basamağın hız kontrol basamağı olması durumuna ait kinetik ifadenin alacağı şekli burada tartışmak yararlı olacaktır. Aşağıda verilen genel bir reaksiyon için reaksiyon basamakları,



şeklinde olsun. Aynı ayrı her bir basamağın hız kontrol basamağı olması durumunda geçerli olabilecek hız ifadeleri aşağıda verilmektedir.

1. 2. 6. 1. Adsorpsiyon Basamağının Hız Kontrol Basamağı Olması Durumu

Adsorpsiyon basamağının hız kontrol edici basamak olması durumunda reaksiyon hız ifadesi,

$$-r_A = r_{AD} = k_A (C_A C_V - C_{A.S} / K_A) \quad (1. 48)$$

şeklinde olacaktır. Bu eşitlikte, C_v ve $C_{A,S}$ ' yi ölçülebilir değerler cinsinden ifade etmek gerekir. Bunun için reaksiyon (1. 46) ve (1. 47)' nin dengede oldukları varsayılarak,

$$C_{A,S} = \frac{C_B C_C C_v}{K_D K_S} \quad (1. 49)$$

$$C_{B,S} = \frac{C_B C_v}{K_D} \quad (1. 50)$$

eşitlikleri hesaplanır. Bu değerler Eşitlik (1. 48)' de yerine konulduğunda,

$$-r_A = r_{AD} = k_A \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K_A K_D K_S} \right) C_v \quad (1. 51)$$

ifadesi elde edilir. Burada K_A , K_D ve K_S sırasıyla, adsorpsiyon, desorpsiyon ve yüzey reaksiyonu denge sabitleri olup çarpımları genel tepkimenin denge sabiti K_e ' ye karşılık gelir. Diğer taraftan,

$$C_t = C_v + C_{A,S} + C_{B,S} \quad (1. 52)$$

olacağından ve $C_{A,S}$ ve $C_{B,S}$ için Eşitlik (1. 49) ve (1. 50)' deki değerlerinin kullanılmasıyla,

$$C_v = \frac{C_t}{\left(1 + \frac{C_B C_C}{K_D K_S} + \frac{C_B}{K_D} \right)} \quad (1. 53)$$

olarak hesaplanır. Bu değer Eşitlik (1. 51)' de yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldığında, adsorpsiyon basamağının kontrol basamağı olması durumundaki hız ifadesi,

$$-r_A = r_{AD} = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K_e} \right)}{1 + K_1 C_B + K_2 C_B C_C} \quad (1. 54)$$

şeklinde olur. Burada $k = k_A C_t$, $K_1 = K_D^{-1}$ ve $K_2 = (K_D K_S)^{-1}$, dir (Çıtak 2001).

1. 2. 6. 2. Yüzey Reaksiyonu Basamağının Hız Kontrol Basamağı Olması Durumu

Bu durumda reaksiyon hızı, yüzey üzerinde gerçekleşen reaksiyona göre yazılır ve diğer basamakların denge konumunda oldukları varsayılır.

$$-r_A = r_S = k_S (C_{A,S} - C_{B,S} C_C / K_S) \quad (1. 55)$$

Tepkime (1. 45) ve (1. 47)' nin denge hallerinden yararlanarak hesaplanan; $C_{A,S} = K_A C_A C_V$, $C_{B,S} = K_D^{-1} C_B C_V$ ve $K_A K_D K_S = K_e$ değerleri Eşitlik (1. 55)' te yerine konulduğunda hız ifadesi için,

$$-r_A = r_S = k_A K_A (C_A - \frac{C_B C_C}{K_e}) C_V \quad (1. 56)$$

eşitliği yazılır. Eşitlik (1. 53) yardımıyla hesaplanan C_V değeri Eşitlik (1. 56)' da yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldığında, yüzey reaksiyonu basamağının hız kontrol basamağı olması durumuna karşılık gelen hız ifadesi,

$$-r_A = r_S = \frac{k (C_A - \frac{C_B C_C}{K_e})}{1 + K_1 C_A + K_2 C_B} \quad (1. 57)$$

şeklinde olacaktır. Burada, $k = k_S K_A C_V$, $K_1 = K_A$ ve $K_2 = K_D^{-1}$ ' dir (Çıtak 2001).

1. 2. 6. 3. Desorpsiyon Basamağının Hız Kontrol Basamağı Olması Durumu

Bu durumda B' nin desorpsiyon hızı genel tepkime hızı olarak yazılır ve diğer basamakların dengede oldukları göz önüne alınır:

$$-r_A = r_D = k_D (C_{B,S} - C_B C_V / K_D) \quad (1. 58)$$

Tepkime (1. 45) ve (1. 46)' nın denge hallerinden yararlanarak hesaplanan; $C_{A,S} = K_A C_A C_V$, $C_{B,S} = K_S C_{A,S} / C_C$ ve $K_A K_D K_S = K_e$ değerleri Eşitlik (1. 58)' de yerine konulduğunda hız ifadesi için,

$$-r_A = r_D = k_D K_A K_S \left(\frac{C_A}{C_C} - \frac{C_B}{K_e} \right) C_v \quad (1. 59)$$

eşitliği yazılır. Eşitlik (1. 53) yardımıyla hesaplanan C_v değeri Eşitlik (1. 59)' da yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldığında, desorpsiyon basamağının kontrol basamağı olmasına karşılık gelen hız ifadesi,

$$-r_A = r_D = \frac{k(C_A - \frac{C_B C_C}{K_e})}{C_C + K_1 C_A + K_2 C_A C_C} \quad (1. 60)$$

şeklinde olacaktır. Burada; $k = k_D K_A K_S C_t$, $K_1 = K_A K_S$ ve $K_2 = K_A'$ dır (Çıtak 2001).

Bu kısımda elde edilen ve Eşitlik (1. 54), (1. 57) ve (1. 60) ile verilen hız ifadeleri sırasıyla; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonu ve desorpsiyon basamağı kontrollü olması durumuna karşılık gelirler ve sadece tepkime (1. 44) mekanizması için geçerlidirler. Tepkime mekanizması değiştiğinde hız ifadeleri de değişecektir.

1. 2. 7. Heterojen Katalitik Reaksiyonların Reaktiviteleri Üzerinde Doğrusal Nitelikli İlişkiler

Reaksiyonların hızları, sıcaklık, derişim, çözücü etkisi gibi ortam koşullarının yanında söz konusu organik maddelerin moleköl yapılarına da büyük ölçüde bağlıdır. Reaktivite üzerindeki etkileri üç grupta toplamak mümkündür:

1. İndüktif Etki (molekölün polarlık derecesinden ileri gelen etki)
 2. Rezonans Etki (π elektronlarının bir yerde sabit kalmayıp molekölün diğer kısımlarına yayılmasıyla ilgili olan etki)
 3. Sterik Etki (büyük hacimli sübstitüentlerin engelleyici etkisi).
1. ve 2. etkiler bağ elektronlarının özellikleri sonucu olduğundan ikisine birden elektronik etki de denir. 3. ise hacimsel yani geometrik bir etkidir (Tüzün 1999).

Bu üç etkiden sterik etki, temel moleköl etkilerden biri olmakla birlikte bir sübstitüentün büyüklüğünün özel bir molekölün reaktivitesini nasıl etkilediğini tanımda

kullanılır. Sterik etki faktörü ilk kez 1879' da bir reaksiyon sonucunda fark edilmiştir. 1895' te Meyer, süstitüe benzoik asidin esterleşmesinde sterik etkinin kantitatif tayinini veren bir metod önermiştir. Süstitüentlerin hacmi sterik etkinin iyi bir tanımlayıcısı olarak tartışılmaktadır. O zamandan beri kalitatif anlamda sterik etkiyle ilgilenmede çeşitli girişimlerde bulunmaktadır (Mosher ve Meisenbach 2002).

Sterik ve elektronik faktörlerin her ikisi de reaktiviteyi belirlemede önemlidir. Sterik olarak engellenmemiş aynı asit türevlerindeki ulaşılabilir karbonil gruplarının sterik olarak engellenmiş gruplara göre nükleofillerle daha kolay reaksiyon verdikleri bulunmuştur. Elektronik olarak da güçlü bir şekilde polarize olmuş açil türevlerinin daha az polarize olmuş türevlerden daha kolay atakta bulunabilir oldukları anlaşılmıştır. Böylece, örneğin açil klorürleri en reaktif açil türevleridir. Çünkü elektronegatif Cl atomu karbonil karbonunu alkoksi ya da amino gruplarından daha güçlü polarize eder (Weissermel ve Arpe 1993).

1. 2. 7. 1. Hammett Eşitliği

Kimyasal bileşiklerin yapısıyla kimyasal reaktiviteleri arasındaki korelasyon hem reaksiyon mekanizması hem de reaktiviteyi etkileyen faktörler hakkında bilgi edinmek için kullanılır (Lilja ve ark. 2002a). Hammett eşitliği, benzen halkasının meta- (m-) veya para- (p-) yerlerine doğrudan bağlı olan süstitüentlerin, reaksiyon merkezine etkisiyle ilgili özel ve sadeleştirilmiş bir serbest enerji eşitliğidir. Benzen halkasındaki süstitüentin değişimiyle süstitüe benzoik asidin diğer bir anlatımla benzoik asit türevinin asitliğinde dolayısıyla pK_A değerinde değişim söz konusu olmaktadır. Örneğin değişik R süstitüenti içeren benzoik asit esterlerinin bazik ortamda genel hidrolizi ile ilgili reaksiyonlarda reaksiyon hız sabitleri ile süstitüe esterin karşılık geldiği süstitüe benzoik asidin, pK_A kologaritmik asitlik dissosiyasyon sabiti arasında doğrusal bir ilişkinin varlığı deneysel olarak kanıtlanmıştır. Söz konusu eşitlik;

$$\log k_i = \rho \log K_i + b \quad (1. 61)$$

yapısıyla verilebilmektedir. Eşitlik (1. 61)' deki büyüklükler, esterin ve estere ilişkin benzoik asidin süstitüe olmadığı (R=H) durumuna karşılık gelen k_0 ve K_0 büyüklüklerine oranlanırsa, son eşitlik;

$$\log \frac{k_i}{k_0} = \rho \log \frac{K_i}{K_0} \quad (1. 62)$$

yapısına dönüşmektedir. k_i ve K_i sırasıyla meta veya para süstitüe esterin hidroliz hız sabiti ve bu estere karşılık gelen süstitüe benzoik asidin kologaritmik asitlik sabitini belirtmektedir. k_0 ve K_0 ise süstitüe grup bulundurmeyen ester ve aside ilişkin benzer büyüklükleri belirtmektedir. Bu bilgiler yardımıyla R süstitüentinin benzoik asidin asitliği üzerindeki etkisi σ_i ;

$$\sigma_i = \log \frac{K_i}{K_0} \quad (1. 63)$$

eşitliğiyle belirlidir. Son iki eşitlik birleştirilirse Hammett eşitliği olarak bilinen,

$$\log \frac{k_i}{k_0} = \rho \sigma_i \quad (1. 64)$$

ifadesi elde edilebilmektedir. ΔF^0 , incelenen sistemin referans sisteme oranla standart serbest enerji farkı olarak gözetilirse;

$$2.303 RT \log (K_i/K_0) = - \Delta F^0 \quad (1. 65)$$

eşitliği elde edilir. Yukarıdaki bağıntıda;

$$\sigma_i = - \frac{\Delta F^0}{2.303 R T} \quad (1. 66)$$

dönüşümü geçerli olmaktadır. Eşitlik (1. 64)' teki ρ parametresi, reaksiyonun süstitüent karşısındaki duyarlılığını, σ_i (E_p polar etki + E_r rezonans etki + E'_s sterik etkinin toplamı) ise söz konusu süstitüentin meta ve para bölgesinde bulunması durumunda sistem üzerindeki elektronik yük dağılımını etkileme gücünü

göstermektedir. Diğer bir tanımla σ_i parametresi, süstitüentin moleküler grup üzerindeki elektronik indüksiyon ve elektronik mezomeri etkinliğini özetlemektedir. σ_i parametresi, süstitüent moleküler sistemin reaksiyon gerçekleştirecek noktasını elektronik yük yönünden bağıl anlamda pozitifleştiriyorsa işareti pozitifdir. Aksi halde negatif işaret taşımaktadır. Genel olarak Hammett eşitliği, süstitüentlerin moleküler yapıda elektronik etki göstermeleri dolayısıyla süstitüentin elektronik yük dağılımını değiştirmesi halinde geçerlilik göstermesi demektir. Örneğin süstitüent, molekülde oluşan sterik etkiler nedeniyle reaksiyonun gerçekleşeceği nokta üzerinde dolaylı olarak etki yaratabiliyorsa Hammett bağıntısında sapma gözlenir ve doğrusal değişim geçerliliğini koruyamaz. Diğer taraftan süstitüent yer aldığı moleküler sistemde elektronik konjügasyon yani elektronik mezomeri oluşturacak bir etki yaratabiliyorsa böyle bir reaksiyon sistemi için de Hammett bağıntısı işlerlik göstermemektedir. Çünkü böyle bir durumda R süstitüenti moleküler yapıdaki reaksiyon merkezini de elektronik konjügasyona zorlamakta ve böylece bu noktanın reaktivitesinde ek bir değişim söz konusu olmaktadır (Cebe 1995).

1. 2. 7. 2. Taft Eşitliği

Brown, Hammett ve arkadaşlarının çalışması, pek çok reaksiyon tipinde polar etkinin az ya da en az rol aldığı göstermiştir. Polar etkileri değerlendirmede kabul edilebilir bir metodun kuruluşu, alifatik reaksiyonlarda kısmi polar ve sterik faktörleri belirlemeye yönelik problemler ve kimyasal reaktiviteyi etkileyen yapısal faktörlerin doğasını daha ayrıntılı anlamak açısından büyük öneme sahiptir. Sonuçta alifatik esterlerin oluşumuna ilişkin reaktivite en çok hacimli reaksiyon merkezine yakınlığından kaynaklanan sterik faktörler tarafından etkilenmektedir (Taft 1951, 1953).

Alifatik organik bileşiklerin hız sabitleri genelde mezomerik etki içermeyen bileşikler için olan Taft eşitliğini kullanarak korele edilirler. Taft, sterik ve elektronik özellikleri ayrı ayrı ele alarak yapı aktivite ilişkilerini daha açık tanımlayabilmiştir. Alifatik bileşiklerde aromatik halka bulunmadığından, genel serbest enerji denklemindeki rezonans etkisi yani $E_r = 0$ 'dır ve (E_p polar etki + E_s sterik etki) vardır.

Buna göre serbest enerji denklemleri şöyle olur: ($\rho = \rho^*$; $E_p = \sigma^*$; $E'_s \cdot \rho^* = E_s$ olmak üzere)

$$\log \frac{k_i}{k_0} = \rho^* \sigma^* + \partial E_s \quad (1.67)$$

k_i : serilerin her bir alifatik üyesinin hız sabiti,

k_0 : serilerdeki standart reaksiyonun hız sabiti,

σ^* : alifatik bileşiklerdeki süstitüentlerin polar etki düzeyi,

ρ^* : reaksiyonun bu etkilere karşı duyarlılığı,

E_s : alifatik bileşiklerdeki süstitüentlerin sterik etki düzeyi,

∂ : sterik etkilere karşı duyarlılık.

Eşitlik (1. 67), indüktif (polar) etki 0' a eşit ise sadece süstitüentin sterik etkilerini içeren indirgenmiş formunda (Eşitlik (1. 68)) gösterilir (Vojtko 1990):

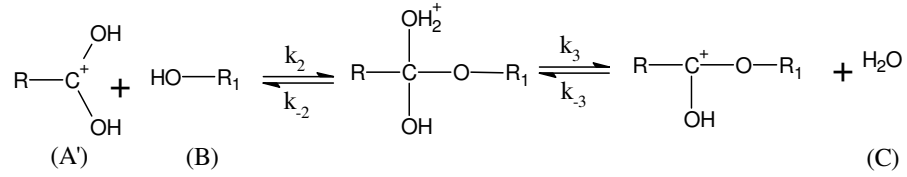
$$\log \frac{k_i}{k_0} = \partial E_s \quad (1.68)$$

Çözelti içindeki iyonların termodinamik büyüklükleriyle ilgili olarak, iyonların dielektrik ortamda hareket ederek sistemde serbest enerji değişimine uğradıkları gerçeğinden yararlanarak, iyonik hidrasyonla ilgili elektrostatik serbest enerji değişimi,

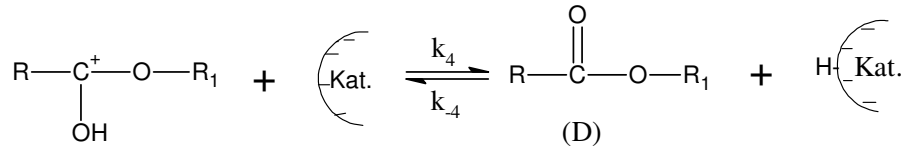
$$\Delta F_{\text{hidrat}}^0 = \frac{z^2 e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \quad (1.69)$$

eşitliği ile verilmektedir. Eşitlik (1. 66), σ_i teriminin sistemdeki serbest enerji değişimine, son eşitlik de serbest enerji değişiminin ϵ büyüklüğüne bağımlılığını göstermektedir. Taft korelasyonuna ilişkin deneysel çalışmalarda bağımsız değişken olarak alkollere ait ϵ büyüklüğü seçilmiştir. Alkoller diğer sıvılarla ve suyla etkileşime girebilirler ve dielektrik sabiti de bu etkileşimlerden en çok etkilenen parametrelerden biridir (Yılmaz 2002). Alkol zincirindeki C atomu sayısındaki artışla ϵ ' nin azalması dipol sayısında azalmaya katkıda bulunmaktadır ki bu da dönen molekülün molar hacminde azalmaya neden olmaktadır (Dharmalingam ve ark. 2007).

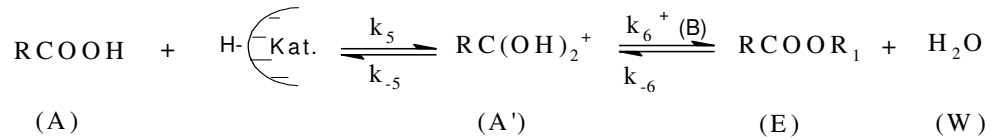
Proton transferinden sonra, karboksilli asit alkolden gelen (R_1OH) hidroksit grubuyla nükleofilik bir atak için aktif olur ve reaksiyon suyun eliminasyonu ile devam eder:



Sonuçta, katalizator tekrar elde edilir:



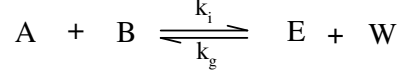
Proton sunan basamağın hızlı olduğu tahmin edilirken nükleofilik substitüsyon yavaştır. Nükleofilik substitüsyonu izleyen reaksiyon basamaklarının hızlı olması koşuluyla reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi basitleştirilebilir:



İyon değiştirici reçineler tarafından katalizlenmiş pek çok reaksiyon homojen veya heterojen benzeri olarak sınıflandırılabilir. Daha nceki araştırmalarda, Amberlyst-15 tarafından katalizlenen metil asetat esterleşme kinetiği hem yalancı homojen hem de yalancı heterojen modelle tanımlanmıştır (Weifang ve ark. 2004). Xu ve Chuang (1996), metil asetat sistemi için reçine komple şişmemesine ve polimere bağlı grubun ($-\text{SO}_3\text{H}$) tamamen dissosiyeye olmamasına rağmen proste içerilen bileşenler zayıf adsorbe edildiği sürece reaksiyonun homojen olarak ele alınabileceği sonucunu çıkartmışlardır. Mazzotti ve arkadaşları da (1997) Amberlyst-15 iyon değiştirici reçine katalizatorü varlığında asetik asidin etil asetat vermek üzere esterleşmesine ilişkin benzer bir reaksiyon sistemi için yalancı homojen kinetik model önermiştir.

1. 3. 2. Esterleşme Reaksiyon Kinetiği

Esterleşme, bir karboksilli asit (A) ile bir alkolün (B) asit katalizator varlığında ester (E) ve su (W) vermek üzere olan tersinir bir reaksiyondur:



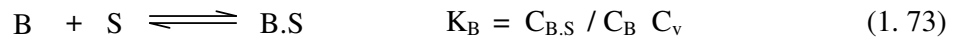
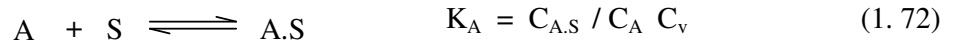
Heterojen katalizli esterleşme reaksiyonlarıyla ilgili daha karmaşık modeller olmasına rağmen, yalancı homojen modelin test edilen çeşitli katalizatorler arasındaki farkı belirlemede yeterli olduğu öngörülmektedir. Tüm bileşenler açısından 1. mertebe reaksiyon kinetiğini varsayarak, esterleşme hızı $k_i [A][B]$ ve hidroliz hızı $k_g [E][W]$ ' dir. Parantez içindeki nicelikler reaksiyon veren türlerin molar konsantrasyonudur. Böylece, kimyasal denge kompozisyonu yönünden aşağıdaki eşitlik geçerlidir (Peters ve ark. 2006):

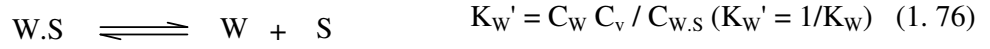
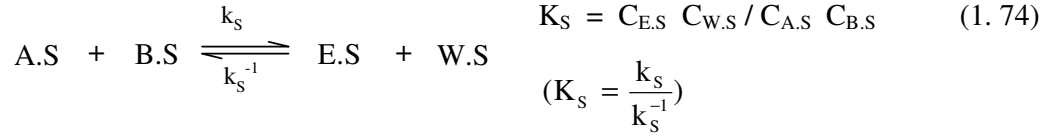
$$\frac{k_i}{k_g} = K_e = \frac{[E][W]}{[A][B]} \quad (1.70)$$

K_e , reaksiyon denge sabitidir. Ester oluşumunun tüm hızı şöyle yazılabilir:

$$r_E = \frac{d[E]}{dt} = k_i ([A][B] - \frac{[E][W]}{K_e}) \quad (1.71)$$

Heterojen katalizli esterleşme reaksiyonunun basamaklar halinde meydana geldiğini bir kez daha hatırlayacak olursak, bu basamakların reaksiyondaki tüm bileşenlerin katalizator yüzeyine adsorbe oldukları kabul edilerek düzenlenişi aşağıdaki gibidir:





Esterleşme reaksiyonuna ilişkin denge sabiti;

$$K_e = \frac{C_E C_W}{C_A C_B} = K_A K_B K_S K_E' K_W' \quad (1.77)$$

büyüklüğüyle verilmektedir. Reaksiyon basamaklarından yüzey reaksiyon basamağının hız belirleyici basamak olması durumunda reaksiyon hızı için,

$$-r_S = k_S C_{A.S} C_{B.S} - k_S^{-1} C_{E.S} C_{W.S} \quad (1.78)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlik (1. 78), $K_S = \frac{k_S}{k_S^{-1}}$ eşitliği dikkate alınarak yeniden düzenlendiğinde,

$$-r_S = k_S \left[C_{A.S} C_{B.S} - \frac{C_{E.S} C_{W.S}}{K_S} \right] \quad (1.79)$$

şeklinde elde edilir. Sırasıyla Eşitlik (1. 72), (1. 73), (1. 75) ve (1. 76)' dan $C_{A.S}$, $C_{B.S}$, $C_{E.S}$ ve $C_{W.S}$ büyüklükleri çekilip, Eşitlik (1. 79)' da yerine konulduğunda,

$$-r_S = k_S \left[K_A C_A C_v K_B C_B C_v - \frac{C_E C_W C_v^2}{K_E' K_W' K_S} \right] \quad (1.80)$$

$$= k_S \left[K_A C_A K_B C_B - \frac{C_E C_W}{K_S K_W' K_E'} \right] C_v^2$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik (1. 77), Eşitlik (1. 80)' e yerleştirildiğinde,

$$-r_s = k_s K_A K_B \left[C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_e} \right] C_v^2 \quad (1. 81)$$

reaksiyon denge sabitini içeren hız eşitliği elde edilir. Öte yandan toplam bölge konsantrasyonu, katalizator yüzeyine adsorbe olan tüm bileşenlerin ve boş bölgenin konsantrasyonlarının toplamı olarak düzenlendiğinde,

$$\begin{aligned} C_t &= C_v + C_{A,S} + C_{B,S} + C_{W,S} + C_{E,S} \\ &= C_v + K_A C_A C_v + K_B C_B C_v + \frac{C_W C_v}{K_W} + \frac{C_E C_v}{K_E} \\ &= C_v + K_A C_A C_v + K_B C_B C_v + C_W C_v K_W + C_E C_v K_E \\ &= [1 + K_A C_A + K_B C_B + K_W C_W + K_E C_E] C_v \end{aligned} \quad (1. 82)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadeden boş bölge konsantrasyon büyüklüğü aşağıdaki formda düzenlenmektedir:

$$C_v = \frac{C_t}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_W C_W + K_E C_E)} \quad (1. 83)$$

C_v , boş bölge konsantrasyon ifadesi hız eşitliğinde yerine konduğunda (Eşitlik (1. 81)),

$$\begin{aligned} -r_s &= k_s K_A K_B \left[C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_e} \right] \frac{C_t^2}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_W C_W + K_E C_E)^2} \\ &= k_s K_A K_B C_t^2 \left[\frac{(C_A C_B - C_E C_W / K_e)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_W C_W + K_E C_E)^2} \right] \end{aligned} \quad (1. 84)$$

şeklini alır. $k_s K_A K_B C_t^2$ çarpımı, k_f olarak sadeleştirildiğinde hız eşitliği şöyle olur:

$$-r_s = k_f \left[\frac{(C_A C_B - C_E C_W / K_e)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_W C_W + K_E C_E)^2} \right] \quad (1. 85)$$

Son eşitlik heterojen katalizli esterleşme reaksiyonundaki tüm bileşenlerin katalizator yüzeyinde zayıf adsorbe oldukları varsayıp tekrar düzenlendiğinde,

$$-r_s = k_f \left[C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_e} \right] \quad (1. 86)$$

homojen katalizli esterleşme reaksiyon hız eşitliğine benzer bir hız eşitliği elde edilmektedir. Bu durumda Eşitlik (1. 71) ve (1. 86) ile gösterilen esterleşme reaksiyon hızı $C_{A_0} = C_{B_0}$ ve $C_{E_0} = C_{W_0} = 0$ mol.L⁻¹ olacak şekilde, reaksiyona giren asidin mol kesri cinsinden düzenlendiğinde,

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_i (C_{A_0} - C_{A_0} X_A)^2 - k_g (C_{A_0} X_A)^2 \quad (1. 87)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik (1. 87)' deki X_A terimi, herhangi bir t anındaki asit konsantrasyonunun kesirsel dönüşümünü göstermekte olup aşağıdaki bağıntıyla belirlenmektedir:

$$X_A = \frac{C_{A_0} - C_{A_t}}{C_{A_0}} \quad (1. 88)$$

Denge anındaki asit konsantrasyonunun kesirsel dönüşümü de benzer şekilde belirlenmekte ($X_{A_e} = \frac{C_{A_0} - C_{A_e}}{C_{A_0}}$) ve denge durumunda;

$$k_i (C_{A_0} - C_{A_0} X_{A_e})^2 = k_g (C_{A_0} X_{A_e})^2 \quad (1. 89)$$

$$K_e = \frac{k_i}{k_g} = \frac{(C_{A_0} X_{A_e})^2}{(C_{A_0} - C_{A_0} X_{A_e})^2} = \frac{X_{A_e}^2}{(1 - X_{A_e})^2}$$

eşitlikleri geçerlidir. Buna göre Eşitlik (1. 87) yeniden düzenlendiğinde hız eşitliği sırasıyla aşağıdaki formları alır:

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_i \left[(C_{A_0} - C_{A_0} X_A)^2 - \frac{(C_{A_0} X_A)^2 (1 - X_{A_e})^2}{X_{A_e}^2} \right]$$

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_i C_{A_0}^2 \left[(1 - X_A)^2 - \frac{X_A^2 (1 - X_{A_e})^2}{X_{A_e}^2} \right] \quad (1.90)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k_i C_{A_0} \left[(1 - X_A)^2 - \frac{X_A^2 (1 - X_{A_e})^2}{X_{A_e}^2} \right]$$

Eşitlik (1. 90) dizisinin son teriminin integrali alındığında;

$$\int \frac{dX_A}{\left[(1 - X_A)^2 - \frac{X_A^2 (1 - X_{A_e})^2}{X_{A_e}^2} \right]} = \int k_i C_{A_0} dt \quad (1.91)$$

ifadesi elde edilir. Bu integral ifadesinin çözümü de reaksiyon bileşenlerinin adsorpsiyonunun zayıf olduğu kabul edilen esterleşme reaksiyonunun hızı için ileri yöndeki hız sabiti k_i 'nin hesaplandığı kinetik eşitliği verir:

$$\ln \frac{X_{A_e} - (2X_{A_e} - 1)X_A}{X_{A_e} - X_A} = 2k_i C_{A_0} \left(\frac{1}{X_{A_e}} - 1 \right) t \quad (1.92)$$

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2. 1. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bir reaksiyonun genel olarak mertebesi ve hız ifadesinin türetilmesi için, hızıyla ilgili büyüklüğün deneysel ölçümlere dayanması gerekmektedir. Bu amaçla reaktan ve ürün konsantrasyonları deneysel bir yöntemle reaksiyon süresi boyunca belirli bir doğruluk ve duyarlılıkla izlenebilmelidir. Seçtiğimiz model reaksiyon esterleşme reaksiyonu olduğu için öncelikle seçilecek deneysel yöntemlerin söz konusu reaksiyondaki reaktan ya da ürünlerin konsantrasyonlarındaki değişimlerin izlenebileceği yöntemler olması gerekmektedir. Bu yöntemlerden ilki reaksiyonun herhangi bir t anında reaksiyona girmeden kalan asit miktarını kantitatif olarak tayin edebileceğimiz Volumetrik yöntemdir. Diğer, özellikle çok bileşenli sistemlerde analiz için çok yönlü bir yöntem olan Gaz Kromatografisidir. Bu yöntemle uygun kolon seçimiyle esterleşme reaksiyonundaki bileşenler analiz edilebilmektedir. Üçüncüsü de referans bir yöntem olarak seçtiğimiz Refraktometrik yöntemdir. Bu yöntemin tercih edilmesi kırılma olayının fizikokimyasal ölçümlerinin kantitatif nitelik taşıması gerçeğine dayanmaktadır.

2. 1. 1. Volumetrik Yöntem

Volumetrik analizin dayandığı temel ilke; örnek çözeltideki bir kimyasal bileşeni uygun bir reaktanın ayarlı çözeltisiyle eşdeğerlik noktasına kadar titrasyon yaparak, konsantrasyonca ayarlı çözeltinin harcanan belirli hacmi yardımıyla, çözeltideki madde miktarının belirlenmesi işlemidir. Bu işleme kısaca titrasyon da denilmektedir. Titrasyon işleminde kullanılan en önemli elemanlardan ikisi ayarlı çözelti ve indikatörlerdir. İndikatörler genel olarak reaksiyonun eşdeğerlik noktasını belirlemede kullanılan ve genellikle eşdeğerlik fazlası durumundaki belirli bir iyonu adsorplayarak renk değişimine neden olan makromolekül yapılarıdır. Örneğin fenolftalein adıyla bilinen indikatör; ortamda eşdeğerlik fazlası, diğer bir tanımla ortamdaki tüm H^+ iyonlarıyla reaksiyona girdikten sonra, eşdeğerlik aşırısı olarak kalan OH^- iyonlarını yüzeyinde adsorplayarak, ışığın yüzeyde adsorplanan bu iyonik tanecikler tarafından saçılması ilkesi sonucunda, gül pembesi renginde görülmektedir.

Çözeltiye titrasyon işlemi başlangıcında ilave edilen renksiz görünümlü fenolftalein indikatörü, eşdeğerlik noktası aşılar aşılmaz karakteristik pembe rengine dönüşür. Titrasyon işlemindeki bu olaya dönüm noktası adı verilmektedir.

Volumetriye temel teşkil edebilecek reaksiyonlarda aranan temel koşullar sırasıyla; reaksiyonun denge sabitinin yüksek dolayısıyla reaksiyonun hız sabitinin büyük olması, ayrıca belirlenebilir ve uygun bir indikatör yardımıyla izlenebilir nitelik göstermesidir. Bu şekilde özellikleri sayılan reaksiyonlar dolaylı olarak kantitatif reaksiyon anlamına da gelmektedir. Volumetrik reaksiyonlarda bir diğer önemli nokta, çözelti içindeki miktarı belirlenecek bileşenin uygun bir reaktanla oluşturabildiği reaksiyona, bir başka paralel reaksiyonun eşlik etmemesidir.

Genel olarak volumetrik titrasyonlarda titre edilen çözeltilerdeki toplam saf madde miktarı yerine, titre edilen çözeltinin konsantrasyonu da tayin edilebilmektedir. Böyle durumlarda, titre edilen çözeltinin belirlenen konsantrasyonu ve hacminden yararlanılarak, istenildiğinde çözelti içindeki madde miktarı da belirlenebilmektedir. Titre edilen çözeltinin deney başlangıcında belirlenen hacmi S_1 , titrasyon sonunda belirlenmesi istenen gerçek ve net normalitesi N_1 , titre eden ayarlı çözeltinin titrasyonda kullanılan hacmi S_2 , ayarlı çözelti olması nedeniyle başlangıçta bilinen faktörü F_2 ve normalitesi de N_2 ise, volumetrik titrasyonda titre eden ve titre edilen bileşenlerin eşdeğer-gram sayılarının eşitliği ilkesi uyarınca,

$$\text{titre edilen } (S_1 \times N_1) = \text{titre eden } (S_2 \times N_2 \times F_2)$$

ifadesi geçerli olacağından, amaca göre titre edilenin ya normalitesi ya da S_1 hacmi litreye dönüştürülerek $S_1 \times N_1$ çarpımıyla ortaya çıkan eşdeğer-gram sayısı elde edilebilmektedir (Cebe 1999).

Bu yöntemin kullanılabilmesi için reaktan ya da ürünlerden birinin sıvı fazda olması ve uygun bir reaktif ile titre edilerek reaksiyona sokulması durumunda, belirli bir hacim içindeki miktarının veya konsantrasyonunun kantitatif ölçüde belirlenebilmesi gerekmektedir. Örneğin 1. mertebe reaksiyonla ilgili hız sabiti ifadesi;

$$\log \frac{|A|_0}{|A|_0 - x} = \frac{k}{2.303} t \quad (2. 1)$$

şeklinde yazılabilir. Reaksiyonun başlangıç anındaki reaksiyon karışımından alınan örneğin titrasyonunda harcanan titrant hacmi V_0 , reaksiyonun değişik t sürelerine karşılık gelen titrant hacmi V_t ve reaksiyon dengeye ulaştığı andaki hacim V_∞ olmak üzere 1. mertebe reaksiyonun hız sabiti ifadesi harcanan hacimler cinsinden;

$$\log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} = \frac{k_1}{2.303} t \quad (2. 2)$$

dönüşüm eşitliği ile elde edilebilmektedir. Son bağıntıdan izlendiği gibi reaksiyon boyunca kimyasal bileşenin belirlenen konsantrasyonu yerine pratik olması ve k hız sabitini belirlemede aynı sonucu verebilmesi nedeniyle konsantrasyonla orantılı durumda olan ve değişik t reaksiyon sürelerinde ölçülen ilgili fizikokimyasal büyüklük de doğrudan kullanılabilir. Benzer şekilde n . mertebeden bir reaksiyonun hız ifadesinde de;

$$v = \frac{dx}{dt} = k_n |A|^n = k_n (|A|_0 - x)^n \quad (2. 3)$$

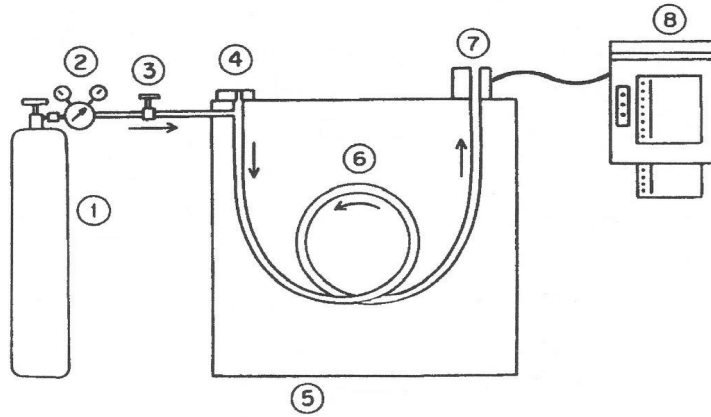
konsantrasyonlar yerine hacimler cinsinden düzenlenmeler yapılarak hız sabiti belirlenebilmektedir (Cebe 1995).

Volumetrik titrasyon işlemlerinde en önemli hata kaynağı, sıvı çözeltilerinin hazırlanması esnasında kullanılan ve genellikle cam malzemedan oluşan dolayısıyla ölçüm ya da deneysel işlem aşamalarında kullanılan kaplarla, tartım işlemlerinde kullanılan terazi ve aksamının yeterli ölçüde temiz tutulamamasından ileri gelmektedir. Titrasyon işlemlerinde çok küçük safsızlık içeren taneciklerin de ölçülen hacimler kapsamında hata kaynağı yönünden önem taşıdığı açıktır. Diğer taraftan çözeltilerin hazırlandığı ve titrasyon işlemi için alıkonuldukları balon-jojelerde ortaya çıkan safsızlıklar, hacimsel hataya neden olmalarının dışında, kimyasal özellikleri gereği çözelti içindeki diğer kimyasal bileşene karşı reaktan durumunda ise ortaya çıkacak kimyasal reaksiyon nedeniyle ayrı ve büyük bir olasılıkla daha önemli bir hata kaynağı

etkinliği gösterebilmektedir. Volumetrik analiz işlemlerinde hata miktarını en düşük düzeye çekebilmek için dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri de malzeme ve ölçüm düzeneklerinin kalibre edilmesidir (Cebe 1999).

2. 1. 2. Kromatografik Yöntem

Bu yöntemde, reaksiyon bileşenlerinin mol tartılarına, taşındıkları ortamda ya da yüzeyde tutunma gücüne bağımlı olarak alıkonulma sürelerinin farklı olmasından yararlanılarak konsantrasyon tayinleri yapılabilmektedir. Bu durum bileşenlerin taşıyıcı fazdaki difüzyon katsayılarının farklı değerlerde olması ve adsorban yüzeyinde oluşturdukları zayıf enerjili fiziksel etkileşimlerin değişik güçlerde ortaya çıkmasına dayanmaktadır (Cebe 1987). Gaz Kromatografisi (GC), sabit bir faz üzerinden hareketli bir taşıyıcı gazın geçtiği uçucu ve yarı uçucu bileşenlerin ayrılması için olan fiziksel bir tekniktir. Ayırmadaki temel faktör, bileşenlerin sabit faz için farklı afinitelere sahip olmasıdır.



Şekil 2. 1. Gaz Kromatografisi sisteminin temel bileşenleri (Urias 2002).

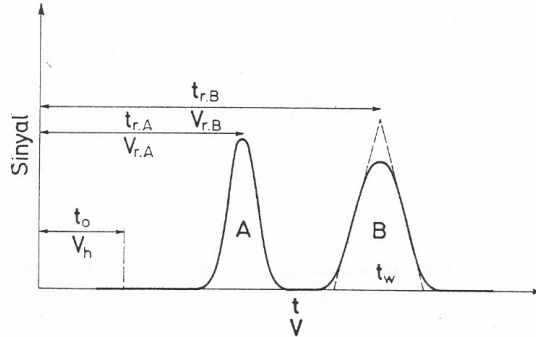
Gaz Kromatografisinin sekiz temel bileşeni Şekil 2. 1.' de gösterilmektedir ve her bir bileşen ayırma sürecinde önemli rol oynamaktadır. Bu bileşenler: 1. *Gaz silindiri*, örneği kromatografik sistem boyunca taşıyan hareketli faz olarak kullanılan yüksek saflıktaki taşıyıcı gaz kaynağıdır. 2. *İki aşamalı regülatör*, iki amaca hizmet eder. İlk basamak tankta kalan basıncı gösterirken ikincisi, kromatografa uygulanan

gazın basıncını gösterir. 3. *Akış kontrol vanası*, taşıyıcı gaz akışını kontrol eder. 4. *Enjeksiyon bölümü*, bileşenlerin analiz için buhar faza dönüştürülmesi vasıtasıyla örnek tanıtım portu olarak hizmet eder. 5. *Fırın*, kromatografik ayırma boyunca kolonun sıcaklığını düzenler. 6. *Kolon*, kromatografinin kalbidir; burası ayırma sürecinin gerçekleştiği yerdir. 7. *Dedektör*, kolon çıkışında bileşenleri algılar ve sinyalleri toplayıp bir kromatogram oluşturmak üzere veri sistemine sinyal gönderir. 8. *Grafik kaydediciler, integratörler ve bilgisayar sistemleri* gibi çok sayıda türleri olan veri toplayıcı sistemlerdir. Bir kromatogram, zamana karşı her bir örnek bileşeni kolondan geçtikçe dedektörden oluşturulan çıkış sinyalinin grafiğidir. Çıkış sinyali bileşen konsantrasyonunun fonksiyonu olarak artar veya azalır. Örnek, bir şırınga aracılığıyla bileşenlerin ve çözücünün buharlaştırıldığı sıcak enjeksiyon bölmesine verilir. Enjeksiyon bölmesinin tepesindeki silikon kauçuk septum, sistemi sızıntıdan korur. Buharlar taşıyıcı gazla bileşenlerin adsorbe olduğu sabit fazı içeren kolon boyunca taşınırlar. Ayrılma, örnek bileşenlerinin sabit faz ve hareketli faz arasında tekrar tekrar ayrılmasıyla gerçekleşir. Örnek bileşenleri sabit faz tarafından, sabit faza olan afinitelerine bağlı olarak ayrı ayrı tutulurlar. Bu afinite, Eşitlik (2. 4)' te gösterildiği gibi sabit faz ve hareketli fazdaki çözünenlerin oranını gösteren dağılım katsayısıyla, K, ölçülür. Sonuç, bileşenin kolon içindeki ayrı bandlara ayrılmasıdır. Taşıyıcı gaz, bileşenleri kolon boyunca dedektöre ulaşıncaya kadar taşır. Burada bileşenler tanınır ve kromatogramı oluşturan veri istasyonu ile sinyal kaydedilir (Urias 2002).

$$K = \frac{[A]_s}{[A]_M} \quad (2. 4)$$

K; dağılım katsayısı, A; çözünenin konsantrasyonu, S; sabit faz ve M; hareketli (mobil) fazı gösterir. K değerinin büyük oluşu, bileşenin sabit fazda iyi tutulduğunu ve bu yüzden kolon boyunca yavaş ilerlediği, K' nın küçük oluşu ise bileşenin hareketli faza olan ilgisinin fazla olduğunu ve böylece kolon içinde çabuk ilerlediği anlamına gelir. Bir karışımda bulunan bileşenlere ait K değerlerinin farklı oluşu, bunların kolon boyunca birbirlerine göre farklı hızlarda ilerlemelerine yol açar. Böylece bileşenler, kolonun sonlarına doğru birbirlerinden ayrılmış olur ve kolonu farklı zamanlarda terk ederler (Yıldız ve ark. 1997). Örneğin Şekil 2. 2.' de görüldüğü gibi, bileşenler katı yüzey üzerindeki gecikme zamanları tarafından belirlenen hızlarda hareket ettiklerinde,

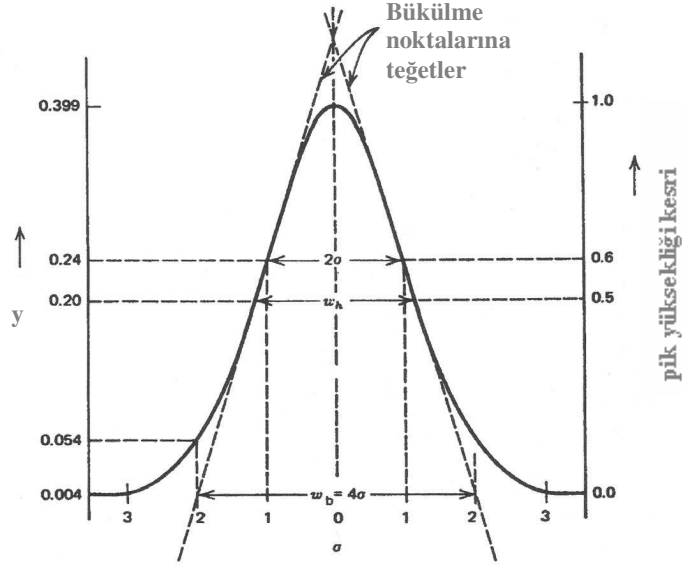
adsorpsiyondaki farklar yeterli ise ya da kolon yeterince uzun ise, bileşenlerin komple ayrılması olasıdır.



Şekil 2. 2. İki bileşenli bir karışımdan elde edilebilecek bir kromatogram (Yıldız ve ark. 1997).

Gaz Kromatografisi yardımıyla, kaynama noktaları aynı veya çok yakın olan fakat kimyasal yapıları birbirinden farklı çok sayıdaki kimyasal bileşenin, aynı çözeltide birlikte bulunmaları durumunda tür ve miktarca analizlenebilmeleri uygun kolon seçimi koşuluyla mümkündür. İki gaz kromatografi metodu dolgulu ve açık boru şeklinde (Open Tubular) kolonların kullanımını içerir. Dalgulu kolonlar ya katı bir partikül ya da bir partikül destek üzerine kaplanmış sıvı sabit bir faz içerir. Bugün, gaz kromatografisinde en çok göze çarpan kolon türü kaynaşmış silikadan yapılmış açık boru şeklindeki kapiler kolonlardır. 1957’ de, Marcel Golay açık boru şeklindeki ya da kapiler kolonları tanıttığında gaz kromatografisinde devrim yapmıştır. İki tür açık boru şeklinde kolon vardır: gözenekli tabakalı açık boru şeklinde (PLOT) ve destek bir materyalle kaplı açık boru şeklinde (SCOT) kolonlardır. PLOT kolonları silikajel, moleküler elek ya da erimiş silika kolonunun iç yüzeyi üzerine konulan alüminyum gibi gözenekli katı bir adsorbente sahiptirler. SCOT kolonları, kolonun iç yüzeyine tutturulmuş bir sıvı fazla ince bir Celite filmine sahiptirler ve onlar sadece paslanmaz çelik tüpte mevcuttur.

Gaz Kromatografisiyle ayırmada etkili olan pek çok parametrenin varlığı nedeniyle bu parametreler hakkında açıklayıcı bilgi vermek faydalı olacaktır.



Şekil 2. 3. Normal Gaussian piki (Urias 2002).

Teorik tabakaların sayısı (N), kolon verimliliğinin bir ölçüsüdür. Teorik bir tabaka, bir dağılım basamağında kat edilen ortalama uzaklık olarak tanımlanır, ya da sabit fazdan hareketli faza ya da tam tersi bileşenin bölünmesidir. Tabaka sayısı direkt olarak tutunma zamanından ve Eşitlik (2. 5)' te gösterildiği gibi normal Gaussian pikinin standart sapmasından hesaplanabilir. Şekil 2. 3, ayırma boyunca band genişlemesi sürecince normal Gaussian pikinin standart sapmasını göstermektedir. Daha küçük bir standart sapma ya da daha dar bir pik teorik tabakaların sayısında artışa böylece daha etkin bir ayırmaya neden olur. Hem tutunma zamanı hem de standart sapma zaman birimine sahiptir. Böylece tabaka sayısı birimsizdir.

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (2.5)$$

N ; bir kolonun verimliliği, t_R ; pikin tutunma zamanı ve σ ; pikin standart sapmasıdır. Hem tutunma zamanı hem de tabaka sayısı direkt olarak kolon uzunluğuyla orantılıdır. Kolon uzadıkça, tutunma zamanı uzar ve tabaka sayısı onun uzunluğuna dayandığından kolon verimliliği artar. Kolon verimliliğini teorik tabakaya eşdeğer (HETP ya da H) yükseklik terimi açısından tanımlamak faydalıdır. Mikrometre olarak tanımlanan bu yükseklik bir teorik tabakanın yüksekliğidir. Küçük bir HETP, bir kolon başına daha

fazla tabakaya ve daha büyük verimliliğe neden olur. HETP, kolon uzunluğunun teorik tabaka sayısına bölünmesiyle bulunabilir:

$$H = \frac{L}{N} \quad (2.6)$$

H; teorik bir tabakaya eşdeğer yükseklik, L; kolonun mikrometre olarak uzunluğu ve N; kolonun verimliliğidir.

Kararlılık, kolon verimliliğinin diğer bir ölçüsüdür. Bu, iki bitişik pik arasındaki ayrılma derecesinin kantitatif ölçüsüdür. Kararlılığın hesaplanmasında en geniş çapta kabul edilen yol Eşitlik (2.7) ile verilmektedir:

$$R = \left(\frac{2\Delta t}{W_1 + W_2} \right) \quad (2.7)$$

R; iki bitişik pik arasındaki ayrılma derecesi, Δt ; pikler arasındaki zaman aralığı, W_1 ; zemindeki pik1' in genişliği, W_2 ; zemindeki pik2' nin genişliğidir. İzotermal bir ayrılmada hem teorik tabakaların hem de bileşenlerin tutunma zamanı direkt olarak kolonun uzunluğuyla orantılıdır. Böylece, kolon uzunluğu ikiye katlanırsa hem tutunma zamanı hem de tabaka sayısı iki kat artacaktır. Bununla birlikte, kararlılık sadece uzunluğun kareköküyle orantılıdır. Kolonun uzunluğu iki kat arttırıldığında, 2' nin karekökü 1.41' e eşittir ve bu kararlılıkta sadece % 41' lik artışa yol açar.

van-Deemter grafikleri, kolon performansını değerlendirmede bir diğer yoldur. Basitleştirilmiş van-Deemter eşitliği, her biri ayrılma boyunca kolonda meydana gelen band genişlemesi olgusuna yol açan 3 farklı terime sahiptir:

$$H = A + \frac{B}{\mu} + C\mu \quad (2.8)$$

H; teorik tabakaya eşdeğer yükseklik, A; Eddy difüzyon katsayısı, B; moleküler difüzyon, C; kütle transfer terimi, μ ; ortalama lineer hızdır ve Eşitlik (2.9)' la tanımlanmaktadır:

$$\mu = \left(\frac{L}{t_0} \right) \quad (2.9)$$

L; kolonun (cm) uzunluğu, t_0 ise ölü zamandır (dak.). A terimi, Eddy difüzyonunu simgeler ki bu, bileşenler tarafından kat edilen çok yönlü yollar nedeniyle paket kolonlarda meydana gelen bir band genişlemesi tipidir. Bu band genişlemesi tipi partikül büyüklüğüne ve paketleme verimliliğine bağlıdır. B terimi, taşıyıcı gazdaki çözünenin moleküler difüzyonunu simgeler. Difüzyon doğal olarak bileşenlerin birinden diğerine yayılmasını ister ve hareketli fazdaki bileşenlerin difüzyon katsayısına, kolon sıcaklığına ve hareketli fazın viskozitesine bağlıdır. C terimi, bileşenin kolon içinde bir fazdan diğerine hareketi anlamına gelen kütle transferini simgeler. Golay, kapiler kolonu icat ettiğinde van-Deemter eşitliği sadece paket kolonlara uygulandığından band genişlemesini açıklayan Golay eşitliği olarak adlandırılan değiştirilmiş bir van-Deemter eşitliği türetmiştir:

$$H = \frac{B}{\mu} + (C_s + C_M) \mu \quad (2.10)$$

H; teorik tabakaya eşdeğer yükseklik, B; moleküler difüzyon terimi, C_s ; sabit fazdaki kütle transferi, C_M ; hareketli fazdaki kütle transferi ve μ ; ortalama lineer hızdır. Golay eşitliği kapiler kolonlar için paketleme yapmaksızın türetilmiştir ve böylece sadece bir akış yolu vardır ve Eddy difüzyonu yoktur. Ayrıca Golay eşitliği hem sabit hem de mobil fazdaki kütle transferini dikkate almaktadır. Paket kolonlardaki kütle transferi sabit fazdaki transferle yönetilir. Böylece hareketli fazdaki transfer ihmal edilebilir.

Gaz Kromatografisindeki en önemli iki parametre, kolon sıcaklığı ve sabit fazdır. Sıcaklık, kromatografik bir proseste diğer değişkenlerden daha fazla etkilidir. Çünkü sıcaklık gaz ve sıvı difüzyonunu, akış hızı ve basınç düşüşünü, tutunma hacmini, dağılma katsayısını, tutunma zamanını ve tutunma sıcaklığını etkiler. Bir bileşenin dağılma katsayısı Eşitlik (2. 11)' deki ilişkiye göre sıcaklıktan etkilenir:

$$\log K = \frac{A}{T_c} + B \quad (2.11)$$

K; bir bileşenin dağılma katsayısı, A ve B sabitler; T_C ; mutlak kolon sıcaklığıdır. Kolon sıcaklığı arttıkça bir bileşenin dağılma katsayısı düşer ve bu durum diğer kromatografik sonuçların değişmesine de neden olur; tutunma zamanı ve kapasite faktörü, k, sabit fazda harcanan daha düşük zaman nedeniyle düşer.

Gaz Kromatografisiyle ayırma işlemi izotermal (IGC) ve sıcaklık programlı (TPGC) olmak iki farklı şekilde yapılabilir. İzotermal terimi, kromatografik bir işlem boyunca fırının sabit sıcaklığını sürdürmesini ifade ederken, sıcaklık programlı terimi ise kromatografik analiz boyunca artan fırın sıcaklığını ifade eder. 1962' de Giddings, TPGC için teorik bir ifade türetmiştir: geniş kaynama noktası aralıklı karışımın sıcaklık programlı analizinde her biri dar kaynama noktalı fraksiyonun ayırımı için yeterli bir sıcaklık aralığı elde edilir. Isıtma hızını seçmede dikkat edilirse, maddelerin her bir grubu otomatik olarak taşınabileceği ve kolon içinde ayrılabilceği kendi ideal sıcaklığını seçer. Uygulanabilir sıcaklık aralığına ulaşmadan önce her bir madde hareketsizdir. Giddings sıcaklık programlı ayırmanın izotermal ayırmadan farklı olduğuna dikkat çekmiştir. Şöyle ki; T sıcaklığı zamanın fonksiyonu olarak doğrusal olarak artar. Bu, Eşitlik (2. 12)' de gösterilmektedir:

$$T - T_0 = \beta \cdot t \quad (2. 12)$$

T; kolonun sıcaklığı, T_0 ; başlangıç sıcaklığı, β ; $^{\circ}\text{C}$ olarak sıcaklık artış hızı ve t; tutunma zamanıdır. Bir TPGC metodunu geliştirirken kolonun başlangıç ve son sıcaklığının ve analizin en uygun olduğu artış hızının seçilmesinde, örnek bileşenlerinin kaynama noktası aralığı, başlangıç ve son sıcaklığının belirteçidir. Başlangıç sıcaklığı örnek bileşenlerinin en düşük kaynama noktasından daha düşük olmalıdır, son sıcaklık ise en geç gelen pikin tutunma sıcaklığının biraz üzerinde fakat kolon maksimum sıcaklığının üzerinde olmamalıdır. Ramp (artış) hızı (β), metod gelişimi boyunca belirlenecek kritik bir parametredir. Ramp hızı arttıkça analiz zamanı tutunma zamanı kadar azalır. Giddings teorisi, β ' nin kromatografik sonuçları belirlemede egemen faktör olduğunu gösterir. İfade edilen ilk varsayım, bileşenin kolon boyunca göç hızının onun buhar basıncıyla orantılı olduğudur. Giddings, tutunma sıcaklığıyla ramp hızını (β) ilişkilendirmek için Eşitlik (2. 13)' te gösterilen integre edilmiş Clausius-Clapeyron eşitliğini kullanmıştır:

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (2.13)$$

T_1 ; 1. sıcaklık, T_2 ; 2. sıcaklık, P_1 ; 1. sıcaklıktaki basınç, P_2 ; 2. sıcaklıktaki basınç, ΔH ; buharlaşma entalpisi ve R ; gaz sabiti, dir. Clasius-Clapeyron ifadesi uyarınca, her kimyasal bileşenin ΔH buharlaşma entalpisi farklı olduğu için doğal olarak buhar basıncının sıcaklıkla değişim hızı da farklı olmaktadır. Ancak, uygun kolon sıcaklığı seçimiyle kimyasal bileşenlerin kromatografik analiz esnasındaki buhar basınçları arasında yeterli fark oluşturulabilmekte ve ayırım yeterli duyarlılıkla gerçekleştirilebilmektedir. Giddings, ikinci bir varsayımında Trouton kuralını kullanmıştır. Kural, potansiyel buharlaşma ısısının yaklaşık olarak çok sayıda sıvı için sabit olduğunu ifade etmiştir. Trouton kuralı, $\Delta H/T$ ' nin (molar buharlaşma entropisi) hidrokarbonlar için 23 kcal/mol.K' e eşit olduğunu belirtir. Molar buharlaşma entropisi termodinamiğin ikinci kanunundan türetilir:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.14)$$

ΔG ; buharlaşma serbest enerjisi, ΔH ; buharlaşma entalpisi, ΔS ; buharlaşma entropisi ve T ; sıcaklıktır. Bu eşitlik kullanılarak buharlaşma entropisi Eşitlik (2. 15)' te gösterildiği gibi sıcaklıkla bölünmüş buharlaşma ısısına eşittir:

$$\Delta S_{\text{buh.}} = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.15)$$

Bu yöntemdeki bir dezavantaj yüksek derecede adsorbe olmuş bileşenin çıkarılması için çok uzun zamana ihtiyaç duyulmasıdır ancak bu durum ayırma prosesi boyunca kolon sıcaklığının arttırılmasıyla üstesinden gelinebilir (Grob ve Barry 2004).

2. 1. 3. Refraktometrik Yöntem

Maddenin molar hacmi; mol kütlesi, dolayısıyla yoğunluğu, saflığı ya da ortamdaki mol kesri, sıcaklık, moleküler yapının elektronik konfigürasyonu ve maddesel ortamın üzerine düşen ışının dalga boyuna bağlıdır. Moleküler yapıdaki bir ortamın R molar refraktivite büyüklüğü Lorentz-Lorenz bağıntısı adıyla;

$$R = \frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (2.16)$$

yapısıyla verilmektedir. Örneğin iki bileşenli bir çözeltideki kimyasal bileşenlerin mol kütleleri sırasıyla M_1 ve M_2 ise, çözeltinin molar refraktivite ya da molar kırma büyüklüğü $R_{1,2}$;

$$R_{1,2} = \left(\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \right) \left(\frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{\rho_\zeta} \right) \quad (2.17)$$

ifadesiyle tanımlanabilir. Bağtıda yer alan simgeler sırasıyla; N_1 ve N_2 çözeltideki kimyasal bileşenlerin mol kesirleri, \tilde{n} çözeltinin ölçülen kırma indisi ve ρ_ζ ise çözeltinin yoğunluğudur. $R_{1,2}$ molar refraktivite üzerinde, çözelti bileşenlerinin katkısı toplanabilir niteliktedir. Bu nedenle;

$$R_{1,2} = N_1 R_1 + N_2 R_2 \quad (2.18)$$

temel ve basit eşitliği geçerlidir. Çözelti ortamının $R_{1,2}$ büyüklüğü deneysel ölçümle belirlendiğinde, kinetik amaca yönelik olarak çözeltideki mol kesirleri dolayısıyla reaksiyon süresi boyunca konsantrasyon değişimlerinin izlenmesi olanaklı olabilmektedir (Cebe 1995).

Kırma indisi moleküler taneciğin geometrik yapısına dolayısıyla molar hacmine ve giderek yoğunluğuna çok yakından bağlıdır. Çözelti ortamında kimyasal bileşenlerin moleküler yapılarında ve geometrik özelliklerinde, çözelti ortamının fizikokimyasal koşullarında değişim olduğunda ve özellikle bileşenlerden birinin konsantrasyonu dolayısıyla mol fraksiyonu arttığında farklılaşma söz konusu değilse Eşitlik (2. 16) geçerlidir. Aksi durumda $R_{1,2} \neq f(N_2)$ fonksiyonel eşitliği geçerli değildir. Çünkü R_1 ve R_2 büyüklükleriyle verilen molar kırılmalar kimyasal bileşenlerin kimyasal bağ ve geometrik yapılarını, gözlenen moleküler hacimlerini değiştirmektedir. Bu durumda çözeltiye ilişkin gözlenen $R_{1,2}$ sadece N_2 mol kesrine değil R_1 ve R_2 molar kırma büyüklüklerine de bağımlı olmaktadır. $R_{1,2} = f(N_1, (1-N_1), R_1, R_2)$. Çünkü R_1 ve R_2 de ayrı ayrı $R_1 = f(R_2, N_1)$ ve $R_2 = g(R_1, N_2)$ iki bileşenin ve mol kesirlerinin fonksiyonudur.

Kırma indisi bir maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşiminin önemli bir kesimini teşkil eder, ayrıca birimsiz olup saydam maddeler için geçerli bir niceliktir. Monokromatik ışık, ν frekanslı ve serbest uzayda λ_0 dalga boyu elektromanyetik radyasyon olarak tanımlanabilir. Serbest uzayda (vakumda) faz hızı c_0 , $c_0 = \nu \cdot \lambda_0$ şeklinde verilir. Bir ortamda veya materyalde, faz hızı $c = \nu \cdot \lambda'$ a değişir ve söz konusu materyalin kırma indisi $n = c_0 / c$ olarak tanımlanır (Meeten 1999).

Bu tanımdan kırma indisinin 1' den daha büyük bir sayı olduğunu anlıyoruz, çünkü c daima c_0 ' dan daha küçüktür. Dahası boşluk için $n = 1$ ' dir. Işık bir ortamdan diğerine ilerlerken dalga boyu değişir fakat frekans değişmez. O halde $c = \nu \cdot \lambda$ bağıntısının her iki ortamda da geçerli ve $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ olması gerektiğinden,

$$c_1 = \nu_1 \cdot \lambda_1 \quad \text{ve} \quad c_2 = \nu_2 \cdot \lambda_2 \quad (2.19)$$

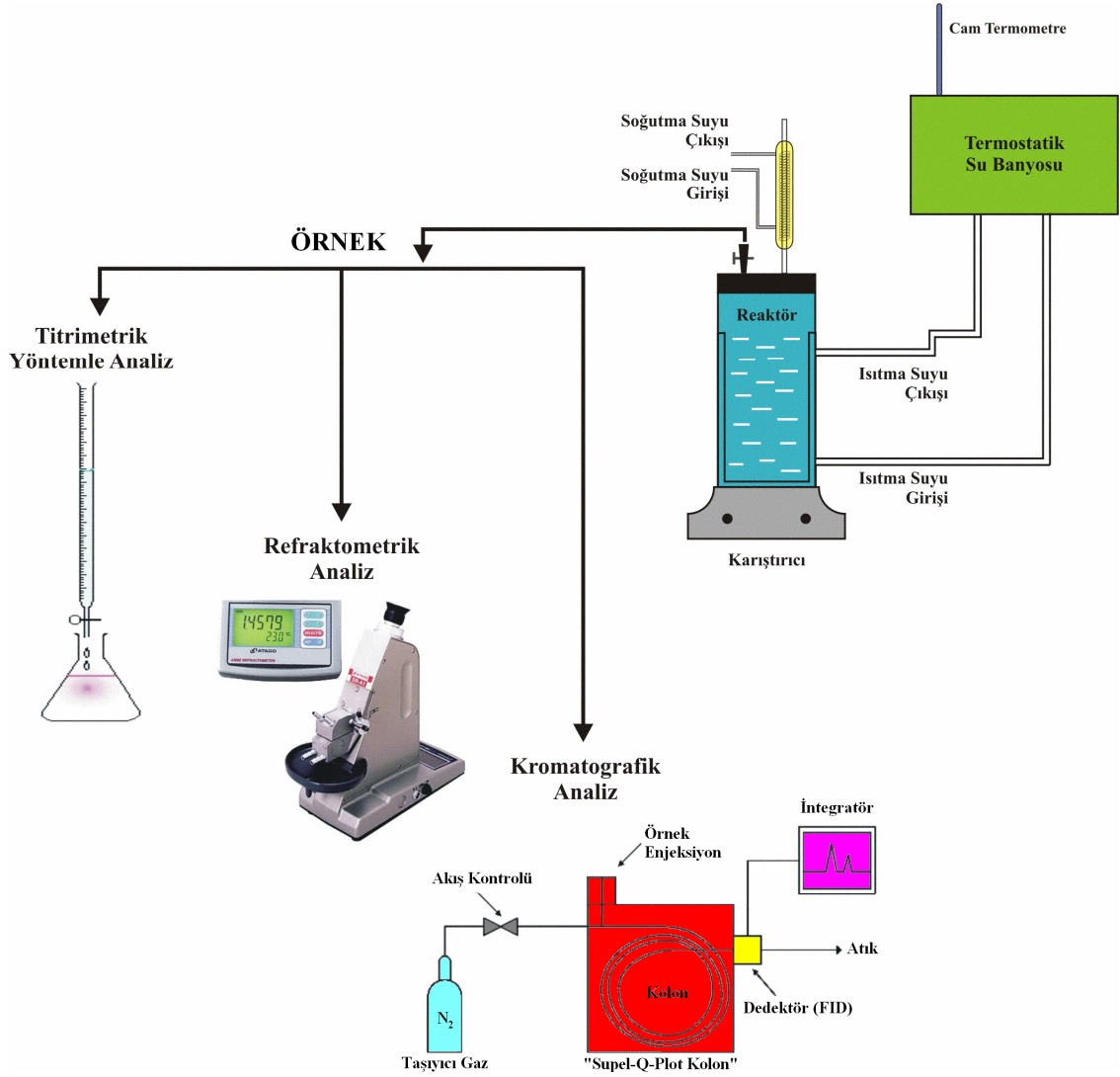
$c_1 \neq c_2$ olduğundan $\lambda_1 \neq \lambda_2$ olacaktır. Eşitlik (2.19)' daki birinci denklem ikinciyle bölüldüğünde ve sonra $n = c_0 / c$ eşitliği kullanıldığında kırma indisi ile dalga boyu arasındaki bağıntı elde edilir.

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{c_0 / n_1}{c_0 / n_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.20)$$

Buradan da; $\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2$ yazılabilir (Çolakoğlu 2002).

Kırma indisini değiştiren başlıca etkenler ışığın dalga boyu, sıcaklık ve basınçtır. Yukarıdaki eşitliklerden görüldüğü gibi kırma indisi, kullanılan ışığın dalga boyunun artması ile azalır. Sıcaklığın değişmesiyle cismin yoğunluğu değiştiğinden, kırma indisi de değişir. Sıcaklığın düşmesiyle genelde hacim büzülmesi olduğundan, ışığın yolundaki elektron sayıları ve dolayısıyla ışıkla elektronlar arasındaki etkileşme artar. Bunun sonucu ışığın o madde içindeki hızı azalır ve kırma indisi büyür. Kırma indisini değiştiren üçüncü etken basınçtır. Basıncın artması ile kırılma indisi artar. Bu artış gazlarda sıvılara göre daha fazladır (Tekin ve Cebe 2004).

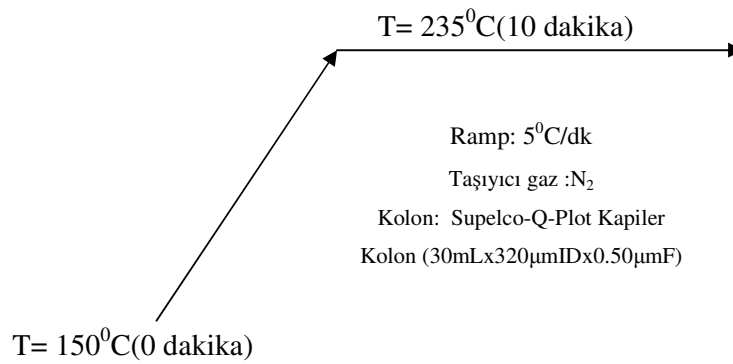
2. 2. DENEYSSEL DÜZENEK



Şekil 2. 4. Reaksiyon sistemini ve yöntemleri içeren deneysel düzenek.

Şekil 2. 4.' te gösterilen deneysel düzenekte kullanılan termostatlı su banyosu GRANT marka DIN-58966 modeldir. Karıştırıcı, HEIDOLPH MR-3000 model manyetik karıştırıcı olup 1250 rpm' ye kadar karıştırma kapasitelidir. Karıştırıcının üzerinde 150 ml maksimum hacim kapasiteli cam reaktör yer almaktadır. Cam reaktörün üst kısmı iki boyunlu olup, biri örnekleme bölgesi olarak kullanılmakta, diğerinin üzerine de buhar kaybını önlemek amacıyla geri soğutucu yerleştirilmiştir. Reaktör içerisindeki karışımdan belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin ağız

kapatılıp oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra; 1) 1 ml' lik kısmı ayarlı NaOH çözeltisiyle fenolftalein indikatörü beraberinde titre edilmiştir, 2) ATAGO marka DR-A1 model dijital Abbe Refraktometresi ile kırma indisleri ölçülmüştür ve 3) 0.1 μ l' lik kısmı UNICAM marka 610 model, Alev İyonlaşma Dedektörü (FID) ve Supel-Q-Plot (porous divinylbenzene polymer, 30.0m(uzunlukta) x 320 μ m(iç çaplı) x 0.50 μ m(film kalınlıklı)) kapiler kolon donanımlı Gaz Kromatografisi cihazı ile analiz edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak N₂ kullanılmıştır. GC için uygulanan sıcaklık programı Şekil 2. 5.' te gösterilmektedir.



Şekil 2. 5. Gaz Kromatografisinde uygulanan sıcaklık programı.

2. 2. 1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde üç farklı ticari kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine katalizatör olarak kullanılmıştır. Bunlar sırasıyla Amberlyst-15, Amberlite IR-120 ve Dowex 50W olup tümü Sigma-Aldrich' ten temin edilmiştir. Ayrıca bu reğinelerden Dowex50W' nin %2, %4 ve %8 divinilbenzen içeriği ve (50-100), (100-200) ve (200-400) mesh aralığına sahip sırasıyla çapraz bağ oranı ve tanecik büyüklüğü açısından farklılık teşkil eden türleri ile de çalışılmıştır. Söz konusu katalizatörlerin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2. 1.' de verilmektedir.

Çizelge 2. 1. Esterleşme reaksiyonlarında katalizatör olarak kullanılan iyon değiştirici reçinelerin bazı fizikokimyasal özellikleri.

Özellikler	Amberlyst-15	Dowex 50Wx2-4-8	Amberlite IR-120
Fonksiyonel Grup	Sülfonik asit	Sülfonik asit	Sülfonik asit
Tür	Makro gözenekli	Jel (mikro gözenekli)	Jel tip
Mesh Büyüklüğü	20-50	20-50	16-45
Ort. Partikül Büyük. (μm)	560	570	525
Termal Kararlılık ($^{\circ}\text{C}$)	120	150	120
Su İçeriği (%)	2.00	78.44-66.41-44.81	53.50

Esterleşme reaksiyonlarında kullanılan alkollerden; metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 2-propanol, 2-bütanol ve n-amil alkol (1-pentanol), asitlerden ise asetik asit ve propiyonik asit Merck' ten temin edilmiştir.

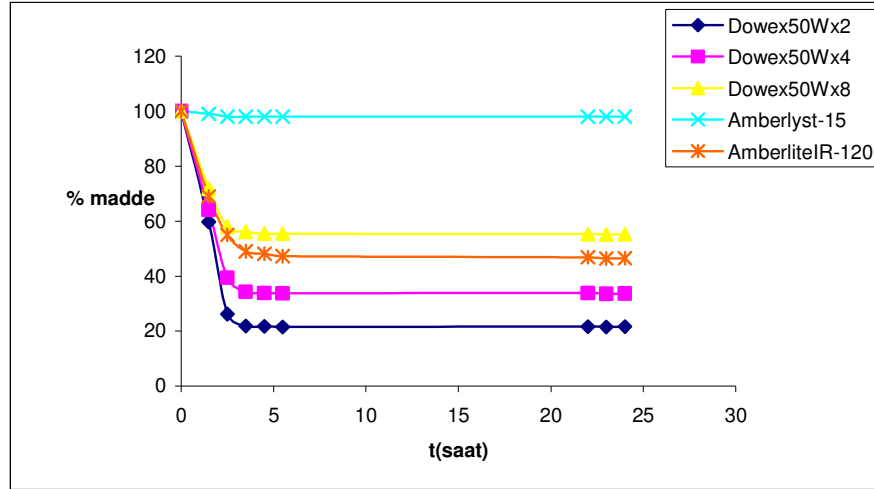
2. 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar dört temel gruptan meydana gelmektedir. Birinci grup çalışma, bilinen model bir esterleşme reaksiyonunu çeşitli kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineler katalizatorlüğünde gerçekleştirip bu reaksiyona ilişkin kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesinden ibarettir. Ayrıca esterleşme reaksiyonu farklı yöntemlerle izlenip bu yöntemlerin birbirine kıyasla doğruluk ve duyarlılıkları karşılaştırılmıştır. İkinci grup çalışma, propiyonik asit ve n-amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonu için benzer işlemleri içermekle birlikte, kullanılan katalizatorlerin fizikokimyasal özellikleriyle söz konusu esterleşme reaksiyonuna ait kinetik parametreler arasındaki ilişkilerin belirlenmesinden oluşmaktadır. Üçüncü grup çalışmada, kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine katalizatorlüğünde (heterojen) gerçekleştirilen propiyonik asit n-amil alkol esterleşmesi, reçinenin verdiği H^+ konsantrasyonuna özdeş miktardaki H_2SO_4 katalizatorüyle (homojen) gerçekleştirilip reçinenin katalitik pay içinde yer alan yüzey katkısı hız sabitleri bazında belirlenmiştir. Son olarak da propiyonik asidin C_1-C_5 arasındaki alkollerle özdeş koşullarda esterleşme reaksiyonları gerçekleştirilip sterik ve indüktif etkinin reaksiyon üzerindeki etkisinin bir başka deyişle Taft korelasyonuna ilişkin denklemlerin belirlenmesini içermektedir. Fakat bu aşamalara geçmeden önce katalizator olarak kullanılan kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinelerin reaksiyon hızı üzerindeki etkilerinin oldukça önemli olduğunu tahmin ettiğimiz su içeriği ve kapasite değerleri gibi bazı fizikokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

2. 3. 1. Katalizatorlerin Su İçeriğinin Tayini

Bunun için öncelikle katalizator olarak kullanılan tüm reçineler (Amberlyst-15, Amberlite IR-120, Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8) ± 0.0001 hassasiyetli terazi ile yaklaşık 1 gramlık kütlelerde tartıldı. Petri kaplarına alınan bu katalizatorler $110^\circ C$ ' deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletildi. Düzenli aralıklarla etüvden alınan kaplar desikatörde oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildikten sonra tartılıp, tartım sonuçlarına göre % madde miktarları hesaplanıp zamana karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 2. 6.) ve dengeye ulaştığı andaki % madde miktarından % su içeriği hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarına göre reçinelerin su

içerikleri sırasıyla Amberlyst-15 için %2.00, Dowex 50x2 için %78.44, Dowex 50Wx4 için %66.41, Dowex 50Wx8 için %44.81 ve Amberlite IR-120 için %53.50 olarak belirlenmiş olup bu değerler Çizelge 2. 1.' de de yer almaktadır.



Şekil 2. 6. İyon değiştirici reçinelerin 110°C' de sabit tartıma gelinceye kadar zamana karşı hesaplanan % madde miktarı.

2. 3. 2. Katalizatörlerin Kapasite Değerlerinin Hesaplanması

50.0021 gram NaCl ve 4.0105 gram NaOH (0.1 N) içeren 1 litrelik bir karışım hazırlanmıştır. Bu karışımın 50 ml' lik kısımlar alınıp yaklaşık 0.2500 ± 0.0004 gramlık tartımlar halindeki reçine ile muamele edilip 25°C' de 1 gece boyunca çalkalayıcıda tutulmuştur. Her bir karışım süzölmüş ve süzöntülerden alınan 5 ml' lik kısımlar ayarlı 0.1 N HCl çözeltisi ile fenolftalein indikatörü beraberinde titre edilmiştir. Kapasite değerleri (meq/gram cinsinden) Eşitlik (2. 21)' e göre hesaplanmış ve işlem her bir katalizatör için en az 3-4 defa tekrarlanmış olup standart hatalarıyla birlikte Çizelge 2. 2.' de verilmektedir.

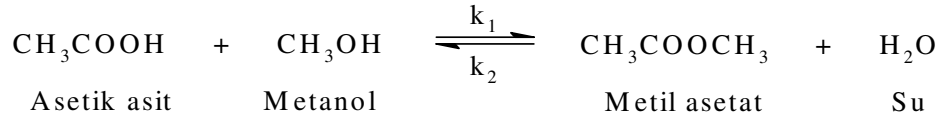
$$\text{Kapasite (meq/gram)} = \frac{(50 \times 0.1N_{\text{NaOH}}) - (ml_{0.1N_{\text{HCl}}} \times 0.1N_{\text{HCl}})}{\text{gram}_{\text{reçine}} \times (\% \text{ madde})} \quad (2. 21)$$

Çizelge 2. 2. Üç farklı ticari iyon değiştirici reçine için hesaplanmış standart hata değerleriyle birlikte kapasite büyüklükleri.

Katalizatör Türü	Amberlyst-15	Dowex 50Wx2-4-8	AmberliteIR-120
Kapasite(meğ/gram)	4.9003	4.7717 - 4.5502 - 4.3509	4.3289
± Standart hata	0.1026	0.1255 - 0.1150 - 0.1040	0.1096

2. 3. 3. Asetik Asit Metanol Esterleşme Kinetiği (Model - 1)

İyon değiştirici reçineler tarafından katalizlenen pek çok esterleşme reaksiyonu homojen ya da heterojen benzeri şeklinde ele alınabilmektedir. İdeal homojen durum reçinenin komple şişmesini ve polimere bağlı $-SO_3H$ grubunun tamamen dissosiyasyonunu gerektirir. Xu ve Chuang (1996), asetik asit-metanol esterleşme reaksiyonunun kinetik mertebesinin çözünmüş elektrolit aracılığıyla gerçekleştirilen homojen katalizdekiyle aynı olduğu sonuçlarını çıkarmışlardır. Bu da reaksiyon mekanizmasının homojen ya da heterojen katalizatörle gerçekleştirildiğinde aynı olduğu görüşünü desteklemesi açısından güçlü bir delil teşkil etmiştir. Sonuçta metil asetat sentez reaksiyon kinetiğini incelerken homojen modellemeyi kullanmışlardır. Yine metil asetat sentezine ilişkin benzer bir çalışmada, özellikle makro gözenekli reçinelerin katalizatör olarak kullanıldığı durumlarda gözenek ve film difüzyonu sınırlamalarının olmadığı kabullenmesinden hareketle gözeneklerdeki ve çözelti ortamındaki reaktan konsantrasyonunun aynı olduğu savunularak ikinci mertebe tersinir homojen reaksiyon modeli kullanılmıştır (Kırbaşlar ve ark. 2001b). Ancak bunun yanında Ppken ve arkadaşlarının (2000) yaptığı bir çalışmada ise, metil asetatın sentezine ait esterleşme reaksiyonunda kullanılan kinetik modelde reaktan ve ürünlerin adsorpsiyon terimleri dikkate alındığında daha iyi bir uyum elde edildiği önerilmiştir. Böylece, özellikle düşük dönüşümlerdeki yani ürün konumundaki suyun fazla miktarda oluşup reçine için kuvvetlice adsorplanacak bir aday olmasına fırsat vermeden ayrıca düşük katalizatör konsantrasyonu kullanarak reaksiyonu olabildiğince yavaşlatarak esterleşme reaksiyonun kinetiğinin başlangıçtaki matematiksel modellemesi prensip olarak hem homojen hem de heterojen katalizatre uygulanabilen ikinci mertebe tersinir reaksiyon kinetiğine dayandırmak mümkündür (Lilja ve ark. 2002b).



Çalışmamızda öncelikle bilinen bir esterleşme reaksiyonu olarak metil asetatın esterleşmesi model reaksiyon olarak seçilip bu reaksiyonla ilgili olarak karıştırma hızı, katalizatör kütlesi, sıcaklık, reaktanlar arası mol oranı, katalizatör tanecik büyüklüğü (mesh), çapraz bağ oranı, farklı katalizatörler gibi parametrelerin reaksiyon hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca söz konusu reaksiyonda 3 farklı yöntem izlenerek, yöntemlerin birbirine göre kullanım geçerlilik aralıkları tespit edilmiştir.

2. 3. 3. 1. Karıştırma Hızının Etkisi

Burada amaç, dış kütle transferinin reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır. Literatürdeki heterojen katalizli esterleşme reaksiyonları türündeki reaksiyonlar için dış kütle transfer direncinin ihmal edilebilir büyüklükte olduğu varsayımından emin olmak amacıyla esterleşme reaksiyonu farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilerek öncelikle dış kütle transfer direncinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla (asetikasit:metanol) arasındaki mol oranı (1:1) olacak şekilde, asetik aside göre kütlece %5 Amberlyst-15 katalizatörü beraberinde, 60°C' de sırayla 200, 300, 400, 500, 700 ve 1000 rpm (round per minute) karıştırma hızlarında esterleşme reaksiyonlarının kinetiği incelenmiştir. Öncelikle toplam 100 ml' lik hacim içindeki miktarı 1.022 mol olacak şekilde karşılıklı gelen asetik asit ve asetik aside göre kütlece %5 (~ 3.06 gram) katalizatör 60°C' deki reaktöre alınmış ve termal dengeye gelinceye kadar termostatta bekletilmiştir. Bu sırada farklı bir yerde termal dengeye getirilen metanolden yine 1.022 molüne tekabül eden hacmi reaktöre akıtılmış ve karıştırıcı açılıp kronometre çalıştırılmıştır. Hemen bir örnek alınarak başlangıçtaki asit konsantrasyonu, daha sonra da düzenli aralıklarla örnekler alınıp reaksiyona girmeden kalan asetik asit konsantrasyonu volumetrik olarak analiz edilmiştir.

2. 3. 3. 2. Katalizatör Kütlesinin Etkisi

Bu aşamada, metilasetatın sentezinde farklı asit katalizatörü kütleleri kullanılarak reaksiyon hız sabiti üzerindeki etkisi incelenmiştir. Asetik asit kendi başına zayıf bir asittir ve biraz katalitik etkiye sahiptir. Dolayısıyla katalizatör olmadığı bile yavaş bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Metil asetat esterleşme reaksiyonunda katalizatör miktarının etkisi, 60°C' de, (asetik asit:metanol) (1:1) mol oranında, 700 rpm karıştırma hızında, asetik aside göre kütlece %1 ile %10 arasında değişen Amberlyst-15 katalizatörü beraberindeki reaksiyon koşullarında araştırılmıştır.

2. 3. 3. 3. Partikül Büyüklüğünün Etkisi

Partikül içi difüzyonel direncin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda, farklı büyüklükteki partiküllere elenmiş makro gözenekli reçineler kullanılmakta ve bu tür iyon değiştirici katalizatörler için hız kontrol basamakları yüzey üzerindeki reaksiyon ya da makro gözenek içine difüzyon olabilmektedir. Literatür çalışmalarında, partikül içi difüzyonel direncin bu tür katalizatörler için var olmadığı önerilmiştir, ancak mikro gözenekli türdeki reçineler için aydınlatıcı bir bilgi verilememiştir (Yadav ve Mehta 1994). Bu konudaki şüpheleri elimine etmek amacıyla çalışmalarımızda küçük tanecik çaplı (~ 500-570 µm) katalizatörler seçilmiştir ve mesh büyüklükleri (inç karedeki tanecik sayısı) farklı üç katalizatörle reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Bunun için 60°C' de, 700 rpm karıştırma hızında, (asetik asit:metanol) (1:1) mol oranında, asetik aside göre kütlece % 10 Dowex 50Wx4 reçinesinin 50-100, 100-200 ve 200-400 mesh aralıklarına sahip olan türleriyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonları incelenmiştir.

2. 3. 3. 4. Çapraz Bağ Oranının Etkisi

Mikro gözenekli ve makro gözenekli reçineler çapraz bağlanmaya karşı farklı yönde davranış göstermektedirler. Dowex 50W' nin de içinde yer aldığı mikro gözenekli iyon değiştirici reçinelerde reaksiyon hızı kopolimerin çapraz bağlanmasına sıkıca bağımlılık gösterirken makro gözenekli reçinelerde bu bağımlılık oldukça düşüktür. Farklı çapraz bağlı reçinelerde jel içerisinde yerleşmiş sülfonik asit gruplarının ulaşılabilirliği farklı olduğundan reaksiyon hızı da değişir. İyon

değiştiricilerin şişmesi çapraz bağlanmanın azalmasıyla artar. Yani moleküller sıvı fazdan polimer kütlesi boyunca yüzey altında yerleşmiş sülfonik asit grubuna daha kolay ulaşmaktadır. Makro gözenekli iyon değiştiriciler gözenekli bir yapıya sahiptirler ve yüzeyleri çapraz bağlanmayla değişir. Bu nedenle kopolimer çapraz bağlanması makro gözenekli reçinelerde iki zıt yönde etki yapar: artan çapraz bağlanmayla mikro gözenekli iyon değiştiricilere benzer şekilde reçine içerisindeki aktif merkezlerin ulaşılabilirliği azalır. Fakat aynı zamanda yüzeyi artar ki bu durum daha fazla sayıdaki aktif grubun sıvı fazdan direkt olarak yaklaşmasına izin verir. Bu iki etkinin kombinasyonu, reaksiyon hızının makro gözenekli iyon değiştiricinin çapraz bağlanmasına biraz bağlı olmasına neden olur (Rodriguez ve Setinek 1975).

Mikro gözenekli iyon değiştirici reçinelerin çapraz bağlanma derecesinin reaksiyon hızı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla %2, %4 ve %8 çapraz bağlı Dowex 50W reçineleriyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarının kinetiği volumetrik olarak izlenmiştir. Reaksiyon koşulları üçünde de aynı olmak koşuluyla, (asetik asit:metanol) (1:1) mol oranı, 60°C sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı, %10 katalizatör konsantrasyonu şeklinde uygulanmıştır.

2. 3. 3. 5. Katalizatör Türünün Etkisi

Çalışmanın bu kesiminde fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2. 1.' de verilen Amberlyst-15 (makro gözenekli), Amberlite IR-120 (mikro gözenekli) ve Dowex 50Wx4 (mikro gözenekli) iyon değiştirici reçinelerin reaksiyon hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Söz konusu katalizatörlerle aynı koşullarda olmak üzere (asetik aside göre kütlece %10 katalizatör, 60°C sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı, (asetik asit:metanol) (1:1) mol oranı) gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarının kinetiği volumetrik yöntemle izlenmiştir.

2. 3. 3. 6. Mol Oranının Etkisi

Asetik asidin metanole mol oranı, mol oranı değişiminin asetik asit dönüşümü üzerindeki etkisini belirlemek için (4:1)' den (1:4)' e kadar değiştirilmiştir. Katalizatör miktarı, 60°C' de sabit sıcaklıkta, sabit karıştırma hızında (700 rpm), kütlece asetik

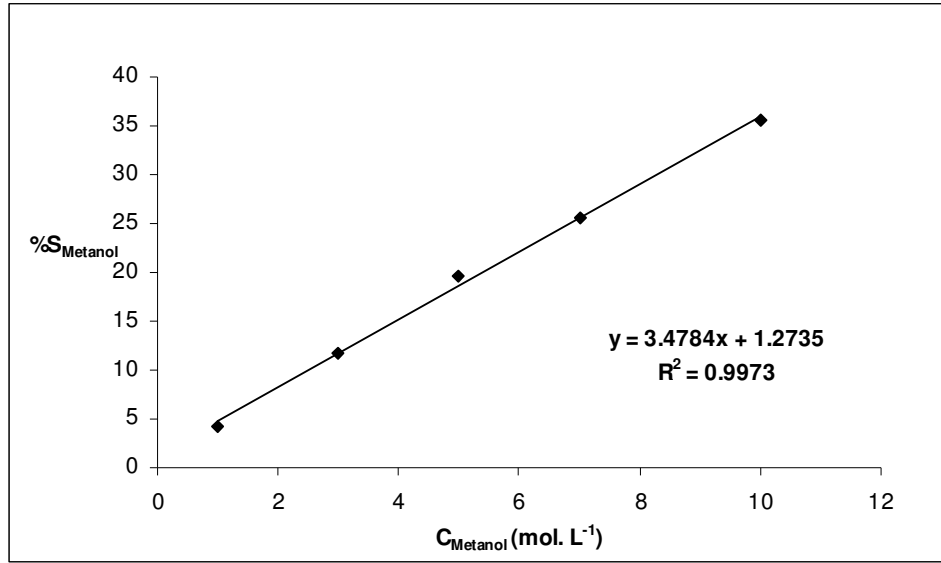
aside göre %5 (~ 4.6 gram) konsantrasyonunda tutulmuştur. Reaksiyonların zamana karşı ilerleyişleri volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenmiştir.

2. 3. 3. 7. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın reaksiyonun kinetik ve termodinamik parametreleri üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla reaksiyon sıcaklığı 50, 55, 60 ve 65°C' ye ayarlanarak diğer reaksiyon koşulları aynı olmak üzere (700 rpm karıştırma hızı, (1:1) mol oranı, kütlece %5 katalizator (Amberlyst-15)) söz konusu reaksiyonun kinetiği volumetrik, refraktometrik ve kromatografik olarak incelenmiştir. Burada amaç; sıcaklıkla hız sabitlerinin değişiminden reaksiyon aktivasyon enerjisinin, sıcaklıkla denge sabitinin değişiminden de reaksiyon entalpisi ve entropisi değerlerinin belirlenmesidir.

2. 3. 3. 8. Yöntemlerin Karşılaştırılması

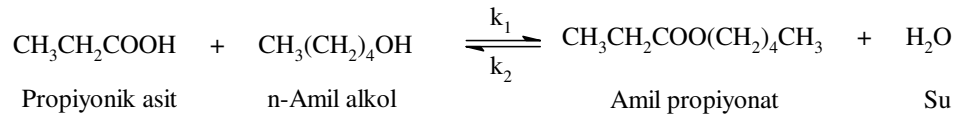
Reaksiyon koşulları aynı olmak üzere ((1:1) mol oranı, 60°C sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı, kütlece %10 katalizator) metanol asetik asit esterleşme reaksiyonu en az 4 kez tekrarlanarak kullanılan yöntemlere ilişkin bağıl hataların ve geçerlilik sıralamasının belirlenmesi hedeflenmiştir. Volumetrik yöntemde bu bölümün başında da belirtildiği gibi reaksiyon karışımından düzenli aralıklarla alınan örneğin 1 ml' lik kısmı ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Böylece söz konusu t süresindeki reaksiyona girmeden kalan asetik asit konsantrasyonu tayin edilmiştir. Kromatografik yöntemde ise alınan örneğin 0.1µl' lik kısmı enjekte edildikten sonra uygulanan sıcaklık programıyla elde edilen kromatogramdaki metanol alanları belirlenmiştir. Daha sonra kromatografik ayırma sırasında kullanılan ve Şekil 2. 5.' te verilen sıcaklık programı uygulanarak metanol konsantrasyonlarını tayin etmek amacıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 2. 7.). Son olarak da alınan örneklerin kırma indisleri ölçülerek, refraktometrik yöntemle reaksiyonun ilerleyişi takip edilmiştir.



Şekil 2. 7. Gaz Kromatografisiyle metanol konsantrasyonu tayini için kullanılan (C_{Metanol} (mol. L⁻¹)' e karşılık %S_{Metanol}) kalibrasyon grafiği.

2. 3. 4. Amil Alkol Propiyonik Asit Esterleşme Kinetiği (Model - 2)

Hoş meyve kokulu olduğundan gıda katkı maddelerinde, sıvı temizleyicilerde, güzel kokulu çözenlerde ayrıca yazıcı mürekkeplerinde kullanılan amil propiyonat, endüstriyel açıdan oldukça önem taşıyan bir esterdir. Bunun dışında yavaş buharlaşan bir sıvı olması viskozitesinin düşük olmasına neden olmakta bu da GC ile analizini mümkün kılmaktadır. Söz konusu esterleşme reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Bu reaksiyon için de tıpkı metal asetat esterleşmesinde olduğu gibi karıştırma hızı, katalizör konsantrasyonu, sıcaklık, reaktanların mol oranı, tanecik büyüklüğü, çapraz bağ oranı gibi reaksiyon hızını etkileyen faktörler çalışılmıştır. Bununla birlikte katalitik aktivitelerini karşılaştırmak üzere seçilen farklı iyon değiştirici reçineler önce herhangi bir ön işlem yapılmaksızın daha sonra da kurutularak su içerikleri eşit düzeye getirildikten sonra kullanılmıştır. Bunun için katalizörler öncelikle 353K gibi çok yüksek olmayan bir sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar etüvde bekletilmiştir. Çünkü

yüksek sıcaklıklarda kurutmak, reçinenin polistiren matriksinin desülfonizasyonu nedeniyle $-SO_3$ formundaki sülfonik asit gruplarının kaybolması riskini taşır. Sülfolanmış polistiren-divinilbenzen katyon değiştirici reçinelerin katalitik aktivitesi polimerin sülfolanma derecesine oldukça bağlıdır. Bu, asit bölgelerinin artan konsantrasyonu nedeniyle fakat daha da önemli bir faktör asit kuvvetinin sülfonasyon düzeyiyle de artış göstermesidir. Reçineler susuz katalizatörler olarak kullanıldığında bu artan asit kuvveti, disüstitüsyon derecesi, sülfon köprülerinin varlığı ve komşu gruplar arasındaki etkileşimler gibi yapısal özelliklerin direkt bir sonucudur. Artan asit kuvveti; suyun varlığında seyreltik çözeltide baskın olan hidronyum iyonundan daha güçlü olan ortak yüzeye doğru asit gruplarını sürükleyen iç jel çözeltisindeki artan asit konsantrasyonu nedeniyle (Coutinho ve ark. 2004, Hart ve ark. 2002).

2. 3. 4. 1. Karıştırma Hızının Etkisi

Reaksiyonun ilerleyişinde dış kütle transfer direnci karıştırma hızından etkilenebilir. Bu nedenle sıvı film direncini elimine edebilmek için yüksek derecede çalkalama hızı kullanılmıştır. Karıştırma hızının propiyonik asit-n-amil alkol esterleşme reaksiyonu üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla diğer reaksiyon koşullarının tümü aynı olmak üzere ((propiyonik asit:n-amil alkol) (1:1) mol oranı, propiyonik aside göre kütlece %5 katalizatör, 333K) sırasıyla 300, 500, 700 ve 1000 rpm karıştırma hızlarında reaksiyon kinetiği volumetrik olarak izlenmiştir. Bu amaçla 333K' de termal dengeye getirilmiş propiyonik asidin 100 ml' lik toplam hacim içindeki mol sayısı 0.5392 olacak şekilde karşılık gelen miktarı (40.84 ml) reaksiyon kabına alınıp üzerine propiyonik aside göre kütlece %5 Amberlyst-15 (~2 gram) eklenmiştir. Başka bir yerde aynı sıcaklıkta termal dengeye getirilmiş amil alkolden yine 100 ml' lik toplam hacim içindeki mol sayısı 0.5392 olacak şekilde karşılık gelen hacmi (59.16 ml) reaktöre eklenmiş ve kronometre çalıştırılmıştır. Çok az bir süre karıştırılıp hemen bir örnek alınmış ve başlangıçtaki asit konsantrasyonu tayin edilmiştir. Daha sonra değişik t sürelerinde alınan 3 ml' lik örneklerin 1ml' si ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir.

2. 3. 4. 2. Katalizatör Kütlesinin Etkisi

Katalizatör miktarının reaksiyon hızı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla %1 ile %40 arasında değişen kütlelerdeki Amberlyst-15 reçinesi beraberinde diğer

reaksiyon koşulları aynı olmak üzere ((propiyonik asit:n-amil alkol) (1:1) mol oranı, 333K sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı) gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarının kinetiği volumetrik olarak izlenmiştir. Burada amaç, asit grubunun sayısı arttıkça yani aktif bölgelerin sayısı dolayısıyla yüzey alanı arttıkça reaksiyon hızının değişimini incelemek ve reaksiyonun dış difüzyon kontrollü olup olmadığını araştırmaktır.

2. 3. 4. 3. Partikül Büyüklüğünün Etkisi

Model reaksiyon üzerindeki iç difüzyonel etkileri incelemek amacıyla farklı mesh büyüklüklerine sahip (50-100, 100-200 ve 200-400 mesh) Dowex 50Wx4 reçineleri 353K' de sabit tartıma gelinceye kadar (~ 2 gün) kurutulduktan sonra katalizatör olarak kullanılmıştır. Reaksiyon koşulları üç farklı mesh büyüklüğündeki katalizatörlerle gerçekleştirilen deneylerde özdeş tutulmuştur. Yani, (propiyonik asit:n-amil alkol) (1:1) mol oranı, 333K sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı ve propiyonik aside göre kütlece %10 (~ 4 gram) katalizatör konsantrasyonu tüm deneylerde uygulanarak mesh büyüklüğü değişiminin reaksiyon hızı üzerindeki etkisi volumetrik yöntemle araştırılmıştır.

2. 3. 4. 4. Çapraz Bağ Oranının Etkisi

Reaksiyon hızı üzerindeki divinilbenzen içeriğinin etkisini araştırmak için reaksiyonlar %2, %4 ve %8 DVB içeren Dowex 50W reçinelerinin katalizatörlüğünde diğer tüm reaksiyon koşulları aynı olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar; sıcaklık 333K, 700 rpm karıştırma hızı, (propiyonik asit:n-amil alkol) (1:1) mol oranı ve %10 (~ 4 gram) katalizatör konsantrasyonu şeklinde tutularak reaksiyon kinetiği volumetrik olarak izlenmiştir. Farklı çapraz bağlı bu reçineler kullanılmadan önce sabit tartıma gelinceye kadar 353K' de etüvde kurutulmuştur.

2. 3. 4. 5. Katalizatör Türünün Etkisi

DeneySEL çalışmalarda iki farklı sınıf ‘‘makro gözenekli’’ ve ‘‘mikro gözenekli’’ iyon değiştirici reçine katalizatör olarak kullanılmıştır. Öncelikle üç katalizatör, Amberlyst-15 (makro gözenekli), Amberlite IR-120 (mikro gözenekli) ve Dowex 50Wx2 (mikro gözenekli) herhangi bir ön işlem yapılmaksızın, (propiyonik

asit:n-amil alkol) (1:1) mol oranında, 700 rpm karıştırma hızında, 333K sıcaklıkta ve propiyonik aside göre kütlece %10 katalizatör konsantrasyonunda kullanılmıştır. Daha sonra bu katalizatörler 353K' de sabit tartıma getirilerek aynı koşullarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında tekrar kullanılmıştır. Katalizatörlerin aktiflik sıralaması yüzey alanı ve gözenek büyüklüğüne bağlı olarak değişen k_1 hız sabitlerine göre belirlenir (Yadav ve Bhagat 2005). Su içeriklerinin farklı ve eşit olduğu birinci ve ikinci durumdaki reaksiyon hızları volumetrik olarak izlenmiştir.

2. 3. 4. 6. Mol Oranının Etkisi

Propiyonik asidin amil alkole mol oranı (4:1)' den (1:6)' a kadar değiştirilerek %10 katalizatör konsantrasyonunda (~ 4 gram Amberlyst-15), 333K sıcaklıkta, 700 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen reaksiyonda propiyonik asit dönüşümü üzerindeki etkisi volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle incelenmiştir. Böylece mol oranı değişiminin propiyonik asit dönüşümü üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

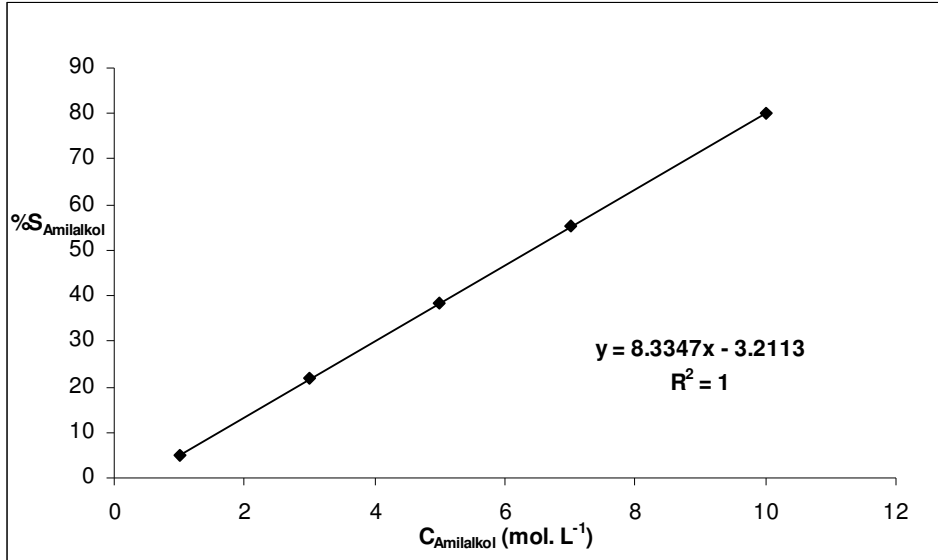
2. 3. 4. 7. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın reaksiyon hızı üzerindeki etkisi, esterleşme reaksiyonlarını 333, 338, 343 ve 348K' de diğer tüm reaksiyon koşulları aynı olmak üzere (700 rpm karıştırma hızı, (propiyonik asit:n-amil alkol) (1:1) mol oranı, propiyonik aside göre kütlece %10 Amberlyst-15, Dowex 50Wx2 ve Amberlite IR-120 katalizatör konsantrasyonu) gerçekleştirilerek volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemler izlenerek araştırılmıştır. Tüm katalizatörler 353K' de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Her bir katalizatör için söz konusu reaksiyonun aktivasyon enerjileri, aktivasyon entropileri ve reaksiyon entalpileri hesaplanmıştır.

2. 3. 4. 8. Yöntemlerin Karşılaştırılması

Propiyonik asit ve n-amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonu reaksiyon koşulları aynı olmak üzere ((propiyonik asit:n-amil alkol) (1:1) mol oranı, 60°C sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı, kütlece %10 katalizatör) 4 kez tekrarlanarak kullanılan yöntemlere ilişkin bağlı hatalar ve geçerlilik sıralamasının belirlenmesi hedeflenmiştir. Volumetrik yöntemde metil asetat esterleşmesinde olduğu gibi

reaksiyon karışımından değişik t sürelerinde alınan örneğin 1 ml' lik kısmı ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Böylece herhangi bir t anındaki reaksiyona girmeden kalan asit konsantrasyonu tayin edilmiştir. Kromatografik yöntemde ise alınan örneğin 0.1µl'lik kısmının enjeksiyonuyla ve Şekil 2. 5.' te verilen sıcaklık programının uygulanmasıyla elde edilen kromatogramlardaki n-amil alkol alanları belirlenmiştir. Daha sonra aynı sıcaklık programının uygulandığı ve n-amil alkol konsantrasyonlarını tayin etmeye yönelik olarak Şekil 2. 8.' de gösterilen kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Son olarak da alınan örneklerin kırma indisleri ölçülerek, refraktometrik yöntemle reaksiyonun ilerleyişi takip edilmiştir.



Şekil 2. 8. Gaz Kromatografisiyle n-amilalkol konsantrasyonu tayini için kullanılan ($C_{Amilalkol} (mol. L^{-1})$ ' e karşılık $\%S_{Amilalkol}$) kalibrasyon grafiği.

2. 3. 5. Reçine Yüzey Katkı Payının Belirlenmesi

Homojen reaksiyon modellemesi kullanılarak çözülen amil propiyonat esterleşme reaksiyonunun kinetiğinde, heterojen katalizatör olarak kullanılan iyon değiştirici reçine aslında fonksiyonel grubunun ($-SO_3H$) reaksiyon ortamına verdiği H^+ ile homojen, yüzeyi nedeniyle de heterojen katalitik katkı paylarını içermektedir. Ancak tüm hız sabitlerine ilişkin hesaplamalarda yüzey katkı payları ihmal edilmiş olup homojen katalizatörmüş gibi ortama sağladıkları protonlar neticesinde hesaplanan hız

sabitleri dikkate alınmıştır. Katalizatör olarak kullanılan iyon değiştirici reçineye ait homojen ve heterojen yüzey katkı paylarını belirlemek üzere yapılan çalışmalarda, öncelikle propiyonik asit-n-amil alkol esterleşme reaksiyonu 60⁰C’ de, 700 rpm karıştırma hızında, propiyonik asit ve n-amil alkol arasındaki mol oranı (1:1) olacak şekilde katalizatörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra reaksiyon diğer tüm deneysel koşullar aynı tutularak 80⁰C’ de sabit tartıma getirilmiş propiyonik aside göre kütlece %1 konsantrasyondaki (~ 0.4 gram) Dowex 50Wx2 katalizatörü beraberinde tekrarlanmıştır. Dowex 50Wx2 reçinesinin proton kapasitesi: 4.7717 meq/gram’ dır ve 0.4 gram kullanıldığı durumda 4.7717 meq/gram x 0.4 gram = 1.9087 meq H⁺’na karşılık gelen H₂SO₄(%98, 1.84 g/cm³, 98.08 gram/mol) miktarı; 0.052 ml yani 52 µl’ dir. Aynı esterleşme reaksiyonunun kinetiği 52 µl H₂SO₄ beraberinde tekrar izlenmiştir. Ancak bu miktar Dowex 50Wx2’ nin proton kapasitesinin tamamına karşılık gelmektedir, yani reçinenin tüm protonlarını verdiği bir başka deyişle sülfonik asit gruplarının tamamının dissosiyeye olduğunu kabul ettiğimiz durumdaki miktardır. Bu nedenle bir sonraki aşamada reaksiyon süresince ölçülen pH yardımıyla, Dowex 50Wx2’ nin ne kadar proton verdiği belirlendikten sonra bu H⁺’ na (0.2884 mmol) karşılık gelen H₂SO₄ (15.69 µl) ile söz konusu reaksiyon tekrar incelenerek reaksiyon süresince değişen propiyonik asit dönüşümleri deneysel olarak belirlenmiştir.

2. 3. 6. Taft Eşitliğinin Korelasyonu

Alifatik organik bileşiklerin hız sabitleri genelde, herhangi bir mezomerik etki olmadığında Taft eşitliğiyle korele edilmektedir (Anonim 1997, Vojtko 1990). Reaksiyon hızı, asit ve alkolün alkil grubunun büyüklüğüne oldukça bağlıdır. Literatürlerde, alkil grubunun büyüklüğündeki artışla hızdaki azalmanın giderek küçüldüğü savunulmaktadır. Reaksiyon hızındaki bu azalma iki sebepten olabilir:

1. Asit molekülüne atakta bulunan alkil grubunun indüktif etkisi ve sterik engelleme ve
2. Alkollerin molekül ağırlığındaki artışla gözenek difüzyonundaki azalmadır (Elewady ve ark. 1987, Nagaraju ve Shamshuddin 2005). Propiyonik asit esterleşmesinde, alkol molekülündeki alkil grubunun doğasının etkisi metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, n-amil alkol, 2-propanol, 2-bütanol gibi çeşitli alkoller kullanılarak araştırılmıştır. Reaksiyon koşulları tüm esterleşme reaksiyonlarında özdeş tutulmuş olup (333K sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı, (propiyonik asit:n-amil alkol)

(1:1) mol oranı, propiyonik aside göre kütlece % 10 katalizator konsantrasyonu) söz konusu reaksiyonların hızları (k_1) hız sabitlerine göre değerlendirilmiştir.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3. 1. ASETİK ASİT METANOL ESTERLEŞME REAKSİYON SONUÇLARI (MODEL - 1)

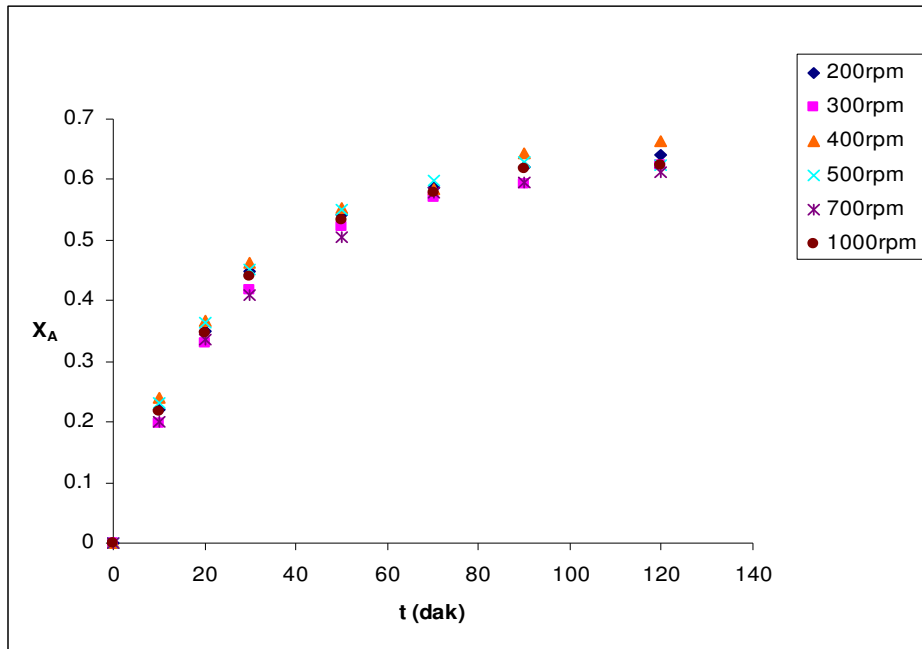
Metil asetat sentezine ilişkin gerçekleştirilen reaksiyonlarda söz konusu reaksiyonun hızı üzerinde karıştırma hızı, katalizatörün (kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine) kütlesi, tanecik büyüklüğü, çapraz bağ oranı ve türü ile reaktanlar arası (asetik asit:metanol) mol oranı ve sıcaklık gibi önemli değişkenlerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu reaksiyonun ilerleyişi üç farklı yöntemle izlenmiş olup, bu yöntemlerin birbirine kıyasla duyarlılık dereceleri her bir yönteme göre hesaplanmış hız sabitlerindeki hatalara bağlı olarak karşılaştırılmıştır. Bu değişkenlerin etkileri sırasıyla aşağıda verilmektedir.

3. 1. 1. Karıştırıcı Hızı

Reaksiyon hızı üzerinde dış difüzyonel etkinin var olup olmadığını araştırmak amacıyla esterleşme reaksiyonu sırasıyla 200, 300, 400, 500, 700 ve 1000 rpm karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Diğer tüm deneysel koşullar sabit tutulmuş olup tipik deneysel koşullar şöyle özetlenebilir: Sıcaklık; $60 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, (asetik asit: metanol) mol oranı; (1:1), katalizatör; asetik aside göre kütlece %5 konsantrasyonda (~ 3.06 gram) Amberlyst-15 (makro gözenekli poli (stiren-divinilbenzen)) şeklindedir. Sıcaklığı 60°C ' ye getirilmiş termostatın bağlı olduğu reaktöre öncelikle katalizatör ve asetik asidin karşılık gelen miktarları katılmıştır. Başka bir yerde yine 60°C ' de termal dengeye getirilmiş metanolün karşılık gelen miktarı reaktöre ilave edilmiştir. Tüm karışım birkaç saniye karıştırıldıktan sonra hemen bir örnek alınmıştır ve kronometre çalıştırılmıştır. Alınan örnek ağzı kapatılıp oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra volumetrik olarak analiz edilmiştir. Daha sonra reaksiyon dengeye ulaşmaya kadar düzenli aralıklarla reaksiyon karışımından örnekler alınmış ve volumetrik olarak analiz edilmiştir. Değişik karıştırma hızlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanan asetik asit dönüşümleri Çizelge 3. 1.' de ve zamana karşı asetik asit dönüşümleri Şekil 3. 1.' de gösterilmektedir. Bu dönüşümlerden yararlanarak Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri Çizelge 3. 2.' de, karıştırma hızına göre hız sabitlerinin değişimi de Şekil 3. 2.' de verilmektedir.

Çizelge 3. 1. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde asetik asit dönüşümleri.

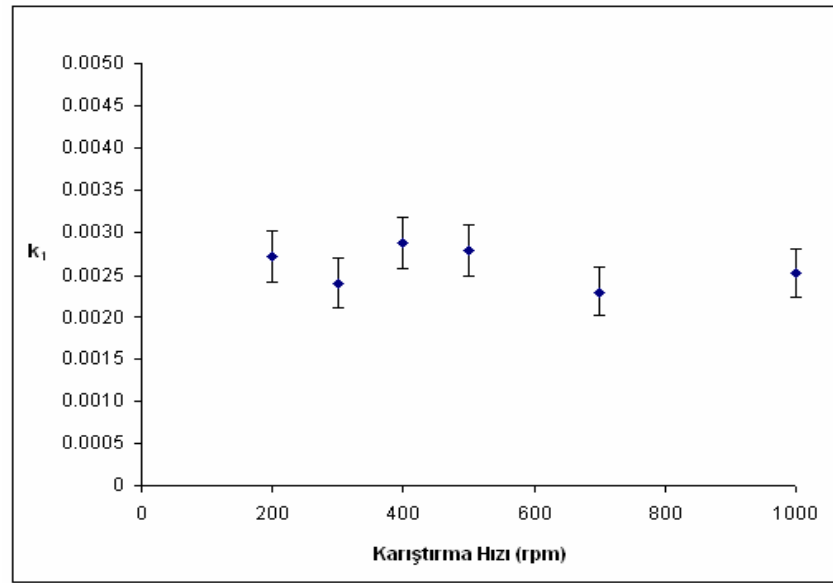
t (dak.)	X_A	X_A	X_A	X_A	X_A	X_A
	200 rpm	300 rpm	400 rpm	500 rpm	700 rpm	1000 rpm
0	0	0	0	0	0	0
10	0.2192	0.1962	0.2402	0.2308	0.2006	0.2184
20	0.3498	0.3312	0.3669	0.3654	0.3355	0.3481
30	0.4483	0.4180	0.4643	0.4519	0.4082	0.4399
50	0.5419	0.5209	0.5519	0.5513	0.5052	0.5348
70	0.5862	0.5691	0.5844	0.5994	0.5779	0.5775
90	0.6207	0.5917	0.6429	0.6282	0.5951	0.6171
120	0.6404	0.6238	0.6623	0.6250	0.6125	0.6250



Şekil 3. 1. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen metil asetat esterleşmesinde zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 2. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen metil asetat sentez reaksiyonları için Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanmış hız sabitleri.

Karıştırma Hızı (rpm)	$k_1 \times 10^3$ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$)
200	2.7265
300	2.4023
400	2.8778
500	2.7914
700	2.3039
1000	2.5181



Şekil 3. 2. Metil asetat sentezinde farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarının karıştırma hızına karşı hesaplanan hız sabitlerinin değişimi.

Şekil 3. 1. ve Şekil 3. 2., metil asetatın oluşumunun karıştırma hızından bağımsız olduğunu göstermektedir. Bu da metil asetat sentezinde dış kütle transfer direncinin hız kontrol basamağı olmadığına bir başka deyişle reaksiyonun difüzyon kontrollü olmadığına bir belirtisi olup katalizator yüzeyi üzerinde gerçekleşen kimyasal

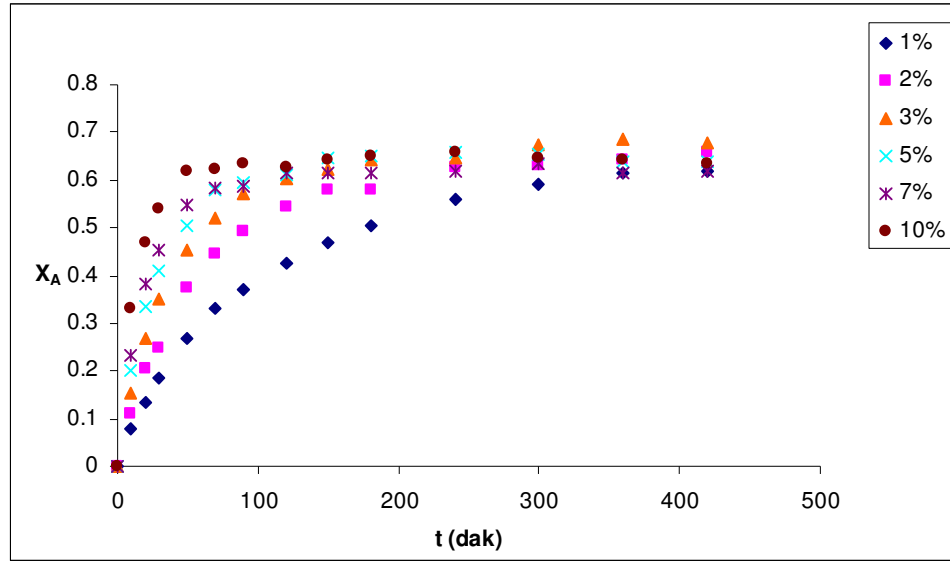
reaksiyonun hız belirleyici basamak olarak alınabileceğini göstermektedir. Ancak yine de daha yüksek katalizatör konsantrasyonlarında da denemeler gerçekleştirileceğinden mümkün mertebe karıştırma hızını yüksek tutmada fayda vardır diye düşünülmüştür ve bundan sonraki denemelerde 700 rpm' lik karıştırma hızının kullanılmasına karar verilmiştir. Böylece seçilen karıştırma hızında reaksiyon karışımındaki tüm partiküllerin süspansiyon halinde bulunmaları sağlanarak reaksiyon hızının dış difüzyondan etkilenmemesinden emin olunmuştur.

3. 1. 2. Katalizatör Kütlesi

Metil asetat esterleşmelerinde katalizatör kütlesinin etkisi, metanol ile asetik asit arasındaki mol oranı (1:1) olacak şekilde, 60⁰C' de, 700 rpm karıştırma hızında, asetik aside göre kütlece sırasıyla %1 (0.9216 gram), %2 (1.8425 gram), %3 (2.7652 gram), %5 (4.6084 gram), %7 (6.4492 gram) ile %10 (9.2087 gram) Amberlyst-15 katalizatörü varlığında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında araştırılmıştır. Değişik katalizatör konsantrasyonlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanan asetik asit dönüşümleri Çizelge 3. 3.' te, zamana karşı bu dönüşümlere ait değişimler de Şekil 3. 3.' te verilmektedir. Söz konusu esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri Çizelge 3. 4.' te ve katalizatör konsantrasyonuna karşı hız sabitlerinin değişimi de Şekil 3. 4.' te gösterilmektedir.

Çizelge 3. 3. Metil asetat esterleşmelerinde katalizator kütlesine bağlı olarak asetik asit dönüşümleri.

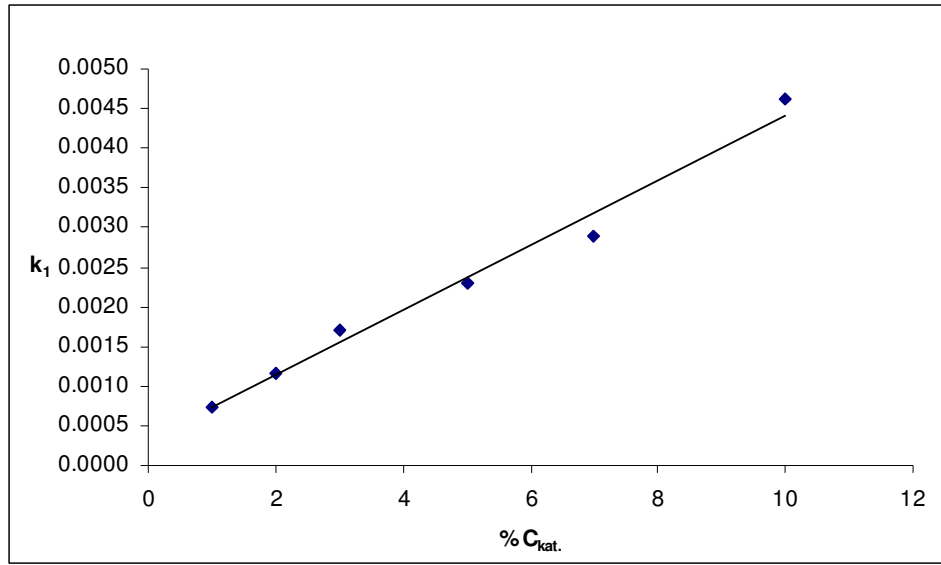
t (dak.)	X _A %1	X _A %2	X _A %3	X _A %5	X _A %7	X _A %10
0	0	0	0	0	0	0
10	0.0779	0.1097	0.1545	0.2006	0.2332	0.3299
20	0.1340	0.2064	0.2674	0.3355	0.3818	0.4694
30	0.1839	0.2472	0.3522	0.4082	0.4543	0.5408
50	0.2680	0.3742	0.4535	0.5052	0.5476	0.6174
70	0.3303	0.4452	0.5216	0.5779	0.5822	0.6242
90	0.3692	0.4919	0.5714	0.5951	0.5855	0.6326
120	0.4269	0.5419	0.6047	0.6125	0.6166	0.6259
150	0.4673	0.5807	0.6246	0.6470	0.6166	0.6429
180	0.5047	0.5807	0.6412	0.6522	0.6133	0.6497
240	0.5608	0.6258	0.6479	0.6574	0.6201	0.6565
300	0.5898	0.6290	0.6744	0.6541	0.6340	0.6463
360	0.6138	0.6419	0.6861	0.6384	0.6133	0.6429
420	0.6168	0.6579	0.6778	0.6401	0.6182	0.6361



Şekil 3. 3. Farklı katalizator kütlelerinde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 4. Farklı katalizator kütlelerinde gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri.

Katalizator Kütle (%)	$k_1 \times 10^3$ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$)
1	0.7361
2	1.1642
3	1.7114
5	2.3039
7	2.8916
10	4.6125



Şekil 3. 4. Farklı katalizator kütlelerinde gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde katalizator konsantrasyonuna karşı hız sabitlerinin değişimi.

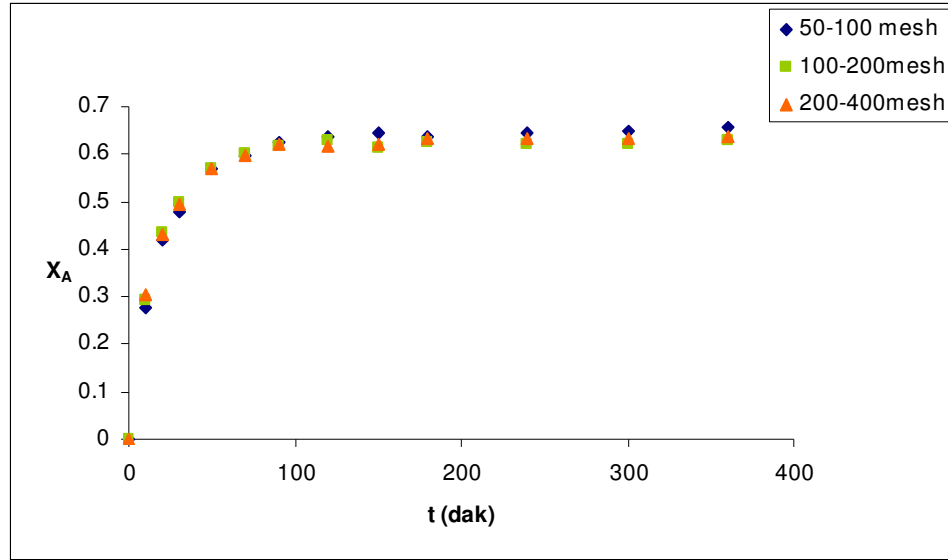
Şekil 3. 4.' e göre metil asetat esterleşme reaksiyonlarında katalizator konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabitleri doğrusal olarak artmaktadır. Çünkü katalizator miktarının artmasıyla yüzey alanı dolayısıyla aktif bölge sayısı artmıştır; bu da asetik asit dönüşümünün artmasına neden olmuştur. Bu kesimde elde edilen deneysel bulgular literatür çalışmalarında elde edilen sonuçlarla uyum içindedir.

3. 1. 3. Tanecik Büyüklüğü

Tanecik büyüklüğü etkisinin farklı mesh aralıklarına sahip reçinelerle incelendiği metil asetat esterleşme reaksiyonlarında (asetik asit:metanol) arasındaki mol oranı; (1:1), sıcaklık; 60°C, katalizator konsantrasyonu; asetik aside göre kütlece %10 (~ 9.21 gram), karıştırma hızı; 700 rpm olacak şekilde tüm deneysel koşullar özdeş tutulmuştur. Tanecik büyüklüğünün reaksiyon hızı üzerindeki etkisini araştırmak için (50-100), (100-200) ve (200-400) aralıklarındaki mesh büyüklüklerine sahip Dowex 50Wx4 iyon değiştirici reçine katalizator olarak kullanılmıştır. Üç farklı mesh aralığına sahip Dowex 50Wx4 reçinesinin katalizatorlüğünde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanan asetik asit dönüşümleri Çizelge 3. 5.' te, söz konusu asit dönüşümlerinin değişimi de Şekil 3. 5.' te verilmektedir. Ayrıca farklı mesh büyüklüklerine sahip reçinelerle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonları için Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri Çizelge 3. 6.' da verilmektedir.

Çizelge 3. 5. Üç farklı mesh aralığına sahip (50-100, 100-200 ve 200-400) Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X_A	X_A	X_A
	(50-100 mesh)	(100-200 mesh)	(200-400 mesh)
0	0	0	0
10	0.2752	0.2917	0.3050
20	0.4181	0.4341	0.4312
30	0.4773	0.5000	0.4952
50	0.5709	0.5695	0.5695
70	0.5986	0.6007	0.5989
90	0.6263	0.6181	0.6196
120	0.6367	0.6285	0.6162
150	0.6436	0.6111	0.6214
180	0.6384	0.6250	0.6335
240	0.6436	0.6215	0.6335
300	0.6505	0.6215	0.6335
360	0.6574	0.6302	0.6369



Şekil 3. 5. Üç farklı mesh aralığına sahip Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 6. Farklı mesh aralıklarına sahip Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerine ait k_1 hız sabitleri.

Mesh Aralığı	$k_1 \times 10^3$ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$)
50-100 (150-300 μm)	3.5678
100-200 (80-150 μm)	3.6232
200-400 (40-80 μm)	3.4974

Ticari reçinelerin partikül büyüklükleri farklılık gösterir. Reçineler değişik partikül çaplarına sahip küresel beadler şeklinde ıslatıldıktan sonra geniş bir aralıkta elenirler. 6 partikül büyüklüğü şu aralıklarda seçilmiştir: 850-1200, 700-850, 600-700, 500-600, 100-250 ve < 50 μm (Yadav ve Bhagat 2005). Pek çok literatür çalışmasına göre partikül büyüklüğündeki azalmayla reaksiyondaki asit dönüşümünün artması beklenmekte ancak deneysel gözlemler ve teorik hesaplamalar özellikle 500-600, 100-250 ve < 50 μm aralığındaki partiküllerle gerçekleştirilen çalışmalarda asit dönüşümünün değişmediğini göstermiştir. Böylece 500-600 μm aralığının altında partikül içi difüzyonel direncin söz konusu olmadığı kanaatine varılmıştır

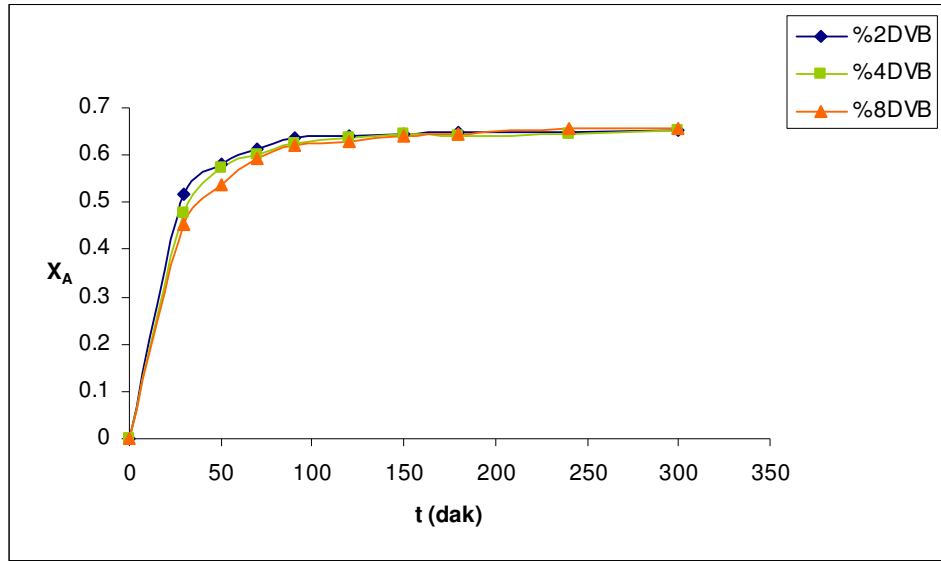
(Roy ve Bhatia 1987, Xu ve Chuang 1996, Teo ve Saha 2004). Bu kanaatle uyumlu olarak Çizelge 3. 6.'daki verilere göre mesh aralığı değişimi metil asetat esterleşme reaksiyonunda net bir değişim meydana getirmemiştir. Daha doğrusu reaksiyon hız sabitlerinin değişimindeki standart hata ($\pm \%1.77$), deneysel hata ($\pm \%4.79$) içerisinde kalmıştır. Oldukça yüksek hızlarda gerçekleşen metil asetat sentezindeki deneysel hata aralığının büyüklüğü nedeniyle mesh aralığındaki değişim hız sabitlerine yansıyamamıştır.

3. 1. 4. Çapraz Bağ Oranı

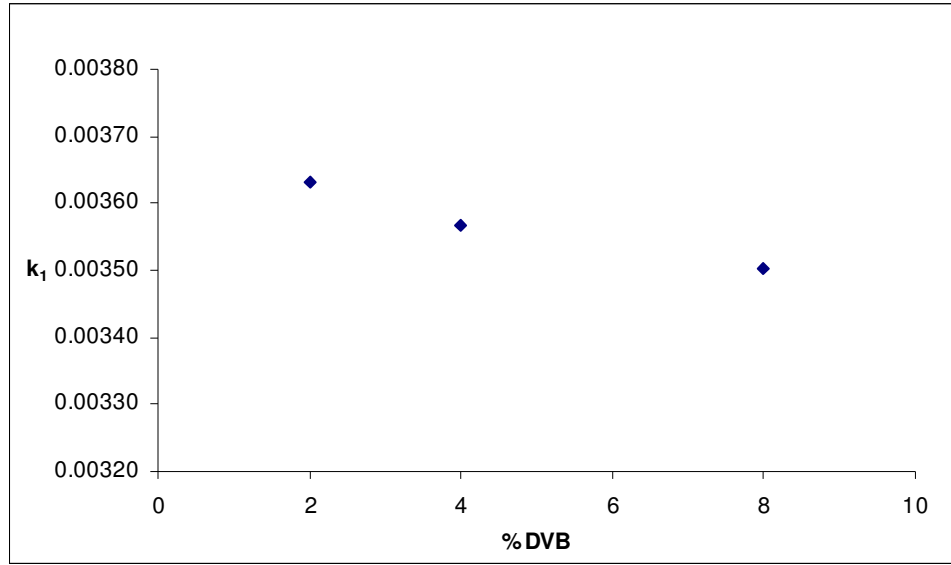
İyon değiştirici reçinenin çapraz bağ oranının (divinilbenzen içeriğinin) reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin araştırıldığı denemelerde tüm reaksiyon koşulları aynı tutulmuştur. 700 rpm karıştırma hızı, 60⁰C sıcaklık, (1:1) mol oranı ve asetik aside göre kütlece %10 katalizatör konsantrasyonunda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında çapraz bağ oranının etkisini incelemek amacıyla sırasıyla %2, %4 ve %8 divinilbenzen içeren reçineler aynı konsantrasyonda olmak üzere katalizatör olarak kullanılarak reaksiyon hızı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Üç farklı çapraz bağ oranına sahip iyon değiştirici reçineyle özdeş koşullarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanan asetik asit dönüşümleri Çizelge 3. 7.'de verilmektedir. Söz konusu esterleşme reaksiyonlarındaki zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi Şekil 3. 6.'da gösterilmektedir. Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri Çizelge 3. 8.'de, ayrıca hız sabitlerinin çapraz bağ oranına göre değişimi de Şekil 3. 7.'de verilmektedir.

Çizelge 3. 7. Üç farklı çapraz bağ oranına sahip Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X_A (%2 DVB)	X_A (%4 DVB)	X_A (%8 DVB)
0	0	0	0
30	0.5185	0.4773	0.4552
50	0.5787	0.5709	0.5372
70	0.6122	0.5986	0.5926
90	0.6356	0.6263	0.6220
120	0.6389	0.6367	0.6285
150	0.6439	0.6436	0.6415
180	0.6489	0.6384	0.6456
240	0.6489	0.6436	0.6546
300	0.6523	0.6505	0.6578



Şekil 3. 6. Üç farklı çapraz bağ oranına sahip Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.



Şekil 3. 7. Dowex 50W katalizatörü beraberinde gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında çapraz bağ oranına göre hız sabitlerinin değişimi.

Çizelge 3. 8. Üç farklı çapraz bağlı Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle özdeş koşullarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarının hız sabitleri.

DVB Oranı	k ₁ x 10 ³ (dm ³ . mol ⁻¹ . dk ⁻¹)
% 2	3.6330
% 4	3.5678
% 8	3.5037

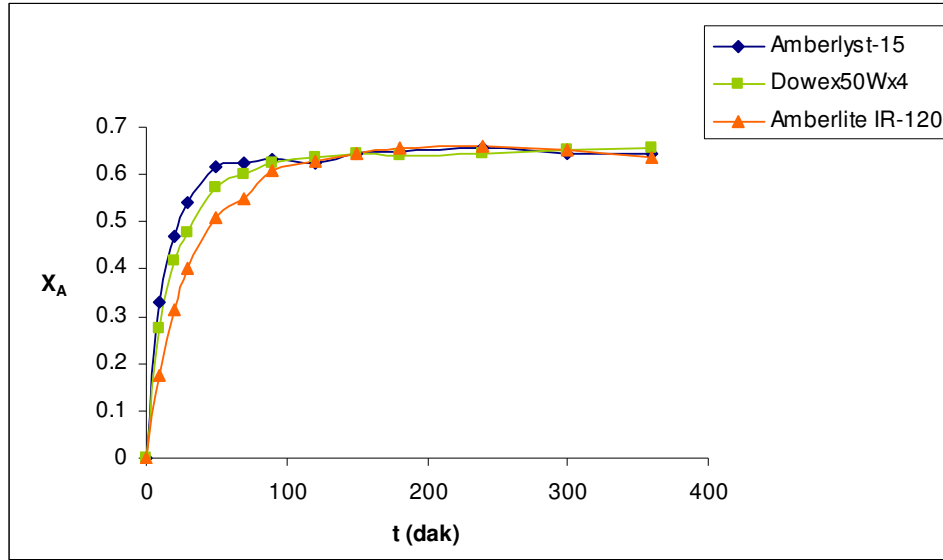
Çizelge 3. 8.'deki verilere göre reçinenin çapraz bağ oranı yani divinilbenzen içeriği arttıkça reaksiyon hız sabitlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu sonuç mikro gözenekli türden iyon değiştirici reçineler için beklenen bir sonuçtur ve reaksiyonda farklı çapraz bağ oranına sahip katalizator olarak kullanılan Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 iyon değiştirici reçineleri de bu gruba girmektedirler. Bu tür reçinelerde divinilbenzen içeriği arttıkça reçinenin şişme yeteneği azalmaktadır ki bu durum reaktanların reçinenin yüzeyine ilerlemesini sınırlar ve yüzeye ulaşmakta geciken reaktanlar arasındaki çarpışma olasılığının azalması reaksiyon hızında düşüşle sonuçlanır.

3. 1. 5. Katalizatör Türü

Farklı katalizatör türlerinin reaksiyon hızı üzerindeki etkisini araştırmak üzere gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında reaksiyon koşulları; sıcaklık 60°C, karıştırma hızı 700 rpm, katalizatör kütlesi asetik aside göre kütlece %10 (~ 9.21 gram) ve (asetik asit:metanol) mol oranı (1:1) olacak şekilde tüm deneylerde aynı tutulmuştur. Kullanılan katalizatörler sırasıyla Amberlyst-15 (makro gözenekli), Dowex 50Wx4 (mikro gözenekli) ve Amberlite IR-120 (mikro gözenekli)' dir. Burada amaç katalizatörlerin söz konusu esterleşme reaksiyonlarındaki aktiflik sıralamasını belirlemektir. Bu üç farklı reçineyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' göre hesaplanmış asetik asit dönüşümleri Çizelge 3. 9.' da ve bu dönüşümlerin zamana karşı değişimleri de Şekil 3. 8.' de gösterilmektedir. Ayrıca her bir katalizatör için Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanmış hız sabitleri Çizelge 3. 10.' da verilmektedir.

Çizelge 3. 9. Farklı katalizatörlerle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X_A	X_A	X_A
	Amberlyst-15	Dowex 50Wx4	Amberlite IR-120
0	0	0	0
10	0.3299	0.2752	0.1735
20	0.4694	0.4181	0.3155
30	0.5408	0.4773	0.4006
50	0.6174	0.5709	0.5079
70	0.6242	0.5986	0.5489
90	0.6326	0.6263	0.6088
120	0.6259	0.6367	0.6278
150	0.6429	0.6436	0.6435
180	0.6497	0.6384	0.6562
240	0.6565	0.6436	0.6612
300	0.6463	0.6505	0.6530
360	0.6429	0.6574	0.6372



Şekil 3. 8. Üç farklı reçineyle gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 10. Özdeş koşullarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde kullanılan katalizator türüne göre hesaplanan hız sabitleri.

Katalizator Türü	$k_1 \times 10^3 \text{ (dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}\text{)}$
Amberlyst-15	4.6125
Dowex 50Wx4	3.5678
Amberlite IR-120	2.1054

Katalizatorler için gözlemlenen reaksiyon hızlarındaki farklılıklar ya aralarındaki kimyasal farklılıklar ya da tanecik boyutlarındaki farklılıklar sonucunda oluşan difüzyonel sınırlamalar nedeniyledir. Çünkü bu özellik katalitik bölgelere ulaşılabilirliği etkilemektedir. Bu nedenle katalizatorlerin aktiflik sıralamasını belirlemek için kinetiklerinin karşılaştırılması gerekmektedir. Örneğin katalizatorlerin etkin çapları çok farklı olduğunda, katalizator partikülleri içindeki iç kütle transfer direncinin rolünü dikkate almak şarttır (Lilja ve ark. 2002a). Katalizator olarak kullanılan iyon değiştirici reçinelerin aktivitesi kinetik kontrollü mekanizma altında elde edilen k_1 hız sabitlerine göre değerlendirilmiştir ve Çizelge 3. 10.' daki hız sabiti değerlerine göre katalizator olarak kullanılan iyon değiştirici reçinelerin aktiflik

sıralaması Amberlyst-15 > Dowex 50Wx4 > Amberlite IR-120 şeklinde belirlenmiştir. Bu aynı zamanda katalizatörlerin kapasite sıralamasıdır: 4.90 > 4.55 > 4.33 meq/g. Amberlyst-15 için meq/g değeri maksimumdur ve de bu katalizatörü kullanarak en yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Makro gözenekli yapı reaktanların beadlerin içine kolayca girmelerine izin verir, böylece reaksiyondaki aktivitesi daha yüksek olur (Patwardhan ve Sharma 1990). Mikro gözenekli katalizatörler (Dowex 50Wx4 ve Amberlite IR-120) daha sıkı bir gözenek yapısına sahiptir ve muhtemelen önemli bir partikül içi difüzyonel direnç söz konusudur (Yadav ve Kulkarni 2000). Dolayısıyla daha az katalitik etki gösterebilmişlerdir ve hesaplanan hız sabitleri daha küçüktür.

Elde edilen deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 2. 1.' deki özellikleri birleştirdiğimizde tanecik büyüklükleri birbirine yakın olan bu reçinelerin gözenek özelliklerinin farklı olması hız sabitlerindeki farkın oluşmasına neden olmuştur. Amberlyst-15' in, yüksek gözeneklilik ve yüksek yüzey alanı özelliği mikro gözenekli türden ve jel (mikro gözenekli) türden olan Dowex 50Wx4 ve Amberlite IR-120' den daha fazla iyonik grupla temas etme şansını yaratmış ve çarpışma olasılığının artması sonucunda reaksiyon hızı artmıştır.

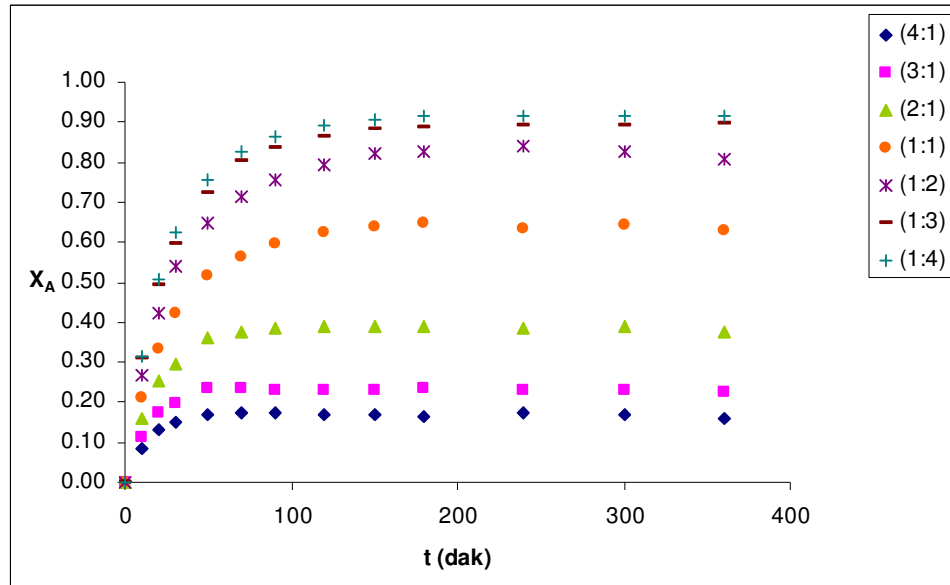
3. 1. 6. Mol Oranı

Metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit ve metanol arasındaki mol oranı değişiminin asetik asit dönüşümü üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla yapılan denemelerde 60⁰C sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı, asetik aside göre kütlece %5 katalizatör konsantrasyonu uygulanmıştır. Asit ve alkol arasındaki mol oranı sırasıyla ((asetik asit:metanol) olacak şekilde), (4:1), (3:1), (2:1), (1:1), (1:2), (1:3) ve (1:4) şeklinde uygulanmıştır. Düzenli aralıklarla reaksiyon karışımından alınan örnekler volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemlerle analiz edilmiştir ve her bir yöntemle belirlenen asetik asit dönüşümlerine ilişkin standart hatalar belirlenmiştir. Burada amaç, kullanılan yöntemlere bağlı olarak reaktanlar arası optimum mol oranını belirlemektir bir başka deyişle bundan sonraki tüm çalışmalarda kullanacağımız en uygun mol oranını belirlemektir. Söz konusu mol oranlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanan asetik asit dönüşümleri

Çizelge 3. 11.' de, zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi de Şekil 3. 9.' da verilmektedir.

Çizelge 3. 11. Farklı mol oranlarında (asetik asit:metanol) gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri.

t(dak.)	X _A (4:1)	X _A (3:1)	X _A (2:1)	X _A (1:1)	X _A (1:2)	X _A (1:3)	X _A (1:4)
0	0	0	0	0	0	0	0
10	0.0841	0.1111	0.1589	0.2102	0.2683	0.3087	0.3143
20	0.1305	0.175	0.2552	0.3356	0.4244	0.4948	0.5088
30	0.1504	0.1986	0.2943	0.4203	0.5390	0.5967	0.6248
50	0.1703	0.2340	0.3600	0.5187	0.6463	0.7238	0.7544
70	0.1726	0.2364	0.3750	0.5627	0.7122	0.8035	0.8271
90	0.1726	0.2317	0.3828	0.5966	0.7561	0.8360	0.8644
120	0.1703	0.2293	0.3898	0.6237	0.7951	0.8626	0.8919
150	0.1703	0.2293	0.3898	0.6407	0.8195	0.8826	0.9077
180	0.1637	0.2340	0.3898	0.6475	0.8244	0.8870	0.9155
240	0.1726	0.2295	0.3828	0.6339	0.8390	0.8922	0.9136
300	0.1681	0.2293	0.3880	0.6441	0.8244	0.8936	0.9136
360	0.1615	0.2246	0.3776	0.6312	0.8094	0.8951	0.9178



Şekil 3. 9. Farklı mol oranlarında (asetik asit:metanol) gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 11.' deki deneysel verilere bağı olarak alkolün aside göre mol oranı arttıkça reaksiyondaki asetik asit dönüşümünün de arttığı söylenebilir. Ayrıca Şekil 3. 9.' a göre, (asetik asit:metanol) mol oranı (2:1)' den (1:1)'e yükseltildiğinde asetik asit dönüşümü % 66.1 kadar artarken, mol oranı (1:1)' den (1:4)' e kadar arttırıldığında ise dönüşümün giderek azalan yüzdelerde arttığı gözlemlenmiştir. Buna göre en yüksek asit dönüşümü artışı (1:1) mol oranında elde edilmiştir diyebiliriz. Reaksiyondaki asit dönüşümünün katalizatör yüzeyinde ve çözelti ortamında aynı olduğunu kabul ettiğimiz homojen reaksiyon modelinde alkolün mol oranını arttırıldıkça ortamdaki alkol molekülleri reçine yüzeyi üzerindeki aktif bölgeleri daha fazla işgal etmiştir ve bu da diğer reaktan olan asetik asidin adsorpsiyonunu engellemiştir. Bir başka deyişle belirli bir mol oranından sonra asetik asit dönüşümündeki artışın azalması metanol ile asetik asit ya da ester ve su molekülleriyle aralarında aktif bölgeler için bir yarış olduğunu, bunun da reaktanlar arasındaki çarpışmayı yavaşlattığını göstermektedir.

Farklı mol oranlarında gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri volumetrik, kromatografik ve refraktometrik olarak analiz edilmiştir. Burada amaç, kullanılan bu üç yöntemin hangi mol oranında hangi hata aralığına sahip olduğunu belirlemek, böylece bu üç yöntemi karşılaştırırken hangi mol oranını kullanacağımızı tespit etmektir. Bunun için bu yöntemlerle izlenen farklı mol oranlarındaki metil asetat esterleşme reaksiyonlarının her biri için asetik asit dönüşümlerine ilişkin ortalama % hatalar belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 3. 12.' de verilmektedir.

Çizelge 3. 12. Üç farklı yöntemle izlenen farklı mol oranlarındaki metil asetat esterleşme reaksiyonları için asetik asit dönüşümlerine ilişkin hesaplanmış ortalama % hatalar.

Yöntem	Asit/Alkol Mol Oranı	X _A ' daki % Hata
Volumetrik	4:1	2.97
	3:1	4.35
	2:1	3.75
	1:1	3.76
	1:2	4.55
	1:3	5.08
	1:4	6.43
Kromatografik	4:1	4.76
	3:1	4.56
	2:1	4.61
	1:1	4.04
	1:2	3.81
	1:3	3.53
	1:4	3.02
Refraktometrik	4:1	4.73
	3:1	5.24
	2:1	5.18
	1:1	5.16
	1:2	5.21
	1:3	4.83
	1:4	5.19

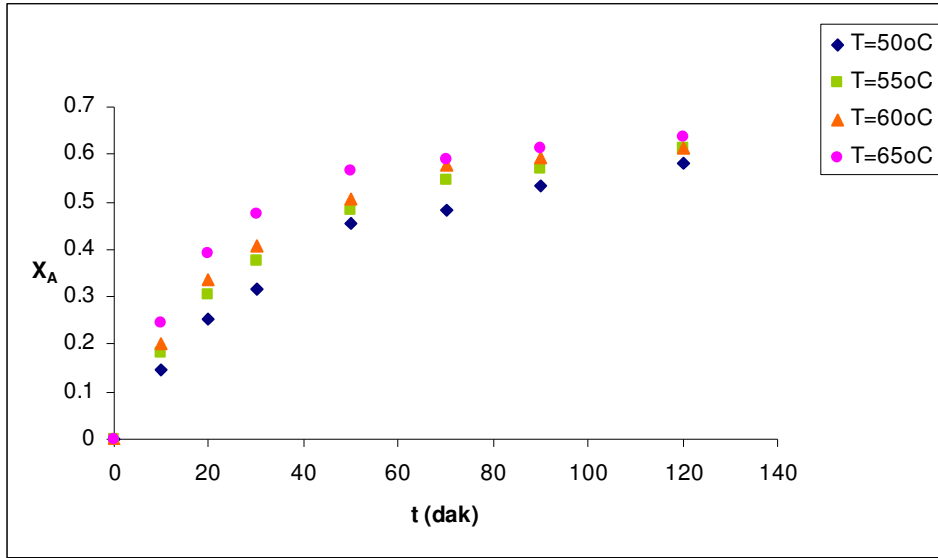
Çizelge 3. 12.' deki sonuçlara göre mol oranı değişimine göre hata dağılımları kullanılan yöntemle ilgili olarak farklı yönde değişim göstermektedir. Örneğin volumetrik yöntemle analizde asit mol oranı alkole göre arttıkça asetik asit dönüşümündeki hata oranı giderek azalmaktadır. Kromatografik yöntemde ise alkol mol oranı aside göre arttıkça hata oranı azalmaktadır. Refraktometrik yöntemde ise hata oranlarında belirli bir yönde değişim gözlemlenmemiştir. Yani hata değerleri hemen hemen aynıdır. Bundan sonraki aşamada üç yöntemi aynı anda karşılaştırabilmek için en uygun mol oranının (asetik asit:metanol); (1:1) olmasına karar verilmiştir.

3. 1. 7. Sıcaklık

Sıcaklığın reaksiyon hızı üzerindeki etkisini araştırmak üzere gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında 700 rpm karıştırma hızı, (asetik asit:metanol) arasında (1:1) mol oranı, asetik aside göre kütlece %5 katalizator (~ 4.6 gram Amberlyst-15) kullanılmıştır. 50, 55, 60 ve 65⁰C' de gerçekleştirilen metil asetat esterleşmeleri volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle analiz edilmiştir. Burada amaç sıcaklık değişimiyle meydana gelecek olan hız sabitleri ve denge sabitleri değişimlerinden yararlanarak metil asetat esterleşme reaksiyonuna ilişkin termodinamik parametreleri belirlemektir. Sıcaklık ile reaksiyon hız sabitleri değişiminden yani Arrhenius denkleminde (Eşitlik (1. 4)) reaksiyon aktivasyon enerjisi ile Arrhenius sabiti, sıcaklıkla reaksiyon denge sabitleri değişiminden yani Gibbs-Duhem eşitliğinden (Eşitlik (1. 14)) reaksiyon entalpi ve entropi değişimleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanmış asetik asit dönüşümleri Çizelge 3. 13.' te, söz konusu reaksiyonlarda zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimleri de Şekil 3. 10.' da gösterilmektedir. 50, 55, 60 ve 65⁰C sıcaklıklarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış hız sabitleri (k_1) ve denge sabitleri (K) Çizelge 3. 14.' te verilmektedir. Ayrıca volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenen metil asetat esterleşmelerinde üç farklı sıcaklıkta asetik asit dönüşümlerine ilişkin ortalama % hata değerleri hesaplanmıştır. Yöntemlere göre hata dağılımları Çizelge 3. 15.' te verilmektedir.

Çizelge 3. 13. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında asetik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X _A	X _A	X _A	X _A
	50 ⁰ C	55 ⁰ C	60 ⁰ C	65 ⁰ C
0	0	0	0	0
10	0.1447	0.1815	0.2006	0.2449
20	0.2540	0.3036	0.3355	0.3919
30	0.3151	0.3762	0.4082	0.4764
50	0.4534	0.4819	0.5052	0.5642
70	0.4823	0.5446	0.5779	0.5912
90	0.5338	0.5709	0.5951	0.6149
120	0.5820	0.6139	0.6125	0.6351

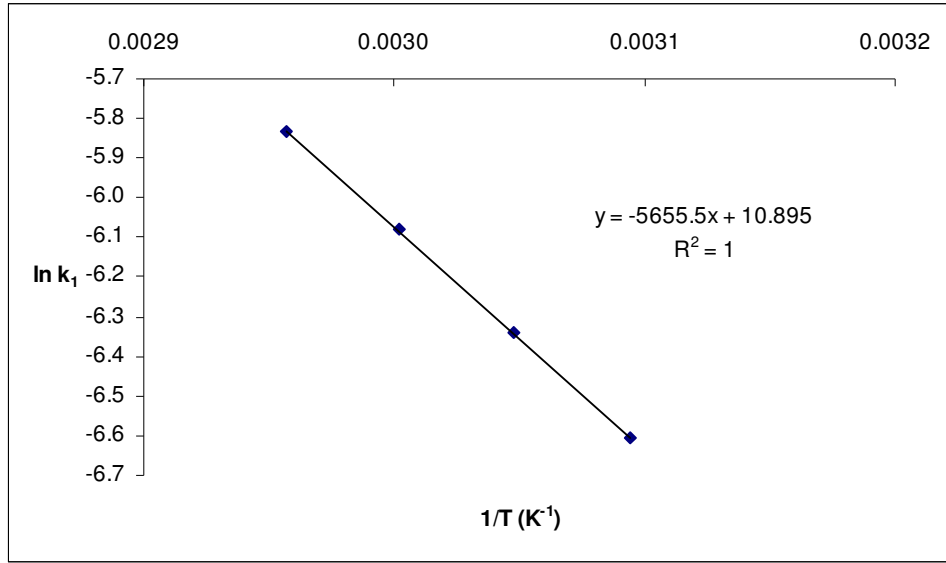


Şekil 3. 10. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.

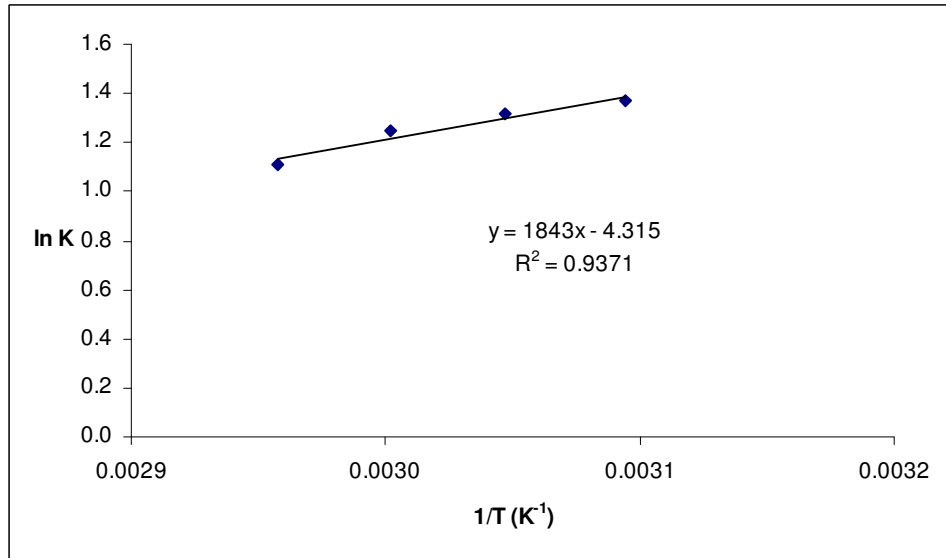
Çizelge 3. 14. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşme reaksiyonlarına ilişkin hız ve denge sabitleri.

T(°C)	$k_1 \times 10^3 (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1})$	K (Denge Sabiti)
50	1.3516	3.9335
55	1.7645	3.7182
60	2.2851	3.4948
65	2.9363	3.0293

Asit dönüşümünün sıcaklıkla arttığını ifade eden pek çok literatür çalışmasında olduğu gibi metil asetat esterleşmesinde de asetik asit dönüşümünde ve reaksiyon hız sabitlerinde sıcaklıkla artış gözlemlenmiştir. Sıcaklıkla hız sabitinin değişimine (Şekil 3. 11.) ilişkin Arrhenius eşitliğinin uygulanmasıyla (Eşitlik (1. 4)) ve sıcaklıkla denge sabitinin değişimine (Şekil 3. 12.) ilişkin Gibbs-Duhem eşitliğinin (Eşitlik (1. 14)) uygulanmasıyla metil asetat esterleşme reaksiyonuna ait reaksiyon entalpi ve entropi değişimleri hesaplanmıştır.



Şekil 3. 11. Metil asetat esterleşmesine ait Arrhenius eşitliğinin uygulanişı.



Şekil 3. 12. Metil asetat esterleşmesine ait Gibbs-Duhem eşitliğinin uygulanişı.

Eşitlik (1. 4)' e göre, Şekil 3. 11.' deki doğru denkleminin eğimi;

$$-\frac{E_a}{R} = -5655.5' \text{ e, } y \text{ eksenini kestiği nokta ise } \ln A = 10.9' \text{ a karşılık gelmektedir. Bu}$$

eşitliklerden metil asetatın esterleşmesine ilişkin E_a aktivasyon enerjisi $47.02 \text{ kJ. mol}^{-1}$

ve A Arrhenius sabiti $5.4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Eşitlik (1. 14)' e göre ise, Şekil 3. 13.' teki doğru denkleminin eğimi $-\frac{\Delta H}{R} = 1843$ e, y eksenini kestiği nokta $\frac{\Delta S}{R} = -4.3$ e karşılık gelmektedir. Bu eşitliklerden metil asetatın esterleşmesine ilişkin ΔH reaksiyon entalpisi $-15.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ve ΔS reaksiyon entropisi ise $-4 \times 10^{-2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Pek çok deneyle kinetik kontrollü olduğu yönünde delil elde ettiğimiz metil asetat esterleşme reaksiyonunda, bu yöndeki görüşü destekleyen bir delil de kinetik kontrollü olduğu kabul edildikten sonra elde edilen hız sabitlerinin sıcaklıkla değişiminden yararlanarak hesaplanan aktivasyon enerjisinin oldukça yüksek oluşundan gelmiştir. Eşitlik (1. 4)' le verilen Arrhenius denkleminde hız sabitinin sıcaklığa negatif yöndeki exponansiyel nitelikli bağımlılığını dikkate alırsak; yüksek aktivasyon enerjisinin dolayısıyla düşük hızda gerçekleşen katalizatör yüzeyi üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonun hızının tüm hızı kontrol eden basamak olduğu söylenebilir. Ayrıca Çizelge 3. 15.' teki sonuçlara göre her üç yöntemle yapılan analiz işlemlerinde hata dağılımlarında benzer yönde değişim meydana gelmiştir. Bu değişim de sıcaklık arttıkça hata değerlerinin arttığı yönündedir. Diğer bir deyişle sıcaklık arttıkça yani reaksiyon hızlandıkça deneysel hata da artmıştır.

Çizelge 3. 15. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metil asetat esterleşmelerinde kullanılan analiz yöntemine göre asetik asit dönüşümüne ilişkin ortalama % hata dağılımları.

Yöntem	Sıcaklık (°C)	X _A ' daki % Hata
Volümetrik	50	3.71
	55	3.70
	60	3.76
	65	3.96
Kromatografik	50	3.98
	55	3.99
	60	4.04
	65	4.26
Refraktometrik	50	5.09
	55	5.10
	60	5.16
	65	5.44

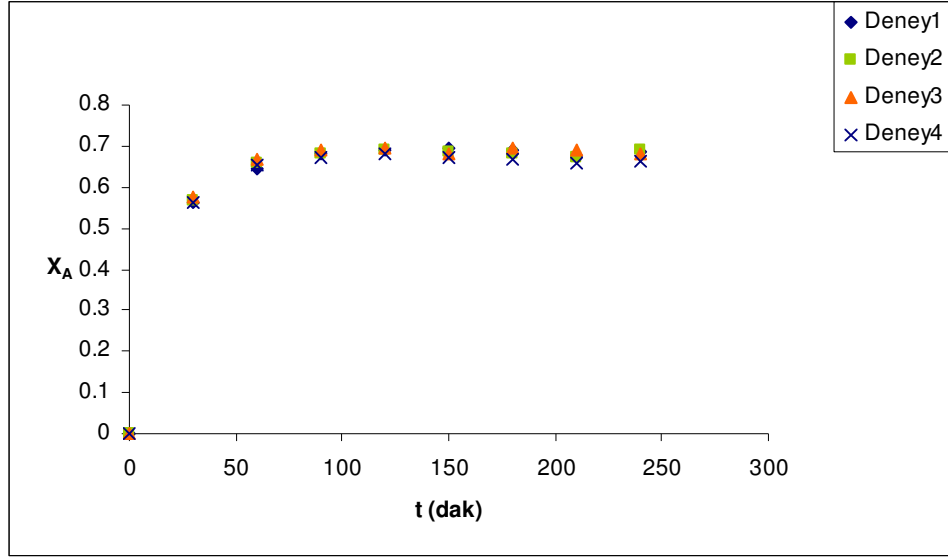
3. 1. 8. Yöntemler

DeneySEL izleme yöntemi olarak kullandığımız volümetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemlerin birbirine kıyasla doğruluk ve duyarlılık sıralamasını belirlemek amacıyla özdeş koşullarda gerçekleştirilen metil asetatın esterleşme reaksiyonu dört defa tekrarlanıp her bir yöntemine göre hız sabitlerindeki standart hatalar hesaplanmıştır. Tipik deney 60°C' de, (asetik asit:metanol) mol oranı (1:1) olacak şekilde, 700 rpm karıştırma hızında, asetik aside göre kütlece %10 Amberlyst-15 (~ 6.12 gram) katalizatörü beraberinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun başlangıç anında ve düzenli aralıklarla alınan örneklerin 1 ml' lik kısmı fenolftalein indikatörü beraberinde ayarlı NaOH çözeltisiyle titre edilerek volümetrik yöntemle, kırma indisi ölçülerek refraktometrik yöntemle ve 0.1 µl' lik kısmı metanole göre kalibrasyon grafiği kullanılarak FID dedektör ve Supel-Q Plot kapiler kolon donanımlı Gaz Kromatografisinde analiz edilmiştir. Her bir esterleşme reaksiyonu için volümetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle Eşitlik (1. 88)' e göre belirlenen asetik asit dönüşümleri Çizelge 3. 16.' da verilmektedir. Volümetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenen esterleşme reaksiyonlarındaki zamana karşı asetik asit

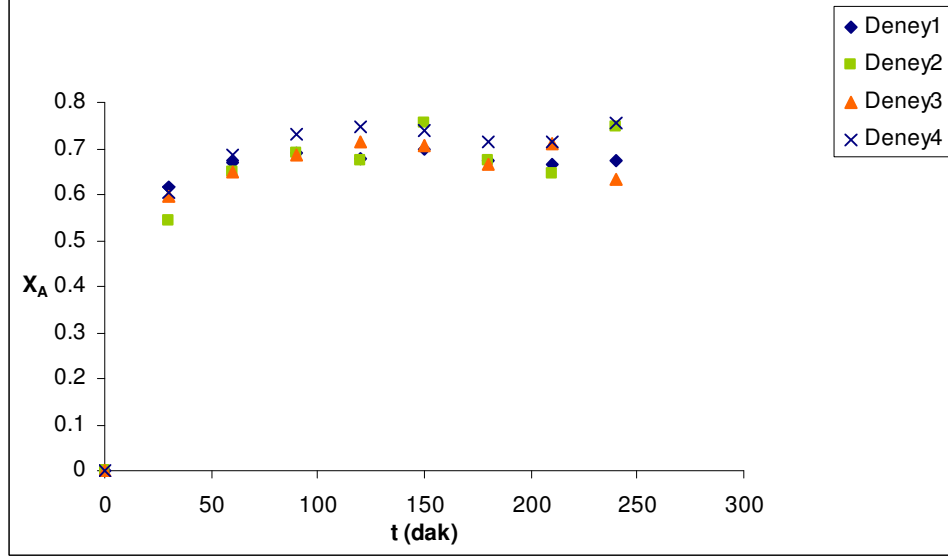
dönüşümlerinin değişimi sırasıyla Şekil 3. 13., Şekil 3. 14. ve Şekil 3. 15.' te gösterilmektedir.

Çizelge 3. 16. Volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenen metil asetat esterleşmelerinde asetik asit dönüşümleri.

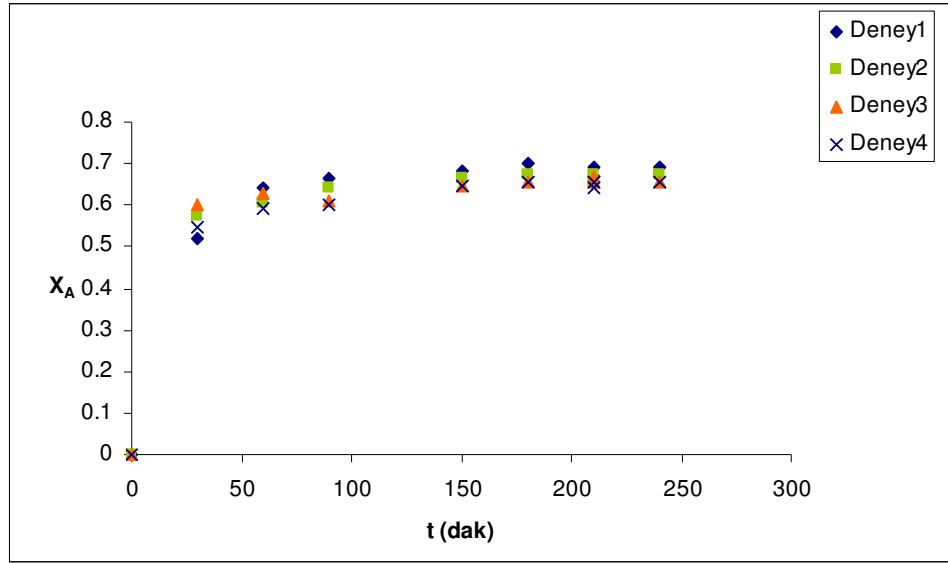
YÖNTEM		Deney 1	Deney 2	Deney 3	Deney 4
	t (dak.)	X _A	X _A	X _A	X _A
VOLUMETRİK	0	0	0	0	0
	30	0.5601	0.5646	0.5742	0.5631
	60	0.6445	0.6583	0.6693	0.6541
	90	0.6829	0.6834	0.6920	0.6723
	120	0.6893	0.6913	0.6947	0.6827
	150	0.6957	0.6860	0.6827	0.6723
	180	0.6918	0.6794	0.6933	0.6684
	210	0.6778	0.6702	0.6893	0.6580
	240	0.68676	0.6913	0.6800	0.6606
KROMATOGRFİK	0	0	0	0	0
	30	0.6164	0.5447	0.5974	0.6049
	60	0.6679	0.6496	0.6482	0.6871
	90	0.6884	0.6885	0.6868	0.7304
	120	0.6759	0.6732	0.7149	0.7486
	150	0.6971	0.7547	0.7050	0.7373
	180	0.6737	0.674	0.6651	0.7124
	210	0.6664	0.6442	0.7101	0.7141
	240	0.6715	0.7457	0.6324	0.7567
REFRAKTOMETRİK	0	0	0	0	0
	30	0.5203	0.5735	0.6023	0.5449
	60	0.6411	0.6059	0.6272	0.5929
	90	0.6665	0.6419	0.6106	0.5990
	210	0.6682	0.6566	0.6671	0.6433
	150	0.6812	0.6655	0.6468	0.6476
	180	0.6999	0.6714	0.6567	0.6567
	210	0.6910	0.6714	0.6567	0.6567
	240	0.6910	0.6714	0.6567	0.6567



Şekil 3. 13. Dört kez tekrarlanan metil asetat esterleşmesinde volumetrik yöntemle izlenen zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.



Şekil 3. 14. Dört kez tekrarlanan metil asetat esterleşmesinde kromatografik yöntemle izlenen zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.



Şekil 3. 15. Dört kez tekrarlanan metil asetat esterleşmesinde refraktometrik yöntemle izlenen zamana karşı asetik asit dönüşümlerinin değişimi.

Volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenen dört ayrı esterleşme reaksiyonunda Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri standart ve % hatalarıyla birlikte Çizelge 3. 17.' de verilmektedir.

Çizelge 3. 17. Üç farklı yöntemle izlenen metil asetat esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış hız sabitleri, standart ve % hataları.

Yöntem	$k_1 \times 10^3$	$(k_{ort.} \pm Stan. Hata) \times 10^3$	% Hata
Volumetrik	5.1813		
	5.3541	5.2284 ± 0.2505	4.79
	5.4781		
	4.9000		
Kromatografik	3.9307		
	3.4931	3.7492 ± 0.1931	5.15
	3.7140		
	3.8589		
Refraktometrik	3.4247		
	3.0211	3.1377 ± 0.2007	6.40
	2.9806		
	3.1244		

Çizelge 3. 17.'deki hata hesaplarına göre metil asetat esterleşme reaksiyonunun volumetrik yöntemle en az hatayla izlenebileceği görülmektedir. Bu üç yöntemin k_1 hız sabitlerindeki standart hatalara bağlı olarak duyarlılık sıralaması volumetrik > kromatografik > refraktometrik şeklinde belirlenmiştir. Esasen her bir yöntemle ölçülen büyüklüklerin kantitatif nitelik taşıdığı gerçeğinden yararlanarak hesaplanan hız sabitlerindeki hata oranları bu yöntemlerin dayandıkları fizikokimyasal büyüklüklerdeki hata miktarlarıyla ilgilidir. Eşdeğerlik kuralına dayanan volumetrik yöntemde sadece reaksiyona girmeden kalan asit miktarı belirlenebilirken kromatografik yöntemde reaksiyonun tüm bileşenleri aynı anda analiz edilmektedir. Bu yöntemde ayrılma, bileşenlerin sabit fazdaki tutunma gücü ve difüzyon özellikleri gibi daha fazla sayıda parametreye bağlı olarak gerçekleştiğinden hata miktarının da daha fazla olması kaçınılmaz olmuştur. Refraktometrik yöntemle analizde hata miktarının en yüksek olması bu yöntemde ölçülen kırma indisi büyüklüğünün çözelti ortamındaki taneciklerin geometrik yapısındaki değişmelere sıkıca bağımlı olmasıyla izah edilebilir. Çözelti ortamındaki asit, alkol, ester ve su gibi polar molekül özelliği taşıyan bileşenlerin kendi aralarındaki dissosiyasyon, assosiyasyon gibi etkileşimlerin oranının fazla olması neticesinde geometrik yapı dolayısıyla molar hacim sürekli değişmektedir. Gözlemlenen deneysel nicelik olarak kırma indisinin molar hacme yüksek bağımlılığı nedeniyle hata miktarı diğer yöntemlere göre daha büyük elde edilmiştir.

3. 2. PROPİYONİK ASİT AMİL ALKOL ESTERLEŞME REAKSİYON SONUÇLARI (MODEL - 2)

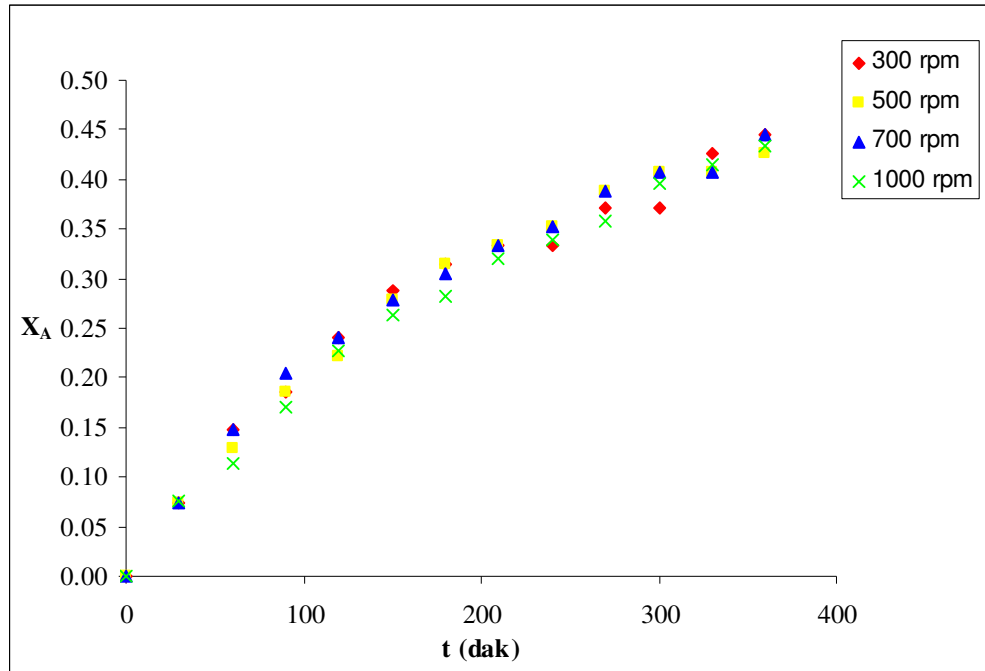
Propiyonik asit ve n-amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonuna ilişkin çalışmalarda karıştırma hızı, katalizatör (kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine) kütlesi, tanecik büyüklüğü, çapraz bağ oranı, katalizatör türü, reaktanlar arası (propiyonik asit:n-amil alkol) mol oranı ve sıcaklık gibi önemli değişkenlerin etkisi volumetrik, kromatografik ve refraktometrik olarak araştırılmıştır. Propiyonik asit ve n-amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonu sonucunda oluşan amil propiyonat ya da pentil propiyonat yavaş buharlaşan bir çözücü ve doğrusal yapısının etkin viskoziteyi düşürmesi gibi avantajları nedeniyle gıda katkı maddeleri, temizlik sıvıları, parfümeri ve yazıcı mürekkepleri gibi endüstriyel açıdan oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir.

3. 2. 1. Karıştırıcı Hızı

Karıştırma hızının reaksiyon hızı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla esterleşme reaksiyonları sırasıyla 300, 500, 700 ve 1000 rpm karıştırma hızlarında diğer tüm deneysel koşullar sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar sırasıyla şöyle verilebilir: sıcaklık; 60°C, (propiyonik asit:n-amil alkol) mol oranı; (1:1), katalizatör; propiyonik aside göre kütlece %5 Amberlyst-15 (makro gözenekli poli(stirendivinilbenzen)). Sıcaklığı 60°C' ye getirilmiş termostatın bağlı olduğu reaktöre öncelikle katalizatör (~ 2 gram) ve propiyonik asidin (0.5392 mol) karşılık gelen miktarları katılmıştır. Başka bir yerde yine 60°C' de termal dengeye getirilmiş amil alkolün karşılık gelen miktarı (0.5393 mol) reaktöre ilave edilmiştir. Tüm karışım birkaç saniye karıştırıldıktan sonra hemen bir örnek alınmıştır ve kronometre çalıştırılmıştır. Alınan örnek ağzı kapatılıp oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra volumetrik olarak analiz edilmiştir. Daha sonra reaksiyon dengeye ulaşmaya kadar düzenli aralıklarla reaksiyon karışımından örnekler alınmış ve analiz edilmiştir. Değişik karıştırma hızlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanan propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 18.' de ve zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimleri Şekil 3. 16.' da gösterilmektedir. Bu dönüşümlerden yararlanarak Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri Çizelge 3. 19.' da, karıştırma hızına göre hız sabitlerinin değişimi de Şekil 3. 17.' de verilmektedir.

Çizelge 3. 18. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde propiyonik asit dönüşümleri.

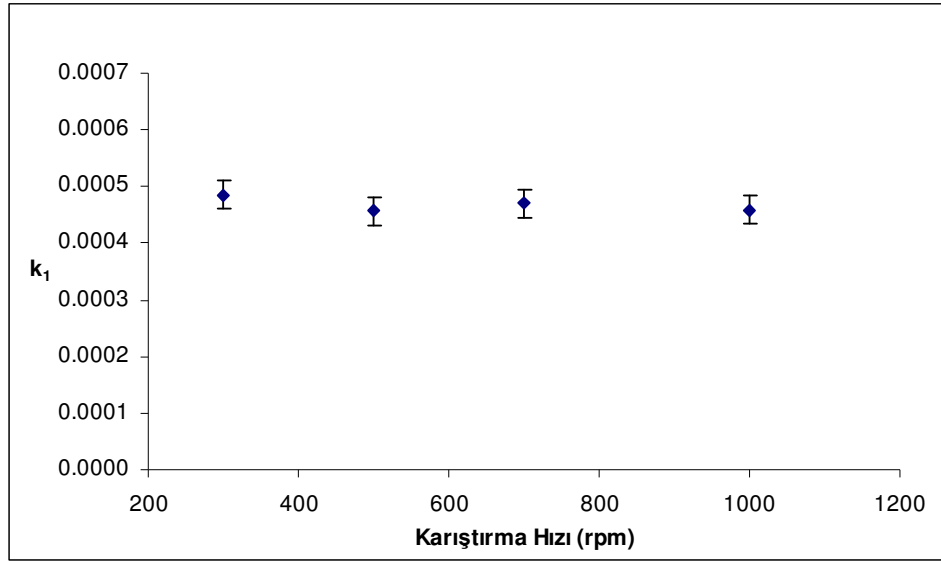
t (dak.)	X_A	X_A	X_A	X_A
	300 rpm	500 rpm	700 rpm	1000 rpm
0	0	0	0	0
30	0.0741	0.0741	0.0741	0.0755
60	0.1481	0.1296	0.1481	0.1132
90	0.1852	0.1852	0.2037	0.1698
120	0.2407	0.2222	0.2407	0.2264
150	0.2870	0.2777	0.2777	0.2642
180	0.3148	0.3148	0.3056	0.2830
210	0.3333	0.3333	0.3333	0.3208
240	0.3333	0.3519	0.3519	0.3396
270	0.3704	0.3888	0.3888	0.3585
300	0.3704	0.4074	0.4074	0.3962
330	0.4259	0.4074	0.4074	0.4151
360	0.4444	0.4259	0.4444	0.4340



Şekil 3. 16. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 19. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanmış hız sabitleri.

Karıştırma Hızı (rpm)	$k_1 \times 10^4$ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dak.}^{-1}$)	$k_{1\text{ort}}$ ($\times 10^4$)	Stan. Hata ($\times 10^5$)	%Hata
300	4.86	4.68	1.33	2.84
500	4.57			
700	4.70			
1000	4.59			



Şekil 3. 17. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarının karıştırma hızına karşı hesaplanan hız sabitlerinin değişimi.

Reaksiyon süresi boyunca yüksek tutulan karıştırma hızıyla reaksiyonun difüzyon kontrollü olmaması hedeflendiğinden 300 rpm' den başlayarak karıştırma hızı artırılarak reaksiyon hız sabitindeki değişimler belirlendiğinde, Şekil 3. 17.' den de görüldüğü gibi reaksiyon hız sabitindeki değişim deneysel hata aralığı içinde kalmıştır. Böylece reaksiyonun en azından 300 rpm' den sonra kinetik kontrollü olduğunu söylenebilir. Ancak daha yüksek katalizator konsantrasyonunda da çalışılacağı düşünüldüğü karıştırma hızı yüksek tutularak 700 rpm olmasına karar verilmiştir. Literatürde bu sonucu destekleyen çok sayıda çalışma olduğu saptanmıştır. Örneğin 1993 yılında Chakrabarti ve Sharma, 1996 yılında Xu ve Chuang, 2001 yılında

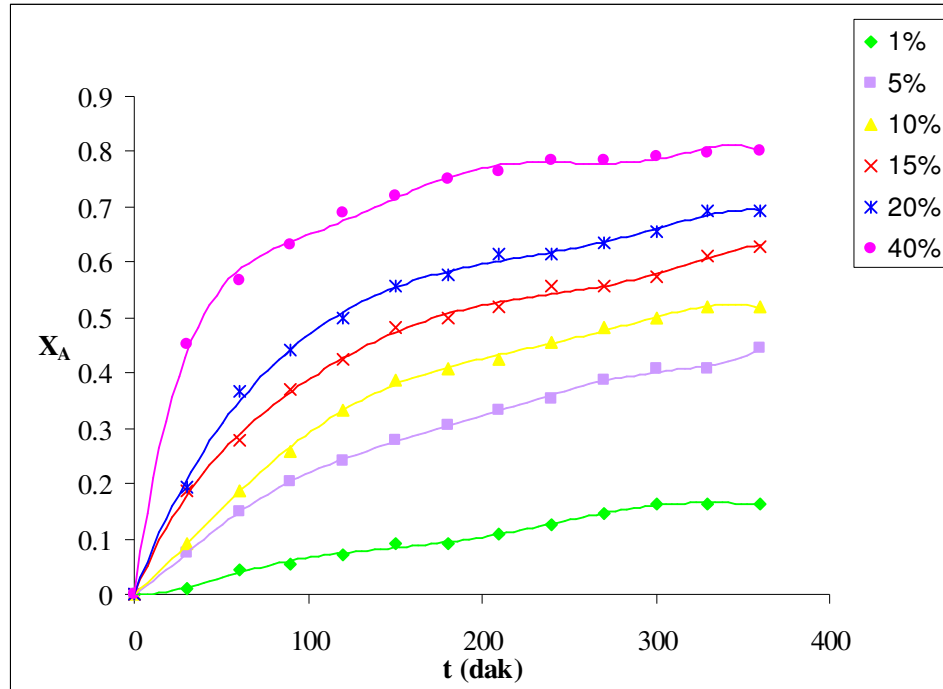
Kırbaşlar ve ark. ve 2005 yılında Yadav ve Bhagat gibi pek çok araştırmacının iyon değiştirici reçineler tarafından katalizlenen esterleşme reaksiyonları için vardıkları kanı şu olmuştur: karıştırma hızı yüksek tutularak reaksiyon karışımındaki tüm partiküllerin süspansiyon halinde bulunmalarının sağlanmasıyla dış difüzyon reaksiyonun tüm hızını kontrol etmemektedir. Böylece reaksiyonun difüzyon kontrollü olması engellenebilir ve reaksiyon kinetiği homojen benzeri şekilde ele alınabilir.

3. 2. 2. Katalizatör Kütlesi

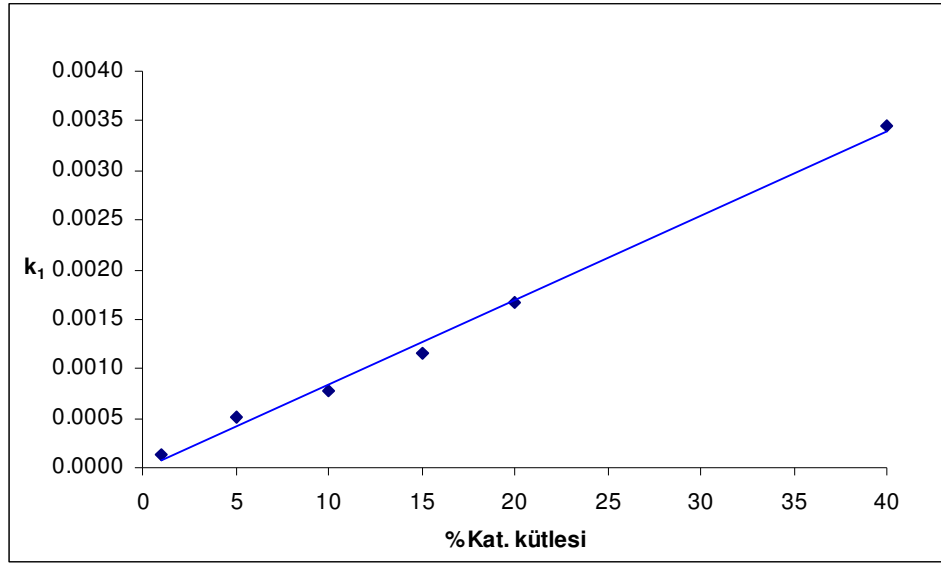
Amil propiyonat esterleşmelerinde katalizatör kütlesinin etkisi n-amil alkol ile propiyonik asit arasındaki mol oranı; (1:1) olacak şekilde, 60⁰C' de, 700 rpm karıştırma hızında, propiyonik aside göre kütlece %1 (0.3994 gram), %5 (1.9978 gram), %10 (3.9948 gram), %15 (5.9926 gram), %20 (7.9892 gram) ile %40 (15.9794 gram) Amberlyst-15 katalizatörü varlığında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında araştırılmıştır. Değişik katalizatör konsantrasyonlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanan propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 20.' de, zamana karşı bu dönüşümlere ait değişimler de Şekil 3. 18.' de verilmektedir. Söz konusu esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri Çizelge 3. 21.' de ve katalizatör konsantrasyonuna karşı hız sabitlerinin değişimi de Şekil 3. 19.' da gösterilmektedir.

Çizelge 3. 20. Amil propiyonat esterleşmelerinde katalizator kütlesine bağılı olarak propiyonik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X _A %1	X _A %5	X _A %10	X _A %15	X _A %20	X _A %40
0	0	0	0	0	0	0
30	0.0091	0.0741	0.0926	0.1852	0.1923	0.4532
60	0.0455	0.1481	0.1852	0.2777	0.3654	0.5658
90	0.0546	0.2037	0.2593	0.3704	0.4423	0.6324
120	0.0727	0.2407	0.3333	0.4259	0.5000	0.6883
150	0.0909	0.2777	0.3888	0.4815	0.5577	0.7216
180	0.0909	0.3056	0.4074	0.5000	0.5769	0.7495
210	0.1091	0.3333	0.4259	0.5185	0.6154	0.7640
240	0.1273	0.3519	0.4537	0.5555	0.6154	0.7829
270	0.1455	0.3888	0.4815	0.5555	0.6346	0.7829
300	0.1636	0.4074	0.5000	0.5741	0.6538	0.7928
330	0.1636	0.4074	0.5185	0.6111	0.6923	0.7973
360	0.1636	0.4444	0.5185	0.6296	0.6923	0.8018



Şekil 3. 18. Farklı katalizator kütlelerinde gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimleri.



Şekil 3. 19. Farklı katalizator kütlelerinde gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde katalizator konsantrasyonuna karşı hız sabitlerinin değişimi.

Çizelge 3. 21. Farklı katalizator kütlelerinde gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri.

Katalizator Miktarı (%)	k ₁ x 10 ³ (dm ³ . mol ⁻¹ .dak. ⁻¹)
1	0.125
5	0.504
10	0.778
15	1.156
20	1.673
40	3.456

Şekil 3. 19. ve Çizelge 3. 21.' deki sonuçlar, amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında katalizator miktarı arttıkça reaksiyon hız sabitlerinin doğrusal olarak arttığını göstermektedir. Propiyonik asidin kendisi zayıf bir asit olduğundan biraz katalitik aktiviteye sahiptir; yani katalizator olmadığında dahi reaksiyon çok yavaş da olsa gerçekleşmektedir. Şekil 3. 19.' daki doğrunun y eksenine ekstrapolasyonu ile elde edilen k₀ hız sabiti 1.2x10⁻⁵ dm³. mol⁻¹. dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Katalizator miktarındaki artışla yüzey alanı ve toplam aktif bölge sayısı doğrusal olarak artmıştır. Bu da fonksiyonel sülfü gruplarının sayıca artması anlamına gelir ki; sonuçta birim

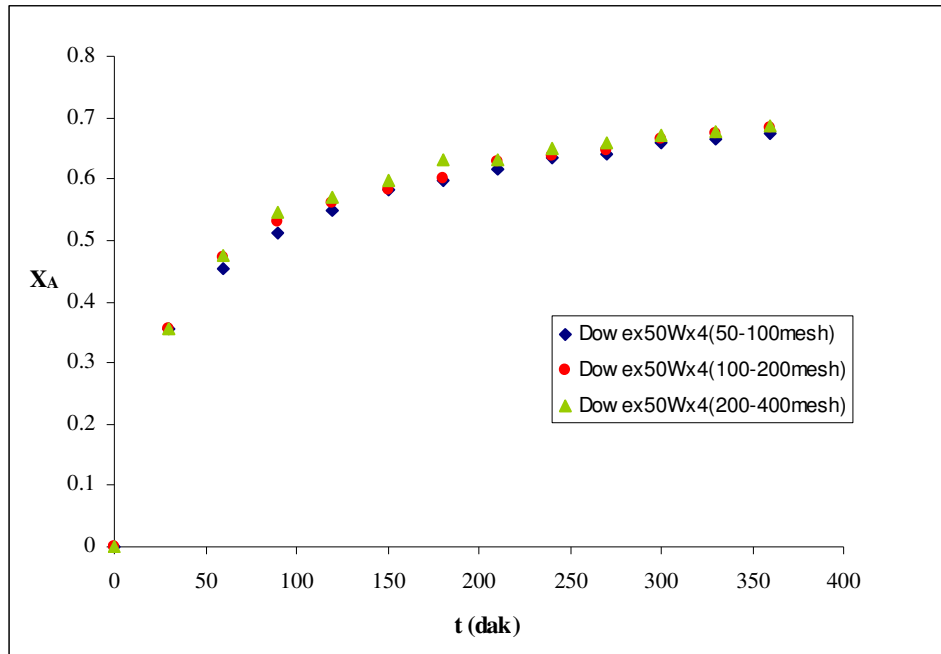
zaman başına karbonyum iyonunun konsantrasyonundaki artışla asidin dönüşümünde dolayısıyla reaksiyon hız sabitlerinde artış meydana gelmiştir.

3. 2. 3. Tanecik Büyüklüğü

(50-100), (100-200) ve (200-400) mesh aralıklarına sahip Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme hızı üzerinde tanecik büyüklüğünün etkisinin araştırıldığı deneylerde (propiyonik asit:n-amil alkol) arasındaki mol oranı; (1:1), sıcaklık; 60°C, katalizator konsantrasyonu; propiyonik aside göre kütlece %10 (~ 4.0 gram), karıştırma hızı; 700 rpm olacak şekilde tüm deneysel koşullar özdeş tutulmuştur. Üç farklı mesh aralığına sahip Dowex 50Wx4 reçinesinin katalizatorlüğünde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanan propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 22.' de, söz konusu asit dönüşümlerinin zamana karşı değişimi de Şekil 3. 20.' de verilmektedir. Ayrıca farklı mesh büyüklüklerine sahip reçinelerle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonları için Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri Çizelge 3. 23.' te ve mesh aralığına göre hız sabitlerinin değişimi de Şekil 3. 21.' de gösterilmektedir. Farklı mesh aralığındaki Dowex 50Wx4 reçineleri katalizator olarak kullanılmadan önce sabit tartıma gelinceye kadar (~ 2 gün) 80°C' de kurutuldu. Yüksek sıcaklıkta kurutmak katalizatorün desülfonizasyonuna neden olabileceğinden kurutma sürecinde çok yüksek sıcaklık tercih edilmemiştir.

Çizelge 3. 22. Üç farklı mesh aralığına sahip (50-100, 100-200 ve 200-400) Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.

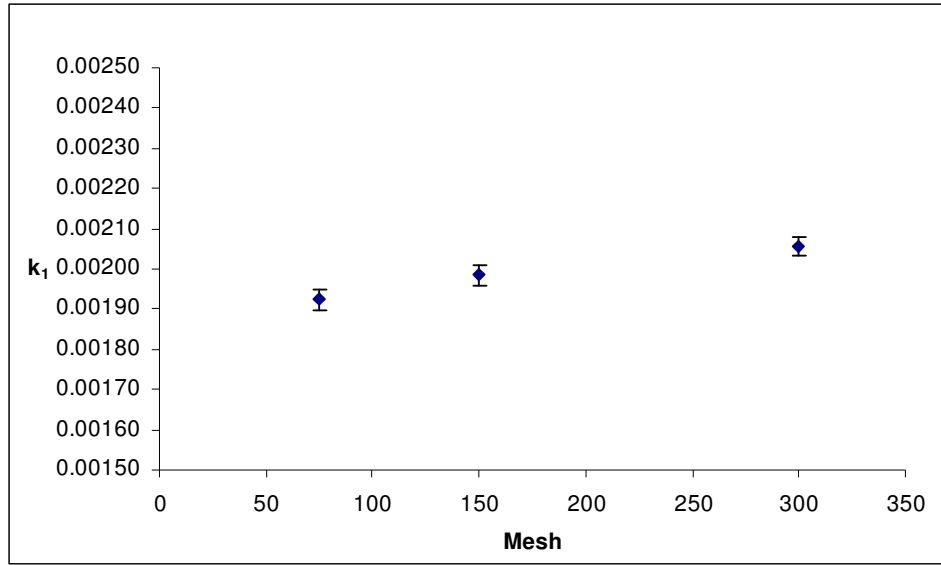
t (dak.)	X_A	X_A	X_A
	(50-100 mesh)	(100-200 mesh)	(200-400 mesh)
0	0	0	0
30	0.3559	0.3552	0.3543
60	0.4550	0.4706	0.4753
90	0.5113	0.5294	0.5449
120	0.5496	0.5611	0.5695
150	0.5833	0.5837	0.5964
180	0.5991	0.6018	0.6323
210	0.6171	0.6290	0.6323
240	0.6351	0.6380	0.6502
270	0.6396	0.6471	0.6592
300	0.6577	0.6652	0.6726
330	0.6666	0.6742	0.6771
360	0.6757	0.6833	0.6861



Şekil 3. 20. Farklı mesh aralığına sahip Dowex 50Wx4 reçineleriyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 23. Farklı mesh aralıklarına sahip Dowex 50Wx4 reçinesiyle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerine ait k_1 hız sabitleri.

Mesh Aralığı	$k_1 \times 10^3$ (dm ³ . mol ⁻¹ .dak. ⁻¹)
50-100 (150-300 µm)	1.924
100-200 (80-150 µm)	1.984
200-400 (40-80 µm)	2.056



Şekil 3. 21. Farklı mesh aralığına sahip Dowex 50Wx4 reçineleriyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda mesh büyüklüğüne karşı hız sabitlerinin değişimi.

Reçine partikül çapındaki azalma katalizatörün birim kütlesi başına iç yüzey alanında artışa neden olur. Yüzey reaksiyonu durumunda ya da reaksiyon hızını kontrol eden film difüzyonunda yüzey alanındaki artış reaksiyon hızını artırır (Roy ve Bhatia 1987). Yadav ve Bhagat (2005) tarafından yapılan teorik hesaplamalara göre 500-600 µm aralığının altındaki partikül çaplı reçineler katalizatör olarak kullanıldığında partikül içi difüzyonel direnç söz konusu değildir. Bir başka çalışmada da, iç difüzyonel direncin partikül büyüklüğü 0.6 mm' den büyük olduğunda var olduğuna dair analizler gerçekleştirilmiştir (Xu ve Chuang 1996). Reaksiyondaki hız kontrol basamağının gözenek içi difüzyonla sınırlı olmaması için küçük partikül çaplı (~ 560 µm) reçineler katalizatör olarak kullanılmıştır. Çizelge 3. 23.' teki sonuçlara göre

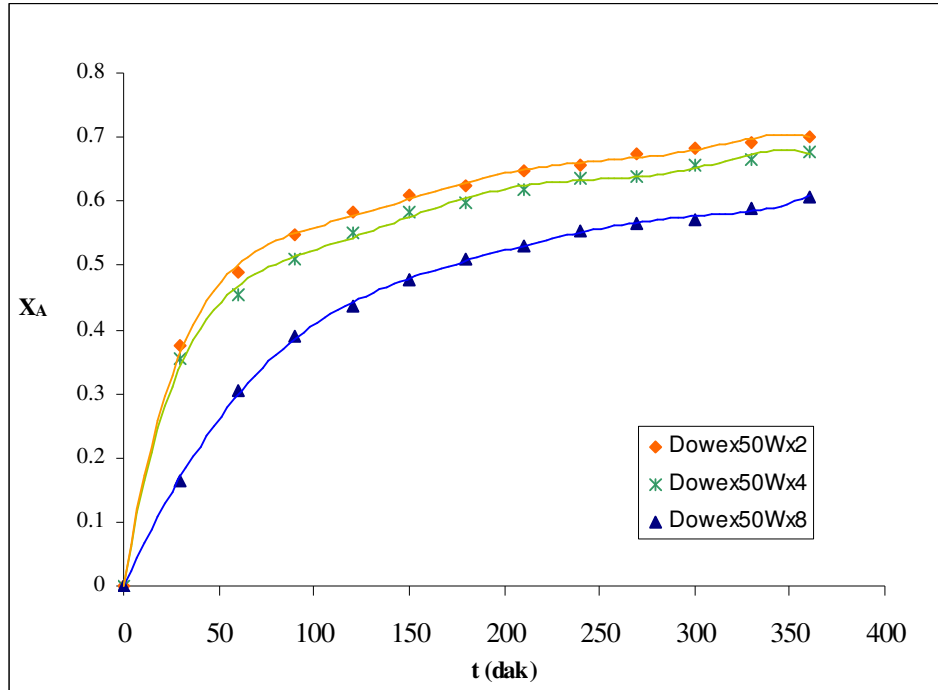
katalizatör olarak kullanılan Dowex 50Wx4 reçinesinin mesh aralığı büyüdükçe reaksiyon hız sabitinin az miktarda da olsa arttığı gözlemlenmiştir. Mesh aralığındaki büyüme bir başka deyişle katalizatör tanecik büyüklüğündeki azalma fazla sayıdaki katalizatör taneciğinin reaktanlarla temas etme olasılığını arttırmaktadır ki bu da reaksiyon hızında artışa neden olmaktadır. Farklı tanecik büyüklüklerine sahip reçinelerle gerçekleştirilen propiyonik asit ve n-amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonuna ilişkin hesaplanan hız sabitlerinin partikül büyüklüğündeki azalmayla az miktarda artması, gözenek difüzyonu olasılığını göz önüne getirse de artış miktarının deneysel hata mertebesinde olması net bir değişim olduğunu söylemeye imkan vermemektedir.

3. 2. 4. Çapraz Bağ Oranı

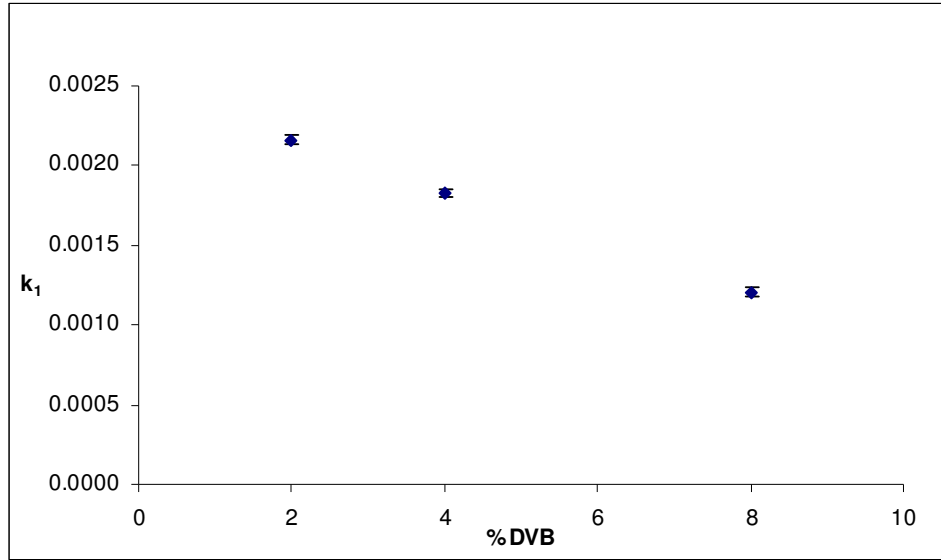
Çapraz bağ oranının (divinilbenzen içeriği) reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin araştırıldığı denemelerde reaksiyonlar 700 rpm karıştırma hızı, 60⁰C sıcaklık, (1:1) mol oranı ve propiyonik aside göre kütlece %10 katalizatör konsantrasyonu olacak şekilde özdeş koşullarda gerçekleştirilmiştir. Amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında çapraz bağ oranının etkisini incelemek amacıyla sırasıyla %2, %4 ve %8 divinilbenzen içeren reçineler aynı konsantrasyonda olmak üzere katalizatör olarak kullanılarak reaksiyon hızı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanan propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 24.' te verilmektedir. Söz konusu esterleşme reaksiyonlarındaki zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi Şekil 3. 22.' de gösterilmektedir. Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri Çizelge 3. 25.' te, ayrıca hız sabitlerinin çapraz bağ oranına göre değişimi de Şekil 3. 23.' te gösterildiği şekilde elde edilmiştir. Reçineler 80⁰C' de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulup katalizatör olarak kullanılmıştır. Böylece farklı DVB içeriğine sahip olan reçinelerin nem içeriklerinin aynı olması sağlanmıştır.

Çizelge 3. 24. Üç farklı çapraz bağ oranına sahip Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X_A	X_A	X_A
	%2 DVB	%4 DVB	%8 DVB
0	0	0	0
30	0.3756	0.3559	0.1652
60	0.4887	0.4550	0.3036
90	0.5475	0.5113	0.3884
120	0.5837	0.5496	0.4375
150	0.6086	0.5833	0.4777
180	0.6244	0.5991	0.5089
210	0.6471	0.6171	0.5313
240	0.6561	0.6351	0.5536
270	0.6742	0.6396	0.5670
300	0.6833	0.6577	0.5714
330	0.6923	0.6666	0.5893
360	0.7014	0.6757	0.6071



Şekil 3. 22. Üç farklı çapraz bağ oranına sahip Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.



Şekil 3. 23. Dowex 50W katalizatörü beraberinde gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında çapraz bağ oranına göre hız sabitlerinin değişimi.

Çizelge 3. 25. Üç farklı çapraz bağlı Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 ve Dowex 50Wx8 reçineleriyle özdeş koşullarda gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarının hız sabitleri.

%DVB	$k_1 \times 10^3$ (dm ³ . mol ⁻¹ .dak. ⁻¹)
2	2.162
4	1.824
8	1.208

Çizelge 3. 25.' teki verilere göre reçinenin çapraz bağ oranı yani divinilbenzen içeriği arttıkça reaksiyon hız sabitlerinde azalma meydana gelmiştir. Reçinedeki divinilbenzen içeriği arttıkça reçinenin şişme yeteneği azalmaktadır ki bu durum reaktanların reçinenin yüzeyine ilerlemesini sınırlar. Bu sonuç çeşitli literatür çalışmalarıyla da desteklenmektedir. Örneğin Rodriquez ve Setinek (1975) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, reaksiyon hızının değişiminin farklı çapraz bağlı iyon değiştiricilerde jel içinde yerleşmiş olan sülfonik asit gruplarına farklı ulaşılabilirlik nedeniyle olduğu açıklanmıştır. Yani çapraz bağlanmanın azalmasıyla iyon değiştiricinin şişmesi artar. Bunun sonucunda moleküller sıvı fazdan yüzey altındaki

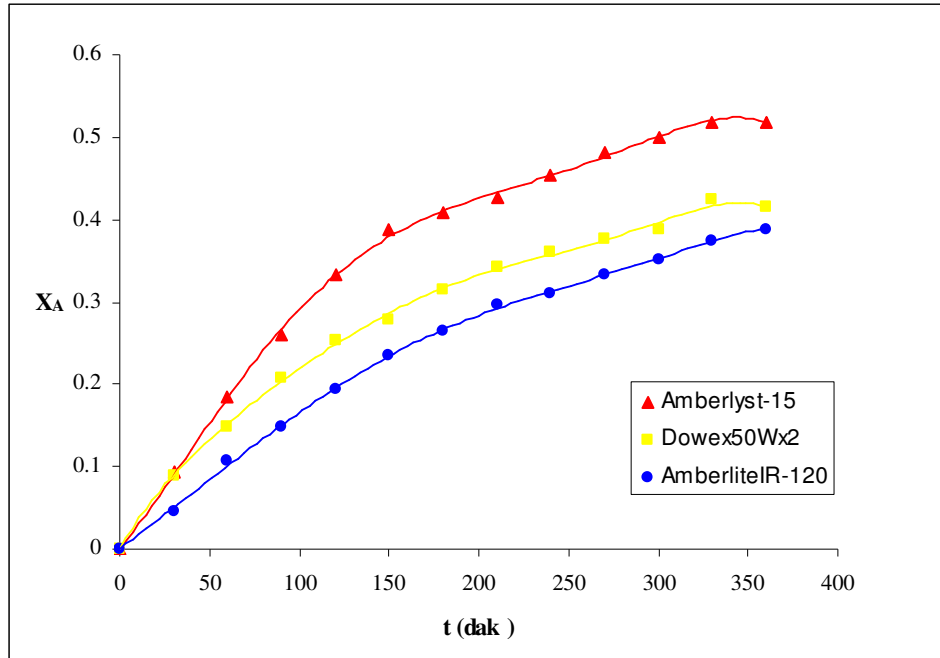
polimer kütlesi boyunca sülfonik asit gruplarına kolayca nüfuz edebilirler. Böylece birim zamandaki çarpışma sayısı yani reaksiyon hızı artar.

3. 2. 5. Katalizatör Türü

Farklı katyon değiştirici reçinelerle geręekleřtirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında sıcaklık 60⁰C, karıştırma hızı 700 rpm, katalizatör kütlesi propiyonik aside göre kütlece %10 (~ 4 gram) ve (propiyonik asit:n-amil alkol) arasındaki mol oranı (1:1) olan reaksiyon koşulları uygulanmıştır. Kullanılan katalizatörler sırasıyla Amberlyst-15 (makro gözenekli), Dowex 50Wx2 (mikro gözenekli) ve Amberlite IR-120 (mikro gözenekli)' dir. Reçineler öncelikle ticari şekliyle alındığı gibi katalizatör olarak kullanılmıştır. Daha sonra nem iğeriklerini aynı düzeye getirmek için sabit tartıma gelinceye kadar 80⁰C' de kurutulduktan sonra tekrar katalizatör olarak esterleşme reaksiyonunda kullanılmıştır. Üç farklı reçineyle kurutulmadan önce geręekleřtirilen esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanmış propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 26.' da, bu dönüşümlerin zamana karşı değişimleri şekil 3. 24.' te verilmektedir. Bu reçineler kurutulduktan sonra kullanıldıklarıındaki propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 27' de, bu dönüşümlerin zamana karşı değişimleri de şekil 3. 25.' te gösterilmektedir. Ayrıca her bir katalizatör için kurutulmadan önceki ve sonraki Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanmış hız sabitleri Çizelge 3. 28.' de verilmektedir.

Çizelge 3. 26. Ticari şekliyle (kurutulmadan önce) kullanılan üç farklı katalizatörle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.

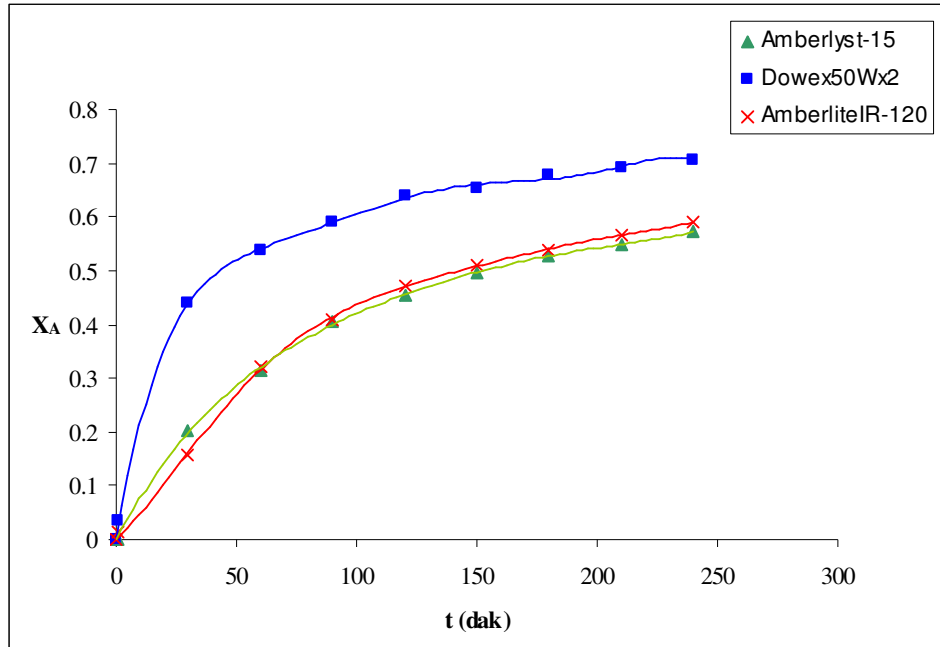
t (dak.)	X_A	X_A	X_A
Katalizatör	Amberlyst-15	Dowex 50Wx2	Amberlite IR-120
0	0	0	0
30	0.0926	0.0901	0.0466
60	0.1852	0.1487	0.1064
90	0.2593	0.2072	0.1478
120	0.3333	0.2523	0.1944
150	0.3888	0.2793	0.2357
180	0.4074	0.3153	0.2639
210	0.4259	0.3423	0.2964
240	0.4537	0.3604	0.3105
270	0.4815	0.3761	0.3333
300	0.5000	0.3874	0.3518
330	0.5185	0.4234	0.3747
360	0.5185	0.4144	0.3887



Şekil 3. 24. Ticari şekliyle (kurutulmadan önce) kullanılan üç farklı katalizatörle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 27. Kurutulduktan sonra kullanılan üç farklı katalizatörle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X_A	X_A	X_A
Katalizatör	Amberlyst-15	Dowex 50Wx2	Amberlite IR-120
0	0	0	0
30	0.2011	0.4388	0.1583
60	0.3152	0.5387	0.3200
90	0.4055	0.5910	0.4103
120	0.4531	0.6386	0.4721
150	0.4959	0.6528	0.5102
180	0.5292	0.6766	0.5387
210	0.5482	0.6909	0.5672
240	0.5720	0.7052	0.5910



Şekil 3. 25. Kurutulduktan sonra kullanılan üç farklı katalizatörle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 28. Üç farklı katalizatörle gerçekleştirilen (kurutmadan önce ve sonra) amil propiyonat esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış hız sabitleri.

	Katalizatör Türü	$k_1 \times 10^4$ (dm³. mol⁻¹.dak.⁻¹)
Kurutmadan Önce	Amberlyst-15	7.78
	Dowex 50Wx2	5.38
	Amberlite IR-120	3.56
Kurutmadan Sonra	Amberlyst-15	8.05
	Dowex 50Wx2	21.50
	Amberlite IR-120	9.13

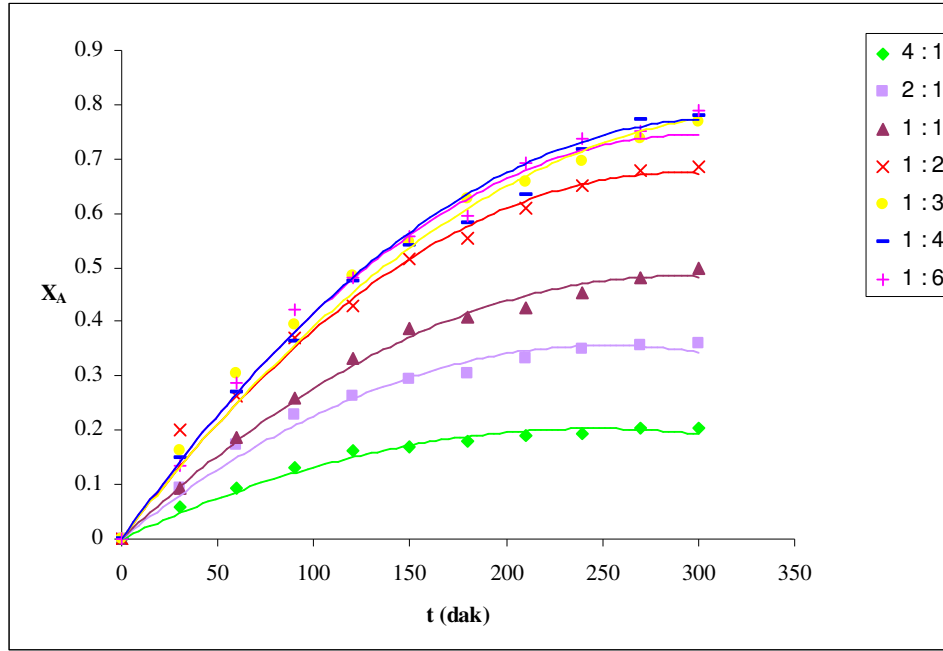
Çizelge 3. 28.' deki hız sabitleri değerlerine göre katalizatör olarak kullanılan iyon değiştirici reçinelerin aktiflik sıralaması kurutmadan önce ve sonra farklıdır. Kurutmadan önce, Amberlyst-15 > Dowex 50Wx2 > Amberlite IR-120 şeklindeki sıralama, kurutmadan sonra ise Dowex 50Wx2 > Amberlite IR-120 > Amberlyst-15 şeklini almıştır. İyon değiştirici reçineler ilk olarak normal şekliyle kullanıldıklarında makro gözenekli türden olan Amberlyst-15 en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. Makro gözenekli reçineler katalizatörün gözenek hacminden sorumludurlar ve reaktanlar bu gözenekler aracılığıyla beadlerin reaktanlar tarafından şişirilip şişirilmemesine bakılmaksızın kolayca nüfuz edebilirler (Teo ve Saha 2004). Katalizatördeki aktif bölgelere ulaşılabilirliğin fazla olması doğal olarak katalitik aktivitesinin de en yüksek olmasını gerektirmektedir. Ancak nem içerikleri birbirinden çok farklı olan bu üç reçine 80⁰C' de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulduktan sonra katalizatör olarak kullanıldıklarında sıralama değiştirmiştir ve mikro gözenekli yapıya sahip olmasına rağmen nem içeriği en yüksek olan Dowex 50Wx2 en yüksek katalitik aktiviteyi sergilemiştir. Yani nem içeriği en yüksek olan Dowex 50Wx2 kurutulduktan sonra en yüksek katalitik aktiviteyi gösterirken, nem içeriği en düşük olan Amberlyst-15 en düşük katalitik aktiviteyi göstermiştir. Kurutmadan sonra, katalizatörün birim kütlesi başına düşen sülfonik asit grubu sayısının artması ve beraberinde bu grupların dissosiyasyonunun artması neticesinde daha güçlü asit bölgeleri söz konusu olmuştur ve katalitik aktivite nem içeriklerine göre yön değiştirmiştir.

3. 2. 6. Mol Oranı

Amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit ve n-amil alkol arasındaki mol oranı değişiminin propiyonik asit dönüşümü üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla yapılan deneylerde 60°C sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı, propiyonik aside göre kütlece %10 (~ 4 gram Amberlyst-15) katalizator konsantrasyonu uygulanmıştır. Asit ve alkol arasındaki mol oranı sırasıyla (propiyonik asit:n-amil alkol olacak şekilde), (4:1), (2:1), (1:1), (1:2), (1:3), (1:4) ve (1:6) şeklinde çalışılmıştır. Düzenli aralıklarla reaksiyon karışımından alınan örnekler volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemlerle analiz edilmiştir ve her bir yöntemle belirlenen propiyonik asit dönüşümlerine ilişkin standart hatalar hesaplanmıştır. Böylece kullanılan yöntemle göre hangi mol oranının daha uygun olduğu belirlenmiştir. Söz konusu mol oranlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)'e göre hesaplanan propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 29.' da, zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi de Şekil 3. 26.' da verilmektedir.

Çizelge 3. 29. Farklı mol oranlarında (propiyonik asit:n-amil alkol) gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X _A (4:1)	X _A (2:1)	X _A (1:1)	X _A (1:2)	X _A (1:3)	X _A (1:4)	X _A (1:6)
0	0	0	0	0	0	0	0
30	0.0597	0.0948	0.0926	0.1997	0.1616	0.1486	0.1346
60	0.0935	0.1732	0.1852	0.2615	0.3030	0.2703	0.2884
90	0.1299	0.2288	0.2593	0.3692	0.3939	0.3649	0.4231
120	0.1610	0.2614	0.3333	0.4308	0.4848	0.4730	0.4807
150	0.1688	0.2941	0.3888	0.5154	0.5454	0.5405	0.5577
180	0.1792	0.3039	0.4074	0.5539	0.6263	0.5811	0.5961
210	0.1896	0.3333	0.4259	0.6077	0.6566	0.6351	0.6923
240	0.1922	0.3497	0.4537	0.6508	0.6970	0.7162	0.7385
270	0.2052	0.3562	0.4815	0.6769	0.7374	0.7703	0.7500
300	0.2026	0.3593	0.5000	0.6846	0.7677	0.7783	0.7885



Şekil 3. 26. Farklı mol oranlarında (propiyonik asit:n-amil alkol) gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.

Propiyonik asit ve n-amil alkolün esterleşmesi bir denge reaksiyonu olduğundan denge kompozisyonu oluşan ester miktarını kontrol etmektedir. Buna göre n-amil alkolün aşırısının kullanılması propiyonik asit dönüşümünü de artırır ki bu da gözlemlediğimiz sonuçla örtüşmektedir. Literatürde bu sonucu destekleyen çok sayıda çalışma mevcuttur (Teo ve Saha 2004, Yadav ve Bhagat 2005). Diğer taraftan yüksek başlangıç asit konsantrasyonunun esterleşme kinetiği üzerinde geciktirici etki yaptığı bir başka çalışmada belirlenmiştir (Lilja ve ark. 2005). Şekil 3. 26.' da görüldüğü gibi, propiyonik asit:n-amil alkol mol oranı (2:1)' den (1:1)' e değiştirildiğinde propiyonik asit dönüşümünde %39' luk gibi büyük bir artış olduğu halde, (1:1)' den (1:6)'a kadar değiştirildiğinde asit dönüşümündeki artış giderek küçülmektedir. n-amil alkol, propiyonik aside göre aşırı alınmaya başlandığında reçinedeki aktif bölgeleri daha fazla işgal etmeye başlamıştır, bu da diğer reaktan olan propiyonik asidin adsorpsiyonunu engellemiştir. Yani n-amil alkol ile propiyonik asit ya da oluşan ürünler arasında aktif bölgelere adsorpsiyon konusunda bir yarış söz konusu olmuştur. Bunun sonucunda da

reaktanların çarpışma sürecinde gecikme meydana gelmiştir. Sonuçta bu kritik mol oranından (1:1) sonra propiyonik asit dönüşümündeki artışlar giderek azalmıştır.

Farklı mol oranlarında gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri volumetrik, kromatografik ve refraktometrik olarak analiz edilmiştir. Burada amaç, kullanılan bu üç yöntemin hangi mol oranında hangi hata aralığına sahip olduğunu belirlemek, böylece bu üç yöntemi karşılaştırırken hangi mol oranını kullanacağımızı tespit etmektir. Bunun için bu üç yöntemle izlenen farklı mol oranlarındaki amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarının her biri için propiyonik asit dönüşümlerine ilişkin ortalama % hatalar belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 3. 30.' da verilmektedir.

Çizelge 3. 30. Üç farklı yöntemle izlenen farklı mol oranlarındaki amil propiyonat esterleşme reaksiyonları için propiyonik asit dönüşümlerine ilişkin hesaplanmış ortalama % hatalar.

Yöntem	Asit/Alkol Mol Oranı	X _A ' daki % Hata
	4:1	2.33
	2:1	2.05
	1:1	2.28
Volumetrik	1:2	2.30
	1:3	2.35
	1:4	2.48
	1:6	2.37
	4:1	4.23
	2:1	4.16
	1:1	3.88
Kromatografik	1:2	3.72
	1:3	3.54
	1:4	3.62
	1:6	3.43
	4:1	4.71
	2:1	4.53
	1:1	4.77
Refraktometrik	1:2	4.79
	1:3	5.05
	1:4	4.68
	1:6	4.51

Çizelge 3. 30.' daki sonuçlara göre mol oranı değişimine göre hata dağılımları kullanılan yonteme bağlı olarak metil asetat esterleşmesinde olduğu gibi farklı yönde değişim göstermiştir. Volumetrik yontemle analizde asit mol oranı alkole göre arttıkça propiyonik asit dönüşümündeki hata oranı giderek azalmaktadır. Kromatografik yontemde ise tersine alkol mol oranı arttıkça hata azalmıştır. Refraktometrik yontemde hata oranlarında belirli bir yönde değişim gözlemlenmemiştir. Yani hata değerleri hemen hemen aynıdır. Bundan sonraki aşamada üç yontemi aynı anda karşılaştırabilmek için en uygun mol oranının, (1:1) olmasına karar verilmiştir.

3. 2. 7. Sıcaklık

Sıcaklığın reaksiyon hızı üzerindeki etkisini araştırmak üzere geręekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında 700 rpm karıştırma hızı, (propiyonik asit:n-amil alkol) arasında (1:1) mol oranı, propiyonik aside göre kütlece %10 (~ 4 gram) katalizatör konsantrasyonu kullanılmıştır. 60, 65, 70 ve 75⁰C' de geręekleştirilen amil propiyonat esterleşmeleri volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yontemle analiz edilmiştir. Sıcaklığın etkisi üç katalizatör için de araştırılmıştır. Reçineler katalizatör olarak esterleşme reaksiyonlarında kullanılmadan önce 80⁰C' de sabit tartıma gelinceye kadar kurutularak nem içerikleri eşit düzeye getirilmiştir. Üç farklı katalizatörle farklı sıcaklıklarda geręekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanmış propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 31.' de, söz konusu reaksiyonlarda zamana karşı asit dönüşümlerinin değişimleri de Amberlyst-15 için Şekil 3. 27.' de, Dowex 50Wx2 için Şekil 3. 28.' de, Amberlite IR-120 için de Şekil 3. 29.' da gösterilmektedir. Üç farklı katalizatörle 60, 65, 70 ve 75⁰C sıcaklıklarda geręekleştirilen esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış hız sabitleri (k_1) ve denge sabitleri (K) Çizelge 3. 32.' te verilmektedir.

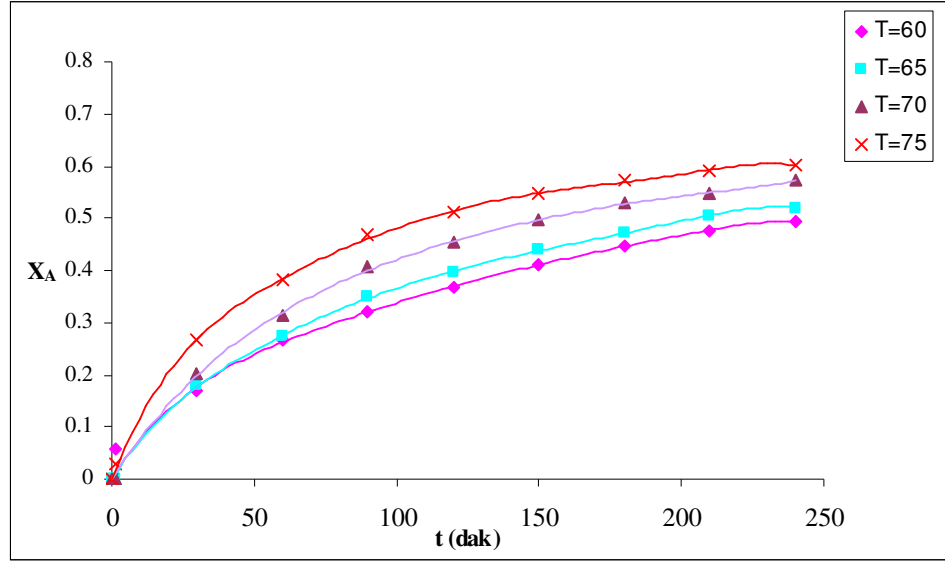
Amberlyst-15 (Şekil 3. 30.), Dowex 50Wx2 (Şekil 3. 31.) ve Amberlite IR-120 (Şekil 3. 32.) katalizatörleriyle geręekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında sıcaklık ile reaksiyon hız sabitlerinin değişiminden yani Arrhenius denkleminde (Eşitlik (1. 4)) reaksiyon aktivasyon enerjileri ile Arrhenius sabitleri hesaplanmıştır. Yine Amberlyst-15 (Şekil 3. 33.), Dowex 50Wx2 (Şekil 3. 34.) ve Amberlite IR-120 (Şekil 3. 35.) katalizatörleriyle geręekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında sıcaklıkla

reaksiyon denge sabitlerinin değişiminden yani Gibbs-Duhem eşitliğinden (Eşitlik (1. 14)) her bir katalizatörle geręekleřtirilen reaksiyonun entalpi ve entropi değişimleri hesaplanmıştır. Üç katalizatör için hesaplanan bu termodinamik parametreler Çizelge 3. 33.' te verilmektedir.

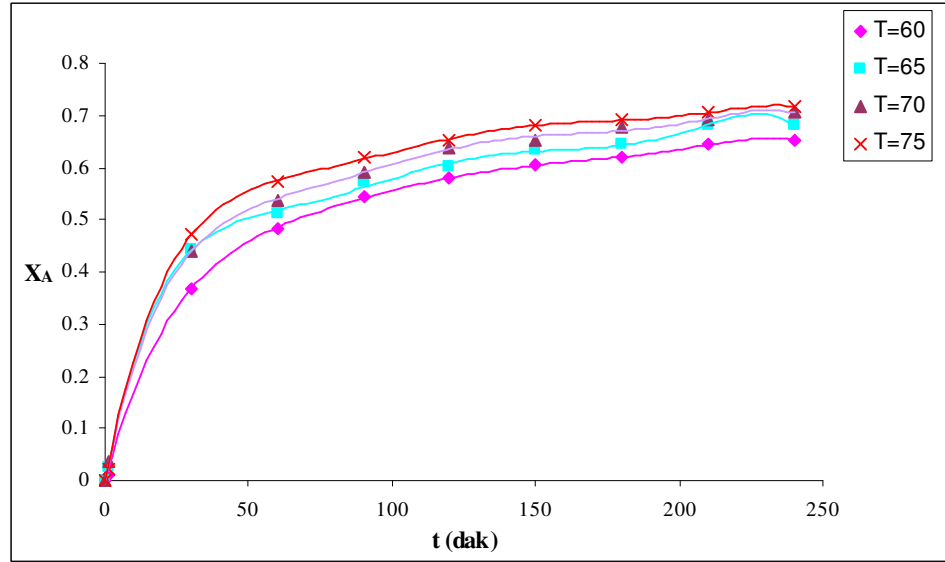
Ayrıca volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenen amil propiyonat esterleşmelerinde dört farklı sıcaklıktaki propiyonik asit dönüşümlerine ilişkin ortalama % hata değerleri hesaplanmıştır. Yöntemlere göre hata dağılımları Çizelge 3. 34.' te verilmektedir.

Çizelge 3. 31. Farklı katalizatörlerle 60, 65, 70 ve 75°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.

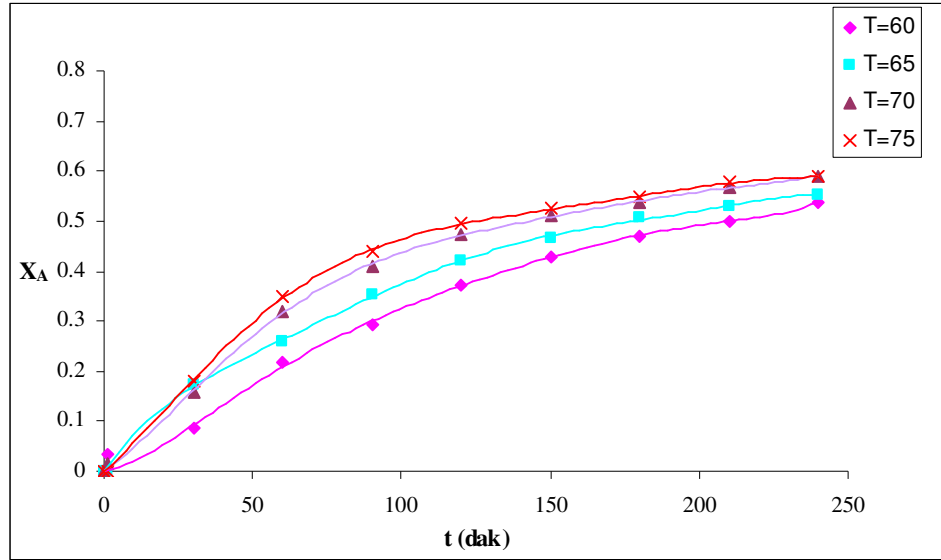
Katalizatör Türü	t (dak.)	X _A	X _A	X _A	X _A
		60°C	65°C	70°C	75°C
Amberlyst-15	0	0	0	0	0
	30	0.1700	0.1790	0.2011	0.2676
	60	0.2667	0.2724	0.3152	0.3818
	90	0.3209	0.3509	0.4055	0.4674
	120	0.3681	0.3960	0.4531	0.5102
	150	0.4105	0.4388	0.4959	0.5482
	180	0.4482	0.4721	0.5292	0.5720
	210	0.4765	0.5054	0.5482	0.5910
	240	0.4954	0.5197	0.5720	0.6024
Dowex 50Wx2	0	0	0	0	0
	30	0.3691	0.4436	0.4388	0.4721
	60	0.4834	0.5102	0.5387	0.5720
	90	0.5428	0.5720	0.5910	0.6196
	120	0.5794	0.6005	0.6386	0.6528
	150	0.6045	0.6338	0.6528	0.6814
	180	0.6205	0.6433	0.6766	0.6909
	210	0.6434	0.6814	0.6909	0.7052
	240	0.6525	0.6814	0.7052	0.7170
Amberlite IR-120	0	0	0	0	0
	30	0.0851	0.1725	0.1583	0.1820
	60	0.2172	0.2581	0.3200	0.3485
	90	0.2926	0.3532	0.4103	0.4388
	120	0.3728	0.4198	0.4721	0.4959
	150	0.4294	0.4674	0.5102	0.5244
	180	0.4695	0.5054	0.5387	0.5482
	210	0.5001	0.5292	0.5672	0.5768
	240	0.5378	0.5530	0.5910	0.5886



Şekil 3. 27. Amberlyst-15 katalizörüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.



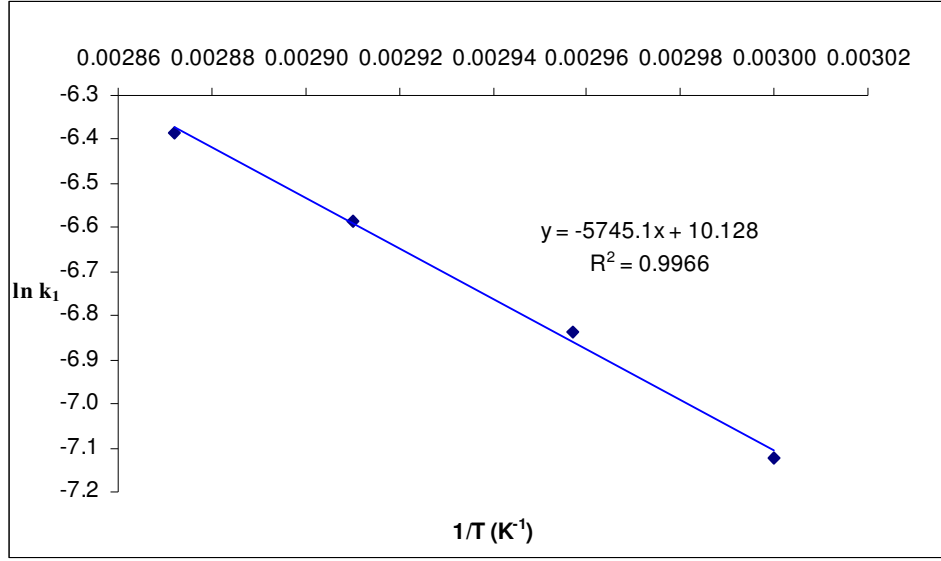
Şekil 3. 28. Dowex 50Wx2 katalizörüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.



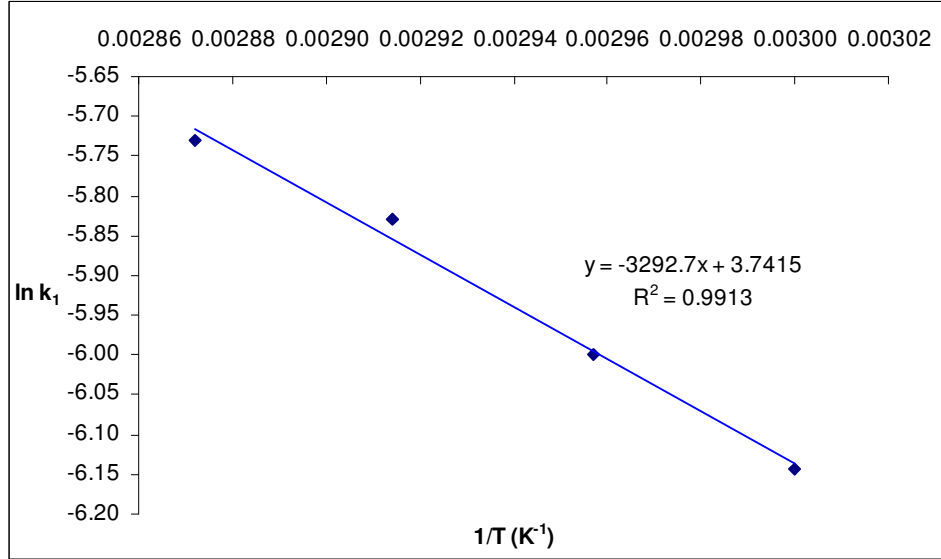
Şekil 3. 29. Amberlite IR-120 katalizatorüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 32. Farklı katalizatorlerle 60, 65, 70 ve 75°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen amil propionat esterleşme reaksiyonlarına ilişkin hız ve denge sabitleri.

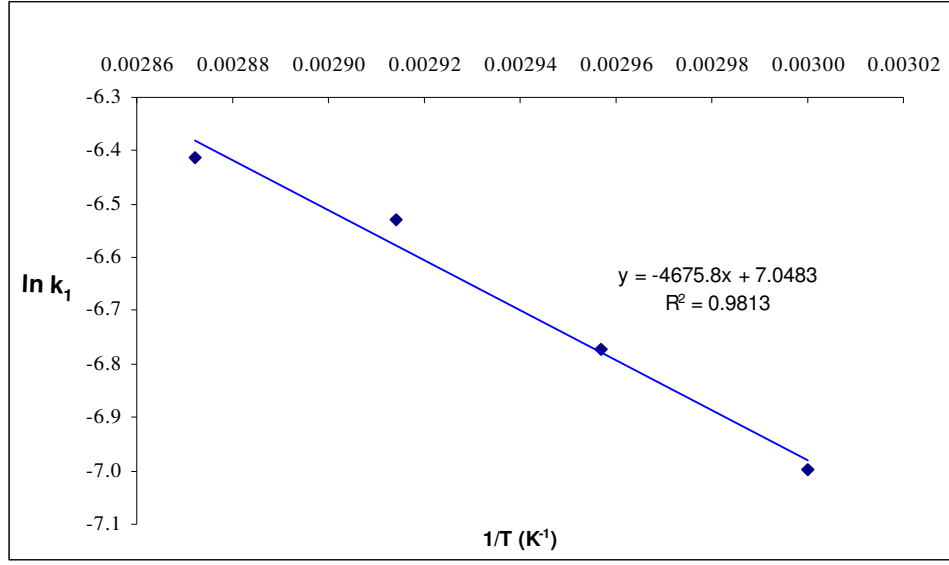
Katalizator Türü	Sıcaklık (°C)	$k_1 \times 10^3$ (Hız Sabiti)	K (Denge Sabiti)
Amberlyst-15	60	0.8046	3.7810
	65	1.0737	3.5523
	70	1.3813	3.3394
	75	1.6879	3.1371
Dowex 50Wx2	60	2.1502	3.7682
	65	2.4816	3.6397
	70	2.9405	3.5194
	75	3.2462	3.4008
Amberlite IR-120	60	0.9128	3.8221
	65	1.1460	3.6273
	70	1.4590	3.4429
	75	1.6376	3.2704



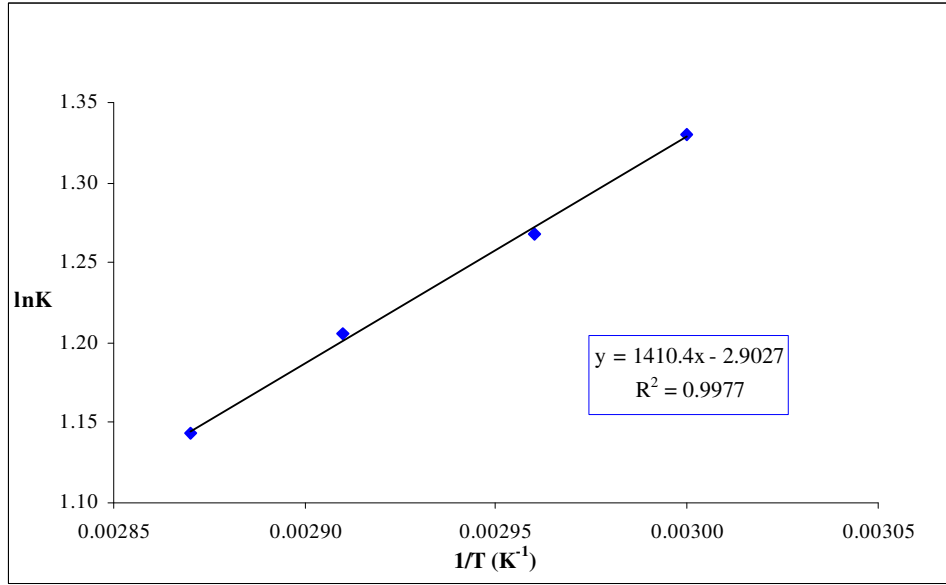
Şekil 3. 30. Amberlyst-15 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Arrhenius denkleminin uygulanması.



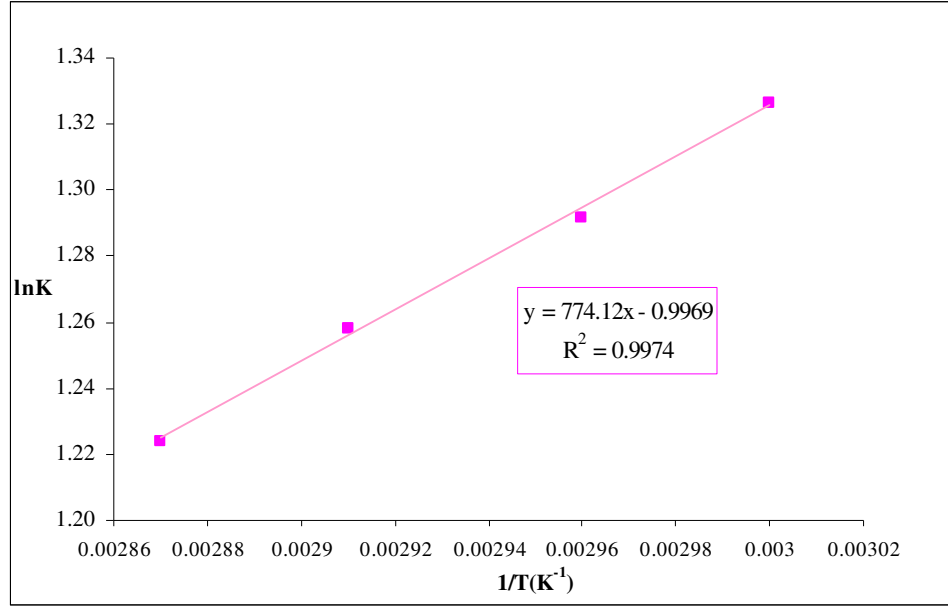
Şekil 3. 31. Dowex 50Wx2 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Arrhenius denkleminin uygulanması.



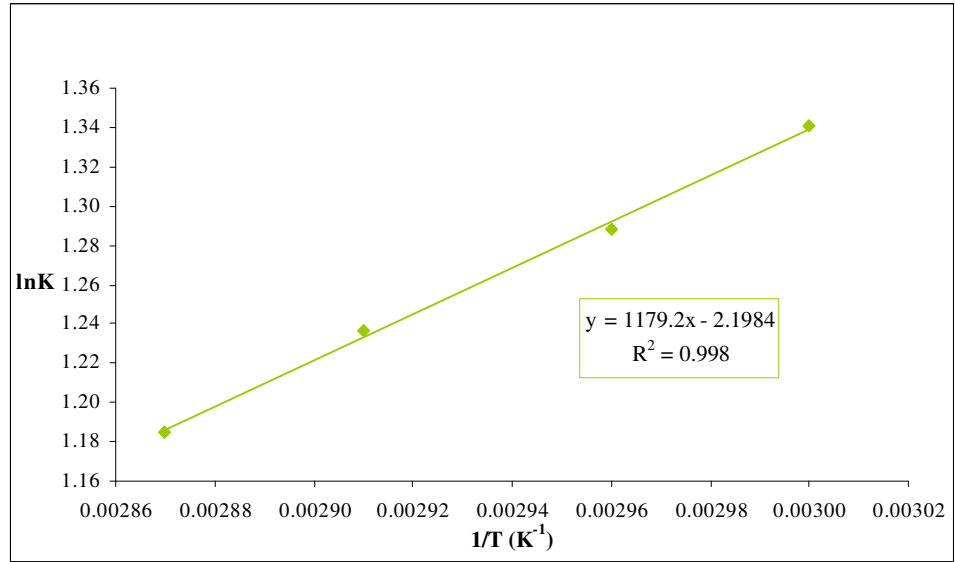
Şekil 3. 32. Amberlite IR-120 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Arrhenius denkleminin uygulanması.



Şekil 3. 33. Amberlyst-15 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Gibbs-Duhem denkleminin uygulanması.



Şekil 3. 34. Dowex 50Wx2 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Gibbs-Duhem denkleminin uygulanması.



Şekil 3. 35. Amberlite IR-120 katalizatörüyle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda Gibbs-Duhem denkleminin uygulanması.

Çizelge 3. 33. Farklı katalizatörlerle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış termodinamik parametreler.

Katalizatör Türü	Ea (kJ. mol ⁻¹)	A (dm ³ . mol ⁻¹ . dk ⁻¹)	ΔH (kJ. mol ⁻¹)	ΔS (kJ. mol ⁻¹ . K ⁻¹)
Amberlyst-15	45.96	13322	-11.73	-0.024
Dowex 50Wx2	27.38	42	-6.44	-0.008
Amberlite IR-120	38.88	1151	-9.80	-0.018

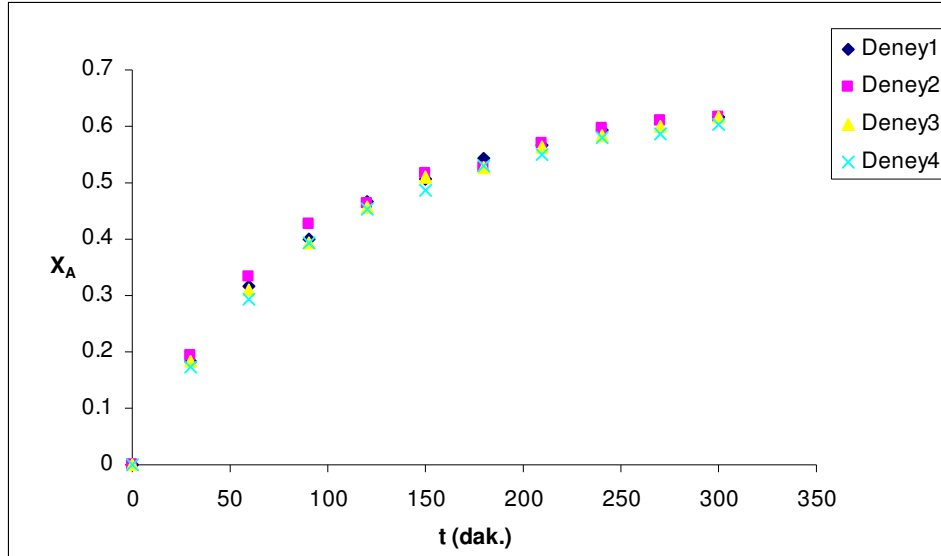
Çizelge 3. 34. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde, kullanılan analiz yöntemlerine göre propiyonik asit dönüşümüne ilişkin ortalama % hata değerleri.

Yöntem	Sıcaklık (°C)	X _A ' daki % Hata
Volumetrik	60	2.28
	65	2.39
	70	2.47
	75	2.57
Kromatografik	60	3.88
	65	4.07
	70	4.21
	75	4.38
Refraktometrik	60	4.77
	65	5.01
	70	5.17
	75	5.38

Çizelge 3. 34.' teki sonuçlara göre her üç yöntemle yapılan analiz işlemlerinde hata dağılımlarında benzer yönde değişim meydana gelmiştir. Bu değişim de sıcaklık arttıkça hata değerlerinin arttığı yönündedir. Yani sıcaklık arttıkça diğer bir deyişle reaksiyon hızlandıkça deneysel hata artmıştır.

3. 2. 8. Yöntemler

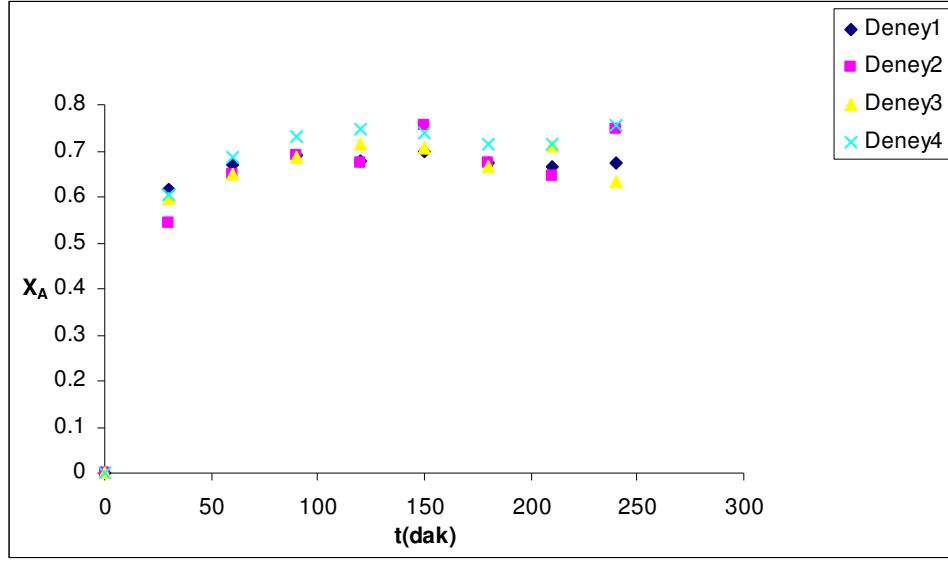
Özdeş koşullarda dört kez gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde kullanılan volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemlerin birbirine göre doğruluk ve duyarlılık sıralamasını belirlemek amacıyla her bir analiz yöntemiyle belirlenen hız sabitlerinin standart hataları hesaplanmıştır. Tipik deney 60°C ' de, (propiyonik asit:n-amil alkol) mol oranı (1:1) olacak şekilde, 700 rpm karıştırma hızında, propiyonik aside göre kütlece %10 Amberlyst-15 (~ 4 gram) katalizatörü beraberinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun başlangıç anında ve düzenli aralıklarla alınan örneklerin 1 ml' lik kısmı fenolftalein indikatörü yanında ayarlı NaOH çözeltisiyle titre edilerek volumetrik yöntemle, kırma indisi ölçülerek refraktometrik yöntemle ve 0.1 μl ' lik kısmı amil alkole göre kalibrasyon grafiği kullanılarak FID dedektör, Supel-Q Plot kapiler kolon donanımlı Gaz Kromatografisinde kromatografik olarak analiz edilmiştir. Her bir esterleşme reaksiyonu için volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemlerle Eşitlik (1. 88)' e göre belirlenen propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 35.' te verilmektedir. Sırasıyla volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenen esterleşme reaksiyonlarındaki zamana karşı propiyonik asit dönüşümleri Şekil 3. 36., Şekil 3. 37. ve Şekil 3. 38.' de gösterilmektedir.



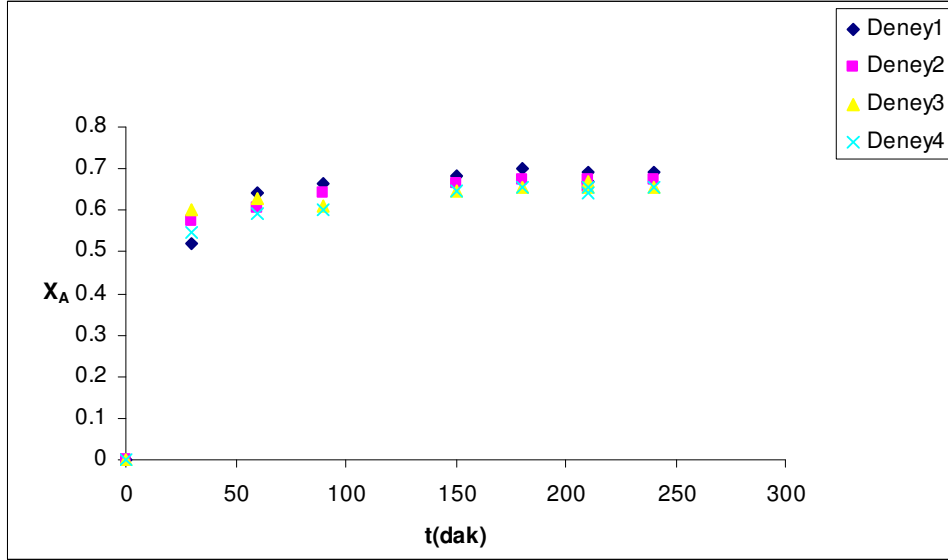
Şekil 3. 36. Dört kez tekrarlanan amil propiyonat esterleşmesinde volumetrik yöntemle izlenen zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 35. Volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle izlenen amil propiyonat esterleşmelerinde propiyonik asit dönüşümleri.

YÖNTEM		Deney 1	Deney 2	Deney 3	Deney 4
	t (dak.)	X _A	X _A	X _A	X _A
VOLUMETRİK	0	0	0	0	0
	30	0.1818	0.1940	0.1832	0.1728
	60	0.3182	0.3321	0.3113	0.2941
	90	0.4015	0.4254	0.3919	0.3934
	120	0.4659	0.4627	0.4579	0.4522
	150	0.5076	0.5168	0.5092	0.4871
	180	0.5417	0.5261	0.5275	0.5294
	210	0.5682	0.5709	0.5641	0.5515
	240	0.5947	0.5970	0.5824	0.5809
	270	0.6059	0.6101	0.6007	0.5878
	300	0.6174	0.6157	0.6154	0.6029
KROMATOGRFİK	0	0	0	0	0
	30	0.1986	0.2116	0.1976	0.1662
	60	0.3171	0.3000	0.2850	0.2930
	90	0.4076	0.3823	0.4111	0.4000
	120	0.4504	0.4184	0.4925	0.4300
	150	0.5006	0.4763	0.5191	0.4586
	180	0.5014	0.4954	0.5673	0.5361
	210	0.5373	0.5422	0.5787	0.5500
	240	0.5606	0.5584	0.6204	0.5702
	270	0.5750	0.5513	0.5984	0.5800
	300	0.5503	0.5908	0.6147	0.6079
REFRAKTOMETRİK	0	0	0	0	0
	30	0.2271	0.1905	0.2088	0.1850
	60	0.3439	0.2805	0.3122	0.3103
	90	0.4408	0.3982	0.4195	0.4005
	120	0.5092	0.4376	0.4734	0.4543
	150	0.5132	0.4590	0.4861	0.5106
	180	0.5472	0.4744	0.5108	0.5517
	210	0.4954	0.4954	0.5343	0.5660
	240	0.6108	0.5286	0.5697	0.5790
	270	0.6197	0.5481	0.5839	0.5808
	300	0.6534	0.5814	0.6174	0.5898



Şekil 3. 37. Dört kez tekrarlanan amil propiyonat esterleşmesinde kromatografik yöntemle izlenen zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.



Şekil 3. 38. Dört kez tekrarlanan amil propiyonat esterleşmesinde refraktometrik yöntemle izlenen zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.

Volumetrik, kromatografik ve refraktometrik yöntemle analiz edilen dört özdeş esterleşme reaksiyonunda Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitleri, standart ve % hatalarıyla birlikte Çizelge 3. 36.' da verilmektedir.

Çizelge 3. 36. Üç farklı yöntemle izlenen amil propiyonat esterleşme reaksiyonları için hesaplanmış hız sabitleri, standart ve % hataları.

Yöntem	$k_1 \times 10^3$	$(k_{ort.} \pm Stan. Hata) \times 10^3$	% Hata
Volumetrik	1.0244		
	1.0152	1.0051 \pm 0.0255	2.54
	1.0133		
	0.9675		
Kromatografik	1.2360		
	1.1830	1.2227 \pm 0.0507	4.15
	1.2890		
	1.1829		
Refraktometrik	0.9432		
	0.8948	0.9307 \pm 0.0468	5.03
	0.9916		
	0.8930		

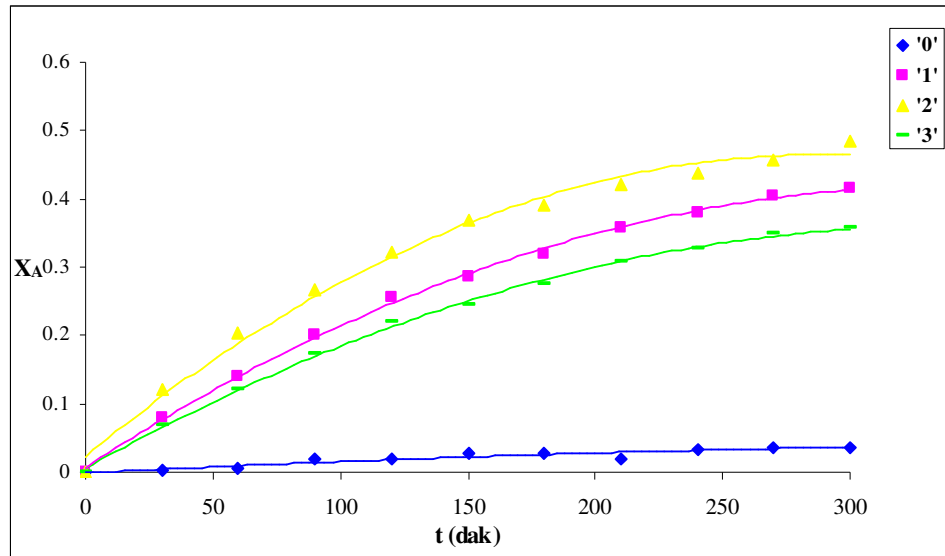
Çizelge 3. 36.' daki hata hesaplamalarına göre amil propiyonat esterleşme reaksiyonunun volumetrik yöntemle en az hatayla izlenebileceği görülmektedir. Bu üç yöntemin k_1 hız sabitlerindeki hatalara bağlı olarak duyarlılık sıralaması metil asetat esterleşmesindeki benzer şekilde volumetrik > kromatografik > refraktometrik şeklinde belirlenmiştir.

3. 3. AMİL PROPİYONAT ESTERLEŞMESİNDE HETEROJEN YÜZEY KATKI PAYININ BELİRLENMESİ

Bölüm 2. 3. 5.' te de belirtildiği gibi heterojen katalizatör beraberinde gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonunda katalitik katkı, heterojen katalizatör olarak kullanılan iyon değiştirici reçinenin fonksiyonel grubunun (sülfonik asit) sağladığı H^+ ile homojen nitelikli, birim yüzeydeki çarpışma olasılığının arttırarak yüzeyiyle sağladığı heterojen nitelikli olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanan hız sabitlerinde bu katkılardan heterojen nitelikli olanı ihmal edilmiş olup, homojen reaksiyon kabullenmesi yapılmıştır. Heterojen katalizatör olarak kullanılan iyon değiştirici reçineye ait homojen ve heterojen yüzey katkı paylarını belirlemek üzere yaptığımız çalışmada, öncelikle amil propiyonat esterleşme reaksiyonu $60^{\circ}C$ ' de, 700 rpm karıştırma hızında, asit ve alkol arasındaki mol oranı (1:1) olacak şekilde katalizatorsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra aynı reaksiyon diğer tüm deneysel koşullar aynı olmak üzere $80^{\circ}C$ ' de sabit tartıma getirilmiş propiyonik aside göre %1 konsantrasyondaki (~ 0.4 gram) Dowex 50Wx2 katalizatörü beraberinde tekrarlanmıştır. Dowex 50Wx2 reçinesinin H^+ kapasitesi: 4.7717 meq/gram olup, 0.4 (%1) gram kullanıldığı durumda 4.7717 meq/gram x 0.4 gram = 1.9087 meq H^+ ortama verdiği kabul edilir. Bu H^+ ' na karşılık gelen homojen katalizatör olarak H_2SO_4 (%98, 1.84 g/cm³, 98.08 gram/mol) miktarı; 0.052 ml ya da 52 µl' dir. Reaksiyon 52 µl H_2SO_4 beraberinde tekrar analiz edilmiştir. Ancak bu miktar Dowex 50Wx2' nin proton kapasitesinin tamamına karşılık gelmektedir yani tüm protonlarını verdiği kabul edildiği durumdaki miktardır. Bu nedenle bir sonraki aşamada Dowex 50Wx2 reçinesinin homojen katalizatör gibi ortama ne kadar proton verdiğini belirlemek amacıyla sadece propiyonik asidin olmadığı tüm reaksiyon koşulları aynı tutularak hazırlanan ortamda pH ölçümüyle Dowex 50Wx2' nin verdiği H^+ konsantrasyonu (0.2884 mol/l) belirlendikten sonra bu H^+ ' na karşılık gelen H_2SO_4 (15.69 µl) ile esterleşme reaksiyonunun kinetiği tekrar incelenmiştir. Her bir durumdaki reaksiyon için reaksiyon süresince değişen Eşitlik (1. 88)' e göre hesaplanmış propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 37.' de, propiyonik asit dönüşümlerinin zamana karşı değişimleri de Şekil 3. 39.' da gösterilmektedir. Yine her bir durum için Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplanmış hız sabitleri de Çizelge 3. 40.' ta verilmektedir.

Çizelge 3. 37. Katalizatorsüz, %1 Dowex 50Wx2 (0.4 gram) katalizatorle, Dowex 50Wx2' nin kapasitesine eşdeğer H₂SO₄ (52 µl) homojen katalizatorle ve Dowex 50Wx2' nin verdiği gerçek H⁺ na eşdeğer H₂SO₄ (15.69 µl) homojen katalizatorle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde propiyonik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X _A	X _A	X _A	X _A
	Katalizatorsüz	0.4 g Dowex 50Wx2	52µl H ₂ SO ₄	15.69µl H ₂ SO ₄
0	0	0	0	0
30	0.0023	0.0810	0.1214	0.0697
60	0.0046	0.1405	0.2039	0.1209
90	0.0185	0.2000	0.2670	0.1721
120	0.0185	0.2571	0.3228	0.2213
150	0.0278	0.2857	0.3689	0.2459
180	0.0278	0.3190	0.3908	0.2746
210	0.0185	0.3571	0.4223	0.3074
240	0.0324	0.3810	0.4369	0.3280
270	0.0370	0.4048	0.4563	0.3485
300	0.0370	0.4143	0.4854	0.3567



Şekil 3. 39. Katalizatorsüz '0', %1 Dowex 50Wx2 (0.4 gram) katalizatorle '1', Dowex 50Wx2' nin kapasitesine eşdeğer H₂SO₄ (52 µl) homojen katalizatorle '2' ve Dowex 50Wx2' nin verdiği gerçek H⁺ na eşdeğer H₂SO₄ (15.69 µl) homojen katalizatorle '3' gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşmelerinde zamana karşı propiyonik asit dönüşümlerinin değişimi.

Çizelge 3. 38. Katalizatörsüz, %1 Dowex 50Wx2 (0.4 gram) katalizatörle, Dowex 50Wx2' nin kapasitesine eşdeğer H₂SO₄ (52 µl) homojen katalizatörle ve Dowex 50Wx2' nin verdiği gerçek H⁺ na eşdeğer H₂SO₄ (15.69 µl) homojen katalizatörle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarına ilişkin hesaplanmış hız sabitleri.

Esterleşme Reaksiyon Koşulu	Hız Sabiti $k_1 \times 10^4$ (dm³. mol⁻¹. dak.⁻¹)
Katalizatörsüz	0.1158
0.4 gram Dowex 50Wx2	4.5462
52 µl H ₂ SO ₄	7.2100
15.69 µl H ₂ SO ₄	4.5032

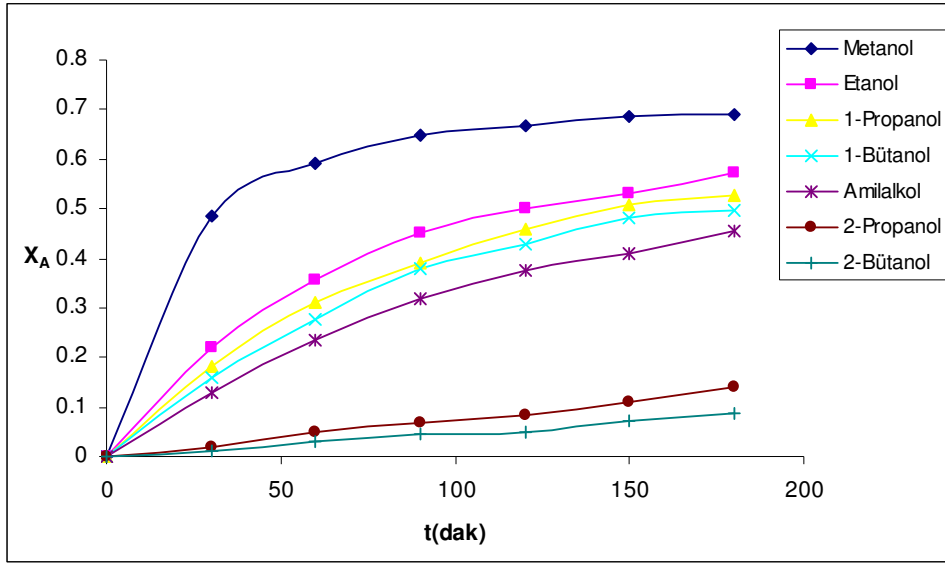
Çizelge 3. 38' deki verilere göre, katalizatör olarak 0.4 gram Dowex 50Wx2 reçinesi kullanıldığında hesaplanan hız sabiti hem homojen hem de heterojen katalitik katkıyı bünyesinde içermektedir. Bu katalizatörün sadece homojen katalizatörmüş gibi davrandığı kabul edilerek karşılık gelen H₂SO₄ miktarıyla gerçekleştirilen reaksiyon için hesaplanan hız sabiti (4.5032×10^{-4}) ile her iki tür katkıyı içerecek şekilde elde edilen hız sabiti (4.5462×10^{-4}) arasındaki fark 4.2958×10^{-6} mertebesindedir. Görüldüğü gibi heterojen katalizatörle gerçekleştirilen amil propiyonat esterleşme reaksiyonunda katalizatörün homojen katkısı yüzey (heterojen) katkısına göre ~ 105 kat büyüktür. Dolayısıyla bu katkının reaksiyon hız sabitleri belirlenirken ihmal edilebilecek büyüklükte olduğu söylenebilir. Esterleşmenin katalizatörsüz olarak gerçekleştirildiğinde elde edilen hız sabitinin, katalizatörlüyle elde edilenin yanında ihmal edildiği hatırlanacak olursa (~ 40 kat daha küçük), ayrıca 4.2958×10^{-6} lık fark hız sabitleri için belirlenen standart hatanın altında kaldığından heterojen yüzey katkısının da ihmali kaçınılmaz olmaktadır.

3. 4. PROPİYONİK ASİT ESTERLEŞMELERİNDE TAFT KORELASYONU

Esterleşme reaksiyon hızı, asidin ve alkolün alkil grubunun büyüklüğüne kuvvetlice bağlıdır. Bölüm 1. 2. 7.' de bahsedilen reaksiyon hızı üzerinde etkili sterik ve indüktif faktörlerin etkisi Taft eşitliği (Eşitlik (1. 67)) kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla alkol molekülündeki alkil grubunun doğasına ilişkin etki farklı alkoller kullanılarak çalışılmıştır. Propiyonik asit ile metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 2-propanol, 2-bütanol ve amil alkolün (1-pentanol) özdeş koşullarda (60⁰C sıcaklık, 700 rpm karıştırma hızı, (1:1) mol oranı, propiyonik aside göre kütlece % 10 katalizör konsantrasyonu) gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarının kinetiği incelenmiştir. Her bir esterleşme için volumetrik yöntemle analiz edilmiş propiyonik asit dönüşümleri Çizelge 3. 39.' da, ayrıca propiyonik asit dönüşümlerinin zamana karşı değişimleri Şekil 3. 40.' ta gösterilmektedir. Her bir reaksiyonun hız sabiti Eşitlik (1. 92)' e göre hesaplandıktan sonra (k_1), bu hız sabitlerinin k_{CH_3} ' e oranları belirlenmiştir (Çizelge 3. 40.). Söz konusu alkollerin dielektrik sabitlerine karşı reaksiyon hız sabitlerinin değişimi Şekil 3. 41.' de gösterilmektedir. Daha sonra Eşitlik (1. 67) uyarınca $\log(k_1/k_{CH_3})$ ile sırasıyla sterik E_s ve indüktif faktörler σ^* arasında grafikler çizilmiştir (Şekil 3. 42. ve Şekil 3. 43.) ve her bir faktöre ilişkin korelasyonu belirlemek için doğrusal regresyon modeli uygulanmıştır.

Çizelge 3. 39. Propiyonik asit ile metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 2-propanol, 2-bütanol ve n-amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümleri.

t (dak.)	X _A	X _A	X _A	X _A	X _A	X _A	X _A
	Metanol	Etanol	1-Propanol	1-Bütanol	Amil alkol	2-Propanol	2-Bütanol
0	0	0	0	0	0	0	0
30	0.4870	0.2196	0.1832	0.1607	0.1275	0.0177	0.0125
60	0.5909	0.3581	0.3113	0.2768	0.2342	0.0494	0.0292
90	0.6494	0.4493	0.3919	0.3795	0.3184	0.0674	0.0460
120	0.6683	0.5000	0.4579	0.4286	0.3745	0.0851	0.0502
150	0.6851	0.5304	0.5092	0.4821	0.4082	0.1099	0.0711
180	0.6916	0.5709	0.5275	0.4955	0.4541	0.1418	0.0879

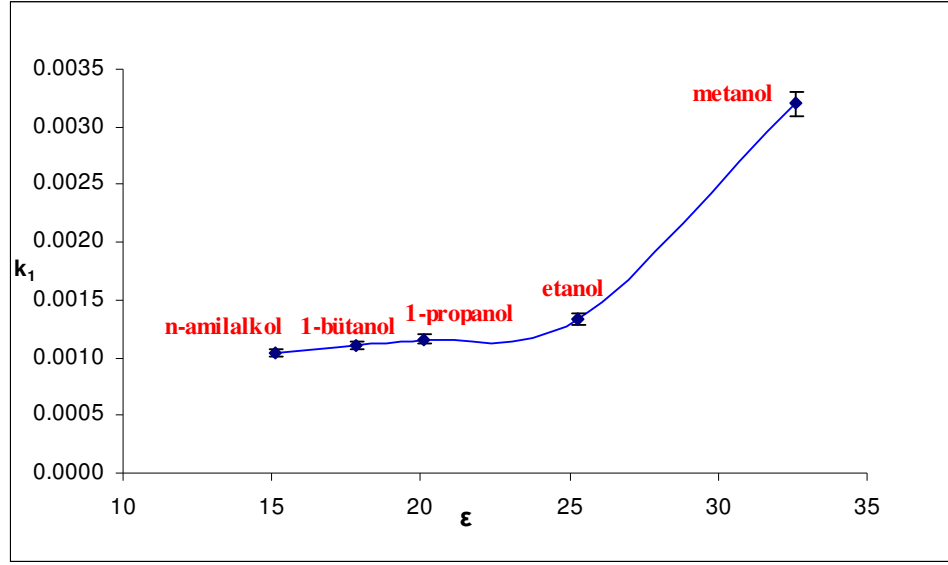


Şekil 3. 40. Propiyonik asit ile metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 2-propanol, 2-bütanol ve amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonlarında propiyonik asit dönüşümlerinin zamana karşı değişimleri.

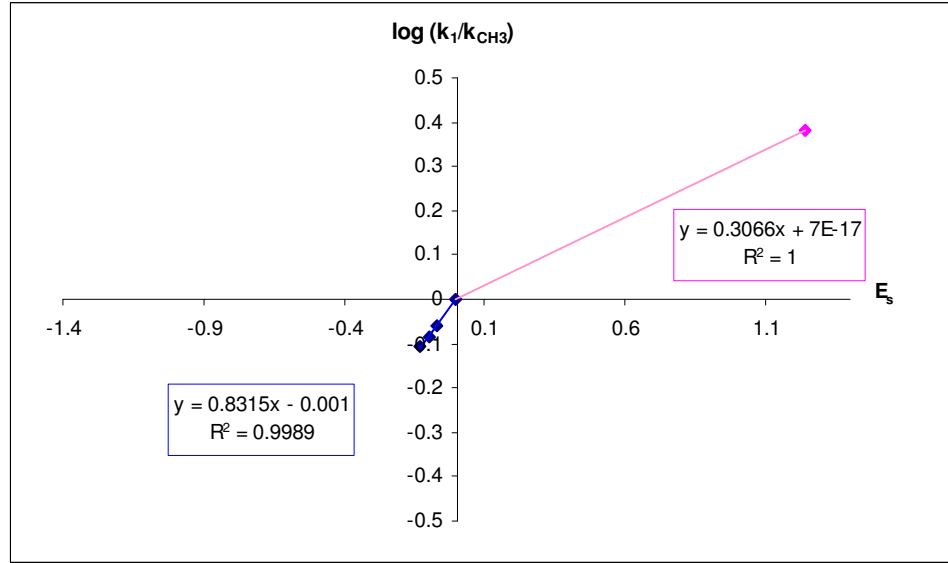
Çizelge 3. 40. Propiyonik asit ile metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 2-propanol, 2-bütanol ve amil alkol arasındaki esterleşme reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve bu hız sabiti değerlerinin etanolle olan esterleşme reaksiyon hız sabitine oranları.

Alkol	$k_1 \times 10^3 \text{ (dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dak.}^{-1}\text{)}$	k_1/k_{CH_3}
Metanol	3.2044	2.3999
Etanol	1.3352	1.0000
1-Propanol	1.1592	0.8682
1-Bütanol	1.1004	0.8241
Amil alkol	1.0412	0.7798
2-Propanol	0.1243	0.0931
2-Bütanol	0.0853	0.0639

Çizelge 3. 40.' taki sonuçlardan, propiyonik asidin özellikle 2-propanol ve 2-bütanol ile esterleşmesinde reaksiyon hız sabitinin alkolün yan zincirinin dallanmasındaki artışla çok fazla azaldığı, ayrıca alkolün zincir büyüklüğü arttıkça reaksiyon hız sabitlerinin giderek azaldığı ve azalmadaki farkların da giderek küçüldüğü gözlemlenmiştir.

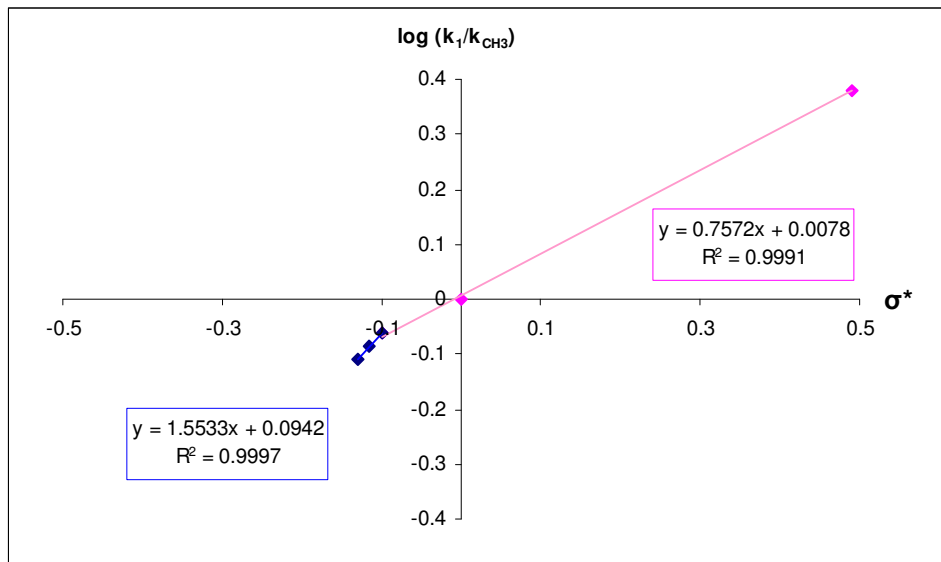


Şekil 3. 41. Propiyonik asit ile C_1 - C_5 alkollerini arasında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında alkollerin dielektrik sabitlerine göre standart hatalarıyla birlikte hız sabitlerinin değişimi.



Şekil 3. 42. Sterik faktör yönünden Taft korelasyonu.

Bölüm 1. 3. 1.' de verilen esterleşme reaksiyon mekanizmasına göre, nükleofil olarak alkoller katalizatörün sunduğu protonla kısmi pozitif yük kazanan karboksilli aside saldırarak reaksiyonun gerçekleşmesini sağlarlar. Nükleofilin kısmi pozitif yüke sahip merkezle etkileşime girmesini önleyerek engellemeye sterik engel denir. Bu kısmi pozitif yüklü karbona kalabalık sübstituentlerin bağlı olması durumunda nükleofilin saldırması zorlaşacak ve tepkime hızı yavaşlayacaktır (Uyar ve Aksoy 2005). Benzer şekilde nükleofilin de sübstituent açısından kalabalık olması karboksilli asidin karbonuna yaklaşma hızını sınırlayacağından reaksiyon hız sabitlerinde düşme gözlenecektir. Nitekim Taft eşitliği sterik faktör yönünden incelendiğinde (Şekil 3. 42.), özellikle metanol ve etanol ile gerçekleşen esterleşmelerin hız sabitlerinde çok belirgin bir azalma etanolden sonraki alkollerle olan esterleşme hızlarında az bir düşüş görülmektedir. Çünkü metanolde ikinci bir alkil grubu bağlı değildir ve aside yaklaşırken herhangi bir sterik engelle karşılaşmamaktadır. Bu durum 1. bölgedeki doğrunun eğiminin oldukça küçük bir değerde olmasıyla da açıklanabilir. 2. bölgedeki eğim değerinin büyümesi de sterik etkinin aktif olduğunu göstermektedir. Bu sonuç Elewady ve arkadaşları (1987) tarafından elde edilen deneysel sonuçlarla uyum içindedir.



Şekil 3. 43. İndüktif etki yönünden Taft korelasyonu.

İndüktif etki, çoğu kez elektron çekimi veya elektron salınması terimleri ile anlatılır. Örneğin süstitüent asit kuvvetlendirici ise indüktif etkisi (-I), asit zayıflatıcı ise (+I) olur. Alkil grupları hidrojene göre asit zayıflatıcı gruplardır. Çünkü alkil grupları karboksil karbonuna elektron salarlar ve böylece asit zayıflatıcı (+I) etki gösterirler. Alkil gruplarının, negatif yükü taşıyan çekirdek yakınındaki bağ elektronlarını itmesi karboksilat anyonunu daha az kararlı yapar (Sümengen 1990). Taft eşitliği indüktif etki açısından ele alındığında (Şekil 3. 43.), metanol, etanol ve propanol arasındaki ve propanol, bütanol ve amil alkol arasındaki eğimlerin farklı olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum bize indüktif etkinin ancak propanolden itibaren etkin olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- ALTIOKKA, M. R. and A. ÇITAK. 2003. Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 239: 141-148.
- ANONİM. 1997. IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd. Edition, 66: p. 1171.
- ARVELA, P. M., T. SALMI, M. SUNDELL, K. EKMAN, R. PELTONEN, J. LEHTONEN. 1999. Comparison of polyvinylbenzene and polyolefin supported sulphonic acid catalysts in the esterification of acetic acid. *Applied Catalysis A: General*, 184: 25-32.
- BENSON, S. W. 1976. *Thermochemical Kinetics*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Canada. 320 p.
- CARBERRY, J. J. 1976. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. Mc Graw-Hill, Inc., USA. p. 357-358.
- CEBE, M. 1987. *Fizikokimya Cilt: I. Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa*. 684 s.
- CEBE, M. 1995. *Fizikokimya Cilt:II. Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa*. 674 s.
- CEBE, M. 1999. *Genel Kimya Laboratuvar Deneylemleri-I. Uludağ Üniversitesi Gçlendirme Vakfı, Vipaş Yayınları, Bursa*. s. 240-272.
- CHAKRABARTI, A. and M. M. SHARMA. 1993. Cationic ion exchange resins as catalysts. *Reactive Polymers*, 20: 1-45.
- COUTINHO, M. B. F., R. R. SOUZA and A. S. GOMES. 2004. Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts. *European Polymer Journal*, 40: 1525-1532.
- ÇITAK, A. 2001. *Amberlit Katalizatör Varlığında Asetik Asidin İzobütanol İle Esterleşme Kinetiği Çalışması. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi*, s. 13.
- ÇOLAKOĞLU, K. 2002. *Fen ve Mühendislik İçin Fizik-Elektrik ve Manyetizma-Işık ve Optik 2. Palme Yayıncılık*, s. 1116-1117.
- DHARMALINGAM, K., K. RAMACHANDRAN, P. SIVAGURUNATHAN, G. M. KALAMSE. 2007. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23 (1), 50-54.
- ELEWADY, Y. A., M. R. EL-NAHAS, M. N. H. MOUSSA. 1987. Kinetics of Esterification of some organic acids with ethanol using Amberlite IR-120 as catalyst. *Indian Journal of Chemistry, Section A*, 26: 63-65.

- FINIELS, A., P. GENESTE and C. MOREAU. 1996. Transfer of concepts from homogeneous to heterogeneous catalysis: use of Hammett relationships to assess reaction mechanisms and nature of active sites in reactions catalysed by sulfides, metals, clays and zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 107: 385-391.
- FOGLER, H. S. 1992. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Second Edition, P T R Prentice-Hall, Inc., A Simon & Schuster Company, New Jersey. 838p.
- GERASIMOV, Ya. 1974. *Physical Chemistry*. Volume: 2, MIR Publishers, Moscow. p. 279, 294-297.
- GROB, R. L. and E. F. BARRY. 2004. *Modern Practice of Gas Chromatography*. Fourth edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. p. 28.
- HANGX, G., G. KWANT, H. MAESSEN, P. MARKUSSE, I. URSEANU. 2001. Reaction kinetics of the esterification of ethanol and acetic acid towards ethyl acetate. Technical Report. Distributions: Frederic Gouarderes European Commission. Project No:GRDI CT1999 10596.
- HARMER, M. A. and Q. SUN. 2001. Solid Acid Catalysis using ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, 221: 45-62.
- HART, M., G. FULLER, D. R. BROWN, J. A. DALE and S. PLANT. 2002. Sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion-exchange resins: acidities and catalytic activities in aqueous reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182-183: 439-445.
- HAUSE, J. E. 1997. *Principle of Chemical Kinetics*, Wm. C. Brown Publishers, Shepherd, Inc., Dubuque. p. 121.
- KIRBAŞLAR, Ş. I., Z. B. BAYKAL and U. DRAMUR. 2001a. Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidic ion-exchange resin. *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, 25: 569-577.
- KIRBAŞLAR, Ş. I., H. Z. TERZİOĞLU and U. DRAMUR. 2001b. Catalytic esterification of methyl alcohol with acetic acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (9)1: 90-96.
- KOCAOBA, S. 1999. İyon Değiştirici Reçinelerin Kinetiğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, s. 20-27.
- KUNIN, R. 1958. *Ion Exchange Resins*. Second Edition, Rohm & Haas Company, Pennsylvania. p. 249.
- LEE, M. J., H. T. WU and H. LIN. 2000. Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over Dowex. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 39: 4094-4099.

LEVENSPIEL, O. 1972. Chemical Reaction Engineering. Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Canada. 578 p.

LILJA, J., D. YU. MURZIN, T. SALMI, J. AUMO, P. MAKI-ARVELA, M. SUNDELL. 2002a. Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182-183: 555-563.

LILJA, J., J. AUMO, T. SALMI, D. YU. MURZIN, P. M. ARVELA, M. SUNDELL, K. EKMAN, R. PELTONEN, H. VAINIO. 2002b. Kinetics of esterification of propionic acid with methanol over a fibrous polymer-supported sulphonic acid catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 228: 253-267.

LILJA, J., J. WARNA, T. SALMI, L. J. PETTERSSON, J. AHLKVIST, H. GRENNAN, M. RONNHOLM, D. Yu. MURZIN. 2005. Esterification of propanoic acid with ethanol, 1-propanol and butanol over a heterogeneous fiber catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 115: 1-12.

LIU, W. T. and C. S. TAN. 2001. Liquid-phase esterification of propionic acid with n-butanol. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40: 3281-3286.

LIU, Y., E. LOTERO, G. JAMES, Jr. GOODWIN. 2006a. Effect of water on sulfuric acid catalysed esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245: 132-140.

LIU Y., E. LOTERO, J. G. 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.

MAHAJANI, S. M. 2000. Reactions of glyoxylic acid with aliphatic alcohols using cationic exchange resins as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 43: 253-268.

MAZZOTTI, M., B. NERI, D. GELOSA, A. KRUGLOV, M. MORBIDELLI. 1997. Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acidic resins. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 36: 3-10.

MEETEEN, G. H. 1999. Reactive Index Measurement. Schlumberger Cambridge Research, CRC Pres LLC. p. 1-2.

MOSHER, M. D. and S. MEISENBACH. 2002. Syn and Anti Isomer Preference in Oximes: An Undergraduate Organic Chemistry Experiment. Springer-Verlag Inc., New York. 7(6): 897p.

MURRY, Mc. 1992. Organic Chemistry. 3rd. ed., Brooks/Cole Publishing Company Pacific Grove, California. p. 803-805.

NAGARAJU, N. S. Z. M. SHAMSHUDDIN. 2005. Solid acids in liquid phase esterification. *Indian Journal of Chemistry Section A*, 44: 1165-1170.

- PATWARDHAN, A. A. and M. M. SHARMA. 1990. Esterification of carboxylic acids with olefins using cation exchange resins as catalysts. *Reactive Polymers*, 13: 161-176.
- PETERS, T. A., N. E. BENES, A. HOLMEN, J. T. F. KEURENTJES. 2006. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. *Applied Catalysis A: General*, 297: 182-188.
- PHALAK, C. A. 2004. Reaction Engineering Studies in Ion Exchange Resin Catalyzed Esterification Reactions. Ph.D. Thesis, University of Pune, p. 24.
- PÖPKEN, T., L. GÖTZE and J. GMEHLING. 2000. Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 39: 2601-2611.
- RODRIGUEZ, O. and K. SETINEK. 1975. Dependence of esterification rates on crosslinking of ion exchange resins used as solid catalysts. *Journal of Catalysis*, 39: 449-455.
- ROY, R. and S. BHATIA, 1987. Kinetics of esterification of benzyl alcohol with acetic acid catalysed by cation-exchange resin (Amberlyst-15). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 37: 1-10.
- SALMON, J. E. and D. K. HALE. 1959. *Ion Exchange*. Butterworths Scientific Publications, London. p. 1-13.
- SAVAŞKAN, S. 1994. Yeni İyon Değişiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, s. 25-36.
- SAVAŞKAN, S., N. BEŞİRLİ ve B. HAZER. 1996. Synthesis of some new cation-exchanger resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 59: 1515-1524.
- SÜMENGİN, D. 1990. *Organik Kimya Cilt I. 4. Baskı*, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul. s. 91-92.
- TAFT, R. W. Jr. 1951. Polar and steric substituent constants for aliphatic and o-benzoate groups from rates of esterification and hydrolysis of esters. *Journal of the American Chemical Society*, 74: 3120-3128.
- TAFT, R. W. Jr. 1953. The general nature of the proportionality of polar effects of substituent groups in organic chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 75: 4231-4238.
- TEKİN, N. ve M. CEBE 2004. Benzoik asidin farklı çözücü ortamlarında kırılma indisi ve yüzey gerilimi özelliklerinin karşılaştırılması. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, No:2, sayfa 92-100.

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

TÜZÜN, C. 1999. *Organik Reaksiyon Mekanizmaları*, Palme Yayın Dağ., Ankara. s. 4.

UNNI, P. N. and S. BHATIA. 1982. Alkylation of phenol with isobutene catalysed by cation exchange resin: a kinetic study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 33A: 1-11.

URIAS, K. R. 2002. *Experimental Studies in Temperature Programmed Gas Chromatography*. Master Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute State University, p. 1-27.

UYAR, T. ve S. AKSOY. 2005. *Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar 2*. 8. Baskıdan çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara. s. 1101.

VOJTKO, J. 1990. Determination of organic acid structure effect on the equilibrium constant of esterification. *Z. Phys. Chemie. Leipzig*, 271(6): 1227-1235.

WALAS, S. M. 1985. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth Publishers, USA. p. 435.

WEIFANG, Yu., K. HIDAJAT, A. K. RAY. 2004. Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalysed by Amberlyst 15. *Applied Catalysis A: General*, 260: 191-205.

WEISSERMEL, K. and H. J. ARPE. 1993. *Industrial Organic Chemistry*. Second, Revised and Extended Edition, VCH, New York. p. 797.

XU, Z. P. and K. T. CHUANG. 1996. Kinetics of acetic acid esterification over ion exchange catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74: 493-500.

YADAV, G. D. and P. H. MEHTA. 1994. Heterogeneous catalysis in esterification reactions: Preparation of phenyl acetate and cyclohexyl acetate by using a variety of solid acidic catalysts. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33: 2198-2208.

YADAV, G. D. and H. B. KULKARNI. 2000. Ion-exchange resin catalysis in the synthesis of isopropyl lactate. *Reactive and Functional Polymers*, 44: 153-165.

YADAV, G. D. and R. D. BHAGAT. 2005. Experimental and theoretical analysis of Friedel-Crafts acylation of thioanisole to 4-(methylthio) acetophenone using solid acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 235: 98-107.

YILDIZ, A. , Ö. GENÇ, S. BEKTAŞ. 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*. 2. Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara. s. 409.

YILMAZ, H. 2002. Excess properties of alcohol-water systems at 298.15K. *Turkish Journal of Physics*, 26: 243-246.

ÖZGEÇMİŞ

Beyhan ERDEM, 1976 yılında Bursa'da doğdu. İlkokulu Setbaşı İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini ise Bursa Kız Lisesi'nde tamamladı. 1992 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Lisans eğitimine başladı. 1996 yılında mezun olduktan sonra aynı yılın Eylül ayında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı ve Nisan 1997'de Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1999 yılında Yüksek Lisansını tamamladıktan sonra 2000 yılında Doktora çalışmalarına başladı ve halen Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin hazırlanmasında benden yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Dr. Mustafa CEBE' ye, tezin gelişimindeki katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesinin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ ve Sayın Prof. Dr. M. Abdülhalik İSKENDER' e, kromatografik çalışmalarında gösterdikleri sabır ve özveriden dolayı değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Naciye KILIÇ' a ve Naide İKİZ'e, deneysel çalışmalarında maddi anlamda destek aldığım Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyon Başkanlığına, çalışmalarında yardımda bulunan Kimya ve Fizik bölümündeki Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma, bana her konuda destek olan eşim Öğr. Gör. Dr. Sezer ERDEM'e ve aileme sonsuz teşekkür ederim.