

**BENZİN KATKI MADDESİ ETİL TERSİYER BÜTİL ETER (ETBE)
SENTEZİ VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Nilgün ŞEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2007
ANKARA**

Nilgün ŞEN tarafından hazırlanan BENZİN KATKI MADDESİ ETİL TERSİYER BÜTİL ETER (ETBE) SENTEZİ VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Nuray OKTAR
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Gülşen DOĞU

Danışman Üye : Yrd. Doç. Dr. Nuray OKTAR

Üye : Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU

Üye : Doç. Dr. Naime Aslı SEZGİ

Üye : Doç. Dr. Nail YAŞYERLİ

Tarih : 24/ 01/ 2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nilgün ŞEN

**BENZİN KATKI MADDESİ TERSİYER BÜTİL ETER (ETBE) SENTEZİ
VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Nilgün ŞEN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
Ocak 2007

ÖZET

Yapılan çalışmanın temel amacı, motorlu taşıtlarda kullanılan yakıtların insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla çevre dostu benzin eldesinde katkı maddesi olarak kullanılan oksijenli bileşen; Etil tersiyer bütül eter (ETBE) sentezini gerçekleştirmektir. Çalışmada borusal reaktörde; 14,7 psia basınçta, 353-368K sıcaklık aralığında çalışılarak isobütülenin etanolla olan reaksiyonu sonucu Amberlit-15 katalizörü üzerinde ETBE sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında farklı başlangıç iso-olefin konsantrasyonunun ve farklı reaksiyon sıcaklıklarının ürün dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Çalışmada sıcaklığın artmasıyla ürün dönüşümünün azaldığı ve isobütene başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla ürün dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında; Amberlit-15 katalizörünün potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak iyon değişim kapasitesi 5,18 meş.H⁺/g.kuru katalizör olarak hesaplanmıştır ve bulunan değer literatürle uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında, ETBE sentez reaksiyonu için literatürden Langmuir-Hinshelwood reaksiyon mekanizmasına uyumlu bir model alınmış ve deney sonuçlarının mekanizma ile tutarlılığı araştırılmıştır.

Hesaplamalar sonucunda önerilen mekanizma ile deney sonuçlarının uyumlu olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 912. 1. 080
Anahtar Kelimeler : ETBE, Eterleşme, Amberlit-15, Etanol, İsobüten
Sayfa Adedi : 117
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Nuray OKTAR

**SYNTHESIS OF GASOLINE ADDITIVES ETHYL TERT-BUTYL ETHER
(ETBE) AND INVESTIGATION OF REACTION KINETICS**

(M.Sc. Thesis)

Nilgün ŞEN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2007

ABSTRACT

The aim of this study was to produce ethyl tert-butyl ether (ETBE); an additive employed in environmentally benign gasoline formulation in order to decrease harmful effects caused by gasoline used in vehicles. Synthesis of ETBE was carried out in a tubular reactor in 14.7 psia pressure and 353-368K temperature interval in the presence of an ion-exchange resin; Amberlyst 15. Effect of temperature and inlet iso-olefin concentration on product conversion was investigated in the first step. The product conversion was decreased with an increase in temperature, where an increase in product conversion was observed with increasing initial iso-olefin concentrations. Second stage of the work included the determination of ion-exchange capacity of Amberlyst 15 by potentiometric titration method, a value of 5.18 was calculated prior to results and the value found to be in agreement with literature. In the final stage of the work, a modified Langmuir-Hinshelwood mechanism obtained from literature to investigate the compatibility with experimental results.

Mechanism calculations indicated that proposed mechanism had been in agreement with experimental results.

Science Code : 912. 1. 080

**Key Words : ETBE, Etherification, Amberlit-15, Ethanol,
Isobutene**

Page Number : 117

Adviser : Asist. Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca engin bilgisi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, desteğini ve ilgisini benden esirgemeyen, çalışma disiplini ve azmini örnek aldığım saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç . Dr. Nuray OKTAR'a,

Engin bilgisi ve tecrübeleri ile bizleri yönlendiren laboratuvar imkanlarını ve her türlü desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışmamın sonuçlandırılmasında büyük katkıları olan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU'ya ve O.D.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Timur DOĞU'ya,

Deneysel çalışmalarımda beni destekleyen sevgili arkadaşım Levent DEĞİRMENCİ'ye ve hazır paket programlarının kullanılmasında bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Nalan ÖZBAY'a,

Yaşantım boyunca beni destekleyen, her zaman yanımda olan sevgili annem Asiye ŞEN'e ve bu günlerimi görebilmesini arzu ettiğim sevgili babam İsmail ŞEN'e,

Yaşamım boyunca manevi destekleri ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ablam Filiz GÖNÜL ve Eniştem Ekrem GÖNÜL'e, kardeşim Serdar ŞEN'e,

Çok sevdiğim arkadaşlarım Didem SUTAY'a, Tuba ÖZEL'e, Derya MARAŞLIOĞLU'na,

Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. BENZİN VE ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1. Benzin Formülasyonu	6
2.2. Benzin Oktanını Yükseltici ve Benzen/Aromatik Miktarlarını Düşürücü Prosesler.....	8
2.2.1. İzomerizasyon	9
2.2.2. Alkilasyon.....	9
2.2.3. Benzin katkı maddeleri.....	9
2.2.4. Eterleşme reaksiyonları.....	13
2.3. Eterleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler.....	18
2.3.1. Asidik iyon değiştirici reçineler	18
2.3.2. Zeolitler.....	23
2.3.3. Heteropoli asitler (HPA).....	24
2.4. Eterleşme Reaksiyonları İçin Önerilen Reaksiyon Mekanizmaları.....	25
2.4.1. Langmuir-Hinshelwood (LH) mekanizması	25

	Sayfa
2.4.2. Rideal-Eley (RE) mekanizması.....	27
3. ETERLEŞME REAKSİYONLARI İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	29
3.1. Metil Tersiyer Bütil Eter Sentez Çalışmaları.....	29
3.2. Etil Tersiyer Bütil Eter Sentez Çalışmaları.....	31
3.3. Tersiyer Amil Metil Eter Sentez Çalışmaları.....	34
3.4. Tersiyer Amil Etil Eter Sentez Çalışmaları.....	36
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
4.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	38
4.2. Deney Düzenegi.....	39
4.3. ETBE Sentez Reaksiyonu Deneyleeri.....	43
4.4. Gaz Kromatograf Çalışma Şartlarının Belirlenmesi.....	44
4.5. Gaz Kromatograf Kalibrasyon Faktörlerinin Belirlenmesi.....	45
4.6. Amberlit-15' in Toplam İyon Değişim Kapasitesinin Hesaplanması.....	45
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	47
5.1. Gaz Fazında ETBE Sentezi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	47
5.2. İsobütülen Başlangıç Konsantrasyonunun Ürün Dönüşümüne Etkisi.....	51
5.3. Amberlit-15'in Toplam İyon Değişim Kapasitesinin Bulunması.....	52
5.4. Gaz Fazı ETBE Sentez Reaksiyonu İçin Mekanizma Önerme Çalışmaları.....	53
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR.....	68

	Sayfa
EKLER.....	72
EK-1 Kurşunun sağlık üzerine etkileri.....	73
EK-2 Oktan sayısının belirlenmesi.....	76
EK-3 Gaz kromatograf cihazı.....	78
EK-4 Amberlit-15'in toplam iyon değişim kapasitesinin hesaplanması.....	79
EK-5 Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması.....	81
EK-6 Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı.....	90
EK-7 Dönüşüm hesapları.....	100
EK-8 Borusal reaktörde reaksiyon hızı hesaplaması.....	104
EK-9 Denge dönüşümü hesabı.....	110
EK-10 ETBE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre reaksiyon hız eşitliğinin türetilmesi.....	113
ÖZGEÇMİŞ.....	117

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. FCC hafif benzin bileşimi.....	7
Çizelge 2.2. Benzinin yeniden formülasyonu için önerilen temel değişiklikler	7
Çizelge 2.3. Benzin ve katkı maddelerinin bazı fiziksel özellikleri.....	11
Çizelge 2.4. Oksijenli bileşiklerin üretimi için asidik iyon değiştirici reçinelerin kullanıldığı literatürdeki bazı deneysel araştırmalar.....	19
Çizelge 2.5. Amberlit 15'e ait bazı fiziksel özellikler.....	21
Çizelge 2.6. Ticari amaçlı kullanılan bazı reçinelerin fiziksel özellikleri.....	23
Çizelge 4.1 Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....	39
Çizelge 4.2. Gaz kromatograf çalışma şartları.....	45
Çizelge 5.1. Farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlarında reaksiyon değerleri.....	56
Çizelge 5.2. ETBE sentez reaksiyonunun farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki hız sabiti değerleri.....	62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Oksijenli bileşiklerin üretim proseslerinin şematik gösterilişi.....	12
Şekil 4.1. ETBE sentezinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterilişi.....	41
Şekil 4.2. ETBE sentezinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin fotoğrafı.....	42
Şekil 5.1. İsobütülenin ($C_{IB,O}=1,8 \times 10^{-3}M$, $C_{ETOH,O} =1,2 \times 10^{-2}M$) ETBE'ye fraksiyonel dönüşümünün farklı sıcaklıklarda incelenmesi.....	49
Şekil 5.2. İsobütülenin ($C_{IB,O}=3,5 \times 10^{-3}M$, $C_{ETOH,O} =1,2 \times 10^{-2}M$) ETBE'ye fraksiyonel dönüşümünün farklı sıcaklıklarda incelenmesi.....	50
Şekil 5.3. İsobütülenin ($C_{IB,O}=3,7 \times 10^{-3}M$, $C_{ETOH,O} =1,2 \times 10^{-2}M$) ETBE'ye fraksiyonel dönüşümünün farklı sıcaklıklarda incelenmesi.....	50
Şekil 5.4. İsobütülenin ($C_{IB,O}=5,6 \times 10^{-3}M$, $C_{ETOH,O} =1,2 \times 10^{-2}M$) ETBE'ye fraksiyonel dönüşümünün farklı sıcaklıklarda incelenmesi.....	51
Şekil 5.5. İsobütülen başlangıç konsantrasyonunun ürün dönüşümüne etkisi.....	52
Şekil 5.6. İsobütülen başlangıç konsantrasyonunun (0,002M) ürün dönüşümüne etkisi	52
Şekil 5.7. ETBE sentez reaksiyonunun 353K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile modelden elde edilen hız verilerinin kısmi basınçlara (P_{ETOH}/P_{IB}) göre değişimi.....	57
Şekil 5.8. ETBE sentez reaksiyonunun 358K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile modelden elde edilen hız verilerinin kısmi basınçlara (P_{ETOH}/P_{IB}) göre değişimi.....	57
Şekil 5.9. ETBE sentez reaksiyonunun 363K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile modelden elde edilen hız verilerinin kısmi basınçlara (P_{ETOH}/P_{IB}) göre değişimi.....	58

Şekil	Sayfa
Şekil 5.10. ETBE sentez reaksiyonunun 368K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile modelden elde edilen hız verilerinin kısmi basınçlara ($P_{\text{EtOH}}/P_{\text{IB}}$) göre değişimi.....	58
Şekil 5.11. ETBE sentez reaksiyonunun 353K'deki modelden elde edilen hız verilerinin etanolün kısmi basıncına (P_{EtOH}) göre değişimi.....	59
Şekil 5.12. ETBE sentez reaksiyonunun 358K'deki modelden elde edilen hız verilerinin etanolün kısmi basıncına (P_{EtOH}) göre değişimi.....	59
Şekil 5.13. ETBE sentez reaksiyonunun 363K'deki modelden elde edilen hız verilerinin etanolün kısmi basıncına (P_{EtOH}) göre değişimi.....	60
Şekil 5.14. ETBE sentez reaksiyonunun 368K'deki modelden elde edilen hız verilerinin etanolün kısmi basıncına (P_{EtOH}) göre değişimi.....	60
Şekil 5.15. ETBE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın gözlenen reaksiyon hız sabitelerinin üzerindeki etkisinin incelenmesi.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
a_i	İ bileşenin aktivitesi
A_i	İ bileşenin gaz kromatograf pik alanı
C_{io}	İ bileşenin başlangıç besleme konsantrasyonu, mol/l
C_{if}	İ bileşenin çıkış şartlarındaki konsantrasyonu, mol/l
E_a	Aktivasyon enerjisi, j/mol
F_{io}	İ bileşenin başlangıç molar akış hızı, mol/s
F_{if}	İ bileşenin çıkış başlangıç molar akış hızı, mol/s
k	Görünür reaksiyon hız sabiti, (mol) ¹⁻ⁿ L/g kat s
K	Adsorpsiyon denge sabiti, ml/g
m	Katalizör miktarı, g
n	Görünür reaksiyon mertebesi
r_A	Reaksiyon hız, mol/m ³ .s
r_A^*	Katalizör miktarı cinsinden reaksiyon hızı, mol/gkat.s
R	İdeal gaz sabiti, 8,314 j/mol.K
S_o	Katal.'ün birim kütlesi başına aktif m.'lerin toplam sayısı, mol/g
T	Reaksiyon sıcaklığı, K
V	Reaktör hacmi, m ³
X_{if}	Dönüşüm
X_i	İ bileşenin mol kesri
y_i	İ bileşenin hacmi kesri
α_j	İ bileşenin nispeten kalibrasyon faktörü
ϵ_b	Kolon boşluk kesri
ρ_{kat}	Katalizörün görünür yoğunluğu, g/cm ³

Simgeler	Açıklama
v	Hacimsel akış hızı, cm^3/s

Kısaltmalar	Açıklama
DEE	Dietil eter
DRIFT	Diffuse reflectance infrared fourier transform
EPA	Çevre Koruma Dairesi (Environmental Protection Agency)
ER	Eley-Rideal
ETBE	Etil tersiyer bütil eter
FCC	Fluid catalytic cracking
FID	Alev iyonlaşma dedektörü
HPA	Heteropoli asitler
IB	İzobütilen
2M1B	2-metil-1-büten
2M2B	2-metil-2-büten
LH	Langmuir-Hinshelwood
MeOH	Metanol
MTBE	Metil tersiyer bütil eter
RE	Rideal-Eley
RVP	Reid buhar basıncı
TAA	Tersiyer amil alkol
TAAE	Tersiyer amil etil eter
TAME	Tersiyer amil metil eter
TBA	Tersiyer bütil alkol

1. GİRİŞ

Dünyada pek çok ülkede motorlu taşıtlarda yakıt olarak benzin, motorin, LPG, doğalgaz v.b. gibi yakıtlar kullanılmaktadır. Motorlu taşıtlarda kullanılan benzin, bir hidrokarbonlar karışımı olup rafinerilerde ham petrolden fraksiyonlu distilasyon sonucu elde edilmektedir. Kimyasal olarak benzin ham petrolün özelliğine bağlı olarak 120'den fazla hidrokarbon içermektedir. Organik bileşenlerin parçalanması, katalitik veya ısı ile bozunmasıyla elde edilen benzin, bugünün motorlarının çoğu için gerekli olan yüksek performansı sağlar. Benzin en fazla içten yanmalı motorlarda ve bir dereceye kadar da özel sobalarda yakıt olarak, organik kimyada ise çözücü olarak kullanılır. Yağ endüstrisinin ilk zamanlarında büyük ölçüde atılan benzin, otomobil sanayisinin gelişmesiyle büyük önem kazanmıştır.

Motorlu araçların egzoz emisyonlarından çevreye yayılan yanmamış hidrokarbonlar, karbon monoksit ve azot oksitler karsinogen etkileri nedeniyle insan sağlığını ve çevreyi tehdit eden maddelerdir. 1980'li yılların sonunda ve 1990'lı yılların başında, çevresel problemlere karşı kamu hassasiyetinin arttığı hükümetlerin ve düzenleyici kuruluşların bu problemlere karşı daha duyarlı hale geldiği görülmüştür. Uygulanan yasal yaptırımlar ve düzenlemelerle motorlu taşıt yakıtlarının ekosistem ve özellikle insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmayı amaçlamaktadır. Son yıllarda gelişmiş ülkelerde yakıtların değiştirilmesi doğrultusunda pek çok araştırmalar yapılmıştır.

Kaliteli benzin, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlardan oluşmakta ve içerisine yanma kalitesini artırıcı maddeler, depoziti önleyici katkı maddeleri ve kıvam artırıcılar ilave edilmektedir. Araçlarda tam ve iyi yanmanın sağlanabilmesi için oktan sayısının artırılması, benzin uçuculuğunun bastırılması ve mevcut piston silindir sistemlerinin hareketi için kurşun ve mangan bileşikler karışıma ilave edilmelidir. Halbuki kurşun ve mangan bileşikler ağır metallerdir, bunların insan sağlığı ve çevreye olumsuz etkiler

bıraktığı bilinmektedir. Bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılması için kurşun ve mangan bileşikleri yerine oksijenli bileşenler benzin katkı maddesi olarak benzin karışımına ilave edilirler. Ancak kurşun ve mangan bileşikleri ağır metaller olduğundan dolayı ve insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin olması sebebiyle bu maddelerin benzin katkı maddesi olarak kullanılmaları yasal düzenlemelerle sınırlandırılmış ve 1980'lerin başında kurşunsuz benzine olan talebin artmasıyla kurşun ve mangan bileşikleri yerine çevreyi kirletmeyen ve insan sağlığına zararlı olmayan oksijenli bileşenlerin benzin katkı maddesi olarak kullanılmaları gündeme gelmiştir. Oksijenli bileşenlerin yanma performansını artırıcı, motor vuruntusu azaltıcı özelliğinden dolayı kullanımı yaygın hale gelmiştir [1].

Benzin katkı maddesi olarak çevreyi kirletmeyen ve insan sağlığına zararlı olmayan katkı maddeleri olarak oksijenli bileşenler arasında önerilen maddeler alkoller (metanol, etanol) ve eterlerdir (metil tersiyer bütül eter (MTBE), etil tersiyer bütül eter (ETBE), tersiyer amil metil eter (TAME) ve tersiyer amil etil eter (TAEE), dietil eter (DEE) ve diizopropil eter (DİPE)). Oksijenli bileşiklerin benzin karışımına ilavesi ile tam ve iyi yanma sağlanır. Böylece ekzoslardan çevreye atılan yanmamış hidrokarbon, karbon monoksit ve azot oksitlerin miktarlarında azalma sağlanır. Literatürde yapılan çalışmalarda benzin karışımına %15 oranında oksijenli bileşen ilave edilmesiyle ekzoslardan çevreye atılan yanmamış hidrokarbon ve karbon monoksit miktarlarında %5-7 oranında azalma sağlandığı görülmüştür [2].

Son yıllarda, pek çok ülkede, yasalarla kullanımı zorunlu hale gelen çevre dostu ve kaliteli benzine artan talep oksijenli yakıt bileşenlerinin üretimine olan ihtiyacı artırmaktadır. 1980'li yıllardan itibaren MTBE sentezi oldukça yaygınlaşmıştır. Bunda MTBE sentezinde kullanılan metanolün ucuz ve kolay üretimi de önemli rol oynamıştır. Ancak MTBE'nin zamanla yer altı sularına karışarak toksik etki yaptığının anlaşılması ve özellikle canlıların kas ve sinir sistemlerine zarar vermesinin tespit edilmesi bu bileşiğe alternatif olarak ETBE, TAME, TAEE gibi bileşenlerin sentezine gidilmesine etken olmuştur.

Eterler, alkollere nazaran düşük Reid buhar basınçları (RVP; yakıtın 37,7 °C'deki buhar basıncı), sudaki çözünürlüklerinin düşük olması ve benzin karışımı ile daha iyi uyuşabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedir. Katkı maddesi olarak hangi oksijenli bileşenlerin kullanılacağı ülkeler için elde edinme şartlarına ve maliyetlerine bağlı olarak farklılık göstermektedirler.

Avrupa ve Türkiye'de 1985 yılından itibaren kurşunsuz benzin kullanımı ile ilgili çalışmalara başlanmıştır. Başlangıçta sadece birkaç motorlu taşıt firmasının tasarımını yaptığı taşıtlarda kurşunsuz benzinle çalışan motorlar üretilirken, son zamanlarda taşıtlarda bu tür yakıtları kullanacak motor sistemlerinin üretilmesi zorunlu kılınmıştır.

Ülkemizde benzin katkı maddesi olarak en uygun maddenin ETBE bileşeni olduğu düşünülmektedir. ETBE sentezindeki reaktiflerden biri olan etanol; tarımsal kökenli olup, melastan fermantasyonuyla kolay ve ucuz olarak elde edilebilmektedir. Ayrıca ETBE diğer eterlere göre oktan sayısının yüksek olması, düşük buhar basıncının olması, sudaki çözünürlüğünün düşük olması ve toksik özelliğinin az olması sebebiyle tercih sebebidir.

Bu nedenlerden dolayı yapılan çalışmada, gaz fazında, sürekli diferansiyel akış reaktöründe, isobütenin etanol ile katalitik tepkimesi sonucu ETBE sentezi gerçekleştirilmiş ve katalizör olarak, sanayi ölçekli uygulamalarda ve literatürde eterleşme reaksiyon çalışmalarında da yaygın olarak kullanılan asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 kullanılmıştır. Çalışmada, farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı başlangıç iso-bütilen konsantrasyonlarının ETBE sentez reaksiyonu üzerindeki etkileri incelenerek reaksiyon kinetik mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

2. BENZİN VE ÖZELLİKLERİ

Benzin, en az 100-600 milyon yaşında olan ham petrolün distilasyonu ile elde edilir. Benzin, 500'ün üzerinde 3-12 karbonlu hidrokarbon karışımlarını içerir. Benzinin kaynama noktası atmosferik basınçta 30°C ile 220°C arasında değişmektedir [3]. Motorlarda benzin buhar halinde ve hava ile karışmış iken, pistonun sıkıştırması esnasında ve istenilen andan önce patlayarak motorda detonasyon denilen vuruntuya sebep olur. Benzinin sebep olduğu vuruntu motoru mekanik olarak hızlı bir şekilde tahrip eder. Motorlarda vuruntuyu önlemek, patlamayı geciktirmek için benzinin oktan sayısının ayarlanması gerekmektedir. Çoğu hidrokarbonların oktan sayısı 100'ün altındadır. Aromatik hidrokarbonların oktan sayısı 120 civarındadır. Alifatik esaslı benzinin vuruntusu, aromatik esaslı benzinden daha azdır. Benzinin oktan sayısını ayarlamak, vuruntuyu azaltmak ve motor performansını iyileştirmek için benzine kurşun tetraetil (TEK) veya kurşun tetrametil (TMK) ilave edilmektedir. TMK ve TEK'in yaz aylarında atmosferde yarılanma süreleri 2 ile 8 saat arasında değişmektedir. Kış aylarında ise birkaç gün sürmektedir. Bir litre benzine 1 gram kurşun tetra etil ilave edildiğinde yakıtın oktan sayısı 10 sayı yükselir. Benzine katılan kurşun bileşikler, hem yakıtın oktan sayısını istenilen seviyeye getirmesi hem de kurşunlu benzinin yanması sonucu oluşan kurşun oksit bileşiklerinin piston, valf yatağı gibi malzemeler üzerinde yağlayıcı bir film tabakası oluşturarak bu malzemelerin aşınmasını önlemesi gibi özelliklerine karşı, sağlık üzerinde son derece zararlı etkileri bulunmaktadır [3]. Bu etkiler EK-1'de açıklanmıştır.

Motorlu taşıtların çevreye bıraktıkları ekzoz emisyonları; yanmamış uçucu hidrokarbonlar, karbon monoksit ve azot oksitler önemli derecede çevresel problemlere neden olan maddeler arasında yer almakta ve atmosferde güneş ışığı etkisiyle (fotokimyasal reaksiyon) oksijen ile reaksiyona girip ozon oluşturarak önemli çevre kirliliğine neden olmaktadır. Çevreye atılan hidrokarbonlardan olan benzen ve diğer bazı aromatik bileşikler, karsinogenik etkileri nedeniyle insan sağlığını ve doğayı olumsuz biçimde

etkilemektedirler. Bu emisyonlar nedeniyle meydana gelebilecek olan asitlenme de toprak ve su kaynaklarına etkileri bakımından oldukça önemlidir. Bu emisyonlar havada nem, sıcaklık gibi etkilerle asitleşerek toprak ve su kaynaklarının özelliklerinin değişmesine yol açarlar. Toprakta ve suda meydana gelen bu olumsuzluklar besin zinciri ve hava yoluyla tüm canlıları ve ekolojide meydana gelen değişmelerle de tüm ekosistemi yaşanmaz hale getirebilir.

Yakıtların olumsuz etkilerini azaltmak ya da tamamen ortadan kaldırmak amacıyla yapılan çalışmalardan birisi çevre dostu benzin eldesidir. Son yıllarda benzinin yeniden formülasyonu üzerine yapılan çalışmalara ağırlık verilmiş, özellikle Avrupa ve Amerika'da çevresel koruma amaçlı olarak çeşitli yasal düzenlemeler getirilmiş ve bunu takiben yeni bir tür benzin elde edilmesi için de rafinerilerde birtakım düzenlemelere gidilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde çevre yönetmelikleri ile benzindeki kurşun oranı 1985 yılında 0,5g/galon, 1986 yılında 0,1g/galon'a düşürülmüş ve 1990'lı yıllarda ise tamamen kurşunsuz benzin kullanımına gidilmiştir. Avrupa ve Türkiye'de bu konu 1985 yılında gündeme gelmiş, aynı yıl içersinde 0,4g/galon'a indirilen kurşun oranı belli bir program çerçevesinde azaltılmıştır. Türkiye'de 1985 yılında, bu alanda başlayan çalışmalar ile ülkemizde üretilen taşıtlarda uçucu hidrokarbon ve karbon monoksit emisyonlarının standart değerlere uyması için gerekli düzenlemeler yapılmıştır. Şimdiye kadar yapılan araştırmaların amacı kaliteli benzin eldesine dayanmakta ve bu tür benzinlerin kullanımını yaygınlaştırmaktır. Benzin katkı maddesi olarak oksijenli bileşenlerin kullanılması uzun zamandan beri araştırma konusu olmuştur. Bu konu üzerine yapılan çalışmalar 1970'li yıllarda artan enerji bunalımına ve petrol krizi ile birlikte gündeme bir kez daha gelmiş, özellikle ham petrol ihraç eden ülkeler tarafından konu üzerindeki çalışmalar giderek artmıştır. 1980'li yılların başlarında kurşunsuz benzine artan talep oksijenli yakıt bileşenlerine olan ilgiyi artırmıştır.

2.1. Benzin Formülasyonu

Yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar karışımını içeren benzin, naftanın katalitik parçalanması sonucu rafinerilerde üretilmektedir ve yakıt olarak farklı tasarımdaki içten yanmalı otomobil motorları için değişik kalitelere hazırlanıp kullanıma sunulmaktadır.

Benzinin kompozisyonu ekzoz gazındaki organik bileşiklerin emisyonunu etkiler. Benzin yüksek oranlarda; benzen, toluen, ksilen gibi aromatik bileşikler ve yüksek konsantrasyonlarda reaktif hidrokarbonlar içeren olefinleri içerir. Fakat, benzin oksijenli bileşenler ile yeniden formüle edildiğinde daha düşük oranlarda aromatik bileşenler içerebilir [4].

Günümüz motorlu yakıt teknolojisine uygun özellikteki hafif benzin, ağırlıklı olarak 4-7 karbon sayısına sahip hidrokarbonlardan oluşan bir yakıttır. Hafif benzinin içerisine farklı özelliklerdeki katkı maddeleri konularak çevre dostu benzin elde edilmektedir. FCC hafif benzin bileşimi Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Batı Avrupa rafinerileri, zorunlu hale gelen çevresel düzenlemelerle önemli proses değişimleri yapmışlardır. Son günlerde Avrupa'da yeniden formüle edilmiş benzin hacimce maksimum %18 oranında olefin içermektedir [6].

Yukarıda belirtilen özelliklere bağlı kalınarak elde edilen benzine, %15 oranında oksijenli bileşen ilavesiyle ekzoz emisyonlarında %5-7 oranında, aromatik içeriğinin %45'ten %20'ye azaltılması ile ekzoz emisyonlarında %6 oranında azalma sağlandığı görülmüştür [7].

Çizelge 2.1. FCC hafif benzin bileşimi [5]

Bileşen	Ağırlıkça yüzde (% ağırlık)
C ₄ ve hafif bileşenler	2,1
C ₅ reaktif bileşenler	13,0
C ₅ inertleri	1,5
C ₆ reaktifler	31,3
C ₆ inertleri	11,7
Benzen	25,7
Dienler	1,0
C ₇ reaktifleri	3,0
C ₇ inertleri ve daha ağır bileşenler	10,7

Yapılan çalışmalarda benzinin yeniden formülasyonu ile ilgili birçok görüş yer almasına rağmen halen tam olarak uygulanması öngörülen bir düzenleme kesinlik kazanmamıştır. Buna rağmen, hafif benzinin yeniden formülasyonu için önerilen temel değişiklikler Çizelge 2.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 2.2. Benzinin yeniden formülasyonu için önerilen temel değişiklikler [7]

• Benzen içeriği hacimce en çok %1 olmalı
• Oksijen içeriği ağırlıkça en az %2 olmalı
• Aromatik içeriği hacimce en çok %25 olmalı
• Kurşun ve mangan gibi ağır metal bileşiklerini içermemeli
• Uçucu bileşen miktarları azaltılmalı
• Depoziti engelleyici deterjan katkı maddeleri ilave edilmeli

Çevre dostu benzin eldesinde yukarıda özetlenen temel değişikliklerin uygulanması, kurşun ve mangan bileşiklerinin (kurşun tetra etil asetat, metil siklopentadienil mangan tri karbonil. vb.) benzin karışımından uzaklaştırılması hem benzinin oktan sayısı düşmekte hem de motorun

antivuruş performansının düşmesine sebep olmaktadır. Bu da tam ve iyi yanmanın gerçekleşmemesine neden olmaktadır. Benzin karışımı için oktan sayısının belirlenmesi EK-2'de verilmiştir. Yukarıda belirtilen etkinin azaltılması veya tamamıyla ortadan kaldırılması için oksijenli bileşenlerin kullanılması önerilmektedir.

2.2. Benzin Oktanını Yükseltici ve Benzen/Aromatik Miktarlarını Düşürücü Prosesler

İnsan ve çevre sağlığının korunması için benzin özelliklerinde yapılan bazı önemli değişiklikler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

Benzin Buhar Basıncının Düşürülmesi: Bu değişiklik benzinde oktanı ve buhar basıncı yüksek bütanın kullanımını sınırlandırmaktadır.

Oktan artırıcı kurşun bileşiklerinin kullanımının azaltılması ve tamamen kaldırılması: Oktan artırıcı kurşun bileşiklerinin (TEL, Tetra Ethyl Lead) kullanımının sınırlandırılması veya tamamen kaldırılması, benzin paçalında kullanılan bileşenlerin oktanların artırılmasını ve/veya yüksek oktanlı alkilat veya oxygenate'lerin ilavesini gerektirmektedir.

Benzinde benzen ve aromatik miktarının sınırlandırılması: Karsinojen olması nedeniyle insan sağlığını tehdit eden benzen ve aromatiklerin benzin kompozisyonundaki oranları sınırlandırılmaktadır.

Yukarıda özetlenen önemli değişiklikler rafinerileri oktan sayısı yüksek, buna karşılık benzen ve aromatik içeriği düşük benzin bileşenlerinin kullanımına yöneltmiştir. Bu alandaki önemli prosesler hakkında kısa bilgiler aşağıda verilmektedir [2].

2.2.1. İzomerizasyon

Ham petrolün içinde bulunan ve oktani 60-65 civarında olan hafif naftanın oktani 88-90 arasına yükselten proseslerdir. Bu proseslerde oktani düşük C_5 ve C_6 parafinik hidrokarbonlar hidrojen ve kataliz ortamında oktani yüksek izomerlerine dönüştürülmektedir. Prosesde şarj içerisindeki benzen ve aromatikler giderildiği için ve aynı zamanda yüksek oktanlı olması nedeniyle izomerizasyon ünitesi ürünü, benzen ve aromatikçe zengin platformat ürününün daha fazla miktarda benzin paçalında kullanılabilmesine imkan sağlamaktadır [9].

2.2.2. Alkilasyon

Rafineri teknolojisinde bir olefin ile bir izoparafinin birleşerek kendilerinden daha büyük ve dallı yapıya sahip bir izoparafin oluşturmasıdır. Alkilasyon sonucu üretilen benzine "Alkilat" denir; dallanmış hidrokarbonlardan oluştuğundan oktan sayısı çok yüksektir.

Alkilasyon üretiminde sülfürik asit ve hidroflorik asitli prosesler kullanılmaktadır. Bugün atıkların çevreye olan zararları nedeniyle hidroflorik asitli proses kurulmasından vazgeçilmiştir.

Yüksek isobütan, isobütan/olefin oranı ve ünite dizaynı verimlilikte en etkin faktörlerdir. Kimyasal olarak alkilasyon; termal, termal katalitik veya katalitik tepkimelerden oluşur [9].

2.2.3. Benzin katkı maddeleri

Benzin katkı maddesi olarak oksijenli bileşenlerden düşük molekül ağırlıklı alkoller ve eterler kullanılmaktadır [8]. En çok kullanılan alkoller; metanol, etanol, tersiyer bütül alkol (TBA) ve bunların değişik hacimlerde hazırlanan türevleridir. Eterlerden de özellikle tersiyer eterler, oksijenli bileşenler olarak

kullanılmaktadırlar. Metil tersiyer bütül eter (MTBE), etil tersiyer bütül eter (ETBE), tersiyer amil metil eter (TAME) ve tersiyer amil eter (TAAE) en çok kullanılan eterlerdir. Eterlerin alkollere göre avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- Düşük Reid buhar basınçlarına sahip olmaları (RVP; maddenin 37,7°C'daki buhar basıncı),
- Yüksek oktan sayısına sahip olmaları,
- Düşük yanma ısısına sahip olmaları,
- Benzin karışımı ile faz oluşturmamaları.

Yukarıdaki avantajlardan dolayı eterler , alkollere göre tercih sebebidir. Katkı maddesi olarak hangi oksijenli bileşenin tercih edileceği ülkeler için elde edilme şartlarına ve maliyetlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Oksijenli bileşenlerin yanı sıra benzin karışımına, birikimi engelleyici deterjan katkı maddeleri ve kıvam artırıcı maddeler de ilave edilmektedir [7]. Çizelge 2.3'de bazı benzin katkı maddelerinin oktan sayıları, kaynama noktası ve Reid buhar basıncı (RVP) değerleri verilmiştir.

Günümüzde petrol endüstrisinin üzerinde araştırmalarını yoğunlaştırdığı konu, hangi eterin ya da alkolün veya bunlardan elde edilebilecek karışımın benzin katkı maddesi olarak seçilerek kullanılacağı ve bu maddelerin en ucuz şekilde nasıl üretileceği sorusuna cevap vermektir. Şekil 2.1'de oksijenli bileşenlerin üretim prosesinin şematik gösterilişi verilmektedir.

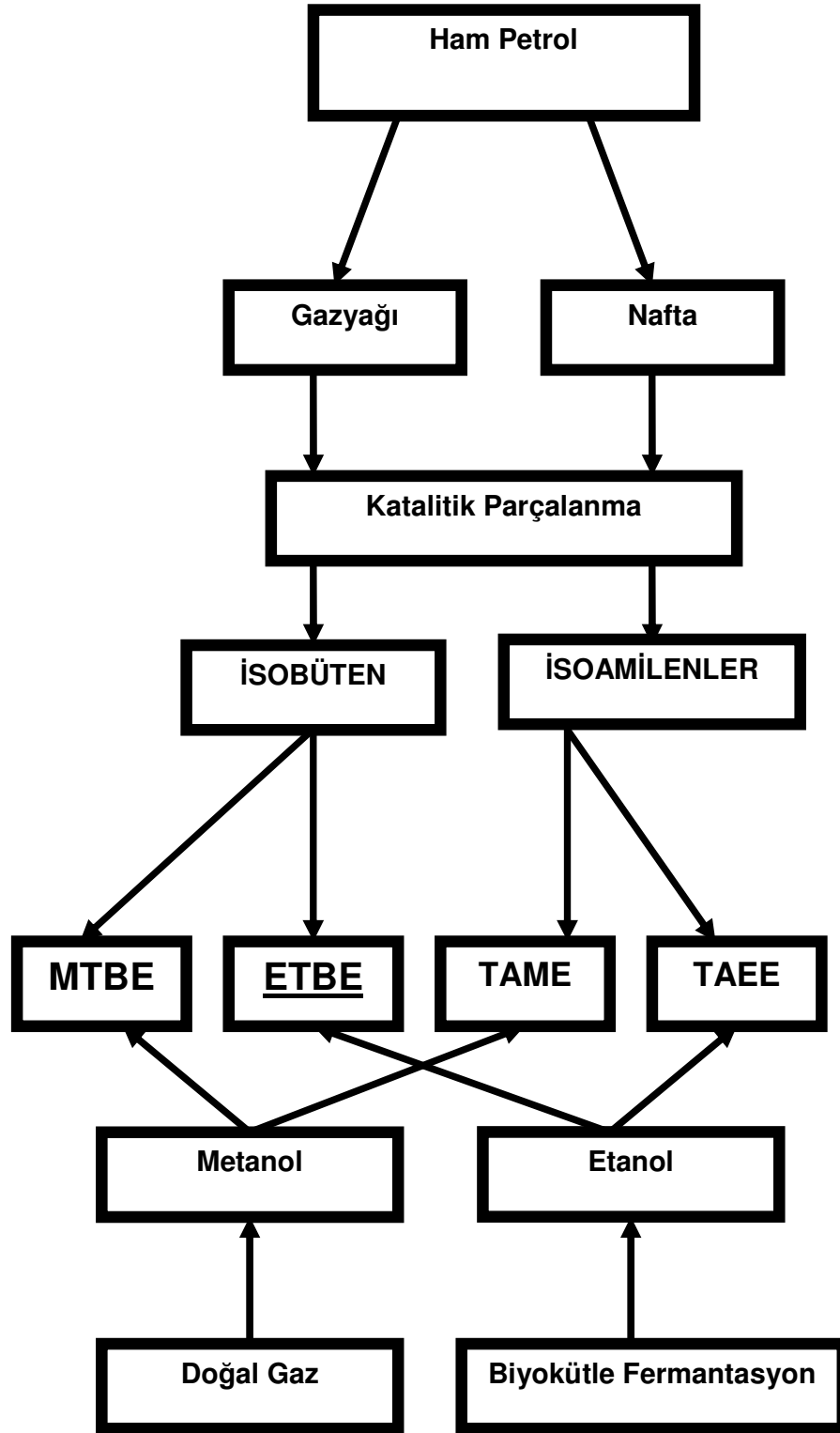
Son yıllarda oksijenli bileşen olarak en çok kullanılan ve üretilen tek eter MTBE'dir. MTBE sentezinde kullanılan reaktiflerden biri olan metanolün, doğal gazdan kolay ve ucuz olarak elde edilebilir olması sebebiyle, pek çok ülkede benzin katkı maddesi olarak tercih sebebi olmuştur. MTBE'nin toksik özelliğinin olması, buhar basıncının yüksek olmasından dolayı araştırmacılar alternatif eter sentezi üzerinde çalışmalar yapmaya yönelmişlerdir. Son

yıllarda yapılan araştırmalara bakıldığında, ETBE ,TAME ve TAEЕ sentezi üzerine yoğunlaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 2.3. Benzin ve katkı maddelerinin bazı fiziksel zellikleri [10]

Bileşen	Karışım Oktan Sayısı	Karışım RVP (psi)	Kaynama Noktası(°C)	Oksijen İçeriği (% ağırlık)
Eterler				
MTBE	109	8-10	55	18,2
TAME	104	3-5	86	15,7
ETBE	110	3-5	72	15,7
TAEЕ	105	0-2	101	13,8
DİPE	105	4-5	68	15,7
Alkoller				
Metanol	116	50-60	65	49,9
Etanol	113	17-22	78	34,7
TBA	101	10-15	83	21,6

Türkiye’de etanol üretimi, şeker fabrikalarının atık maddesi olan melastan fermantasyon yoluyla oldukça ucuz ve kolay yapılabilmektedir. Dolayısıyla lkemiz için ETBE ve TAEЕ sentezi ve kullanımı daha uygundur. ETBE’nin buharlaşma ısısının yüksek olması, sudaki çözünürlüğünün düşük olması, oktan sayısının yüksek olması ve toksik özelliğinin bulunmaması gibi avantajlarından dolayı ETBE sentezi üzerindeki araştırmaları ve kullanımı her geçen gün artmaktadır.

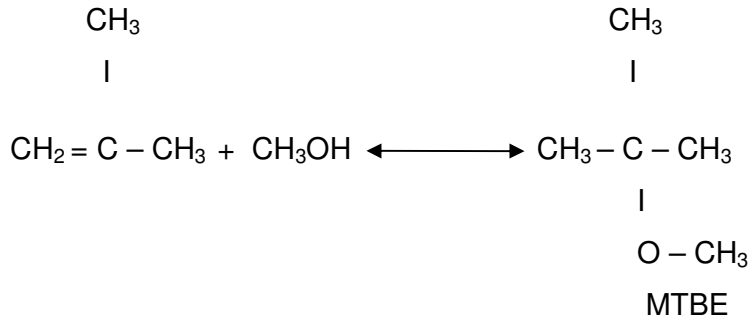


Şekil 2.1. Oksijenli bileşiklerin üretim proseslerinin şematik gösterilişi [11]

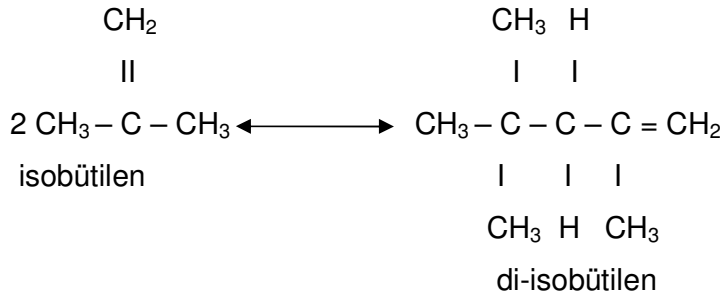
2.2.4. Eterleşme reaksiyonları

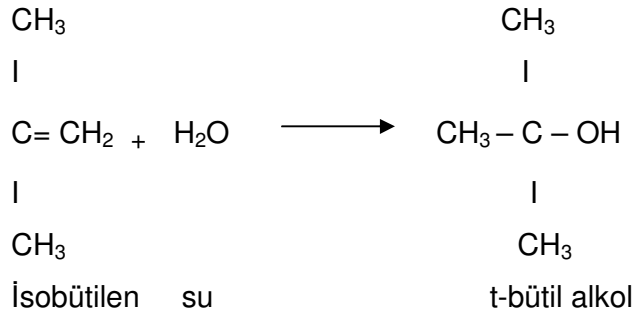
MTBE sentezi

Metil tersiyer bütül eter (MTBE), C₄ reaktif olefinlerinden isobütenin metanol ile katalitik eterleşme reaksiyonu sonucu sentezlenmektedir. Reaksiyon tersinir, ekzotermik bir reaksiyondur ve sistem basıncına bağlı olarak gaz veya sıvı fazda üretilebilmektedir.



MTBE üretim reaksiyonunda, isobüten dimerizasyonu (2,4,4-trimetil-1-penten) ya da metanolün dehidratasyonu (dimetil eter oluşumu) gibi yan reaksiyonlar gözlenebilmektedir. Meydana gelebilecek olan muhtemel yan reaksiyonların denklemleri aşağıdaki gibidir.





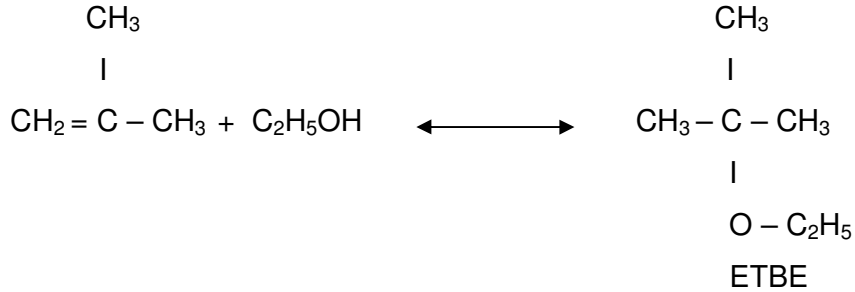
MTBE üretiminde, isobütenin 2,4,4- trimetil-1-penten ve 2,4,4-trimetil-2-pentene dimerizasyonu ve metanolün dimetil etere dehidrasyonu gibi yan reaksiyonlar meydana gelebilmektedir. Ayrıca reaktiflerde bulunan su safsızlığı ile isobütenin tepkimesi sonucu TBA oluşumu da gözlenebilir. Ancak reaktiflerde bulunan su içeriğinin düşük miktarda olmasından dolayı oluşan TBA'nın MTBE içerisindeki konsantrasyonu oldukça düşük seviyede olmaktadır (%0,5-1).

MTBE sentez reaksiyonlarında asidik reçinelerin katalizör olarak kullanılması daha uygun görülmüştür. Bu nedendir ki günümüzde kurulan tüm endüstriyel üretim proseslerinde asidik katyon değiştirici reçineler katalizörler olarak kullanılmıştır. MTBE sentez reaksiyonlarında iyon değiştirici reçinelerin katalizör olarak kullanılmasına dair temel çalışmalardan birisi Ancillotti ve ark. aittir [14].

MTBE'in oktan sayısının yüksek ve benzinle iyi karışabilme özelliklerinden dolayı pek çok ülke tarafından kullanılmasının yanı sıra, özellikle son yıllarda önemli toksik ve karsinojenik özelliklerinin bulunması, özellikle yaz aylarında önem kazanan buharlaşma miktarının diğer eterlere göre daha yüksek olması sebebiyle alternatif eterlerin sentezlenmesini gerektirmiştir.

ETBE sentezi

Etil tersiyer bütül eter (ETBE); C₄ reaktif olefinlerinden isobütenin etanol ile yüksek sıcaklıkta katalitik eterleşme reaksiyonu sonucu sentezlenmektedir.



ETBE'nin sentez reaksiyonu asit katalizörlü, ekzotermik ve tersinir bir reaksiyondur. ETBE'nin sentez reaksiyonu boyunca sıcaklık yeterince yüksek ve etanol/isobüten molar oranı stokiometrik orandan ne kadar uzak ise diisobüten ve dietileter gibi yan ürünlerin oluşumuna rastlanabilmektedir. Ayrıca, etanolde bulunan su safsızlığının metanoldeki su safsızlığından daha yüksek olması sebebiyle ETBE sentezinde bir yan reaksiyon sonucunda TBA oluşumunun olabileceği belirlenmiştir [10].

ETBE'nin sentez reaktiflerinden biri olan etanol bitkisel kaynaklıdır, şeker pancarı melası, şeker kamışı ve mısır gibi tarımsal kaynaklardan fermantasyon yolu ile çok kolay ve ucuz yoldan elde edilmektedir. Bu da etanol'ün üretim maliyetini düşüreceği ve zamanla da etanol kaynaklı eterlerin üretim maliyeti ile MTBE'nin üretim maliyetinin mukayese edilebilir duruma geleceği düşünülmektedir. ETBE, etanolü metanole göre daha düşük maliyetle elde edebilen ülkelerde benzin katkı maddesi olarak kullanımı daha çok tercih edilen bir oksijenli bileşendir.

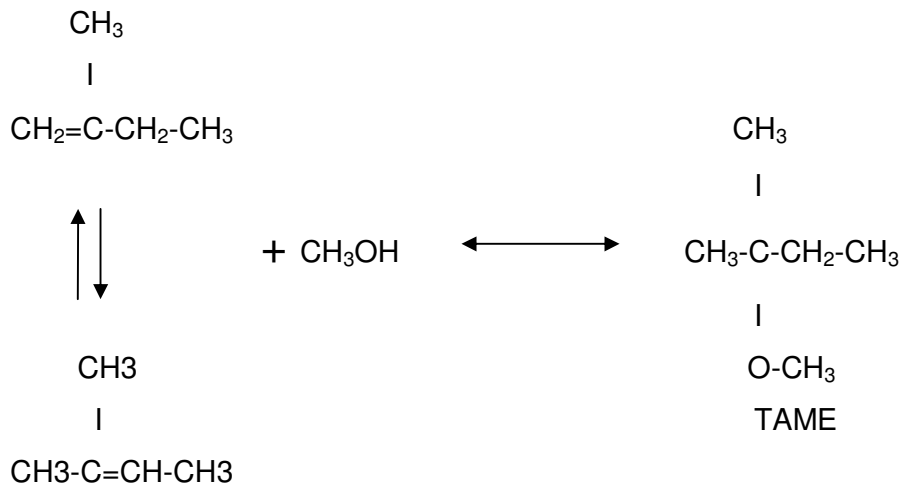
Tarımsal kökenli madde olan etanol ile isobütülenin katalitik reaksiyon sonucu sentezlenen ETBE, benzin karışımına ilave edildiğinde karışımın oktan sayısını arttırmakta ve Reid buhar basıncını (RVP) düşürmektedir. Ayrıca

ETBE'nin toksik ve karsinojenik etkiye sahip olduğuna dair herhangi bir kanıt bulunamamıştır [15]. EPA (Environmental Protection Agency)'nın ETBE ile ilgili yapmış olduğu araştırmalarda, benzin karışımına %2 oranında ETBE ilave edilmesiyle; çevreye atılan emisyonlarda (karbon monoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂)) %12 miktarında bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca ETBE ilavesiyle benzindeki aromatik miktarının azaldığı gözlenmiştir ki bu da toksik maddenin azalması bakımından oldukça önemli bir durumdur.

Günümüzde, tersiyer eterlerin üretimi ve kullanımlarında ortaya çıkan sorunlardan dolayı, ülkemizde ve etanol'ün düşük maliyetlerde üretilebileceği diğer ülkelerde benzin katkı maddesi olarak ETBE'nin en uygun oksijenli bileşen olabileceği düşünülmektedir.

TAME sentezi

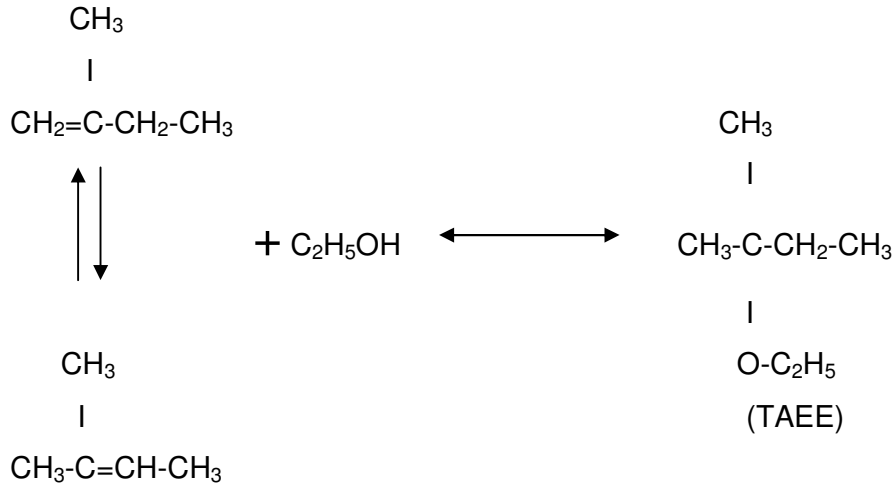
Tersiyer amil metil eter (TAME), C₅ reaktif olefinleri (2-metil-1-büten (2M1B) ve 2-metil-2-büten (2M2B)) ile metanolün katalitik eterleşme reaksiyonları ile sentezlenmektedir. TAME 'nin sentez reaksiyonu ekzotermik ve tersinir bir reaksiyondur. Katalizör olarak genellikle makro gözenekli iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır.



TAME'nin sentez reaksiyonlarında düşük alkol konsantrasyonlarında çalışıldığında dimerleşme ve oligomerleşme gibi istenmeyen yan reaksiyonlar meydana gelebilmektedir [16]. FCC benzin hazırlayan ünitelerde üretilen C₅ olefin miktarı sınırlı olması sebebiyle TAME sentezi ve endüstriyel olarak da kullanımı fazla yaygın değildir. Ayrıca, TAME'in üretim maliyeti MTBE ve ETBE'in üretim maliyetinden daha yüksektir ve ETBE ile karşılaştırıldığında TAME'in toksik etkilerinin daha fazla olduğu anlaşılmıştır [17].

TAAE sentezi

Tersiyer amil etil eter (TAAE), C₅ reaktif olefinleri (2M1B ve 2M2B) ile etanolün katalitik olarak eterleşme reaksiyonu ile sentezlenmektedir.



TAAE, düşük Reid buhar basıncına (RVP) sahip olması, yüksek oktan sayısına sahip olması, benzinle tam olarak karışabilmesi, düşük yanma ısısına sahip olması, şimdiye kadar rapor edilmiş herhangi bir toksik etkisinin olmaması ve reaktiflerinden biri olan etanolün kolay ve ucuz yoldan tercih edilmesi sebebiyle kolaylıkla kullanılacak alternatif oksijenli bir katkı maddesidir. Fakat, literatüre bakıldığında TAAE'nin sentezi üzerine yapılan kinetik çalışmaların oldukça az olduğu görülmektedir.

Reaktif olarak 2-metil-1-büten (2M1B) ve 2-metil-2-bütenin (2M2B) kullanarak, kuvvetli asidik makroretiküler reçine Amberlit-15 katalizörü üzerinde, etanol ile verdikleri eterleşme reaksiyonlarındaki reaktiviteleri, sıvı faz diferansiyel akış reaktörü kullanılarak, 333-360K sıcaklık aralığında karşılaştırılmıştır ve 2M1B'in 2M2B'den daha reaktif olduğu ayrıca 2M1B'in eterleşme reaksiyonundaki aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada ayrıca, yüksek alkol konsantrasyonlarında izoamilenlerin eterleşme reaksiyonlarının 2M1B ve 2M2B'nin konsantrasyonlarına bağlı olarak görünür reaksiyon mertebeleri sırasıyla 0,93 ve 0,69 olarak bulunmuş ve katalizörlerin makro gözeneklerindeki difüzyon direncinin gözlenen hız üzerinde etkili olduğu görülmüştür [22].

2.3. Eterleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler

Eterleşme reaksiyonlarında asidik karakterli reçineler, modifiye zeolitler veya heteropoli asitler kullanılmaktadır. Reaksiyonun mekanizmasından dolayı genellikle asidik katyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır.

2.3.1. Asidik iyon değiştirici reçineler

Asidik iyon değiştirici reçineler, genel olarak katyon ya da anyon değiştirici çözünmeyen katı maddeler olarak tanımlanabilirler. En çok kullanılan reçineler organik bazlıdır. Bu tip reçineler hidroliz, esterleşme, eterleşme, dehidrasyon, alkilleme ve izomerizasyon gibi kullanım alanlarına sahiptirler.

Birçok kimyasal proses endüstrisi katalitik olarak çalışmaktadır. Bu nedenle katalizörlerin önemi çok büyüktür. 1980'li yıllardan beri kurulan kimyasal, petrokimyasal ve biyokimyasal endüstrilerin %80 'inden fazlası günümüzde katalizör kullanmaktadırlar.

Petrol endüstrisinde, benzin ve dizelin kalitesini içerdikleri oktan ve setan sayıları belirlemektedir. Benzinin oktan sayısını artırmak için önceki

bölümlerde bahsedildiği gibi oksijenli bileşenlerin (MTBE, ETBE, TAME, TAAE) ilave edilmesi gerekir. Bu oksijenli bileşiklerin eterleşme reaksiyonlarında asidik karakterli iyon değiştirici reçineler yaygın kullanıma sahiptirler [18].

Standart iyon değiştirici reçineler asitte çözünmezler. Bu özellikleri bakımından organik reaksiyonlarda avantajlı olarak kullanılırlar. Oksijenli bileşik üretiminde kullanılan bazı özel makro gözenekli sülfonik reçineler Çizelge 2.4'de açıklanmıştır.

Çizelge 2.4 Oksijenli bileşen üretimi için asidik iyon değiştirici reçinelerin kullanıldığı literatürdeki bazı deneysel araştırmalar [18]

Kaynak	Ürün	Katalizör
Ali ve Bhatia(1990)	MTBE	A15
Rehfinger ve Hoffmann(1990)	MTBE	A15
Caetano et al.(1994)	MTBE	A18
Zhang ve Data(1995)	MTBE	A15
Fine al.(1994)	ETBE	Lewatit K2631
Oost ve Hoffmann(1995)	TAME	Lewatit SPC 118
Fine al.(1998)	MTBE	Bayer K2631
Ziyang al. (2001)	MTBE	A15
Pääkkönen ve Krause(2003)	TAME	A16, A35, XE586
Boz al.(2004)	TAAE	A15
Ferrein ve Louretro(2004)	TAME	A15

Asidik iyon değiştirici reçinelerin avantajları şu şekilde sıralanabilir [17];

- Yüksek konsantrasyonlarda H⁺ iyonu içerirler,
- Korozif etkileri yoktur,
- Sürekli proseslerde kullanılabilirler,
- Az sayıda sekonder reaksiyonları vardır,
- Reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilirler.

Amberlit-15 ve Amberlit-16 asidik iyon değiştirici reçineler arasında en yaygın kullanılan reçinelerdir. Bu katalizörler stiren monomerinin divinilbenzen monomeri ile çapraz bağlanması sonucunda sentezlenmektedir [19]. Üç

boyutlu polimerik yapıya sahip olan asidik iyon değiştirici reçinelerin fiziksel özellikleri, katalizörün hazırlanışı sırasındaki stiren/divinilbenzen oranının değişmesiyle büyük oranda değişmektedir ve polimerin sülfolanması sayesinde yapı asidik özellik kazanmaktadır. Sülfonik asit grupları (-SO₃H) kuvvetli proton alıcı-verici özelliğe sahiptir ve sülfonik asit gruplarının polimer matrisi içine homojen bir şekilde dağılması katalizör aktivitesini olumlu yönde etkilemektedir. Asidik iyon değiştirici reçinelerin aktiviteleri yapılarında buldukları asidik grupların sayısı ile belirlenmektedir. Polimerik yapıya bağlanmış olan asidik grupların miktarı katalizörün hidrojen iyon değişim kapasitesi şeklinde verilmektedir.

Makro gözenekli reçineler 1960'lı yıllarda bulunmuştur. Bu gözenekler divinilbenzen (DVB) ile bağlanmış polistiren zincirleri içerirler. Bu zincirler (-SO₃H) grupları içerirler. Buaradaki negatif yük H⁺daki pozitif yük ile nötrale olur ve bu reçineler katyon değiştirici olarak isimlendirilirler. MTBE gibi oksijenli bileşenlerin üretiminde ve isobütenin dimerizasyonunda kullanılırlar. Makro gözenekli reçineler, makro gözenekli polimer yapısından oluşmuş jel tipli mikro gözenekler içerirler. Polimer yapısındaki reçine içerdii çapraz bağlı bileşik (DVB gibi) reçinenin yüzey alanını ve gözenek büyüklüğü dağılımını belirler. Yüksek sayıda çapraz bağ içeren reçineler az sayıda çapraz bağ içeren reçineler kadar iyi şişme özelliğine sahip değildirler [20].

Katalizördeki DVB miktarı ağırlıkça %12-20 arasında değişir ve bu oran yapısının sertliği ile çapraz bağların derecesini belirler. DVB oranının fazla olması reçinenin daha sert bir yapıya sahip olması anlamına gelir. Reçineler polar çözücülerde şişerler. Bunlardan DVB oranı az olan reçineler daha fazla şişme gösterirken; DVB oranı çok olan reçineler daha az şişme gösterirler. Sülfonik asit gruplarının sayısı 4.8mmol/g (Amberlit 15 için) ile 5.2 mmol/g (Amberlit 35 için) arasında değişir. Sülfonik asit içeriğine ek olarak, reçinelerin katalitik aktiviteleri reaksiyon ortamının polaritesi ve reçinelerin yapısına bağlıdır [21]. Amberlit 15'e ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 2.5'de özetlenmiştir.

Makroretiküler reçinelerin yapısal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, mikrojel taneciklerinin birleşmesiyle polimerik tanecikler meydana gelmektedir. Mikrojel taneciklerinin dış yüzey alanları toplamının, reçine taneciğinin iç yüzey alanı toplamına eşit olduğu belirlenmiştir [16]. Ayrıca yapılan çalışmada fonksiyonel grupların (-SO₃H) %95'inden fazlasının mikrojel taneciklerinin içersinde yer aldığı ve bu grupların reaksiyonu katalizleyen aktif merkezleri oluşturduğu ifade edilmektedir. Önce reaktif molekülleri, polimerin çapraz bağlı ağ yapısına sülfonik asit grupları sayesinde adsorplanmaktadırlar ve daha sonra bu moleküller mikro tanecikler içersine difüze olmaktadır. Katalizör asiditesi ve proton aktivitesinin adsorplanan maddelerin yapısından etkilenmektedirler. Bu sebeple iyon değiştirici reçinelerin kullanılarak gerçekleşen eterleşme reaksiyonlarında katalizörün şişme ve adsorpsiyon davranışlarının da göz önünde bulundurulmasının gerektiği belirtilmektedir.

Çizelge 2.5. Amberlit-15'e ait bazı fiziksel özellikler [22]

İskelet yapısı	Stren-divinilbenzen
Yapısı	Makrogözenekli
Aktif grupları	Sülfonik(-SO ₃)
Çapraz bağlanma derecesi (%)	20
Maksimum dayanma sıcaklığı, °C	120
Yüzey alanı, m ² /g	43
Gözeneklilik, %	33
Toplam iyon değişim kapasitesi m.eş.g H ⁺ /g katalizör	4,81
Ortalama gözenek çapı, A ^o	240
Makrogözenek çapı, nm	71-87
Makrotanecik çapı, nm	25

Makroretiküler gözenekli reçine taneciklerinin yapısını belirlemek için gerçekleştirilen bir çalışmada; reçine taneciklerinin küresel ve iki dağılımlı gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir [24]. Yapılan çalışmada,

makroretiküler reçinelerin, eşit boyutlara sahip mikro tanecikler ile arasındaki boşlukların oluşturduğu gözeneklerden meydana geldiğini (iki faz modeli) ve katalitik aktivite gösteren asidik merkezlerin, mikro taneciklerin içersine ve yüzeylerine (makrogözeneklerin yüzeyi) dağıldığı ifade edilmektedir.

Katalizör içerisindeki fonksiyonel grupların, katalizör yüzeyindeki fonksiyonel gruplara göre daha aktif olduğu ve reaksiyona giren reaktif moleküllerinin önce makro gözeneklerden mikro taneciklerin dış yüzeylerine daha sonra taneciklerin içine difüzlendiği belirlenmiştir.

Amberlit-15 reçinesi kullanılarak, sürekli diferansiyel akış reaktöründe, sıvı fazda, 333-369K sıcaklık aralığında, 2-metil-2-bütenin (2M1B) etanol ile verdiği eterleşme reaksiyonlarındaki reaktör alıkoyuş süresinin, eterleşme ürün dönüşümüne etkisinin incelendiği çalışmada, katalizör miktarının 0,1 g'dan 0,8 g'a artırılması ile reaktör alıkoyuş süresinin 0,15 dak.'dan 1,10 dak.'a çıktığı ve buna bağlı olarak reaktif moleküllerinin katalizörle temas sürelerinin artmasından dolayı dönüşüm değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir [2]. Yapılan çalışmada ayrıca reaksiyon sıcaklığının artması ile katalizör yapısındaki fonksiyonel gruplara ait protonların enerji kazanarak hareketli hale geldiği ve bu protonların daha kolay reaksiyona girebilmeleri sayesinde dönüşüm değerlerinde artış görüldüğü belirlenmiştir. Çizelge 2.6'de makrogözenekli yapıya sahip Amberlit-15, Amberlit-1010 ve Amberlit XE 307 reçinelerinin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Amberlit-1010 ile Amberlit-15 karşılaştırıldığında; yüzey alanının artmasıyla makrogözenekliliğin de arttığı gözlenmiştir [24].

Çizelge 2.6. Ticari amaçlı kullanılan bazı reçinelerin fiziksel özellikleri [24]

Özellik	Amberlit-15	Amberlit-1010	AmberlitXE307
Yüzey alanı, m ² /g	55	570	28
Ortalama makrogözenek çapı, nm	25	8	-
Katı yoğunluğu, g/cm ³	1,53	1,4	-
Çapraz bağlanma derecesi, %	20	80	-
Makrogözeneklilik	0,32-0,36	0,47	0,24
Ortalama mikropartikül Çapı, nm	71-87	7-8	1,2

2.3.2. Zeolitler

İlk olarak 1756 yılında İsveçli bir mineralog tarafından bulunan zeolit minerali yıllar boyu çeşitli aşamalardan geçerek 1932 yılında McBain tarafından molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı "Moleküler Elek" olarak adlandırılmıştır.

Zeolitler , alkali ve toprak alkali elementlerinin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanırlar. Adsorpsiyon özellikleri ilginç olan bu kristallerin genel yapısal formülleri $M_{x/N}.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$ şeklindedir. Burada M, n değerlikli bir katyon (Na^+ , K^+ , Ca^{++} vb.)'dur. Mol sayılarını gösteren x ve y ise zeolit türüne göre değişmektedir [25].

Son yıllarda zeolitler, iyon değiştirici reçinelere alternatif olarak eterleşme reaksiyonlarında sıkça kullanılmaktadır. Modifiye edilmiş zeolitler, yüksek termal kararlılıkları ve şekil seçici özelliklerinden dolayı kullanılmakla birlikte düşük reaktivitelerinden dolayı pek tercih edilmemektedirler. Zeolitlerin eterleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri;

- Kristal yapılarına,
- Si/Al oranına ,
- Asidik bölgelerinin yoğunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir [2].

Literatürde zeolitlerin optimum çalışma sıcaklığının 80-100°C arasında olduğu, iyon değiştirici reçinelerin aynı performansa 60-90°C arasındaki sıcaklıklarda ulaşabileceği belirtilmektedir [10].

H-Beta, H-Y ve H-ZSM-5 zeolit yapıları katalizörlerin kullanıldığı çalışmada, 70-90°C ve 1,6 MPa'da SiO₂/Al₂O₃ oranları sırası ile 25,6 ve 28 iken sıcaklık ve kalsinasyon süresi değiştirilerek katalizörlerin aktiflikleri karşılaştırılmış ve aktivitesi ile seçiciliği en yüksek katalizörün H-Beta katalizörü olduğuna karar verilmiştir [26].

Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı bir eterleşme reaksiyonunda; yapısı alüminyum titanyum silikat temeline dayanan katalizörler üzerinde isobütandan direkt olarak MTBE sentezi için alternatif bir metot geliştirilmiştir. Si/Ti molar oranı 40 ve Si/Al molar oranı 160 olan amorf yapıya sahip ve sol-jel tekniği ile hazırlanan katalizörler kullanılarak isobütan, hidrojen peroksit ortamında tersiyer bütül alkole dönüştürülmüş ve sonra ortama metanol ilave ile MTBE sentezlenmiştir. Reaksiyonlar sıvı fazda ve kesikli reaktörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir [27].

2.3.3. Heteropoli asitler (HPA)

Heteropoli asitler (HPA) yapısal birim olarak metal-oksijen oktahedral yapıya sahip anyonları kapsayan polioksometaller olarak tanımlanırlar. Heteropoli asitler, oksidasyon aktivitelerinin yüksek olmasından ve kuvvetli asidik yapılarından dolayı birçok reaksiyon sisteminde katalizör amaçlı olarak kullanılmaya başlanılmışlardır. Sıvı fazda, heteropoli asitler sıvı katalizör gibi davranmaktadırlar, gaz fazında ise heterojen katalizör olarak kullanılması

mümkündür. Eğer uygun bir destek materyaline yüklenirse silika-alümina gibi, asidik heterojen katalizörler kadar yüksek aktiviteye sahip olabilmektedirler [28].

Heteropoli asitler büyük miktarlarda kristal suyu içermektedirler. Kristalizasyon suyunun büyük kısmı 100°C'nin altında serbest bırakılır. Yapısal ayrışmanın ise 350-600°C arasında yer aldığı düşünülmektedir. Eterleşme reaksiyonlarında heteropoli asitlerin katalizör olarak kullanılmalariyla ilgili en önemli problemlerden biri heteropoli asitlerin polar çözücülerdeki (alkoller vb.) çözünürlüklerinin yüksek olmasıdır. Heteropoli asitlerin pek çoğu sulu çözeltilerde bütünüyle ayrışmaktadır [29]. Heteropoli asitler, sıvı fazda sıvı katalizör olarak, gaz fazında ise heterojen katalizör olarak kullanılabilirler.

Endüstriyel uygulamalarda, sıvı katalizör olarak kullanılan HPA katalizörlerin kullanımında ürünlerin saflaştırılması gibi ek prosesler gerektireceğinden tercih edilmediği belirtilmektedir ve gelecekteki çalışmalarda çözünmeyen heterojen HPA katalizörlerin kullanılması önerilmektedir.

2.4. Eterleşme Reaksiyonları İçin Önerilen Reaksiyon Mekanizmaları

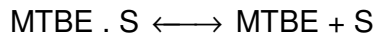
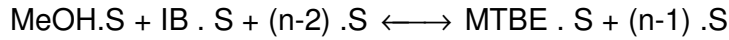
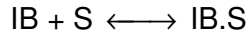
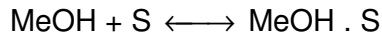
Literatürde eterleşme reaksiyonları için elde edilen kinetik veriler ile doğrulanmış çok sayıda reaksiyon mekanizması önerilmektedir. Önerilen mekanizmalar arasında en dikkate değer olanlar, Langmuir-Hinshelwood (LH) ve Rideal-Eley (RE) tip mekanizmalardır. Ancak, bu iki mekanizma görüş olarak tamamen birbirinden farklıdır.

2.4.1. Langmuir- Hinshelwood (LH) tip reaksiyon mekanizması

Önerilen LH mekanizmasına göre, reaksiyon sırasında önce alkol ve isoolefin molekülleri katalizörün aktif merkezlerine adsorplanmakta, ürün vermek üzere adsorplanan gruplar arasında yüzey reaksiyonu gerçekleşmekte ve

daha sonra elde edilen ürün desorplanmaktadır. Iborra, Zhang ve Linnekoski gibi araştırmacıların eterleşme reaksiyon kinetiğini inceledikleri çalışmalarında, deneysel sonuçların LH tip reaksiyon mekanizması ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir [30-32].

Tejero tarafından gerçekleştirilen çalışmada; metanolün isobütülen ile katalitik reaksiyonu sonucu oluşan MTBE'nin LH tip reaksiyon mekanizmasına göre aşağıdaki şekilde yürüdüğü belirtilmektedir [19].



Bu eşitliklerdeki; S, katalizör üzerindeki aktif merkezleri ve n ise, $n \geq 2$ olmak üzere, yüzey reaksiyonunda kullanılan aktif merkezlerin sayısını göstermektedir. Moleküler açıdan bakıldığında, adsorplanmış isobütülenin reaksiyona girebilmesi için bir proton transferinin meydana gelmesinin gerektiği belirlenmiştir. İsobütülenin adsorpsiyonu; $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları üzerinde hareketsiz bir t-bütül katyon benzeri yapı oluşturmakta ve bu yapı sülfonik asit gruplarına hidrojen bağı ile tutunmuş metanol ile reaksiyona girmektedir. T-bütül yapısının kararlılığı için, üç $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun ortaklaşa etkileşimi gereklidir ve proton transferi bu sırada meydana gelmektedir. Ayrıca reaksiyonda oluşan MTBE'de $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarına hidrojen bağı ile bu sırada bağlanmaktadır. Yüzey reaksiyonunun kontrol ettiği reaksiyon sistemi için elde edilen hız denklemi Eş.2.1'deki gibi ifade edilmiştir [19].

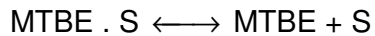
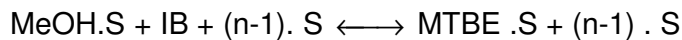
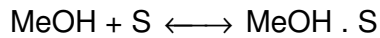
$$r = \frac{k_f K_{IB} K_{MeOH} (a_{IB} a_{MeOH} - a_{MTBE} / K)}{(1 + K_{IB} a_{IB} + K_{MeOH} + K_{MTBE} a_{MTBE})^n} \quad (2.1)$$

Bu denklemde; k_f ileri yöndeki reaksiyon hız sabitini, K_i i maddesinin adsorpsiyon denge sabitini, a_i i maddesinin belirli bir sıcaklıkta ve sıvı fazdaki aktivitesini, n ise bir sabiti göstermektedir. Eş.2.1'deki sıvı faz aktiviteleri UNİFAC metodu kullanılarak belirlenmiştir.

2.4.2. Rideal- Eley (RE) tip reaksiyon mekanizması

Rideal Eley tipi reaksiyon mekanizmasına göre; yığın fazdaki iso-bütülen ile adsorplanan alkol molekülleri arasında meydana gelmektedir ve daha sonra oluşan eter önce yüzeye adsorplanmakta daha sonra yüzeyden desorplanmaktadır.

Fite, Rihko ve Caetano gibi araştırmacılar eterleşme reaksiyon kinetiğini inceledikleri çalışmalarında; deneysel sonuçların Rideal Eley tip reaksiyon mekanizması ile uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir [33-35].



Yukarıdaki eşitliklerdeki; S , katalizör üzerindeki aktif merkezleri ve n ise, $n \geq 2$ olmak üzere, yüzey reaksiyonunda kullanılan aktif merkezlerin sayısını göstermektedir. Moleküler açıdan bakıldığında, sıvı fazdaki MTBE sentezi proton transferi ile meydana geldiği belirlenmiştir. Metanol, katalizör bünyesindeki sülfonik asit gruplarının üç boyutlu ağ yapısına hidrojen bağı ile bağlanmakta, ve gözenekler ve jel fazı içerisinde bulunan çözültideki isobütülen ile reaksiyon vermektedir.

Yüzey reaksiyonun kontrol ettiği reaksiyon sistemi için elde edilen hız denklemi Eş.2.2'deki gibi ifade edilmiştir [19].

$$r = \frac{k_f K_{IB} K_{MeOH} (a_{IB} a_{MeOH} - a_{MTBE} / K)}{(1 + K_{MeOH} a_{MeOH} + K_{MTBE} a_{MTBE})^n} \quad (2.2)$$

Bu denklemde; k_f ileri yöndeki reaksiyon hız sabitini, K_i i maddesinin adsorpsiyon denge sabitini, a_i i maddesinin belirli bir sıcaklıkta ve sıvı fazdaki aktivitesini, n ise bir sabiti göstermektedir. Eş.2.2'deki sıvı faz aktiviteleri UNİFAC metodu kullanılarak belirlenmiştir.

LH ve RE tip reaksiyon mekanizmaları temel alınarak türetilen reaksiyon hız ifadelerinde, reaksiyon ortamının ideal olmamasından dolayı, reaktif ve ürünlerin konsantrasyon değerleri yerine aktivite değerleri kullanılmaktadır. Ancak literatürde, eterleşme reaksiyonları için hem konsantrasyonlar hem de kısmi basınçlar cinsinden, çeşitli varsayımlar yapılarak türetilen reaksiyon hız ifadeleri de bulunmaktadır [45].

3. ETERLEŞME REAKSİYONLARI İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Metil Tersiyer Bütıl Eter (MTBE) Sentez Çalışmaları

MTBE ticari olarak ilk defa 1970li yıllarda, Batı Almanya'daki Chemische Werke Huls ve İtalya'daki ANIC şirketleri tarafından üretilmiştir. ABD'de 1979'da EPA MTBE'nin kurşunsuz benzine katılmasının uygunluğunu onayladıktan sonra MTBE'nin üretimi ve rafinerilerde kullanımı hızlanmıştır. Kaliforniya'da MTBE kullanımının yasak olmasına rağmen ABD'de MTBE üretimi ve ithalatı 1998'de en yüksek seviyesini yakalamıştır. MTBE rafineriler açısından yüksek performans kalitesine, yüksek oktan sayısına, düşük sülfür içeriğine, uygun buhar basıncına, benzinle iyi karışabilme özelliğine ve depolanmada kararlı özelliğe sahiptir. Buna ek olarak MTBE'nin fiyatı diğer yüksek oktanlı bileşikler ile karşılaştırıldığında daha ekonomiktir. Bu yüzden MTBE rafineri pazarlarında en çok seçilen oksijenli bileşiklerden biridir [12].

MTBE'nin yer altı suyunda, göllerde ve içme suyu olarak kullanılan kaynaklarda bulunuşu kamuyu ilgilendiren çevresel bir problem haline gelmiştir. Rafinerilerin FCC (Fluid Catalytic Cracking) ünitelerinde üretilen hafif benzinde önemli miktarlarda C₅ ve C₆ doymamış bileşikleri bulunmaktadır. Tüm potansiyel FCC tersiyer olefinlerinden oksijenli bileşiklerin üretilmesi olefinlerin indirgenmesindeki en önemli ekonomik metotlardan biridir. Bu bileşiklerden bazıları alkoller ile eterleştirilerek benzin katkı maddesi olarak kullanılan oksijenli bileşenler olarak MTBE yerine kullanılabilir. Reaktif hafif olefinler eterlere dönüştürülürken FCC benzin Reid buhar basıncı önemli derecede düşer. Bundan başka, bu eterler, MTBE ile karşılaştırıldıklarında benzin katkı maddesi olarak, daha düşük buhar basınçlarına, daha yüksek enerji yoğunluklarına ve suda daha düşük çözünürlüğe sahiptirler [13].

1,5 MPa basınç altında ve 45-90°C sıcaklık aralığında, Bayer K2631 reçinesi katalizör olarak kullanılarak, sıvı faz sürekli akış reaktöründe MTBE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, metanol konsantrasyonu ve isobütülen/metanol oranının reaksiyon hızına etkisi incelenmiştir [45]. Çalışmada, reaksiyon hızının isobütülen/metanol oranının artmasıyla arttığı, metanol konsantrasyonun 1mol/L üzerinde ve isobütülen/metanol oranının 1,7'nin üzerinde olduğu durumlarda metanol konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hızının azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklığın reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmada, sıcaklığın 15°C artmasıyla reaksiyon hızının üç katına çıktığı tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca, reaksiyon hızının isobütülen konsantrasyonuna bağlı olarak lineer bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir.

Kesikli karıştırmalı reaktörde, sıvı fazda, 0,35-0,85 mm ortalama tanecik çapına sahip Amberlit-18 katalizörü kullanılarak, MTBE sentezinin gerçekleştirileceği ve katalizör boyutu, başlangıç isobütülen konsantrasyonu ve sıcaklığın MTBE dönüşümü ve gözlenen oluşum hızına etkisinin incelendiği çalışmada, metanol/isobütülen oranının 2,4'ten 1,0'e azalması ile ve artan sıcaklıkla birlikte reaksiyon hızının arttığı ve tanecik boyutundaki değişimin MTBE dönüşümünü etkilemediği belirlenmiştir [34]. Çalışmada ayrıca, Amberlit-18 katalizör miktarının 0,92g'dan 1,39g'a artırılması ile MTBE dönüşümünün yaklaşık olarak iki kat arttığı tespit edilmiştir.

310-360K sıcaklık aralığında, gaz fazında, katalizör olarak polianilin destekli dodekatungstosilik asit ($H_4SiW_{12}O_{40}$) kullanılarak, metanol ve isobütenden metil tersiyer bütül eter (MTBE) sentezinin gerçekleştiği bir çalışmada, katalitik deneylerden önce helyum gazı ile önceden muamele edilen polianilin destekli dodekatungstosilik asit ($H_4SiW_{12}O_{40}$)'in MTBE sentezi için zayıf bir katalizör olduğu ve 333K'de yalnızca %2'lik bir dönüşüm elde edildiği buna karşın 473K'de hava ile muamele edilen katalizörün aktivitesinin on kat arttığı belirlenmiştir [46]. 473K'de hava ile muamele edilen katalizörün FTIR ve XPS spektrumları, polimer matrisi içersindeki protonların yüzeye göç etmesiyle

katalizör aktif alanları olan Bronsted asit merkezi konsantrasyonlarının arttığını göstermiştir.

Dodekatungstosilik asit ($H_4SiW_{12}O_{40}$) kullanılarak, gaz fazında, 40-80 °C sıcaklık aralığında diferansiyel sabit akış reaktörü kullanılarak metil tersiyer bütül eter (MTBE)'in katalitik dönüşümünün incelendiği bir çalışmada, substratların, metanol, isobütan ve MTBE'in bağımsız sorpsiyonları sorpsiyon dengesi kullanılarak belirlenmiştir [47]. Metanol katalizörün tüm hacmi tarafından (basınca bağlı olarak 40 °C'de 1 Kegg'in birimi (KU) başına 12 metanol molekülü) kolayca sorpte olurken izobütan normal veya metanol ile doygun hale getirilmiş heteropoli asitin sadece yüzeyinde adsorbe olmuştur, bu durum katalitik reaksiyonun dodekatungstosilik asit ($H_4SiW_{12}O_{40}$)'in yüzeyinde meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon 25 kJ/mol gibi düşük bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmiş ve 80 °C'de isobütene göre reaksiyon mertebesi bir iken metanole göre 0,5'dek azalmıştır bu durumun reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu gösterdiği düşünülmektedir.

3.2. Etil Tersiyer Bütül Eter (ETBE) Sentez Çalışmaları

İyon değiştirci reçine olarak Amberlit-15 katalizörü kullanılarak, sıvı fazda ETBE sentezi geręekleřtirilmiřtir. Piston Akış reaktöründe 323-363K sıcaklık aralığında, 2MPa'da farklı başlangığ eatanol/isobütan mol oranlarında ve farklı katalizör miktarlarında ETBE sentezi geręekleřtirilmiřtir. Deney sonrası elde edilen veriler UNIFAC metodu kullanılarak hesaplanmıştır ve elde edilen kinetik sonuçlar yeni bir reaksiyon mekanizması ve kinetik model geliştirmek için kullanılmıştır. Katalizörün çekmesi polar maddeler için ve güçlü ideal olmayan sıvı fazda kompleks bir kinetik açıklamaya neden olmuştur ki bu hem yüksek hemde düşük alkol konsantrasyonlarında geçerlidir. Similasyonlar, deneysel sonuğlarla kinetik modelin uygunluğunu göstermektedir [39].

Wells-Dawson ($H_6P_2W_{18}O_{62}$) heteropoli asidinin kullanıldığı bir çalışmada

gaz fazında, diferansiyel akış reaktörü kullanılarak ETBE sentezi gerçekleştirilmiş ve kimyasal dengenin limitasyondan uzak olduğu belirlenmiştir. Çalışılan basınç aralığında, elde edilen kinetik ölçümler etanolün reaksiyona inhibitör etkisinin olduğunu gözlemlerken, isobütülenin olumlu etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Katalitik ve (sorption) deneyleri ETBE sentezinin reaksiyon mekanizmasında isobütene adsorplandığını ve katalizördeki boşluklarda protonlar kullanılarak aligomerizasyonun heteropoliasit kristallerinin yüzeyinde meydana geldiğini belirtmektedirler. Ayrıca isobütülenin dönüşümünün sıcaklık arttıkça önce artmakta daha sonra azalmakta olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek isobütülen dönüşümü 40-50°C arasında meydana gelmekte ve en düşük dönüşümün ise 35°C'de olduğu gözlemlenmektedir. Yapılan çalışmada reaksiyonda kullanılan katalizör miktarının artmasıyla isobütülen dönüşümünün arttığı gözlemlenmiştir. Kinetik eşitlikten heteropoli asit anyonları arasındaki bağlarda iç-anyonik protonların oluştuğu anlaşılmakta ve bu da heteropoli asidin katalitik aktivitesini belirlemektedir [40].

Sıvı ve gaz fazlarında asidik reçineler (A15, A35, fenilfosforik asit ve florokarbonsülfirik asit polimerleri vb.) ve zeolitler (ZSM5 ve S115) kullanılarak ETBE sentezinin gerçekleştirildiği bir çalışmada, gaz fazında en aktif katalizörün Amberlit-15 olduğu ve sıvı fazda yüksek sıcaklıklarda FCSA ve ZSM-5 zeolitlerinin Amberlit-15'in aktivitesine yakın aktivite gösterdikleri belirlenmiştir [41]. Bu verilerden denge dönüşümünün daha çok tercih edilen düşük sıcaklıklarda da elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Gaz fazında, 319-373K sıcaklık aralığında ETBE sentezinin gerçekleştiği bir çalışmada denge sabiti değeri hesaplanmıştır. Atmosferik basınçta, Amberlit-15 katalizörü kullanılarak, akış reaktöründe, isobütülen ve etanolün reaksiyonu sonucu ETBE sentezinin gerçekleştiği reaksiyon için denge değeri hesaplanmıştır. ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 değerleri 298K'de $\Delta H^0 = -14,87 \pm 0,5$ cal.mol⁻¹, $\Delta G^0 = -2,8 \pm 0,8$ kcal.mol⁻¹ ve $\Delta S^0 = -40,5 \pm 1,3$ cal.mol⁻¹K⁻¹ olarak bulunmuştur. Termokimyasal ve deneysel verilerle birlikte oluşum entalpisi

$\Delta H_f^0_{298}$, Serbest oluşum enerjisi $\Delta G_f^0_{298}$, ve mutlak entropi S^0_{298} , ETBE için bu değerler sırasıyla $-75,03 \pm 0,5$ kcal.mol⁻¹, $-29,14 \pm 0,5$ kcal.mol⁻¹ ve $-97,1 \pm 1$ cal.mol⁻¹K⁻¹ olarak bulunmuştur [42].

Sıvı fazda, Lewatit K 2631 reçinesi kullanılarak, etanol ve isobütilden ETBE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, isobütilen/etanol oranının artmasıyla reaksiyon hızının arttığı ayrıca, sıcaklığında reaksiyon hızını etkilediği ve reaksiyon sıcaklığındaki 10°C'lik bir azalmanın reaksiyon hızını 2,5 kat azalttığı tespit edilmiştir [35]. Çalışmada ayrıca, isobütilen konsantrasyonunun artması ile reaksiyon hızının arttığı, etanol konsantrasyonunun artmasıyla ise etanolün inhibitör etkisinden dolayı reaksiyon hızının azaldığı belirlenmiştir.

Gaz fazında, farklı Si/Al oranı içeren US-Y, Beta, ZSM-5 zeolitleri ve referans katalizör kullanan Amberlit-15 üzerinde etanol ve isobütenden ETBE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, asidik zeolitlerin aktivitesinin büyükten küçüğe doğru Beta zeolit>US-Y>ZSM-5 şeklinde sıralandığı ve en fazla yüzey alanına (200m²/g) sahip Beta zeolitinin aktivitesinin diğer zeolitlerin aktivitelerinden daha fazla olduğu belirlenmiştir [43]. Çalışmada, laboratuarda sentezlenen Beta zeoliti üzerinde isobütenden ETBE'e dönüşümünün ticari zeolitler ve asidik reçine katalizör Amberlit-15 üzerindeki dönüşümlerinden daha fazla olduğu ve 55°C'nin altındaki sıcaklıklarda hem Beta zeolitinin hem de Amberlit-15'in ETBE seçiciliğinin %100'e yakın olduğu tespit edilmiş, ayrıca ETBE sentez reaksiyonunun zeolitlerin AlOHSi asidik alan köprüleri üzerinde meydana geldiği ve yüksek ETBE veriminin fazla miktarda AlOHSi asidik alanları ve düşük SiOH/AlOHSi oranı içeren Beta zeoliti üzerinde elde edildiği anlaşılmıştır.

Sıvı fazda, Lewatit K2631 iyon değişim reçinesi kullanılarak, isobütilen ile etanolün reaksiyonu sonucu ETBE sentezinin gerçekleştirildiği bir çalışmada; 1,6MPa basınçta ve 40-90°C sıcaklık aralığında, sürekli diferansiyel akış reaktöründe yatışkın durumda etanol-isobütilen ve etanol-isobütilen-ETBE

için dönüşüm değerleri %10'un altında elde edilmiştir. İsobütene reaksiyon sistemine olumlu etki yarattığı, oysaki etanolün inhibitör etkisi yarattığı gözlemlenmektedir. Buna ilaveten düşük ETBE konsantrasyonları reaksiyonu olumlu yönde etkilemektedir. Çalışmada alkol-olefin-eter karışımı idealden uzak davranış göstermektedir. Sistemin kinetik analizi hesaplamaları ise sıvı fazdaki etanol-isobütene-ETBE'in aktivite değerleri UNIFAC metodu kullanılarak hesaplanmıştır. En uygun kinetik model olarak, Eley-Rideal mekanizması kullanılmıştır, mekanizmaya göre önce etanol adsorplanmakta ve daha sonra isobütene çözeltisiyle reaksiyona girerek eter oluşmakta ve eter adsorplanmaktadır. Yüzey reaksiyonunun gerçekleştiği basamak hız belirleyen basamağı belirlemektedir ve yüzey reaksiyonu 2 basamakta meydana gelmektedir [44].

3.3. Tersiyer Amil Metil Eter (TAME) Sentez Çalışmaları

TAME, endüstriyel olarak kullanılmamasına rağmen, alternatif bir eter olarak değerlendirilebilir. Yapılan bir çalışmada, TAME sentez reaksiyonunda düşük alkol konsantrasyonlarında çalışıldığında isoamilenlerin dimerleşme ve oligomerleşme gibi istenmeyen yan reaksiyonlarını gözlemlemiştir [16]. Eğer diolefinik bileşenler C₅ karışımı içerisinde bulunursa bunların dimerleşme ve oligomerleşmesi neticesinde polimerik yapışkan maddeler oluşabilir.

Sürekli karıştırılmalı tank reaktör kullanılarak, sıvı fazda, 323-353K sıcaklık aralığında, metanol ve isoamilenlerin (2-metil-1-bütene (2M1B) ve 2-metil-2-bütene (2M2B)) eterleşme reaksiyonları ile tersiyer amil metil eterin (TAME) sentezlendiği bir çalışmada, TAME oluşum reaksiyon hızı belirlenmiştir [48]. Alkol-isoamilen karışımı ideal davranış göstermediği için denge sabitlerinin bulunması ve kinetik analiz çalışmaları Wilson metodu ile hesaplanan aktiviteler kullanılarak belirlenmiştir. Reaksiyon ortamı ve katalizör arasındaki etkileşimi tanımlamak için kinetik modele çözünürlük parametreleri de ilave edilmiş ve çözünürlük parametrelerini içeren modelin Eley-Rideal (ER) tip

reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak en iyi uyumu gösterdiği tespit edilmiştir.

Amberlit-16 katalizörü kullanılarak, sürekli karıştırmalı tank reaktörde tersiyer amil metil eter (TAME)'in oluşum hızına sıcaklığın (323-353K) ve metanol/isoamilen reaktiflerinin molar oranının incelendiği çalışmada, Amberlit-16 üzerinde ürün (TAME) ve reaktiflerin (MeOH ve IA) eşitli karışımları ile katalizör şişme etkisi incelenmiş ve yüksek sıcaklık ve reaktiflerin stokiometrik besleme karışımlarında tanecik boyutunun artmasıyla ölçülen yatışkın hal reaksiyon hızının azaldığı belirlenmiştir [49]. Tanecik boyutu ve sıcaklığın artmasıyla tahmin edilen etkinlik faktörünün (0,5-1,0) azaldığı ve reaktiflerin stokiometrik olmayan besleme karışımlarında (metanol miktarının fazla olduğu durumlarda), tahmin edilen etkinlik faktöründeki azalmanın daha belirgin olduğu anlaşılmıştır.

Makrogözenekli sülfonik asit iyon değiştirici reçine Lewatit SPC 118 katalizörü kullanılarak, döngülü sürekli akış reaktöründe, sıvı fazda, 1,6MPa basınç ve 323-343K sıcaklık aralığında, metanol ile isoamilenlerin (2M1B ve 2M2B) eterleşme reaksiyonları ile TAME sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, metanol konsantrasyonunun TAME oluşum hızına olan etkisi farklı isoamilen konsantrasyonlarında incelenmiştir [16]. Çalışmada, gözlenen reaksiyon hızının, kritik alkol konsantrasyonunun (yaklaşık 1mol/l) üzerindeki konsantrasyonlarında, reçinelerin makrogözenek difüzyon direncinden etkilenmediği, metanol konsantrasyonunun artmasıyla, gözlenen reaksiyon hızının, isoamilen konsantrasyonuna bağlı olarak, bir minimumdan geçtiği ve metanol konsantrasyonunun artmasıyla gözlenen reaksiyon hızının arttığı belirlenmiştir, ancak çalışmada bu sonucun literatür ile uyum göstermediği belirlenmektedir [33].

Çalışmada ayrıca, Lewatit SPC118'e nazaran çapraz bağlanma derecesi daha düşük olan Lewatit SPC108 katalizörü kullanılarak, metanol konsantrasyonunun gözlenen reaksiyon hızına etkisi incelenmiş ve her iki

katalizör için de gözlenen reaksiyon hız değerlerinde farklılık bulunamamıştır ve katalizörlerin hidrojen iyon değişim kapasitesi değerlerinin (Lewatit SPC118, hidrojen iyon değişim kapasitesi; 4,9 meş H⁺/g katalizör; Lewatit SPC108, hidrojen iyon değişim kapasitesi; 5,1 meş H⁺/g katalizör) birbirine yakın olmasının bu sonucu desteklediği belirlenmiştir.

Amberlit-15 katalizörü kullanılarak alkoller, isobütilen, isoamilenler ve TAME ile 313-363K sıcaklık aralığında DRIFT deneylerinin yapılmış olduğu bir çalışmada, elde edilen sonuçlar isoolefinlerin katalizör yüzeyinde tutunduğunu, katalizörün -SO₃H aktif bölgeleri ile adsorplanan alkollere tutunarak köprülü bir yapı oluşturduğu ve böylece Langmuir-Hinshelwood mekanizmasına uyduğunu desteklemiştir. DRIFT sonuçlarına dayanarak önerilen mekanizmaya uygun olarak elde edilen hız ifadesinin literatür dataları ile uyum gösterdiği belirlenmiştir [36]. Ayrıca yapılan çalışmada etanol aktivitesinin 0,1 olduğu yerde keskin bir maksimumdan geçtiği gözlemlenmiştir.

3.4. Tersiyer Amil Etil Eter (TAEE) Sentez Çalışmaları

333-360K sıcaklık aralığında, sıvı faz diferansiyel akış reaktörü kullanılarak, 2-metil-1-büten (2M1B) ve 2-metil-2-bütenin (2M2B), kuvvetli asidik makroretiküler reçine Amberlit-15 katalizörü üzerinde, etanol ile verdikleri eterleşme reaksiyonlarındaki reaktiviteleri, karşılaştırılmış ve 2M1B'in 2M2B'den daha reaktif olduğu ayrıca 2M1B'in eterleşme reaksiyonundaki aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu belirlenmiştir [22]. Çalışmada yüksek alkol konsantrasyonlarında isoamilenlerin eterleşme reaksiyonlarının 2M1B ve 2M2B'nin konsantrasyonlarına bağlı olarak görünür reaksiyon mertebeleri sırasıyla 0,93 ve 0,69 olarak bulunmuş ve katalizörlerin makro gözeneklerindeki difüzyon direncinin gözlenen hız üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

Sürekli karıştırmalı tank reaktörde, sıvı fazda, ticari sülfonik asit iyon değiştirici reçine kullanılarak, 2-metil-2-büten ve 2-metil-1-bütenin eşzamanlı eterleşme ve hidrasyon reaksiyonları ile tersiyer amil etil eter (TAEE) ve tersiyer amil alkol (TAOH) oluşumunun incelendiği bir çalışmada, besleme karışımına küçük bir miktar su ilavesiyle isoamilen dönüşümü ve eterleşme hızının belirgin bir biçimde azaldığı tespit edilmiştir [50]. TAEE oluşum reaksiyon hızına suyun etkisinin incelendiği çalışmada ağırlıkça %6 oranında su içeren etanolün eterleşme dönüşümünü %85 oranında artırdığı belirlenmiş ve ölçülen eterleşme ve alkol oluşum reaksiyon hızlarının Langmuir-Hinshelwood tip reaksiyon mekanizmasına uyduğu anlaşılmıştır. Modeldeki hız belirleyici basamağın, adsorplanmış alkol ve isoamilen yada adsorplanmış su ve isoamilen arasındaki yüzey reaksiyonu olduğu ve isoamilenlerin eş zamanlı eterleşme ve hidrasyon reaksiyonlarındaki aktivasyon enerjileri sırayla 117,7 ve 79,9 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada, su içermeyen etanolün 2-metil-2-büten ile verdiği eterleşme reaksiyonundaki aktivasyon enerjisi 108 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmanın amacı, çevre dostu benzin eldesinde katkı maddesi olarak kullanılacak olan ETBE sentezinin gaz fazında gerçekleştirilmesi ve reaksiyon kinetiğinin belirlenmesidir.

Yapılan çalışmayı dört gruba ayırabiliriz ;

- Borusal reaktörde, 14,7 psia basınçta, 353-368K sıcaklık aralığında, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 katalizörü kullanılarak gaz fazında ETBE sentezinin gerçekleştirilmesi.
- Farklı başlangıç iso-büten konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığının ürün dönüşümüne etkisinin incelenmesi.
- Amberlit-15 katalizörü kullanarak ETBE sentezinin gerçekleştirildiği çalışma için reaksiyon mekanizmasının türetilmesi.
- Potansiyometrik titrasyon metoduyla Amberlit-15 katalizörünün asiditesinin bulunması.

4.1. Deneylede Kullanılan Kimyasal Maddeler

ETBE sentez reaksiyonu ile ilgili çalışmalarda, analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldığından, deneylede kullanılan kimyasal maddeler için herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Eterleşme reaksiyon deneylelerinde kullanılan etanol (hacimce %99,8 saflıkta) Riedel-deHaën firmasından, farklı besleme konsantrasyonları hazırlamak amacıyla kullanılan isobüten Merck firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de ayrıntılı olarak verilmektedir.

Çizelge 4.1 Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri [11]

Kimyasal	Kimyasal Formül	Kaynama N., °C	Safılık %	Yogunluk g/ml	Molekül A.,g/mol	Firma
Etanol	C ₂ H ₅ OH	78	99,8	0,7905	46,07	Riedel-deHaën
İso-büten	C ₄ H ₈	-7	99,8	0,77	56,11	Merck
ETBE	C ₆ H ₁₄ O	72	-		102,17	-

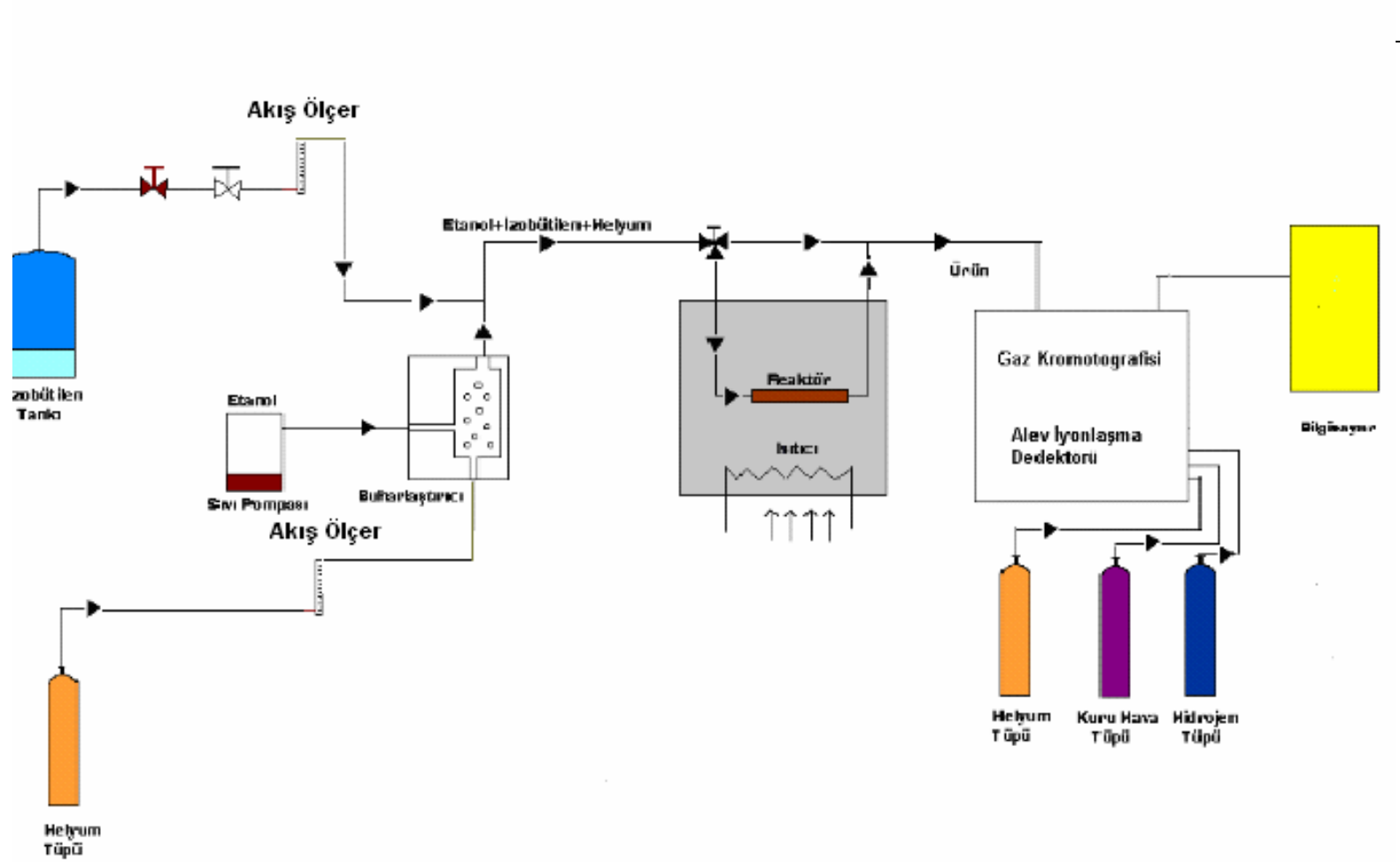
Eterleşme reaksiyon deneylerinde kullanılan kuvvetli asidik iyon değiştirici reçine katalizör, Amberlit-15, Sigma firmasından temin edilmiştir. Hidrojen formundaki reçinenin yüzey alanı 50 m²/g, gözenek hacmi %32, nem içeriği ise %0,1 olarak belirtilmektedir [22].

4.2. Deney Düzenegi

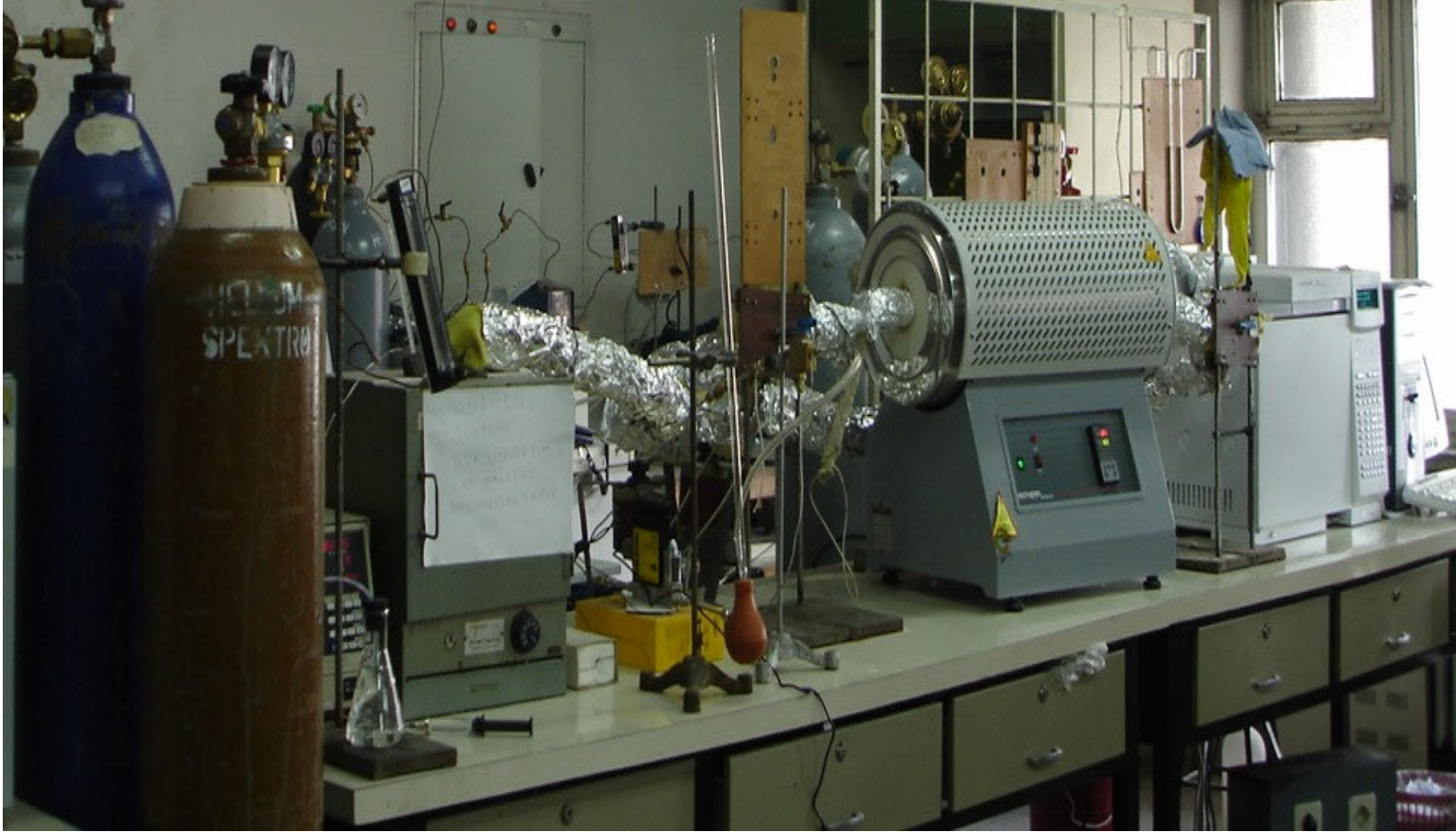
Deney düzenegi; helyum gazı, isobütülen tankı, rotametre, etanol sıvı pompası, buharlaştırıcı, reaktör, ısıtıcı, gaz kromatograf, kuru hava gazı, hidrojen gazı ve akış hatları olmak üzere 11 ana parçadan meydana gelmektedir.

Çalışma gaz fazında gerçekleştiği için sıvı fazda bulunan etanol, taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılarak buharlaştırıcıdan geçirilerek kaynama noktasının üstündeki sıcaklıkta gaz fazına dönüştürülmektedir. Akış ölçer (rotametre) vasıtası ile akış hızı ayarlanmış olan gaz fazındaki isobüten, buharlaştırıcıdan çıkmış etanol ile istenilen oranda karıştırılmıştır. İsobüten etanol karışımı borsal reaktöre gönderilmektedir. Deney düzeneginde reaksiyonun gerçekleştiği kısım, sıcaklık kontrollü ısıtıcı ve içersindeki sürekli diferansiyel reaktörde meydana gelmektedir. Paslanmaz çelikten yapılmış olan reaktör 15 cm uzunluğa ve 0,48 cm iç çapına sahiptir. Çalışmada ticari amaçlı üretilen Amberlit-15 reçinesi katalizör olarak kullanılmıştır. Reaktörden çıkan reaktan-ürün karışımı FID (alevli iyonlaşma) dedektörü olan gaz

kromatografda analiz edilmektedir. Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi şekil 4.1 ve deney düzeneğinin fotoğrafı şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.1. ETBE sentezinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterilişi [11]



Şekil 4.2. ETBE sentezinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin fotoğrafı [11]

4.3. ETBE Sentez Reaksiyonu Deneyleri

Çalışmada, isobüten ile etanolün eterleşme reaksiyonu, 14,7psia basınçta, gaz fazında borusal reaktör kullanılarak, toplam akış hızı 135-144 ml/dak (isobüten, etanol, helyum) değerleri arasında ayarlanarak, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilmiştir. Denge sınırlamaları, muhtemel yan reaksiyonlar ve katalizörün yüksek sıcaklıklarda deaktivasyonu nedeniyle reaksiyon sıcaklığı 353-368K arasında tutulmuştur.

Deneye başlamadan önce gaz fazında bulunan isobüten'in akış hızı rotametreyle istenilen değere ayarlanmış, deney gaz fazında gerçekleşeceği için sıvı fazdaki etanol belli bir akış hızında taşıyıcı gaz helyum kullanılarak buharlaştırıcıyla gönderilmiştir. Miktarları önceden belirlenerek hazırlanan karışım (etanol + isobüten) kompozisyonlarının deneysel olarak da kontrol edilebilmesi için, karışım reaktörden geçmeden gaz kromatografına gönderilmesini sağlayan by-pass hattı kullanılmıştır. Buradan elde edilen numunelerin analizi neticesinde, karışımının hazırlanması sırasında meydana gelebilecek hatalar ve buharlaşma kayıplarının etkisi bertaraf edilmiştir.

Çalışmada kullanılan reaktör, 15 cm boyunda ve 0,48 cm iç çapında olup paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktör içersine 373 K'de vakum altında kurularak sabit tartıma getirilmiş Amberlit-15 reçinesi ön ve arkasına cam yününden destekler yapılarak yerleştirilmiştir. Eterleşme reaksiyonunun incelendiği bütün deneylerde 0,1g katalizör kullanılmıştır. Reaktör, sıcaklığın $\pm 1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol edildiği, sabit ısıtıcı (Fischer) yerleştirilmiştir. Her bir set deney için en az dört kez numune alınmış ve yatışkın duruma ulaşıldığı anlaşıldıktan sonra ürün analizlerine geçilmiştir. Reaktif ve ürün analizlerinde yüksek hassasiyetle çalışan gaz kromatograf kullanılmıştır.

Çalışmada 353-368K sıcaklık aralığında ve farklı iso-bütülen konsantrasyonları için yatışkın durumda elde edilen isobütülen ve etanol değerlerinden faydalanarak başlangıç hızları hesaplanmıştır.

4.4. Gaz Kromatograf Çalışma Şartlarının Belirlenmesi

C₄ reaktif olefinlerinden isobütenin etanol ile verdiği katalitik eterleşme reaksiyonu ile gerçekleşen ETBE sentezinde, reaktif ve ürün analizleri için gaz kromatograf (Varian 6000 GC), yapılan çalışmaya uygun olarak alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılmıştır. İsobütenin akış hızının belirlenmesi sabun akış ölçer ile kalibre edilmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. Organik bileşikler için en duyarlı olan FID'ü alevde giren maddelerin konsantrasyonu ile değil de maddelerin verdiği C atomları sayısı ile orantılı olduğu için kütle-duyarlı dedektördür. Ayrıca bu dedektör alevde iyonlaşmayan He, O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O gibi gazlara ve inorganik bileşenlerin çoğuna karşı duyarsızdır.

Gaz kromatograf ile yapılan çalışmalarda, maddelerin analiz edilebilmesi için öncelikle sisteme uygun kolonun belirlenmesi gereklidir. Gaz kromatograf cihazı ve kullanılan dedektörle ilgili bilgi EK-3'de verilmiştir. Daha sonra çalışmada kolon performansını direkt olarak etkileyen parametrelerden biri olan kolonun sıcaklığı ve taşıyıcı gaz akış hızı belirlenmelidir. Deneylerde taşıyıcı gaz olarak inert bir gaz olan He gazı seçilmiştir. Yapılan çalışmalar öncesinde, numune analizlerinin doğru ve güvenilir şekilde yapılabilmesi için gaz kromatograf çalışma şartları belirlenmiş ve Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Alev iyonlaşma dedektöründe yanmanın meydana gelebilmesi için sisteme 300 ml/dak akış hızında kuru hava ve 30 ml/dak akış hızında hidrojen beslemesi yapılmıştır. Çalışmada numunelerin analiz işlemlerine başlamadan önce gaz kromatograf kolonu, yaklaşık olarak 3 saat boyunca, içinden He gazı geçirilerek dengeye getirilmiştir. Çizelge 4.2'de numune analizlerinin doğru ve güvenilir bir şekilde yapılabilmesi için gaz kromatografisinin çalışma şartları verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmanın sonucunda, reaktif ve ürünlere ait veriler, gaz kromatografına doğrudan bağlanan bir veri toplayıcı sistem vasıtasıyla toplanmış ve JCL Data 6000 bilgisayar programı yardımıyla pik alanlarının analizi gerçekleştirilmiştir ve örnek bir sonuç EK-5'de

gösterilmiştir. Ayrıca, reaksiyon deneylerine geçilmeden önce deneylerde kullanılan her bir bileşene ait gaz kromatograf kalibrasyon faktörleri belirlenmiştir. Hesaplamalarda kullanılan kalibrasyon faktörleri ve örnek hesaplama EK-5’de verilmiştir.

Çizelge 4.2.Gaz kromatograf çalışma şartları [11]

Kolon	%15 FFAP-Chromosorb AW
Dedektör	FID
Taşıyıcı gaz (He) akış hızı, ml/dak.	30
Kolon sıcaklığı, °C	90
Dedektör sıcaklığı, °C	125
Enjeksiyon sıcaklığı, °C	175

4.5. Gaz Kromatograf Kalibrasyon Faktörlerinin Belirlenmesi

Reaktif ve ürün analizlerinin yapılması sırasında, gaz kromatografına bağlı bilgisayar ve integratörden elde edilen pik alanlarının doğru ve güvenli bir şekilde değerlendirebilmesi ve incelenen maddelere ait konsantrasyonların doğru olarak hesaplanabilmesi için gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi gerekir. Bu sayede maddelerin gaz kromatografına enjeksiyonu sırasında olası hatalar ile dedektörden meydana gelebilecek muhtemel hataların bertaraf edilmesi sağlanır.

4.6. Amberlit-15’in Toplam İyon Değişim Kapasitesinin Hesaplanması

Amberlit-15’in toplam iyon değişim kapasitesinin bulunması için potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır [50]. Potansiyometrik titrasyon yöntemi katyon ya da anyon değiştirici reçinelerin iyon değişim kapasitelerinin bulunmasında kullanılan en etkin analitik yöntemdir. Katalizörün içerebileceği safsızlıklardan arınması için yaklaşık 3 gr reçine 1lt 1M HNO₃ ile yıkanır ve fazla asidin uzaklaştırılması için saf su ile birkaç kez

yıkanır. Bu reçineden yaklaşık olarak 1 gr (0,001 hassasiyetle) tartılarak erlen içersine konur ve üzerine 200 ml 0,1N NaOH (%5'lik NaCl içersinde hazırlanmış) ilave edilir. Geriye kalan yaklaşık 2 gr reçine % katı içeriğini bulmak için 110⁰C 'de etüvde bir gece bekletilir. 0,1N 200 ml NaOH çözeltisi içersine konulan reçineler bir gece boyunca bu çözelti içersinde bekletilmiş ve çözülden alınan 20ml'lik kısım 0,1N standart asit ile titre edilmiştir. Deneyde 0,1N standart HCl kullanılmıştır. Titrasyon sırasında ortamın p_H değeri, p_H metre ile ölçülerek harcanan asit miktarına karşı p_H değerleri grafiğe geçirilmiş ve aşağıdaki formül kullanılarak asidik reçinenin toplam iyon değişim kapasitesi hesaplanmıştır. EK-4'te Amberlit-15'in toplam iyon değişim kapasitesinin hesaplanması için harcanan asit miktarlarına karşı p_H grafiği ve ilgili hesaplamalar verilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Yapılan çalışmanın temel amacı, araçlarda yakıt olarak kullanılan benzinin olumsuz etkilerini azaltmak yada tamamen ortadan kaldırmak için, kurşunsuz benzine katkı maddesi olarak kullanılabilen oksijenli bileşenlerden etil tersiyer bütül eterin (ETBE) C₄ reaktif olefinlerinden isobütülen ile etanolün Amberlit-15 varlığında katalitik reaksiyonu ile sentezlenmesi ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesidir.

5.1. Gaz Fazında ETBE Sentezi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Yapılan çalışmada reaktif C₄ iso-olefinlerinden isobütülenin etanol ile olan eterleşme reaksiyonu gaz fazında, 14,7 psia basınçta, borsal reaktörünün kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Eterleşme kinetiğinin incelendiği bu çalışmada 0,1g Amberlit-15 reçinesi katalizör olarak kullanılmış ve dönüşüm değerlerinin düşük tutulması sağlanmıştır. Böylece borsal reaktörde, reaktör boyunca hız değerlerinin fazla değişmediği varsayılarak kinetik parametreler incelenmiştir. Yapılan çalışma süresince yüksek alkol konsantrasyonlarında çalışılarak alkol konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi bertaraf edilmiştir.

Denge sınırlamaları, muhtemel yan reaksiyonlar ve katalizörün yüksek sıcaklıklarda bozulması nedeniyle reaksiyon sıcaklığı 353-368K arasında tutulmuştur.

Reaktan ve ürün analizlerinin yapılması sırasında, gaz kromatografına bağlı bir bilgisayar vasıtasıyla elde edilen pik alanlarının doğru ve güvenli bir şekilde değerlendirilmesi ve incelenen maddelere ait konsantrasyonların doğru bir şekilde hesaplanabilmesi için reaksiyon deneylerinde kullanılan her bir bileşene ait kalibrasyon faktörleri belirlenmiştir ve bunlara ait hesaplamalar EK-5'de verilmiştir. borsal reaktörde farklı sıcaklıklarda isobüten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı ve ürün dönüşümünün hesaplanmasında

kullanılan yöntemler EK-6 ve EK-7'de ayrıntılı şekilde verilmiştir. 353-368K sıcaklık aralığında ve farklı başlangıç isobütülen konsantrasyonlarında elde edilen deney verileri ve bunlardan faydalanarak hesaplanan reaksiyon hızı ve denge dönüşüm değerleri ise EK-8 ve EK-9'da verilmiştir.

Bu çalışmada, isobütülenin ETBE'ye dönüşümü (X_{Af}) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

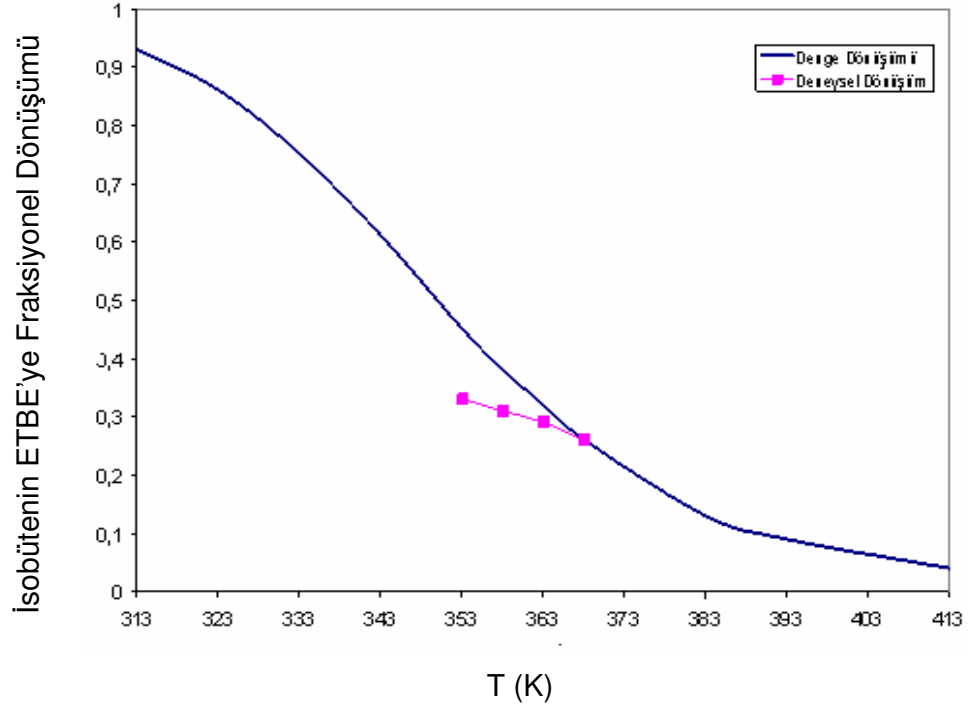
$$X_{Af} = \frac{X_{ETBE}}{X_{ETBE} + X_{IB}} \quad (5.1)$$

X_{ETBE} , X_{IB} sırasıyla etil tersiyer bütül eter ve isobütülenin reaktör çıkışındaki mol kesirlerini göstermektedir. Ayrıca ETBE sentez reaksiyonunda herhangi bir yan ürüne rastlanmamıştır.

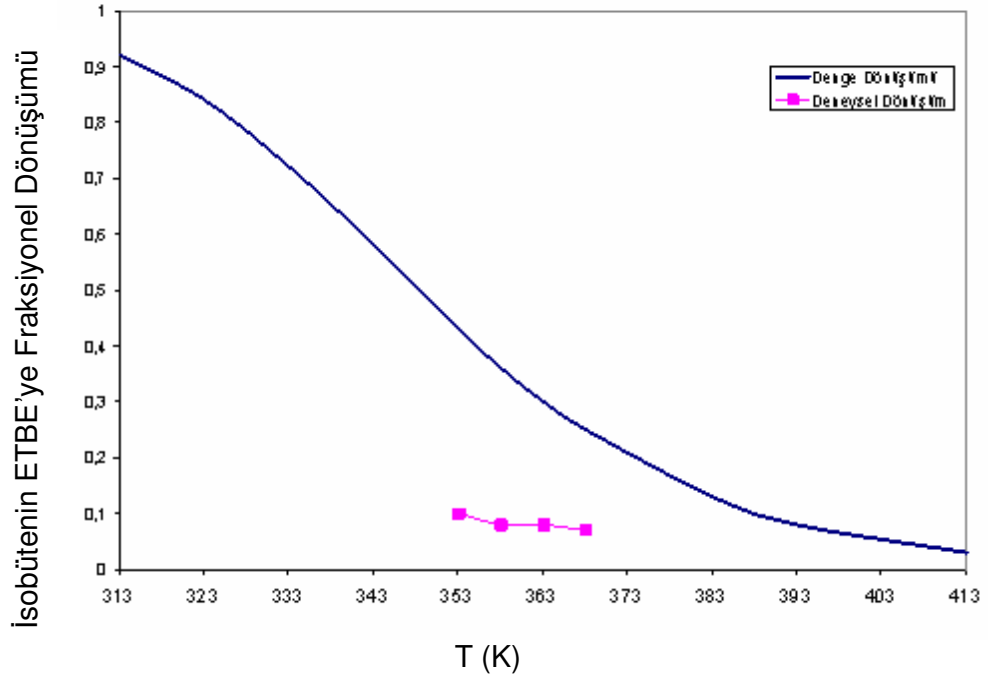
Şekil 5.1'de isobütülenin ETBE'ye fraksiyonel dönüşüm grafiği denge eğrisi ile birlikte verilmiştir. Şekil 5.1'e bakıldığında sıcaklık arttıkça isobütülen dönüşümünün azaldığı gözlemlenmiş ve en yüksek dönüşümün 353K'de olduğu görülmüştür. Bu durum incelenen sıcaklık aralığında denge limitasyonu ve reaksiyonun ekzotermik doğasıyla açıklanmıştır. Esasen sıcaklığın artmasıyla polimerik yapının şişmesi ve reaktanların daha fazla aktif merkeze adsorplanmasının mümkün olacağı ve ürün dönüşümünün artan sıcaklıkla artmasının beklenmesine rağmen, bu reaksiyonda denge limitasyonunun önem kazandığı, kinetik kontrol eden bölgeden uzaklaşıldığı anlaşılmaktadır. Çalışmada 4 farklı sıcaklık (353, 358, 363, 368 K) ve 4 farklı isobütülen/alkol oranı için deneyler yapılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. Deney sonuçlarından faydalanarak çizilen grafikler Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te sunulmuştur. Yapılan çalışmada isobütülen ve etanolün reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün seçiciliği %100 ETBE yönündedir ve reaksiyon sırasında herhangi bir yan ürüne rastlanmamıştır.

Literatüre bakıldığında Inicka tarafından heteropoli asit (Dawson tipi) kullanarak gaz fazında gerçekleştirilen ETBE sentezinde de benzer davranış görülmüştür. Ancak bu çalışmalar daha düşük sıcaklık (40-80°C) aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen dönüşümler tarafımızdan yapılan çalışmada elde edilen dönüşümlerden düşük bulunmuştur [40].

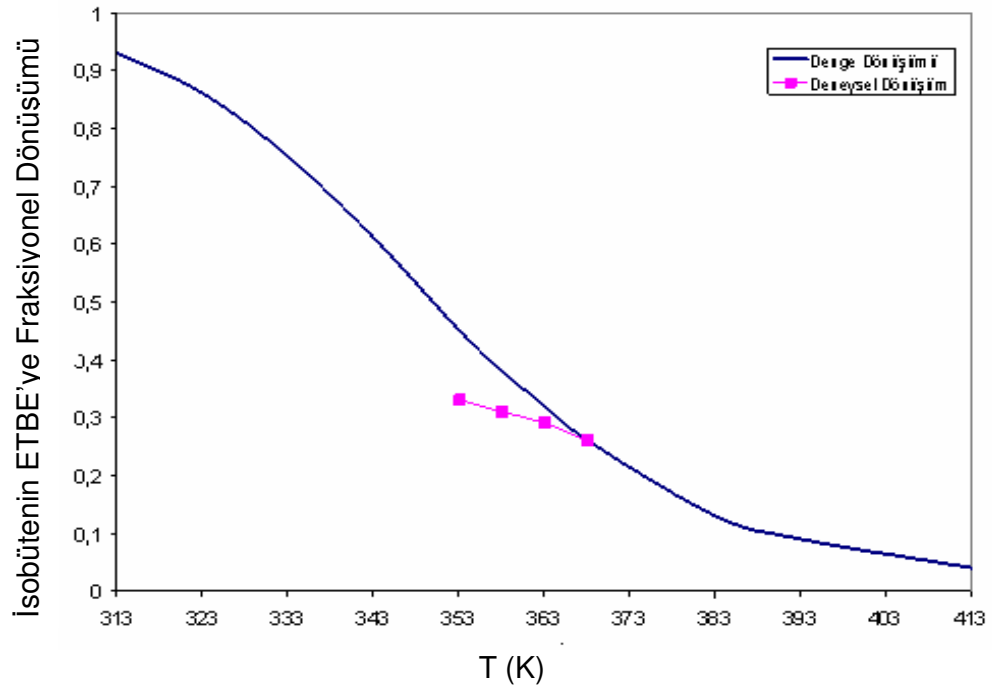
Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4 birbirleriyle karşılaştırıldığında, özellikle düşük isobütülen konsantrasyonlarında çalışıldığı durumlarda 368K reaksiyon sıcaklığında reaksiyonun denge eğrisi ile çakıştığı görülmektedir.



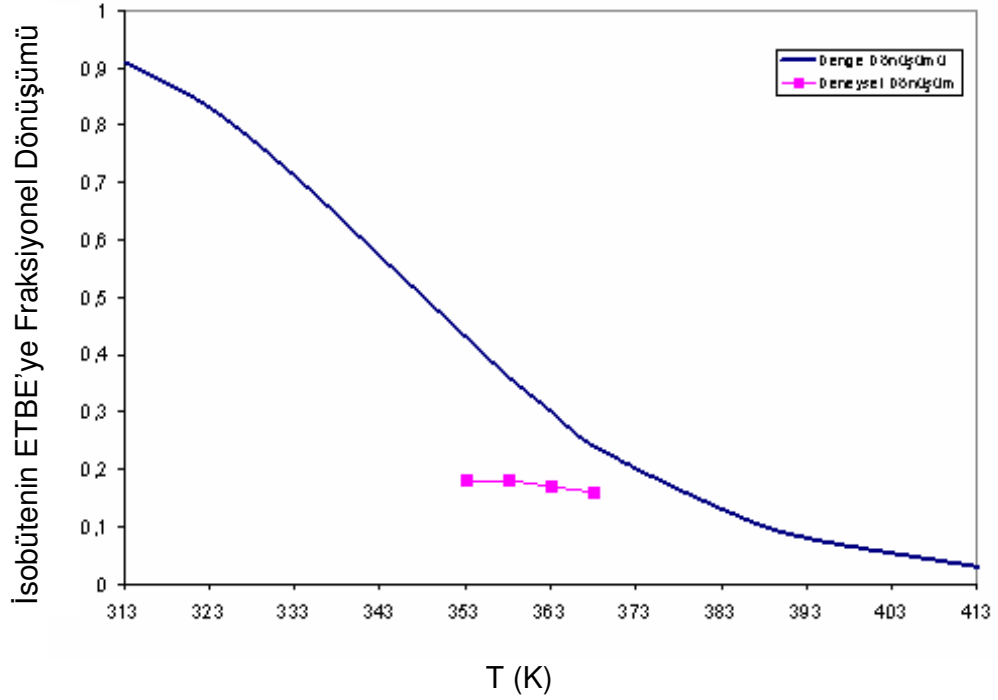
Şekil 5.1. İsobütülenin ($C_{IB,O}=1,8 \times 10^{-3}M$, $C_{ETOH,O} = 1,2 \times 10^{-2}M$) ETBE'ye fraksiyonel dönüşümünün farklı sıcaklıklarda incelenmesi [11]



Şekil 5.2. İsobütülenin ($C_{IB,0}=3,5 \times 10^{-3}M$, $C_{ETOH,0} = 1,2 \times 10^{-2}M$) ETBE'ye fraksiyonel dönüşümünün farklı sıcaklıklarda incelenmesi [11]



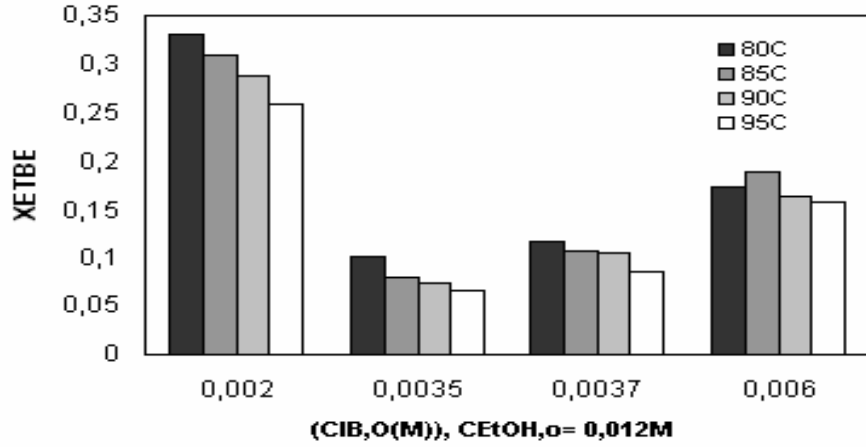
Şekil 5.3. İsobütülenin ($C_{IB,0}=3,7 \times 10^{-3}M$, $C_{ETOH,0} = 1,2 \times 10^{-2}M$) ETBE'ye fraksiyonel dönüşümünün farklı sıcaklıklarda incelenmesi [11]



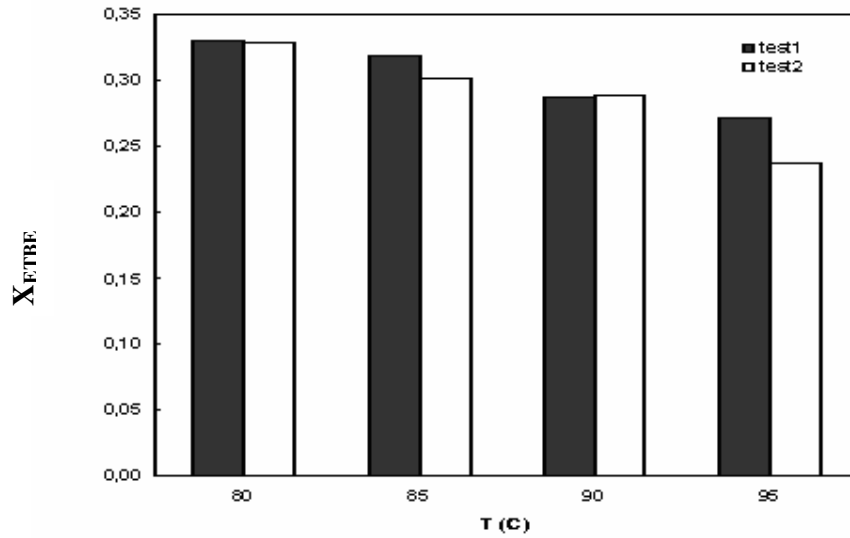
Şekil 5.4. İsobütülenin ($C_{IB,O}=5,6 \times 10^{-3}M$, $C_{ETOH,O} = 1,2 \times 10^{-2}M$) ETBE'ye fraksiyonel dönüşümünün farklı sıcaklıklarda incelenmesi [11]

5.2. İsobütülen Başlangıç Konsantrasyonunun Ürün Dönüşümüne Etkisi

Yapılan çalışmada reaksiyon sıcaklığının ürün dönüşümüne etkisinin incelenmesinin yanı sıra isobütülen/etanol molar oranının ürün dönüşümüne etkisi 80-95°C sıcaklık aralığı için incelenmiştir. Şekil 5.5'deki grafiğe bakıldığında isobütülenin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla ürün dönüşümünün 0,0035M'dan sonra arttığı görülmektedir. 0,002M için tekrar deneyi yapılmış, benzer sonuçlar elde edilmiş ve elde edilen grafik Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Ayrıca yapılan 2 farklı deney sonuçlarından yararlanarak hesaplanan standart sapma değeri 0,031 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.5. İsobütülen başlangıç konsantrasyonunun ürün dönüşümüne etkisi [11]



Şekil 5.6. İsobütülen başlangıç konsantrasyonunun (0,002M) ürün dönüşümüne etkisi [11]

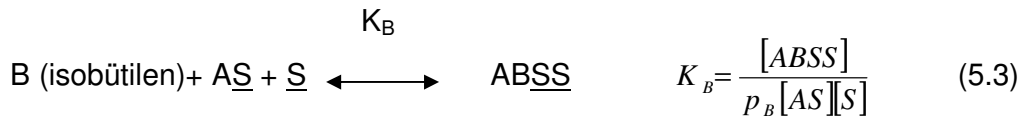
5.3. Amberlit-15'in Toplam İyon Değişim Kapasitesinin Bulunması

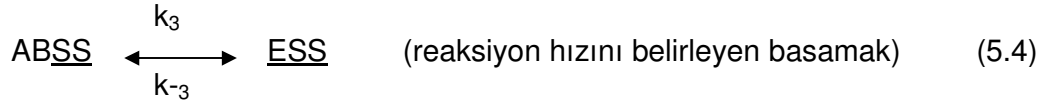
Amberlit-15 makroretiküler iyon değiştirici polimerik katalizör olarak bilinmektedir. Polimer ağına bağlanan sülfonik asit grupları, bu polimer için aktif bölgeleri oluşturmaktadır ve aktif bölgelerin %95'inin jel fazda olduğu

bilinmektedir. Polimerik reçinelerin aktivitesi kuvvetli proton alıcı-verici özelliklere sahip olan (-SO₃H) gruplarından kaynaklanmaktadır. Aktif bölgelerinin sayısının tespit edilebilmesi, polimerin toplam iyon değişim kapasitesinin belirlenmesi ile mümkün olmaktadır. Yapılan çalışmada, potansiyometrik titrasyon yöntemiyle Amberlit-15'in toplam iyon değişim kapasitesi 5,18 meş.H⁺/g kuru katalizör olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplama yöntemi EK-4'de verilmiştir. Literatüre bakıldığında diğer reçinelerle karşılaştırıldığında Amberlit-15'in iyon değişim kapasitesinin diğer katalizörlere göre aktivitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle, eterleşme reaksiyonu ile ilgili çalışmalarda daha çok Amberlit-15 katalizörü kullanılmaktadır.

5.4. Gaz Fazı ETBE Sentez Reaksiyonu İçin Mekanizma Önerme Çalışmaları

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlardan ve grubumuzun yaptığı önceki çalışmalardan faydalanarak, ETBE'in sentez reaksiyonu için en uygun mekanizmanın Langmuir-Hinshelwood (LH) olduğuna karar verilmiştir. Langmuir-Hinshelwood mekanizmasına göre alkoller, olefinler ve oluşan eter molekülleri katalizörün aktif bölgelerine adsorplamaktadır. Çalışmamızda Boz tarafından LH mekanizması olarak önerilen model kullanılmış ve deneysel verilerimizin bu mekanizmaya uygunluğu test edilmiştir. DRIFT çalışmasına göre Amberlit -15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilen TAME veya TAEЕ sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizması yaptığımız çalışma ETBE reaksiyonu için aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir [36].





Yukarıda önerilen reaksiyon mekanizmasında görüldüğü gibi alkol molekülü katalizörün aktif bölgesine adsorplanmakta, daha sonra adsorplanan alkol molekülü olefin molekülü ve bir aktif merkezle etkileşime girerek bir ara ürün olan ABSS bileşiğini oluşturmaktadır. Bunu ürün oluşma basamağı takip eder. Aktif bölgelerde oluşan ürün daha sonra desorplanmaktadır ve iki aktif bölge yeni bir adsorpsiyon için hazır hale gelmektedir. Burada hız belirleyen basamak ürün oluşum basamağı olarak kabul edilmiştir.

$$r = k \left(a_A a_B - \frac{a_E}{K} \right) \times \left[\frac{\left[(1 + K_A a_A)^2 + k'' a_A a_B + \left(\frac{K_E}{K_A K_B} \right) a_E \right]^{1/2} - (1 + K_A a_A)}{(K_A K_B a_A a_B + K_E a_E)} \right]^2 \quad (5.6)$$

Boz tarafından yapılan çalışma sıvı fazda gerçekleştirilmiştir [36]. Yüksek lisans çalışması olarak yapılan bu çalışmada ise reaksiyon gaz fazında gerçekleştirilmiştir ve Eş.5.6'daki formülde aktivite katsayıları yerine kısmi basınçlar kullanılmıştır. Öncelikle her bir bileşene ait fugasite katsayıları hesaplanmış ve yapılan hesaplamalar sonucunda fugasite değerlerinin 1'e eşit olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak sistem ideal olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle hız ifadesi gaz fazında ETBE sentez reaksiyonu için kısmi basınçlar cinsinden Eş.5.7'deki gibi yazılmış ve reaksiyon mekanizmasının türetilmesi EK-10'da detaylı olarak anlatılmıştır.

$$r = k' \left(\frac{P_{EtOH}}{P_{IB}} \right) \left\{ \left[\left(\frac{1}{P_{EtOH}} + K_{EtOH} \right)^2 + k'' \left(\frac{P_{IB}}{P_{EtOH}} \right) \right]^{1/2} - \left(\frac{1}{P_{EtOH}} + K_{EtOH} \right) \right\}^2 \quad (5.7)$$

Literatüre bakıldığında alkollerin adsorplanma derecelerinin olefin ve eterlere nazaran 2 kat daha fazla olduğu görülmektedir [22]. Eterlerin adsorpsiyon denge sabiti alkollerin adsorpsiyon denge sabinden düşük olduğundan Eş.5.6'daki terim ($K_E.a_E$) ihmal edilmiştir ve Eş.5.6, Eş.5.7 olarak tarif edilmiştir.

Eş.5.7'deki k' ve k'' hız sabitlerinin açık biçimleri Eş.5.8'da ifade edilmiştir [36].

$$k' = k_3 / (16 \cdot K_A \cdot K_B) \text{ ve } k'' = 8 \cdot S_0 \cdot K_A \cdot K_B \quad (5.8)$$

Eş.5.8' deki S_0 ifadesi katalizörün birim kütlesi başına aktif merkezlerin toplam sayısını (mol/g) göstermektedir. Eş. 5.7 denklemindeki K_{EtOH} değeri;

$$\ln K_{EtOH} = -9364,7 \left(\frac{1}{T} \right) + 29,9 \text{ eşitliği kullanılarak farklı sıcaklıklar için}$$

hesaplanmıştır [36]. Boz tarafından çıkartılan Eş.5.7 denklemindeki reaksiyon hız değerleri farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonları için Eş.8.12 (EK-8) kullanılarak hesaplanmıştır. Eş.5.7'deki denkleme P_{EtOH} , P_{IB} , K_{EtOH} ve reaksiyon hız değerleri konulup elde edilen denklem STATISTICA analiz programından Quasi Newton regrasyon metodu ile analiz edilmiş ve k' ve k'' değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

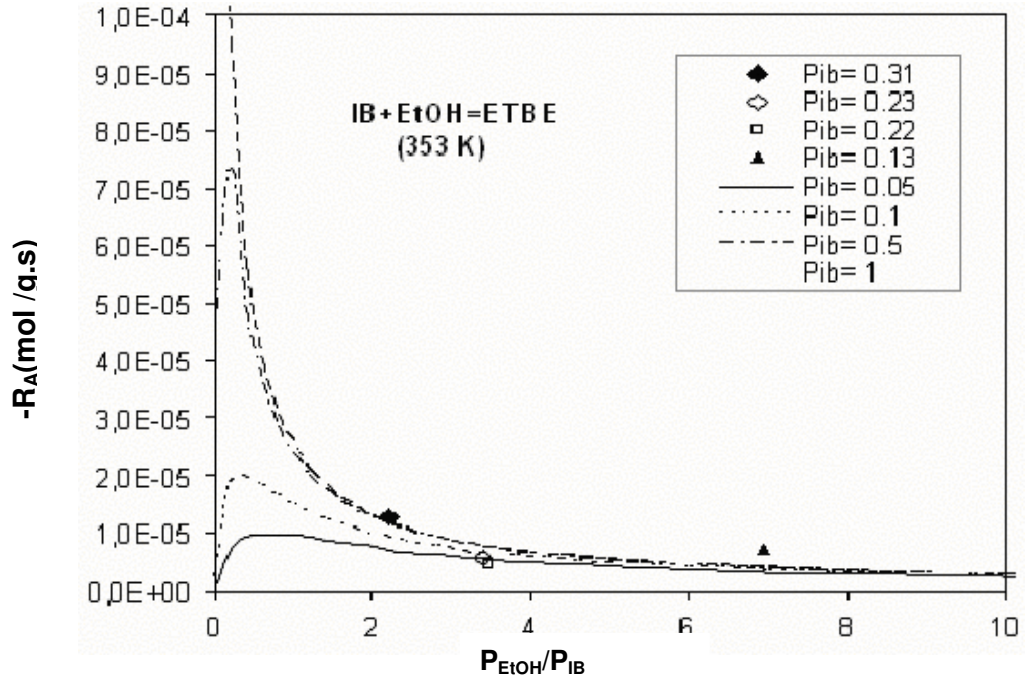
353-368K sıcaklık aralığında, ETBE sentez reaksiyonunun deneysel başlangıç hız verileri ile modelden elde edilen reaksiyon hız verilerinin kısmi basınçlara (P_{EtOH}/P_{IB}) göre değişimlerini gösteren grafikler Şekil 5.7-10 arasında ve 353-368K sıcaklık aralığında ETBE sentez reaksiyonunun

modelden elde edilen hız verilerinin etanolün kısmi basıncına (P_{EtOH}) göre değişimlerini gösteren grafikler Şekil 5.11-14 arasında görülmektedir.

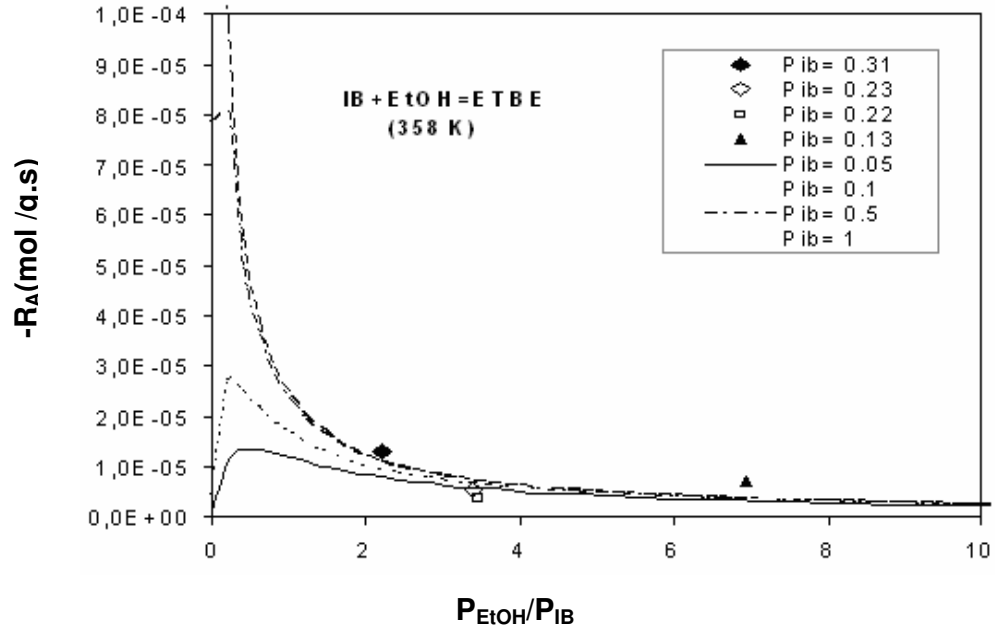
Çizelge 5.1. Farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlarında hesaplanan reaksiyon hız ve hız sabitleri değerleri [11]

Sıcaklık(K)	$C_{IB,0}(M)$	$-rA^*(mol/g.kat.s)$	$P_{EtOH}(atm)$	$P_{IB}(atm)$	k'	k''
353	$1,83 \times 10^{-3}$	$10,36 \times 10^{-6}$	0,874	0,126	0,351	0,601
	$3,52 \times 10^{-3}$	$5,36 \times 10^{-6}$	0,776	0,224		
	$3,7 \times 10^{-3}$	$6,76 \times 10^{-6}$	0,772	0,228		
	$5,62 \times 10^{-3}$	$10,7 \times 10^{-6}$	0,688	0,312		
358	$1,8 \times 10^{-3}$	$10,46 \times 10^{-6}$	0,874	0,126	0,454	0,758
	$3,46 \times 10^{-3}$	$4,25 \times 10^{-6}$	0,776	0,224		
	$3,63 \times 10^{-3}$	$6,26 \times 10^{-6}$	0,772	0,228		
	$5,53 \times 10^{-3}$	$10,80 \times 10^{-6}$	0,688	0,312		
363	$1,77 \times 10^{-3}$	$10,76 \times 10^{-6}$	0,874	0,126	0,514	0,928
	$3,41 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-6}$	0,776	0,224		
	$3,6 \times 10^{-3}$	$5,83 \times 10^{-6}$	0,772	0,228		
	$5,49 \times 10^{-3}$	$10,82 \times 10^{-6}$	0,688	0,312		
368	$1,74 \times 10^{-3}$	$30,3 \times 10^{-6}$	0,874	0,126	0,654	1,145
	$3,38 \times 10^{-3}$	$3,89 \times 10^{-6}$	0,776	0,224		
	$3,54 \times 10^{-3}$	$4,64 \times 10^{-6}$	0,772	0,228		
	$5,4 \times 10^{-3}$	$10,86 \times 10^{-6}$	0,688	0,312		

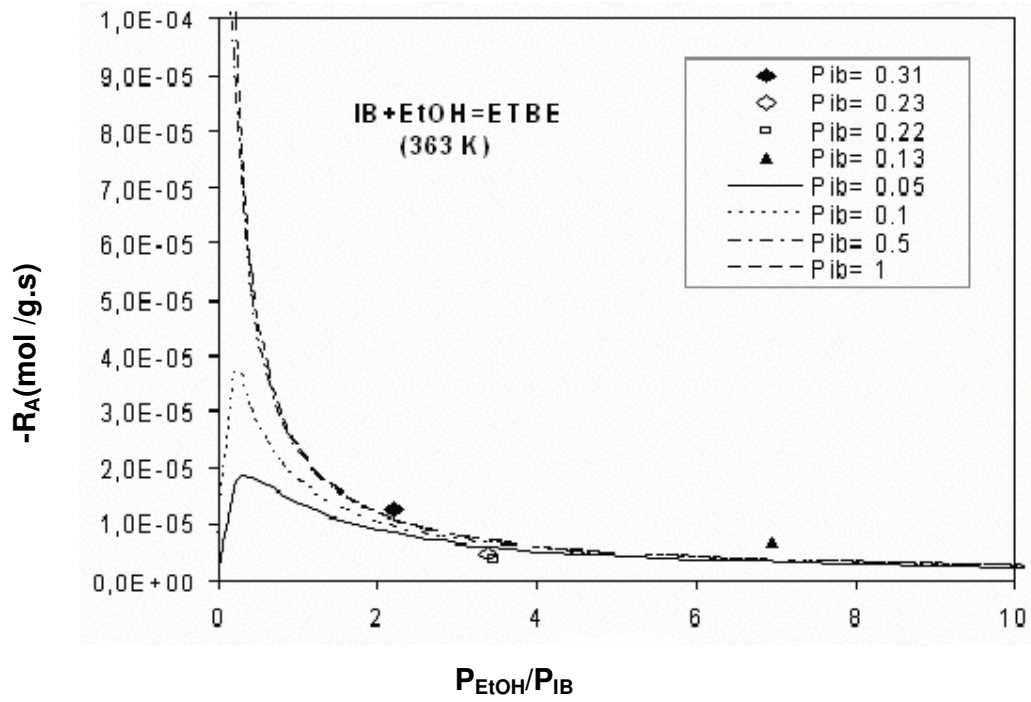
$-rA^*$ değerleri $-rA^*=k_1 C_{IB,0}$ formülünden yararlanarak hesaplanmıştır.



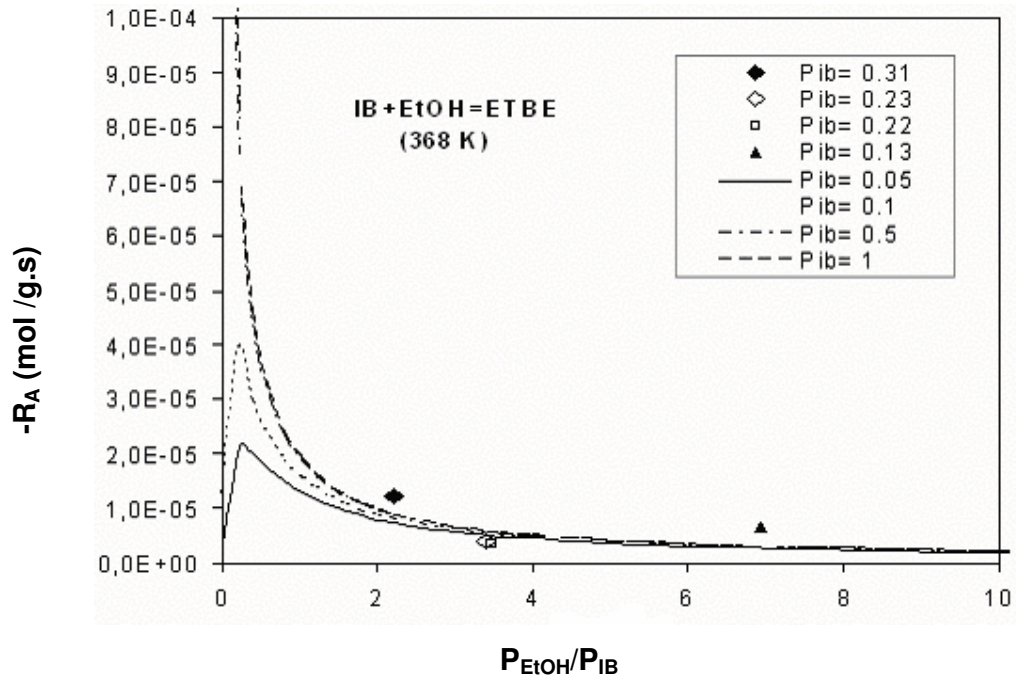
Şekil 5.7. ETBE sentez reaksiyonunun 353K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile modelden elde edilen hız verilerinin kısmi basınçlara (P_{EtOH}/P_{IB}) göre değişimi [11]



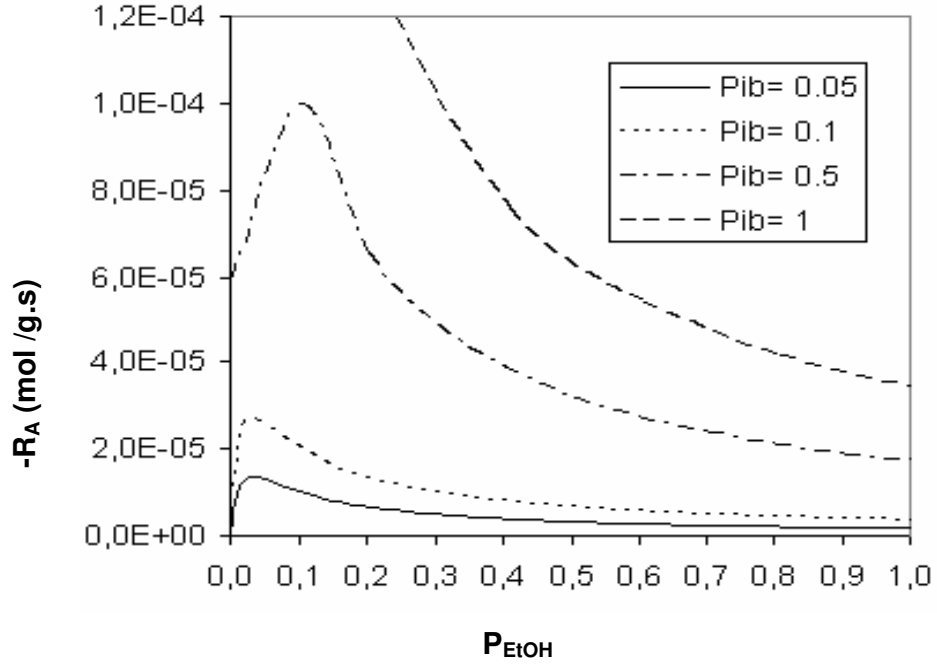
Şekil 5.8. ETBE sentez reaksiyonunun 358K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile modelden elde edilen hız verilerinin kısmi basınçlara (P_{EtOH}/P_{IB}) göre değişimi [11]



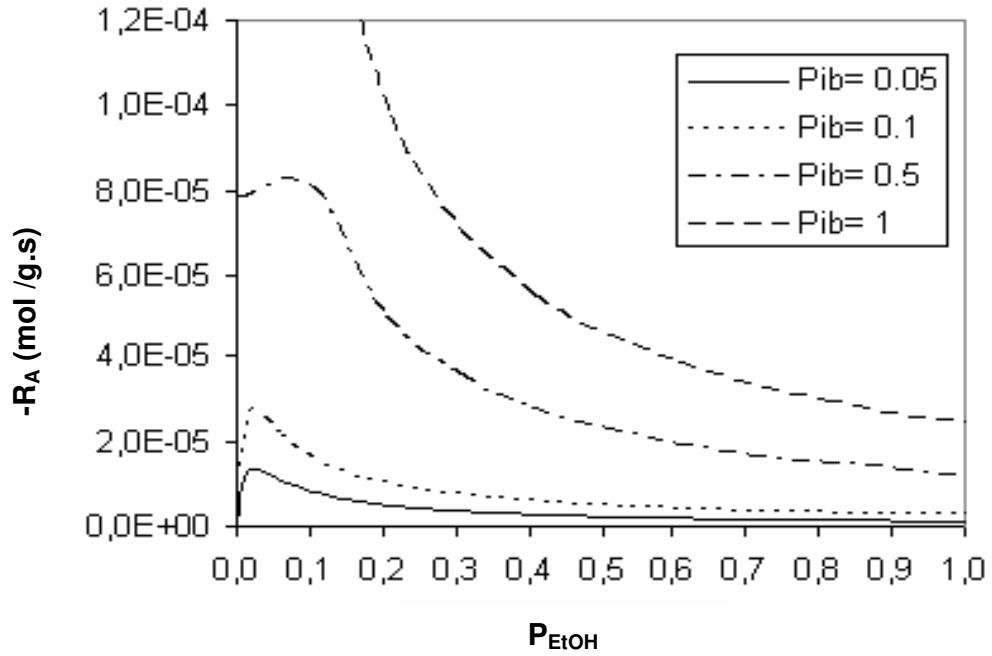
Şekil 5.9. ETBE sentez reaksiyonunun 363K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile modelden elde edilen hız verilerinin kısmi basınçlara (P_{EtOH}/P_{IB}) göre değişimi [11]



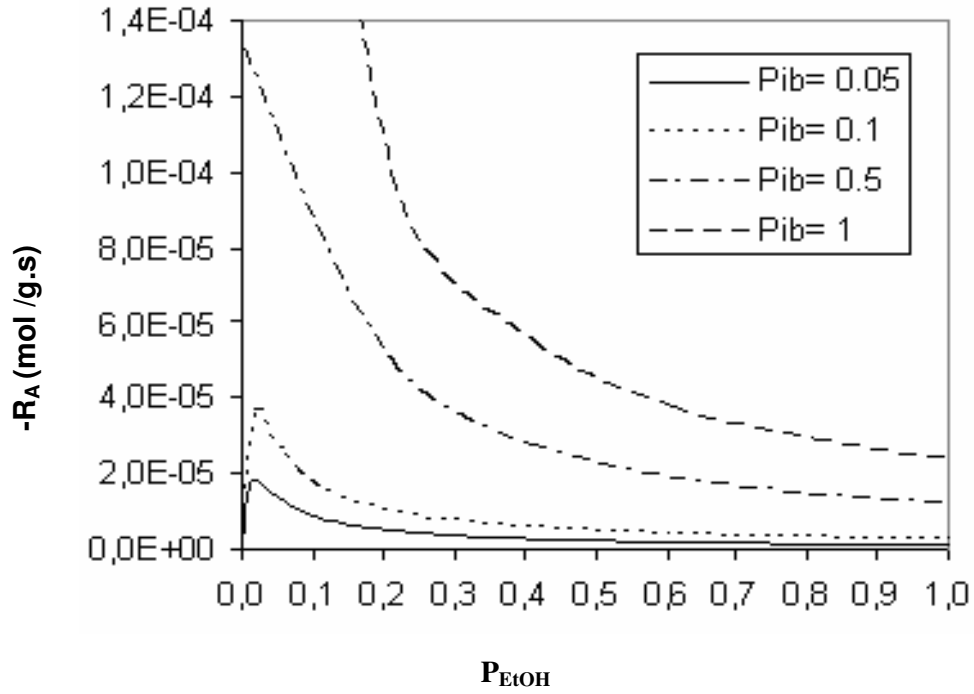
Şekil 5.10. ETBE sentez reaksiyonunun 368K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile modelden elde edilen hız verilerinin kısmi basınçlara (P_{EtOH}/P_{IB}) göre değişimi [11]



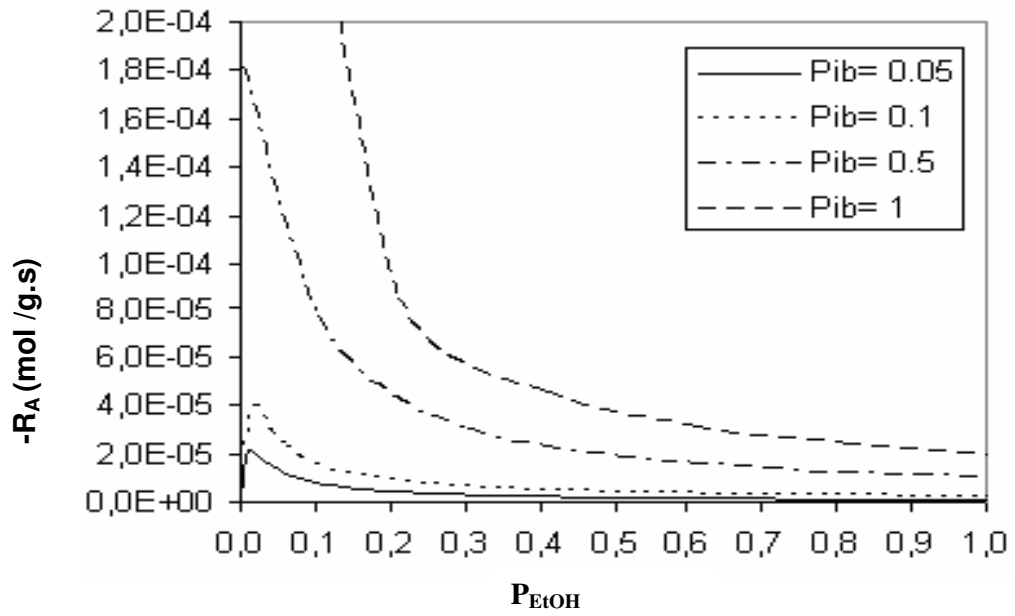
Şekil 5.11. ETBE sentez reaksiyonunun 353K'deki modelden elde edilen hız verilerinin etanolün kısmi basıncına (P_{EtOH}) göre değişimi [11]



Şekil 5.12. ETBE sentez reaksiyonunun 358K'deki modelden elde edilen hız verilerinin etanolün kısmi basıncına (P_{EtOH}) göre değişimi [11]



Şekil 5.13. ETBE sentez reaksiyonunun 363K'deki modelden elde edilen hız verilerinin etanolün kısmi basıncına (P_{EtOH}) göre değişimi [11]



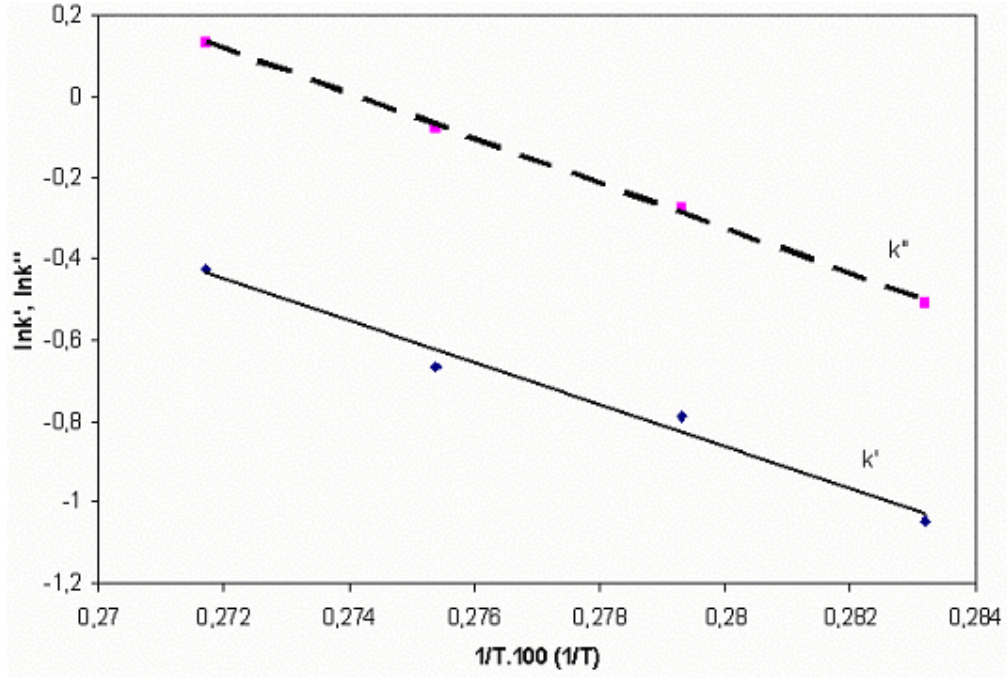
Şekil 5.14. ETBE sentez reaksiyonunun 368K'deki modelden elde edilen hız verilerinin etanolün kısmi basıncına (P_{EtOH}) göre değişimi [11]

ETBE sentez reaksiyonu için, 353, 358, 363 ve 368K sıcaklıklarında, isobütenin kısmi basınç değerleri 0,05, 0,1, 0,5 ve 1 atm değerlerinde sabit alınarak, etanolün kısmi basınç değerlerinin değiştirilmesiyle teorik olarak modelden reaksiyon hız değerleri hesaplanmış ve Şekil 5.7 -14'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 5.7'deki grafiğe bakıldığında etanolün kısmi basıncının isobütenin kısmi basıncına oranının ($P_{\text{ETOH}}/P_{\text{IB}}$) oranının yaklaşık olarak 0,05 atm olduğu değere kadar reaksiyon hızının arttığı ve belli bir değerden değerden sonrada lineer olmayan bir şekilde azalmakta olduğu görülmektedir. Etanolün kısmi basıncının isobütenin kısmi basıncına oranının ($P_{\text{ETOH}}/P_{\text{IB}}$) oranının yaklaşık olarak 0,05 atm olduğu değer için, reaksiyon hızı isobütenin kısmi basıncının artmasıyla artmaktadır. Bu da isobütenin reaksiyon hızını artırıcı yönde etkilediğini göstermektedir. Ayrıca etanolün kısmi basıncının isobütenin kısmi basıncına oranının ($P_{\text{ETOH}}/P_{\text{IB}}$) oranının yaklaşık olarak 0,05 atm olduğu değerden sonra reaksiyon hızının azalması da etanolün reaksiyon hızına inhibitör etkisiyle açıklanabilir. Çizilen grafiklere bakıldığında deneysel başlangıç reaksiyon hız verilerinin, modelden elde edilerek çizilen reaksiyon hız grafikleriyle beklenen düzeyde uyum gösterdiği anlaşılmaktadır.

ETBE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın gözlenen reaksiyon hız sabiti üzerindeki etkisinin incelenmesi için, Çizelge 5.2'deki gözlenen reaksiyon hız sabitleri (k' , k'') ve sıcaklık ($1/T$) değerlerinden Şekil 5.15'deki grafik elde edilmiştir.

Çizelge5.2. ETBE sentez reaksiyonunun farklı sıcaklıklardaki hesaplanan hız sabiti değerleri [11]

$1/T(1/K) \times 100$	$\ln k'$	$\ln k''$
0,2832	-1,046	-0,5091
0,2793	-0,789	-0,277
0,2754	-0,665	-0,074
0,2717	-0,424	0,135



Şekil 5.15. ETBE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın gözlenen reaksiyon hız sabitelerinin üzerindeki etkisinin incelenmesi [11]

Şekil 5.15'de sıcaklık arttıkça beklenen şekilde reaksiyon hız sabiti değerlerinin arttığı görülmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, temel amacımız araçlarda yakıt olarak kullanılan benzinin olumsuz etkilerini azaltmak ya da tamamen ortadan kaldırabilmek için, kurşunsuz benzine katkı maddesi olarak kullanılabilen oksijenli bileşenlerden etil tersiyer bütil eterin (ETBE) C₄ reaktif olefinlerinden isobüten ile etanolün Amberlit-15 varlığında katalitik reaksiyonu ile sentezlenmesi ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesidir. C₄ ve C₅ reaktif olefinleri ile metanol ve etanolün katalitik tepkimeleri sonucu elde edilen tersiyer eterler son yıllara kadar benzin katkı maddesi olarak en çok kullanılan oksijenli bileşenler olarak bilinirdi. Fakat günümüzde bu eterlerin üretim ve kullanımında ortaya çıkan olumsuz etkilerinden dolayı, ülkemizde ve etanolün düşük maliyetlerde elde edilebildiği ülkelerde, etanolün isobütenle eterleşme reaksiyonu ile elde edilen ETBE'nin, benzin katkı maddesi olarak kullanımı en uygun oksijenli bileşen olabileceği düşünülmektedir. ETBE'nin sentez reaktifi olan etanol, ülkemizde şeker pancarı melasının fermantasyonu ile ucuz ve kolay yoldan elde edilmektedir. Ayrıca ETBE'nin canlılar ve çevre üzerinde bilinen herhangi toksik ve olumsuz etkisi bulunmamaktadır.

Bu nedenlerden dolayı, yapılan çalışmada, gaz fazında, borsal reaktörde, isobütenin etanolle katalitik reaksiyonu sonucu ETBE sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada katalizör olarak sanayi ölçekli uygulamalarda ve şimdiye kadar yapılmış eterleşme reaksiyonlarında oldukça sık olarak kullanılan asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, etanolün isobüten ile eterleşme reaksiyonu ile çevre dostu ve kaliteli benzin eldesinde katkı maddesi olarak kullanılan ETBE sentezi gerçekleştirilmiş ve farklı başlangıç iso-bütülen konsantrasyonunun ve farklı reaksiyon sıcaklıklarının ürün dönüşümüne etkisi incelenmiştir. ETBE sentezi süresince yüksek sıcaklık ve isobüten/etanol molar oranı stokiometrik orandan ne kadar yüksekse muhtemel yan reaksiyonların (TBA, diisobütülen, dietil eter) meydana gelmesi ihtimali o kadar yüksektir. Bu sebeple ve

termodinamik limitasyondan dolayı ETBE sentez reaksiyonlarında yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır.

Çalışmada yüksek etanol konsantrasyonlarında çalışılmıştır Bundan sonra yapılacak olan farklı molar isobüten/etanol oranlarında çalışılması önerilebilir.

ETBE sentez reaksiyonu, 353-368K sıcaklık aralığında, farklı başlangıç isobüten konsantrasyonlarının ürün dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça isobütülen dönüşümünün azaldığı gözlemlenmiş ve dolayısıyla en yüksek dönüşümün 353K'de olduğu belirlenmiştir. Bu durum incelenen sıcaklık aralığında denge limitasyonu ve reaksiyonun ekzotermik doğasıyla açıklanmıştır. Esasen sıcaklığın artmasıyla katalizörün şişmesi ve reaktantların daha fazla aktif merkeze adsorplanmasının mümkün olacağı beklenmesine rağmen, bu reaksiyonda denge limitasyonunun önem kazandığı, kinetik kontrol eden bölgeden uzaklaşıldığı anlaşılmaktadır.

ETBE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın gözlenen reaksiyon hız sabiti üzerindeki etkisinin incelenmesi için Arrhenius ifadesinden yararlanarak, hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinin $\ln(k')$ ve $\ln(k'')$ sıcaklığına ($1/T$) karşı grafiğe geçirilerek aktivasyon enerjisinin değerleri bulunmuş ve beklenen şekilde sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının arttığı görülmüştür.

Bu çalışmada katalizör olarak Amberlit-15 ticari katalizörü kullanılmıştır. Potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılarak Amberlit-15'in toplam iyon değişim kapasitesi 5,18 meş.H⁺/g.kuru katalizör olarak hesaplanmıştır. Günümüzde ticari amaçla kullanılan asidik iyon değiştirici reçinelerden bazıları; Amberlit-15, Amberlit-16, Amberlit-18, Amberlit-35, Amberlit-36, Amberlit-IR 120, Lewatit K2631, Lewatit SPC 118, Bayer K2631'dir. Bunlar yüksek aktivite gösterirler. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda bu katalizörlerin ETBE sentez reaksiyonundaki aktivitesinin incelenmesi önerilebilir.

Çalışmanın son aşamasında ise, Boz tarafından önerilen LH mekanizması ETBE sentez reaksiyonu için kullanılmış, buna uygun olarak reaksiyon hız eşitliği türetilmiş ve eşitlikteki reaksiyon hız parametreleri regrasyon analizi ile belirlenmiştir. Farklı sıcaklık (353-365K) ve başlangıç isobüten konsantrasyonlarında gerçekleştirilen ETBE sentez reaksiyonlarının başlangıç reaksiyon hız verileri türetilen reaksiyon hız eşitliği kullanılarak analiz edilmiş ve eşitlikteki reaksiyon hız parametreleri STATISTICA analiz programının Quasi Newton metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Regrasyon analizinden elde edilen sonuçlardan Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilen ETBE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasının 353, 358, 363, 368K reaksiyon sıcaklıklarındaki ETBE sentez reaksiyonunun deneysel başlangıç reaksiyon hız verileri ile uyum gösterdiği anlaşılmaktadır.

ETBE sentez reaksiyonu ile ilgili çalışmalarda, analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldığından, deneylerde kullanılan kimyasal maddeler için herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Ancak, sanayide bilindiği üzere saf alkolle çalışmak pahalıdır ve maliyetin düşürülmesi gerekir. Bu nedenle endüstriyel çapta gerçekleştirilecek çalışmalarda kullanılacak olan etanol belirli miktarda su safsızlığı içerebileceği için bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda, suyun ETBE sentez reaksiyonu üzerine etkisinin incelenmesi önerilebilir.

Heteropoli asitler (HPA), yüksek aktivitelerinden ve seçiciliklerinden dolayı son yıllarda, eterleşme reaksiyonlarında, asidik iyon değiştirici reçine katalizöre alternatif olarak kullanılmaya başlanılmışlardır. Ancak eterleşme reaksiyonlarında HPA'nın katalizör olarak kullanımıyla ilgili en önemli problem HPA'nın polar çözücülerdeki (alkoller vb.) çözünürlüklerinin yüksek olmasıdır. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda, heteropoli asitlerin sulu çözeltilerde ayrılmayacak şekilde uygun destek materyaline tutturularak

ETBE sentez reaksiyon çalışmalarında kullanılmaları çalışmaya farklı bir boyut kazandıracaktır.

KAYNAKLAR

1. Harting, G.L. And Shannon, H., "Oxygenates as gasoline blending components", ***Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products***, 225:7-15 (1993).
2. Oktar, N., "Kurşunsuz Benzin Katkı Maddesi Tersiyer Eterlerin Üretim Reaksiyon Kinetiği", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 1-4, 5-27, 119-120 (2001).
3. Öztürk, M., "Kurşunlu Benzin Tüketimi ve Kurşunun Etkileri", ***T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı***, Ankara, 15-17 (2004).
4. Silva, R., Cataluna.,Menezes, E.W., Samios, D. And Piatnicki, C.M., "Effect of Additives On The Antiknock Properties And Reid Vapor Pressure Of Gasoline", ***Fuel Technology***, 84:951-959 (2005).
5. Ignatius,J., Järvelin, H. And Lindqvist, P.," Use TAME and heavier Ethers to improve gasoline properties", ***Hydrocarbon Processing***, 74:51-53 (1995).
6. Cruz, V.J., İzquierdo, J.F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M. And Fite,C.,"Acid Ion-Exchange Resins Catalysts For The Liquid-Phase Dimerization/Etherification Of Isoamylenes In Methanol Or Ethanol Presence", ***Reactive&Functional Polymers***, 65:149-160 (2005).
7. Schipper, P. H., Sapre, A. V. And Le, Q. N., "Chemical aspects of clean fuels production", ***Chem. Eng. Sci.***, 45:1605-17 (1990).
8. Harting G. L., Shannon H., "Oxygenates as Gasoline Blending Components", ***Chemical Reaktor Technology for Environmentally Safe Reactor and Products***, 74:155-164 (1992).
9. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Petrol Ürünleri Özel İhtisas Komisyon Raporu, ***DPT***, Ankara 17-26 (2001).
- 10.Ancillotti, F. And Fattore, V., "Oxygenate fuels market expansion and catalytic aspect of synthesis", ***Fuel Processing Technology***, 57:163-194 (1998).
11. Nilgün ŞEN Arşivinden, (2007).
- 12.Ziyang, Z., Hidajat, K. And Rayl, K.A., "Determination of Adsorption and Kinetic Parameters for Methyl tert-Butyl Ether Synthesis from tert-Butyl Ether Synthesis from tert-Butyl Alcohol and Methanol", ***Journal of Catalysis*** , 200:209-221 (2001).

13. Wang, S. And Guin ,J.A.," Catalytic Activity of Silica Supported Zirconia Catalysts For Liquid Phase Etherification of C₆ Olefins With Alcohols", ***Fuel Processing Technology***, 84:135-146 (2003).
- 14 Ancillotti, F., Mauri, M. M., Pescarollo, E. And Romagnoni, L, Mechanisms in the reaction between olefins and alcohols catalyzed by ion Exchange resins", ***J. Mol. Catal.***, 4:37-48 (1978).
- 15 Rosenkranz, H.S. And Klopman, G., "Prediction of the lack of genotoxicity and carcinogenityin rodents after two gasoline additives: methyl-and ethyl-t-butyl ethers", ***In Vivo Toxicol***, 4:49-54 (1991).
- 16 Oost, C. And Hoffman, U., "The synthesis of tertiary amyl methyl ether (TAME) mikrokinetics of reaction", ***Chem.Eng.Sci***, 51:329-340 (1996).
- 17 Ahmed, F.E., "Toxicology and human healty effects following exposuroto oxygenated or reformulated gasoline", ***Toxicology Letters***, 121:89-113 (2001).
- 18 Silva, V.M. And Rodrigues, E.A., "Kinetic Studies In a Batch Reactor Using Ion Exchange Resin Catalysts For Oxygenates Production: Role Of Mass Transfer Mechanisms", ***Chemical Engineering Science***, 61:316-331 (2005).
19. Tejero, J., Cunill, F., Izquierdo, J.F., Iborra, M. And Pars, D.,"Scope and limitations of mechanistic inferences from kinetic studies on asidic macroporous resins", ***Appl. Catal.***, 134:21-36 (1996).
20. Honkela, M.L., Root, A., Lindblad, M. And Krause, A.I.,"Comparision Of Ion-Exchange Resin Catalysts In The Dimerisation Of Isobutene", ***Appl. Catal.***, 295:216-223 (2005).
- 21.Pääkkönen, K. P. And Krause, A. I.,"Diffusion And Chemical Reaction In Isoamylene Etherification Within A Cation-Exchange Resin", ***Appl. Catal.***, 245:89-301 (2003).
- 22.Oktar, N., Mürtezaoğlu, K., Doğu, G., Günderten, İ. and Doğu, T., Etherification Rates of 2-Methyl-2-Butene and 2-Methyl-1-Butene with Ethanol for Environmentally Clean Gasoline Production", ***J. Chem. Biotech.***, 74:155-161 (1999).
- 23.lhm, S.K., Ahn, J. H. And Jo, Y.D.,"Interaction of rection and mass transfer in ion-exchange resin catalysts", ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 35: 2949-2954 (1996).

24. Panneman, H.J. And Beenackers, A.A.C.M., "Influence of the isobutene/methanol ratio and the methyl tert-butyl ether content on the reaction rate of synthesis of methyl tert-butyl ether", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 34:3817-3825 (1995).
25. Yörükoğulları, E., "Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları", **Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları**, Eskişehir, 23-29 (1997).
26. Iborra, M., Tejero, J., Fité, C., Cunill, F. And Izquierdo, J.F., "Zeolite-Catalysed Liquid-Phase Synthesis Of Isopropyl Tert- Butyl Ether By The Addition Of 2-propanol to Isobutene", **Journal of Catalysis**, 231:77-91 (2005).
27. Griecken, V., Ovejero, G., Serrano, D.P., Uguina, M.A., Melero, J.A., "Synthesis of MTBE from isobutane using a catalytic based on Titanium containing ZSM-5 zeolite", **Chem. Commun.**, 14:1145-1146 (1996).
28. Matouq, M., Quitain, A. T., Tabahashi, K. And Goto, S., Reactive distillation for synthesizing ethyl tert-butyl ether from low-grade alcohol catalyzed by potassium hydrogen sulfate, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 35:982-984 (1996).
29. Misono, M., "Acidic and catalytic properties of heteropoly compounds", **Materials Chemistry and Physics**, 17:103-120 (1987).
30. Iborra, M., Izquierdo, J.F., Cunill, F. And Tejero, J., "Application of the response surface methodology to the kinetic study of the gas-phase addition of ethanol to isobutene on a sulfonated styrene divinyl benzene resin", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 31:1840-1848 (1992).
31. Zhang, T. And Datta, R., "Ethers from ethanol 4. kinetics of the liquid-phase synthesis of two tert-hexyl ethyl ethers", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 34:2247-2257 (1995).
32. Linekoski, J.A, Krause, A.O. And Rihko, L.K., "Kinetics of heterogeneously catalyzed formation of tert-amyl ethylether", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36:310-316 (1997).
33. Rihko, L.K. And Krause, A.O.I., "Kinetics of heterogeneously catalyzed tert-amyl methyl ether reaction in the liquid phase", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 34:1172-1180 (1995).
34. Caetano, N.S., Loureiro, J.M. And Rodrigues, A.E., "MTBE synthesis by acid ion exchange resins. Kinetic studies and modelling of multiphase batch reactors", **Chem. Eng. Sci.**, 49:4589-4604 (1994).

35. Fitè, C., Iborra, M., Tejero, J., Izquierdo, J.F. And Cunill, F., "Kinetics of the liquid-phase synthesis of ethyl tert-butyl Ether (ETBE)" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 33:581-591 (1994).
36. Boz, N., Doğu, T., Murtezaoğlu, K. And Doğu, G., "Mechanism of TAME and TAE synthesis from diffuse reflectance FTIR analysis", **Catalysis Today.**, 100:298-302 (2006).
37. Nickerson, M.T., Patel, J., Heyd, D.V., Rousseau, D., Paulson, A.T., "Kinetic And mechanistic considerations in the gelation of genipin-crosslinked gelatin" **International Journal of Biological Macromolecules.**, 100:298-302 (2006).
38. Trinh Van, T., Jane Chang, P., "Surface reaction kinetics of metal b-diketonate precursors with O radicals in radical-enhanced atomic layer deposition of metal oxides", **Applied Surface Science**, 246:250-261 (2005).
39. Françoisse, O., Thyron, F.C., "Kinetics and Mechanism of Ethyl tert- Butyl Ether Liquid-phase Synthesis", **Chem. Eng. Process**, 30:141-9 (1991).
40. Ilnicka Micek, A., "Kinetics of gas phase synthesis of ethyl-tert-butyl ether (ETBE) on Wells-Dawson catalyst", **Institute of Catalysis of Surface Chemistry**, 298:30-239 (2006).
41. Tau, L. And Davis, B.H., "Acid catalyzed formation of ethyl-tert-butyl ether (ETBE)", **Appl. Catal.**, 53:263-271 (1989).
42. Iborra, M., Izquierdo, J.F., Cunill, F. And Tejero, J., "Equilibrium Constant for Ethyl-tert-Butyl Ether Vapor-Phase Synthesis", **J. Chem. Eng. Data**, 34:1-5 (1989).
43. Collignon, F. And Poncelet, G., "Comparative vapor phase synthesis of ETBE from ethanol and isobutene over different acid zeolites", **J. of Catal.**, 202:68-77 (2001).
44. Iborra, M., Izquierdo, J.F., Cunill, F. And Tejero, J., "Kinetics of Liquid-Phase Synthesis of Ethyl-tert-Butyl Ether ETBE", **Ind. Eng. Chem Res.**, 33:581-591 (1994).

45. Para, D., Iborra, M., Izquierdo, J.F., Cunill, F. And Tejero, J., "Kinetic study of MTBE liquid-phase synthesis using C₄ olefinic cut", **Chem. Eng. Sci.**, 49:4563-4578 (1994).
46. Bielanski, A., Dziembaj, R., Malecka-Rubanska, A., Pozniczek, J., Hasik, M And Drozdek M., "Polyaniline supported heteropolyacid H₄SiW₁₂O₄₀) as the catalyst for MTBE synthesis" **J. of Catalysis**, 185:363-370 (1999).
47. Malecka, A., Pozniczek, J., Micek-Ilnicka, A. And Bielanski, A., "Gas phase synthesis of MTBE on dodecatungstosilicic acid as the catalyst", **J. of Molecular Catalysis**, 138:67-81 (1999).
48. Rinco-Struckmann, L.K., Latostenmaa, P.V. And Krause, I., "Interaction between the reaction medium and an ion-exchange resin catalyst in the etherification of isoamylenes", **J. of Molecular Catalysis**, 177:41-47 (2001).
49. Paakkonen, P.K. And Krause, A.O., "Diffusion and chemical reaction in isoamylenes etherification within a cation-exchange resin", **Applied Catalysis**, 245:289-301 (2003).
50. Linnekoski, J.A., Krause, A.O. And Struckmann, L.K., "Etherification and hydration of isoamylenes with ion exchange resin", **Applied Catalysis**, 170:117-126 (1998).
51. Fisher, S. And Kunin, R., "Effect of cross-linking on the properties of carboxylic polymers", **American Chemical Society**, 27:1191-1194 (1955).
52. Jensen, K.L., Datta, R., "Ethers from Ethanol 1. Equilibrium Thermodynamic Analysis of the Liquid-Phase Ethyl-tert Butyl Ether Reaction", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 34:392-399 (1995).

EKLER

EK-1 Kurşunun sağlık üzerine etkileri

Kurşun çok toksik bir ağır metaldir. Benzinli taşıtlardan atmosfere atılan çıplak gözle görülmeyen çapları 2,5 µm'den küçük mikropartiküller, solunum sistemlerinde filtre edilemediğinden dolayı ciğerlere kolayca ulaşırlar ve burada absorplanarak kana karışırlar. Kurşun sadece solunum yolu ile değil kurşunla kirlenmiş gıda, su, toprak veya tozla, sindirim yolu ile vücuda girebilir. İnorganik kurşun bileşikleri, vücut tarafından çok yavaş absorbe edilmesine rağmen vücuttan atılması da oldukça yavaştır. Kurşun vücuda alındığında organlar kurşunu kalsiyum gibi algılayarak hata yaparlar. Böylece kurşun, beyin ve diğer hücrelerin işlevi için gerekli olan anjinlere hücum ederler ve onları bölerler. Kurşun başka bir maddeye asla dönüşmediğinden vücutta birikmeye başlar. Şehir içi bölgelerde yüksek konsantrasyonlu kurşuna sürekli maruz kalındığında kurşun birikmesi artar. Kurşun kırmızı kan hücreleri tarafından absorbe edilir. Karaciğer ve böbrekler gibi yumuşak dokularda daha fazla birikirler.

Tetrametil kurşun ve tetraetil kurşun bileşikleri deri tarafından kolayca absorbe edilir. Alkil kurşun bileşikleri inorganik kurşun bileşiklerinden çok daha toksiktir. Tetrametil kurşun ve tetraetil kurşun bileşiklerinin spesifik biokimyası ve toksikoloji inorganik kurşun bileşiklerinden çok farklıdır. Tetrametil kurşun bileşikleri vücutta cytochrome P-450 tarafından edilen oksileyici dealkilasyon tarafından karaciğerde metabolize edilir. Bu işlemler esnasında tetraetil kurşun bileşikleri metabolitelerine ve inorganik kurşuna dönüşür. Trietil ve trimetil kurşun bileşikleri vücuttaki sıvılarda çözünür. Böylece kurşun vücutta daha kolayca sirküle olur. Kandan yumuşak dokularına özellikle karaciğer, böbrek, kas ve beyine dağılır. Vücutta dolaşan kurşun merkezi sinir sistemine zarar verir. Ayrıca kurşun, beyni bir çok zararlı kimyasallardan koruyan kan-beyin bariyerlerini oluşturan hücrelere de zarar verir.

Kurşunun yumuşak dokularda yarılanma süresi 35-40 gün iken sert dokularda yarılanma süresi 20 yıldır. Dolayısıyla kurşunun vücuttan atılma

EK-1 (Devam) Kurşunun sağlık üzerine etkileri

hızı oldukça yavaştır. Bu nedenle yaşlı insanlarda birden bire kurşun zehirlenmesi ortaya çıkmaktadır.

6 yaşın altındaki çocuklar kurşun zehirlenmesine karşı çok daha hassastırlar. Çocukların metabolizmaları daha hızlı geliştiğinden dolayı daha fazla işlev görür. Dolayısıyla kurşun daha yüksek konsantrasyonda kanda bulunur. Çocuklar yetişkinlere göre kurşun zehirlenmesine karşı daha hassastırlar.

Çizelge 1.1. 0-6 yaş grubu arası çocukların kanındaki kurşun konsantrasyonu ile hastalık arasındaki ilişki [11]

Kandaki Kurşun ($\mu\text{g Pb}/100\text{ml}$)	Hastalıklar
10	İşitmede düşme
15	Vitamin D metabolizmasında düşme
15	Erythrocyte Protopor ve Pheynada artış
20	Sinir iletim hızında düşme
30	Vitamin D metabolizmasında düşme
40	Hemogloblin oranında düşme
60	Colic
75	Belirgin kansızlık
85	Nephropaty
95	Encephalopatı
130	Ölüm

şeklinde değişmektedir.

Kurşun bir kere vücuda girince normal hücre fonksiyonunu ve birçok psikolojik prosesleri engeller. Kurşun aslında peripheral ve merkezi sinir sistemlerini, kan hücrelerini ve vitamin D ve kalsiyum metabolizmasını olumsuz etkiler. Kurşun, kandaki hemogloblin ile reaksiyona girerek öğrenme

EK-1 (Devam) Kurşunun sağlık üzerine etkileri

düzensizliği, öğrenme zorluğuna, anemiye, büyüme engellemesine, kusmaya ve zayıflamaya, felce ve hatta ölüme neden olmaktadır.

Kandaki 40 µb Pb/100 ml ve üzerinde kurşun bulunan yetişkinlerde Peripheral Nevropathics, İnfertility, Nephropaty ve Hemoglobin Synthesisde azalma gibi hastalıklar görülür [3].

EK-2 Oktan sayısının belirlenmesi

Motorlarda yakıt olarak kullanılan benzin bir hidrokarbonlar karışımı olup rafinerilerde ağır naftanın katalitik parçalanması neticesinde elde edilmektedir.

Oktan sayısı; benzinin vuruntu kalitesinin değerlendirilmesi için kullanılan bir ölçüttür. Bir yakıtın oktan sayısı, yanma kalitesinin ve özellikle de zor koşullara dayanma yeteneğinin ölçüsüdür. Araç performansının düşmesinden ve motorun hasar görmesinden kaçınmak için benzinin motora uygun bir oktan kalitesine sahip olması gerekmektedir. Motorlarda kullanılacak benzin, motorun yapısına ve teknolojisine göre seçilir. Oktan sayısı ölçümleri iki şekilde yapılır;

1. *Araştırma oktan sayısı* (ing. *RON-Research Octane Number*): Bu değer, motorun yüke binmediği ve düşük devirlerde çalıştığı durumdaki vuruntu ölçümüdür.
2. *Motor oktan sayısı* (ing. *MON-Motor Octane Number*): Motor zorlandığında, yük altında olduğu andaki vuruntu ölçümüdür.

Birçok ülkede benzinlerin vuruntu özelliği sayısı, yani gerçek oktan sayısı, yukarıdaki iki değer toplatarak ikiye bölünmesiyle elde edilir.

Oktan sayısının belirlenmesi

Oktan sayısının belirlenmesi için benzin örneği, tek silindirli özel bir deney motorunda farklı sıkıştırma oranlarında kontrollü şartlarda yakılır. Daha sonra bu deney motorunda, iso oktan ve normal heptan karışımı ile hazırlanan deney örneği de eşit şartlarda yakılır. Deney karışımından elde edilen sonuçlar benzin örneği ile aynı olana kadar karışım oranları ayarlanır. Bu karışımda iso oktan vuruntusuzaya yakın kalitede yanar, normal heptan ise vuruntuya yol açar. Benzin örneği ile aynı sonuçları veren iso oktan ve normal heptan karışımındaki iso oktanın hacimce yüzdesi oktan sayısı olarak

EK-2 (Devam) Oktan sayısının belirlenmesi

tanımlanır. Bir başka deyişle saf iso oktanın oktan sayısı 100 kabul edilerek benzin örneğinin oktan sayısı belirlenir. Oktan sayısı benzinler için 50-110 arasında değişmektedir. 50-75 oktan üçüncü sınıf yakıtlarda, 100-110 oktan ise uçak yakıtlarındaki değerdir. Kullanılan benzin 50 oktan ise, yandıkça patlayacak ve pistonlara çekiçle vuruyormuşçasına bir sarsıntı ile kuvvet uygulanacaktır. İdeal kuvvet, pistonları *eşit ve düzenli* bir şekilde iten kuvvettir. Oktan sayısı ne kadar yüksek ise, benzinin kalitesinin o kadar iyi olduğundan bahsedilmektedir. Oksijenli bileşiklerin oktan sayısı değerleri, en iyi kalitedeki benzinin oktan sayısı değerinden yüksektir ve bu nedenle benzin katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Oktan sayısı, hidrokarbonlarda dallanmış yapıların artmasıyla artış göstermektedir.

EK-3 Gaz kromatograf cihazı

Gaz kromatografisi, uçucu karışımların ayrılması ve analizi için kolaylıkla uygulanabilen basit bir tekniktir. Gaz kromatografisi için az miktarda numune yeterlidir. Cihaz numune enjeksiyon sistemi, sıcaklığı ayarlanabilir bir fırın içersine yerleştirilmiş kolon ve dedektör ünitelerinden oluşmaktadır. Kromatografide hareketli faz (gaz) ve duragan faz (katı veya sıvı) olmak üzere iki ayrı faz mevcuttur. Cihazda analizi yapılan maddelerin kolon boyunca taşınmasını sağlamak amacıyla helyum veya azot (inert) gazları kullanılmaktadır. Numune analizi için örnek ısıtıcı bloğa injekte edilir,örnek buharlaşır ve taşıyıcı gaz tarafından kolona süpürülür. Örneğin içindeki komponentler, kolonun başındaki durağan faza adsorbe ettirilir ve taşıyıcı gaz tarafından yavaş yavaş desorbe ettirilir. İki faz arasındaki partiyon , kolon boyunca tekrar tekrar gerçekleşir. Elüe olan komponentler detektöre ulaşır ve elektiriksel sinyale dönüşür. Ölçümler , zamana karşı pik olarak kaydedilir.GC'de analizi yapılacak maddelere bağlı olarak çok çeşitli dolgulu kolonlar veya kapiler kolonlar kullanılmaktadır. Yapılan deney sistemine uygun olarak FID (alev iyonlaşma dedektörü) ve FFAB kolonu kullanılmıştır. Alev iyonlaşma dedektörüne ait çalışma prensibinin özellikleri ana hatlarıyla aşağıda verilmiştir.

Alev iyonlaşma dedektörü (FID)

Gaz kromatografisinde en yaygın kullanılan dedektör tipidir. Kolondan çıkan gazlar, hidrojen-oksijen ile karıştırılarak yakılır ve iyonlaştırılır. FID, alevde iyonlaşabilen moleküllere duyarlı olup, N₂, O₂, CO₂, H₂O ve inorganik bileşiklerin çoğuna karşı duyarsızdır. Dedektörün duyarlılığı molekülde bulunan karbon atomu sayısı arttıkça artar ve yapıdaki oksijen, azot, kükürt veya halojen atomu sayısı arttıkça azalır.

EK-4 Amberlit-15'in toplam iyon değişim kapasitesinin hesaplanması

Amberlit-15'in potansiyometrik titrasyon yöntemiyle toplam iyon değişim kapasitesinin hesaplanmasında harcanan asit miktarına karşı ölçülen p_H değerleri ile ilgili grafik Şekil 4.1'de, elde edilen verilere dayanarak yapılan hesaplamalar ise aşağıda verilmektedir.

1M'lık HNO₃ ile yıkanıp 200ml 0,1N NaOH

içersine konulan Amberlit-15 miktarı . = 3,08184g

% nem miktarının bulunması

Cam tartım kabının ağırlığı = 7,48330g

Cam kap+ asitle yıkanmış Amberlit-15 ağırlığı = 10,56480g

Asitle yıkanmış Amberlit-15 ağırlığı = 3,17150g

110°C'de 1 gece bekletilmiş numune ağırlığı+ kap ağırlığı = 9,03730g

110°C'de 1 gece bekletilmiş numune ağırlığı = 1,55400g

Toplam iyon değişimi hesabı aşağıdaki formülden yararlanarak hesaplanmıştır [51].

$$\text{Toplam iyon değişim kapasitesi} = \frac{(200 \times N_{NaOH}) - 10 \times (ml.asit \times N_{asit})}{katalizör.ağğırlığı \times \frac{\%nem}{100}} \quad (4.1)$$

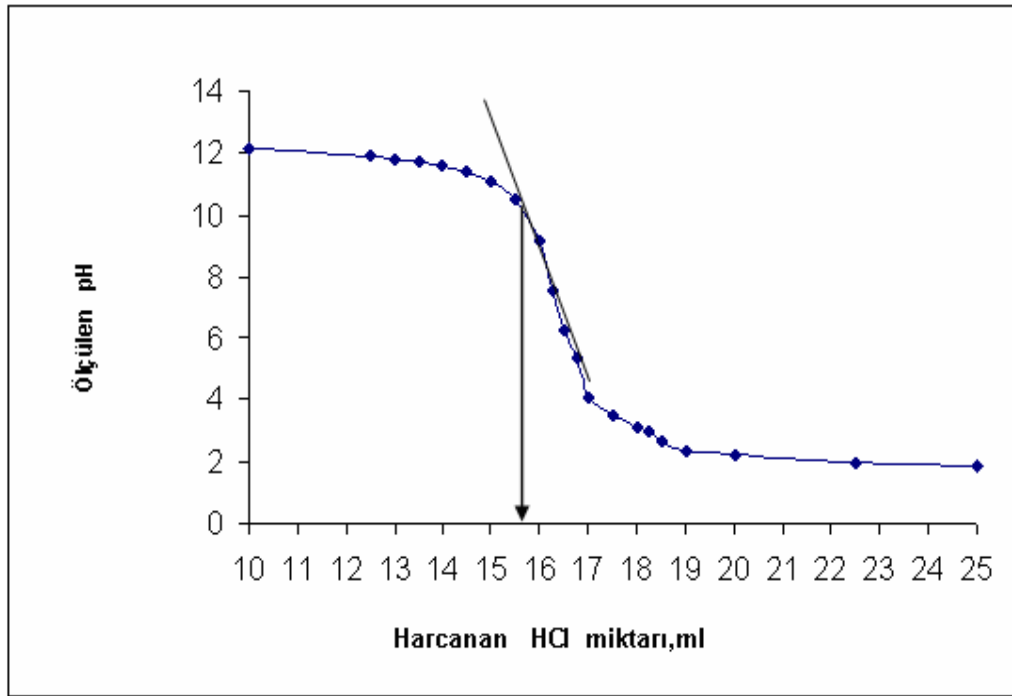
$$\% \text{ nem miktarı} = \left(\frac{1,5540g}{3,1715g} \right) \times 100 = 51$$

Titrasyonda harcanan HCl miktarı : 16,7 ml (Bkz.Şekil 4.1)

EK-4 (Devam) Amberlit-15'in toplam iyon değişim kapasitesinin hesaplanması

$$\text{Toplam İyon Değişim Kapasitesi} = \frac{(200\text{ml} \times 0,1N) - 10(16,7\text{ml} \times 0,1N)}{3,0818 \times \frac{51}{100}}$$

Toplam İyon Değişim Kapasitesi = 5,18 meş.H⁺/g.kuru katalizör



Şekil. 4.1. Potansiyometrik titrasyon sonucu harcanan asit miktarına karşı ölçülen PH değerleri [11]

EK-5 Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Reaktan ve ürün analizlerinin yapılması sırasında, gaz kromatografına bağlı bilgisayardan elde edilen piklerin doğru ve güvenilir bir şekilde değerlendirilmesi ve incelenen maddelere ait konsantrasyonların hesaplanabilmesi için gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması gereklidir. Bu sayede maddelerin gaz kromatografına enjeksiyonu sırasında yapılabilecek hatalar ile dedektörden gelebilecek olası hataların bertaraf edilmesi sağlanır. Çalışmada isobütülen ve ETBE'e ait kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır. Her bir madde için faktörler etanole ait kalibrasyon faktörlerinin birim alınması ve diğerlerinin buna göre oranlanması ile hesaplanmıştır.

Deney süresi boyunca gaz kromatografın bozulması sebebiyle deney için iki ayrı GC (*Varian Aerograph Model 940 ve Varian 2700*) kullanılmıştır.

Kalibrasyon faktörlerini hesaplamak için isobütenin farklı başlangıç konsantrasyonlarında gaz kromatografisinden alınan by-pass değerleri Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. İsobütenin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve kalibrasyon hesabı için gaz kromatograf'tan alınan by-pass değerleri [11]

$C_{IB,0}(M)$	AA(İB)	AB(EtOH)	y_A/y_B
$1,8 \times 10^{-3}$	2661875	19339265	0,14
	2679538	15548612	
	2606958	16814004	
	2616437	17634623	
	2637552	18179749	
	AA(ort)=2640472	AB(ort)=17503251	
$3,5 \times 10^{-3}$	2058323	29128389	0,28
	2170503	30567099	
	AA(ort)=2114413	AB(ort)=29847744	

EK-5 (Devam) Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Çizelge 5.1. (Devam) İsobütenin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve kalibrasyon hesabı için gaz kromatograf'tan alınan by-pass değerleri [11]

$C_{IB,0}$ (M)	AA (IB)	AB (EtOH)	yA/yB
$3,7 \times 10^{-3}$	3028	9509	0,29
	2434	9068	
	AA (ort)=2731	AB(ort)=9289	
$3,7 \times 10^{-3} (*)$	1848557	20860988	0,29
	1683187	13133600	
	2093484	24677411	
	AA(ort)=1875076	AB(ort)=19557333	
$5,6 \times 10^{-3}$	6621	8446	0,45
	AA(ort)=6621	AB(ort)=8446	
$5,6 \times 10^{-3} (*)$	3378809	11401632.8	0,45
	3095846	12042765.3	
	3232886	12692660.8	
	3204498	10560527.8	
	2746260	12409700.3	
	3197074	11529199.6	
	AA(ort)=3142562	AB(ort)=11772747	

NOT: $3,7 \times 10^{-3} M (*)$ ve $5,6 \times 10^{-3} M (*)$ değerlerinde elde edilen by-pass verileri *Varian 2700* gaz kromatografından diğer konsantrasyonlar için elde edilen by-pass verileri *Varian Aerograph Model 940* gaz kromatografından alınmıştır.

Yapılan çalışmada, İsobütenin farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlarındaki kalibrasyon değerleri, etanole ait kalibrasyon faktörünün bir birim alınması ve diğerlerinin buna göre oranlanması ile hesaplanmıştır. Örnek bir hesaplama aşağıdaki gibidir;

EK-5 (Devam) Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Örnek hesaplama 1

İsobütenin başlangıç konsantrasyonunun $C_{IB,0}=1,8 \times 10^{-3}$ olduğu durumda bileşenlerin kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi;

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{y_A}{Y_B} = \frac{A_A \alpha_A}{A_B \alpha_B} \quad (5.1)$$

Eş. 5.1'deki;

A_A : IB'e ait alan

A_B : EtOH'a ait alan

x_i = i bileşenine ait mol kesri = y_i = i bileşenine ait hacim kesri

α_i = i bileşenine ait kalibrasyon faktörüdür.

NOT: y_i = i bileşenine ait hacim kesri hesaplanması EK-6'da anlatılmıştır.

$y_A=0,053$ (IB)

$y_B=0,367$ (EtOH)

y_A , y_B , A_A , A_B , α_A , α_B değerleri Eş. 5.1'deki formülde yerine konulduğunda

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{0,053}{0,367} = \frac{A_A \alpha_A}{A_B \alpha_B} \quad (\alpha_B = 1, \text{ etanole ait kalibrasyon faktörü})$$

$$\alpha_A = \frac{A_B \cdot 0,053}{A_A \cdot 0,367}$$

By-pass deneyinde $A_A(\text{ort})=2640472$ ve $A_B(\text{ort})=17503251$ bulunmuştu.

$$\alpha_A = \frac{17503251 \cdot 0,053}{2640472 \cdot 0,367} = 0,957$$

$$\alpha_B = 1$$

$\alpha_C = 0,235$ olarak alınmıştır [2].

EK-5 (Devam) Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

İso-bütenin başlangıç konsantrasyonunun $1,8 \times 10^{-3}M$, $3,5 \times 10^{-3} M$, $3,7 \times 10^{-3}M$, $5,6 \times 10^{-3}M$ olduğu değerlerde isobütenin kalibrasyon faktörü (α_A) hesapları örnek hesaplama 1'deki gibi yapılmış ve Çizelge 5.3'deki değerler bulunmuştur. Ayrıca etanolün kalibrasyon faktörü $\alpha_B = 1$, ETBE'nin kalibrasyon faktörü $\alpha_C = 0.235$ olarak kabul edilmiştir.

İso-bütenin başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığının $3,7 \times 10^{-3}M(^*)$, $5,6 \times 10^{-3}M(^*)$ olduğu değerler için isobütenin kalibrasyon faktörü (α_A) örnek hesaplama 1'deki gibi hesaplanmıştır. Etanolün kalibrasyon faktörü $\alpha_B = 1$ (Etanol) olarak kabul edilmiş ve ETBE'nin kalibrasyon faktörü (α_C) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

İsobütenin başlangıç konsantrasyonunun $3,7 \times 10^{-3}M(^*)$, $5,6 \times 10^{-3}M(^*)$ olduğu durumlar için ETBE için kalibrasyon faktörü hesabı

ETBE'nin kalibrasyon faktörleri 3 farklı hacim oranında (5ml DEE + 95ml EtOH, 10ml DEE + 90ml EtOH, 15ml DEE + 85ml EtOH) DEE/etanol karışımı için ayrı ayrı hesaplanmış ve bu üç karışımın ortalaması alınarak DEE için ortalama α değeri elde edilmiştir. ETBE yerine DEE alınmasının sebebi ETBE'nin bulunmaması ve DEE bileşeninin yapıca ETBE ile benzer özellikler göstermesidir.

Etanolün akış hızının 0,1 ml/dak ve DEE/etanol oranınının 5ml DEE +95ml EtOH olduğu durum için kalibrasyon faktörü hesabı Örnek hesaplama 2 de yapılmış ve diğer hacim oranları için örnek hesaplama 2'deki gibi hesaplanmış ve bu üç karışımın ortalaması alınarak DEE için ortalama α değeri elde edilmiş ve hesaplanan değerler Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

EK-5 (Devam) Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Çizelge 5.2. ETBE'nin kalibrasyon faktörü hesabı için *Varian 2700* model GC'den alınan by-pass değerleri [11]

DEE/EtOH molar oranı	AD (DEE)	AB(EtOH)	y_D/y_B	α_D
5ml DEE + 95ml EtOH	3098	21696	0,03	0,19
	3975	23208		
	3586	22908		
	$A_{AD}(ort)=3553$	$A_B(ort)=22604$		
10ml DEE + 90ml EtOH	1876	8217	0,063	0,242
	5175	21044		
	4065	14768		
	3842	13467		
	$A_{AD}(ort)=3739,5$	$A_B(ort)=14374$		
15ml DEE + 85ml EtOH	7407	20777	0,099	0,271
	5288	15266		
	2893	7468		
	6666	17349		
	$A_{AD}(ort)=5563,5$	$A_B(ort)=15215$		

$$\alpha_{D,ORT}=0,234$$

Örnek hesaplama 2

5ml DEE +95ml EtOH

DEE bileşeninin 120°C'de ideal gaz davranışı gösterdiği varsayılmaktadır. Burada hesaplanan yoğunluk bu varsayıma göre ideal gaz kanunundan elde edilmiştir. Buna göre;

$$P.M_w = \rho .R.T$$

Burada;

P: Reaksiyonun gerçekleştiği basınç değeri, atm

EK-5 (Devam) Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

M_w : DEE molekül ağırlığı, g/gmol

R: Evrensel gaz sabiti, (atm.m³)/(kmol K)

T: Hat sıcaklığı, K

Hat Sıcaklığı=120 °C, Oda Sıcaklığı=20 °C

120 °C'de EtOH Yoğunluğu

$P.M_w = \rho .R.T$

$$(1 \text{ atm})(46,069 \text{ g/gmol}) = \rho .(82,057 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{gmolK}})(120+273,15)$$

$$\rho = 1,428 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

120 °C'de EtOH'ın Hacimsel Akış Hızı

$$(0,1 \frac{\text{ml}}{\text{dak}})(0,95)(\frac{\rho}{\rho}) = (0,1 \frac{\text{ml}}{\text{dak}})(0,95)(\frac{0,789 \text{ g/cm}^3}{1,428 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3}) = 52.5 \text{ ml/dak}$$

120 °C'de DEE'nin Yoğunluğu

$P.M_w = \rho .R.T$

$$(1 \text{ atm})(74,12 \text{ g/gmol}) = \rho .(82,057 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{gmolK}})(120+273,15)$$

$$\rho = 2,297 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

120 °C'de DEE'nin Hacimsel Akış Hızı

$$(0,1 \frac{\text{ml}}{\text{dak}})(0,05)(\frac{\rho}{\rho}) = (0,1 \frac{\text{ml}}{\text{dak}})(0,05)(\frac{0,715 \text{ g/cm}^3}{2,297 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3}) = 1.6 \text{ ml/dak}$$

120 °C'de He'un Hacimsel Akış Hızı

Ölçülen Sıcaklık= $T_{ölç}$ =20 °C

Bu sıcaklıkta ölçülen He hacimsel akış hızı=66,7 ml/dak

EK-5 (Devam) Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

$$\begin{pmatrix} He \\ hacimsel \\ akis \\ hizi \end{pmatrix}_{T_{ölç}} \left(\frac{T}{T_{ölç}} \right) = \begin{pmatrix} He \\ hacimsel \\ akis \\ hizi \end{pmatrix}_T$$

$$(66,7 \text{ ml/dak}) \left(\frac{120 + 273,15}{20 + 273,15} \right) = 89,5 \text{ ml/dak}$$

EtOH Hacimsel Akış Hızı=52,5 ml/dak

$$Y_{\text{EtOH}}=0,366$$

DEE Hacimsel Akış Hızı=1,6 ml/dak

$$Y_{\text{DEE}}=0,011$$

He Hacimsel Akış Hızı=89,5 ml/dak

$$Y_{\text{He}}=0,623$$

$$\frac{x_D}{x_B} = \frac{y_D}{y_B} = \frac{A_D \alpha_D}{A_B \alpha_B} \quad (5.2)$$

Eş.5.2'deki;

A_D : DEE'e ait alan

A_B : EtOH'a ait alan

x_i = i bileşenine ait mol kesri = y_i = i bileşenine ait hacim kesri

α_i = i bileşenine ait kalibrasyon faktörüdür.

y_D , y_B , A_D , A_B , α_D , α_B değerleri Eş. 5.2'deki formülde yerine konulduğunda;

$$\frac{y_D}{y_B} = \frac{A_D \alpha_D}{A_B \alpha_B} = \frac{0,011}{0,366} = 0,030$$

$$\alpha_D = 0,030 \frac{A_B}{A_D} = 0,030 \times \frac{22604}{3553}$$

$$\alpha_D = 0,19$$

Deneylerde kullanılan reaktan ve ürünlere ait hesaplanan kalibrasyon faktörleri Çizelge 5.3 'de gösterilmiştir.

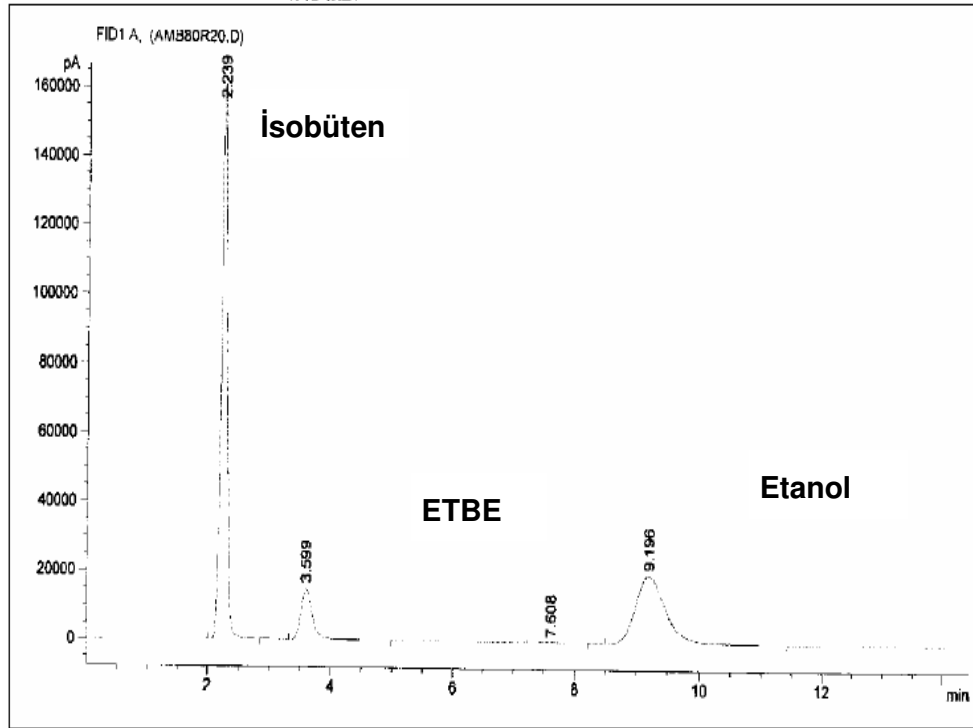
EK-5 (Devam) Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Çizelge 5.3. Reaktan ve ürünlere ait hesaplanan gaz kromatograf kalibrasyon faktörleri [11]

$C_{IB,0}$ (M)	α_A (isobüten)	α_B (etanol)	α_C (ETBE)
$1,8 \times 10^{-3}$	0,957	1	0,235
$3,5 \times 10^{-3}$	4,08	1	0,235
$3,7 \times 10^{-3} (*)$	1,005	1	0,234
$3,7 \times 10^{-3}$	3,08	1	0,235
$5,6 \times 10^{-3} (*)$	0,58	1	0,234
$5,6 \times 10^{-3}$	1,701	1	0,235

EK-5 (Devam) Gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

ETBE sentez reaksiyonunda gaz kromatografadan alınan örnek pik



Kolon: %15 FFAP Chromosorb AW
Dedektör : FID
Taşıyıcı gaz (He) akış hızı: 30ml/dk
Kolon sıcaklığı: 90 °C
Dedektör sıcaklığı: 125 °C
Enjeksiyon sıcaklığı: 175 °C

Şekil 5.1. ETBE Sentez reaksiyonunda gaz kromatografadan alınan örnek pik grafiği [11]

EK-6 Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

Reaktan ve inert (helyum) bileşenlerin reaksiyon koşullarında (reaktör sıcaklığı) akış hızlarının hesaplanması

Yapılan hesaplamalarda dikkat edilmesi gereken en önemli husus reaksiyon koşullarının reaktör girişi ile aynı olması gerekliliğidir. Dolayısıyla reaktöre giriş anındaki reaktör sıcaklık değerleri hesaplamalarda göz önünde bulundurulmalıdır. Hesaplamalarda etanol miktarı oda sıcaklığı koşullarında sıvı fazdadır. Bu nedenle isobüten ve helyuma uygulanan sıcaklık düzeltmesi etanol için geçerli olmamaktadır.

Örnek hesaplama 1

İsobüten, helyum ve etanol akış hızı hesabı (80 °C)

İsobüten ve helyum için akış hızı hesabı

Ölçülen Oda Sıcaklığı= $T_{ölçülen}=20\text{ °C}$

Bu sıcaklıkta ölçülen isobüten akış hızı=6 ml/dak

Helyum akış hızı=65 ml/dak

Reaktör sıcaklığına kalibre edilen akış hızları;

$$v_2 = v_1 \times \frac{T_2}{T_1} \quad (6.1)$$

Eş.6.1'deki formülünden hesaplandı.

Burada:

v_1 : isobütenin 20 °C'deki hacimsel akış hızı, ml/dk

v_2 : isobütenin reaktör sıcaklığındaki hacimsel akış hızı, ml/dk

T_2 : reaktör sıcaklığı, K

T_1 : oda sıcaklığı, K

EK-6 (Devam) Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

İsobütenin 80 °C'deki akış hızı:

$$v_{IB} = (6ml / dak) \left(\frac{80 + 273,15}{20 + 273,15} \right) = 7,2ml / dak$$

Eş.6.1'deki formülden helyum akış hızı:

$$(65ml / dak) \left(\frac{80 + 273,15}{20 + 273,15} \right) = 78,3ml / dak \text{ olarak bulunur.}$$

Etanol için akış hızı hesabı

Etanol için 80 °C sıcaklıktaki yoğunluk değeri ideal gaz kanunundan elde edilir.

$$\rho = \frac{P \times M}{R \times T} \quad (6.2)$$

Eş.6.2'deki;

P: deneyin gerçekleştiği basınç değeri, atm

M: etanolün molekül ağırlığı, kg/kgmol

R: evrensel gaz sabiti, (atm.m³)/(kmol.K)

80 °C'deki değerler Eş.6.2'deki formülde yerine konulduğunda

$$\rho = \frac{(1atm) \times (46kg / kgmol)}{\left(0,082 \frac{atm.m^3}{kmol.K}\right) \times (80 + 273,15K)} = 1,59kg / m^3 \text{ olarak bulunur.}$$

EK-6 (Devam) Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

Etanol sıvı fazda buharlaştırıcıya 0,1 ml/dk hızla girmektedir. Etanolün buhar fazındaki hacimsel akış hızı;

$$v_b = \frac{\rho_s}{\rho_b} \times v_s \quad (6.3)$$

Eş.6.3'deki formül ile hesaplanır.

Burada:

ρ_s : etanolün sıvı fazdaki yoğunluk değeri, kg/m^3

ρ_b : etanolün buhar fazında (reaktör sıcaklığı) ideal gaz kanunundan hesaplanan yoğunluk değeri, kg/m^3

v_s : etanolün oda sıcaklığında pompa ile ayarlanan sıvı faz hacimsel akış hızı, ml/dk

Eş.6.3 deki formüle değerler yerine konulduğunda;

$$v_b = \left(\frac{790 \text{ kg / m}^3}{1,59 \text{ kg / m}^3} \right) \times (0,1 \text{ ml / dk})$$

$v_b = 49,6$ ml/dk olarak bulunur.

Örnek hesaplama 2

İsobüten, helyum ve etanol'e ait hacimsel akış hızı kesri bulunması (353K)

$$y_i = \frac{v_i}{v_T} \quad (6.4)$$

EK-6 (Devam) Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

Eş.6.4'de

y_i : i bileşenine ait akış hızı kesri

v_i : i bileşenine ait akış hızı, ml/dk

v_T : toplam akış hızı, ml/dk

İsobüten, helyum ve etanole ait akış hızları Eş.6.4'deki formülde yerine konularak bileşenlerin ait akış hızı mol kesirleri aşağıdaki gibi bulunur.

$$y_{IB} = \frac{v_{IB}}{v_{IB} + v_{He} + v_{EtOH}} = \frac{7,2}{7,2 + 78,3 + 49,6} = 0,053$$

$$y_{He} = \frac{v_{He}}{v_{IB} + v_{He} + v_{EtOH}} = \frac{78,3}{7,2 + 78,3 + 49,6} = 0,58$$

$$y_{EtOH} = \frac{v_{EtOH}}{v_{IB} + v_{He} + v_{EtOH}} = \frac{49,6}{7,2 + 78,3 + 49,6} = 0,367$$

İsobüten, helyum ve etanole ait 353K'de hacimsel akış hızları ve akış hızı mol kesirleri örnek hesaplama 1 ve örnek hesaplama 2'de hesaplanmıştır. Bileşenlerin diğer sıcaklıklarda ve hacimsel akış hızları ve akış hızı mol kesirleri örnek hesaplama 1 ve örnek hesaplama 2'deki gibi hesaplanarak Çizelge 6.1'de gösterilmiştir.

EK-6 (Devam) Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

Çizelge 6.1. Bileşenlerin farklı sıcaklık akışlarda hesaplanan hacimsel akış hızları ve akış hızı mol kesirleri [11]

Sıcaklık(K)	Hacimsel Akış Hızları (ml/dk)				Bileşenlerin akış hızı mol kesirleri		
	EtOH	IB	He	Toplam	y_{EtOH}	y_{IB}	y_{He}
1.Set ($C_{IB,0}=1,8 \times 10^{-3}M$)							
353	49,6	7,2	78,3	135,1	0,367	0,053	0,58
358	50,3	7,3	79,4	137			
363	51	7,4	80,5	138,9			
368	51,7	7,5	81,6	140,8			
2.Set ($C_{IB,0}=3,5 \times 10^{-3}M$)							
353	49,6	14,3	76,7	140,6	0,353	0,102	0,545
358	50,3	14,5	77,8	142,6			
363	51	14,7	79,8	144,6			
368	51,7	14,9	80	146,6			
3.Set ($C_{IB,0}=3,7 \times 10^{-3}M$)							
353	49,6	14,6	72,8	137	0,362	0,107	0,531
358	50,3	14,8	73,8	138,9			
363	51	15	74,8	140,8			
368	51,7	15,2	75,9	142,8			
4.Set ($C_{IB,0}=5,6 \times 10^{-3}M$)							
353	49,6	22,5	66,1	138,2	0,359	0,163	0,478
358	50,3	22,8	67	140,1			
363	51	23,1	68	142,1			
368	51,7	23,4	69	144,1			

Reaktanların ve inert bileşenlerin (helyum) reaksiyon koşullarında (reaktör sıcaklığı) başlangıç konsantrasyonlarının hesaplanması

Örnek hesaplama 3

Bileşenlerin Başlangıç Derişimleri Hesabı

$$C_{i,0} = \frac{P}{RT} y_i \quad (6.5)$$

EK-6 (Devam) Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

$C_{i,0}$: i bileşenlerinin başlangıç konsantrasyonu (M)

y_i : i bileşenin mol kesri

P : deneyin gerçekleştiği basınç değeri, atm

R : evrensel gaz sabiti, ($\text{cm}^3 \cdot \text{atm} / \text{gmol} \cdot \text{K}$)

T : reaktör sıcaklığı, K

EtOH için Başlangıç Derişimi Hesabı (80°C)

Eş.6.5'deki formülde değerler yerine konulduğunda;

$$C_{\text{EtOH},0} = \frac{1 \text{ atm}}{(82,057 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{gmolK}})(80 + 273,15)} (0,367) = 1,27 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}}$$

$C_{\text{EtOH},0} = 1,27 \times 10^{-2} \text{ M}$ olarak bulunur.

He için Başlangıç Derişimi Hesabı (80°C)

Eş.6.5'deki formülde değerler yerine konulduğunda;

$$C_{\text{He},0} = \frac{1 \text{ atm}}{(82,057 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{gmolK}})(80 + 273,15)} (0,58) = 2 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}}$$

$C_{\text{He},0} = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ olarak bulunur.

IB için Başlangıç Derişimi Hesabı (teorik) (80°C)

Eş.6.5'deki formülde değerler yerine konulduğunda;

$$C_{\text{IB},0} = \frac{1 \text{ atm}}{(82,057 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{gmolK}})(80 + 273,15)} (0,053) = 1,83 \times 10^{-6} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}}$$

$C_{\text{IB},0} = 1,83 \times 10^{-3} \text{ M}$ olarak bulunur.

EK-6 (Devam) Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

IB Derişim Hesabı (Deneysel olarak) (80 °C)

$$C_{IB,0} = C_{EtOH,0} \left(\frac{X_{IB}}{X_{EtOH}} \right) \quad (6.6)$$

A= IB

B= EtOH

He free basisdeki giriş mol kesri için: $\frac{X_A}{X_B} = \frac{X_{IB}}{X_{EtOH}} = \frac{0,053}{0,367}$

$$X_A + X_B = 1$$

$$X_A = X_{IB} = 0,126$$

$$X_B = X_{EtOH} = 0,874$$

T=80 °C

$C_{EtOH,0} = 1,27 \times 10^{-2}$ M olarak $C_{i,0} = \frac{P}{RT} y_i$ formülünden bulunmuştur. Eş.6.6'deki formülde değerler yerine konulduğunda;

$$C_{IB,0} = C_{EtOH,0} \left(\frac{X_{IB}}{X_{EtOH}} \right) = 1,27 \times 10^{-2} \left(\frac{0,126}{0,874} \right) = 1,83 \times 10^{-3} \text{ M olarak bulunur.}$$

Yukarıda isobütenin akış hızının 6ml/dk olduğu durum için bileşenlerin 80 °C için başlangıç konsantrasyonu hesabı yapılmıştır. İsobütenin diğer akış hızlarında ve sıcaklıklarındaki başlangıç konsantrasyonları örnek hesaplama 3'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Bileşenlerin farklı akış hızlarında ve sıcaklıklarında hesaplanan başlangıç konsantrasyonları değerleri [11]

Sıcaklık(K)	$C_{EtOH,0}$ (M)	$C_{IB,0}$ (Teorik)(M)	$C_{IB,0}$ (Deneysel)(M)	$C_{He,0}$ (M)
1.Set (isobüten akış hızı 6ml/dk)				
353	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,83 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-2}$
358	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-2}$
363	$1,23 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-2}$
368	$1,21 \times 10^{-2}$	$1,75 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-2}$

EK-6 (Devam) Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

Çizelge 6.2. (Devam) Bileşenlerin farklı akış hızlarında ve sıcaklıklarında hesaplanan başlangıç konsantrasyonları değerleri [11]

Sıcaklık(K)	$C_{EtOH,0}(M)$	$C_{IB,0}(Teorik)(M)$	$C_{IB,0}(Deneysel)(M)$	$C_{He,0}(M)$
2.Set (isobüten akış hızı 11,5ml/dk)				
353	$1,22 \times 10^{-2}$	$3,52 \times 10^{-3}$	$3,52 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^{-2}$
358	$1,20 \times 10^{-2}$	$3,47 \times 10^{-3}$	$3,46 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-2}$
363	$1,18 \times 10^{-2}$	$3,42 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-2}$
368	$1,17 \times 10^{-2}$	$3,38 \times 10^{-3}$	$3,38 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-2}$
3.Set (isobüten akış hızı 12ml/dk)				
353	$1,25 \times 10^{-2}$	$3,07 \times 10^{-3}$	$3,70 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-2}$
358	$1,23 \times 10^{-2}$	$3,64 \times 10^{-3}$	$3,63 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-2}$
363	$1,22 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-2}$
368	$1,20 \times 10^{-2}$	$3,51 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{-3}$	$1,76 \times 10^{-2}$
4.Set (isobüten akış hızı 18ml/dk)				
353	$1,24 \times 10^{-2}$	$5,63 \times 10^{-3}$	$5,62 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-2}$
358	$1,22 \times 10^{-2}$	$5,55 \times 10^{-3}$	$5,53 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-2}$
363	$1,21 \times 10^{-2}$	$5,47 \times 10^{-3}$	$5,49 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-2}$
368	$1,19 \times 10^{-2}$	$5,36 \times 10^{-3}$	$5,40 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-2}$

Reaktan ve inert (helyum) bileşenlerin reaksiyon koşullarında (reaktör sıcaklığı molar akış hızlarının hesaplanması)

Reaktan ve inert(helyum) malzemenin molar akış hızı hesaplanırken bulunan derişim değerleri ve hacimsel akış hızlarından yararlanılmıştır.

Örnek hesaplama 4

Hacimsel Akış Hızları

$$V_{EtOH}=49,6\text{ml/dak}$$

$$V_{IB}=7,2\text{ml/dak}$$

$$V_{He}=78,3\text{ml/dak}$$

Başlangıç Konsantrasyonları

$$C_{EtOH,0}=1,27 \times 10^{-2}M$$

$$C_{IB,0}=1,83 \times 10^{-3}M$$

$$C_{He,0}=2 \times 10^{-2}M$$

EK-6 (Devam) Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

$$V_{\text{Toplam}} = V_{\text{EtOH}} + V_{\text{IB}} + V_{\text{He}}$$

$$V_{\text{Toplam}} = 135,1 \text{ ml/dak}$$

$$F_A = C_{A,0} \cdot V_{\text{Top}} \quad (6.7)$$

Eş.6.7'de;

F_A : A bileşenine ait molar akış hızı, mol/dak

$C_{A,0}$: A bileşenine ait başlangıç konsantrasyonu, mol/L

V_{Top} : Bileşenlerin toplam akış hızı, ml/dak

Eş.6.7 deki formüle değerler yerine konulduğunda;

$$F_{\text{EtOH},0} = C_{\text{EtOH},0} V_0 = (1,27 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}) (135,1 \frac{\text{ml}}{\text{dak}}) (\frac{1\text{L}}{10^3 \text{ml}}) = 1,72 \times 10^{-3} \text{ mol/dak}$$

$$F_{\text{IB},0} = C_{\text{IB},0} V_0 = (1,83 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}) (135,1 \frac{\text{ml}}{\text{dak}}) (\frac{1\text{L}}{10^3 \text{ml}}) = 2,47 \times 10^{-4} \text{ mol/dak}$$

$$F_{\text{He},0} = C_{\text{He},0} V_0 = 2 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} (135,1 \frac{\text{ml}}{\text{dak}}) (\frac{1\text{L}}{10^3 \text{ml}}) = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol/dak olarak}$$

bulunur.

Örnek hesaplama 4'de 80°C'de isobüten, helyum ve etanole ait molar akış hızları hesaplanmıştır. Bileşenler için farklı sıcaklıklarda ve molar oranlarında molar akış hızları örnek hesaplama 4'deki gibi hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. Bileşenlerin farklı sıcaklıklarda hesaplanan molar akış hızları [11]

Sıcaklık (K)	Molar Akış Hızı (mol/dak)		
	$F_{\text{EtOH},0}$	$F_{\text{IB},0}$	$F_{\text{He},0}$
1.Set ($C_{\text{IB},0} = 1,8 \times 10^{-3}, M$)			
353	$1,72 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$
358	$1,71 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$
363	$1,71 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$2,71 \times 10^{-3}$
368	$1,70 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$

EK-6 (Devam) Farklı sıcaklıklarda iso-büten, helyum ve etanol için molar akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve hacimsel akış hızları hesabı

Çizelge 6.3. (Devam) Bileşenlerin farklı sıcaklıklarda hesaplanan molar akış hızları [11]

Sıcaklık (K)	Molar Akış Hızı (mol/dak)		
	$F_{EtOH,0}$	$F_{IB,0}$	$F_{He,0}$
2.Set ($C_{IB,0}=3,5 \times 10^{-3}, M$)			
353	$1,72 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$
358	$1,71 \times 10^{-3}$	$4,93 \times 10^{-4}$	$2,64 \times 10^{-3}$
363	$1,71 \times 10^{-3}$	$4,93 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-3}$
368	$1,72 \times 10^{-3}$	$4,96 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-3}$
3.Set ($C_{IB,0}=3,7 \times 10^{-3}, M$)			
353	$1,71 \times 10^{-3}$	$5,07 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^{-3}$
358	$1,71 \times 10^{-3}$	$5,04 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^{-3}$
363	$1,72 \times 10^{-3}$	$5,07 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^{-3}$
368	$1,71 \times 10^{-3}$	$5,06 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^{-3}$
4.Set ($C_{IB,0}=5,6 \times 10^{-3}, M$)			
353	$1,71 \times 10^{-3}$	$7,77 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-3}$
358	$1,71 \times 10^{-3}$	$7,75 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-3}$
363	$1,72 \times 10^{-3}$	$7,80 \times 10^{-4}$	$2,29 \times 10^{-3}$
368	$1,72 \times 10^{-3}$	$7,78 \times 10^{-4}$	$2,29 \times 10^{-3}$

EK-7 Dönüşüm hesabı (X_{Af})

İsobütenin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklardaki dönüşümleri örnek hesaplama 1'deki gibi hesaplanmıştır.

Örnek hesaplama 1

İsobütenin başlangıç konsantrasyonunun $C_{IB,0}=1,8 \times 10^{-3}$ olduğu durumda dönüşüm hesabı

$$X_{Af} = \frac{\alpha_C A_C}{\alpha_C A_C + \alpha_A A_A} \quad (7.1)$$

Eş.7.1'deki

A_A : IB'e ait alan

A_C : ETBE'e ait alan

α_i : i bileşenine ait kalibrasyon faktörü

X_{Af} : A bileşenine ait dönüşüm değeri

İsobütene ait kalibrasyon faktörü değeri (α_A) ve ETBE'e (α_C) ait kalibrasyon faktörü değerleri Ek-5'ten alınmıştır. İsobütene ait alan (A_A) ve ETBE'e ait alan (A_C) değerleri Çizelge 7.1'den alınmıştır.

$T=353K$;

Reaksiyon verileri Eş.7.1'deki formülde yerine konulduğunda aşağıdaki sonuçlar elde edilir.

$$X_{Af} = \frac{((0,235) \cdot (5626500))}{((0,235) \cdot (5626500)) + ((0,957) \cdot (2754607))} = 0,33$$

$$X_{Af} = \frac{((0,235) \cdot (4504661))}{((0,235) \cdot (4504661)) + ((0,957) \cdot (2306728))} = 0,32$$

EK-7 (Devam) Dönüşüm hesabı (X_{Af})

$$X_{Af} = \frac{((0,235) \cdot (5712885))}{((0,235) \cdot (5712885)) + ((0,957) \cdot (2760202))} = 0,34$$

$$X_{Af} = \frac{((0,235) \cdot (5631184))}{((0,235) \cdot (5631184)) + ((0,957) \cdot (2664619))} = 0,34$$

$$X_{Af} = \frac{((0,235) \cdot (5423289))}{((0,235) \cdot (5423289)) + ((0,957) \cdot (2667837))} = 0,33$$

$$X_{Af} = \frac{((0,235) \cdot (5096887))}{((0,235) \cdot (5096887)) + ((0,957) \cdot (2635870))} = 0,32$$

$X_{Af(ort)}=0.33$ olarak bulunur. Örnek hesaplama 1'de isobütenin başlangıç konsantrasyonunun $1,8 \times 10^{-3} M$ ve sıcaklığının 353K olduğu durum için dönüşüm değeri hesaplanmıştır. İsobütenin diğer başlangıç konsantrasyonları ve sıcaklıkları için dönüşüm değerleri Örnek hesaplama 1'deki gibi hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. İsobütenin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon verileri ve hesaplanan dönüşümleri [11]

T(K)	A_A (IB)	A_B (EtOH)	A_C (ETBE)	X_{Af}
$C_{IB,0}=1,8 \times 10^{-3} M$				
353	2754607	13173833	5626500	0,33
	2306728	13076761	4504661	0,32
	2760202	13621862	5712885	0,34
	2664619	13744056	5631184	0,34
	2667837	13617039	5423289	0,33
	2635870	12576227	5096887	0,32
				$X_{Af(ort)}=0,33$
358	2129366	12845005	3619882	0,29
	2501966	13147942	4544176	0,31
	2561945	13394720	4787745	0,31
	2723913	12907799	5241776	0,32
	2655016	12779178	4970202	0,31
	2555350	12722637	4766242	0,31
				$X_{Af(ort)}=0,31$

EK-7 (Devam) Dönüşüm hesabı (X_{Af})

Çizelge 7.1 (Devam) İsobütenin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon verileri ve hesaplanan dönüşümleri [11]

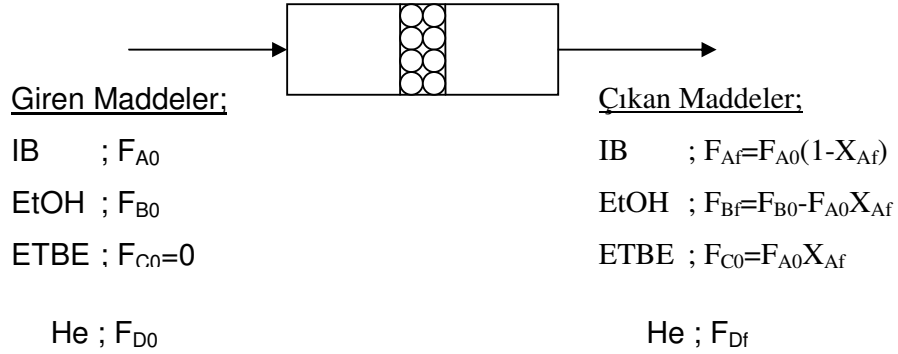
T(K)	A _A (IB)	A _B (EtOH)	A _C (ETBE)	X _{Af}
C_{IB,0}=1,8 x10⁻³M				
363	2164368	12867714	3482682	0,28
	2592007	12664768	4561423	0,3
	2547025	12746881	4299439	0,29
	2442674	13211026	4139506	0,29
	2455171	12379808	4063778	0,29
	2433359	11206671	3753681	0,27
				X_{Af(ort)}=0,29
368	2483722	13005636	3885350	0,28
	2436039	13059929	3670663	0,27
	2443128	11036550	3509797	0,26
	2091502	12269915	2867809	0,25
	2457890	12259657	3901715	0,28
	2077522	11716049	2525166	0,23
				X_{Af(ort)}=0,26
C_{IB,0}=3,5 x10⁻³M				
353	2079111	20623611	3889144	0,1
	2081479	23458268	4198893	0,1
	2049271	22683410	4127690	0,1
				X_{Af(ort)}=0,10
358	1952019	19737081	2957138	0,08
	2303395	25126252	3613609	0,08
				X_{Af(ort)}=0,08
363	2042497	21332746	3323742	0,09
	2085464	15675467	2526691	0,07
				X_{Af(ort)}=0,08
368	2012950	3660274,4	2850608	0,08
	2216846	27262421	2416663	0,06
				X_{Af(ort)}=0,07
C_{IB,0}=3,7 x10⁻³M				
353	3026	9104	1762	0,12
	2535	8808	1390	0,11
				X_{Af(ort)}=0,12
358	1937981	27331992	3027733	0,11
	1577510	27941726	2416161	0,11
	1870813	28807833	2908485	0,11
				X_{Af(ort)}=0,11

EK-7 (Devam) Dönüşüm hesabı (X_{Af})

Çizelge 7.1 (Devam) İsobütenin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon verileri ve hesaplanan dönüşümleri [11]

T(K)	A _A (IB)	A _B (EtOH)	A _C (ETBE)	X _{Af}
C_{IB,0}=3,7 x10⁻³M				
363	1326290	27542931	2046651	0,11
	1786170	36405987	2678559	0,1
	1715279	42423944	2595158	0,1
				X_{Af(ort)}=0,10
368	1738915	35418127	2099817	0,08
	1712262	38182193	1760459	0,07
	1733104	38857564	2302661	0,09
				X_{Af(ort)}=0,08
C_{IB,0}=5,6 x10⁻³M				
353	4559	5256	2517	0,18
	4652	6658	2453	0,18
				X_{Af(ort)}=0,18
358	2666214	10041520	3913912	0,17
	3022105	10522152	4859650	0,18
	3062041	10375480	5030289	0,18
	3114388	10104002	5477117	0,2
	3174188	9821682	5472178	0,19
	3136065	9801262	5210507	0,19
				X_{Af(ort)}=0,18
363	2682847	11528894	3708172	0,16
	3062115	11586067	4721463	0,18
	2646456	11714354	3668074	0,16
	2989235	11390739	4686063	0,18
	2673912	11789103	3915617	0,17
	3017738	12462943	4217899	0,16
	2587348	11101388	3479102	0,16
363	2679063	10551520	4110507	0,17
				X_{Af(ort)}=0,17
368	2776734	10916410	3950403	0,16
	3065929	12502357	4654357	0,17
	2732766	12013893	3607201	0,15
	2977028	11447823	4135012	0,16
	2774908	11620945	3706076	0,16
	3014414	12290452	4590298	0,17
				X_{Af(ort)}=0,16

EK-8 Borusal reaktörde reaksiyon hızı hesaplanması



Şekil .8.1. Borusal reaktörünün şematik gösterilişi [11]

A maddesi için yatışkın durum madde denkliği;

$$F_A|_z - F_A|_{z+\Delta z} + r_A \cdot S \cdot dz = 0 \quad (8.1)$$

$$-\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{F_A|_{z+\Delta z} - F_A|_z}{\Delta z} + r_A \cdot S = 0 \quad (8.2)$$

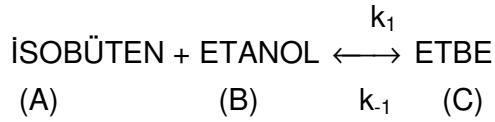
$$-\frac{dF_A}{dz} + r_A \cdot S \cdot dz = 0 \quad (8.3)$$

Eş.8.3'de $S \cdot dz$ yerine dV ve F_A yerine $F_{A0} \cdot (1-X_A)$ ifadeleri yazılıp gerekli matematiksel işlemler yapıldığında Eş.8.4'deki piston akışlı reaktör için tasarım denkliği elde edilir.

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (\text{Piston akışlı reaktör için tasarım denkliği}) \quad (8.4)$$

EK-8 (Devam) Borusal reaktörde reaksiyon hızı hesaplanması

Reaksiyon sistemi için hız sabitinin bulunması



$$-r_A = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C$$

$$-r_A = k_1 C_{A0} (1 - X_A) (C_{B0} - C_{A0} X_A) - k_{-1} (C_{C0} + C_{A0} X_A) \quad (8.5)$$

$$-r_A = k_1 C_{A0} (1 - X_A) C_{B0} - k_{-1} C_{A0} X_A \quad (8.6)$$

Eş.8.6'da k_{-1} yerine $\frac{k_{-1}}{K}$ (K denge sabiti) ve k_1 , C_{B0} yerine k_1' yazılıp gerekli matematiksel işlemler yapıldığında Eş.8.7'deki hız ifadesi elde edilir.

$$-r_A = k_1' C_{A0} \left[(1 - X_A) - \frac{X_A}{K C_{B0}} \right] \quad (8.7)$$

Eş.8.7'de $K \cdot C_{B0}$ yerine K' yazıldığında Eş.8.8'deki hız ifadesi elde edilir.

$$-r_A = k_1' C_{A0} \left[1 - X_A - \frac{X_A}{K'} \right] \quad (8.8)$$

Eş.8.8'deki hız ifadesi Eş.8.4'deki tasarım eşitliğinde yerine konulup gerekli matematiksel işlemler yapılarak hız sabiti Eş.8.9'deki gibi elde edilir.

$$k_1' = \frac{F_{A0}}{V C_{A0}} \left(-\frac{K'}{K'+1} \right) \ln \left(1 - \left(\frac{K'+1}{K'} \right) X_A \right) \quad (8.9)$$

EK-8 (Devam) Borusal reaktörde reaksiyon hızı hesaplanması

$$\ln K_p = -9,998 + \frac{7539,18}{T} - 2,12834 \ln T + 6,97017 \times 10^{-3} T - 3,68856 \times 10^{-6} T^2 - 9,7865 \times 10^{-11} T^3 \quad [52] \quad (8.10)$$

Eş.8.10'da farklı sıcaklıklar (353, 358, 363, 368K) için K_p değerleri hesaplanmış ve bulunan değerler Çizelge 8.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1. Sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan K_p değerleri [11]

T(K)	lnK	K_p
353	0,861	2,365
358	0,554	1,741
363	0,256	1,292
368	-0,033	0,967

$$K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (8.11)$$

Eş.8.11'de,

K_p : Basınçlar cinsinden denge sabiti

K_C : Konsantrasyonlar cinsinden denge sabiti

R : Evrensel gaz sabiti

T : Reaksiyon sıcaklığı

Δn : Mol sayısı farkı

353K için K_C değerinin hesaplanması

Eş.8.11 deki formül kullanılarak 353K için K_C değeri;

$$2,365 = K_C \cdot \frac{1}{\left(0,082057 \frac{\text{L.atm}}{\text{gmol.K}}\right)(353,15\text{K})}$$

$K_C = 68,534$ olarak hesaplanmıştır.

EK-8 (Devam) Borusal reaktörde reaksiyon hızı hesaplanması

İsobütenin başlangıç konsantrasyonunun $C_{B,0}=1,83 \times 10^{-3} \text{M}$ ve sıcaklığın 353K olduğu durum için reaksiyon hız sabiti (k_1') ve reaksiyon hızı örnek hesaplama 1'de hesaplanmıştır. İsobütenin diğer başlangıç konsantrasyonları ve sıcaklıkları için örnek hesaplama 1'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 8.2'de verilmiştir.

Örnek hesaplama 1

Reaksiyon hız sabitinin hesaplanması

$$k_1' = \frac{F_{A0}}{VC_{A0}} \left(-\frac{K'}{K'+1} \right) \ln \left(1 - \left(\frac{K'+1}{K'} \right) X_A \right)$$

$$k_1' = \frac{2,47 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dak}}}{3,358 \times 10^{-4} \text{L} \cdot 1,83 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \times \left(-\frac{0,870}{0,870+1} \right) \times \ln \left(1 - \left(\frac{0,870+1}{0,870} \right) 0,33 \right)$$

$$k_1' = 231 \frac{1}{\text{dak}}$$

Reaksiyon hızının hesaplanması

Yukarıda hesaplama yöntemi gösterilen k_1' değerleri kullanılarak, reaktör girişindeki reaksiyon hızları aşağıdaki bağıntıda hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 8.2'de verilmiştir.

$$-r_A = k_1' C_{A0} \quad (8.12)$$

$$-r_A = 231 \frac{1}{\text{dak}} \times (1,83 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}})$$

$$-r_A = 0,422 \frac{\text{mol}}{\text{L.dak}}$$

EK-8 (Devam) Borusal reaktörde reaksiyon hızı hesaplanması

$$-r_A^* = \frac{-r_A}{(1 - \varepsilon)\rho_{kat}} \quad (8.13)$$

Eş.8.13'deki

 ε : katalizörün boşluk kesri $\rho_{katalizör}$: katalizörün yoğunluğu, g/L

$$-r_A^* = \frac{0,422 \frac{mol}{L.dak}}{(1 - 0,32)760 g / L}$$

$$-r_A^* = 1,36 \times 10^{-5} \frac{mol}{gkat.s}$$

Çizelge 8.2. Reaksiyon sistemi için hesaplanan reaksiyon hız sabiti ve reaksiyon hızı değerleri [11]

T (K)	C _{IB,0} (M)	C _{EIOH,0} (M)	F _{IB,0} (mol/dak)	X _A	K _c
353	1,83x10 ⁻³	1,27x10 ⁻²	2,47x10 ⁻⁴	0,33	68,534
	3,52x10 ⁻³	1,22x10 ⁻²	4,95x10 ⁻⁴	0,10	68,534
	3,7x10 ⁻³	1,25x10 ⁻²	5,07x10 ⁻⁴	0,12	68,534
	5,62x10 ⁻³	1,24x10 ⁻²	7,77x10 ⁻⁴	0,18	68,534
	K'=K _c x C _{EIOH,0}	k ₁ '(1/dak)	-r _A (mol/L.dak)	-r _A * (mol/gkat.s)	
	0,87000	230,9861	0,422	10,36 x10 ⁻⁶	
	0,83600	47,28371	0,166	5,36 x10 ⁻⁶	
	0,85700	56,71172	0,209	6,76x10 ⁻⁶	
	0,86000	94,05701	0,528	10,7 x10 ⁻⁶	
T (K)	C _{IB,0} (M)	C _{EIOH,0} (M)	F _{IB,0} (mol/dak)	X _A	K _c
358	1,8x10 ⁻³	1,25x10 ⁻²	2,47x10 ⁻⁴	0,31	51,166
	3,46x10 ⁻³	1,2x10 ⁻²	4,93x10 ⁻⁴	0,08	51,166
	3,63x10 ⁻³	1,23x10 ⁻²	5,04x10 ⁻⁴	0,11	51,166
	5,53x10 ⁻³	1,2x10 ⁻²	7,75x10 ⁻⁴	0,18	51,166
	K'=K _c x C _{EIOH,0}	k ₁ '(1/dak)	-r _A (mol/L.dak)	-r _A * (mol/gkat.s)	
	0,63957	252,382	0,454	10,46 x10 ⁻⁶	
	0,61399	38,11004	0,131	4,25 x10 ⁻⁶	
	0,62934	53,52872	0,194	6,26 x10 ⁻⁶	
	0,62422	101,335	0,560	10,80 x10 ⁻⁶	

EK-8 (Devam) Borusal reaktörde reaksiyon hızı hesaplanması

Çizelge 8.2. (Devam) Reaksiyon sistemi için hesaplanan reaksiyon hız sabiti ve reaksiyon hızı değerleri [11]

T(K)	$C_{IB,0}(M)$	$C_{EIOH,0}(M)$	$F_{IB,0}$ (mol/dak)	X_A	K_c
363	$1,77 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-2}$	$2,46 \times 10^{-4}$	0,29	38,5
	$3,41 \times 10^{-3}$	$1,18 \times 10^{-2}$	$4,93 \times 10^{-4}$	0,08	38,5
	$3,6 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-2}$	$5,07 \times 10^{-4}$	0,10	38,5
	$5,49 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$7,8 \times 10^{-4}$	0,17	38,5
	$K' = K_c \times C_{EIOH,0}$	$k_1' (1/dak)$	$-r_A (mol/L.dak)$	$-r_A^* (mol/gkat.s)$	
	0,47355	309,4906	0,547	$10,76 \times 10^{-6}$	
	0,45430	39,78877	0,135	$4,37 \times 10^{-6}$	
	0,46970	50,30022	0,181	$5,83 \times 10^{-6}$	
	0,46585	102,9377	0,565	$10,82 \times 10^{-6}$	
T(K)	$C_{IB,0}(M)$	$C_{EIOH,0}(M)$	$F_{IB,0}$ (mol/dak)	X_A	K_c
368	$1,74 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$2,45 \times 10^{-4}$	0,26	29,212
	$3,38 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-2}$	$4,96 \times 10^{-4}$	0,07	29,212
	$3,54 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$5,06 \times 10^{-4}$	0,08	29,212
	$5,40 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-2}$	$7,78 \times 10^{-4}$	0,16	29,212
	$K' = K_c \times C_{EIOH,0}$	$k_1' (1/dak)$	$-r_A (mol/L.dak)$	$-r_A^* (mol/gkat.s)$	
	0,35346	593,5611	1,032	$30,3 \times 10^{-6}$	
	0,34178	35,76759	0,120	$3,89 \times 10^{-6}$	
	0,35054	40,71152	0,144	$4,64 \times 10^{-6}$	
	0,34762	107,1646	0,578	$10,86 \times 10^{-6}$	

EK-9 Denge dönüşümü hesabı

80°C'de denge dönüşüm değeri örnek hesaplama 1'de hesaplanmıştır.

Örnek hesaplama 1

80°C'de isobüten, helyum ve etanolün molar akış hızları;

$$F_{\text{EtOH},0} = 1,72 \times 10^{-3} \text{ mol/dak}$$

$$F_{\text{IB},0} = 2,47 \times 10^{-4} \text{ mol/dak}$$

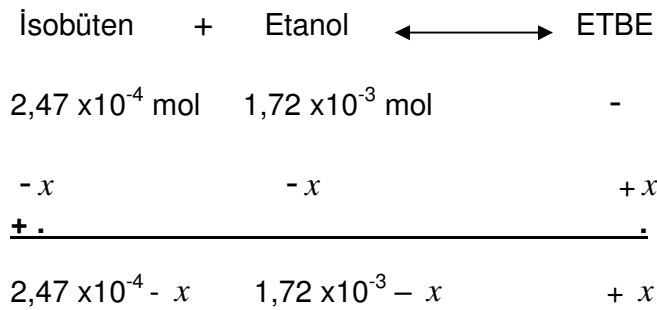
$$F_{\text{He},0} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol/dak}$$

Temel= 1dak olarak alındığında;

$$n_{\text{EtOH}} = 1,72 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{IB}} = 2,47 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{He}} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$n_{\text{toplama}} = 2,47 \times 10^{-4} - x + 1,72 \times 10^{-3} - x + x + 2,7 \times 10^{-3}$$

$$n_{\text{toplama}} = 4,667 \times 10^{-3} - x \text{ mol}$$

Sistem gaz fazında olduğu için denge sabiti aşağıdaki şekildedir;

$$K_y = K_p \times (P)^{\Delta n}$$

Sistemimiz için $\Delta n = -1$ dir ve $P = 1$ atm dir.

$$K_y = K_p \text{ dir.}$$

(9.1)

EK-9 (Devam) Denge dönüşümü hesabı

Sistem için

$$K_y = \frac{\left(\frac{x}{4,666 \cdot 10^{-3} - x}\right)}{\left(\frac{1,72 \cdot 10^{-3} - x}{4,666 \cdot 10^{-3} - x}\right) \left(\frac{2,47 \cdot 10^{-4}}{4,666 \cdot 10^{-3} - x}\right)} \cdot \text{dir}$$

Ek-8'de 353K Kp değeri 2,365 olarak hesaplanmıştı ve Eş.9.1'deki eşitlikte;

$$K_p = K_y = 2,365 \text{ (353K) dir.}$$

Ky = 2,365 alındığında ;

$$2,365 = \frac{\left(\frac{x}{4,666 \cdot 10^{-3} - x}\right)}{\left(\frac{1,72 \cdot 10^{-3} - x}{4,666 \cdot 10^{-3} - x}\right) \left(\frac{2,47 \cdot 10^{-4}}{4,666 \cdot 10^{-3} - x}\right)} \cdot \text{denklemleri düzenlendiğinde}$$

aşağıdaki gibi ikinci dereceden bir denklem elde edilir;

$$x^2 - (2,767 \times 10^{-3})x + (0,298 \times 10^{-6}) = 0$$

Yukarıdaki denklem çözüldüğünde köklerinden biri $x_1 = 0,1135 \times 10^{-3}$ olarak bulunur.

Dengede bileşenlerin molları;

$$n_{\text{EtOH},E} = 1,72 \times 10^{-3} - x \text{ mol}$$

$$n_{\text{IB},E} = 2,47 \times 10^{-4} - x \text{ mol}$$

$$n_{\text{ETBE},E} = x \text{ mol}$$

$$X_{AE} = \frac{X_{\text{ETBE},E}}{X_{\text{ETBE},E} + X_{\text{IB},E}} \quad (9.2)$$

Eş.9.2'de $X_{\text{ETBE},E}$, $X_{\text{IB},E}$ sırasıyla etil tersiyer bütül eter ve isobütenein reaktör çıkışındaki dengedeki mol kesirlerini göstermektedir.

EK-9 (Devam) Denge dönüşümü hesabı

Eş.9.2'deki denkleme 353K'deki hesaplanan denge değerleri konulduğunda;

$$X_{AE} = \frac{x}{x + (2,47 \times 10^{-4} - x)}$$

$$X_{AE} = \frac{0,1135 \times 10^{-3}}{2,47 \times 10^{-4}} \quad X_{AE} = 0,45 \quad (C_{IB,0} = 1,8 \times 10^{-3} M, T = 353 K)$$

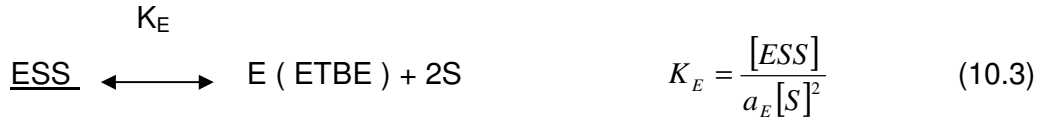
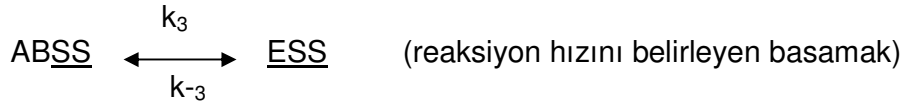
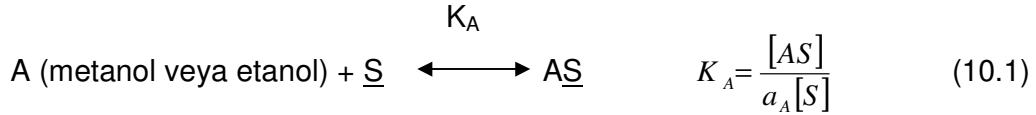
Örnek hesaplama 1'de isobütenin başlangıç konsantrasyonunun ve sıcaklığının $1,8 \times 10^{-3} M$, 353 olduğu durum için denge dönüşümü hesaplanmıştır. Isobütenin diğer başlangıç konsantrasyonlarındaki ve sıcaklıklarındaki denge dönüşümleri örnek hesaplama 1'de gibi hesaplanarak sonuçları Çizelge 9.1'de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Isobütenin farklı sıcaklıklarda ve başlangıç konsantrasyonlarında hesaplanan denge dönüşüm değerleri [11]

$C_{IB,0}(M)$	Sıcaklık(K)	X_{AE}
$1,8 \times 10^{-3}$	353	0,45
	358	0,38
	363	0,32
	368	0,26
$3,5 \times 10^{-3}$	353	0,43
	358	0,36
	363	0,3
	368	0,25
$3,7 \times 10^{-3}$	353	0,44
	358	0,37
	363	0,31
	368	0,25
$5,6 \times 10^{-3}$	353	0,43
	358	0,36
	363	0,3
	368	0,24

EK-10 ETBE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre reaksiyon hız eşitliğinin türetilmesi

Boz tarafından önerilen reaksiyon mekanizmasına göre elde edilen hız ifadesinin detaylı olarak çıkarılışı aşağıda verilmiştir [36].



Önerilen reaksiyon mekanizması LH tip reaksiyon mekanizması ile uyum göstermektedir. Reaksiyon hızını belirleyen basamağa göre reaksiyon hız denklemi;

$$r = k_3[\underline{ABSS}] - k_{-3}[\underline{ESS}] \quad (10.4)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Eş.10.1, Eş.10.2 ve Eş.10.3 Eş.10.4'de yerine konulup düzenlenirse;

$$r = [S]^2 (k_3 K_A K_B a_A a_B - k_{-3} K_E a_E) \quad (10.5)$$

eşitliği elde edilir.

EK-10 (Devam) ETBE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre reaksiyon hız eşitliğinin türetilmesi

Katalizörün birim kütlesi başına aktif merkezlerin toplam sayısı (mol/g);

$$S_0 = [S] + [AS] + 2[ABSS] + 2[ESS] \quad (10.6)$$

şeklinde ifade edilir. Eş.10.1, Eş.10.2 ve Eş.10.3 Eş.10.6'da yerine konularak gerekli matematiksel işlemler yapıldığında Eş.10.7'deki gibi ikinci dereceden denklem elde edilir.

$$2(K_A K_B a_A a_B + K_E a_E)[S]^2 + (1 + K_A a_A)[S] - [S_0] = 0 \quad (10.7)$$

Eş.10.7'deki ikinci dereceden denklem çözüldüğünde köklerden biri Eş.10.8'deki gibi bulunur;

$$[S] = \frac{-(1 + K_A a_A) + \sqrt{(1 + K_A a_A)^2 + 8S_0(K_A K_B a_A a_B + K_E a_E)}}{4(K_A K_B a_A a_B + K_E a_E)} \quad (10.8)$$

Eş.10.8 Eş.10.5'de yerine konularak Eş.10.8 elde edilir.

$$r = \left[\frac{\sqrt{(1 + K_A a_A)^2 + 8S_0(K_A K_B a_A a_B + K_E a_E)} - (1 + K_A a_A)}{4(K_A K_B a_A a_B + K_E a_E)} \right]^2 (k_3 K_A K_B a_A a_B - k_{-3} K_E a_E) \quad (10.9)$$

Eş.10.9'da $K = k_3 / k_{-3}$ (K reaksiyon denge sabiti) ifadesi kullanılıp denklem düzenlenirse Eş.10.10 elde edilir.

$$r = \frac{k_3(K_A K_B a_A a_B - \frac{K_E a_E}{K})}{16} \left[\frac{\left[(1 + K_A a_A)^2 + 8S_0 K_A K_B (a_A a_B + \frac{K_E a_E}{K_A K_B}) \right]^{1/2} - (1 + K_A a_A)}{K_A K_B a_A a_B + K_E a_E} \right]^2 \quad (10.10)$$

EK-10 (Devam) ETBE Sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre reaksiyon hız eşitliğinin türetilmesi

$$r = \frac{(k_3 K_A K_B)}{16} \left[a_A a_B - \frac{K_E a_E}{K_A K_B} \right] \left[\frac{\left[(1 + K_A a_A)^2 + 8 S_0 K_A K_B \left(a_A a_B + \frac{K_E a_E}{K_A K_B} \right) \right]^{1/2} - (1 + K_A a_A)}{K_A K_B a_A a_B + K_E a_E} \right]^2 \quad (10.11)$$

Eş.10.11'e $k = (k_3 K_A K_B)/16$, $k'' = 8(K_B S_0)K_A$ ve $K = (K_A K_B)/K_E$ ifadeleri yerleştirildiğinde Eş.10.12 elde edilir.

$$r = k \left(a_A a_B - \frac{a_E}{K} \right) \times \left[\frac{\left[(1 + K_A a_A)^2 + k'' a_A a_B + \left(\frac{K_E}{K_A K_B} \right) a_E \right]^{1/2} - (1 + K_A a_A)}{\left(K_A K_B a_A a_B + K_E a_E \right)} \right]^2 \quad (10.12)$$

Literatüre bakıldığında alkollerin adsorplanma derecelerinin olefin ve eterlere nazaran 2 kat daha fazla olduğu görülmektedir [22]. Eterlerin adsorpsiyon denge sabiti alkollerin adsorpsiyon denge sabinden düşük olduğundan

Eş.11.12'deki terim $(K_E a_E)$ ve $\left(\frac{a_E}{K}\right)$ terimleri ihmal edilmiştir. Eş.10.12, k yerine $(k_3 K_A K_B)/16$ yazıldığında Eş.10.13 'deki eşitlik elde edilir.

$$r = \left(\frac{k_3}{16 K_A K_B} \right) \frac{a_A}{a_B} \left[\sqrt{\left(\frac{1}{a_A} + K_A \right)^2 + k'' \left(\frac{a_A}{a_B} \right)} - \left(\frac{1}{a_A} + K_A \right) \right]^2 \quad (10.13)$$

Eş.10.13'deki $\frac{k_3}{16 K_A K_B}$ yerine k' yazıldığında aşağıdaki denklem elde edilir.

EK-10 (Devam) ETBE Sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre reaksiyon hız eşitliğinin türetilmesi

$$r = k' \left(\frac{a_A}{a_B} \right) \times \left\{ \left[\left(\frac{1}{a_A} + K_A \right)^2 + k'' \left(\frac{a_B}{a_A} \right) \right]^{1/2} - \left(\frac{1}{a_A} + K_A \right) \right\}^2 \quad (10.14)$$

Yapılan bu çalışmada reaksiyon gaz fazında gerçekleştirilmiştir ve Eş.10.14'deki formülde aktivite katsayıları yerine kısmi basınçlar kullanılmıştır. Bu nedenle hız ifadesi gaz fazında ETBE sentez reaksiyonu için kısmi basınçlar cinsinden Eş.10.15'deki gibi yazılmıştır.

$$r = k' \left(\frac{P_{EtOH}}{P_{IB}} \right) \left\{ \left[\left(\frac{1}{P_{EtOH}} + K_{EtOH} \right)^2 + k'' \left(\frac{P_{IB}}{P_{EtOH}} \right) \right]^{1/2} - \left(\frac{1}{P_{EtOH}} + K_{EtOH} \right) \right\}^2 \quad (10.15)$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞEN, Nilgün
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 20.02.1978 Samsun
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 412 45 39
Faks : 0 (312) 231 10 17
e-mail : nilgunsen2001@yahoo.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh.	2001
Lise	Samsun Ondokuzmayıs Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2001-2007	Em. Genel Müd.Kriminal Pol. Lab.	Komiser

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Masa Tenisi, İngilizce, Bilgisayar teknolojileri, Yüzme,

