

155249

**KURŞUNSUZ BENZİN KATKI MADDESİ DİETİL ETERİN (DEE)
ÜRETİMİ ÜZERİNE KİNETİK ÇALIŞMALAR**

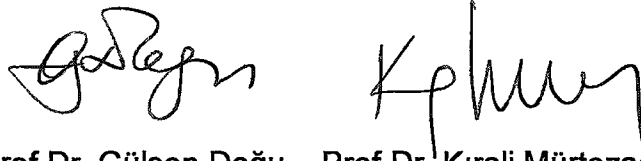
Kemal ARSLAN

**YÜSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA MÜHENDİSLİĞİ)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Eylül 2004
ANKARA**

Kemal ARSLAN tarafından hazırlanan KURŞUNSUZ BENZİN KATKI MADDESİ DİETİL ETERİN (DEE) ÜRETİMİ ÜZERİNE KİNETİK ÇALIŞMALAR adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof.Dr. Gülşen Doğu – Prof.Dr. Kırallı Mürtezaoğlu

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Timur Doğu



Üye : Prof.Dr. Kırallı Mürtezaoğlu



Üye : Doç.Dr. İrfan Ar



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



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vii
EKLERİN LİSTESİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KALİTELİ BENZİN VE ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1. Kaliteli Benzin Formülasyonu	5
2.2. Oksijenli Bileşenler	7
2.2.1. Oksijenli bileşenlerin tarihsel gelişimi	7
2.2.2. Oksijenli bileşenlerin üretimi ve özellikleri	8
2.3. Eterleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler	21
2.3.1. Zeolitler	21
2.3.2. Heteropoli asitler (HPA)	22
2.3.3. Asidik iyon değiştirici reçineler	24
2.4. Eterleşme Reaksiyonları İçin Önerilen Reaksiyon Mekanizmaları.....	29
2.4.1. Langmuir-Hinshelwood (LH) tip reaksiyon mekanizması	29
2.4.2. Rideal-Eley (RE) tip reaksiyon mekanizması	31
3. ETERLEŞME REAKSİYONLARI İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	33
3.1. Metil Tersiyer Bütil Eter (MTBE) ile İlgili Literatür Araştırması	33

3.2. Etil Tersiyer Bütıl Eter (ETBE) ile İlgili Literatür Araştırması	36
3.3. Tersiyer Amil Metil Eter (TAME) ile İlgili Literatür Araştırması	37
3.4. Tersiyer Amil Etil Eter (TAEE) ile İlgili Literatür Araştırması	39
3.5. Dietil Eter (DEE) ile İlgili Literatür Araştırması	40
3.6. Dimetil Eter (DME) ile İlgili Literatür Araştırması	41
3.7. Diizopropil Eter (DIPE) ile İlgili Literatür Araştırması	41
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
4.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
4.2. Deney Düzeneği.....	45
4.3. DEE Sentez Reaksiyonu Deneyleri	45
4.4. Gaz Kromatograf Çalışma Şartlarının Belirlenmesi	47
4.5. Gaz Kromatograf Kalibrasyon Faktörlerinin Belirlenmesi	49
4.6. DEE Sentez Reaksiyonu Sıcaklık Aralığında Asidik İyon Değiştirici Reçine Amberlit-15'in Optimum Çalışma Sıcaklığının Belirlenmesi	50
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	52
5.1. DEE Sentez Reaksiyonu Sıcaklık Aralığında Amberlit-15'in Optimum Çalışma Sıcaklığının Belirlenmesi.....	52
5.2. Etanolün Dehidratif Eterleşme Reaksiyonu ile DEE Sentezinin Gerçekleştirilmesi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi	55
5.3. DEE Sentez Reaksiyonu İçin Reaksiyon Mekanizması Önerme	63
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR.....	72
EKLER.....	77
ÖZGEÇMİŞ	130

**KURŞUNSUZ BENZİN KATKI MADDESİ DİETİL ETERİN (DEE) ÜRETİMİ
ÜZERİNE KİNETİK ÇALIŞMALAR
(Yüksek Lisans Tezi)**

Kemal ARSLAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2004**

ÖZET

Yapılan çalışmanın temel amacı, araç yakıtlarının çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltabilmek amacıyla çevre dostu benzin eldesinde katkı maddesi olarak kullanılabilme niteliğine sahip olan dietil eter (DEE) sentezini gerçekleştirmektir. Çalışmanın ilk aşamasında, Amberlit-15 katalizörleri farklı sıcaklıklarda (403-463K) 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş ve işlem sıcaklığı arttıkça Amberlit-15'in hidrojen iyon değişim kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir. Katalizör aktivitesi 453K'e dek yaklaşık olarak sabit kalmış ancak 463K reaksiyon sıcaklığında aktivite zamanla azalmıştır. Amberlit-15'in DEE üretim reaksiyonu için oldukça aktif olduğu ve 403-453K sıcaklık aralığında, 8 saatlik reaksiyon periyodu boyunca kararlılığını koruduğu belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, sıvı fazda, dolgulu sürekli diferansiyel akış reaktörü kullanılarak, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 katalizörü üzerinde, 403-453K sıcaklık aralığında etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezlenmiştir. Gözlenen reaksiyon hızı ve dönüşümün artan başlangıç etanol konsantrasyonu ile birlikte azaldığı ve artan sıcaklıkla birlikte arttığı belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında, DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasının hız parametreleri farklı sıcaklıklarda elde

edilen deneysel başlangıç hız verilerinin Levenberg-Marquardt regresyon analizi ile belirlenmiştir.



Bilim Kodu : 937
Anahtar Kelimeler : Çevre dostu benzin, DEE, etanol, dehidratif eterleşme, Amberlit-15
Sayfa Adedi : 146
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Gülşen Doğu-Prof.Dr. Kırallı Mürtezaoğlu

**KINETICS STUDIES FOR THE PRODUCTION OF DIETHYL ETHER (DEE)
USED AS UNLEAD GASOLINE ADDITIVES
(M.Sc. Thesis)**

Kemal ARSLAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
September 2004**

ABSTRACT

Basic aim of this study is to reduce the negative effects of transportation fuels on the ecosystem and especially on human health by the synthesis of diethyl ether (DEE) for environmentally clean gasoline production. In the first part of the study, Amberlyst-15 catalyst particles were heat treated at different temperatures (403-463K) during 2h and it was determined that, hydrogen ion-exchange capacity of Amberlyst-15 decreases with increasing temperature of the heat treatment. The activity of catalyst was approximately constant up to 453K; then activity decreased steadily when reaction temperature was 463K. It was determined that, Amberlyst-15 is very active for DEE reaction of production and shows stable behavior during the reaction period of 8h. at the temperature range between 403 and 453K. In the second part of the study, DEE was synthesised in liquid phase using a packed-continuous differential flow reactor, over the acidic ion-exchange resin catalyst Amberlyst-15 at the temperature range between 403 and 453K by the dehydrative etherification reaction of ethanol. It was determined that, observed reaction rate and conversion decrease with increasing initial ethanol concentration and increase with increasing reaction temperature. In the last part of the study, the rate parameters of the proposed reaction mechanism for synthesis of DEE

were estimated by Levenberg-Marquardt regression analysis of the experimental initial rate data at different temperatures.



Science Code : 937
Keywords : Environmentally clean gasoline, DEE, ethanol, dehydrative etherification, Amberlyst-15
Page Number : 146
Adviser : Prof. Dr. Gülşen Doğu-Prof.Dr. Kırallı Mürtezaoğlu

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca engin bilgisi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, desteğini ve ilgisini benden esirgemeyen, çalışma disiplini ve azmini örnek aldığım saygıdeğer Hocam Prof.Dr. Gülşen DOĞU'ya, çalışmalarım boyunca beni destekleyen, değerli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Sayın Hocam Prof.Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU'na, kıymetli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, O.D.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Hocam Prof.Dr. Timur DOĞU'ya, çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında kıymetli bilgi ve tecrübeleri ile büyük katkılar sağlayan Sayın Hocam Dr. Nuray OKTAR'a, yaşamım boyunca beni destekleyen, verdiğim tüm kararlarda yanımda olan sevgili annem Elife ARSLAN'a ve bu günlerimi görebilmesini arzu ettiğim sevgili babam Musa ARSLAN'a, manevi desteği ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili Asena KOCAKUŞAK'a, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. FCC hafif benzin bileşimi.....	5
Çizelge 2.2. Hafif benzinin yeniden formülasyonu için önerilen temel değişiklikler	6
Çizelge 2.3. Hafif benzinin yeniden formülasyonu için önerilen bazı oksijenli bileşenlerin fiziksel özellikleri.....	9
Çizelge 2.4. Bazı hidrokarbonların ve oksijenli bileşenlerin fiziksel özellikleri	12
Çizelge 2.5. Ticari amaçlı kullanılan bazı reçinelerin fiziksel özellikleri	26
Çizelge 4.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....	44
Çizelge 4.2. Amberlit-15 katalizörünün bazı fiziksel özellikleri	44
Çizelge 4.3. Gaz kromatograf çalışma şartları	48
Çizelge 5.1. DEE sentez reaksiyonunun farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki gözlenen reaksiyon mertebeleri ve reaksiyon hız sabiti değerleri.....	62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Makroretiküler gözenekli reçine taneciğinin şematik gösterilişi...	27
Şekil 4.1. DEE sentezinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterilişi	46
Şekil 5.1. Farklı sıcaklıklarda ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15 katalizörlerinin hidrojen iyon değişim kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	53
Şekil 5.2. DEE sentez reaksiyonunda, saf etanolün (17,12M) dönüşüm değerlerinin zamana göre değişiminin, 463K reaksiyon sıcaklığında incelenmesi	54
Şekil 5.3. DEE sentez reaksiyonunda, saf etanolün (17,12M) dönüşüm değerlerinin zamana göre değişiminin, farklı sıcaklıklarda incelenmesi	57
Şekil 5.4. DEE sentez reaksiyonunda, başlangıç etanol konsantrasyonunun dönüşüm değerleri üzerindeki etkisinin farklı sıcaklıklarda incelenmesi.....	58
Şekil 5.5. DEE sentez reaksiyonunda, başlangıç etanol konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin farklı sıcaklıklarda incelenmesi	59
Şekil 5.6. DEE sentez reaksiyonunda, başlangıç etanol konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin logaritmik olarak farklı sıcaklıklarda incelenmesi.....	61
Şekil 5.7. DEE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın gözlenen reaksiyon hız sabiti üzerindeki etkisinin incelenmesi.....	63

EKLERİN LİSTESİ

Ek	Sayfa
Ek-1. Farklı Sıcaklıklarda Isıya Tabi Tutulmuş Amberlit-15 Katalizörlerinin Hidrojen İyon Değişim Kapasitelerinin Hesaplanması	78
Ek-2. Gaz Kromatograf Kalibrasyon Faktörlerinin Belirlenmesi.....	86
Ek-3. Dolgulu Sürekli Diferansiyel Akış Reaktöründe Reaksiyon Hızı Ve Ürün Dönüşümünün Hesaplanması	93
Ek-4. DEE Sentez Reaksiyonu Deney Verileri	95
Ek-5. DEE Sentez Reaksiyonu İçin Önerilen Reaksiyon Mekanizmasına Göre Reaksiyon Hız Eşitliğinin Türetilmesi.....	109
Ek-6. Mol Kesri Ve Aktivite Değerlerinin Belirlenmesi	126
Ek-7. DEE'in Farklı Üretim Yöntemleri Ve Kullanım Alanları	128

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler Açıklama

a_i	i bileşenin aktivitesi
A_i	i bileşeninin gaz kromatograf pik alanı
C_{i0}	i bileşeninin başlangıç besleme konsantrasyonu, mol/l
C_{if}	i bileşeninin çıkış şartlarındaki konsantrasyonu, mol/l
E_a	Aktivasyon enerjisi, j/mol
F_{i0}	i bileşeninin başlangıç molar akış hızı, mol/s
F_{if}	i bileşeninin çıkış şartlarındaki molar akış hızı, mol/s
k	Görünür reaksiyon hız sabiti, $(\text{mol})^{1-n} \text{ L}^n/\text{g kat s}$
K	Adsorpsiyon denge sabiti, ml/g
m	Katalizör miktarı, g
n	Görünür reaksiyon mertebesi
MW	Molekül ağırlığı, g/mol
r_A	Reaksiyon hızı, $\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}$
r_A^*	Katalizör miktarı cinsinden reaksiyon hızı, $\text{mol}/\text{g kat s}$
R	İdeal gaz sabiti, 8,314 j/mol K
S_0	Katal.'ün birim kütlesi başına aktif m.'lerin toplam sayısı, mol/g
T	Reaksiyon sıcaklığı, K
V	Reaktör hacmi, m^3
V_i	i bileşeninin besleme karışımındaki miktarı, ml
V_t	Besleme karışımının toplam miktarı, ml
X_{if}	Dönüşüm
X_i	i bileşeninin mol kesri
y_i	i bileşeninin hacim kesri
α_i	i bileşeninin relatif kalibrasyon faktörü
ϵ_b	Kolon boşluk kesri

ρ_{kat}	Katalizörün görünür yoğunluğu, g/cm ³
$\dot{V}$	Hacimsel akış hızı, cm ³ /s

Kısaltmalar

DEE	Dietil eter
DiPE	Diizopropil eter
DME	Dimetil eter
DRIFT	Diffuse reflectance infrared fourier transform
EPA	Çevre koruma dairesi
ER	Eley-Rideal
ETBE	Etil tersiyer bütil eter
FCC	Fluid catalytic cracking
FID	Alev iyonlaşma dedektörü
HPA	Heteropoli asitler
IA	İzoamilen
IB	İzobüten
2M1B	2-metil-1-büten
2M2B	2-metil-2-büten
İPA	İzopropil alkol
KU	Keggin birimi
LH	Langmuir-Hinshelwood
MeOH	Metanol
MTBE	Metil tersiyer bütil eter
RE	Rideal-Eley
RVP	Reid buhar basıncı
TAA	Tersiyer amil alkol
TAEE	Tersiyer amil etil eter
TAME	Tersiyer amil metil eter
TAOH	Tersiyer amil alkol
TBA	Tersiyer bütil alkol

3M1B 3-metil-1-büten
XPS X-ışınları foto elektron spektroskopisi



1. GİRİŞ

Araç yakıtlarının yeniden formülasyonla üretimi önemli çevresel araştırmalar arasında yer almaktadır. 80'lerin sonunda ve 90'ların başında, çevresel problemlere karşı kamu hassasiyetinin arttığı hükümetlerin ve düzenleyici kuruluşların bu problemlere karşı daha duyarlı hale geldiği görülmüştür. Uygulanan yasal yaptırımlar ve düzenlemeler, taşıt yakıtlarının ekosistem ve özellikle insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmayı amaçlamaktadır. Yasal yaptırımlar, bu alandaki çalışmaların pek çoğu ile birlikte taşıt yakıtlarının uygun kalite standartlarının belirlenmesinde önemli bir etken olmuştur.

Motorlu taşıtlarda kullanılan geleneksel benzin, bir hidrokarbonlar karışımı olup rafinerilerde ağır naftanın katalitik parçalanması neticesinde elde edilmektedir. Kaliteli benzin ise, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlardan oluşmaktadır ve içerisine yanma kalitesini artırıcı ve birikimi önleyici katkı maddeleri ilave edilmektedir. Yakıtın oktan sayısının yükseltilmesi ile araçlarda iyi ve tam yanmanın sağlanabilmesi, egzoz emisyonlarının ve benzin karışımının uçuculuğunun azaltılabilmesi için kurşun ve mangan bileşikler benzin karışımına ilave edilmekteydi. Ancak kurşun ve mangan bileşiklerinin ağır metaller olması ve insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı bu maddelerin benzin katkı maddesi olarak kullanımları yasal düzenlemeler ile sınırlandırılmış ve 1980'lerin başında kurşunsuz benzine olan talebin artması ile kurşun ve mangan bileşikleri yerine oksijenli bileşenlerin benzin katkı maddesi olarak kullanılmaları gündeme gelmiştir. Oksijenli bileşenler yanma özelliklerinden dolayı motor vuruntusu olarak bilinen ve istenilmeyen olayları önlemektedirler (1).

Yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilen oksijenli bileşenler; alkoller (metanol, etanol ve tersiyer bütıl alkol (TBA)) ve eterlerdir (metil tersiyer bütıl eter (MTBE), etil tersiyer bütıl eter (ETBE), tersiyer amil metil eter (TAME) ve tersiyer amil etil eter (TAEE), dietil eter (DEE) ve diizopropil eter (DİPE)).

Oksijenli bileşenlerin benzin karışımına ilave edilmesi ile içten yanmalı motor sistemlerinde iyi ve tam yanma sağlanmakta ve bu sayede egzozlardan çevreye atılan yanmamış hidrokarbon ve karbon monoksit miktarlarında azalma gözlenmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda benzin karışımına % 15 oranında oksijenli bileşen ilave edilmesi ile egzozlardan çevreye atılan yanmamış hidrokarbon ve karbon monoksit miktarlarında % 5-7 oranında azalma sağlandığı belirtilmektedir (2).

Çevre dostu kaliteli benzin eldesinde oksijenli bileşenlerin katkı maddesi olarak kullanılmasının yanında, benzin karışımının yeniden formülasyonu için bir takım değişikliklerin yapılması önerilmektedir. Önerilen değişiklikler; benzen içeriğinin hacimce % 1'in altına indirilmesi, aromatik içeriğinin hacimce maksimum % 25 olması ve uçucu bileşen miktarının azaltılmasıdır, yapılan incelemelerde benzin karışımının aromatik içeriğinin % 20 oranında azaltılması ile egzoz emisyonlarında % 6 oranında azalma sağlandığı belirlenmiştir (3).

Son yıllarda, dünyanın pek çok ülkesinde, kullanımı yasalarla zorunlu hale getirilen çevre dostu ve kaliteli benzine artan talep oksijenli yakıt bileşenlerinin üretimini her geçen gün artırmaktadır. Oksijenli bileşenler yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaya başlandıkları ilk zamanlarda MTBE, kullanımı en çok tercih edilen oksijenli bileşik olmasına rağmen bu eterin toksik özelliklerinin bulunması ve su kirliliği problemlerine neden olması, canlıların kas ve sinir sistemlerine zarar vermesi ve karsinogenik etkiye sahip olmasından dolayı üreticiler, alternatif katkı maddelerinin üretilmesine yönelmişlerdir. FCC C₄ reaktif olefinlerinden izobüten ile etanolün katalitik reaksiyonu sonucu sentezlenen ETBE, MTBE'ye iyi bir alternatiftir ve MTBE gibi ticari olarak sentezlenip kullanılabilir. Ancak FCC C₅ reaktif olefinleri ile metanol ve etanolün katalitik reaksiyonları neticesinde sentezlenen TAME ve TAEE'in kullanımları yaygın değildir. Avrupa ve Türkiye'de 1985 yılından itibaren kurşunsuz benzin kullanımı ile ilgili çalışmalara başlanmış ve son

zamanlarda taşıtların bu tür yakıtları kullanacak motor sistemleri ile üretilmesi zorunlu tutulmuştur.

C₄ ve C₅ reaktif olefinleri ile metanol ve etanolün katalitik tepkimeleri sonucu elde edilen tersiyer eterler son zamanlara dek benzin katkı maddesi olarak kullanımları en yaygın olan eterlerdi. Ancak, günümüzde bu eterlerin üretimi ve kullanımlarında ortaya çıkan problemlerden dolayı, ülkemizde ve etanolün düşük maliyetle elde edilebildiği ülkelerde, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile elde edilen DEE'in, benzin katkı maddesi olarak kullanımı en uygun oksijenli bileşen olabileceği düşünülmektedir. DEE sentez reaktifi olan etanol, şeker pancarı melasının fermantasyonu yolu ile kolay ve ucuz bir şekilde elde edilebilmekte, ayrıca DEE'in canlılar ve çevre üzerinde bilinen herhangi bir olumsuz etkisi bulunmamaktadır.

Bu nedenlerden dolayı, yapılan çalışmada, sıvı fazda dolgulu-sürekli diferansiyel akış reaktöründe, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezi gerçekleştirilmiş ve katalizör olarak, sanayi ölçekli uygulamalarda ve literatürdeki eterleşme reaksiyon çalışmalarında da yaygın olarak kullanılan asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 kullanılmıştır. Çalışmada, farklı reaksiyon sıcaklıkları ve başlangıç etanol konsantrasyonlarının DEE sentez reaksiyonu üzerindeki etkileri incelenerek reaksiyon kinetiği belirlenmeye çalışılmış, ayrıca DEE sentez reaksiyonu sıcaklık aralığında, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15'in optimum çalışma sıcaklığını belirlemek amacı ile katalizörün bu sıcaklık aralığındaki aktivite kaybı da test edilmiştir.

2. KALİTELİ BENZİN VE ÖZELLİKLERİ

Atmosferdeki reaktiviteleri dikkate alındığında ozon oluşumuna ve önemli çevre kirliliğine neden olan uçucu hidrokarbonlar içinde C₅, C₆ ve C₇ reaktif olefinlerinin önemli bir yer tuttıkları görülür. Egzoz gazlarından ve benzinin buharlaşması ile çevreye atılan hidrokarbonlardan olan benzen ve diğer bazı aromatik bileşikler, karsinogenik etkileri nedeniyle insan sağlığını olumsuz biçimde etkilemektedirler. Motorlu taşıtların egzozlarından çevreye bıraktıkları egzoz emisyonları; yanmamış uçucu hidrokarbonlar, karbon monoksit ve azot oksitler 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. Motorlu taşıtların egzozlarından çevreye bıraktıkları egzoz emisyonlarının çevre ve canlılar üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak yada tamamen ortadan kaldırmak amacıyla yapılan çalışmalardan birisi kaliteli benzin, bir başka deyişle 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 edilebilmesi 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 başlanmıştır. Avrupa ve Türkiye'de bu konu 1985 yılında gündeme gelmiş, aynı yıl içerisinde 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 temeli kaliteli benzin eldesine dayanmakla birlikte bu tür benzinlerin kullanımını yaygınlaştırmak da önemli bir unsur olarak göz önünde bulundurulmalıdır. Benzin katkı maddesi olarak oksijenli bileşiklerin kullanılması uzun zamandan beri

araştırma konusu olmuştur. Bu konu üzerine yapılan çalışmalar 1970’li yıllarda artan enerji bunalımı ve petrol krizi ile birlikte gündeme bir kez daha gelmiş, özellikle ham petrol ihraç eden ülkeler tarafından konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. 1980’li yılların başlarında kurşunsuz benzine artan talep oksijenli yakıt bileşenlerine olan ilgiyi artırmıştır.

2.1. Kaliteli Benzin Formülasyonu

Motorlu taşıtlarda yakıt olarak kullanılan geleneksel benzin, yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar karışımını içeren naftanın katalitik parçalanması sonucu rafinerilerde üretilmektedir. Günümüz motorlu taşıt 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 ve kaliteli benzin elde edilmektedir. FCC hafif benzin bileşimi Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. FCC hafif benzin bileşimi (4)

Bileşen	Ağırlıkça Yüzde (%ağırlık)
C ₄ ve daha 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

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

Çizelge 2.2. Hafif benzinin yeniden formülasyonu için önerilen temel değişiklikler (3)

• 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 bileşikleri içermemeli
• Uçucu bileşen miktarları azaltılmalı
• Depoziti engelleyici deterjan katkı maddeleri ilave edilmeli

Yukarıda önerilen temel değişikliklere bağlı kalınarak aromatik içeriğinin %45’ten %20’ye azaltılması ile egzoz emisyonlarında %6 oranında azalma sağlandığı görülmüştür (3).

Kaliteli benzin eldesinde yukarıda özetlenen temel değişikliklerin uygulanması ile kurşun ve mangan bileşiklerinin (kurşun tetra etil asetat, metil siklopentadienil mangan trikarbonil vb.) benzin karışımından uzaklaştırılması, benzinin oktan sayısının düşmesine böylece motor vuruntusunun artarak iyi ve tam yanmanın gerçekleşmemesine neden olmaktadır. Oktan sayısı, benzinle çalışan motor sistemlerinde yakıtın motor vuruntusuna karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olarak tanımlanmakta ve n-heptanın oktan sayısı 0 ve izooktanın oktan sayısı 100 kabul edilerek belirlenmektedir. Bir benzin karışımı için oktan sayısı ne kadar yüksek ise, benzin kalitesinin o kadar iyi olduğu söylenebilir. Oksijenli bileşenlerin oktan sayısı, en iyi kalitedeki benzinin oktan sayısından daha yüksektir, bu nedenle oksijenli bileşenlerin benzin katkı maddesi olarak kullanılmaları önerilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda benzin karışımına %15

oranında oksijenli bileşen ilave edilmesi ile egzoz emisyonlarında %5-7 oranında azalma sağlandığı belirtilmektedir (2).

2.2. Oksijenli Bileşenler

2.2.1. Oksijenli bileşenlerin tarihsel gelişimi

1975 yılında motorlu taşıtların egzoz emisyonlarından karbon monoksit ve uçucu hidrokarbonların oksidasyonu için katalitik konvertörler geliştirilmiş ve 1978'de azot oksit emisyonlarının azaltılabilmesi amacıyla geliştirilen katalitik konvertörler, karbon monoksit, uçucu hidrokarbonlar ve azot oksit emisyonlarının eş zamanlı olarak azalmasını sağlamıştır. Ancak, katalitik konvertörlerin teknik işleyebilirlikleri için kurşun katkı maddelerinin benzin karışımından tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Çünkü kurşun bileşikler katalitik konvertörlerdeki katalizörlerin hızla deaktive olmasına neden olmaktadır. Benzindeki kurşun konsantrasyonunu azaltmanın en önemli sonuçlarından birisi karışımın oktan sayısının önemli derecede düşmesidir. Ancak, dünya üzerinde üretilen milyonlarca otomobil yüksek oktanlı benzinle çalışabilecek şekilde tasarlanmıştır, bu problem benzin karışımındaki bütan ve aromatik bileşik konsantrasyonlarının artırılarak oktan sayısının yükseltilmesiyle çözülmeye çalışılmış ancak aromatik bileşiklerin kanserojenik türler olduğunun belirlenmesiyle yüksek oktanlı oksijenli bileşenlerin benzin katkı maddesi olarak kullanılmaları gündeme gelmiştir.

Oksijenli bileşenler 1973 yılından beri katkı maddesi olarak benzin karışımına ilave edilmekte ve benzinin yeniden formülasyonunda kurşun bileşikler yerine oktan artırıcı olarak üstlendikleri rol sürekli artmaktadır. MTBE karışımındaki oktan sayısının yüksek olması ve düşük uçuculuğundan dolayı kısa zamanda oksijenli bileşen piyasasının hakimi olmuş ve 1980 yılında üretimi en hızlı büyüyen kimyasal madde olmuştur (5).

2.2.2. Oksijenli bileşenlerin üretimi ve özellikleri

Yaşanan petrol krizleri, artan enerji tüketimi ve çevresel problemler oksijenli bileşenlerin oktan artırıcı özelliklerinden dolayı benzin katkı maddeleri olarak kullanılmalarını gündeme getirmiştir. Oksijenli bileşenler benzinin hidrokarbon yanma etkisini düzenlemekte ve karbon monoksit emisyonlarının azaltılmasını sağlamaktadırlar. Oksijenli bileşenler aynı zamanda düşük uçuculukları ve atmosferik reaktiviteleri ile benzinin buharlaşabilir emisyonlarından kaynaklanan atmosferik ozonu azaltmaya yardımcı olmaktadır.

Hafif benzinin yeniden formülasyonu sırasında ilave edilen oksijenli bileşenler, benzinin yanma kalitesini artırma, oktan sayısını yükseltme ve karışımın buhar basıncını düşürme gibi özelliklerinin yanı sıra yakıt sistemleri ile çok iyi uyum göstermektedirler.

Oksijenli bileşenlerden hafif alkoller ve eterler benzin katkı maddesi olarak kullanılabilirler. Katkı maddesi olarak en çok tercih edilen alkoller; metanol, etanol, tersiyer bütül alkol (TBA) ve bunların değişik hacimlerde hazırlanan karışımlarıdır. En çok kullanılan eterler ise; metil tersiyer bütül eter (MTBE), etil tersiyer bütül eter (ETBE), tersiyer amil metil eter (TAME), tersiyer amil etil eter (TAEE), dietil eter (DEE) ve diizopropil eterdir (DİPE).

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 uyuşabilirlikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. 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 (3).

Çizelge 2.3 bazı yüksek oktanlı eterler ve alkollerin oktan sayıları, RVP'ları, kaynama noktaları ve oksijen içeriklerini göstermektedir. Bu bileşenlerden metanol ve TBA günümüzde benzin katkı maddesi olarak kullanılmamaktadır. DİPE ve TAEЕ ise gelecekte oksijenli bileşen piyasasına hakim olabilecek eterler arasında yer almaktadırlar.

Çizelge 2.3. Hafif benzinin yeniden formülasyonu için önerilen bazı oksijenli bileşenlerin fiziksel özellikleri (5)

Bileşen	Karışım Oktan Sayısı	Karışım RVP (psi)	Kaynama Noktası (°C)	Oksijen İçeriği (%ağırlık)
<i>Eterler</i>				
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
<i>Alkoller</i>				
Metanol	116	50-60	65	49,9
Etanol	113	17-22	78	34,7
TBA	101	10-15	83	21,6

Son yıllara dek benzin katkı maddesi olarak en çok kullanılan oksijenli bileşen MTBE'di. MTBE sentezinde kullanılan reaktiflerden biri olan metanolün, doğal gazdan kolay ve ucuz bir şekilde elde edilebilmesi, çoğu ülkede benzin katkı maddesi olarak MTBE'in tercih edilmesini sağlamıştı. Ancak bugünkü rafineri teknolojisinin artan ihtiyaca cevap verememesi ve MTBE'nin toksik ve karsinojenik etkilerinin bulunması araştırmacıları alternatif eterlerin sentezi üzerinde çalışmalar yapmaya yöneltmiştir. Literatür çalışmalarına bakıldığında araştırmaların son yıllarda özellikle ETBE, TAME ve TAEЕ sentezi üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Etanol maliyetindeki azalmanın yanında ETBE'in sudaki çözünürlüğünün düşük olması ve toksik

etkilerinin bulunmaması gibi avantajları ETBE sentezi üzerindeki araştırmaları ve kullanımını yaygınlaştırmıştır. Ülkemizde etanol üretimi melastan fermantasyon yoluyla oldukça kolay ve ucuz bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir, dolayısıyla ülkemiz için ETBE, TAE ve özellikle DEE gibi etanol bazlı üretilebilen eterlerin kullanımının daha uygun olacağı düşünölmektedir. DEE'in RVP'ı 8,5psi, kaynama noktası 35°C, oksijen içeriği ağırlıkça %21,6 ve sudaki özünörlüğü 20°C'de 6,9g/100ml'dir yani suda çok az özünörlüdür.

Günümüzde petrol endüstrisinin ilgilendiği ve üzerinde araştırmalarını yoğunlaştırdığı konu, hangi eterin yada alkolün veya bunlardan elde edilecek karışımın benzin katkı maddesi olarak seçileceği ve bu maddelerin en ucuz şekilde nasıl üretileceği sorusuna cevap vermektir.

Metanol, 1980'lerin başında su kararlılığını artırmak amacıyla yüksek dereceli alkollerle karıştırılarak kullanılmaktaydı. Yüksek dereceli metanol hidrokarbonlarla uçucu azeotrop oluşturmasından dolayı oksijenli bileşen piyasasında kabul görmemiştir. Metanol günümüzde MTBE ve diğer metil eterlerin üretiminde reaktif olarak kullanılmaktadır (5).

Etanol, biyolojik atıkların fermantasyonu ile üretilmekte ve piyasada anhidrit biçiminde bulunmaktadır. Etanolün mısırdan ve diğer değerli biyolojik atıklardan üretim maliyetinin yüksek olması yakıt piyasasında rekabetine izin vermemektedir (5). Ancak etanol üretiminde selölozun hammadde olarak kullanılması ve elde edilen fermantasyon yan ürünleri ve karbondioksitin geri kazanılması etanolün üretim maliyetini azaltmaktadır. Etanol günümüzde ETBE ve diğer etil eterlerin üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır.

Motorlu taşıtlarda kullanılan benzin karışımının RVP'ını ve olefin içeriğini azaltmanın en ekonomik metotlarından birisi tüm potansiyel FCC tersiyer olefinlerinden oksijenli bileşenler üretmektir. Bu yolla oksijenli bileşen üretiminin yüksek seviyede olması, RVP'nin düşörlmesi, benzin

karışımındaki olefinlerin orantılanması ve ayrıca FCC olefinlerinin maksimum kullanımı sağlanır (4).

TAME ve TAEF vb. tersiyer eterler yeniden formüle edilmiş benzindeki olefin içeriğinin sınırlandırılması ve karışımın RVP seviyesinin düzenlenmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. TAME ve TAEF'in karışım RVP'ları üretildikleri izoamilenlerin RVP'larından daha düşüktür ve TAME ve TAEF'in izoamilenlerden üretimi hafif FCC benzinin olefin içeriğini azaltmaktadır. FCC hafif benzin olefinlerinden izobüten MTBE'e, C₃/C₄ olefinleri alkilatlara ve C₅ tersiyer olefinleri TAME'e dönüştürülerek, FCC ünitelerinde üretilen tüm bileşiklerin etkin kullanımı ile motorlu taşıtlarda kullanılan benzin karışımının içeriğiyle ilgili birçok problem çözülebilmektedir. Bu bileşiklerin tümü kaliteli benzin eldesi için tercih edilen katkı maddelerindendir ve bu yöntemle FCC benzin karışımının olefin ve aromatik içeriği azaltılabilmektedir.

FCC ünitelerinde üretilen hafif benzinin yaklaşık %2,1'i C₄ reaktif izoolefinlerinden izobüteni, %13'ü C₅ reaktif izoamilenleri (2-Metil-2-Büten (2M2B) ve 2-Metil-1-Büten (2M1B)), %11,7'si C₆ ve yaklaşık %3'ü de C₇ reaktif olefinlerini içermektedir. C₄ olefinlerinden sadece izobüten reaktiftir, C₅ olefinlerinden ise 2M2B ve 2M1B reaktif olmasına rağmen 3-metil-1-büten (3M1B) aynı şartlar altında reaktif değildir (6). C₆ olefinlerinden 2-metil-1-penten, 2-metil-2-penten, 2-etil-1-büten, 2,3-dimetilbüten benzin karışımı içerisinde bulunan ve alkollerle reaksiyona girerek eter oluşturabilecek maddelerden bazılarıdır. FCC hafif benzindeki olefin içeriği benzin karışımındaki olefinlerin %90'ı kadardır. Reaktif hafif olefinlerin %23 oranında eterlere dönüştürülmesi ile FCC benzin karışımının RVP'ı 0,9psi kadar azaltılmaktadır. Çizelge 2.4 FCC hafif benzin bileşiminde bulunan bazı hidrokarbonların ve oksijenli bileşenlerin fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 2.4. Bazı hidrokarbonların ve oksijenli bileşenlerin fiziksel özellikleri
(5)

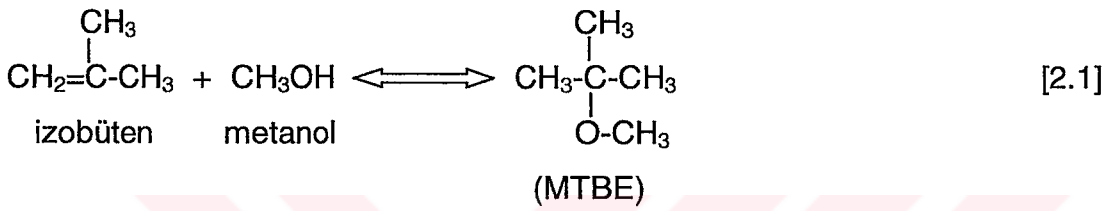
Bileşen	Oktan Sayısı	Atmosferik Reaktivite	Karışım RVP'ı (psi)	Kaynama Noktası (°C)
İzobüten	-	55	66	-3
2M2B	91 saf	85	15	38
	158 karışımında			
2M1B	92 saf	70	19	31
Metanol	116 karışımında	1	60	65
Etanol	113 karışımında	3,4	18	78
MTBE	109 karışımında	2,6	9	55
ETBE	110 karışımında	8,1	3-5	72
TAME	104 karışımında	7,9	1-2	86

Benzin katkı maddesi olarak kullanılan tersiyer eterler; sistem basıncına bağlı olarak sıvı veya gaz fazında izoolefinlerin etanol veya metanol ile katalitik reaksiyonları neticesinde sentezlenmektedir. Tersiyer eter sentezlerinde, asidik karakterli modifiye zeolitler (HZSM-5, titanyum katkılı zeolitler, trifilik asit katkılı zeolitler.vb.), makrogözenekli iyon değiştirici reçineler (Amberlit-15, Amberlit-16, Lewatit-K. vb.) ve heteropoli asitler katalizör olarak kullanılabilir. Reaksiyon sıcaklığı 40-100°C arasında ve basınç 7-20atm arasında değişmektedir. Sıvı fazda yürütülen sistemlerde, reaksiyon düşük sıcaklıklarda dengeye ulaşmakta ve reaksiyonun bu sıcaklıklardaki seçiciliğinin ve ürün dönüşümünün yüksek olduğu gözlenmektedir.

Rafineriler, kendi bünyelerindeki FCC ünitelerinde elde edilen reaktif izoolefinleri tersiyer eterlere dönüştürerek hafif benzinin yeniden formülasyonunu dışarıdan ek bir ham madde desteği almaksızın gerçekleştirebilmektedirler.

2.2.2.1. Metil tersiyer bütıl eter (MTBE) üretimi

MTBE, C₄ reaktif olefinlerinden izobütenin metanol ile verdiği katalitik eterleşme reaksiyonu ile sentezlenmektedir. Reaksiyon tersinir, egzotermik bir reaksiyondur ve sistem basıncına bağlı olarak gaz veya sıvı fazda yer alabilir. Reaksiyon dengesi, sıvı fazda ve düşük sıcaklıklarda (40-60°C) elde edildiği zaman reaksiyon yüksek dönüşümle ilerlemektedir.



MTBE üretiminde, izobütenin 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 izobütenin tepkimesi sonucu TBA oluşumu da gözlenebilir. Ancak reaktiflerde bulunan su içeriğinin düşük miktarlarda olmasından dolayı oluşan TBA'nın MTBE içerisindeki konsantrasyonu oldukça düşük seviyede olmaktadır (%0,5-1).

Reaksiyon doğası göz önüne alınarak MTBE sentez reaksiyonu için asidik reçinelerin katalizör olarak kullanılması uygun görülmüş ve bugüne dek kurulan tüm endüstriyel üretim proseslerinde asidik katyon değiştirici reçineler katalizör olarak kullanılmıştır. MTBE sentez reaksiyonunda iyon değiştirici reçinelerin katalizör olarak kullanılmalarına dair temel çalışmalardan birisi Ancillotti'nin ilk çalışmalarında yer almaktadır (7).

MTBE sentez reaktiflerden biri olan izobüten endüstriyel olarak, etilen ve benzin üretiminin katalitik parçalanma proseslerinin C₄ akımlarından, MTBE üretiminin bir diğer önemli hammaddesi olan metanol ise pahalı olmayan doğalgaz ve diğer karbon kaynaklarından elde edilmektedir. Çevre dostu ve

kaliteli benzin sentezinde metanol ve etanolün oksijenli bileşik olarak kullanımından vazgeçilmesi MTBE'e olan ihtiyacı artırmıştır. 1970'li yıllarda endüstriyel olarak kullanım alanına giren MTBE, 1998 yılında, dünya çapında toplam 6,6milyar galon üretilmiş ve aynı yıl içinde Amerika Birleşik Devletleri'nde 4,3milyar galon tüketilmiştir (8).

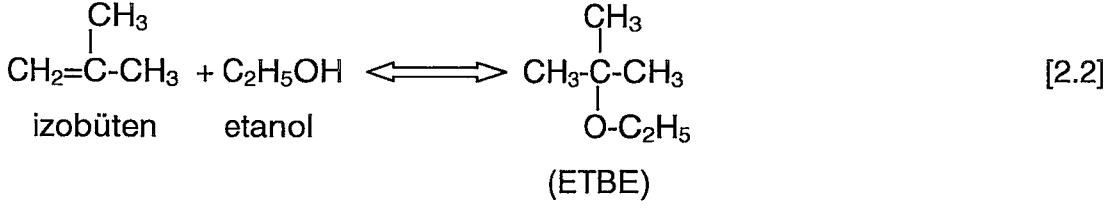
MTBE'in yüksek oktan sayısı ve benzinle iyi karışabilme özelliklerine bağlı olarak çeşitli ülkeler tarafından kullanılmasının yanı sıra, son yıllarda önemli toksik ve karsinogenik özelliklerinin bulunması, özellikle yaz aylarında önem kazanan buharlaşma miktarının diğer eterlere göre daha yüksek olması alternatif eterlerin sentezlenmesini gerektirmiştir.

Motorlu taşıtların egzozlarından çevreye bırakılan yanmamış MTBE, havada serbest kaldığı zaman büyük kısmı atmosfere yayılmakta ve küçük bir miktarı da toprağa ve benzinde bulunan diğer kimyasal maddelerden daha hızlı bir şekilde yeraltı suyuna geçmektedir (8). MTBE kaliteli benzin eldesinde oktan artırıcı olarak kullanılmakta ve yakıt karışımlarının belirlenmiş oksijen gereksinimlerini karşılamaktadır (benzin karışımında %5-15 MTBE gerekmektedir) (9).

Ancak, MTBE'in oksijen gereksinimini karşılamak amacıyla benzinde yüksek konsantrasyonlarda bulunması nedeniyle insan sağlığını tehdit ettiği belirlenmiştir (10). EPA (Environmental Protection Agency)'nın MTBE'in olumsuz etkileri ile ilgili yapmış olduğu araştırmalarda, bu maddenin yüksek dozlarda, insanlar için karsinogenik etkiye sahip olduğu ayrıca insanlar ve diğer canlıların kas ve sinir sistemlerine hasar verdiği tespit edilmiştir (8).

2.2.2.2. Etil tersiyer bütıl eter (ETBE) üretimi

ETBE, C₄ reaktif olefinlerinden izobütenin etanol ile verdiği katalitik eterleşme reaksiyonu ile sentezlenmektedir. ETBE sentez reaksiyonu asit katalizli tersinir ve egzotermik bir reaksiyondur.



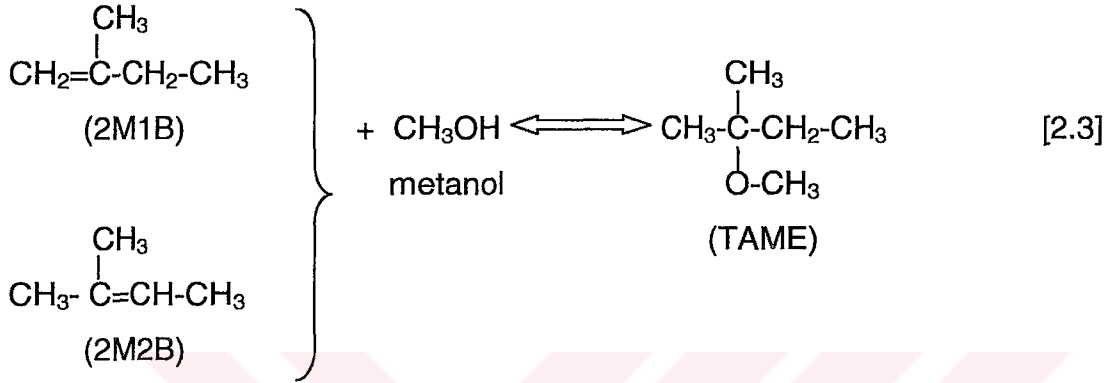
Reaksiyon seçiciliği yüksek olmasına rağmen sıcaklık yeterince yüksek ve etanol/izobüten molar oranı stokiometrik orandan uzak ise diizobüten ve dietileter gibi yan ürünlerin oluşumuna rastlanabilir. Ayrıca, etanolde bulunan su safsızlığının metanoldeki su safsızlığından daha yüksek olmasından dolayı ETBE sentezinde TBA oluşumunun daha önemli bir yan reaksiyon olduğu belirlenmiştir (5). Dönüştürülebilir etanolden üretilen ETBE benzin karışımının oktan sayısını arttırmakta ve RVP'ı düşürmektedir ayrıca ETBE'in toksik ve karsinojenik etkiye sahip olduğuna dair herhangi bir kanıt bulunamamıştır (11), bu nedenle ETBE yüksek üretim maliyetlerine rağmen MTBE'e iyi bir alternatif olarak görülmektedir.

Son zamanlarda biyolojik atıklardan etanol üretimindeki gelişmelerin etanol üretim maliyetini düşüreceği ve yakın gelecekte etanol bazlı eterlerin üretim maliyeti ile MTBE'in üretim maliyetinin karşılaştırılabilir duruma geleceği düşünülmektedir. Bioetanolün, C₄ izoolefinleri ile reaksiyonu neticesinde ucuz olarak elde edilebilen ETBE, etanolü metanole göre daha düşük maliyetle elde edebilen ülkelerde benzin katkı maddesi olarak kullanımı daha çok tercih edilen bir oksijenli bileşendir.

2.2.2.3. Tersiyer amil metil eter (TAME) üretimi

TAME, FCC ünitelerinde benzinin katalitik parçalanması sırasında elde edilen C₅ reaktif olefinleri (2-metil-1-büten (2M1B) ve 2-metil-2-büten (2M2B)) ile metanolün katalitik eterleşme reaksiyonu ile sentezlenmektedir. C₅ olefinlerinden biri olan 3-metil-1-büten metanolla eterleşme reaksiyonu vermemektedir. TAME sentez reaksiyonu MTBE ve ETBE eterleşme

reaksiyonlarına benzer şekilde, asit katalizli ve tersinir bir reaksiyondur. TAME sentezinde katalizör olarak, MTBE ve ETBE sentez reaksiyonlarında da katalizör olarak kullanılan makro gözenekli iyon değıştirci reçineler yaygın olarak kullanılmaktadır.



Eğer reaktiflerin içeriğinde az da olsa su safsızlığı var ise reaksiyon sonunda bir miktar tersiyer amil alkol (TAA) yan ürünü de elde edilebilir. TAME sentez reaksiyonunda düşük alkol konsantrasyonlarında çalışıldığı durumlarda; izoamilenlerin istenmeyen yan reaksiyonları (dimerleşme ve oligomerleşme) görülebilmektedir (12).

İzoamilenlerin metanol ile verdikleri eterleşme reaksiyonlarındaki reaktiviteleri ilk olarak Ancillotti tarafından incelenmiştir (13). 2M1B ve 2M2B'nin metanol ilavesi ve çift bağ izomerizasyonu ile reaksiyon verdiği, çift bağ izomerizasyonunun başlangıç hızının metanol ilavesinden daha hızlı olduğu böylece izoamilenlerin TAME dengesinden önce dengeye ulaştığı belirlenmiştir.

TAME'in oktan kalitesi iyi olmasına rağmen bu bileşik doğru bir oktan sağlayıcı değildir çünkü FCC ünitelerinden elde edilen ve benzin karışımında bulunan yüksek oktanlı olefinlerden üretilmektedir. Ancak, TAME benzin karışımının oktan sayısına düşük oranda katkıda bulunmasına karşın hafif benzinin yeniden formülasyonu için önemli olan yeterli oksijen içeriğinin sağlanması ve uçuculuğun azaltılması noktalarındaki olumlu niteliklerinden

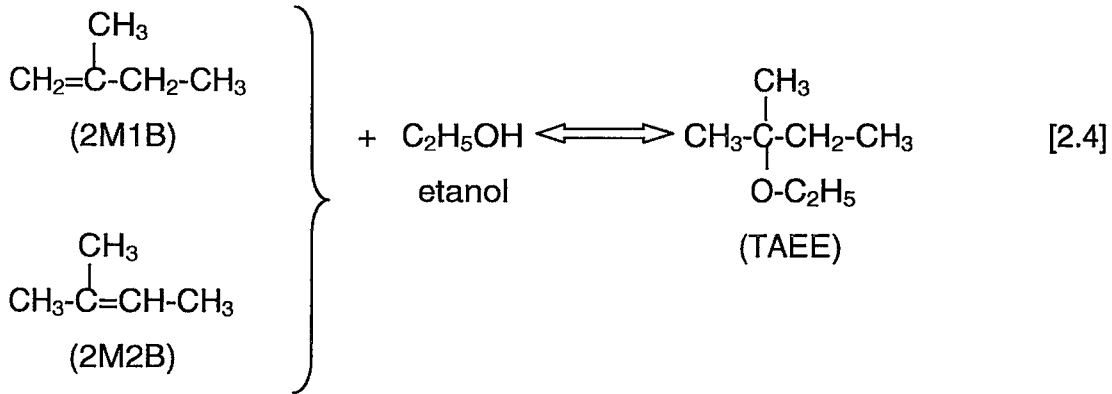
dolayı benzin karışımında katkı maddesi olarak kullanılabilir (5). TAME'in oktan sayısı diğer eterlerden daha düşük olmasına rağmen 1990'ların başında yapılan araştırmalar sonucunda, buhar basıncı, kaynama noktası ve su ile karışılabilirliği diğer eterlerle karşılaştırılarak, bu eterin oksijenli bileşik olarak kabul edilmesine karar verilmiştir (14).

TAME endüstriyel olarak kullanılsa da alternatif bir eter olarak karşımıza çıkmaktadır. TAME'in potansiyel üretim kapasitesi FCC hafif benzin bileşiminde bulunan reaktif izoamilenlerin ve etilen üretimindeki nafta akımı parçalanmasından gelen C₅ olefinlerin miktarına bağlıdır. Ancak, TAME'in üretim maliyeti MTBE ve ETBE'in üretim maliyetinden daha yüksektir ve bu eterlerle karşılaştırıldığında TAME'in toksik etkilerinin daha fazla olduğu anlaşılmıştır (8).

2.2.2.4. Tersiyer amil etil eter (TAAE) üretimi

TAAE, C₅ reaktif olefinleri (2M1B ve 2M2B) ile etanolün katalitik eterleşme reaksiyonu ile sentezlenmektedir. TAAE, benzin karışımının oktan sayısını arttıran, benzinle tam karışabilen, düşük RVP'a ve çevre kirliliğini azaltan uygun niteliklere sahip bir benzin katkı maddesidir.

Literatürde TAAE sentezi üzerine yapılan kinetik çalışmaların oldukça az olduğu görülmektedir. Kitchaiya TAAE sentez reaksiyonunu deneysel olarak geniş bir konsantrasyon ve sıcaklık aralığında incelemiştir (15). İzoamilenlerin sıvı fazda etanol ile verdikleri eterleşme reaksiyonlarındaki reaktiviteleri Rihko tarafından, sıvı faz dengesi ile ilgili çalışmalar ise Rihko ve Kitchaiya tarafından incelenmiştir (15-17).



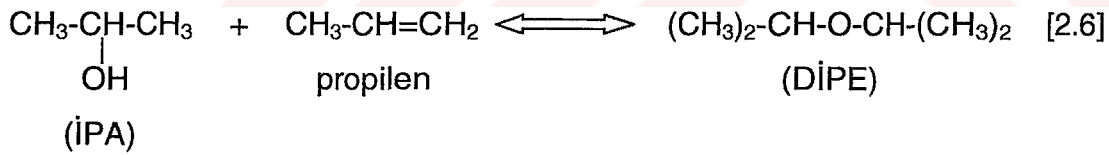
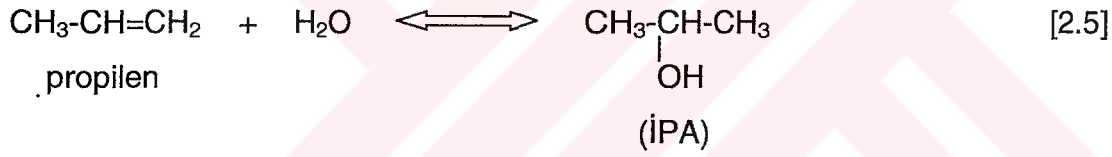
2-metil-1-büten (2M1B) ve 2-metil-2-bütenin (2M2B), kuvvetli asidik makroretiküler reçine Amberlit-15 katalizörü üzerinde, etanol ile verdikleri eterleşme reaksiyonlarındaki reaktiviteleri, sıvı faz diferansiyel akış reaktörü kullanılarak, 333-360K sıcaklık aralığında karşılaştırılmış ve 2M1B'in 2M2B'den daha reaktif olduğu ayrıca 2M1B'in eterleşme reaksiyonundaki aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. 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 (18).

TAAE'in üretim maliyetini azaltan en önemli etkenlerden birisi etanolün şeker kamışı, şeker ve mısır gibi dönüşebilir kaynaklardan fermantasyon yoluyla üretilmesidir. TAAE'in sıcak iklimlerde benzin katkı maddesi olarak kullanım kolaylığının bulunması ve suda daha az çözünerek yeraltı su kaynaklarını diğer oksijenli bileşenlere göre daha az kirletmesine karşın günümüz oksijenli bileşen piyasasında önemli bir yere sahip değildir (5). Ayrıca, bu eter için rapor edilmiş herhangi bir toksik etki de bulunmamaktadır.

2.2.2.5. Diizopropil eter (DİPE) üretimi

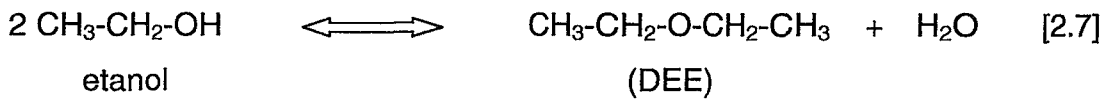
DİPE sentez reaksiyonu, diğer eterlerin sentez reaksiyonlarından daha farklı bir şekilde meydana gelmektedir. Propilenin su ile hidrasyonu sonucu elde edilen izopropil alkol (İPA) başka bir propilen molekülü ile eterleşme reaksiyonu vererek simetrik DİPE bileşiğini meydana getirmektedir.

DİPE sentez reaksiyonunda oksijen kaynağı sudur ve DİPE üretimi alkollere olan bağımlılığı ortadan kaldırmaktadır. DİPE'in benzin karışımının oktan sayısını artırması, karışımın RVP'ini düşürerek uçuculuğunu azaltması ve eter üretiminde alkollere olan bağımlılığı ortadan kaldırmasından dolayı gelecekte oksijenli bileşen piyasasının hakimi olabileceği düşünülmektedir (5).



2.2.2.6. Dietil eter (DEE) üretimi

DEE, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile sentezlenmektedir. DEE sentez reaksiyonu asit katalizli ve tersinir bir reaksiyondur.



Literatürde, DEE sentezi üzerine yapılan kinetik çalışmaların oldukça az olduğu görülmektedir. ZSM-5 zeolitlerinin asidik özellikleri ve etanolün dietil

etere dönüşümünün incelendiği bir çalışmada, dietil eter verimi ve optimum reaksiyon sıcaklığının katalizörlerin toplam asiditesi ve asidik kuvvetlerine bağlı olduğu ve etanolün dietil etere katalitik dehidrasyonunda, HZSM-5, HZSM-5 (900°C) ve PZSM-5 katalizörlerinin yüksek aktivite ve seçicilik gösterdikleri belirlenmiştir (19). Yapılan çalışmada, aktivite verilerinden dietil eter veriminin 163°C'de en yüksek değerine ulaştığı ve sıcaklığın artmasıyla dietil eter veriminin azalarak etilen oluşumunun gözlemlendiği ifade edilmiştir. Çalışmada, 150-180°C sıcaklık aralığında reaksiyon ana ürününün dietil eter, 200°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise etilen olduğu belirlenmiştir.

Günümüzde, tersiyer eterlerin üretimi ve kullanımlarında ortaya çıkan problemlerden dolayı, ülkemizde ve etanolün düşük maliyetlerle elde edilebildiği ülkelerde, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile elde edilen DEE'in, benzin katkı maddesi olarak kullanımı en uygun oksijenli bileşen olabileceği düşünülmektedir.

DEE'in üretim maliyetini azaltan en önemli etkenlerden birisi, DEE sentez reaktifi olan etanolün, şeker pancarı melası, şeker kamışı ve mısır gibi dönüşebilir kaynaklardan fermantasyon yolu ile çok kolay ve ucuz bir şekilde elde edilebilmesidir. Son zamanlarda biyolojik atıklardan etanol üretimindeki gelişmelerin de etanol üretim maliyetini düşüreceği ve yakın gelecekte etanol bazlı eterlerin oksijenli bileşen piyasasına hakim olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, DEE'in canlılar ve çevre üzerinde bilinen herhangi bir toksik ve olumsuz etkisi bulunmamaktadır.

Etil eterler metil eterlere göre daha iyi karışım oktan özellikleri göstermekte ve karışım içerisindeki düşük RVP'larından dolayı tercih edilmektedirler. Buna karşın etil veya metil eterlerin alternatif katkı maddesi olarak kullanılabilmesi bu eterlerin hammaddeleri olan etanol ve metanolün maliyeti ve elde edilebilirliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

2.3. Eterleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler

2.3.1. Zeolitler

Doğal veya sentetik olarak elde edilebilen zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerinin düzgün kristal yapılı, sulu alümina silikatlarıdır. Zeolitler, son yıllarda, 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 ve asidik bölgelerinin yoğunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Literatürde zeolitlerin optimum çalışma sıcaklığının 80-110°C arasında olduğu, iyon değiştirici reçinelerin aynı performansa 60-90°C arasındaki sıcaklıklarda ulaşabileceği belirtilmektedir (5).

Gaz fazında, büyük (Y, mordenite, vb.), orta (ZSM-5 ve 11) ve küçük boyutlarda gözeneklere sahip zeolitler üzerinde MTBE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, tüm zeolitlerin aktivitelerinin reçinelerin aktivitelerinden daha düşük olduğu ve zeolitlerin yüksek sıcaklıklarda (60-90°C yerine 80-110°C) maksimum performans gösterdikleri belirlenmiştir (20). Aynı çalışmada, sıvı faz reaksiyon şartlarında, ZSM-5 ve ZSM-11 zeolitlerinin aktiviteleri Amberlit-15 ile karşılaştırılmış ve zeolitlerin termal kararlılıklarının oldukça yüksek olduğu, katalizör deaktivasyonun deneyler süresince gözlenmediği ve tekrar kullanımda aktifleştirme işleminin kalsinasyon ile yapılabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, zeolitlerin MTBE seçiciliğinin oldukça yüksek olduğu ve ürün dönüşümünün metanol/isobütlen oranına bağlı olmadığı, termodinamik limitasyonlar çerçevesinde ve yüksek sıcaklıklarda, yüksek MTBE dönüşümlerine ulaşabileceği belirlenmiştir.

2.3.2. Heteropoli asitler (HPA)

Heteropoli asitler katı durumda heteropolianyonlar, kationlar (protonlar ve metal iyonları) ve kristal suyundan meydana gelmişlerdir. Heteropolianyonlar ikiden fazla oksianyonun reaksiyonu ile oluşmuş polimerik oksianyonlardır. Eğer polianyon bir cins oksianyondan oluşmuş ise izopolianyon olarak adlandırılmaktadır.

Heteropoli asitlerin pek çoğu Keggin yapısına (örneğin; 12-heteropoli anyon ($XM_{12}O_{40}$) olan ($PW_{12}O_{40}$)³⁻) sahiptir. Bu yapıda, merkezi bir PO_4 tetrahedronunun çevresinde oniki WO_6 oktahedranı bulunmaktadır. Merkez atomu yada heteroatom, X; P, As, Si, Ge, B, vb. olabilir ve çevre atomlarının pek çoğu W yada Mo dur. Keggin yapısına sahip heteropoli asitler termal yönden daha karardır ve oldukça kolay elde edilirler. Heteropolianyonlar, Mo ve V gibi poliatomlara (çok elektronlu güçlü oksidantlar) sahiptirler. Negatif yükün pek çok polianyon atomu üzerine dağılması ve en dıştaki $M=O$ bağının polarizasyonu kuvvetli asitliğe sebep olmaktadır (21). Heteropoli asitler katı durumda olduğu kadar çözeltide de asit ve oksidasyon katalizörleri gibi kullanılabilirler. Katı durumda heteropoli asitlerin asit katalizli tepkimeleri, hacim-tip ve yüzey-tip reaksiyonlar diye 2'ye ayrılmıştır. Heteropoli asitlerin düşük yüzey alanlarına rağmen yüksek aktiviteli katalizörler olmalarının nedeninin hacim-tip kataliz olabileceği düşünülmektedir. Çünkü katalitik reaksiyonlar katalizör hacmi içerisinde ilerlediği zaman, aktif alanların (protonlar vb.) yalnız katalizör yüzeyi üzerinde değil katalizör hacmi içerisinde de yer almasından dolayı reaksiyon hızı fazlasıyla artmaktadır. Şimdiye kadar yapılan katalitik testler heteropoli asitlerin oksijen içeren moleküllerin (su, eter ve alkol) varlığında veya bu moleküllerin reaksiyonları için (hidrasyon, eterleşme, esterleşme vb.) etkili olduğunu göstermiştir. Heteropoli asitler ve tuzları, eterleşme reaksiyonlarını sıradan protonik asitlerden çok daha etkili katalizlemektedirler.

Heteropoli asitler genellikle büyük miktarda kristalizasyon suyu ile elde edilir. Kristalizasyon suyunun büyük kısmı 100°C'nin altında serbest bırakılır. Yapısal ayrışmanın ise 350-600°C arasında yer aldığı sanılmaktadır. Eterleşme reaksiyonlarında heteropoli asitlerin katalizör olarak kullanımlarıyla ilgili en önemli problem heteropoli asitlerin polar çözücülerdeki (alkoller vb.) çözünürlüklerinin yüksek olmasıdır. Heteropoli asitlerin pek çoğu sulu çözeltilerde bütünüyle ayrışmaktadır (21). HPA'ler, kuvvetli asidik yapılarından ve oksidasyon aktivitelerinin yüksek olmasından dolayı çok çeşitli reaksiyon sistemlerinde katalizör amaçlı olarak kullanılmaktadırlar. Heteropoli asitler, sıvı fazda, sıvı katalizör olarak gaz fazında ise heterojen katalizör olarak kullanılabilirler.

HPA'ler, yüksek aktivitelerinden ve seçiciliklerinden dolayı son yıllarda, eterleşme reaksiyonlarında, asidik reçine katalizörlere alternatif olarak kullanılmaya başlanmışlardır. Bu asitlerin eterleşme reaksiyonlarında ilk kullanımı 1979 yılına dayanmakla birlikte, organik asit reçinelerinin eterleşme reaksiyonlarında etkin kullanımı bu tür asidik katalizörlerin geliştirilme çalışmalarını yavaşlatmıştır.

Sıvı katalizör olarak kullanılan HPA katalizörler ($H_3PW_{12}O_{40}$; 12-tungstofosforik asit, $H_4SiW_{12}O_{40}$; 12-tungstosilisik asit, H_3PMoO_{40} ; 12-molibdofosforik asit) ile çözünmeyen heterojen HPA katalizörler ($H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$; tungstofosforik asitin sezyum tuzları ve $H_{0,5}Cs_{3,5}SiW_{12}O_{40}$; tungstosilisik asitin sezyum tuzları) kullanılarak MTBE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, sıvı katalizörlerin aktivitesi sülfürik asitle, katı katalizörlerin aktivitesi ise Amberlit-15 ile karşılaştırmalı olarak incelenmiş, katalizörler arasında en yüksek seçiciliği ve aktiviteyi 12-tungstonosilisilik asidin sezyum tuzunun gösterdiği belirlenmiştir (22).

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

2.3.3. Asidik iyon değiştirici reçineler

Asidik iyon değiştirici reçineler, genel olarak katyon yada anyon değiştirici çözünmeyen katı maddeler olarak tanımlanmaktadır. Bu reçineler, günümüzde çeşitli uygulama alanlarının yanında genellikle hidroliz, esterleşme, eterleşme, dehidrasyon, alkilleme ve izomerleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Makroretiküler asidik iyon değiştirici reçinelerin, polar olmayan ortamlarla uyusabilirlikleri, seçiciliklerinin yüksek olması, reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilirmeleri ve tekrar kullanılabilirmeleri bu katalizörleri asidik homojen katalizörlere göre avantajlı hale getirmektedir.

Asidik iyon değiştirici reçineler arasında en yaygın kullanılan reçineler Amberlit-15 ve Amberlit-16'dır. Bu katalizörler temel olarak, stiren monomerinin divinilbenzen monomeri ile çapraz bağlanması sonucunda sentezlenmektedirler (23). Polimerin fiziksel özellikleri, katalizörün hazırlanışı sırasındaki stiren/divinilbenzen oranının değişmesiyle büyük oranda değişmekte ve polimerin sülfolanması sayesinde yapı asidik özellik kazanmaktadır. Sülfonik asit grupları ($-SO_3H$) kuvvetli proton alıcı-verici özelliğe sahiptir ve sülfonik asit gruplarının polimer matriksi içine homojen bir şekilde dağılması katalizör aktivitesini olumlu yönde etkilemektedir. Asidik iyon değiştirici reçinelerin aktiviteleri yapılarında bulundurdıkları asidik grupların sayısı ile belirlenmekte ve polimerik yapıya bağlanmış olan asidik grupların miktarı katalizörün hidrojen iyon değişim kapasitesi şeklinde verilmektedir.

Bu tür reçineler, asidik grup ve polimerik yapılarına bağlı olarak, etkileşimde bulundukları çözelti yada reaktif maddelerle temas ettiklerinde farklı şişme davranışları göstermektedirler. Polimerik yapıda bulunan asidik grupların tamamen ayrışması sonucunda oluşan ideal homojen yapı, protofilik gruplar tarafından gerçekleştirilen tam bir şişme sonunda meydana gelmektedir. Amberlit-15 kuvvetli asidik özellikte, polimerik yapıda olan bir reçinedir ve yüksek alkol konsantrasyonlarında katalizör bünyesindeki $-SO_3H$ grupları, alkol molekülleri ile hidrojen bağlı ağ yapısı oluşturarak şişmektedir. Bundan dolayı polar ortamda Amberlit-15'in etkin gözenek hacminde bir artışın olduğu tahmin edilmekte ancak polimerik taneciklerin şişmiş haldeki yapılarına ait gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmi mevcut porozimetre ve sorptometre cihazları ile belirlenememektedir. Ayrıca sıcaklık da polimerik taneciklerin şişme davranışını etkilemekte ve artan sıcaklıkla birlikte polimerik taneciklerin şişme derecesi artmaktadır. Polimerik reçineler ancak belirli bir sıcaklığa kadar aktivitelerini koruyabilmekte ve bozunma sıcaklığını takiben aktivitesini yitirmektedirler.

Amberlit-15'in yüzey alanı ($45m^2/g$) ve iyon değişim kapasitesi ($4,8meş H^+/g$) ilk olarak Kunin tarafından belirlenmiştir (24). Amberlit-15'in gözenek boyut dağılımı, ortalama tanecik çapı ($7,4 \times 10^{-4}m$), makrogözenekliliği (0,32), ortalama makro gözenek çapı ($2,28 \times 10^{-8}m$), hidrojen iyon değişim kapasitesi ($5,2meş H^+/g$), ve yüzey alanı ($59,2m^2/g$) ile ilgili detaylı bilgiler Oktar'ın çalışmasında yer almaktadır (18). Amberlit-15'in ortalama mikrotanecik çapını belirlemek amacı ile gerçekleştirilen bir çalışmada, ortalama tanecik yarı çapı $0,037cm$ olan Amberlit-15 reçinesinin SEM fotoğraflarından katalizörün ortalama mikrotanecik çapı $8,2 \times 10^{-8}m$ olarak belirlenmiş ve bir Amberlit-15 taneciğinin bir mikrotanecikden yaklaşık olarak 10^4 kat büyük olduğu görülmüştür (25). Çizelge 2.5 makrogözenekli yapıya sahip Amberlit-15, Amberlit-1010, Amberlit-XE 307 reçinelerinin çeşitli fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 2.5. Ticari amaçlı kullanılan bazı reçinelerin fiziksel özellikleri (26)

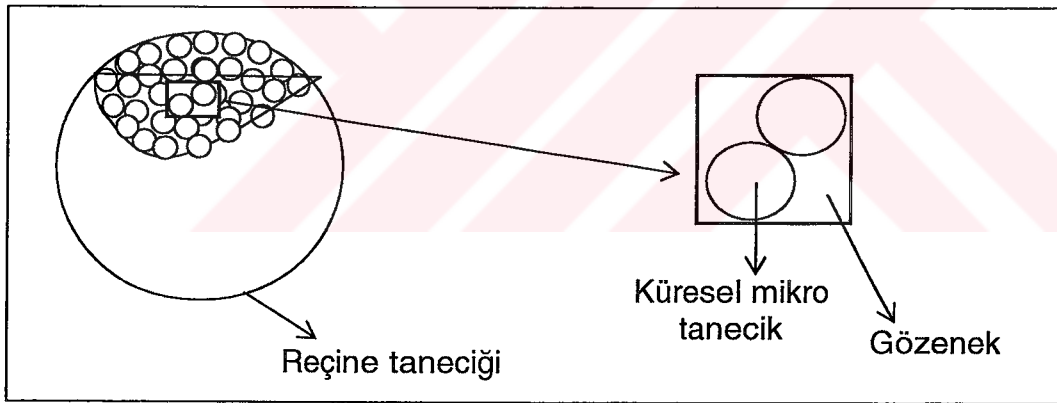
Özellik	Amberlit-15	Amberlit-1010	Amberlit -XE 307
Yüzey alanı, m ² /g	55	570	28
Ortalama makrogözenek çapı, nm	25	8	-
Katı yoğunluğu, g/ml	1,53	1,4	-
Çapraz bağlanma derecesi, %	20	80	-
Makrogözeneklilik	0,32-0,36	0,47	0,24
Mikro tanecik çapı, nm	71-87	7-8	-

Rehfinger'in makroretiküler reçinelerin (iyon değişim kapasitesi 4,9 meş H⁺/g kuru katalizör, yüzey alanı 49,4m²/g ve çapraz bağlanma derecesi %20 olan Amberlit-15) yapısını belirlemek amacıyla gerçekleştirdiği çalışmada, katalizör taneciklerinin, birbirlerinden boşluklarla ayrılan mikro taneciklerin bir araya gelmesiyle oluştuğu belirlenmiştir (27-28). Çalışmada ayrıca, aktif merkezlerin % 95'inin mikrojel taneciklerinin içerisinde bulunduğu ve mikrojel taneciklerinin çapının katalizörün makrogözenek çapından yaklaşık olarak 10⁴ kat daha büyük olduğu belirtilmektedir.

Oost'un makroretiküler reçinelerin yapısal özelliklerini incelediği çalışmasında, polimerik taneciklerin mikrojel taneciklerinin birleşmesi ile meydana geldiği ve mikrojel taneciklerinin dış yüzey alanları toplamının, reçine taneciğinin iç yüzey alanı toplamına eşit olduğu belirlenmiştir (12). Çalışmada fonksiyonel grupların (-SO₃H) %95'inden fazlasının mikrojel taneciklerinin içerisinde yer aldığı ve bu grupların reaksiyonu katalizleyen aktif merkezleri oluşturduğu ifade edilmektedir. Reaktif molekülleri önce, polimerin çapraz bağlı ağ yapısına sülfonik asit grupları sayesinde adsorplanmakta, daha sonra bu moleküller mikro tanecikler içerisine difüze olmaktadır. Ayrıca, katalizör asiditesi ve proton aktivitesinin adsorplanan maddelerin yapısından etkilendiği, dolayısıyla, iyon değiştirici reçinelerin

kullanılmasıyla gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonlarının tanımlanmasında katalizörün şişme ve adsorpsiyon davranışlarının da göz önünde bulundurulmasının gerektiği belirtilmektedir.

Makroretiküler gözenekli reçine taneciklerinin yapısını belirlemek için Ihm tarafından gerçekleştirilen çalışmada; reçine taneciklerinin küresel ve iki dağılımlı gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (29). Şekil 2.1'de bir reçine taneciğinin şematik gösterilişi verilmektedir. Çalışmada, makroretiküler reçinelerin, eşit boyutlara sahip mikro tanecikler ile mikro tanecikler arasındaki boşlukların oluşturduğu gözeneklerden meydana geldiği (iki faz modeli) ve katalitik aktivite gösteren asidik merkezlerin, mikro taneciklerin içersine ve yüzeylerine (makrogözeneklerin yüzeyi) dağıldığı ifade edilmektedir.



Şekil 2.1. Makroretiküler gözenekli reçine taneciğinin şematik gösterilişi

Çalışmada ayrıca, katalizör içersindeki fonksiyonel grupların, katalizör yüzeyindeki fonksiyonel gruplara göre daha aktif olduğu ve reaksiyona giren reaktif moleküllerinin önce makrogözeneklerden mikro taneciklerin dış yüzeylerine daha sonra mikro taneciklerin içine difüzlendiği belirlenmiştir.

Ancillotti makroretiküler gözenekli reçinelerin, yapısal olarak küçük mikrojel taneciklerinin ara yüzeylerinden bağlanarak kümeler oluşturması ile meydana geldiğini belirlemiştir (5). Mikrojel taneciklerinin geometrisi küresel simetri

göstermekte ve bir mikrojel taneciğinin çapı 0,01-15µm arasında değişmektedir. Çalışmada, ayrıca, katalizör gözenekliliğinin, mikrojel taneciklerinin iç yapısından ve bunların oluşturduğu kümelerin aralarındaki boşluktan ileri geldiği ifade edilmektedir. Boşluk bölgesi, temel olarak, birbirleri ile bağlanmış gözeneklerden oluşan sürekli bir yapıdır, jel fazıda sürekli bir yapıya sahiptir. Böylece makroretiküler gözenekli polimerik tanecik, sürekli gözenek fazı ve sürekli jel fazı olmak üzere iki fazdan meydana gelmektedir. Yüzey alanı ise hem kümeler içerisindeki mikrojel taneciklerinin hem de mikrotaneciklerin birleşmesi sonucu oluşan kümelerin sahip olduğu yüzeylerin toplamından ileri gelmektedir.

Sıvı faz sürekli diferansiyel akış reaktöründe, Amberlit-15 reçinesi kullanılarak, 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 0,1g'dan 0,8g'a artırılması ile reaktör alıkoyuş süresinin 0,15dak.'dan 1,10dak.'a çıktığı ve buna bağlı olarak reaktif moleküllerinin katalizörle temas sürelerinin artmasından dolayı dönüşüm değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir (2). 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.

Heterojen yapıdaki asidik reçineler herhangi bir reaksiyonda katalizör olarak kullanıldıkları zaman, hem içinde bulundukları çözelti ile hem de asidik grupların kendi aralarında etkileşime girmesi ile katalizleme olayını gerçekleştirmektedirler. Eterleşme reaksiyonlarında, asidik iyon değiştirici reçinelerin katalizör olarak kullanılması ile ilgili ilk temel çalışma Ancillotti tarafından Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilmiştir (7). Çalışmada, sıvı fazda, C₅ tersiyer olefinlerinin düşük molekül ağırlıklı alkollerle verdikleri eterleşme reaksiyonları incelenmiştir. Alkollerin aktivitesinin artan molekül ağırlıkları (n-bütanol, n-propanol, etanol, metanol) ile birlikte azaldığı ve

eterleşme reaksiyonlarında en reaktif C₅ olefinin 2-metil-1-büten olduğu, 3-metil-1-bütenin ise aynı şartlar altında reaktif olmadığı görülmüştür.

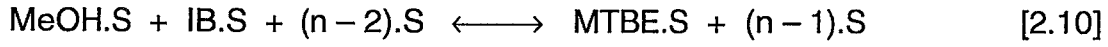
2.4. Eterleşme Reaksiyonları İçin Önerilen Reaksiyon Mekanizmaları

İzoolefinlerin alkoller ile olan eterleşme reaksiyonları bir adsorpsiyon mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir. Literatürde bu tür 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 reaksiyon mekanizmalarıdır. Ancak, son yıllarda eterlerin üretimi ve üretim yöntemlerine verilen önem artmasına rağmen reaksiyon mekanizmaları hakkında tam ve kesin sonuçlara ulaşılamamıştır.

2.4.1. Langmuir-Hinshelwood (LH) tip reaksiyon mekanizması

Tejero'nun sıvı fazda MTBE sentez reaksiyonu için önerdiği LH tip reaksiyon mekanizmasına göre, reaksiyon sırasında öncelikle alkol ve izoolefin molekülleri katalizörün aktif merkezlerine adsorplanmakta, yüzey reaksiyonu, adsorplanan gruplar arasında meydana gelmekte ve daha sonra elde edilen ürün (eter) desorplanmaktadır (23). Ayrıca, Iborra, Zhang ve Linnekoski 'nin eterleşme reaksiyon kinetiğini inceledikleri çalışmalarında da, deneysel sonuçların LH tip reaksiyon mekanizması ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir (30-32).

Tejero tarafından gerçekleştirilen çalışmada; MTBE üretimi için reaktif maddelerden biri olan metanolün izobütillen ile katalitik reaksiyonunun LH tip reaksiyon mekanizmasına göre aşağıdaki şekilde yürüdüğü belirtilmektedir (23).



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 izobütülenin reaksiyona girebilmesi için bir proton transferinin meydana gelmesinin gerektiği belirlenmiştir. İzobütülenin adsorpsiyonu; $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları üzerinde hareketsiz bir t-bütil katyon benzeri yapı oluşturmakta ve bu yapı sülfonik asit gruplarına hidrojen bağı ile tutunmuş metanol ile reaksiyona girmektedir. t-bütil 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. 2.12"deki gibi ifade edilmiştir (23).

$$r = \frac{k_f K_{\text{IB}} K_{\text{MeOH}} (a_{\text{IB}} a_{\text{MeOH}} - a_{\text{MTBE}} / K)}{(1 + K_{\text{IB}} a_{\text{IB}} + K_{\text{MeOH}} a_{\text{MeOH}} + K_{\text{MTBE}} a_{\text{MTBE}})^n} \quad [2.12]$$

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. 2.12"deki sıvı faz aktiviteleri UNIFAC metodu kullanılarak belirlenmiştir.

2.4.2. Rideal-Eley (RE) tip reaksiyon mekanizması

Tejero'nun sıvı fazda MTBE sentez reaksiyonu için önerdiği RE tip reaksiyon mekanizmasına göre, eterleşme reaksiyonu; yığın fazdaki izobütilen ile adsorplanmış alkol molekülleri arasında meydana gelmekte ve daha sonra elde edilen ürün (eter) desorplanmaktadır (23). Ayrıca, Fité, Rihko ve Caetano'nun eterleşme reaksiyon kinetiğini inceledikleri çalışmalarında da; deneysel sonuçların RE tip reaksiyon mekanizması ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir (33-36).

Tejero tarafından gerçekleştirilen çalışmada; MTBE üretimi için reaktif maddelerden biri olan metanolün, izobütilen ile katalitik reaksiyonunun RE mekanizmasına göre aşağıdaki şekilde yürüdüğü belirtilmektedir (23).



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, sıvı fazdaki MTBE sentezinin bir 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 çözeltideki izobütilen ile reaksiyon vermektedir. Reaksiyon esnasında, üç sülfonik asit grubunun ortaklaşa etkileşimi ile t-bütil katyon benzeri yapının oluştuğu ve bu aşamada proton transferinin gerçekleştiği belirtilmektedir. Ayrıca, sülfonik asit gruplarına hidrojen bağı ile bağlanmış olan eterlerin reaksiyon üzerinde inhibitör etkisi yarattığı belirlenmiştir.

Yüzey reaksiyonunun kontrol ettiği reaksiyon sistemi için elde edilen hız denklemi “Eş. 2.16”daki gibi ifade edilmiştir (23).

$$r = \frac{k_f K_{\text{MeOH}} (a_{\text{IB}} a_{\text{MeOH}} - a_{\text{MTBE}} / K)}{(1 + K_{\text{MeOH}} a_{\text{MeOH}} + K_{\text{MTBE}} a_{\text{MTBE}})^n} \quad [2.16]$$

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. 2.16”daki sıvı faz aktiviteleri UNIFAC metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Hem LH hem de 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.

3. ETERLEŞME REAKSİYONLARI İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Periyodik petrol krizleri, çevresel sorunlar ve enerji tüketiminin artması oksijenli bileşenlerin oktan artırıcı rolleri ile yakıt katkı maddeleri olarak göz önüne alınmalarını gündeme getirmiştir. Hafif alkoller ve eterler temiz yakıt gereksinimini karşılamak için farklı ve özel avantajlar sunmaktadırlar. Şimdiye dek metil tersiyer bütül eter (MTBE) en çok tercih edilen yakıt katkı maddesi olmasına rağmen daha az uçucu olan etil tersiyer bütül eter (ETBE) ve tersiyer amil metil eterin (TAME) gelecekte yakıt katkı maddesi olarak kullanımlarının daha yaygın olacağı düşünülmektedir. İtalya'da eterlerin endüstriyel üretimine 1972 yılında başlanmış ve üretimleri günümüze dek etkileyici bir şekilde yıllık 50 bin tondan 30 milyon tona artmıştır. Oksijenli bileşenlerin endüstriyel gelişimlerine paralel olarak reaksiyon mekanizması, katalizörlerin rolü ve seçimlerindeki kriterleri belirlemek amacıyla temel çalışmalar yapılmaktadır (5).

3.1. Metil Tersiyer Bütül Eter (MTBE) ile İlgili Literatür Araştırması

Bayer K2631 reçinesi katalizör olarak kullanılarak, 1,5 MPa basınç altında ve 45-90°C sıcaklık aralığında, sıvı faz sürekli akış reaktöründe MTBE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, metanol konsantrasyonu ve izobütülen/metanol oranının reaksiyon hızına etkisi incelenmiştir (37). Çalışmada, reaksiyon hızının izobütülen/metanol oranının artmasıyla arttığı, metanol konsantrasyonunun 1mol/L üzerinde ve izobütülen/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 izobütülen konsantrasyonuna bağlı olarak lineer bir şekilde arttığı belirtilmektedir.

Sıvı fazda, 0,35-0,85mm ortalama tanecik çapına sahip Amberlit-18 katalizörü kullanılarak, kesikli karıştırmalı reaktörde, MTBE sentezinin gerçekleştirildiği ve katalizör boyutu, başlangıç izobütilen konsantrasyonu ve sıcaklığın MTBE dönüşümü ve gözlenen oluşum hızına etkisinin incelendiği çalışmada, metanol/izobütilen oranının 2,4'ten 1,0'e azalması ile ve artan sıcaklıkla birlikte reaksiyon hızının arttığı ve tanecik boyutundaki değişimin MTBE dönüşümünü etkilemediği belirlenmiştir (36). Çalışmada ayrıca, Amberlit-18 miktarının 0,92g'dan 1,39g'a artırılması ile MTBE dönüşümünün yaklaşık olarak iki kat arttığı tespit edilmiştir.

Gaz fazında, katalizör olarak silika destekli heteropoli asitler kullanılarak metanol ve izobütilenden metil tersiyer bütıl eter (MTBE) sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada; Dawson-tip tungstofosforik asitin ($H_6P_2W_{18}O_{62}/SiO_2$) aktivitesi sülfolanmış polimerik reçine Amberlit-15'in aktivitesi ile karşılaştırılmış ve bu katalizörün seçiciliğinin Amberlit-15'in seçiciliğinden daha yüksek olduğu bulunmuştur (38). Çalışmada ayrıca, SiO_2 üzerine desteklenmiş olan $H_6P_2W_{18}O_{62}$ katalizörünün MTBE seçiciliğinin metanol temel alındığında azaldığı, izobütilen temel alındığında ise arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç, pseudoliquid fazın yüzey reaksiyonuna bağlı katkısının, destek tarafından azaltılması ile açıklanmıştır.

Gaz fazında, katalizör olarak Wells-Dawson asidi kullanılarak, 373K'de metanol ve izobütilenden metil tersiyer bütıl eter (MTBE) sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, MTBE üretimi için katalizör aktivitesi ve seçiciliğinin oldukça yüksek olduğu, ayrıca 3 saatlik reaksiyon periyodu boyunca katalizörün kararlılığını koruduğu belirlenmiştir (39). Dönüşümün, referans katalizör Amberlit-15 (nem içeriği yüksek) üzerinde, aynı reaksiyon şartları altında, belirgin biçimde azaldığı, ayrıca Dawson asidinin katalitik aktivitesinin, katalizörün ön işlem sıcaklığına bağlı olduğu ve 473K ön işlem sıcaklığına kadar sabit kalan aktivitenin bu sıcaklığı takiben 673K'de yaklaşık sıfır oluncaya dek azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca, katalitik

aktivitenin Dawson asidinin ikincil yapısındaki su moleküllerinin varlığına bağlı olduğu da belirlenmiştir.

Gaz fazında, katalizör olarak polianilin destekli dodekatungstosilik asit ($H_4SiW_{12}O_{40}$) kullanılarak, 310-360K sıcaklık aralığında metanol ve izobütenden metil tersiyer bütül eter (MTBE) sentezinin gerçekleştirildiği 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 (40). 473K'de hava ile muamele edilen katalizörün FTIR ve XPS spektrumları, polimer matriksi içerisindeki protonların yüzeye göç etmesiyle katalizör aktif alanları olan Bronsted asit merkezi konsantrasyonlarının arttığını göstermiştir.

Sıvı fazda, H-Beta ve US-Y zeolit katalizörleri kullanılarak, 30-120°C sıcaklık aralığında, metanol ve izobütenden metil tersiyer bütül eter (MTBE) sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, 100°C'ye kadar, küçük kristal boyutlu ticari H-Beta zeolit örneklerinin, asidik Amberlit-15 referans katalizörü ve US-Y zeolitinden daha aktif olduğu ve aynı sonuçların gaz fazı koşullarında da elde edildiği ifade edilmiş, ayrıca, Si/Al oranı 12,2 ve 36 olan küçük kristal boyutlu ticari H-Beta zeolit örnekleri ile Amberlit-15'in, 40-100°C sıcaklık aralığında %90 izobüten dönüşümüne dek, benzer MTBE seçiciliği gösterdikleri belirlenmiştir (41). Optimize reaksiyon şartlarında, H-Beta zeoliti ve Amberlit-15 üzerindeki MTBE veriminin %85-90'a ulaştığı ve zeolitlerin katalitik aktivitelerinin, dış yüzey alanı ve gözeneklerdeki hidroksil ve silanol grup köprülerinin yoğunluğuna bağlı olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada, en yüksek katalitik aktiviteyi Si/Al oranı 36 olan ve en yoğun hidroksil ve silanol grup köprüleri içeren H-Beta zeolitinin gösterdiği ve en yüksek MTBE veriminin bu katalizör üzerinde elde edildiği belirlenmiş, ayrıca, Amberlit-15'in tersine H-Beta zeolitinin katalitik aktivitesinin MeOH/IB oranının artmasıyla azaldığı

buna karşın MeOH/IB oranının artmasıyla her iki tip katalizörün MTBE seçiciliğinin arttığı tespit edilmiştir.

Gaz fazında, dodekatungstosilisik asit ($H_4SiW_{12}O_{40}$) kullanılarak, 40-80°C sıcaklık aralığında diferansiyel sabit akış reaktörü kullanılarak metil tersiyer bütül eter (MTBE)'in katalitik dönüşümünün incelendiği çalışmada, substratların, metanol, izobütan ve MTBE'in bağımsız sorpsiyonları sorpsiyon dengesi kullanılarak belirlenmiştir (42). Metanol katalizörün tüm hacmi tarafından (basınca bağlı olarak 40°C'de 1 Keggin birimi (KU) başına 12 metanol molekülü) kolayca sorpte olurken izobüten normal veya metanol ile doymuş hale getirilmiş heteropoli asitin sadece yüzeyinde adsorbe olmuştur, bu durum katalitik reaksiyonun dodekatungstosilisik asit ($H_4SiW_{12}O_{40}$)'in yüzeyinde meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon 25kJ/mol gibi düşük bir görünür aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmiş ve 80°C'de izobütene göre reaksiyon mertebesi bir iken metanole göre 0,5'e dek azalmıştır bu durumun reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu gösterdiği düşünülmektedir.

3.2. Etil Tersiyer Bütül Eter (ETBE) ile İlgili Literatür Araştırması

Sıvı ve gaz fazlarında asidik reçineler (A15, A35, fenilfosforik asit ve florokarbonsülfirik asit polimerleri vb.) ve zeolitler (ZSM-5 ve S115) kullanılarak ETBE sentezinin gerçekleştirildiği 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 (43). Bu verilerden denge dönüşümünün daha çok tercih edilen düşük sıcaklıklarda da elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Sıvı fazda, Lewatit K 2631 reçinesi kullanılarak, etanol ve izobütilden ETBE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, izobütlen/etanol oranının artmasıyla reaksiyon hızının arttığı ayrıca, sıcaklığın da reaksiyon hızını etkilediği ve reaksiyon sıcaklığındaki 10°C'lik bir azalmanın reaksiyon hızını

2,5 kat azalttığı tespit edilmiştir (33). Çalışmada ayrıca, izobütlen 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 olarak kullanılan Amberlit-15 üzerinde etanol ve izobütenden ETBE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, asidik zeolitlerin aktivitesinin büyükten küçüğe doğru Beta zeolit > US-Y > ZSM-5 şeklinde sıralandığı ve en fazla yüzey alanına ($200\text{m}^2/\text{g}$) sahip Beta zeolitinin aktivitesinin diğer zeolitlerin aktivitelerinden daha fazla olduğu belirlenmiştir (44). Çalışmada, laboratuvarda sentezlenen Beta zeoliti üzerinde izobütene 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.

3.3. Tersiyer Amil Metil Eter (TAME) ile İlgili Literatür Araştırması

Sıvı fazda, makrogözenekli sülfonik asit iyon değiştirici reçine Lewatit SPC 118 katalizörü kullanılarak, döngülü sürekli akış reaktöründe 1,6MPa basınç ve 323-343K sıcaklık aralığında, metanol ile izoamilenlerin (2M1B ve 2M2B) eterleşme reaksiyonları ile TAME sentezinin gerçekleştirildiği çalışmada, metanol konsantrasyonunun TAME oluşum hızına etkisi farklı izoamilen konsantrasyonlarında incelenmiştir (12). Çalışmada, gözlenen reaksiyon hızının, kritik alkol konsantrasyonunun (yaklaşık 1mol/l) üzerindeki konsantrasyonlarda, reçinelerin makrogözenek difüzyon direncinden etkilenmediği, metanol konsantrasyonunun artmasıyla, gözlenen reaksiyon hızının, izoamilen konsantrasyonuna bağlı olarak, bir minimumdan geçtiği ve

metanol konsantrasyonunun artmasıyla gözlenen reaksiyon hızının arttığı belirlenmiştir, ancak çalışmada bu sonucun literatürle (34) uyum göstermediği belirtilmektedir.

Çalışmada ayrıca, sıcaklığın gözlenen reaksiyon hızına etkisi incelenmiş ve sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hız sabitinin arttığı ve 343K'de bile (metanol konsantrasyonunun 1mol/l 'den yüksek olduğu bölgelerde) reaksiyon hızının kütle transfer direncinden etkilenmediği tespit edilmiştir. Ayrıca, sistem basıncının da reaksiyon hızına etkisi incelenmiş ve 1,6-2,1MPa basınç aralığında basıncın sıvı fazda meydana gelen TAME sentezi üzerinde etkisinin olmadığı belirlenmiş ve bu durum sıvıların sıkıştırılama özelliği ile açıklanmıştır.

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. Katalizörün iç yüzey alanı, mikrogözenek boyutu ve şişme kapasitesi polimerik reçinenin çapraz bağlanma derecesine bağlı olmasına rağmen mikrotanecik difüzyonu ve iç yüzey alanının reaksiyon hızını etkilemediği tespit edilmiş ve katalizörlerin hidrojen iyon değişim kapasitesi değerlerinin (Lewatit SPC118, hidrojen iyon değişim kapasitesi; 4,9meş H^+ /g kat.; Lewatit SPC108, hidrojen iyon değişim kapasitesi; 5,1meş H^+ /g kat.) birbirine yakın olmasının bu sonucu desteklediği belirlenmiştir.

Sıvı fazda, 323-353K sıcaklık aralığında, sürekli karıştırılmalı tank reaktör kullanılarak metanol ve izoamilenlerin (2-metil-1-büten (2M1B) ve 2-metil-2-büten (2M2B)) eterleşme reaksiyonları ile tersiyer amil metil eterin (TAME) sentezlendiği çalışmada, TAME oluşum reaksiyon hızı belirlenmiştir (45). Alkol-izoamilen 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.

Farklı boyutta Amberlit-16 tanecikleri içeren sürekli karıştırılmalı tank reaktörde tersiyer amil metil eter (TAME)'in oluşum hızına sıcaklığın (323-353K) ve metanol/izoamilen reaktiflerinin molar oranının etkisinin incelendiği çalışmada, Amberlit-16 üzerinde ürün (TAME) ve reaktiflerin (MeOH ve IA) çeşitli karışımları ile katalizör şişme etkisi incelenmiş ve yüksek sıcaklık ve reaktiflerin stokiometrik besleme karışımlarında tanecik boyutunun artmasıyla ölçülen yatışkın hal reaksiyon hızının azaldığı belirlenmiştir (46). Çalışmada ayrıca, 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.

3.4. Tersiyer Amil Etil Eter (TAEE) ile İlgili Literatür Araştırması

Sıvı fazda, ticari sülfonik asit iyon değiştirici reçine kullanılarak, sürekli karıştırılmalı tank reaktörde, 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 çalışmada, besleme karışımına küçük bir miktar su ilavesiyle izoamilen dönüşümü ve eterleşme hızının belirgin biçimde azaldığı tespit edilmiştir (47). TAEE oluşum reaksiyon hızına suyun etkisinin incelendiği çalışmada ağırlıkça %6 oranında su içeren etanolün eterleşme dönüşümünü %80 oranında azalttığı ve tersiyer amil alkol dönüşümünü %85 oranında arttırdığı belirlenmiş ve ölçülen eterleşme ve alkol oluşum reaksiyon hızlarının Langmuir-Hinshelwood tip reaksiyon mekanizmasına uyduğu anlaşılmıştır. Modeldeki hız belirleyici basamağın, adsorplanmış alkol ve izoamilen yada adsorplanmış su ve izoamilen arasındaki yüzey reaksiyonu olduğu ve izoamilenlerin eş zamanlı eterleşme

ve hidrasyon reaksiyonlarındaki aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 117,7 ve 79,9kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada, su içermeyen etanolün 2-metil-2-büten ile verdiği eterleşme reaksiyonundaki aktivasyon enerjisi 108kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

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, sıvı faz diferansiyel akış reaktörü kullanılarak, 333-360K sıcaklık aralığında karşılaştırılmış ve 2M1B'in 2M2B'den daha reaktif olduğu ayrıca 2M1B'in eterleşme reaksiyonundaki aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu belirlenmiştir (18). 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.

3.5. Dietil Eter (DEE) ile İlgili Literatür Araştırması

ZSM-5 zeolitlerinin asidik özellikleri ve etanolün dietil etere dönüşümünün incelendiği çalışmada, dietil eter verimi ve optimum reaksiyon sıcaklığının katalizörlerin toplam asiditesi ve asidik kuvvetlerine bağlı olduğu ve etanolün dietil etere katalitik dehidrasyonunda, HZSM-5, HZSM-5 (900°C) ve PZSM-5 katalizörlerinin yüksek aktivite ve seçicilik gösterdikleri belirlenmiştir (19). Yapılan çalışmada, aktivite verilerinden dietil eter veriminin 163°C'de en yüksek değerine ulaştığı ve sıcaklığın artmasıyla dietil eter veriminin azalarak etilen oluşumunun gözlemlendiği ifade edilmiştir. Çalışmada, 150-180°C sıcaklık aralığında reaksiyon ana ürününün dietil eter, 200°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise etilen olduğu belirlenmiştir.

3.6. Dimetil Eter (DME) ile İlgili Literatür Araştırması

γ -Al₂O₃, H-ZSM-5, amorf silika-alümina vb. katı asit katalizörleri üzerinde metanolün dimetil etere (DME) katalitik dönüşümünün incelendiği çalışmada, γ -Al₂O₃ katalizörü üzerinde DME oluşumunun görünür aktivasyon enerjisinin 25kcal/mol olduğu ve amorf silika-alümina katalizörlerin asiditesi (silika içeriği) arttıkça metanolün dehidrasyon hızının azaldığı belirlenmiştir (48). Çalışmada, katalizörler arasında aktivitesi en yüksek katalizörün Si/Al oranı 25 olan H-ZSM-5 olmasına rağmen bu katalizörün 280°C'deki DME seçiciliğinin yalnızca %20 olduğu ayrıca ağırlıkça %20 silika içeren amorf silika-alümina (SIRAL20) katalizörünün 280°C'de en iyi katalitik performansı gösterdiği belirlenmiştir.

3.7. Diizopropil Eter (DİPE) ile İlgili Literatür Araştırması

İyon değiştirici reçine katalizör, Amberlit-15 kullanılarak 80-140°C sıcaklık aralığında, propilen ve sudan diizopropil eter (DİPE) sentezinin gerçekleştirildiği reaksiyonda izopropanolün birincil ürün diizopropil eterin ise ikincil ürün olduğu ayrıca hem sıvı hem de gaz fazında diizopropil eterin, izopropanol ile propilenin eterleşme veya izopropanolün dehidratif eterleşmesi reaksiyonlarından birisi ile oluştuğu belirlenmiştir (49). Çalışmada, hidrasyon ve eterleşme reaksiyonlarının görünür aktivasyon enerjileri sırasıyla 92 ve 75kj/mol olarak bulunmuş ve yüksek diizopropil eter verimi elde etmek için diizopropil eter sentezinin yüksek basınç ve yeterli yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesinin gerektiği belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca, iyon değiştirici katalizör, Amberlit-15'in hidrasyon ve eterleşme reaksiyonları için yüksek seçiciliğe sahip etkili bir katalizör olduğu belirtilmektedir.

MTBE, ETBE ve TAME, üretiminde ürünlerin ve reaktiflerin adsorpsiyon denge ve hız parametrelerinin dinamik analizinin gerçekleştirildiği çalışmada, etanol, metanol, izobütilen, izoamilenler (2M2B, 2M1B) MTBE ve TAME'in

Amberlit-15 katalizörü üzerindeki adsorpsiyon denge sabitleri dolgu kolon moment tekniği kullanılarak hesaplanmış ve alkollerin adsorpsiyon denge sabitlerinin izolefinler ve ilgili tersiyer eterlerden iki kat daha büyük olduğu buna karşın alkollerin görünür adsorpsiyon ısıları değerlerinin oldukça düşük olduğu (metanol ve etanol için sırasıyla -6,7 kJ/mol ve -8,3 kJ/mol) belirlenmiştir (50). Yapılan çalışmada, izolefinler arasında en yüksek adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon ısıları (-54,2 kJ/mol) değerlerini izobütilenin verdiği ayrıca etanolla muamele edilmiş katalizör üzerinde 2M2B'nin adsorpsiyon denge sabiti değerinin işlem görmemiş katalizör üzerinde elde edilen değerinden yaklaşık olarak üç kat daha büyük olduğu görülmüştür.

Alkollerin ve izobütilenin asidik reçine katalizörler üzerindeki reaksiyon ve adsorpsiyonlarının ve ETBE ve MTBE sentez mekanizmalarının incelendiği çalışmada, Amberlit-15 ve sentezlenmiş asidik reçine katalizör M üzerinde metanol ve etanolün FT-IR spektrumları, alkol moleküllerinin, katalizörün –SO₃H alanlarıyla ve kendi aralarında oluşturdukları hidrojen köprüleriyle adsorplandıklarını göstermiştir (51). Alkol moleküllerinin hidrojen bağlı adsorpsiyonuna ek olarak karbon bağlı hidrojen atomlarının bir veya ikisinin ayrılmasıyla bazı alkol moleküllerinin aktif alanlara kuvvetlice kemisorbe olduğu belirlenmiştir. İzobütilenin alkol moleküllerinin varlığında adsorpsiyonunun daha fazla olduğu bu durumun izobütilenin adsorplanmış alkol molekülleri ve –SO₃H grupları arasında oluşan köprü yapılarınca kuvvetlice adsorplanmasından dolayı meydana geldiği tespit edilmiştir. DRIFT spektrumları adsorplanmış eter moleküllerinin yüzey reaksiyonunun bir sonucu olarak meydana geldiğini ve Langmuir-Hinshelwood reaksiyon mekanizmasını desteklemektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

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

Yapılan çalışmayı üç gruba ayırabiliriz;

- DEE sentez reaksiyonunun yürütüldüğü sıcaklık aralığında, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15'in optimum çalışma sıcaklığını belirlemek amacı ile katalizör aktivitesinin bu sıcaklık aralığında test edilmesi.
- Sıvı fazda, dolgulu-sürekli diferansiyel akış reaktöründe, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 katalizörü üzerinde, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezinin gerçekleştirilmesi.
- Sıcaklık ve başlangıç etanol konsantrasyonu değişiminin, DEE sentez reaksiyonu üzerindeki etkisinin incelenmesi.

4.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DEE sentez reaksiyonu ile ilgili çalışmalarda, analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldığından, deneylerde kullanılan kimyasal maddeler için herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Eterleşme reaksiyon deneylerinde kullanılan etanol (hacimce % 99,8 saflıkta) Riedel-deHaën firmasından, farklı besleme konsantrasyonları hazırlamak amacıyla kullanılan inert n-heptan (hacimce min. % 99 saflıkta) ise Merck firmasından temin edilmiştir. Ayrıca gaz kromatograf kalibrasyon faktörlerinin bulunmasında kullanılan yüksek saflıktaki etanol ve n-heptan yine aynı firmalardan, DEE (hacimce % 99,5 saflıkta) ise 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

Kimyasal	Kimyasal Formül	Kaynama N., °C	Safılık, %	Yoğunluk, g/ml	Molekül A., g/mol	Firma
Etanol	C ₂ H ₅ OH	78	99,8	0,7905	46,07	Riedel-deHaën
DEE	(C ₂ H ₅) ₂ O	34	99,5	0,7105	74,12	Merck
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	-	>99	0,6835	100,21	Merck

Eterleşme reaksiyon deneylerinde kullanılan kuvvetli asidik iyon değiştirici reçine katalizör, Amberlit-15 ise Sigma firmasından temin edilmiştir. Hidrojen formundaki reçinenin yüzey alanı 50 m²/g, gözenek hacmi % 32, nem içeriği ise % 0,1 olarak belirtilmektedir. Amberlit-15 katalizörünün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmektedir (18).

Çizelge 4.2. Amberlit-15 katalizörünün bazı fiziksel özellikleri (18)

Ortalama tanecik çapı, m	7,4x10 ⁻⁴
Makrogözeneklilik	0,32
Ortalama makrogözenek çapı, m	2,28x10 ⁻⁸
Görünür tanecik yoğunluğu, g/cm ³	0,99
Hidrojen iyon değişim kapasitesi, H ⁺ /g	5,2
Yüzey alanı, m ² /g Azot adsorpsiyon Civa porozimetresi	39,2 ^a 59,2 ^b

^a gözenek çapı 1,7x10⁻⁹-3x10⁻⁷m arasındaki tanecikler için

^b gözenek çapı 6,7x10⁻⁹m'den büyük tanecikler için

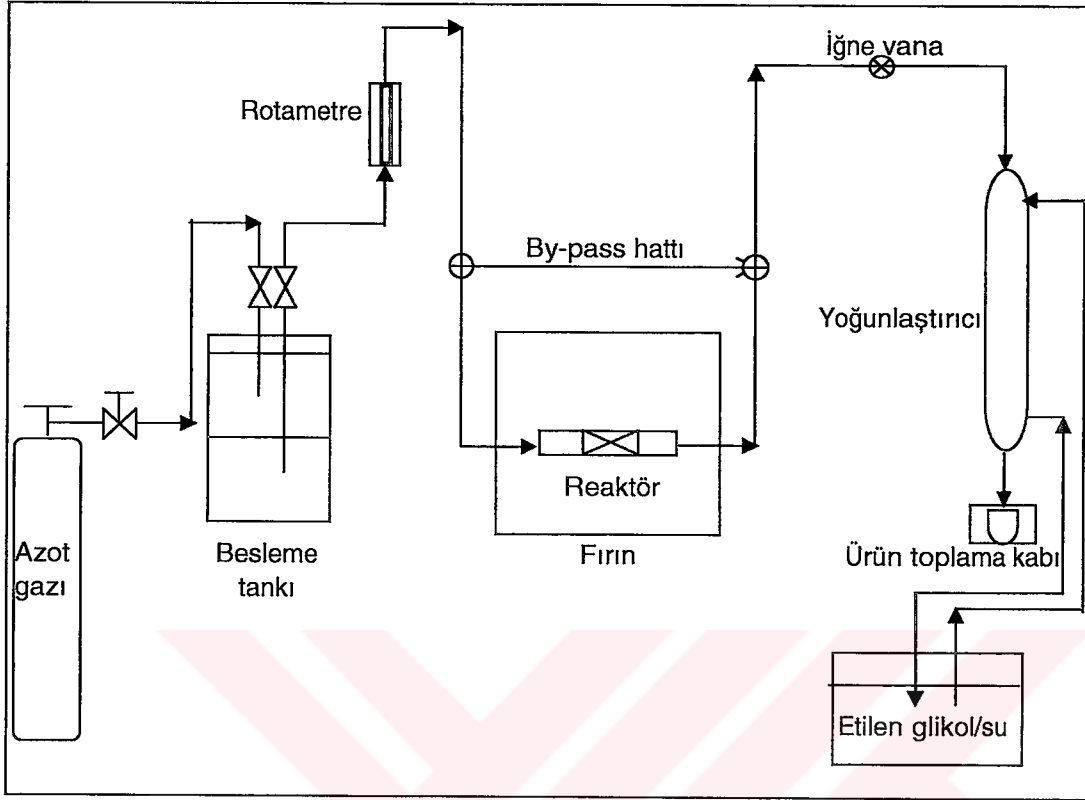
4.2. Deney Düzeneği

Deney düzeneği; azot gazı tüpü, besleme tankı, rotametre, reaktör, fırın, yoğunlaştırıcı, etilen glikol-su banyosu ve akış hatları olmak üzere 8 ana parçadan meydana gelmektedir.

Besleme tankı içerisinde bulunan besleme karışımı, taşıyıcı gaz olarak kullanılan N_2 gazı vasıtası ile sisteme gönderilmektedir. Besleme tankından reaktöre madde beslemesi sırasında akış hızı, tank çıkışına yerleştirilen akış ölçer (rotametre) vasıtası ile kontrol edilmektedir. Deney düzeneğinde reaksiyonun gerçekleştiği kısım, fırın ve içerisindeki reaktörden meydana gelmektedir. Paslanmaz çelikten yapılmış olan reaktör 15 cm uzunluğa ve 0,48 cm iç çapına sahiptir. Reaktör, içerisine yerleştirilen katalizörle birlikte sıcaklığın ± 4 °C hassasiyetle kontrol edildiği, sabit fırına (Fischer) yerleştirilmiştir. Reaktörden çıkan akım, etilen glikol-su karışımının sirküle edildiği yoğunlaştırıcıya gönderilmekte ve sıvı olarak toplanan reaktant-ürün karışımı gaz kromatografda analiz edilmektedir. Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmektedir.

4.3. DEE Sentez Reaksiyonu Deneyleri

Çalışmada, etanolden dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezi, sıvı fazda, dolgulu-sürekli diferansiyel akış reaktörü kullanılarak, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilmiştir. Denge sınırlamaları, muhtemel yan reaksiyonlar ve katalizörün yüksek sıcaklıklarda deaktivasyonu nedeniyle reaksiyon sıcaklığı 403-453K arasında tutulmuştur. Deneysel çalışmaya başlamadan önce, belli oranlarda hazırlanmış başlangıç besleme karışımları besleme tankı içerisine konulmuş ve çalışmanın sıvı fazda yürütülebilmesini sağlayacak şekilde sistem 8×10^5 Pa basınçta azot gazı ile basınçlandırılmıştır.



Şekil 4.1. DEE sentezinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterilişi

Yaklaşık olarak 1,5 L iç hacmine sahip olan yüksek basınca dayanıklı besleme tankı pirinçten yapılmıştır. Miktarları daha önceden belirlenerek hazırlanan besleme karışım kompozisyonlarının deneysel olarak da kontrol edilebilmesi için, besleme karışımlarının reaktörden geçmeden, yoğunlaştırıcıya gönderilmesini sağlayan by-pass hattı kullanılmıştır. Buradan elde edilen numunelerin analizi neticesinde, besleme karışımının hazırlaması sırasında meydana gelebilecek hatalar ve buharlaşma kayıplarının etkisi bertaraf edilmiştir.

Besleme tankından reaktöre madde beslemesi sırasında akış hızı tank çıkışına yerleştirilen rotametre sayesinde denetlenmiş ve karışımın akış hızı deneyler süresince 0,0167 ml/s değerinde sabit tutulmuştur. Çalışmada kullanılan reaktör, 15 cm boyunda ve 0,48 cm iç çapında olup paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktör içerisine 373 K'de vakum altında kurutularak

sabit tartıma getirilmiş Amberlit-15 reçinesi ön ve arkasına cam yününden destekler yapılarak yerleştirilmiştir. Eterleşme reaksiyonunun incelendiği bütün deneylerde 0,4 g katalizör kullanılmıştır. Reaktör, sıcaklığın $\pm 4^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol edildiği, sabit fırına (Fischer) yerleştirilmiştir.

Reaktör çıkışında karışımın akış hızı bir iğne vana vasıtasıyla kontrol edilmiştir. Reaktörden çıkan akım, içinde -3°C de etilen glikol-su karışımının sirküle edildiği yoğunlaştırıcıya gönderilmiş ve reaktif-ürün karışımı sıvı olarak toplanmıştır. 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 403-453 K sıcaklık aralığında ve farklı besleme konsantrasyonları için yatışkın durumda elde edilen etanol dönüşüm değerlerinden faydalanılarak başlangıç hızları belirlenmiştir. Reaktörün katalizör ile doldurulduğu bölge için besleme karışımının kalış süresi kısa tutularak düşük etanol dönüşümleri elde edilmiş ve başlangıç reaksiyon hızları, bu değerlere göre hesaplanmıştır. DEE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın artması ile DEE veriminin azaldığı ve etilen oluşum reaksiyonunun meydana geldiği belirtilmektedir (19). Ancak yapılan çalışmalarda belirtilen sıcaklık aralığı ve başlangıç besleme konsantrasyonlarında etilen oluşum reaksiyonunun meydana gelmediği belirlenmiştir.

4.4. Gaz Kromatograf Çalışma Şartlarının Belirlenmesi

Etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile gerçekleştirilen DEE sentezinde, reaktif ve ürün analizleri için gaz kromatograf (Varian 6000 GC), dedektör olarak da yapılan çalışmaya uygun olarak alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılmıştır. FID'ü aleve giren maddelerin konsantrasyonu ile değil bu maddelerin verdiği C atomları sayısı ile orantılı olduğu için kütle-duyarlı

dedektördür. Ayrıca bu dedektör alevde iyonlaşamayan He, O₂, N₂, CO, CO₂ ve H₂O gibi gazlara karşı duyarlı değildir.

Gaz kromatograf ile yapılan çalışmalarda, maddelerin analiz edilebilmesi için öncelikle sisteme uygun kolonun belirlenmesi gereklidir. 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. Bir sonraki aşama ise optimum enjeksiyon miktarının bulunmasıdır. Yapılan çalışmalar öncesinde, numune analizlerinin doğru ve güvenilir şekilde yapılabilmesi için gaz kromatograf çalışma şartları belirlenmiş ve Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.

Alev iyonlaşma detektöründe yanmanın meydana gelebilmesi için sisteme 300 ml/dak akış hızında kuru hava ve 30 ml/dak akış hızında hidrojen beslemesi yapılmıştır. Çalışmada sabun akış ölçerler kullanılarak gazların akış hızları belirlenmiş ve her analizden önce akış hızlarının doğruluğu kontrol edilmiştir. Ayrıca, numunelerin analiz işlemlerine başlamadan önce gaz kromatograf kolonu, yaklaşık olarak 3 saat boyunca, içerisinde He gazı geçirilerek dengeye getirilmiştir.

Çizelge 4.3. Gaz kromatograf çalışma şartları

Kolon	% 15 FFAP–Chromosorb AW
Dedektör	FID
Taşıyıcı gaz (He) akış hızı, ml/dak.	30
Kolon sıcaklığı, °C	50
Dedektör sıcaklığı, °C	175
Enjeksiyon sıcaklığı, °C	125
Enjeksiyon miktarı, µl	1

Analizler 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 analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, reaksiyon deneylerine geçilmeden önce deneylerde kullanılan her bir bileşene ait gaz kromatograf kalibrasyon faktörleri belirlenmiştir.

4.5. Gaz Kromatograf Kalibrasyon Faktörlerinin Belirlenmesi

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

Yapılan çalışmada önce, saf etanol ile gerçekleştirilen eterleşme reaksiyon deneylerinde çalışılan kompozisyon aralıklarında, farklı hacim oranlarında DEE/etanol karışımları, daha sonra, farklı başlangıç etanol konsantrasyonları ile gerçekleştirilen eterleşme reaksiyon deneylerinde çalışılan kompozisyon aralıklarında, farklı hacim oranlarında etanol/n-heptan ve DEE/n-heptan karışımları hazırlanmış ve bu karışımlar farklı miktarlarda gaz kromatografına enjekte edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, etanolün kalibrasyon faktörü birim alınarak DEE'in kalibrasyon faktörü, ikinci aşamasında ise, n-heptanın kalibrasyon faktörü birim alınarak etanol ve DEE'in kalibrasyon faktörleri belirlenmiştir. Kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi sırasında, değişen madde kompozisyonunun ve değişen enjeksiyon miktarının kalibrasyon faktörlerini belirgin ölçüde etkilemediği gözlenmiştir. Kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi ile ilgili hesaplamalar ve reaksiyon deneylerinde kullanılan her bir bileşene ait kalibrasyon faktörleri EK-2'de verilmiştir.

4.6. DEE Sentez Reaksiyonu Sıcaklık Aralığında Asidik İyon Değiştirici Reçine Amberlit-15'in Optimum Çalışma Sıcaklığının Belirlenmesi

Çalışmanın bu aşamasında, DEE sentez reaksiyonu sıcaklık aralığında (403-463K), asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15'in optimum çalışma sıcaklığını belirlemek amacı ile belirtilen sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda, ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15 katalizörlerinin hidrojen iyon değişim kapasiteleri potansiyometrik titrasyon yöntemiyle tespit edilmiştir.

Uygulanması kolay ve hızlı bir metot olan bu yöntem katyon ve anyon değiştirici reçinelerin iyon değişim kapasitelerinin bulunmasında en etkin analitik yöntem olarak bilinmektedir. Yapılan çalışmada yaklaşık olarak 1'er g Amberlit-15 katalizörleri alınmış ve DEE sentez reaksiyonu sıcaklık aralığındaki 403, 423, 438, 453 ve 463K sıcaklıklarında, fırında (Nüve NF300) 2'şer saat süreyle ısıya tabi tutulmuştur. Daha sonra, katalizörler içerebilecekleri safsızlıklardan temizlenebilmeleri için 100'er ml 1M HNO₃ ile ve fazla asidin uzaklaştırılabilmesi için de saf su kullanılarak birkaç kez yıkanmıştır. Yaş reçinelerin yaklaşık yarısı 0,0001 hassasiyetle tartılıp 250 ml'lik erlenlere alınmış ve üzerlerine 200'er ml 0,1N NaOH (%5'lik NaCl içerisinde hazırlanmış) ilave edilmiştir, geriye kalan yaş reçineler %'de katı içeriklerinin belirlenebilmeleri için 110°C'deki fırında bir gece bekletilmişlerdir. 200'er ml 0,1 N NaOH içerisinde konulan reçineler bir gece boyunca bu çözeltiler içerisinde bekletilmiş ve daha sonra çözeltilerden alınan 20 ml'lik kısımlar 0,1N HCl ile titre edilmiştir.

Titrasyon sırasında çözeltilerin pH'ı bir pH metre ile ölçülüp harcanan asit miktarlarına karşı ölçülen pH değerleri grafiğe geçirilerek, dönüm noktalarına dek harcanan asit miktarları grafiklerden belirlenmiş ve "Eş. 4.1"de verilen formül kullanılarak farklı sıcaklıklarda (403-463K) ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15 katalizörlerinin hidrojen iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır.

Titrasyonlarda harcanan asit miktarlarına karşı ölçülen pH değerleri ile ilgili grafikler ve hesaplamalar EK-1'de verilmiştir.

$$\text{Hidrojen iyon değişim kapasitesi} = \frac{(200 \times N_{\text{NaOH}}) - 10 \times (\text{ml asit} \times N_{\text{asit}})}{\text{katalizör ağırlığı} \times \frac{\% \text{katı}}{100}} \quad [4.1]$$



5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

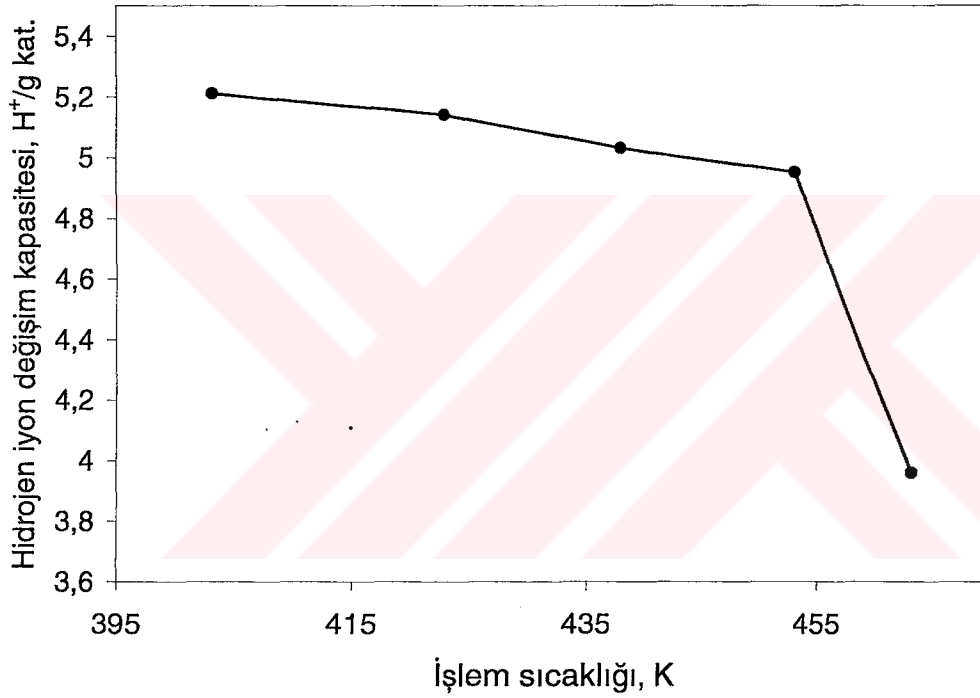
Yapılan çalışmanın temel amacı, araç yakıtlarının çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak yada tamamen ortadan kaldıracırmek amacıyla, çevre dostu ve kaliteli benzin eldesinde katkı maddesi olarak kullanılabilme niteliğine sahip olan DEE sentezini içermekle birlikte, reaksiyon kinetiğinin belirlenmesini ve DEE sentez reaksiyonu sıcaklık aralığında Amberlit-15'in optimum çalışma sıcaklığını belirlemek amacı ile katalizörün bu sıcaklık aralığındaki aktivite kaybının test edilmesini de kapsamaktadır.

5.1. DEE Sentez Reaksiyonu Sıcaklık Aralığında Amberlit-15'in Optimum Çalışma Sıcaklığının Belirlenmesi

Makroretiküler asidik iyon değıştirici reçine Amberlit-15, çapraz bağı polimerik bir yapıya sahiptir ve polimerin sülfolanması sayesinde yapı asidik özellik kazanmaktadır. Polimer ağına bağlanan sülfonik asit grupları ($-SO_3H$), kuvvetli proton alıcı-verici özelliğe sahiptir ve bu grupların %95'inden fazlası mikrojel taneciklerinin içerisinde yer almaktadır. Reaksiyonu katalizleyen aktif merkezleri oluşturan fonksiyonel, sülfonik asit gruplarının polimer matriksi içine homojen bir şekilde dağılması katalizör aktivitesini olumlu yönde etkilemektedir. Asidik iyon değıştirici reçinelerin aktiviteleri yapılarında bulundurdıkları asidik grupların sayısı ile belirlenmekte ve polimerik yapıya bağlanmış olan asidik grupların miktarı katalizörün hidrojen iyon değışim kapasitesi şeklinde verilmektedir.

Çalışmanın bu aşamasında, DEE sentez reaksiyonu sıcaklık aralığında (403-463K), asidik iyon değıştirici reçine Amberlit-15'in optimum çalışma sıcaklığını belirlemek amacı ile bu sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda, 2'şer saat süreyle ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15 katalizörlerinin hidrojen iyon değışim kapasiteleri potansiyometrik titrasyon yöntemiyle tespit edilmiştir.

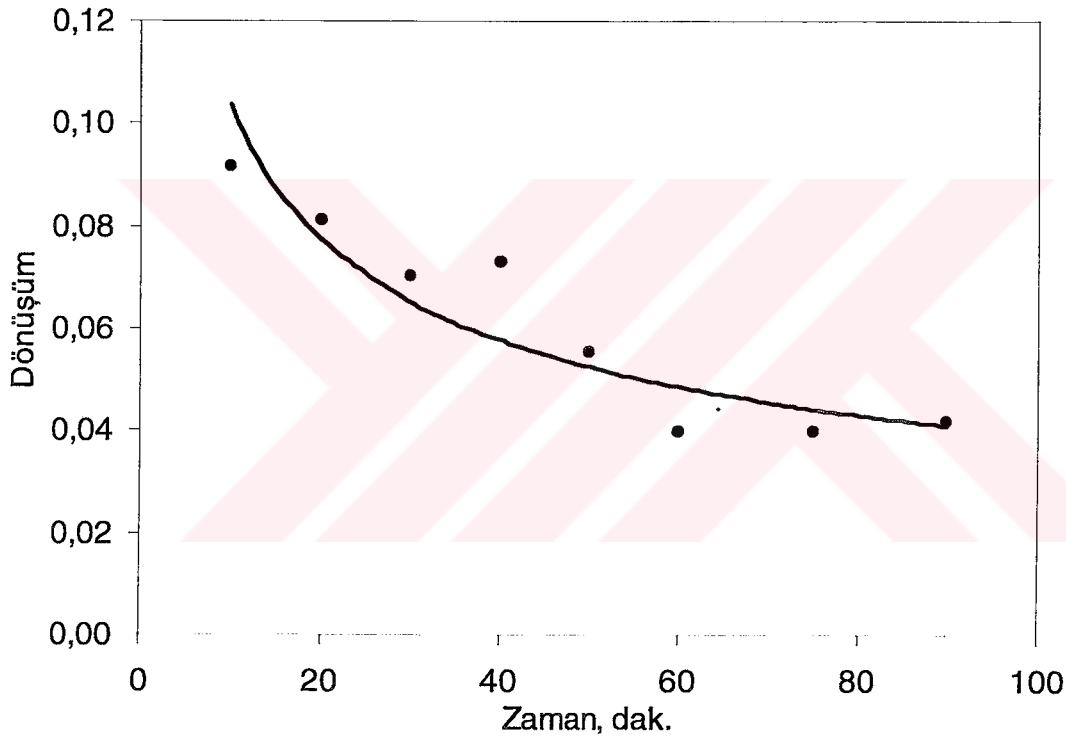
Farklı sıcaklıklarda ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15 katalizörlerinin hidrojen iyon değişim kapasitelerinin belirlenebilmesi için, titrasyonlarda harcanan asit miktarlarına karşı ölçülen pH değerleri ile ilgili grafikler ve hesaplamalar EK-1’de verilmiştir. Şekil 5.1’deki grafik, farklı sıcaklıklarda ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15 katalizörlerinin hidrojen iyon değişim kapasitelerinin yani aktivitelerinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir.



Şekil 5.1. Farklı sıcaklıklarda ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15 katalizörlerinin hidrojen iyon değişim kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.1’deki grafikten, katalizörün işlem sıcaklığı arttıkça hidrojen iyon değişim kapasitesinin dolayısı ile katalizör aktivitesinin azaldığı ve bu azalmanın yüksek sıcaklıklarda (463K’de) daha belirgin hale geldiği görülmektedir.

Ayrıca, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmalarda, DEE sentez reaksiyonu sıcaklık aralığında, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (463K'de), Amberlit-15 katalizörünün aktivite kaybının tespit edilebilmesi amacıyla, saf etanolün (17,12M) dönüşüm değerlerinin zamana göre değişimi incelenmiştir. Şekil 5.2'deki grafik DEE sentez reaksiyonunda, 463K reaksiyon sıcaklığında, saf etanolün dönüşüm değerlerinin zamana göre değişimini göstermektedir.



Şekil 5.2. DEE sentez reaksiyonunda, saf etanolün (17,12M) dönüşüm değerlerinin zamana göre değişiminin, 463K reaksiyon sıcaklığında incelenmesi

Asidik iyon değiştirici reçine katalizörler üzerinde gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonlarında belirlenen dönüşüm değerleri, katalizörlerin yapılarında bulundukları asidik grupların yani aktif merkezlerin miktarı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda, asidik iyon değiştirici reçine katalizörlerin yapılarında bulunan ve reaksiyonu katalizleyen aktif merkezleri oluşturan fonksiyonel gruplardan (Amberlit-15 için $-SO_3H$) bazılarının koparak, polimerik yapıdan uzaklaştığı ve bu durumun katalizörün

hidrojen iyon değişim kapasitesinin azalmasına neden olduğu düşünölmektedir (52).

Şekil 5.2'deki grafikten, saf etanol ile gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonu çalışmalarında, 463K reaksiyon sıcaklığında, etanolün dönüşüm değerlerinin dolayısı ile katalizör aktivitesinin zamanla azaldığı görölmektedir, bu nedenle reaksiyon kinetiğinin incelendiği çalışmalar, etanolün dönüşüm değerlerinin 8 saatlik reaksiyon periyodu boyunca sabit kaldığı 403-453K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir (Bkz. Şekil 5.3).

5.2. Etanolün Dehidratif Eterleşme Reaksiyonu ile DEE Sentezinin Gerçekleştirilmesi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

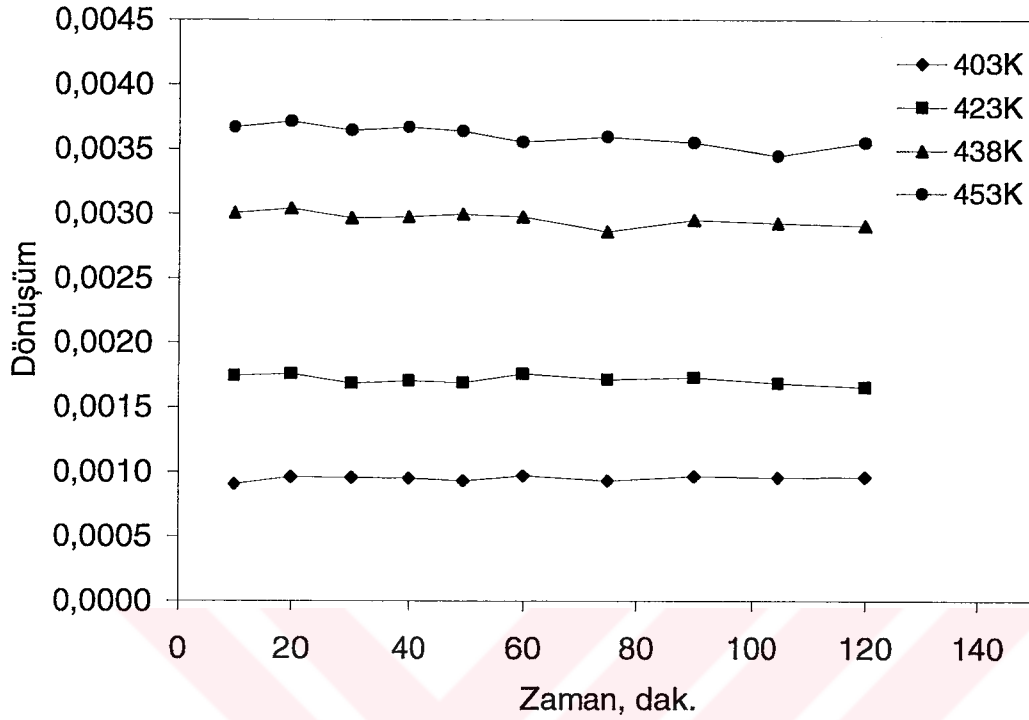
Yapılan çalışmada, sıvı fazda, dolgulu-sürekli diferansiyel akış reaktöründe, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 katalizörü üzerinde, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile çevre dostu ve kaliteli benzin eldesinde katkı maddesi olarak kullanılabilme niteliğine sahip olan DEE sentezi gerçekleştirilmiş ve farklı reaksiyon sıcaklıkları ve başlangıç etanol konsantrasyonlarının DEE sentez reaksiyonu üzerindeki etkileri incelenerek reaksiyon kinetiğinin belirlenmesine çalışılmıştır.

Çalışmanın sıvı fazda yürütölebilmesi için sistem 8×10^5 Pa basınçta azöt gazı ile basınçlandırılmıştır ve çalışmalar 403-453K sıcaklık aralığında, 0,0167 ml/s sabit hacimsel akış hızında ve 0,4g Amberlit-15 katalizörü kullanıldığı durumda gerçekleştirilmiş ve böylece dönüşüm değerlerinin düşük tutulması sağlanmıştır. Bu sayede dolgulu-sürekli diferansiyel akış reaktöründe, reaksiyon hızının reaktör boyunca çok fazla değişmediği kabulü yapılmış ve kinetik parametrelerin değişimi bu durum göz önüne alınarak incelenmiştir.

Denge sınırlamaları, muhtemel yan reaksiyonlar ve katalizörün yüksek sıcaklıklarda deaktivasyonu nedeniyle reaksiyon sıcaklığı 403-453K arasında tutulmuştur. Literatürde, DEE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın artması ile 163°C'den sonra DEE veriminin azaldığı ve etilen oluşum reaksiyonunun meydana geldiği belirtilmektedir (19). Ancak gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda, belirtilen sıcaklık aralığı ve farklı başlangıç besleme konsantrasyonlarında etilen oluşum reaksiyonunun meydana gelmediği belirlenmiştir.

Reaktant ve ürün analizlerinin yapılması sırasında, gaz kromatografına bağlı bilgisayar veya integratörden elde edilen pik alanlarının güvenli bir şekilde değerlendirilebilmesi ve incelenen maddelere ait konsantrasyonların doğru bir şekilde hesaplanabilmesi için reaksiyon deneylerinde kullanılan her bir bileşene ait kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi ile ilgili hesaplamalar ve reaksiyon deneylerinde kullanılan her bir bileşene ait kalibrasyon faktörleri EK-2'de verilmiştir, dolgulu-sürekli diferansiyel akış reaktöründe reaksiyon hızı ve ürün dönüşümünün hesaplanmasında kullanılan yöntemler EK-3'de, 403-463K sıcaklık aralığında ve farklı başlangıç etanol konsantrasyonlarında elde edilen deney verileri ve bunlardan faydalanılarak hesaplanan dönüşüm ve reaksiyon hızı değerleri ise EK-4'de verilmiştir.

Etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezini gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda, yatışkın duruma ulaşma süresinin tespit edilebilmesi amacıyla 403-453K sıcaklık aralığında, saf etanolün (17,12M) dönüşüm değerlerinin zamana göre değişimi incelenmiştir. Şekil 5.3'deki grafik DEE sentez reaksiyonunda, 403-453K sıcaklık aralığında saf etanolün dönüşüm değerlerinin zamana göre değişimini göstermektedir. Yatışkın duruma ulaşıldıktan sonra her set deney için en az 4 kez numune alınmış ve bu numunelerin analizi ile hesaplanan dönüşüm değerlerinin ortalaması alınarak, ortalama bir dönüşüm değeri belirlenmiştir.



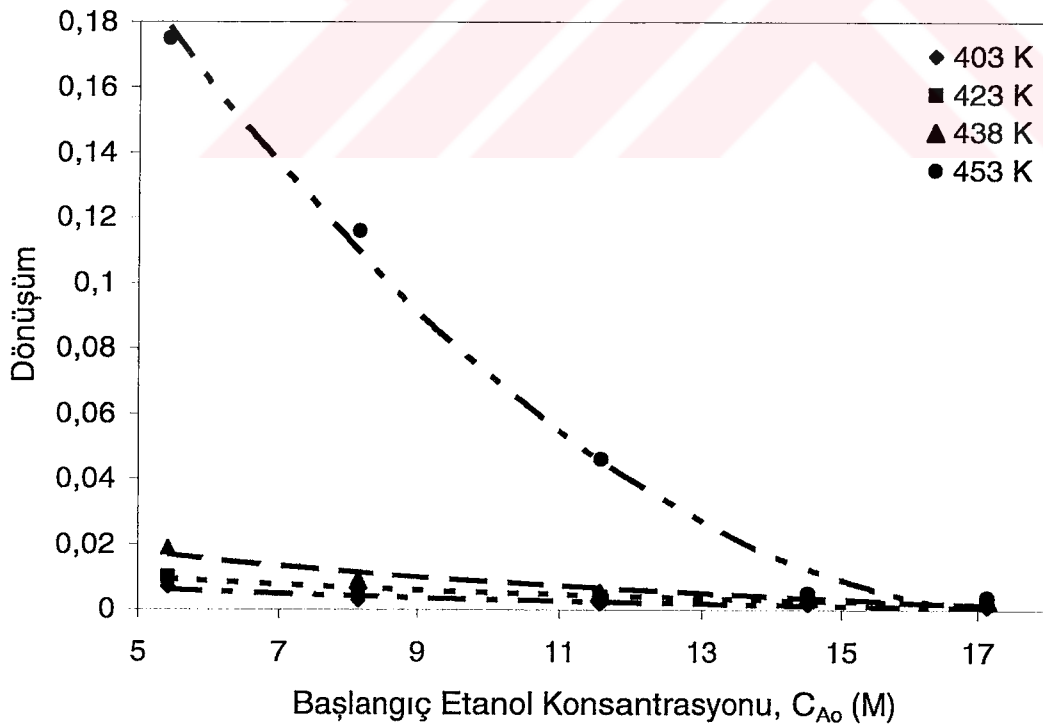
Şekil 5.3. DEE sentez reaksiyonunda, saf etanolün (17,12M) dönüşüm değerlerinin zamana göre değişiminin, farklı sıcaklıklarda incelenmesi

Şekil 5.3'deki grafikten, sistemin yaklaşık olarak 10-15 dakika gibi kısa bir süre içerisinde yatışkın duruma ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca, grafikte birkaç noktada görülen yatışkın durum değerlerinden sapmaların, besleme akış hızı değişimlerinden yada muhtemel sıcaklık dalgalanmalarından meydana gelebileceği düşünülmektedir.

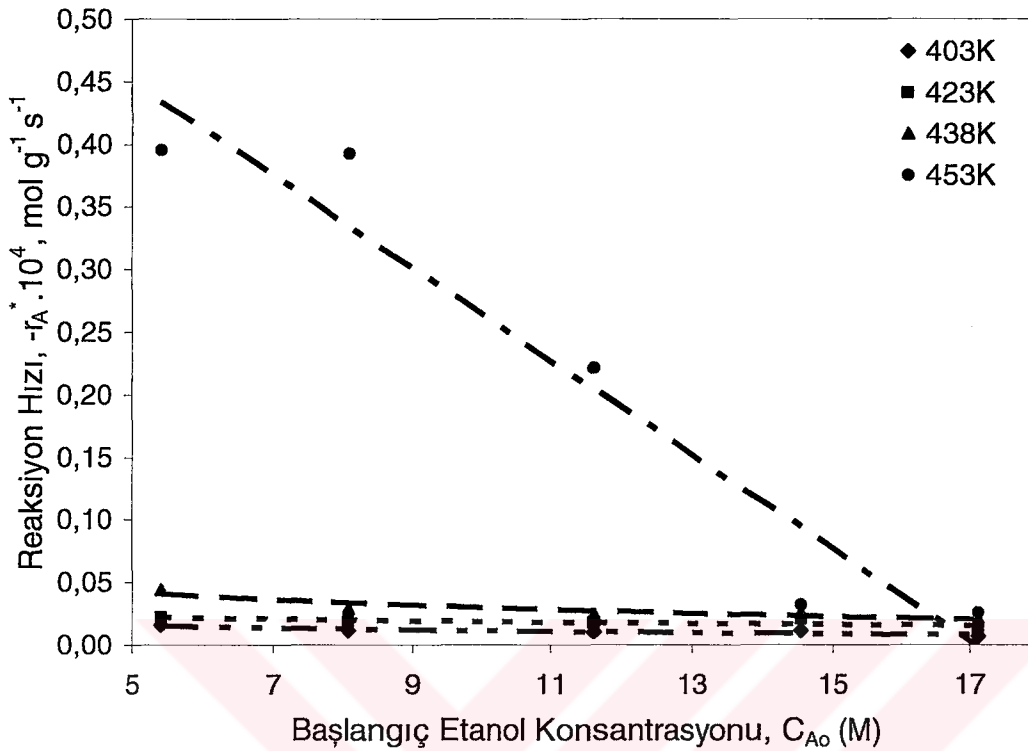
Çalışmada ayrıca, hazırlanan farklı etanol/n-heptan besleme karışımları için de belirtilen sıcaklıklarda, benzer şekilde 10-15 dakika gibi kısa bir süre içerisinde yatışkın duruma ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca, Amberlit-15'in DEE üretim reaksiyonu için oldukça aktif olduğu ve 403-453K sıcaklık aralığında, 8 saatlik reaksiyon periyodu boyunca kararlılığını koruduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada, sıvı fazda, 8×10^5 Pa basınçta, dolgulu-sürekli diferansiyel akış reaktöründe, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 katalizörü üzerinde, 403-453K sıcaklık aralığında, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezi gerçekleştirilmiştir. Muhtemel yan reaksiyonlar ve katalizörün yüksek sıcaklıklarda deaktivasyonu nedeniyle reaksiyon sıcaklığı 403-453K arasında tutulmuş ve belirtilen sıcaklık aralığı ve farklı başlangıç besleme konsantrasyonlarında, etilen oluşum reaksiyonunun meydana gelmediği görülmüştür. Ayrıca, belirtilen sıcaklık aralığında, katalizör kullanılmadığı durumda gerçekleştirilen çalışmalarda, etanolün herhangi bir reaksiyon vermediği de tespit edilmiştir.

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'deki grafikler DEE sentez reaksiyonunda, 403-453K sıcaklık aralığında, farklı başlangıç besleme konsantrasyonlarının etanol dönüşümü ve reaksiyon hızı üzerindeki etkisini göstermektedir.



Şekil 5.4. DEE sentez reaksiyonunda, başlangıç etanol konsantrasyonunun dönüşüm değerleri üzerindeki etkisinin farklı sıcaklıklarda incelenmesi



Şekil 5.5. DEE sentez reaksiyonunda, başlangıç etanol konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin farklı sıcaklıklarda incelenmesi

Grafiklerden, başlangıç etanol konsantrasyonunun artmasıyla dönüşüm değerleri ve reaksiyon hızının azaldığı, reaksiyon sıcaklığının artması ile ise dönüşüm değerleri ve reaksiyon hızının arttığı belirlenmiştir. DEE sentez reaksiyonunda, en yüksek etanol dönüşümüne ise (%17,5) 5,43M başlangıç etanol konsantrasyonu ve 453K sıcaklığında ulaşılmıştır.

Başlangıç etanol konsantrasyonunun artmasıyla dönüşüm değerleri ve reaksiyon hızındaki azalma eğilimi, başlangıç etanol konsantrasyonun artması ile etanolün Amberlit-15 katalizörü üzerindeki inhibitör etkisinin artması ile açıklanmaktadır.

Çalışmada katalizör olarak kullanılan asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15, jel yapısındaki mikro taneciklerin makrogözenekler oluşturarak bir araya gelmesi neticesinde oluşmuş iki dağılımlı bir gözenek yapısına sahiptir ve aktif merkezlerin ($-SO_3H$) %95'inden fazlası mikrojel taneciklerinin içerisinde

yer almaktadır. Amberlit-15 kuvvetli asidik özellikte, polimerik yapıda olan bir reçinedir ve yüksek alkol konsantrasyonlarında katalizör bünyesindeki $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları, alkol molekülleri ile hidrojen bağlı ağ yapısı oluşturarak şişmektedir.

Bu tip katalizörlerdeki $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının alkollerle etkileşiminin incelendiği bir çalışmada, az miktarlardaki polar bileşiklerin (alkoller gibi) varlığında bile, $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının kuvvetli proton alıcı-verici özellikleri ile hidrojen bağlı içeren bir ağ yapısı oluşturduğu belirlenmiştir (53). Alkol moleküllerinin $-\text{OH}$ grupları, hidrojen bağlı $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının ağı içerisine girmekte ve kuvvetli hidrojen bağlı asidik gruplar kırılarak katalizör şişmeye başlamaktadır. Çalışmada, yaklaşık olarak üç tane $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun bir alkol molekülünün adsorpsiyonunda rol aldığı ve belirli bir alkol konsantrasyonundan sonra yapının alkol ile doyması neticesinde katalizörün şişmesinin sona erdiği belirtilmektedir. Bu şartlarda, şişmiş mikro taneciklerin kısmen ayrılmış asidik grupları içerdiği ve alkol moleküllerinin ağ yapısı içerisinde bir köprü oluşturarak reçinelerin jel yapısındaki mikro taneciklerin şişmiş matriksi içinde bir mikro tanecikten diğerine hidrojen bağlı yapmış olduğu varsayılmaktadır.

Başlangıç besleme karışımı içerisindeki alkol konsantrasyonunun artırılması, katalizörün şişmiş yapısında bir değişime neden olmamakta ve katalizörün jel yapısı içerisinde adsorbe olmuş alkol miktarı sabit kalmaktadır.

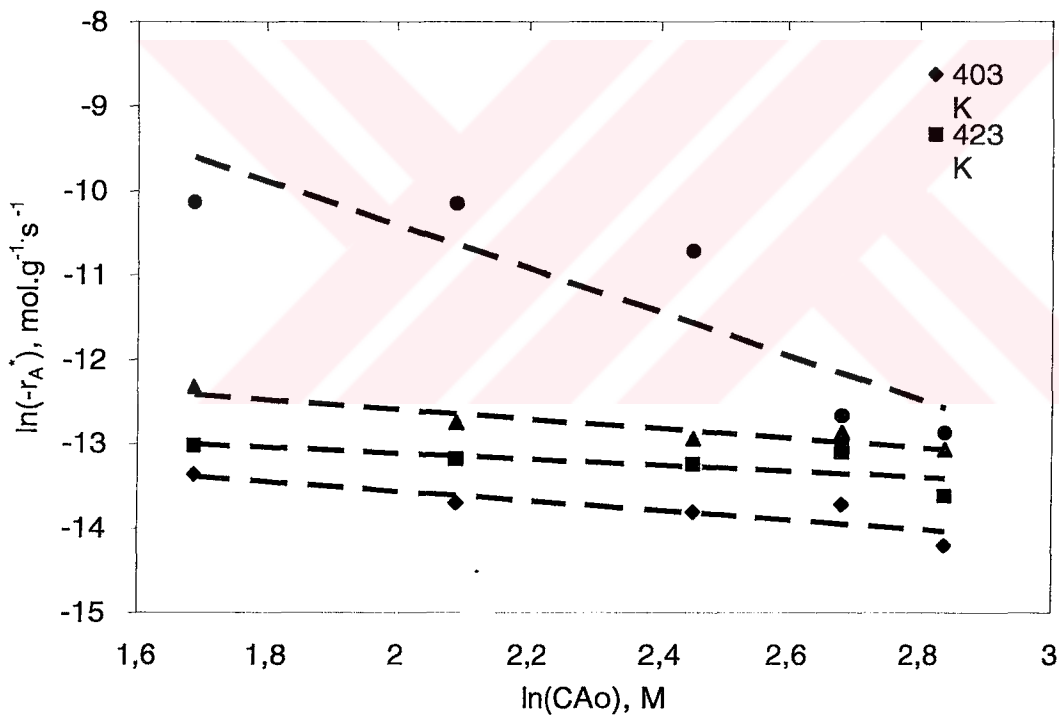
DEE sentez reaksiyonu için başlangıç reaksiyon hız ifadesi “Eş. 5.1”de verilmektedir.

$$-r_A^* = k.C_{A0}^n \quad [5.1]$$

“Eş. 5.1”deki A, etanolü ifade etmektedir. Bu eşitliğin her iki yanının logaritması alınarak “Eş. 5.2” elde edilir.

$$\ln(-r_A^*) = \ln(k) + n \ln(C_{A0}) \quad [5.2]$$

DEE sentez reaksiyonunda, başlangıç etanol konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisinin logaritmik olarak incelenebilmesi için, "Eş. 5.2"ye göre hesaplanan $\ln(-r_A)$ değerlerinin $\ln(C_{A0})$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmiş (Bkz. Şekil 5.6) ve 403, 423, 438 ve 453K sıcaklık değerlerinde elde edilen doğruların eğimlerinden, DEE sentez reaksiyonunun gözlenen reaksiyon mertebeleri (n) ve doğruların y eksenini kesim noktalarından da gözlenen reaksiyon hız sabiti değerleri (k) belirlenmiştir.



Şekil 5.6. DEE sentez reaksiyonunda, başlangıç etanol konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin logaritmik olarak farklı sıcaklıklarda incelenmesi

Şekil 5.6'daki grafikten faydalanılarak, 403, 423, 438 ve 453K sıcaklık değerlerinde hesaplanan DEE sentez reaksiyonunun gözlenen reaksiyon mertebeleri (n) ve gözlenen reaksiyon hız sabiti değerleri (k) Çizelge 5.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. DEE sentez reaksiyonunun farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki gözlenen reaksiyon mertebeleri ve reaksiyon hız sabiti değerleri

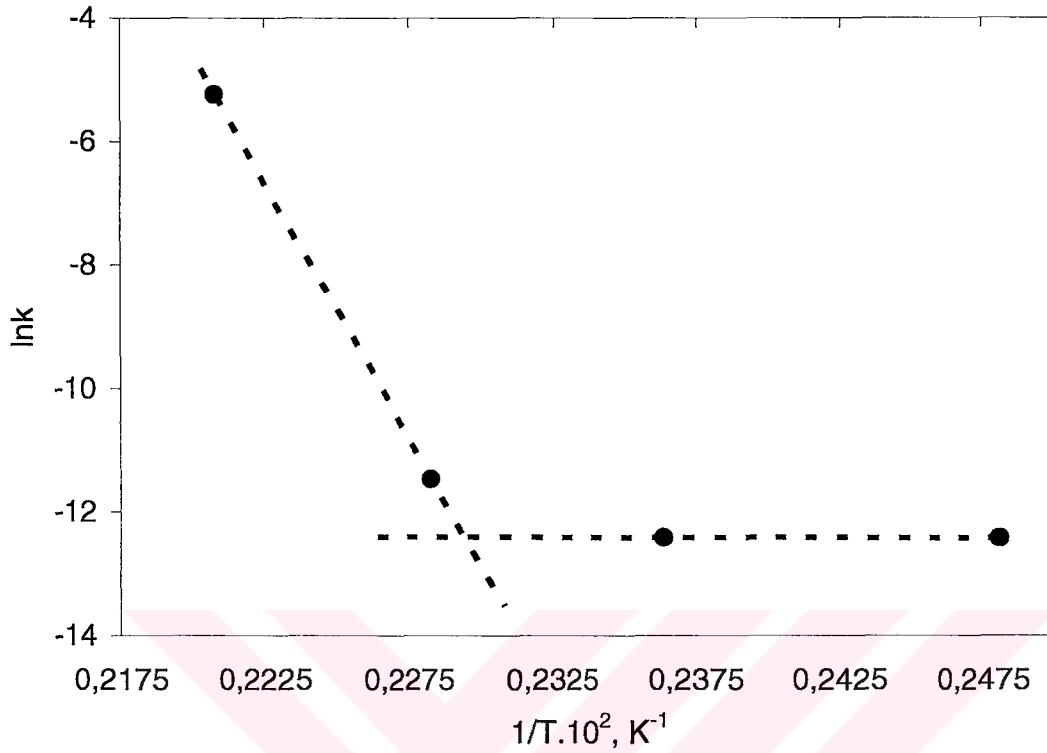
T, K	n	k	lnk	1/T.10 ² , K ⁻¹
403	-0,57	3,58.10 ⁻⁰⁶	-12,42	0,2481
423	-0,35	3,69.10 ⁻⁰⁶	-12,41	0,2364
438	-0,57	9,64.10 ⁻⁰⁶	-11,46	0,2283
453	-2,58	4,34.10 ⁻⁰³	-5,24	0,2208

Çizelge 5.1'deki verilerden, etanol için belirlenen gözlenen reaksiyon mertebelerinin, 403-453K sıcaklık aralığında, -0,35 ve -2,58 arasında değiştiği görülmektedir.

DEE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın gözlenen reaksiyon hız sabiti üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için, Çizelge 5.1'deki gözlenen reaksiyon hız sabiti (k) ve sıcaklık (T) değerlerinden faydalanılarak Arrhenius ifadesine göre (Bkz. "Eş. 5.3");

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} ; \quad \ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad [5.3]$$

hesaplanan ln(k) değerleri 1/T değerlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 5.7'deki grafik elde edilmiştir.

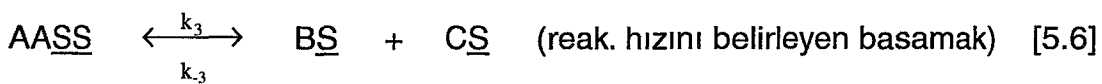
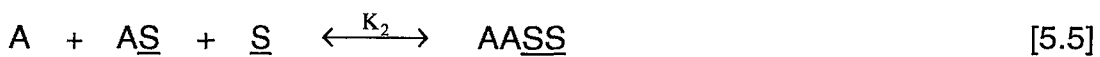
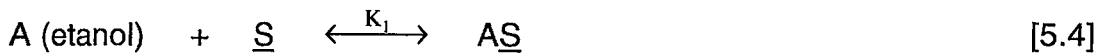


Şekil 5.7. DEE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın gözlenen reaksiyon hız sabiti üzerindeki etkisinin incelenmesi

Şekil 5.7'deki grafiğin DEE sentez reaksiyonu için çalışılan sıcaklık aralığında lineerlikten sapması sıcaklık değişimi ile reaksiyon mekanizmasının değiştiğini göstermektedir.

5.3. DEE Sentez Reaksiyonu İçin Reaksiyon Mekanizması Önerme

Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir;





Önerilen reaksiyon mekanizması LH tipi bir reaksiyon mekanizmasıdır. Bu reaksiyon mekanizmasına göre türetilen reaksiyon hız eşitliği “Eş. 5.9”da verilmiştir.

$$r = k' \left\{ \left[\left(\frac{1}{a_A} + K_1 \right)^{1/2} + k'' \right]^{1/2} - \left(\frac{1}{a_A} + K_1 \right) \right\}^2 \quad (\text{başı. reak. hız eşit.}) \quad [5.9]$$

Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre reaksiyon hız eşitliğinin türetilmesi ile ilgili detaylı bilgiler EK-5’de ayrıntılı biçimde verilmiştir. DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre türetilen reaksiyon hız eşitliği Boz’un TAME ve TAEЕ sentez reaksiyonlarının reaksiyon mekanizmasını belirlediği çalışmasında türetilen reaksiyon hız eşitliğinin $a_A=a_B$ (a_A =etanolün aktivitesi, a_B =izoamilenin aktivitesi) olmak üzere limit halidir (54).

Etanol-n-heptan karışımı ideal karışım değildir bu nedenle “Eş. 5.9” türetilirken maddelerin konsantrasyonları yerine aktiviteleri kullanılmıştır, aktivite değerleri Sandler’ın UNIFAC programı kullanılarak belirlenmiş ve EK-6’da verilmiştir. Bu eşitlikteki a_A ifadesi etanolün aktivitesini göstermektedir.

“Eş. 5.9”daki k' ve k'' hız sabitlerinin açık biçimleri “Eş 5.10”da ifade edilmiştir;

$$k' = k_3/(16.K_1.K_2) \quad \text{ve} \quad k'' = 8.S_o.K_1.K_2 \quad [5.10]$$

“Eş 5.10”daki S_0 ifadesi katalizörün birim kütlesi başına aktif merkezlerin toplam sayısını (mol/g) göstermektedir.

Farklı sıcaklık (403-453K) ve başlangıç etanol konsantrasyonlarında gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonlarının başlangıç reaksiyon hız verileri “Eş. 5.9” kullanılarak analiz edilmiş ve eşitlikteki k' , k'' ve K_1 reaksiyon hız ve adsorpsiyon denge sabiti değerleri STATISTICA analiz programının Levenberg-Marquardt regresyon metodu kullanılarak belirlenmiştir.

403-453K sıcaklık aralığındaki DEE sentez reaksiyonlarının deneysel başlangıç reaksiyon hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç reaksiyon hız verilerinin etanolün aktivitesine göre değişimlerini gösteren grafikler ve STATISTICA analiz programının Levenberg-Marquardt regresyon metodu kullanılarak belirlenen k' , k'' ve K_1 reaksiyon hız ve adsorpsiyon denge sabiti değerleri ile programın orijinal analiz sonuçları EK-5’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Regresyon analizinden elde edilen sonuçlardan Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasının 403, 423, 438 ve 453K reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonlarında elde edilen deneysel başlangıç reaksiyon hız verileri ile beklenen düzeyde iyi uyum göstermediği regresyon analizlerinde belirlenen R değerlerine bakılarak tespit edilmiştir. Regresyon analizinden belirlenen R değeri, deneysel olarak belirlenen reaksiyon hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen reaksiyon hız verilerinin birbirine yakınlığını gösterir ve bu değer 0,95 ile 1 arasında olmalıdır.

Bu sonuçlar büyük ölçüde, deneysel veri sayısının istatistiksel bir analiz için yeterli olmamasından ayrıca, reaksiyon hız değerlerinin başlangıç etanol konsantrasyonuna göre fazla değişim göstermemesinden kaynaklanmaktadır. DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasında, etanolün adsorpsiyon denge sabiti (K_1) yüksek

sıcaklıklarda basit bir fiziksel adsorpsiyon göstermemektedir. DEE sentez reaksiyonunun yürütüldüğü sıcaklık aralığında etanol adsorpsiyonunun parçalanarak meydana geldiği ve kimyasal adsorpsiyonun olduğu bilinmektedir (51). Ayrıca Boz tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimindeki eğilimin tersine etanolün adsorpsiyon denge sabitinin (K_1) sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir (55). Sonuç olarak, etanolün adsorpsiyonu sırasında –H ve –OH gruplarının parçalanmasıyla meydana gelen daha kompleks bir adsorpsiyon mekanizmasının deneysel sonuçlar ile daha iyi bir uyum sağlaması beklenir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmanın temel amacı, araç yakıtlarının çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak yada tamamen ortadan kaldıracılabilmek amacıyla, çevre dostu ve kaliteli benzin eldesinde katkı maddesi olarak kullanılabilme niteliğine sahip olan DEE sentezini gerçekleştirmektir. Son yıllarda, dünyanın pek çok ülkesinde, kullanımı yasalarla zorunlu hale getirilen çevre dostu ve kaliteli benzine artan talep oksijenli yakıt bileşenlerinin üretimini her geçen gün artırmaktadır. C₄ ve C₅ reaktif olefinleri ile metanol ve etanolün katalitik tepkimeleri sonucu elde edilen tersiyer eterler son zamanlara dek benzin katkı maddesi olarak kullanımları en yaygın olan oksijenli bileşiklerdi. Ancak, günümüzde bu eterlerin üretim ve kullanımlarında ortaya çıkan problemlerden dolayı, ülkemizde ve etanolün düşük maliyetle elde edilebildiği ülkelerde, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile elde edilen DEE'in, benzin katkı maddesi olarak kullanımı en uygun oksijenli bileşen olabileceği düşünülmektedir. DEE sentez reaktifi olan etanol, şeker pancarı melasının fermentasyonu yolu ile kolay ve ucuz bir şekilde elde edilebilmekte, ayrıca DEE'in canlılar ve çevre üzerinde bilinen herhangi bir toksik ve olumsuz etkisi bulunmamaktadır.

Bu nedenlerden dolayı, yapılan çalışmada, sıvı fazda, dolgulu sürekli diferansiyel akış reaktöründe, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezi gerçekleştirilmiş ve katalizör olarak, sanayi ölçekli uygulamalarda ve literatürdeki eterleşme reaksiyon çalışmalarında da yaygın olarak kullanılan asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 kullanılmıştır. Çalışmada, farklı reaksiyon sıcaklıkları ve başlangıç etanol konsantrasyonlarının DEE sentez reaksiyonu üzerindeki etkileri incelenerek reaksiyon kinetiği belirlenmeye çalışılmış, ayrıca DEE sentez reaksiyonu sıcaklık aralığında, asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15'in optimum çalışma sıcaklığını belirlemek amacı ile katalizörün bu sıcaklık aralığındaki aktivite kaybı da test edilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, DEE sentez reaksiyonu sıcaklık aralığında (403-463K), asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15'in optimum çalışma sıcaklığını belirlemek amacı ile 403, 423, 438, 453 ve 463K reaksiyon sıcaklıklarında, 2'şer saat süre ile ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15 katalizörlerinin hidrojen iyon değişim kapasiteleri potansiyometrik titrasyon yöntemiyle tespit edilmiş ve katalizörün işlem sıcaklığı arttıkça hidrojen iyon değişim kapasitesinin dolayısı ile katalizör aktivitesinin azaldığı ve bu azalmanın yüksek sıcaklıklarda (463K'de) daha belirgin hale geldiği belirlenmiştir.

Ayrıca, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmalarda, DEE sentez reaksiyonu sıcaklık aralığında, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (463K'de), Amberlit-15 katalizörünün aktivite kaybının tespit edilebilmesi amacıyla, saf etanolün (17,12M) dönüşüm değerlerinin zamana göre değişimi incelenmiş ve etanolün dönüşüm değerlerinin dolayısı ile katalizör aktivitesinin zamanla azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle reaksiyon kinetiğinin incelendiği çalışmalarda, DEE sentez reaksiyonu 403-453K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Asidik iyon değiştirici reçine katalizörler üzerinde gerçekleştirilen eterleşme reaksiyonlarında belirlenen dönüşüm değerleri, katalizörlerin yapılarında bulundukları asidik grupların yani aktif merkezlerin miktarı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda, asidik iyon değiştirici reçine katalizörlerin yapılarında bulunan ve reaksiyonu katalizleyen aktif merkezleri oluşturan fonksiyonel gruplardan (Amberlit-15 için $-SO_3H$) bazılarının koparak, polimerik yapıdan uzaklaştığı ve bu durumun katalizörün hidrojen iyon değişim kapasitesinin azalmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile çevre dostu ve kaliteli benzin eldesinde katkı maddesi olarak kullanılabilme niteliğine sahip olan DEE sentezi gerçekleştirilmiş ve farklı reaksiyon sıcaklıkları ve başlangıç etanol konsantrasyonlarının DEE sentez

reaksiyonu üzerindeki etkileri incelenerek reaksiyon kinetiğinin belirlenmesine çalışılmıştır. Literatürde, DEE sentez reaksiyonunda, sıcaklığın artması ile 163°C'den sonra DEE veriminin azaldığı ve etilen oluşum reaksiyonunun meydana geldiği belirtilmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda, belirtilen sıcaklık aralığı ve farklı başlangıç besleme konsantrasyonlarında etilen oluşum reaksiyonunun meydana gelmediği belirlenmiştir. Etanolün dehidratif eterleşme reaksiyonu ile DEE sentezinin gerçekleştirildiği çalışmalarda, yatışkın duruma ulaşma süresinin tespit edilebilmesi amacıyla 403-453K sıcaklık aralığında, saf etanolün (17,12M) dönüşüm değerlerinin zamana göre değişimi incelenmiş ve sistemin yaklaşık olarak 10-15 dakika gibi kısa bir süre içerisinde yatışkın duruma ulaştığı belirlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca, Amberlit-15'in DEE üretim reaksiyonu için oldukça aktif olduğu ve 403-453K sıcaklık aralığında, 8 saatlik reaksiyon periyodu boyunca kararlılığını koruduğu belirlenmiştir.

DEE sentez reaksiyonunda, 403-453K sıcaklık aralığında, farklı başlangıç besleme konsantrasyonlarının etanol dönüşümü ve reaksiyon hızı üzerindeki etkisi incelenmiş ve başlangıç etanol konsantrasyonunun artmasıyla dönüşüm değerleri ve reaksiyon hızının azaldığı, reaksiyon sıcaklığının artması ile ise dönüşüm değerleri ve reaksiyon hızının arttığı belirlenmiştir. DEE sentez reaksiyonunda, en yüksek etanol dönüşümüne (%17,5) ise 5,43 M başlangıç etanol konsantrasyonu ve 453K sıcaklığında ulaşılmıştır. Çalışmada ayrıca, başlangıç etanol konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi 403-453K sıcaklık aralığında logaritmik olarak incelenmiş ve etanol için belirlenen gözlenen reaksiyon mertebelerinin, bu sıcaklık aralığında, -0,35 ve -2,58 arasında değiştiği belirlenmiştir. Çalışmada, sıcaklığın gözlenen reaksiyon hız sabiti üzerindeki etkisi de incelenmiş ve sıcaklıkla gözlenen reaksiyon hız sabiti değerlerinin lineer olarak değişmediği ve artan sıcaklıkla birlikte artış eğilimi gösterdikleri tespit edilmiştir.

Başlangıç etanol konsantrasyonunun artmasıyla dönüşüm değerleri ve reaksiyon hızındaki azalma eğilimi, başlangıç etanol konsantrasyonun artması ile etanolün Amberlit-15 katalizörü üzerindeki inhibitör etkisinin artması ile açıklanmaktadır.

Çalışmanın son aşamasında ise, DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre bir reaksiyon hız eşitliği türetilmiş ve eşitlikteki reaksiyon hız parametreleri regresyon analizi ile belirlenmiştir. Önerilen reaksiyon mekanizması LH tip reaksiyon mekanizması ile uyum göstermektedir. Etanol-n-heptan karışımı ideal karışım olmadığı için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre başlangıç reaksiyon hız eşitliği türetilirken maddelerin konsantrasyonları yerine aktiviteleri kullanılmış ve aktiviteler Sandler'ın UNIFAC programı kullanılarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık (403-453 K) ve başlangıç etanol konsantrasyonlarında gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonlarının başlangıç reaksiyon hız verileri türetilen reaksiyon hız eşitliği kullanılarak analiz edilmiş ve eşitlikteki reaksiyon hız parametreleri STATISTICA analiz programının Levenberg-Marquardt regresyon metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Regresyon analizinden elde edilen sonuçlardan Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasının 403, 423, 438 ve 453K reaksiyon sıcaklıklarındaki DEE sentez reaksiyonlarının deneysel, başlangıç reaksiyon hız verileri ile beklenen düzeyde iyi uyum göstermediği regresyon analizlerinde belirlenen R değerlerine bakılarak tespit edilmiştir. Başarılı bir istatistiksel analiz için çok daha fazla sayıda deney sonucuna ihtiyaç duyulmaktadır.

DEE sentez reaksiyonu ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda, analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldığından, deneylerde kullanılan kimyasal maddeler için herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Ancak endüstriyel çapta gerçekleştirilecek çalışmalarda kullanılacak olan etanol belirli miktarlarda su safsızlığı içerebileceği için bundan sonra yapılacak olan

Çalışmalarda, suyun DEE sentez reaksiyonu üzerindeki etkisinin incelenmesi önerilebilir.

Heteropoli asitler (HPA), yüksek aktivitelerinden ve seçiciliklerinden dolayı son yıllarda, eterleşme reaksiyonlarında, asidik, iyon değiştirici reçine katalizörlere alternatif olarak kullanılmaya başlanmışlardır. Ancak, eterleşme reaksiyonlarında HPA'in katalizör olarak kullanımlarıyla ilgili en önemli problem HPA'in polar çözücülerdeki (alkoller vb.) znrlklerinin yüksek olmasıdır. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda, HPA'lerin sulu çözeltelerde ayrışmayacak şekilde uygun destek materyallerine tutturularak DEE sentez reaksiyon çalışmalarında kullanılmaları gelecekte 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. Schipper, P.H., Sapre, A.V. and Le, Q.N., "Chemical aspects of clean fuels production", **Chem. Eng. Sci.**, 45: 1605-17 (1990).
4. Ignatius, J., Järvelin, H. and Lindqvist, P., Use TAME and heavier ethers to improve gasoline properties, **Hydrocarbon Processing**, February: 51-53 (1995).
5. Ancillotti, F. and Fattore, V., "Oxygenate fuels: market expansion and catalytic aspect of synthesis", **Fuel Processing Technology**, 57: 163-194 (1998).
6. Pescarollo, E., Trotta, R. and Sarathy, P.R., "Etherify light gasolines", **Hydrocarbon Processing**, February: 53-60 (1993).
7. 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).
8. Ahmed, F.E, "Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated or reformulated gasoline", **Toxicology Letters**, 121: 89-113 (2001).
9. Dekant, W., Bernauer, U., Rosner, E. and Amberg, A., "Toxicokinetics of ethers used as fuel oxygenates", **Toxicology Letters**, 24: 37-45 (2001).
10. Vainiotalo, S., Peltonen, Y., Ruonakangas, A. and Pfaffli, P., "Customer exposure to MTBE, TAME, C₆ alkyl methyl ethers and benzene during gasoline refueling", **Environ. Health Perspect.**, 107: 113-140 (1999).
11. Rosenkranz, H.S. and Klopman, G., "Prediction of the lack of genotoxicity and carcinogenicity in rodents after two gasoline additives: methyl- and ethyl-t-butyl ethers", **In Vivo Toxicol.**, 4: 49-54 (1991).
12. Oost, C. and Hoffman, U., "The synthesis of tertiary amyl methyl ether (TAME) microkinetics of the reaction", **Chem. Eng. Sci.**, 51: 329-340 (1996).

13. Ancillotti, F., Mauri, M.M. and Pescarollo, E., "Ion Exchange resin catalyzed addition of alcohols to olefins", *J. Catal.*, 46: 49-57 (1977).
14. Caprino, L. and Tonga, G.I., "Potential health effect of gasoline and its constituents: a review of current literature (1990-1997) on toxicology data", *Environ. Health Perspect.*, 106: 115-125 (1998).
15. Kitchaiya, P. and Datta, R., "Ethers from ethanol 2. Reaction equilibria of simultaneous tert-amyl ethyl ether synthesis and isoamylene isomerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 1092-1101 (1995).
16. Rihko, L.K. and Krause, A.O.I., "Reactivity of isoamylenes with ethanol", *Applied Catal. A: General*, 101: 283-295 (1993).
17. Rihko, L.K., Linnekoski, J.A. and Krause, A.O.I., "Reaction equilibria in the synthesis of 2-methoxy-2-methyl butane and 2-ethoxy-2-methyl butane in the liquid phase", *J. Chem. Eng. Data*, 39: 700-704 (1994).
18. 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. Tech. Biotech.*, 74: 155-161 (1999).
19. Jingfa, G., Guirong, Z., Shuzhong, D., Haishui, P. and Huaiming, W., "Acidic properties of ZSM-5 zeolit and conversion of ethanol to diethyl ether", *Appl. Catal.*, 41: 13-22 (1988).
20. Chu, P. and Kühl, G.H., "Preperation of methyl tert-butyl ether (MTBE) over zeolite catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 365-369 (1987).
21. Misono, M., "Acidic and catalytic properties of heteropoly compounds", *Materials Chemistry and Physics*, 17: 103-120 (1987).
22. 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).
23. Tejero, J., Cunill, F., Izquierdo, J.F., Iborra, M. and Parra, D., "Scope and limitations of mechanistic inferences from kinetic studies on acidic macroporous resins. The MTBE liquid-phase synthesis case", *Appl. Catal., A: General*, 134: 21-36 (1996).
24. Kunin, R., Meitzner, E.F., Oline, J.A., Fisher, S.A. and Frisch, N., "Characterization of amberlyst-15 macroreticular sulfonic acid cation exchange resin", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1:140-144 (1962).

25. Doğu, T., Aydın, E., Boz, N., Murtezaoğlu, K. and Doğu, G., "Diffusion resistances and contribution of surface diffusion in TAME and TAEF production using amberlyst-15", *Int. Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1: Article A6 (2003).
26. 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).
27. Rehfinger, A. and Hoffman, U., "Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion-exchange resin-I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities", *Chem. Eng. Sci.*, 45: 1605-1617. (1990).
28. Rehfinger, A. and Hoffmann, U., "Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin-II. macropore diffusion of methanol as rate controlling step", *Chem. Eng. Sci.*, 45: 1619-1626 (1990).
29. Ihm, S.K., Ahn, J.H. and Jo, Y.D., "Interaction of reaction and mass transfer in ion-exchange resin catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 2946-2954 (1996).
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. Linnekoski, J.A., Krause, A.O. and Rihko, L.K., "Kinetics of heterogeneously catalyzed formation of tert-amyl ethyl ether", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 310-316 (1997).
33. 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).
34. Rihko, L.K. and Krause, A.O.I., "Kinetics of heterogeneously catalyzed tert-amyl methyl ether reactions in the liquid phase", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 1172-1180 (1995).

35. Rihko, L.K., Paakkonen, P.K. and Krause, A.O.I., "Kinetic model for the etherification of isoamylenes with methanol", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 614-621 (1997).
36. 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).
37. Parra, D., Tejero, J., Cunill, F., Iborra, M. and Izquierdo, F., "Kinetic study of MTBE liquid-phase synthesis using C₄ olefinic cut", *Chem. Eng. Sci.*, 49: 4563-4578 (1994).
38. Shikata, S., Nakata, S., Okuhara, T. and Misono, M., "Catalysis by heteropoly compounds. 32. Synthesis of MTBE catalyzed by HPA supported on silica", *J. of Catal.*, 166: 263-271 (1997).
39. Baronetti, G., Briand, L., Sedran, U. and Thomas, H., "HPA-based catalysis . Dawson acid for MTBE synthesis in gas phase", *Appl. Catal. A: General*, 172: 265-272 (1998).
40. 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).
41. Collignon, F., Loenders, R., Martens, J.A., Jacobs, P.A. and Poncelet, G., "Liquid phase synthesis of MTBE from methanol and isobutene over acid zeolites and amberlyst-15", *J. of Catalysis*, 182: 302-312 (1999).
42. 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 A: Chemical*, 138: 67-81 (1999).
43. Tau, L. and Davis, B.H., "Acid catalyzed formation of ethyl tertiary butyl ether (ETBE)", *Appl. Catal.*, 53: 263-271 (1989).
44. 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).
45. Rihko-Struckmann, L.K., Latostenmaa, P.V. and Krause, O.I., "Interaction between the reaction medium and an ion-exchange resin catalyst in the etherification of isoamylenes", *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 177: 41-47 (2001).

46. Paakkonen, P.K. and Krause, A.O., "Diffusion and chemical reaction in isoamylene etherification within a cation-exchange resin", ***Applied Catalysis A: General***, 245: 289-301 (2003).
47. Linnekoski, J.A., Krause, A.O. and Struckmann, L.K., "Etherification and hydration of isoamylenes with ion exchange resin", ***Applied Catalysis A: General***, 170: 117-126 (1998).
48. Xu, M., Lunsford, J.H., Goodman, D.W. and Bhattacharyya, A., "Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts", ***Appl. Catal. A: General***, 149: 289-301 (1997).
49. Heese, F.P., Dry, M.E. ve Möller, K.P., "Single stage synthesis of diisopropyl ether—an alternative octane enhancer for lead-free petrol", ***Catal. Today***, 49: 327-335 (1999).
50. Oktar, N., Murtezaoğlu, K., Doğu, T. and Doğu, G., "Dynamic analysis of adsorption equilibrium and rate parameters of reactant and products in MTBE, ETBE and TAME production", ***The Can. J. Chem. Eng.***, 77: 406-412 (1999).
51. Doğu, T., Boz, N., Aydın, E., Oktar, N., Murtezaoğlu, K. and Doğu, G., "Drift studies for the reaction and adsorption of alcohols and isobutylene on acidic resin catalysts and the mechanism of ETBE and MTBE synthesis", ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 40: 5044-5051 (2001).
52. Boz, N., Dogu, T., Murtezaoglu, K. and Dogu, G., "Effect of hydrogen ion-exchange capacity on activity of resin catalysts in tert-amyl-ethyl-ether synthesis", ***Applied Catalysis A: General***, 268: 175-182 (2004).
53. Gates, B.C., Wisnouskas, J.S. and Heath, H.W.J., "The dehydration of t-butyl-alcohol catalyzed by sulfonic acid resin", ***J. Catal.***, 24: 320-327 (1972).
54. Boz, N., Dogu, T., Murtezaoglu, K. and Dogu, G., "Mechanism of TAME and TAEE synthesis from diffuse reflectance FTIR analysis", ***Catalysis Today***, (baskıda) (2004).
55. Boz, N., "Kinetic Studies For The Production Of Tertiary Ethers Used As Gasoline Additives", Doktora Tezi, ***Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 102-109 (2004).



EK-1

Farklı Sıcaklıklarda Isıya Tabi Tutulmuş Amberlit-15 Katalizörlerinin Hidrojen İyon Değişim Kapasitelerinin Hesaplanması

403K'de 2 Saat Süre ile Isıya Tabi Tutulmuş Amberlit-15'in Hidrojen İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

403K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş Amberlit-15'in potansiyometrik titrasyon yöntemiyle hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde, titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değerleri ile ilgili grafik Şekil 1.1'de, elde edilen verilere dayanarak yapılan hesaplamalar ise aşağıda verilmektedir.

Deneyin başlangıcında tartılan Amberlit-15 miktarı	= 1,0067g
100 ml 1M HNO ₃ ile yıkanıp 200ml 0,1N NaOH içerisine konulan Amberlit-15 miktarı	= 0,8877g

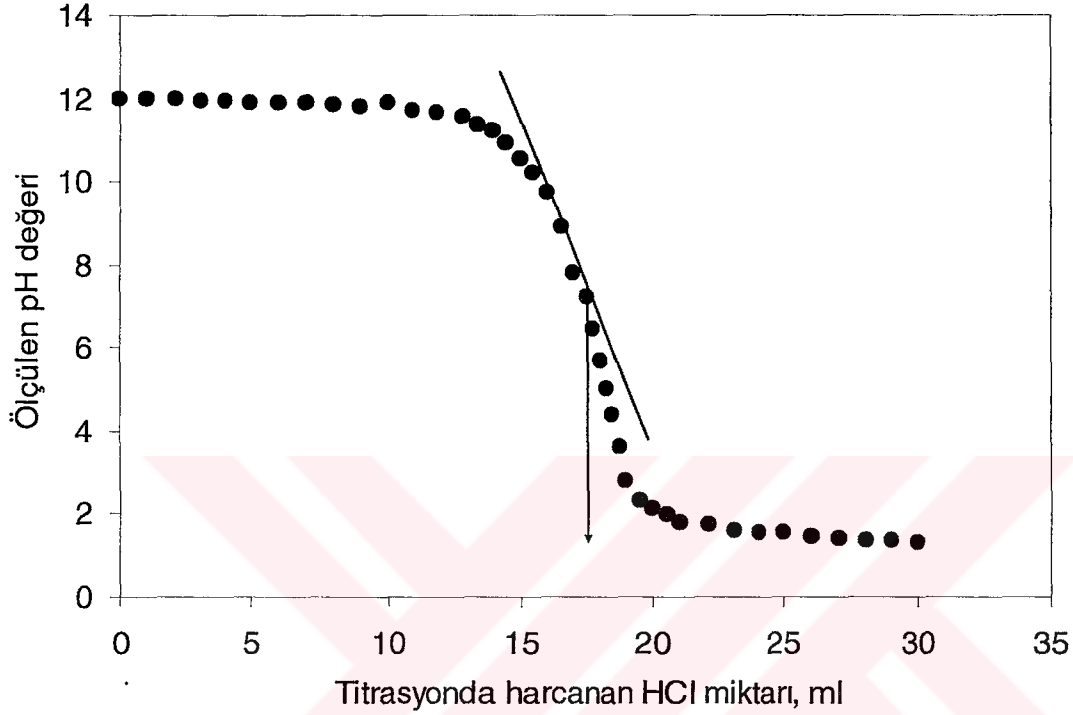
% katı miktarının hesaplanması:

Al. tartım kabının ağırlığı	= 0,6675g
Al. kap + yaş Amberlit-15 ağırlığı	= 1,5441g
Yaş Amberlit-15 ağırlığı	= 0,8766g
Al. kap + 110°C'de 1gece bekletilmiş Amberlit-15 ağırlığı	= 1,1413g
Kuru Amberlit-15 ağırlığı	= 0,4738g

$$\% \text{ katı miktarı} = \frac{0,4738g}{0,8766g} \times 100 = \%54,05$$

Titrasyonda harcanan HCl miktarı	= 17,5ml
(Bkz. Şekil 1.1)	

$$\text{Hidrojen iyon değişim kapasitesi} = \frac{(200\text{ml} \times 0,1\text{N}) - 10 \times (17,5\text{ml} \times 0,1\text{N})}{0,8877 \times \frac{54,05}{100}} = 5,21$$



Şekil 1.1. 403K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15'in hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değeri

423K'de 2 Saat Süre ile Isıya Tabi Tutulmuş Amberlit-15'in Hidrojen İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

423K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş Amberlit-15'in potansiyometrik titrasyon yöntemiyle hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde, titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değeri ile ilgili grafik Şekil 1.2'de, elde edilen verilere dayanarak yapılan hesaplamalar ise aşağıda verilmektedir.

Deneyin başlangıcında tartılan Amberlit-15 miktarı	= 1,0059g
100 ml 1M HNO ₃ ile yıkanıp 200ml 0,1N NaOH	
içerisine konulan Amberlit-15 miktarı	= 0,8869g

% katı miktarının hesaplanması;

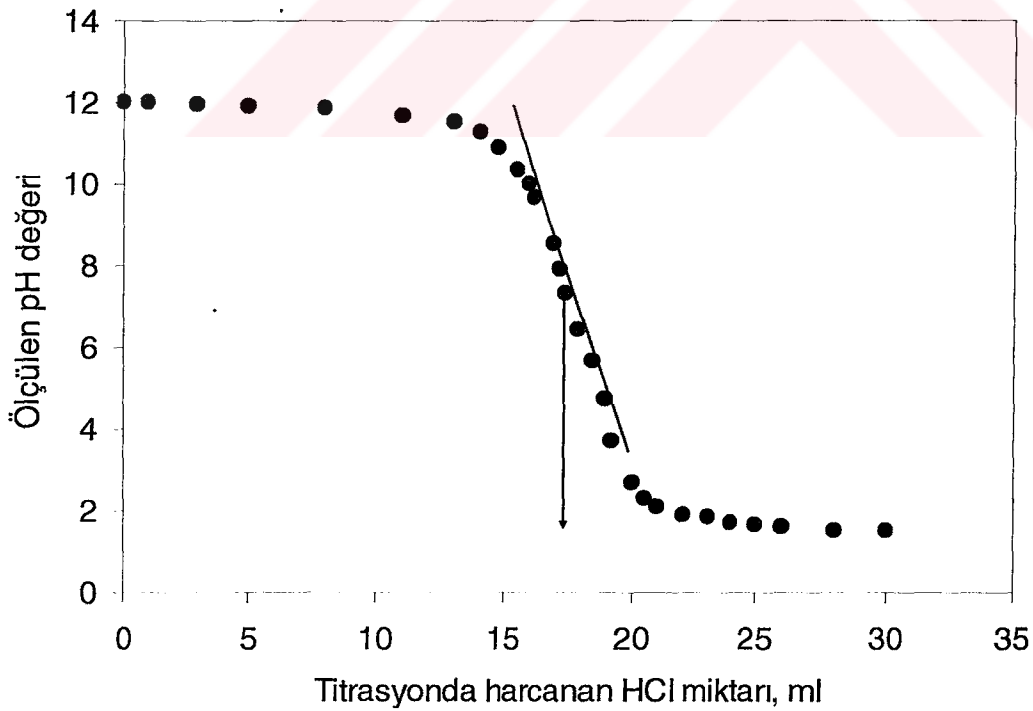
Al. tartım kabının ağırlığı	= 0,6575g
Al. kap + yaş Amberlit-15 ağırlığı	= 1,5270g
Yaş Amberlit-15 ağırlığı	= 0,8695g
Al. kap + 110°C'de 1gece bekletilmiş Amberlit-15 ağırlığı	= 1,1342g
Kuru Amberlit-15 ağırlığı	= 0,4767g

$$\% \text{ katı miktarı} = \frac{0,4767g}{0,8695g} \times 100 = \%54,82$$

Titrasyonda harcanan HCl miktarı = 17,5ml

(Bkz. Şekil 1.2)

$$\text{Hidrojen iyon değişim kapasitesi} = \frac{(200\text{ml} \times 0,1\text{N}) - 10 \times (17,5\text{ml} \times 0,1\text{N})}{0,8869 \times \frac{54,82}{100}} = 5,14$$



Şekil 1.2. 423K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15'in hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değerleri

438K'de 2 Saat Süre ile Isıya Tabi Tutulmuş Amberlit-15'in Hidrojen İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

438K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş Amberlit-15'in potansiyometrik titrasyon yöntemiyle hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde, titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değerleri ile ilgili grafik Şekil 1.3'de, elde edilen verilere dayanarak yapılan hesaplamalar ise aşağıda verilmektedir.

Deneyin başlangıcında tartılan Amberlit-15 miktarı = 1,0041g
 100 ml 1M HNO₃ ile yıkanıp 200ml 0,1N NaOH
 içerisine konulan Amberlit-15 miktarı = 0,8713g

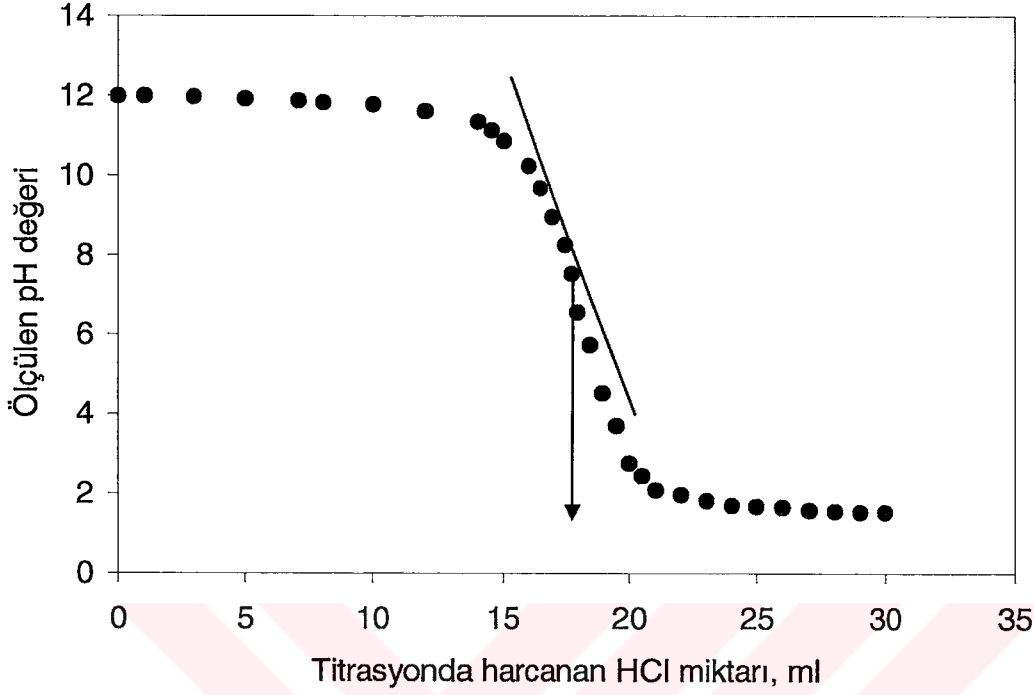
% katı miktarının hesaplanması:

Al. tartım kabının ağırlığı = 0,6551g
 Al. kap + yaş Amberlit-15 ağırlığı = 1,5183g
 Yaş Amberlit-15 ağırlığı = 0,8632g
 Al. kap + 110°C'de 1gece bekletilmiş Amberlit-15 ağırlığı = 1,0884g
 Kuru Amberlit-15 ağırlığı = 0,4333g

$$\% \text{ katı miktarı} = \frac{0,4333\text{g}}{0,8632\text{g}} \times 100 = \%50,20$$

Titrasyonda harcanan HCl miktarı = 17,8ml
 (Bkz. Şekil 1.3)

$$\text{Hidrojen iyon değişim kapasitesi} = \frac{(200\text{ml} \times 0,1\text{N}) - 10 \times (17,8\text{ml} \times 0,1\text{N})}{0,8713 \times \frac{50,20}{100}} = 5,03$$



Şekil 1.3. 438K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15'in hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değerleri

453K'de 2 Saat Süre ile Isıya Tabi Tutulmuş Amberlit-15'in Hidrojen İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

453K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş Amberlit-15'in potansiyometrik titrasyon yöntemiyle hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde, titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değerleri ile ilgili grafik Şekil 1.4.'de, elde edilen verilere dayanarak yapılan hesaplamalar ise aşağıda verilmektedir.

Deneyin başlangıcında tartılan Amberlit-15 miktarı	= 1,0017g
100 ml 1M HNO ₃ ile yıkanıp 200ml 0,1N NaOH	
içerisine konulan Amberlit-15 miktarı	= 0,8157g

% katı miktarının hesaplanması:

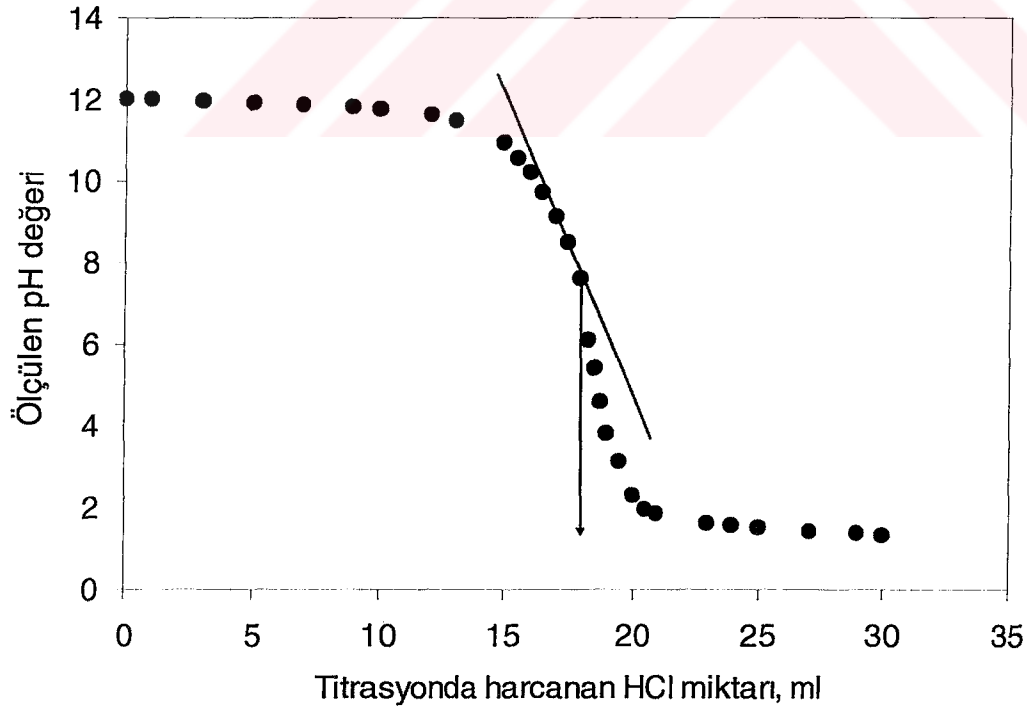
Al. tartım kabının ağırlığı	= 0,6672g
Al. kap + yaş Amberlit-15 ağırlığı	= 1,5233g
Yaş Amberlit-15 ağırlığı	= 0,8561g
Al. kap + 110°C'de 1gece bekletilmiş Amberlit-15 ağırlığı	= 1,0916g
Kuru Amberlit-15 ağırlığı	= 0,4244g

$$\% \text{ katı miktarı} = \frac{0,4244\text{g}}{0,8561\text{g}} \times 100 = \%49,57$$

Titrasyonda harcanan HCl miktarı = 18ml

(Bkz. Şekil 1.4)

$$\text{Hidrojen iyon değişim kapasitesi} = \frac{(200\text{ml} \times 0,1\text{N}) - 10 \times (18\text{ml} \times 0,1\text{N})}{0,8157 \times \frac{49,57}{100}} = 4,95$$



Şekil 1.4. 453K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15'in hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değerleri

463K'de 2 Saat Süre ile Isıya Tabi Tutulmuş Amberlit-15'in Hidrojen İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

463K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş Amberlit-15'in potansiyometrik titrasyon yöntemiyle hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde, titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değerleri ile ilgili grafik Şekil 1.5'de, elde edilen verilere dayanarak yapılan hesaplamalar ise aşağıda verilmektedir.

Deneyin başlangıcında tartılan Amberlit-15 miktarı = 1,0013g
 100 ml 1M HNO₃ ile yıkanıp 200ml 0,1N NaOH
 içerisine konulan Amberlit-15 miktarı = 0,8121g

% katı miktarının hesaplanması;

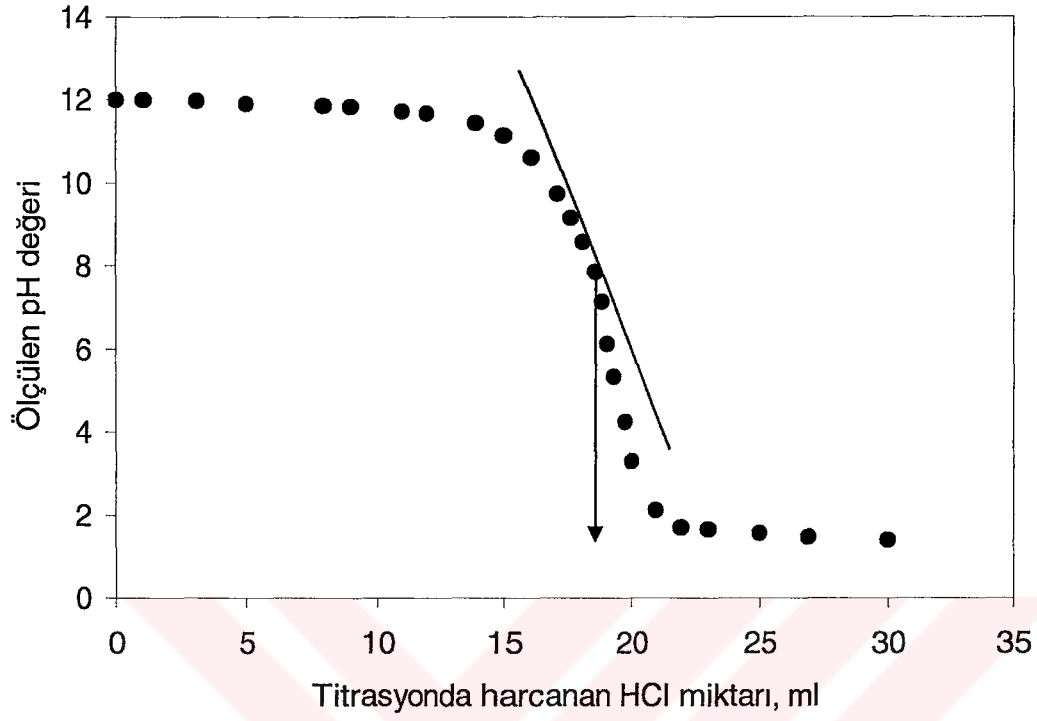
Al. tartım kabının ağırlığı = 0,6573g
 Al. kap + yaş Amberlit-15 ağırlığı = 1,5242g
 Yaş Amberlit-15 ağırlığı = 0,8669g
 Al. kap + 110°C'de 1gece bekletilmiş Amberlit-15 ağırlığı = 1,0619g
 Kuru Amberlit-15 ağırlığı = 0,4046g

$$\% \text{ katı miktarı} = \frac{0,4046g}{0,8669g} \times 100 = \%46,67$$

Titrasyonda harcanan HCl miktarı = 18,5ml

(Bkz. Şekil 1.5)

$$\text{Hidrojen iyon değişim kapasitesi} = \frac{(200\text{ml} \times 0,1N) - 10 \times (18,5\text{ml} \times 0,1N)}{0,8121 \times \frac{46,67}{100}} = 3,96$$



Şekil 1.5. 463K'de 2 saat süre ile ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15'in hidrojen iyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde titrasyonda harcanan asit miktarına karşı ölçülen pH değerleri

Çizelge 1.1. Farklı sıcaklıklarda ısıya tabi tutulmuş olan Amberlit-15 katalizörlerinin hidrojen iyon değişim kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık, K	Hidrojen iyon değişim kapasitesi, H ⁺ /g kat.
403	5,21
423	5,14
438	5,03
453	4,95
463	3,96

EK-2

Gaz Kromatograf Kalibrasyon Faktörlerinin Belirlenmesi

Yapılan çalışmada önce, saf etanol ile gerçekleştirilen eterleşme reaksiyon deneylerinde çalışılan kompozisyon aralıklarında, farklı hacim oranlarında DEE/etanol karışımları, daha sonra, farklı başlangıç etanol konsantrasyonları ile gerçekleştirilen eterleşme reaksiyon deneylerinde çalışılan kompozisyon aralıklarında, farklı hacim oranlarında etanol/n-heptan ve DEE/n-heptan karışımları hazırlanmış ve bu karışımların farklı miktarları gaz kromatografına enjekte edilerek analiz edilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, etanolün kalibrasyon faktörü birim alınarak DEE'in kalibrasyon faktörü; ikinci aşamasında ise; n-heptanın kalibrasyon faktörü birim alınarak etanol ve DEE'in kalibrasyon faktörleri belirlenmiştir.

Saf Etanol ile Gerçekleştirilen DEE Sentez Reaksiyonlarında Kullanılan Her Bir Bileşene Ait Kalibrasyon Faktörlerinin Belirlenmesi

Farklı hacim oranlarında hazırlanan DEE/etanol karışımları kullanılarak gerçekleştirilen kalibrasyon deneylerinin sonuçları Çizelge 2.1'de, bu sistem için DEE'in kalibrasyon faktörü ($\alpha_B(I)$) hesabı ise aşağıda verilmektedir.

- A_A : Etanol'e ait alan
 A_B : DEE'e ait alan
 y_i : i bileşeninin hacim kesri
 X_i : i bileşeninin mol kesri
 $\alpha_B(I)$: DEE'in relatif kalibrasyon faktörü

$$A_A \beta_A + A_B \beta_B = 1,0$$

$$X_B = \frac{A_B \beta_B}{A_A \beta_A + A_B \beta_B} = \frac{\frac{A_B \beta_B}{A_A \beta_A}}{\frac{A_A \beta_A}{A_A \beta_A} + \frac{A_B \beta_B}{A_A \beta_A}} \quad \text{ve} \quad \alpha_B(I) = \frac{\beta_B}{\beta_A} \quad \text{ise;}$$

$$X_B = \frac{\frac{A_B}{A_A} \alpha_B(I)}{\frac{A_B}{A_A} \alpha_B(I) + 1} \quad \text{ve} \quad \alpha_B(I) = \frac{X_B}{\frac{A_B}{A_A} (1 - X_B)} \quad \text{olur.}$$

$$\frac{X_B}{X_A} = \frac{y_B}{y_A} \times \frac{\frac{\rho_B}{MW_B}}{\frac{\rho_A}{MW_A}} = 0,2 \times \frac{\frac{0,715}{74,12}}{\frac{0,7905}{46,07}} = 0,1124 \quad \text{ve} \quad X_A + X_B = 1,0 \quad \text{ise;}$$

$$\left(\frac{y_B}{y_A} = 0,2 \right) \quad \text{için;} \quad X_B = 0,1011 \quad ; \quad X_A = 0,8989 \quad \text{ve}$$

$$\left(\frac{y_B}{y_A} = 0,1 \right) \quad \text{için;} \quad X_B = 0,0532 \quad ; \quad X_A = 0,9468 \quad \text{olur.}$$

Çizelge 2.1. Farklı hacim oranlarında hazırlanan DEE/etanol karışımları için kalibrasyon deneylerinin sonuçları

Enj. miktarı, μl	y_B/y_A	A_B	A_A	A_B/A_A	$\alpha_B(l)$
2	0,2	1005988	3009649	0,3343	0,3363
2	0,2	1288299	3739102	0,3445	0,3264
1	0,2	574804	1476289	0,3893	0,2888
1	0,2	536950	1393004	0,3855	0,2917
0,5	0,2	524506	1725018	0,3041	0,3697
0,5	0,2	513817	1720904	0,2985	0,3767
2	0,1	893090	3566591	0,2504	0,2245
2	0,1	910615	3603202	0,2527	0,2225
1	0,1	626654	2705923	0,2316	0,2427
1	0,1	636911	2785586	0,2286	0,2459
0,5	0,1	266285	1913039	0,1392	0,4039
0,5	0,1	263067	1893461	0,1389	0,4047
				$\alpha_{B,ort}(l)$	0,3112

Farklı Başlangıç Etanol Konsantrasyonları ile Gerçekleştirilen DEE Sentez Reaksiyonlarında Kullanılan Her Bir Bileşene Ait Kalibrasyon Faktörlerinin Belirlenmesi

Farklı hacim oranlarında hazırlanan etanol/n-heptan karışımları kullanılarak gerçekleştirilen kalibrasyon deneylerinin sonuçları Çizelge 2.2’de, bu sistem için etanolün kalibrasyon faktörü (α_A) hesabı ise aşağıda verilmektedir.

- A_A : Etanol'e ait alan
 A_I : n-Heptan'a ait alan
 y_i : i bileşeninin hacim kesri
 X_i : i bileşeninin mol kesri
 α_A : Etanolün relatif kalibrasyon faktörü

$$A_I\beta_I + A_A\beta_A = 1,0$$

$$X_A = \frac{A_A\beta_A}{A_I\beta_I + A_A\beta_A} = \frac{\frac{A_A\beta_A}{A_I\beta_I}}{\frac{A_I\beta_I}{A_I\beta_I} + \frac{A_A\beta_A}{A_I\beta_I}} \quad \text{ve} \quad \alpha_A = \frac{\beta_A}{\beta_I} \quad \text{ise;}$$

$$X_A = \frac{\frac{A_A}{A_I}\alpha_A}{\frac{A_A}{A_I}\alpha_A + 1} \quad \text{ve} \quad \alpha_A = \frac{X_A}{\frac{A_A}{A_I}(1 - X_A)} \quad \text{olur.}$$

$$\frac{X_A}{X_I} = \frac{y_A}{y_I} \times \frac{\frac{\rho_A}{MW_A}}{\frac{\rho_I}{MW_I}} = 0,2 \times \frac{\frac{0,7905}{46,07}}{\frac{0,6835}{100,21}} = 0,5031 \quad \text{ve} \quad X_I + X_A = 1,0 \quad \text{ise;}$$

$$\left(\frac{y_A}{y_I} = 0,2 \right) \quad \text{için;} \quad X_A = 0,3347 \quad ; \quad X_I = 0,6653 \quad \text{ve}$$

$$\left(\frac{y_A}{y_I} = 0,1 \right) \quad \text{için;} \quad X_A = 0,2010 \quad ; \quad X_I = 0,7990 \quad \text{olur.}$$

Çizelge 2.2. Farklı hacim oranlarında hazırlanan etanol/n-heptan karışımları için kalibrasyon deneylerinin sonuçları

Enj. miktarı, μl	y_A/y_i	A_A	A_I	A_A/A_I	α_A
1	0,1	305379	6782605	0,0450	5,5905
1	0,1	310003	6729662	0,0461	5,4571
1	0,2	688743	6354000	0,1084	4,6415
1	0,2	690124	6441779	0,1071	4,6979
				$\alpha_{A,ort}$	5,0968

Farklı hacim oranlarında hazırlanan DEE/n-heptan karışımları kullanılarak gerçekleştirilen kalibrasyon deneylerinin sonuçları Çizelge 2.3’de, bu sistem için DEE’in kalibrasyon faktörü ($\alpha_B(II)$) hesabı ise aşağıda verilmektedir.

- A_B : DEE’e ait alan
 A_I : n-Heptan’a ait alan
 y_i : i bileşeninin hacim kesri
 X_i : i bileşeninin mol kesri
 $\alpha_B(II)$: DEE’in relatif kalibrasyon faktörü

$$A_I\beta_I + A_B\beta_B = 1,0$$

$$X_B = \frac{A_B\beta_B}{A_I\beta_I + A_B\beta_B} = \frac{\frac{A_B\beta_B}{A_I\beta_I}}{\frac{A_I\beta_I}{A_I\beta_I} + \frac{A_B\beta_B}{A_I\beta_I}} \quad \text{ve} \quad \alpha_B(II) = \frac{\beta_B}{\beta_I} \text{ ise;}$$

$$X_B = \frac{\frac{A_B}{A_I} \alpha_B(II)}{\frac{A_B}{A_I} \alpha_B(II) + 1} \quad \text{ve} \quad \alpha_B(II) = \frac{X_B}{\frac{A_B}{A_I} (1 - X_B)} \quad \text{olur.}$$

$$\frac{X_B}{X_I} = \frac{y_B}{y_I} \times \frac{\frac{\rho_B}{MW_B}}{\frac{\rho_I}{MW_I}} = 0,050 \times \frac{\frac{0,715}{74,12}}{\frac{0,6835}{100,21}} = 0,0707 \quad \text{ve} \quad X_I + X_B = 1,0 \quad \text{ise;}$$

$$\left(\frac{y_B}{y_I} = 0,050 \right) \quad \text{için; } X_B = 0,0660 ; X_I = 0,9340 \quad \text{ve}$$

$$\left(\frac{y_B}{y_I} = 0,025 \right) \quad \text{için; } X_B = 0,0342 ; X_I = 0,9658 \quad \text{olur.}$$

Çizelge 2.3. Farklı hacim oranlarında hazırlanan DEE/n-heptan karışımları için kalibrasyon deneylerinin sonuçları

Enj. miktarı, µl	y_B/y_I	A_B	A_I	A_B/A_I	$\alpha_B(II)$
0,5	0,050	106056	4488341	0,0236	2,9964
0,5	0,050	105279	4487458	0,0235	3,0092
0,3	0,050	63219	2533188	0,0250	2,8286
0,3	0,050	63184	2564221	0,0246	2,8746
0,5	0,025	63591	4605598	0,0138	2,5622
0,5	0,025	63613	4600229	0,0138	2,5622
0,3	0,025	37856	2641752	0,0143	2,4726
0,3	0,025	38984	2707761	0,0144	2,4554
				$\alpha_{B,ort}(II)$	2,7201

Saf etanol ile gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonları ve farklı başlangıç etanol konsantrasyonları ile gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonlarında, kullanılan her bir bileşene ait kalibrasyon faktörleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. Saf etanol ile gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonlarında kullanılan her bir bileşene ait kalibrasyon faktörleri

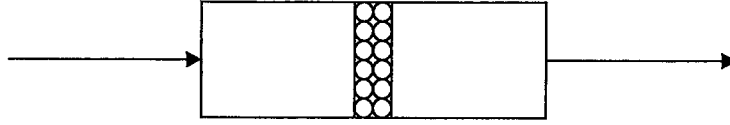
Bileşen	Kalibrasyon Faktörü, (α)
Etanol	1,00
DEE	0,31

Çizelge 2.5. Farklı başlangıç etanol konsantrasyonları ile gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonlarında kullanılan her bir bileşene ait kalibrasyon faktörleri

Bileşen	Kalibrasyon Faktörü, (α)
n-Heptan	1,00
Etanol	5,10
DEE	2,72

EK-3

Dolgulu Sürekli Diferansiyel Akış Reaktöründe Reaksiyon Hızı Ve Ürün Dönüşümünün Hesaplanması

**Giren maddeler;**Etanol (reaktif); F_{Ao} **Çıkan maddeler;**Etanol (reaktif) ; $F_{Af} = F_{Ao}(1-X_{Af})$ Dietil eter (ürün) ; $F_{Bf} = 1/2 F_{Ao} X_{Af}$ Su (ürün) ; $F_{Cf} = 1/2 F_{Ao} X_{Af}$

Etanol için yataşkın durum madde denkliği;

$$dF_{Ao} - dF_{Af} - (-r_A).dV = 0$$

$$dF_{Ao} - dF_{Ao}(1-X_{Af}) - (-r_A).dV = 0$$

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{Ao}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

Diferansiyel reaktörde dönüşüm değerleri çok düşük olduğundan reaksiyon hızı reaktör boyunca çok fazla değişmemektedir, bu nedenden dolayı $-r_A$ değerleri sabit alınabilir. Böylece reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki şekilde basitleştirilebilir.

$$-r_A = \frac{F_{Ao} X_{Af}}{V}$$

EK-4

DEE Sentez Reaksiyonu Deney Verileri

Yapılan çalışmada; etanolün dehidratif eterleşme reaksiyon deneyleri dolgulu sürekli diferansiyel akış reaktörü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve deneyler sırasında asidik iyon değiştirici reçine Amberlit-15 katalizör olarak kullanılmıştır. Yapılan tüm DEE sentez reaksiyonu deneylerinde hacimsel akış hızı 0,0167 ml/s ve kullanılan katalizör miktarı 0,4 g değerinde sabit tutulmuş, 403-463 K sıcaklık aralığında ve farklı başlangıç etanol konsantrasyonlarında elde edilen deney verileri ve bunlardan faydalanılarak hesaplanan dönüşüm ve reaksiyon hızı değerleri aşağıda verilmiştir.

Her deneyden önce, başlangıç besleme konsantrasyonlarını deneysel olarak belirleyebilmek amacıyla, besleme karışımı by-pass hattı vasıtasıyla toplanmış ve gaz kromatografda analiz edilmiştir. Yapılan tüm diğer hesaplamalarda, by-pass verileri yardımı ile belirlenen deneysel başlangıç besleme konsantrasyonları kullanılmış böylece besleme karışımının hazırlaması sırasında meydana gelebilecek hatalar ve buharlaşma kayıplarının etkisi bertaraf edilmiştir.

Başlangıç Besleme Konsantrasyonlarının Hesaplanması (Teorik)

$$C_{i0} = \frac{V_i}{V_t} \times \frac{\rho_i}{MW_i} \times 1000$$

- V_i : i bileşeninin besleme karışımındaki miktarı (ml)
 V_t : besleme karışımının toplam miktarı (ml)

Etanol (A)/n-Heptan (I) Karışımı 1. Deney Verileri

$$C_{Ao}(\text{teorik}) = \frac{V_A \times \rho_A}{V_t \times MW_A} \times 1000 = \frac{350 \times 0,7905}{1100 \times 46,07} \times 1000 = 5,46M$$

$$C_{Io}(\text{teorik}) = \frac{V_I \times \rho_I}{V_t \times MW_I} \times 1000 = \frac{750 \times 0,6835}{1100 \times 100,21} \times 1000 = 4,65M$$

By-pass verileri yardımı ile deneysel başlangıç besleme konsantrasyonlarının belirlenmesi;

Çizelge 4.1. DEE sentez reaksiyonu 1. deney by-pass verileri

A_A	A_I	A_A/A_I
1351943	5916600	0,2285
1367396	5986251	0,2284
1354540	5941671	0,2280
1369761	5990451	0,2287
Ortalama:		0,2284

$$X_{Ao} = \frac{\frac{A_A}{A_I} \alpha_A}{\frac{A_A}{A_I} \alpha_A + 1} = \frac{0,2284 \times 5,1}{0,2284 \times 5,1 + 1} = 0,5381 \quad \text{ve} \quad X_{Ao} + X_{Io} = 1,0 \quad \text{olduğundan}$$

$X_{Io} = 0,4619$ olarak hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{C_{\text{toplam}}} = \frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io} \quad \text{ise;} \quad C_{\text{toplam}} = \frac{1}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io}} \quad \text{dır.}$$

$$C_{Ao}(\text{deneysel}) = C_{\text{toplam}} \times X_{Ao} \quad \text{ve} \quad C_{Io}(\text{deneysel}) = C_{\text{toplam}} \times X_{Io} \quad \text{ise;}$$

$$C_{A_0} = \frac{X_{A_0}}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{A_0} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{I_0}} = \frac{0,5381}{\frac{46,07}{0,7905} 0,5381 + \frac{100,21}{0,6835} 0,4619} \times 1000 = 5,43M$$

$$C_{I_0} = \frac{X_{I_0}}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{A_0} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{I_0}} = \frac{0,4619}{\frac{46,07}{0,7905} 0,5381 + \frac{100,21}{0,6835} 0,4619} \times 1000 = 4,66M$$

Çizelge 4.2. DEE sentez reaksiyonu 1. deney verileri

[illegible]

Çizelge 4.2. DEE sentez reaksiyonu 1. deney verileri (Devam)

T(K)	A _A	A _B	A _I	A _A α _A	A _B α _B (II)	X _{Af}	-r _A [*]
453	1131567	233051	5885403	5767371	633922,0	0,180	4,08E-05
453	1149242	226022	5866042	5857457	614802,4	0,173	3,93E-05
453	1148758	225270	5856960	5854990	612756,9	0,173	3,92E-05
453	1164862	227010	5904203	5937069	617489,9	0,172	3,90E-05
Ortalama:						0,175	3,95E-05

Etanol (A)/n-Heptan (I) Karışımı 2. Deney Verileri

$$C_{A_0}(\text{teorik}) = \frac{V_A \times \rho_A}{V_t \times MW_A} \times 1000 = \frac{600 \times 0,7905}{1200 \times 46,07} \times 1000 = 8,58M$$

$$C_{I_0}(\text{teorik}) = \frac{V_I \times \rho_I}{V_t \times MW_I} \times 1000 = \frac{600 \times 0,6835}{1200 \times 100,21} \times 1000 = 3,41M$$

By-pass verileri yardımı ile deneysel başlangıç besleme konsantrasyonlarının belirlenmesi;

Çizelge 4.3. DEE sentez reaksiyonu 2. deney by-pass verileri

A _A	A _I	A _A /A _I
2107844	4746934	0,4440
2093437	4734507	0,4422
2076316	4695032	0,4422
2102129	4739086	0,4436
Ortalama:		0,4430

$X_{10} = 0,3068$ olarak hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{C_{\text{toplam}}} = \frac{MW_A}{\rho_A} X_{A_0} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{I_0} \quad \text{ise;} \quad C_{\text{toplam}} = \frac{1}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{A_0} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{I_0}} \quad \text{dir.}$$

$$C_{Ao} \text{ (deneysel)} = C_{\text{toplamlam}} \times X_{Ao} \quad \text{ve} \quad C_{Io} \text{ (deneysel)} = C_{\text{toplamlam}} \times X_{Io} \quad \text{ise;}$$

$$C_{A_0} = \frac{X_{A_0}}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{A_0} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{I_0}} = \frac{0,6932}{\frac{46,07}{0,7905} 0,6932 + \frac{100,21}{0,6835} 0,3068} \times 1000 = 8,12M$$

$$C_{lo} = \frac{X_{lo}}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io}} = \frac{0,3068}{\frac{46,07}{0,7905} 0,6932 + \frac{100,21}{0,6835} 0,3068} \times 1000 = 3,59M$$

Çizelge 4.4. DEE sentez reaksiyonu 2. deney verileri

T(K)	A _A	A _B	A _I	A _{AA} α _A	A _B α _B (II)	X _{Af}	-r _A [*]
403	2099587	7106	4624762	10701175	19329,0	0,004	1,21E-06
403	2106225	6054	4625030	10735008	16467,5	0,003	1,03E-06
403	2103758	6779	4623772	10722434	18439,6	0,003	1,16E-06
403	2118796	6440	4647577	10799079	17517,4	0,003	1,09E-06
Ortalama:						0,003	1,12E-06

Çizelge 4.4. DEE sentez reaksiyonu 2. deney verileri (Devam)

T(K)	A _A	A _B	A _I	A _A α _A	A _B α _B (II)	X _{Af}	-r _A [*]
423	2084012	10842	4696355	10621792	29491,3	0,006	1,86E-06
423	2078627	11414	4624662	10594346	31047,2	0,006	1,97E-06
423	2093356	10705	4711642	10669417	29118,7	0,005	1,83E-06
423	2068058	10634	4669352	10540478	28925,5	0,005	1,84E-06
Ortalama:						0,006	1,88E-06
T(K)	A _A	A _B	A _I	A _A α _A	A _B α _B (II)	X _{Af}	-r _A [*]
438	2098077	17163	4688854	10693479	46685,1	0,009	2,92E-06
438	2100242	17080	4704263	10704513	46459,3	0,009	2,90E-06
438	2089760	17086	4679711	10651089	46475,6	0,009	2,92E-06
438	2108640	17038	4703092	10747316	46345,1	0,009	2,89E-06
Ortalama:						0,009	2,91E-06
T(K)	A _A	A _B	A _I	A _A α _A	A _B α _B (II)	X _{Af}	-r _A [*]
453	1805126	224299	4598381	9200366	610115,7	0,117	3,95E-05
453	1835543	225774	4664254	9355396	614127,9	0,116	3,92E-05
453	1837525	225474	4668842	9365497	613311,8	0,116	3,91E-05
453	1810537	222025	4607339	9227945	603930,2	0,116	3,91E-05
Ortalama:						0,116	3,92E-05

Etanol (A)/n-Heptan (I) Karışımı 3. Deney Verileri

$$C_{Ao}(\text{teorik}) = \frac{V_A \times \rho_A}{V_t \times MW_A} \times 1000 = \frac{800 \times 0,7905}{1200 \times 46,07} \times 1000 = 11,44M$$

$$C_{Io}(\text{teorik}) = \frac{V_I \times \rho_I}{V_t \times MW_I} \times 1000 = \frac{400 \times 0,6835}{1200 \times 100,21} \times 1000 = 2,27M$$

By-pass verileri yardımı ile deneysel başlangıç besleme konsantrasyonlarının belirlenmesi;

Çizelge 4.5. DEE sentez reaksiyonu 3. deney by-pass verileri

A_A	A_I	A_A/A_I
2869638	2893430	0,9918
2795530	2798187	0,9991
3003026	2757834	1,0889
2935337	2841640	1,0330
Ortalama:		1,0282

$$X_{Ao} = \frac{\frac{A_A}{A_I} \alpha_A}{\frac{A_A}{A_I} \alpha_A + 1} = \frac{1,0282 \times 5,1}{1,0282 \times 5,1 + 1} = 0,8398 \quad \text{ve} \quad X_{Ao} + X_{Io} = 1,0 \quad \text{olduğundan}$$

$X_{Io} = 0.1602$ olarak hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{C_{\text{toplaml}}} = \frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io} \quad \text{ise;} \quad C_{\text{toplaml}} = \frac{1}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io}} \quad \text{dır.}$$

$$C_{Ao} \text{ (deneysel)} = C_{\text{toplaml}} \times X_{Ao} \quad \text{ve} \quad C_{Io} \text{ (deneysel)} = C_{\text{toplaml}} \times X_{Io} \quad \text{ise;}$$

$$C_{Ao} = \frac{X_{Ao}}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io}} = \frac{0,8398}{\frac{46,07}{0,7905} 0,8398 + \frac{100,21}{0,6835} 0,1602} \times 1000 = 11,59M$$

$$C_{Io} = \frac{X_{Io}}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io}} = \frac{0,1602}{\frac{46,07}{0,7905} 0,8398 + \frac{100,21}{0,6835} 0,1602} \times 1000 = 2,21M$$

Çizelge 4.6. DEE sentez reaksiyonu 3. deney verileri

T(K)	A _A	A _B	A _I	A _A α _A	A _B α _B (II)	X _{Af}	-r _A *
403	2887711	5274	2801873	14718085	14345,8	0,002	9,39E-07
403	2925358	6028	2920477	14909965	16396,8	0,002	1,06E-06
403	2904559	6251	2890970	14803956	17003,3	0,002	1,11E-06
403	2818274	5083	3068426	14364179	13826,3	0,002	9,27E-07
Ortalama:						0,002	1,01E-06
T(K)	A _A	A _B	A _I	A _A α _A	A _B α _B (II)	X _{Af}	-r _A *
423	2894391	10392	2808149	14752132	28267,3	0,004	1,84E-06
423	2963508	10150	2744608	15104408	27609,0	0,004	1,76E-06
423	2932083	10111	2713147	14944241	27502,9	0,004	1,77E-06
423	2973574	10173	2764727	15155712	27671,6	0,004	1,76E-06
Ortalama:						0,004	1,78E-06
T(K)	A _A	A _B	A _I	A _A α _A	A _B α _B (II)	X _{Af}	-r _A *
438	2901271	13651	2839737	14787198	37132,1	0,005	2,41E-06
438	2882879	14246	2837919	14693458	38750,5	0,005	2,53E-06
438	2904178	13923	2866921	14802014	37872,0	0,005	2,46E-06
438	2831866	12340	2896432	14433455	33566,0	0,005	2,23E-06
Ortalama:						0,005	2,41E-06
T(K)	A _A	A _B	A _I	A _A α _A	A _B α _B (II)	X _{Af}	-r _A *
453	2695776	112335	2789871	13739831	305562,4	0,043	2,05E-05
453	2744689	127845	2773836	13989131	347751,2	0,047	2,29E-05
453	2751068	127242	2772269	14021643	346111,0	0,047	2,27E-05
453	2788906	127066	2819357	14214496	345632,2	0,046	2,24E-05
Ortalama:						0,046	2,21E-05

Etanol (A)/n-Heptan (I) Karışımı 4. Deney Verileri

$$C_{Ao}(\text{teorik}) = \frac{V_A \times \rho_A}{V_t \times MW_A} \times 1000 = \frac{1000 \times 0,7905}{1200 \times 46,07} \times 1000 = 14,30M$$

$$C_{Io}(\text{teorik}) = \frac{V_I \times \rho_I}{V_t \times MW_I} \times 1000 = \frac{200 \times 0,6835}{1200 \times 100,21} \times 1000 = 1,14M$$

By-pass verileri yardımı ile deneysel başlangıç besleme konsantrasyonlarının belirlenmesi;

Çizelge 4.7. DEE sentez reaksiyonu 4. deney by-pass verileri

A_A	A_I	A_A/A_I
3589953	1302221	2,7568
3582175	1344367	2,6646
3702406	1342615	2,7576
3693744	1350218	2,7357
Ortalama:		2,7287

$$X_{Ao} = \frac{\frac{A_A}{A_I} \alpha_A}{\frac{A_A}{A_I} \alpha_A + 1} = \frac{2,7287 \times 5,1}{2,7287 \times 5,1 + 1} = 0,9330 \quad \text{ve} \quad X_{Ao} + X_{Io} = 1,0 \text{ olduğundan}$$

$X_{Io} = 0,0670$ olarak hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{C_{\text{toplam}}} = \frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io} \quad \text{ise;} \quad C_{\text{toplam}} = \frac{1}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io}} \quad \text{dır.}$$

$$C_{Ao}(\text{deneysel}) = C_{\text{toplam}} \times X_{Ao} \quad \text{ve} \quad C_{Io}(\text{deneysel}) = C_{\text{toplam}} \times X_{Io} \quad \text{ise;}$$

$$C_{A_0} = \frac{X_{A_0}}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{A_0} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{I_0}} = \frac{0,9330}{\frac{46,07}{0,7905} 0,9330 + \frac{100,21}{0,6835} 0,0670} \times 1000 = 14,53M$$

$$C_{Bo} = \frac{X_{Bo}}{\frac{MW_A}{\rho_A} X_{Ao} + \frac{MW_I}{\rho_I} X_{Io}} = \frac{0,0670}{\frac{46,07}{0,7905} 0,9330 + \frac{100,21}{0,6835} 0,0670} \times 1000 = 1,04M$$

Çizelge 4.8. DEE sentez reaksiyonu 4. deney verileri

[illegible]

Çizelge 4.9. DEE sentez reaksiyonu 5. deney verileri (Devam)

T(K)	Zaman (dak)	A _A	A _B	A _A α _A	A _B α _B (l)	X _{Af}	-r _A [*]
453	10	4135537	24452	4135537	7609,5	0,0037	2,61E-06
453	20	4131086	24730	4131086	7696,0	0,0037	2,64E-06
453	30	4127033	24242	4127033	7544,1	0,0036	2,60E-06
453	40	4104598	24288	4104598	7558,4	0,0037	2,61E-06
453	50	4123952	24206	4123952	7532,9	0,0036	2,59E-06
453	60	4140484	23732	4140484	7385,4	0,0036	2,53E-06
453	75	4110171	23807	4110171	7408,7	0,0036	2,56E-06
453	90	4127796	23602	4127796	7344,9	0,0035	2,53E-06
453	105	3995457	22201	3995457	6909,0	0,0034	2,46E-06
453	120	4141324	23690	4141324	7372,3	0,0035	2,53E-06
Ortalama:						0,004	2,57E-06

Çizelge 4.10. DEE sentez reaksiyonu 5. deney verileri (463 K için)

T(K)	Zaman (dak)	A _A	A _B	A _A α _A	A _B α _B (l)	X _{Af}	-r _A [*]
463	10	3618149	584993	3618149	182049,8	0,0914	6,51E-05
463	20	3706417	524716	3706417	163291,6	0,0810	5,77E-05
463	30	3709190	450783	3709190	140283,7	0,0703	5,01E-05
463	40	3760595	475101	3760595	147851,4	0,0729	5,19E-05
463	50	3769906	354569	3769906	110341,9	0,0553	3,94E-05
463	60	3779152	250817	3779152	78054,3	0,0397	2,83E-05
463	75	3794470	251739	3794470	78341,2	0,0397	2,83E-05
463	90	3800689	265914	3800689	82752,4	0,0417	2,97E-05

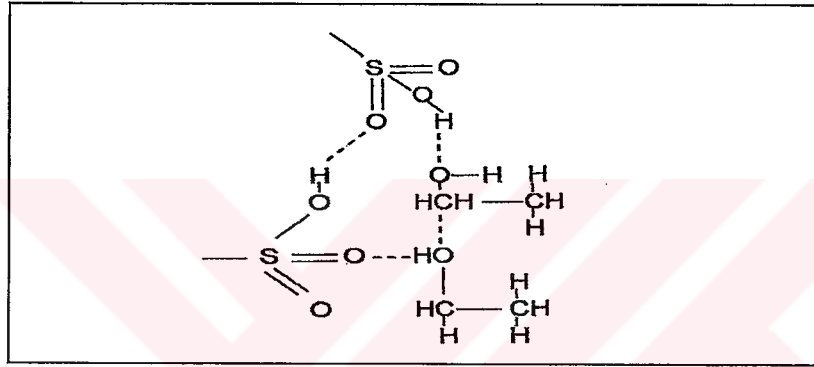
Çizelge 4.11. DEE sentez reaksiyonu deney verilerinin özeti

T, K	C _{A0}	X _{Af}	-r _A *x10 ⁴	lnC _{A0}	ln(-r _A *)
403	5,43	0,007	1,57E-02	1,69	-13,36
403	8,12	0,003	1,12E-02	2,09	-13,70
403	11,59	0,002	1,01E-02	2,45	-13,81
403	14,53	0,0018	1,10E-02	2,68	-13,72
403	17,12	0,0009	6,77E-03	2,84	-14,21
T, K	C _{A0}	X _{Af}	-r _A *x10 ⁴	lnC _{A0}	ln(-r _A *)
150	5,43	0,01	2,21E-02	1,69	-13,02
150	8,12	0,006	1,88E-02	2,09	-13,18
150	11,59	0,004	1,78E-02	2,45	-13,24
150	14,53	0,003	2,04E-02	2,68	-13,10
150	17,12	0,002	1,22E-02	2,84	-13,62
T, K	C _{A0}	X _{Af}	-r _A *x10 ⁴	lnC _{A0}	ln(-r _A *)
165	5,43	0,019	4,41E-02	1,69	-12,33
165	8,12	0,009	2,91E-02	2,09	-12,75
165	11,59	0,005	2,41E-02	2,45	-12,94
165	14,53	0,004	2,61E-02	2,68	-12,86
165	17,12	0,003	2,11E-02	2,84	-13,07
T, K	C _{A0}	X _{Af}	-r _A *x10 ⁴	lnC _{A0}	ln(-r _A *)
180	5,43	0,175	3,95E-01	1,69	-10,14
180	8,12	0,116	3,92E-01	2,09	-10,15
180	11,59	0,046	2,21E-01	2,45	-10,72
180	14,53	0,005	3,15E-02	2,68	-12,67
180	17,12	0,004	2,57E-02	2,84	-12,87

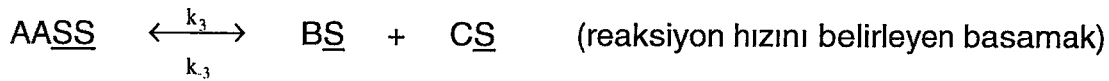
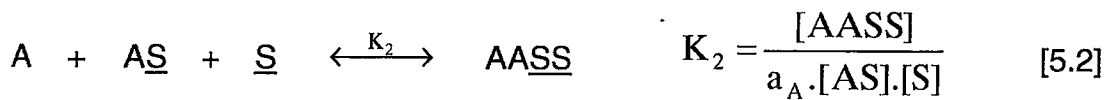
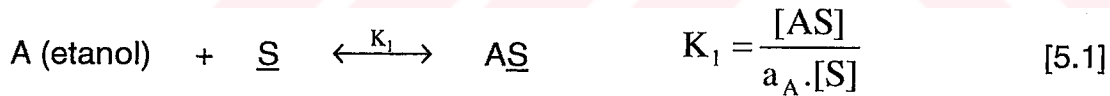
EK-5

**DEE Sentez Reaksiyonu İçin Önerilen Reaksiyon Mekanizmasına Göre
Reaksiyon Hız Eşitliğinin Türetilmesi**

Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir;



Şekil 5.1. Önerilen reaksiyon mekanizmasına göre Amberlit-15'in $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarına etanol adsorpsiyonunun şematik gösterimi



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

$$r = k_3.[AASS] - k_{-3}.[BS].[CS] \quad [5.5]$$

şeklinde ifade edilebilir.

DEE sentez reaksiyonunda, başlangıçta, ortamda, reaksiyon ürünlerinin (DEE ve su) olmadığı düşünülerek “Eş. 5.5”in sağ tarafındaki ikinci terim ihmal edilirse;

$$r = k_3.[AASS] \quad [5.6]$$

eşitliği elde edilir.

“Eş. 5.1” ve “Eş. 5.2” “Eş. 5.6”da yerine konulup düzenlenirse;

$$r = k_3.K_1.K_2.a_A^2[S]^2 \quad [5.7]$$

eşitliği elde edilir.

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

$$S_o = [S] + [AS] + 2[AASS] + [BS] + [CS] \quad [5.8]$$

şeklinde ifade edilir.

DEE sentez reaksiyonunda, başlangıçta, ortamda, reaksiyon ürünlerinin (DEE ve su) olmadığı düşünülerek “Eş. 5.8”in sağ tarafındaki dördüncü ve beşinci terimler ihmal edilirse;

$$S_o = [S] + [AS] + 2[AASS] \quad [5.9]$$

eşitliği elde edilir.

“Eş. 5.1” ve “Eş. 5.2” “Eş. 5.9”de yerine konularak elde edilen denklemden $[S]$ çekilirse;

$$[S] = -\frac{-(K_1 \cdot a_A + 1) + [(K_1 \cdot a_A + 1)^2 + 8S_o \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot a_A^2]^{1/2}}{4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot a_A^2} \quad [5.10]$$

eşitliği elde edilir.

“Eş. 5.10” “Eş. 5.7”de yerine konulup gerekli sadeleştirmeler yapılsa;

$$r = \frac{k_3}{16 \cdot K_1 \cdot K_2} \cdot \left\{ \left[\left(\frac{1}{a_A} + K_1 \right)^{1/2} + 8 \cdot S_o \cdot K_1 \cdot K_2 \right]^{1/2} - \left(\frac{1}{a_A} + K_1 \right) \right\}^2 \quad [5.11]$$

eşitliği elde edilir.

“Eş. 5.11”deki $k_3/(16 \cdot K_1 \cdot K_2)$ ifadesi yerine k' ve $8 \cdot S_o \cdot K_1 \cdot K_2$ ifadesi yerinede k'' yazılarak;

$$r = k' \cdot \left\{ \left[\left(\frac{1}{a_A} + K_1 \right)^{1/2} + k'' \right]^{1/2} - \left(\frac{1}{a_A} + K_1 \right) \right\}^2 \quad (\text{başlangıç hızı}) \quad [5.12]$$

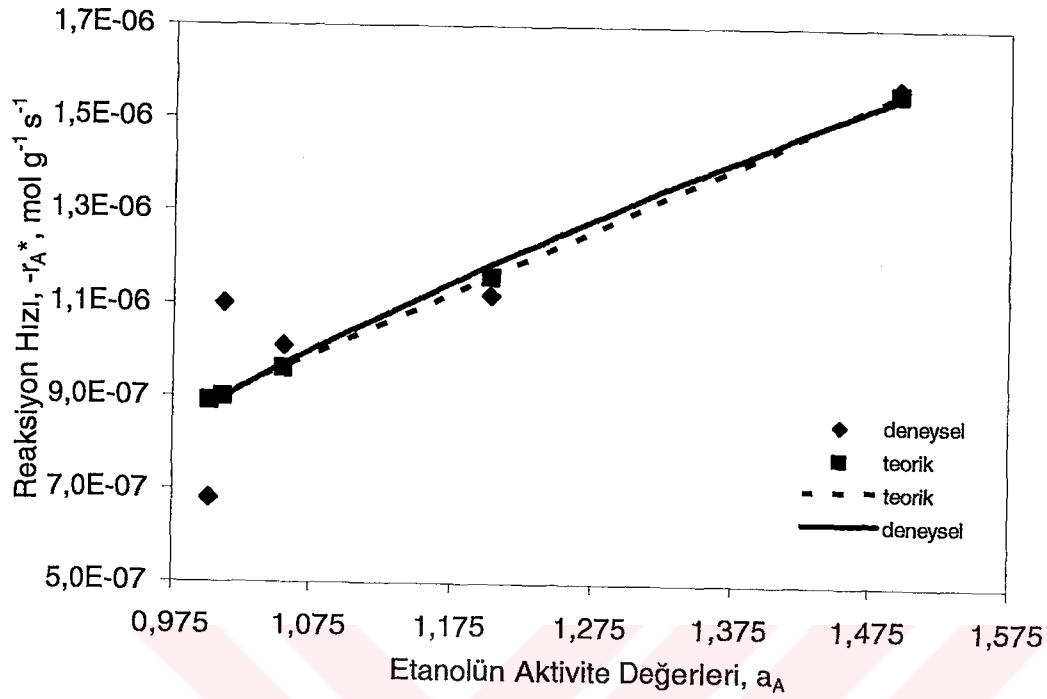
eşitliği elde edilir.

“Eş. 5.12”deki a_A ifadesi etanolün aktivitesini göstermektedir.

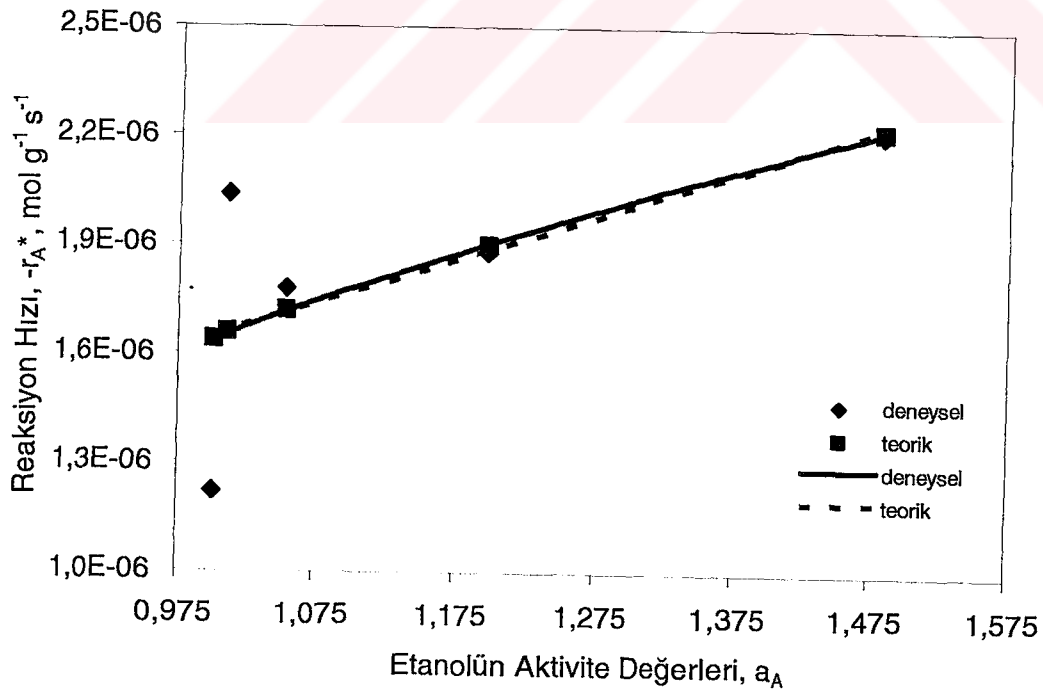
“Eş. 5.12” Boz’un TAME ve TAEЕ sentez reaksiyonlarının reaksiyon mekanizmasını belirlediği çalışmasında türetilen reaksiyon hız eşitliğinin $a_A=a_B$ (a_A =etanolün aktivitesi, a_B =izoamilenin aktivitesi) olmak üzere limit halidir (54).

Etanol-n-heptan karışımı ideal karışım değildir bu nedenle “Eş. 5.12” türetilirken maddelerin konsantrasyonları yerine aktiviteleri kullanılmış ve aktivite değerleri Sandler’ın UNIFAC programı kullanılarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık (403-453K) ve başlangıç etanol konsantrasyonlarında gerçekteştirilen DEE sentez reaksiyonlarının başlangıç reaksiyon hız verileri “Eş. 5.12” kullanılarak analiz edilmiş ve eşitlikteki k' , k'' ve K_1 reaksiyon hız ve adsorpsiyon denge sabiti değerleri STATISTICA analiz programının Levenberg-Marquardt regresyon metodu kullanılarak belirlenmiştir.

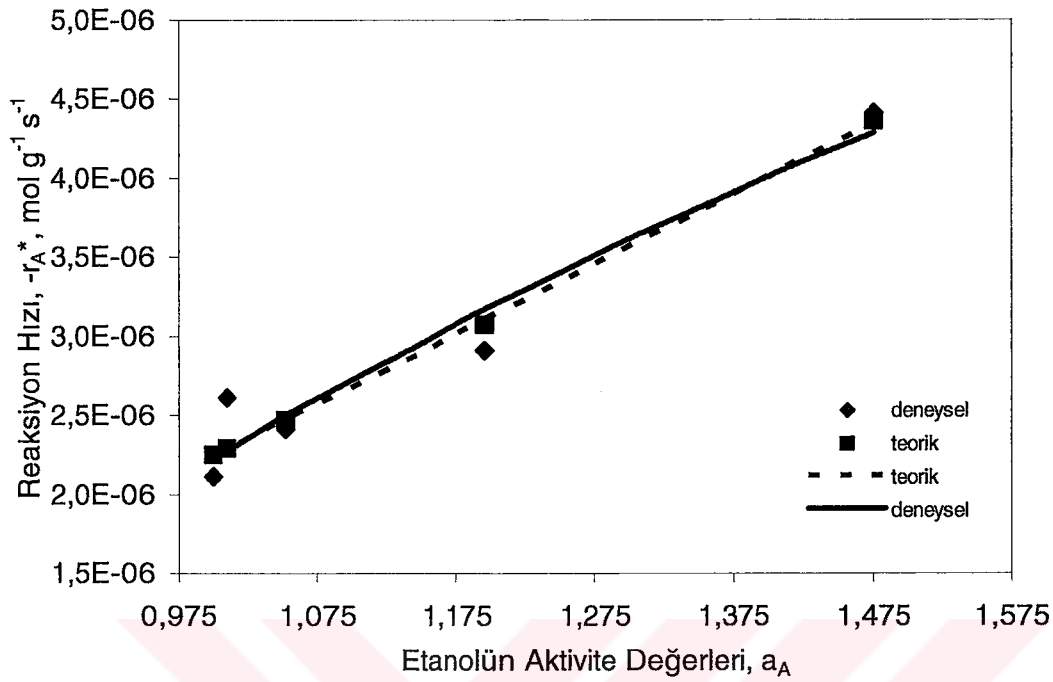
Şekil 5.2-5 sırasıyla 403, 423, 438 ve 453K sıcaklıklarındaki DEE sentez reaksiyonlarının deneysel başlangıç reaksiyon hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç reaksiyon hız verilerinin etanolün aktivitesine göre değişimlerini göstermektedir. Regresyon analizinden elde edilen sonuçlardan Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekteştirilen DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasının 403, 423, 438 ve 453K reaksiyon sıcaklıklarındaki DEE sentez reaksiyonlarının deneysel, başlangıç reaksiyon hız verileri ile beklenen düzeyde iyi uyum göstermediği regresyon analizlerinde belirlenen R değerlerine bakılarak tespit edilmiştir. Ayrıca 453K reaksiyon sıcaklığındaki deneysel, başlangıç reaksiyon hız verilerinin regresyon analizinden belirlenen etanolün adsorpsiyon denge sabiti değerinin fiziksel olarak anlamsız olduğu (negatif değer) belirlenmiştir.



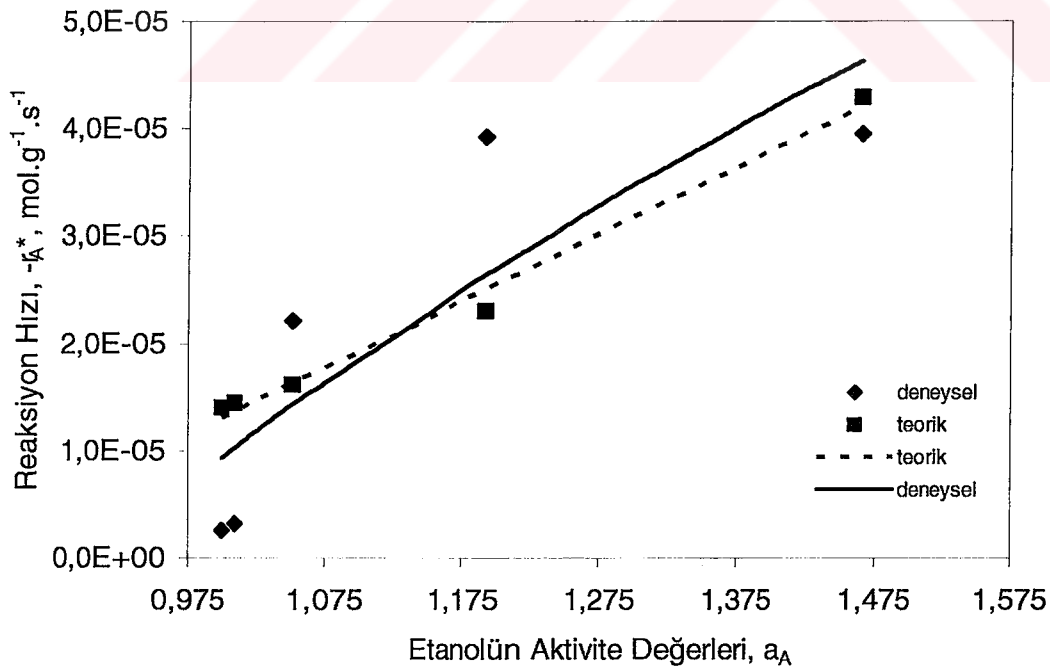
Şekil 5.2. DEE sentez reaksiyonunun 403K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç hız verilerinin etanolün aktivitesine göre değişimi



Şekil 5.3. DEE sentez reaksiyonunun 423K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç hız verilerinin etanolün aktivitesine göre değişimi



Şekil 5.4. DEE sentez reaksiyonunun 438K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç hız verilerinin etanolün aktivitesine göre değişimi



Şekil 5.5. DEE sentez reaksiyonunun 453K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç hız verilerinin etanolün aktivitesine göre değişimi

Çizelge 5.1. Regresyon analizinden belirlenen reaksiyon hız ve adsorpsiyon denge sabitlerinin (k' , k'' , K_1) 403-453K sıcaklık aralığındaki değişimi

T, K	k' , (mol) ¹⁻ⁿ L ⁿ /g kat s	k'' , (mol) ¹⁻ⁿ L ⁿ /g kat s	K_1 , ml/g
403	0,886408	0,002695	0,344976
423	1,359099	0,005146	1,340471
438	0,834261	0,003753	0,141433
453	0,309626	0,009904	-0,267158

STATISTICA programının orijinal Levenberg-Marquardt regresyon analiz sonuçları;

estimate :regresyon analizinden belirlenen reaksiyon hız parametrelerini,
 observed :deneysel olarak belirlenen başlangıç reaksiyon hız verilerini,
 predicted :regresyon analizinden belirlenen başlangıç reaksiyon hız verilerini göstermektedir.

403K için;

Model is: $r=k'.(((1/a_A+K_1)^2+k'')^{1/2}-(1/a_A+K_1))^2$

Dependent variable: r Independent variables: 1

Loss function: least squares

Final value: 0

R =,88557247

	Estimate	Standard	t-value	p-level	Lo. Conf	Up. Conf
k'	0,886408	17604,40	0,000050	0,999964	-75744,8	75746,53
K_1	0,344976	11,87	0,029068	0,979450	-50,7	51,41
k''	0,002695	26,67	0,000101	0,999929	-114,8	114,76

	Observed	Predicted	Residuals
1	0,00000157	0,00000156	0,000000
2	0,00000112	0,00000116	0,000000
3	0,00000101	0,00000096	0,000000
4	0,00000110	0,00000090	0,000000
5	0,00000068	0,00000089	0,000000

423K için;

Model is: $r=k'.(((1/a_A+K_1)^2+k'')^{1/2}-(1/a_A+K_1))^2$

Dependent variable: r Independent variables: 1

Loss function: least squares

Final value: 0

R =,64495608

	Estimate	Standard	t-value	p-level	Lo. Conf	Up. Conf
k'	1,359099	11438,28	0,000119	0,999916	-49213,6	49216,31
K ₁	1,340471	5,19	0,258309	0,820320	-21,0	23,67
k''	0,005146	21,71	0,000237	0,999832	-93,4	93,43

	Observed	Predicted	Residuals
1	0,00000221	0,00000222	0,000000
2	0,00000188	0,00000190	0,000000
3	0,00000178	0,00000172	0,000000
4	0,00000204	0,00000166	0,000000
5	0,00000122	0,00000164	0,000000

438K için;

Model is: $r = k' \cdot (((1/a_A + K_1)^2 + k'')^{1/2} - (1/a_A + K_1))^2$

Dependent variable: r Independent variables: 1

Loss function: least squares

Final value: 0

R =,97599806

	Estimate	Standard	t-value	p-level	Lo. Conf	Up. Conf
k'	0,834261	4100,920	0,000203	0,999856	-17644,0	17645,67
K ₁	0,141433	4,939	0,028637	0,979754	-21,1	21,39
k''	0,003753	9,303	0,000403	0,999715	-40,0	40,03

	Observed	Predicted	Residuals
1	0,00000441	0,00000436	0,000000
2	0,00000291	0,00000307	0,000000
3	0,00000241	0,00000247	0,000000
4	0,00000261	0,00000229	0,000000
5	0,00000211	0,00000225	0,000000

453K için;

Model is: $r = k' \cdot (((1/a_A + K_1)^2 + k'')^{1/2} - (1/a_A + K_1))^2$

Dependent variable: r Independent variables: 1

Loss function: least squares

Final value: 0

R =,75751263

	Estimate	Standard	t-value	p-level	Lo. Conf	Up. Conf
k'	0,309626	502,1283	0,000617	0,999564	-2160,17	2160,793
K ₁	-0,267158	7,4529	-0,035846	0,974661	-32,33	31,800
k''	0,009904	7,6837	0,001289	0,999089	-33,05	33,070

	Observed	Predicted	Residuals
1	0,0000395	0,0000429	-0,000003
2	0,0000392	0,0000230	0,000016
3	0,0000221	0,0000161	0,000006
4	0,0000032	0,0000144	-0,000011
5	0,0000026	0,0000140	-0,000011

Yapılan ilk regresyon analizi DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasına göre türetilen reaksiyon hız eşitliğindeki reaksiyon hız parametreleri (k', k'' ve K₁) serbest bırakılarak, ikinci regresyon analizi ise reaksiyon hız parametrelerinden etanolün adsorpsiyon denge sabiti (K₁) DEE sentez reaksiyonunun gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.6-9 sırasıyla 403, 423, 438 ve 453K reaksiyon sıcaklıklarındaki DEE sentez reaksiyonlarının etanolün adsorpsiyon denge sabiti (K₁) belirtilen sıcaklıklarda sabit tutularak, deneysel başlangıç reaksiyon hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç reaksiyon hız verilerinin etanolün aktivitesine göre değişimlerini göstermektedir. 403-453K sıcaklık aralığında etanolün adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklığa göre değişimi Çizelge 5.2'de verilmiştir. Regresyon analizinden elde edilen sonuçlardan Amberlit-15 katalizörü üzerinde gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasının 403, 423, 438 ve 453K reaksiyon sıcaklıklarındaki DEE sentez reaksiyonlarının deneysel, başlangıç reaksiyon hız verileri ile beklenen düzeyde iyi uyum göstermediği regresyon analizlerinde belirlenen R değerlerine bakılarak tespit edilmiştir.

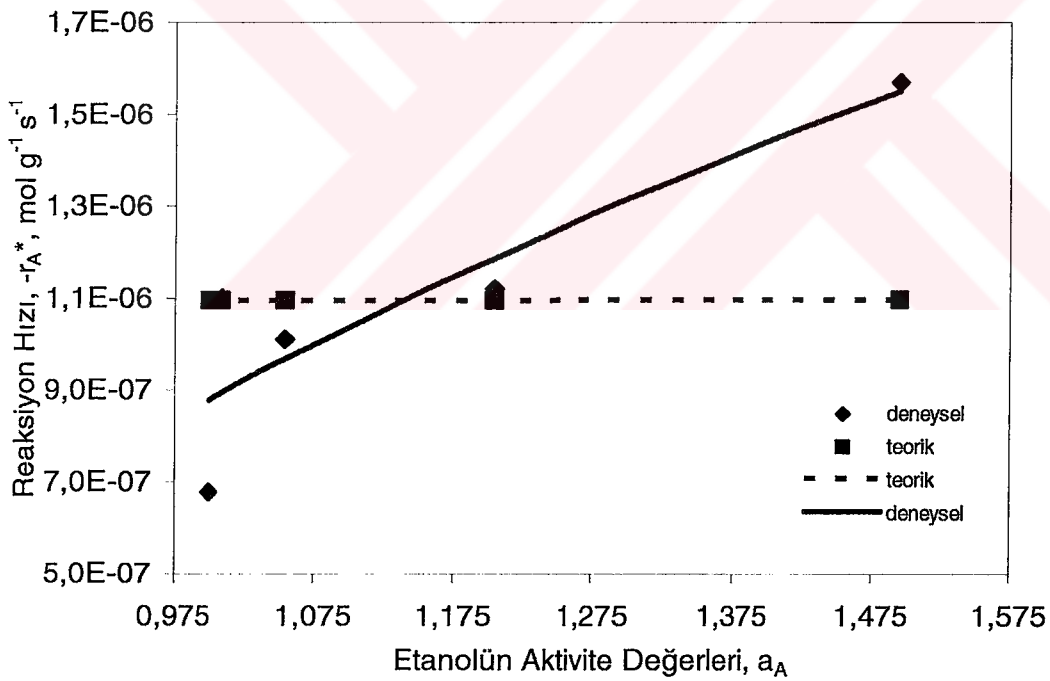
Etanolün adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi (55);

$$\ln K_1 = -9364,7(1/T) + 29,9$$

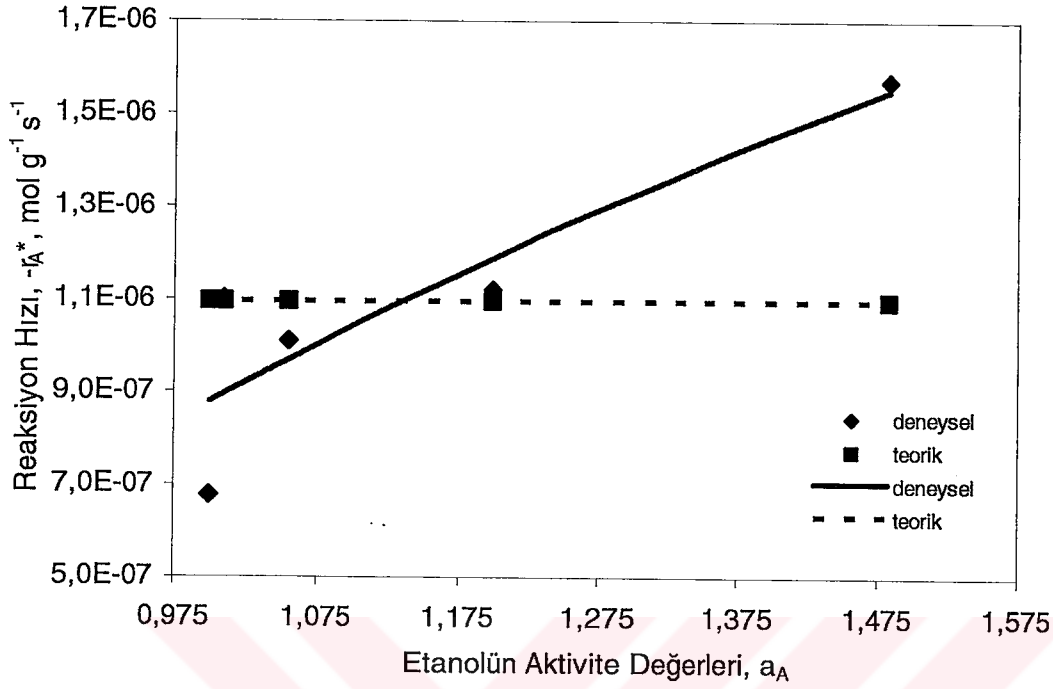
[5.13]

Çizelge 5.2. Etanolün adsorpsiyon denge sabitinin 403-453K sıcaklık aralığındaki değişimi

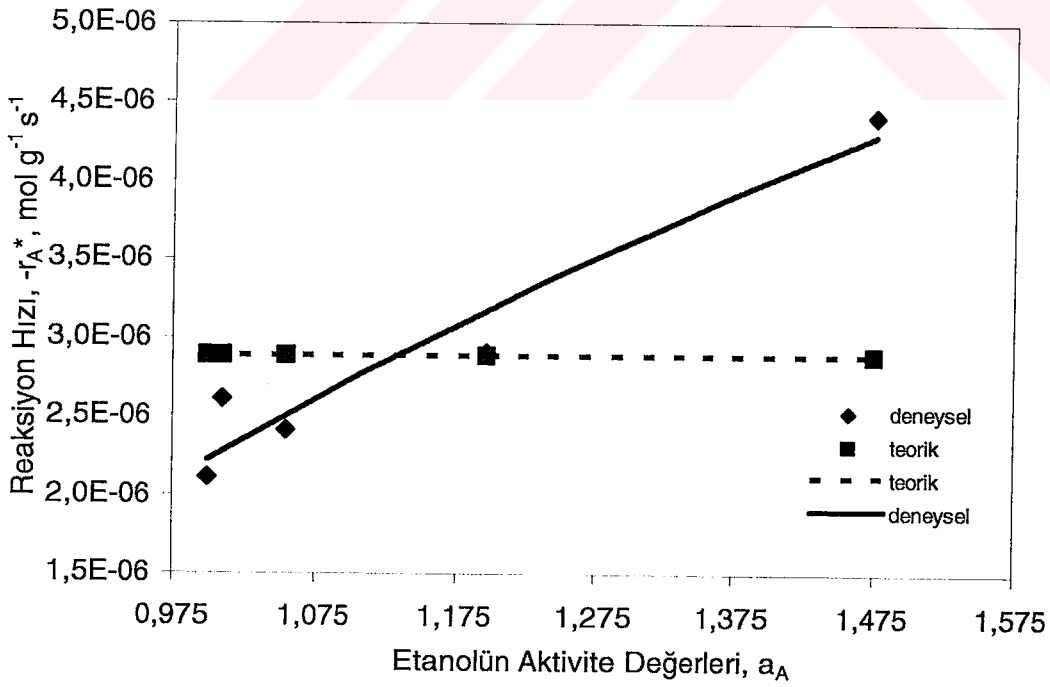
T, K	K ₁ , ml/g
403	782,53
423	2347,79
438	5011,08
453	10171,79



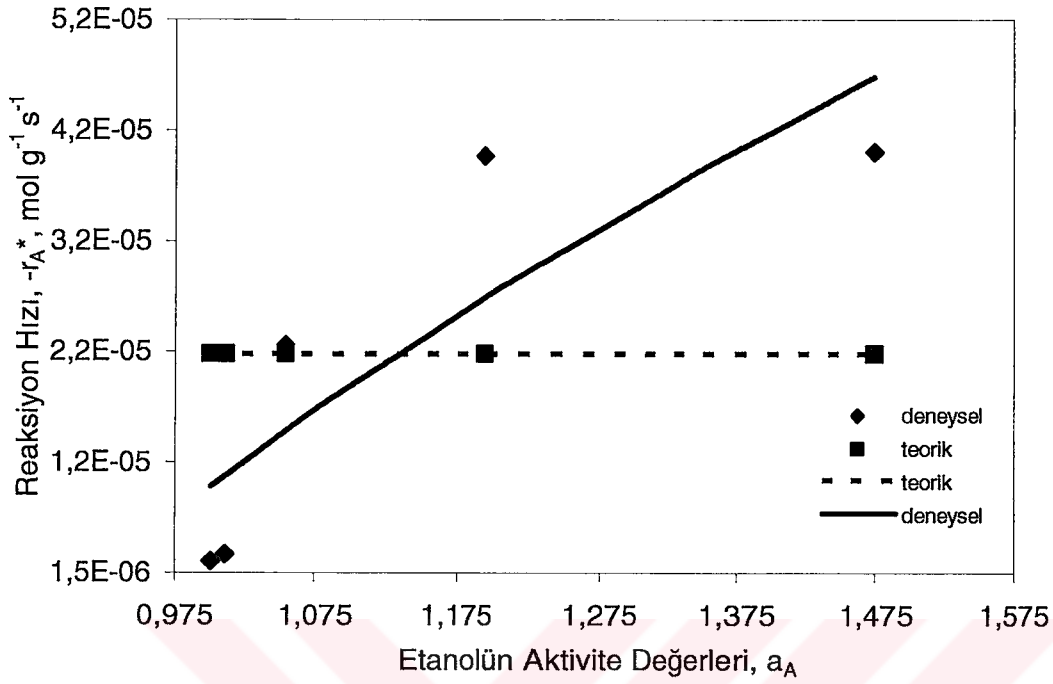
Şekil 5.6. DEE sentez reaksiyonunun 403K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç hız verilerinin K₁ sabit iken etanolün aktivitesine göre değişimi



Şekil 5.7. DEE sentez reaksiyonunun 423K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç hız verilerinin K_1 sabit iken etanolün aktivitesine göre değişimi



Şekil 5.8. DEE sentez reaksiyonunun 438K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç hız verilerinin K_1 sabit iken etanolün aktivitesine göre değişimi



Şekil 5.9. DEE sentez reaksiyonunun 453K'deki deneysel başlangıç hız verileri ile regresyon analizinden belirlenen başlangıç hız verilerinin K_1 sabit iken etanolün aktivitesine göre değişimi

Çizelge 5.3. Regresyon analizinden belirlenen reaksiyon hız sabitlerinin (k' , k'') 403-453K sıcaklık aralığındaki değişimi

T, K	k' , (mol) ¹⁻ⁿ L ⁿ /g kat s	k'' , (mol) ¹⁻ⁿ L ⁿ /g kat s
403	0,214898	3,537573
423	0,302519	8,938615
438	1,080600	16,39120
453	1,880620	68,47550

STATISTICA programının orijinal Levenberg-Marquardt regresyon analiz sonuçları;

estimate :regresyon analizinden belirlenen reaksiyon hız parametrelerini,
 observed :deneysel olarak belirlenen başlangıç reaksiyon hız verilerini,
 predicted :regresyon analizinden belirlenen başlangıç reaksiyon hız verilerini göstermektedir.

403K için;

Model is: $r = k' \cdot (((1/a_A + 782,53)^2 + k'')^{1/2} - (1/a_A + 782,53))^2$

Dependent variable: r Independent variables: 1

Loss function: least squares

Final value: 0

R =,04634162

	Estimate	Standard	t-value	p-level	Lo. Conf	Up. Conf
k'	0,214898	22,6214	0,009500	0,993017	-71,776	72,2063
k''	3,537573	186,0235	0,019017	0,986022	-588,472	595,5473

	Observed	Predicted	Residuals
1	0,0000015700	0,0000010961	0,000000
2	0,0000011200	0,0000010956	0,000000
3	0,0000010100	0,0000010953	0,000000
4	0,0000011000	0,0000010952	0,000000
5	0,0000006770	0,0000010951	0,000000

423K için;

Model is: $r=k'.(((1/a_A+2347,79)^2+k'')^{1/2}-(1/a_A+2347,79))^2$

Dependent variable: r Independent variables: 1

Loss function: least squares

Final value: 0

R =,02676836

	Estimate	Standard	t-value	p-level	Lo. Conf	Up. Conf
k'	0,302519	5,84766	0,051733	0,961993	-18,307	18,9124
k''	8,938615	86,04798	0,103879	0,923820	-264,904	282,7817

	Observed	Predicted	Residuals
1	0,00000157000	0,00000109564	0,000000
2	0,00000112000	0,00000109549	0,000000
3	0,00000101000	0,00000109538	0,000000
4	0,00000110000	0,00000109534	0,000000
5	0,00000067700	0,00000109533	0,000000

438K için;

Model is: $r=k'.(((1/a_A+5011,08)^2+k'')^{1/2}-(1/a_A+5011,08))^2$

Dependent variable: r Independent variables: 1

Loss function: least squares

Final value: 0

R =,01822207

	Estimate	Standard	t-value	p-level	Lo. Conf	Up. Conf
k'	1,08060	7,40173	0,145993	0,893185	-22,475	24,6362
k''	16,39120	55,68765	0,294342	0,787688	-160,832	193,6142

	Observed	Predicted	Residuals
1	0,00000441000	0,00000288966	0,000002
2	0,00000291000	0,00000288947	0,000000
3	0,00000241000	0,00000288934	0,000000
4	0,00000261000	0,00000288930	0,000000
5	0,00000211000	0,00000288929	-0,000001

453K için;

Model is: $r = k' \cdot (((1/a_A + 10171,79)^2 + k'')^{1/2} - (1/a_A + 10171,79))^2$

Dependent variable: r Independent variables: 1

Loss function: least squares

Final value: 0

R =,00733312

	Estimate	Standard	t-value	p-level	Lo. Conf	Up. Conf
k'	1,88062	46,8708	0,040123	0,970516	-147,28	151,045
k''	68,47550	852,2929	0,080343	0,941024	-2643,90	2780,852

	Observed	Predicted	Residuals
1	0,00003950000	0,00002130386	0,000018
2	0,00003920000	0,00002130321	0,000018
3	0,00002210000	0,00002130274	0,000001
4	0,00000315000	0,00002130257	-0,000018
5	0,00000257000	0,00002130253	-0,000019

Bu sonuçlar büyük ölçüde, deneysel veri sayısının istatistiksel bir analiz için yeterli olmamasından ayrıca, reaksiyon hız değerlerinin başlangıç etanol konsantrasyonuna göre fazla değişim göstermemesinden kaynaklanmaktadır. DEE sentez reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasında, etanolün adsorpsiyon denge sabiti (K_1) yüksek sıcaklıklarda basit bir fiziksel adsorpsiyon göstermemektedir. DEE sentez

reaksiyonunun meydana geldiği sıcaklık aralığında etanol adsorpsiyonunun parçalanarak meydana geldiği ve kimyasal adsorpsiyonun olduğu bilinmektedir (51). Ayrıca Boz tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimindeki eğilimin tersine etanolün adsorpsiyon denge sabitinin (K_1) sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir (55). Sonuç olarak, etanolün adsorpsiyonu sırasında –H ve –OH gruplarının parçalanmasıyla meydana gelen daha kompleks bir adsorpsiyon mekanizmasının deneysel sonuçlar ile daha iyi bir uyum göstereceği düşünülmektedir.



EK-6

Mol Kesri Ve Aktivite Değerlerinin Belirlenmesi

$$\text{Mol Kesri (X}_i\text{)} = \frac{C_{i_0}}{C_{\text{toplam}}}$$

Saf etanol ile gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonu deneyleri için;

$$C_{\text{toplam}} = C_{A_0}$$

etanol/n-heptan karışımı ile gerçekleştirilen DEE sentez reaksiyonu deneyleri için;

$$C_{\text{toplam}} = C_{A_0} + C_{i_0} \text{ 'dır.}$$

Mol kesri ve sıcaklık değerlerinden faydalanılarak Sandler'ın UNIFAC programından belirlenen aktivite değerleri Çizelge 6.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 6.1. Sandler'ın UNIFAC programından belirlenen aktivite değerleri

T, K	C_{A0}	C_{I0}	X_A	X_I	a_A	a_I	$-r_A^*$
403	5,43	4,66	0,5382	0,4618	1,4948	1,8021	1,57E-06
403	8,12	3,59	0,6934	0,3066	1,2024	2,5553	1,12E-06
403	11,59	2,21	0,8399	0,1601	1,0552	3,9333	1,01E-06
403	14,53	1,04	0,9332	0,0668	1,0100	5,5526	1,10E-06
403	17,12	0	1	0	1,0000	7,4289	6,77E-07
T, K	C_{A0}	C_{I0}	X_A	X_I	a_A	a_I	$-r_A^*$
423	5,43	4,66	0,5382	0,4618	1,4835	1,7568	2,21E-06
423	8,12	3,59	0,6934	0,3066	1,1989	2,4729	1,88E-06
423	11,59	2,21	0,8399	0,1601	1,0544	3,7793	1,78E-06
423	14,53	1,04	0,9332	0,0668	1,0098	5,3079	2,04E-06
423	17,12	0	1	0	1,0000	7,0717	1,22E-06
T, K	C_{A0}	C_{I0}	X_A	X_I	a_A	a_I	$-r_A^*$
438	5,43	4,66	0,5382	0,4618	1,4750	1,7249	4,41E-06
438	8,12	3,59	0,6934	0,3066	1,1961	2,4146	2,91E-06
438	11,59	2,21	0,8399	0,1601	1,0538	3,6702	2,41E-06
438	14,53	1,04	0,9332	0,0668	1,0097	5,1348	2,61E-06
438	17,12	0	1	0	1,0000	6,8197	2,11E-06
T, K	C_{A0}	C_{I0}	X_A	X_I	a_A	a_I	$-r_A^*$
453	5,43	4,66	0,5382	0,4618	1,4664	1,6948	3,95E-05
453	8,12	3,59	0,6934	0,3066	1,1934	2,3592	3,92E-05
453	11,59	2,21	0,8399	0,1601	1,0531	3,5665	2,21E-05
453	14,53	1,04	0,9332	0,0668	1,0096	4,9704	3,15E-06
453	17,12	0	1	0	1,0000	6,5809	2,57E-06

EK-7

DEE'in Farklı Üretim Yöntemleri Ve Kullanım Alanları

Zaphraud yöntemi ile DEE üretim prosesine göre susuz etanol 130-140°C sıcaklık aralığına ısıtılmış olan alkol ve sülfürik asit karışımı üzerine gönderilir ve reaksiyona girmeden kalan alkol, oluşan eter ve su yoğunlaştırılarak toplanır. Proseste katalizör olarak kullanılan sülfürik asit, reaksiyonda oluşan suyun etkisi ile seyreltilebilir ve proses etkinsizleşebilir, bundan dolayı bu proseste susuz etanol kullanılması önerilmektedir.

Proseste reaksiyon sıcaklığı dikkatlice kontrol edilmelidir çünkü 130°C'nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyon çok yavaş ilerler ve distilasyon ürününün büyük kısmı etanol olur. Ayrıca 150°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda etil sülfürik asit bozunur ve etanolden eter oluşumu yerine etilen oluşumu gözlenir. Prosesin sonunda, çıkış kolonundan toplanan su ve etanol karışımının %95'i dönüştürülerek tekrar besleme tankına gönderilir.

DEE organik sentezlerde, dumansız barut yapımında, endüstriyel alanda çözücü olarak, analitik kimyada, anestezi alanında ve ekstraktant olarak kullanılabilir. DEE yağlar, parfümler, alkaloidler, yapıştırıcılar ve alkolle karıştırılmış nitroselüloz için çözücü olarak, dumansız barut yapımında, organik sentez reaksiyonları için reaktant olarak, bitki ve hayvan dokularından elde edilen hormon vb. için ekstraktant olarak, sağlık alanında anestetik, veterinerlikte anestetik ve antispasmodik, yüzey antiseptiği ve temizleme maddesi olarak kullanılabilir. Rafine edilmemiş sınıfı soğuk havalarda dizel ve benzinli motorlar için başlatıcı akışkan bileşeni olarak kullanılır ve genellikle diğer uçucu ve alevlenebilir propan ve butan gibi maddelerle karıştırılarak kullanılır.

1974 yılında, üretilen DEE'in %65'i çözücü, %25'i kimyasal sentez (monoetanolamin, etilen vb.), %3'ü genel anestetik ve diğer sağlık

alanlarında ve %7'side etil alkol için denaturant olarak, 1983 ve 1984 yıllarında ise, üretilen DEE'in %75'i çözücü ve kimyasal sentez, %25'i ise dizel ve benzinli motorlar için başlatıcı akışkan olarak kullanılmıştır.



ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Ankara’da doğan Kemal Arslan ilk, orta ve lise öğrenimini Ankara Mustafa Kemal Lisesi’nde tamamladı, 1997 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne kayıt oldu ve bu bölümü 2001 yılında bölümde ilk üçe girerek derece ile bitirdi, 2001-2002 yılları arasında O.D.T.Ü. Yabancı Diller Yüksek Okulu İngilizce Dil Eğitim Programını tamamladı ve 2002 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Programı’na kayıt oldu. Kemal Arslan halen Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.

