

**HETEROJEN KATALİZÖRLER
VARLIĞINDA ETİLEN OKSİT-SU
TEPKİMESİNİN KİNETİK İNCELENMESİ**

Sema AKYALÇIN
Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Temmuz-2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 060212**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sema Akyalçın'ın "Heterojen Katalizörler Varlığında Etilen Oksit-Su Tepkimesinin Kinetik İncelenmesi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki Doktora Tezi, 01.07.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. MEHMET RIZA ALTIOKKA
Üye	: Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK
Üye	: Prof. Dr. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU
Üye	: Prof. Dr. SÜLEYMAN ALİ TUNCEL
Üye	: Prof. Dr. SERMET KABASAKAL

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

HETEROJEN KATALİZÖRLER VARLIĞINDA ETİLEN OKSİT-SU TEPKİMESİNİN KİNETİK İNCELENMESİ

Sema AKYALÇIN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA

2010, 102 sayfa

Etilen oksit-su tepkimesi kinetik verileri, katalizörsüz ve heterojen katalizör varlığında basınçlı kesikli bir reaktörde elde edilmiştir. Heterojen katalizör olarak denenen dört tip çapraz-bağlı stiren divinilbenzen anyon değiştirici reçine arasında en etkin olan, Amberjet 4200/HCO₃⁻ kullanılmıştır. Katalizörlü ve katalizörsüz her iki durumda da etilen oksit-su tepkimesinin seri-paralel, tersinmez, homojen model ile uyumlu olduğu gösterilmiştir. Bu durumda tepkime hızı ifadesi;

$$-r_{EtO} = k_1 C_W C_{EtO} + k_2 C_{MEG} C_{EtO} + k_3 C_{DEG} C_{EtO}$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadede yer alan hız sabitleri farklı sıcaklıklarda, ortalama değer yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimi; katalizörsüz tepkime için, $k_1 = \exp(13,62 - 8220/T)$ L/mol·dak, $k_2 = \exp(15,57 - 8700/T)$ L/mol·dak, $k_3 = \exp(16,06 - 8900/T)$ L/mol·dak olarak ve 0,15 mol HCO₃⁻/L eşdeğer katalizör miktarı için, $k_1 = \exp(19,60 - 9580/T)$ L/mol·dak, $k_2 = \exp(20,19 - 10171/T)$ L/mol·dak ve $k_3 = \exp(19,06 - 9743/T)$ L/mol·dak olarak bulunmuştur. Burada T, mutlak sıcaklık, Kelvin'dir.

Anahtar Kelimeler: Etilen Oksidin Hidrasyonu, Monoetilen Glikol, Dietilen Glikol, Trietilen Glikol, Amberjet 4200

ABSTRACT**PhD Dissertation****KINETICS OF THE HYDRATION OF ETHYLENE OXIDE IN THE
PRESENCE OF HETEROGENEOUS CATALYSTS****Sema AKYALÇIN****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program****Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA****2010, 102 pages**

Kinetic data on the hydration of ethylene oxide was obtained from both uncatalyzed and heterogeneously catalyzed reactions using a pressurized batch reactor. Amberjet 4200/HCO₃⁻ was used as the heterogeneous catalyst which was found to be the most effective among the four types of cross-linked styrene-divinylbenzene anion exchange resins tested. The reactions were proved to follow a series-parallel irreversible homogeneous mechanism under both catalyzed and uncatalyzed conditions. Thus the corresponding rate expression can be given as

$$-r_{EIO} = k_1 C_W C_{EIO} + k_2 C_{MEG} C_{EIO} + k_3 C_{DEG} C_{EIO}.$$

The rate constants were determined by applying the method of averages at different temperatures. The temperature dependency of the rate constants was found to be: $k_1 = \exp(13.62 - 8220/T)$ L/mol·min, $k_2 = \exp(15.57 - 8700/T)$ L/mol·min, $k_3 = \exp(16.06 - 8900/T)$ L/mol·min for the uncatalyzed reactions and: $k_1 = \exp(19.60 - 9580/T)$ L/mol·min, $k_2 = \exp(20.19 - 10171/T)$ L/mol·min, and $k_3 = \exp(19.06 - 9743/T)$ L/mol·min in the presence of catalyst of 0.15 mol HCO₃⁻ / L in equivalent, where T is the absolute temperature in Kelvin.

Keywords: Hydration of Ethylene Oxide, Monoethylene Glycol, Diethylene Glycol, Triethylene Glycol, Amberjet 4200

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve doktora çalışmalarım süresince bilgi ışığını, anlayış ve desteğini üzerimden eksik etmeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet Rıza Altıokka'ya,

Bu doktora çalışmasının gerçekleşebilmesine, verdikleri proje desteğiyle, olanak sağlayan Anadolu Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na,

Doktora çalışmalarım sırasında yetişme ve gelişmelerime yardım etmek için bana burs olanağı sağlayan TÜBİTAK-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na,

Doktora çalışmam sırasında yol göstericiliklerini üzerimden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hayrettin Türk'e ve Prof. Dr. Süleyman Kaytakoğlu'na,

Çalışmalarımda analizler için kullandığım Gaz Kromatografisi ile ilgili bilgilerini benimle paylaşan Doç. Dr. Adnan Özcan, Doç. Dr. H. Ferdi Gerçel ve Yrd. Doç. Dr. H. Levent Hoşgün'e ve MATLAB konusunda bana yardımcı olan Araş. Gör. H. Ulaş Ünal'a,

Doğduğum günden bugüne şefkat, sevgi ve desteği ile her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemde tarifsiz emeği olan Anneme,

Bugünlere geldiğimi göremeyen ama her zaman varlığını yanımda hissettiğim Babama,

Sevgi, ilgi ve desteklerini doğduğum günden beri benimle paylaşan kardeşlerime,

Tanıdığım ilk günden beri, iyi ve kötü günümde yanımda olan, sevgi, yardım, ilgi ve anlayışını benden esirgemeyen, her zaman her konuda bana vermiş olduğu destek ve güvenle beni kuvvetlendiren, en yakın dostum, sevgili eşim ve iş arkadaşım sayın Yrd. Doç. Dr. Levent Akyalçın'a,

Sonsuz minnet ve şükran duygularıyla teşekkür ediyorum.

Sema Akyalçın

Temmuz 2010

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KATALİZ	8
3. KATALİZÖR MALZEMELERİ, ÖZELLİKLERİ VE HAZIRLANMASI	12
3.1. Katalizör Malzemeleri.....	12
3.1.1. Heterojen katalizör malzemeleri	12
3.1.2. Sabitlenmiş (Heterojelendirilmiş) homojen katalizörler	14
3.2. Katalizör Özellikleri.....	17
3.2.1. Katalizörlerin fiziksel ve mekanik özellikleri	17
3.2.2. Katalizörlerin kimyasal özellikleri	20
3.2.3. Katalizörlerin dinamik (katalitik) özellikleri	22
3.3. Katalizör Hazırlanması.....	23
3.3.1. Destek maddesinin üzerine katalitik maddenin depolanması	25

4. HETEROJEN TEPKİME KİNETİĞİ	30
4.1 Adsorpsiyon basamağı	31
4.2. Yüzey Tepkimesi	33
4.2.1. Tek merkezli mekanizma	34
4.2.2. Çift merkezli mekanizma	34
4.2.3. Eley-Ridel mekanizması	35
4.3. Desorpsiyon	36
4.4. Hız Kontrol Basamağı.....	37
4.4.1. Adsorpsiyon basamağının kontrol basamağı olması durumu.....	38
4.4.2. Yüzey basamağının kontrol basamağı olması durumu	40
4.4.3. Desorpsiyon basamağının kontrol basamağı olması durumu	42
4.4.4. Deneysel verilerle uyumlu basitleştirilmiş hız ifadesi	43
5. KATALİZÖR DEAKTİVASYONU	47
5.1. Deaktivasyonun Sebepleri ve Mekanizmaları.....	48
5.2. Deaktivasyon Kinetiği.....	48
6. GEREÇ VE YÖNTEM	51
6.1. Deney Sistemi	51
6.2. Deneysel Yöntem	52
6.3. Katalizör Hazırlama	55
6.4. Etilen Oksit-Su Tepkimesi Kinetik Deneylei	58
6.4.1. Katalizörsüz ortamda etilen oksit-su tepkimesi	58
6.4.2. Etilen oksit-su tepkimesi için katalizör seçimi	58
6.4.3. Katalizörlü ortamda etilen oksit-su tepkimesi.....	58
6.4.3.1. Sıcaklığın tepkime hızı üzerine etkisi	59
6.4.3.2. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerine etkisi.....	59

6.4.3.3. Reaktant mol oranının tepkime hızı üzerine etkisi.....	59
6.4.4. Katalizör deaktivasyonu.....	59
7. DENEYSEL BULGULAR VE YORUMLANMASI	60
7.1. Katalizörsüz Ortamda Etilen Oksit-Su Tepkimesi.....	60
7.2. Etilen Oksit-Su Tepkimesi İçin Katalizör Seçimi.....	65
7.3. Katalizörlü Ortamda Etilen Oksit-Su Tepkimesi	75
7.3.1. Sıcaklığın tepkime hızı üzerine etkisi	75
7.3.2. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerine etkisi.....	80
7.3.3. Su/etilen oksit mol oranının tepkime hızı üzerine etkisi.....	84
7.3.4. Katalizör deaktivasyonu.....	87
7.4. Hız İfadesinin İntegrasyonu	89
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR	98

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Katalitik çevrim	8
2.2. Farklı tepkime mekanizmaları	9
3.1. (a) Katalizör parçacığındaki gözenek büyüklüğünün şematik gösterimi.....	19
(b) Katalizör parçacığındaki idealize edilmiş gözeneklerin büyütülmüş görüntüsü	19
3.2. Katalizör hazırlaması ve oluşumu için genel şema	24
3.3 (a) Emdirme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanmasındaki basamaklar	26
(b) Farklı kurutma hızlarından sonraki gözenek ve parçacık profilleri	26
3.4. Adsorpsiyon/İyon-değiştirme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanmasındaki basamaklar.....	27
3.5. Alkali çözeltiden çöktürme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanmasındaki basamaklar.....	29
4.1. Langmuir izotermi.....	33
5.1. Katalizörlerin deaktivasyon davranışları.....	47
6.1. Deney seti.....	52
6.2. Tepkime karışımını oluşturan bileşenlerin alıkonma süreleri.....	53
6.3. MEG için kalibrasyon doğrusu	54
6.4. DEG için kalibrasyon doğrusu	54
6.5. TEG için kalibrasyon doğrusu	55
6.6. İyon değiştirici reçinelerin hazırlanması.....	56
7.1. $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k_1)$ grafiği.....	63
7.2. $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k_2)$ grafiği.....	63
7.3. $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k_3)$ grafiği.....	64
7.4. $T=358$ K, $W/EtO=5/1$, katalizörsüz ortam için zaman –EtO derişim grafiği	70

7.5. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO ₃ ⁻ /L Amberjet 4200 katalizörü varlığında zaman –EtO derişim grafiği	70
7.6. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO ₃ ⁻ /L Lewatit M500 katalizörü varlığında zaman –EtO derişim grafiği	71
7.7. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO ₃ ⁻ /L Dowex SBR katalizörü varlığında zaman –EtO derişim grafiği	71
7.8. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO ₃ ⁻ /L Dowex Marathon A katalizörü varlığında zaman –EtO derişim grafiği	72
7.9. 1/T'ye karşı (–ln <i>k</i> ₁) grafiği.....	78
7.10. 1/T'ye karşı (–ln <i>k</i> ₂) grafiği.....	78
7.11. 1/T'ye karşı (–ln <i>k</i> ₃) grafiği.....	79
7.12. Farklı katalizör miktarlarına karşı çizilen ortalama <i>k</i> ₁ , <i>k</i> ₂ ve <i>k</i> ₃ değerleri....	82
7.13. Farklı katalizör miktarlarına karşı çizilen ortalama tepkime hızı değerleri .	83
7.14. EtO dönüşümüne karşı MEG seçiciliği.....	86
7.15. W/EtO mol oranına karşı MEG seçiciliği ve ortalama tepkime hızı	86
7.16. 338 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm değerlerinin önerilen model ile uyumu	92
7.17. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm değerlerinin önerilen model ile uyumu	92
7.18. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm değerlerinin önerilen model ile uyumu	93
7.19. 368 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm değerlerinin önerilen model ile uyumu	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması	11
3.1. Aktif katalitik fazlar ve bu fazların genellikle katalizlediği tepkimeler	13
3.2. Katalizör destekleri ve BET alanları	14
3.3. Katalizörlerin fiziksel ve mekanik özellikleri	18
3.4. Katalizörlerin kimyasal özellikleri	21
3.5. Katalizörlerin dinamik (katalitik) özellikleri	23
6.1. Katalizör olarak kullanılan iyon değiştirici reçinelerin özellikleri	57
6.2. Kullanılan katalizörlerin, ağırlık yüzdesi olarak, HCO_3^- kapasiteleri	58
7.1. 358 K sıcaklık ve katalizörsüz ortamda, zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri	60
7.2. 373 K sıcaklık ve katalizörsüz ortamda, zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri	61
7.3. 388 K sıcaklık ve katalizörsüz ortamda, zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri	61
7.4. Katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda hesaplanan ortalama k_1 , k_2 ve k_3 değerleri	62
7.5. 358 K sıcaklıkta 0,23 mol HCO_3^-/L Amberjet 4200/ HCO_3^- katalizörlüğünde zamana karşı elde edilen ürün ve reaktant derişimleri ve ürün seçicilikleri	65
7.6. 358 K sıcaklıkta 0,23 mol HCO_3^-/L Lewatit M500/ HCO_3^- katalizörlüğünde zamana karşı elde edilen ürün ve reaktant derişimleri ve ürün seçicilikleri	66
7.7. 358 K sıcaklıkta 0,23 mol HCO_3^-/L Dowex SBR/ HCO_3^- katalizörlüğünde zamana karşı elde edilen ürün ve reaktant derişimleri ve ürün seçicilikleri	66
7.8. 358 K sıcaklıkta 0,23 mol HCO_3^-/L Dowex Marathon A/ HCO_3^- katalizörlüğünde zamana karşı elde edilen ürün ve reaktant derişimleri ve ürün seçicilikleri	67

7.9. 0,23 mol HCO_3^-/L eşdeğerinde farklı katalizörler varlığında ve 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen etilen oksit-su tepkimesi için hesaplanan ortalama k_1 , k_2 ve k_3 değerleri	67
7.10. T=358 K, W/EtO=5/1, katalizörsüz ortam için zaman –EtO derişim değerleri.....	68
7.11. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Amberjet 4200 katalizörü varlığında zaman –EtO derişim değerleri	68
7.12. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Lewatit M500 katalizörü varlığında zaman –EtO derişim değerleri	69
7.13. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Dowex SBR katalizörü varlığında zaman –EtO derişim değerleri	69
7.14. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Dowex Marathon A katalizörü varlığında zaman –EtO derişim değerleri	69
7.15. T=358 K, W/EtO=5/1, katalizörsüz ortam için EtO derişimi-tepkime hızı değerleri.....	72
7.16. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Amberjet 4200 katalizörü varlığında EtO derişimi-tepkime hızı değerleri.....	73
7.17. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Lewatit M500 katalizörü varlığında EtO derişimi-tepkime hızı değerleri.....	73
7.18. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Dowex SBR katalizörü varlığında EtO derişimi-tepkime hızı değerleri.....	73
7.19. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Dowex Marathon A katalizörü varlığında EtO derişimi-tepkime hızı değerleri.....	74
7.20. Farklı tepkime ortamlarında hesaplanan ortalama EtO harcanma hızı ve MEG seçiciliği.....	74
7.21. 338 K sıcaklık, 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör miktarı ve 5/1 W/EtO mol oranında elde edilen deneysel veriler	76
7.22. 348 K sıcaklık, 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör miktarı ve 5/1 W/EtO mol oranında elde edilen deneysel veriler	76
7.23. 358 K sıcaklık, 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör miktarı ve 5/1 W/EtO mol oranında elde edilen deneysel veriler	77

7.24. 368 K sıcaklık, 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör miktarı ve 5/1 W/EtO mol oranında elde edilen deneysel veriler	77
7.25. Farklı sıcaklıklarda ve 0,15 mol HCO_3^-/L Amberjet 4200 katalizörü varlığında hesaplanan ortalama k_1 , k_2 ve k_3 değerleri	78
7.26. Farklı tepkime ortamında ürünlerin aktivasyon enerjileri.....	80
7.27. 358 K sıcaklıkta 0,05 mol HCO_3^-/L katalizör miktarında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri	81
7.28. 358 K sıcaklıkta 0,11 mol HCO_3^-/L katalizör miktarında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri	81
7.29. Farklı katalizör miktarlarında 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen etilen oksit-su tepkimesi için hesaplanan ortalama k_1 , k_2 , k_3 ve tepkime hızı değerleri.....	82
7.30. W/EtO mol oranının 1,61/1 olması durumunda, 358 K sıcaklık ve 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör varlığında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri.....	84
7.31. W/EtO mol oranının 7,92/1 olması durumunda, 358 K sıcaklık ve 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör varlığında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri.....	85
7.32. W/EtO mol oranının 10,44/1 olması durumunda, 358 K sıcaklık ve 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör varlığında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri.....	85
7.33. Taze katalizör varlığında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri.....	87
7.34. Aynı katalizörün üçüncü kullanımda zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri.....	88
7.35. Aynı katalizörün beşinci kullanımda zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri.....	88
7.36. Katalizör kullanım sayısına göre ortalama tepkime hızı ve katalizör aktifliği	89
7.37. 338 K sıcaklık için hesaplanan zaman-dönüşüm değerleri	90
7.38. 348 K sıcaklık için hesaplanan zaman-dönüşüm değerleri	90
7.39. 358 K sıcaklık için hesaplanan zaman-dönüşüm değerleri	91
7.40. 368 K sıcaklık için hesaplanan zaman-dönüşüm değerleri	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ε	: Gözeneklilik
ρ	: Yoğunluk
a	: Katalizör aktivitesi
A	: Alan
C	: Derişim (mol/L)
DEG	: Dietilen glikol
DMEA	: Dimetiletanolamin
DTA	: Diferansiyel ısı analiz
DVB	: Divinilbenzen
E	: Aktivasyon enerjisi
EDTA	: Etilendiamin tetraasetik asit
EtO	: Etilen oksit
IR	: Kıızıl ötesi spektroskopisi
k	: Hız sabiti
K	: Denge sabiti
m	: Kütle
MEG	: Monoetilen glikol
r	: Tepkime hızı
R	: İdeal gaz sabiti
S^2	: Sapmalar varyansı
S_a	: Katalizörün aktif yüzey alanı
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
TEG	: Trietilen glikol
TGA	: Termogravimetrik analiz
TMA	: Trimetilamin
W	: Su
x	: Dönüşüm
XRD	: X-Işını difraktometresi

Alt İndisler

b	: Yıgın
d	: Deaktivasyon
DEG	: Dietilen glikol
EtO	: Etilen oksit
İS	: İç standart
kat	: Katalizör
MEG	: Monoetilen glikol
ort	: Ortalama
p	: Parçacık
s	: Katı
TEG	: Trietilen glikol
W	: Su

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kimyasal tepkime kinetiği ve reaktör tasarımı, birçok kimyasal maddenin üretim sürecinde önemli yer tutmaktadır. Seçilen tepkime sisteminin güvenli ve verimli çalışması tesisin ekonomik başarısında en önemli etkidir. Eğer tepkime sürecinde istenmeyen yan ürünler oluşuyorsa, istenilen ürünü bu yan ürünlerden ayırmak ve saflaştırmak proses ekonomisini olumsuz yönde etkiler. Ayrıca yan ürün oluşumu reaktant kaybı anlamına gelir. Tepkime hızı ifadesinin belirlenmesi ürün seçiciliği hakkında önemli bilgiler verir [1].

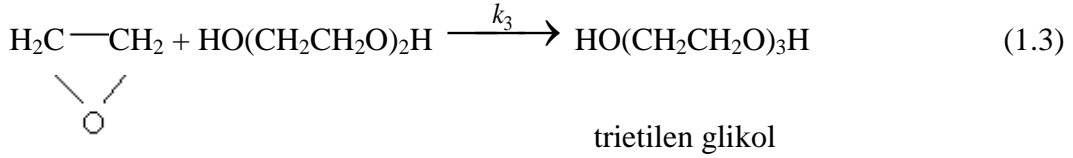
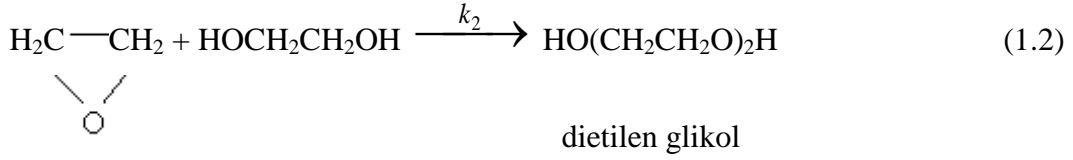
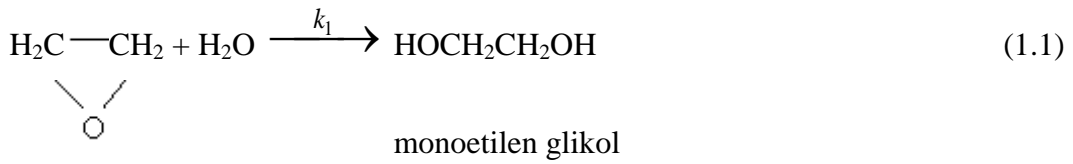
Ticari açıdan önemli bir kimyasal madde olan etilen glikol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), etilen oksidin ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) en önemli ürünüdür. Etilen glikol ilk olarak 1859 yılında Wurtz tarafından etilen glikol diasetatın hidrolizinden elde edilmiştir. I. Dünya Savaşı'na kadar ticari bir değer taşımayan etilen glikol Almanlar tarafından patlayıcı üretiminde gliserol yerine kullanılınca etilen glikol üretimi önem kazanmıştır [2].

Etilen oksit-su tepkimesi sonucunda oluşan etilen glikol günümüzde pek çok kullanım alanına sahiptir. Poliester iplik ve reçine üretiminden, plastiklerin hammaddesi olan polietilen teraftalat üretimine ve otomobillerin radyatör sularında antifriz madde olarak daha birçok yerde kullanılmaktadır. Etilen glikol ürünleri nemlendirici özelliklerinden dolayı tekstil iplikleri, kağıt, mürekkep, deri ve yapıştırıcı madde üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Etilen glikol üretimi sırasında oluşan di-, tri- ve poliglikollerin de endüstrideki kullanımı oldukça yaygındır. Dietilen glikol (DEG), doymamış poliester reçine ve poliüretanların üretiminde, doğal gaz proseslerinde kurutucu madde, birçok işletmede yağlama yağı, uçaklarda donmayı önleyici kimyasal ve petrol rafinerilerinde aromatik hidrokarbonların elde edilmesinde çözücü olarak kullanılmaktadırlar. Trietilen glikol (TEG) ise poliester reçinelerin ve poliollerin üretiminde çözücü ve nem tutucu madde olarak kullanılmaktadır [2-4]. Bu kadar yaygın kullanım alanına sahip olan etilen glikole duyulan talep her geçen gün artmaktadır. Dünyada etilen glikol üretimi 2006 yılında 17,7 milyon ton iken, bu değer 2007 yılında 17,8 milyon tona, 2008 yılında ise 18 milyon tona yükselmiştir [5-7]. Ülkemizde etilen glikol üretimi sadece Petkim tarafından, 89000 ton/yıl

kapasite ile yüksek sıcaklık (229°C) ve basınç (35 atm) altında katalizörsüz olarak yapılmaktadır [8].

Günümüzde etilen glikol üretimi genellikle etilen oksidin sıvı fazdaki hidrolizi ile gerçekleştirilmektedir. Bu tepkime katalizörsüz sistemlerde fazla miktarda suyun kullanımı (su (W)/etilen oksit (EtO) mol oranı: 20-25/1) ile gerçekleşirken katalitik sistemlerde az miktarda suyun kullanımı (W/EtO mol oranı: 1-5/1) yeterli olabilmektedir. Etilen glikol, 10/1 W/EtO mol oranında asidik katalizör (ağırlıkça %0,5-1,0 H₂SO₄) varlığında, 50-70°C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta ya da katalizörsüz ortamda 140-230°C sıcaklıkta ve 20-40 bar basınç altında üretilmektedir. Katalizörsüz gerçekleşen tepkime sonucunda elde edilen ürün seyreltik sulu çözelti halinde olmasından dolayı, ayırma ve saflaştırma işlemleri için tesiste ilave bir donanım ve daha fazla enerji kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle tepkimenin katalizörlü sistemlerde gerçekleşmesi, ayırma işlemlerinden tasarruf ederek hammadde, enerji ve proses ekonomisini eşanlı iyileştirmektedir [3, 9].

Etilen oksit-su tepkimesi, etilen oksit halkasının açılıp nükleofil görevi gören su ile tepkimesi sonucunda nükleofilik yer değiştirme tepkimesi olarak gerçekleşmektedir. Ancak epoksilerin glikollerle suya göre daha çabuk tepkimeye girmelerinden dolayı, tepkime sırasında di-, tri- ve daha yüksek glikoller oluşmaktadır. Katalizörsüz gerçekleştirilen monoetilen glikol (MEG) üretiminde dietilen ve daha büyük glikol oluşumunu durdurmak için fazla miktarda su kullanılmaktadır [9, 10]. Her ne kadar fazla miktarda su kullanılsa da MEG'in molar seçiciliğinin ancak %88-90 civarında kaldığı bildirilmiştir [3, 11]. Ürün saflaştırma maliyetlerini azaltmaya yönelik olarak yapılan çalışmalarda az miktarda suyun kullanımı ile MEG seçiciliğini arttırmak için daha aktif hidrasyon katalizörleri kullanılmaya başlanmıştır [10]. Etilen oksit-su tepkimesi aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir [12].



Etilen oksit-su tepkimesi için, asidik ve bazik hidrasyon katalizörleri incelendiğinde asidik katalizörlerin ürün seçiciliğini önemli ölçüde etkilemeden tepkime hızını arttırdığı, bazik katalizörlerin ise MEG seçiciliğini genelde düşürdüğü bildirilmiştir [10, 13]. Katalizör ve tepkime karışımının tek fazda bulunduğu bu tür homojen sistemler; etilen oksidin hidrasyonu prosesinde daha etkin olmalarına rağmen, ürünün ayrıştırıldığı distilasyon sürecinde bazı sorunlara neden olduğu belirtilmiştir. Bunlar, tepkime karışımının korozif olması ve ürün saflaştırma maliyetini arttırması şeklinde sıralanmıştır. Bu nedenle, günümüzde tepkime sonucunda elde edilen ürünü kirletmemesi, uzun süre kullanılabilmesi, istenilen ürünü elde etmede daha seçici olması ve korozif etkiyi bertaraf edip malzeme ömrünü uzatması gibi özelliklerinden dolayı heterojen katalizörlerin kullanımını önem kazanmıştır [14, 15].

Reed ve ark., etilen oksit-su tepkimesini, iyon değiştirici reçineler varlığında sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Asidik reçine olan 100 ml Permutit Q katalizörlüğünde, 95-110°C arasındaki sıcaklıkta, 1,36 atm basınçta, 16,4/1 W/EtO mol oranında ve 3,1 g besleme/ml katalizör-saat akış hızında gerçekleştirilen etilen oksit-su tepkimesi sonucunda, reaktördeki EtO dönüşümünün %97, MEG veriminin ise %85 mertebesinde olduğu bildirilmiştir. Permutit Q katalizörlüğünde, 12,8/1-13,0/1 W/EtO mol oranında, tepkimenin gerçekleştiği sıcaklıktaki doymun suyun buhar basıncında, 5,2-5,7 g besleme/ml katalizör-saat akış hızında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleşen tepkime sonucunda

MEG veriminin sıcaklığın artmasıyla yavaş yavaş azaldığı ve 82°C' de %83 iken 149°C'de %68'e düştüğü belirtilmiştir. Bu koşullarda EtO dönüşümünün sıcaklığın artmasıyla hızla arttığı ve 82°C' de %17 iken 121°C ve üzerindeki sıcaklıklarda %100 dönüşüme yaklaştığı bildirilmiştir [14].

Othmer ve Thakar homojen katalizör olan sülfürik asit varlığında etilen oksit-su tepkimesinin kinetik ifadesini belirlemişler ve ayrıca katı-sıvı akışkan yatakta iyon değiştirici reçine kullanarak etilen glikol üretimi için sürekli bir proses geliştirmişlerdir. Katalizör olarak, sülfürik asit ile asit formuna dönüştürülmüş Amberlite IR-120 iyon değiştirici reçine kullanmışlar ve 70°C sıcaklıkta, 24,4/1 W/EtO mol oranında EtO dönüşümünün %95,0 olduğu durumda MEG veriminin maksimum %95,4 olduğunu bildirmişlerdir [16].

Johnson ve Watts etilen glikolün üretiminde, amin ile nötrleştirilmiş sülfonik asit katalizörü kullanmışlardır. Amin ile nötrleştirilmiş sülfonik asit katalizörler, heterojen katalizörler olup sülfonik asit iyon değiştirici reçineler olarak tanımlanmaktadır. Yaptıkları çalışmada katalizör olarak trietilamin tepkimesi ile %50 nötrleştirilmiş Amberlyst XN-1010 kullanmışlardır. Tepkimeyi, 110-115°C sıcaklıkta, 1,3 g besleme/ml katalizör-saat hızında, 21,4 atm basınçta ve 3/1 W/EtO mol oranında paslanmaz çelik tüpte sürekli beslemeli bir sistemde gerçekleştirmişlerdir. Bir saatlik periyotlarda elde ettikleri ürünü incelediklerinde EtO dönüşümünü %71 ve MEG seçiciliğini %87,8 olarak bulmuşlardır [17].

Reman ve Van Kruchten etilen oksit-su tepkimesini bikarbonat, bisülfid ve format iyonları ile yer değiştirmiş farklı kuaternar amonyum anyon değiştirici reçineler varlığında kesikli sistemde incelemişlerdir. W/EtO mol oranının 5/1, sıcaklığın 120°C, basıncın 11 atm olduğu durumda, farklı özelliklere sahip iyon değiştiriciler varlığında gerçekleştirilen tepkimeler için, EtO dönüşümünü ve MEG seçiciliğini belirlemişlerdir. %99,9 EtO dönüşümü ve %92,7 MEG seçiciliği ile en iyi sonucun Lewatit M500 WS/HCO₃⁻ varlığında elde edildiğini rapor etmişlerdir [18].

Strickler ve ark., etilen oksit hidrasyonunu bikarbonatlanmış anyon değiştirici reçine (Dowex MSA-1/HCO₃⁻) ile, tepkime süresince karışım pH'nın 5,0 ile 9,0 arasında kalması için kullandıkları, karbondioksit, sodyum hidroksit ve

Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirmişlerdir. W/EtO mol oranının 19/1, sıcaklığın 96–98°C ve basıncın 12 atm olması durumunda, 3,62 g besleme/ml katalizör-saat hızda tepkime ortamının pH'nın değiştirilmediği durumda, EtO dönüşümünün %95,7; MEG seçiciliğinin ise %98,8 olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, suya göre ağırlıkça %0,03 Na_2CO_3 ilavesi ile EtO dönüşümünün %99,8'e yükseldiği; MEG seçiciliğinin ise %96,7'e düştüğünü rapor etmişlerdir [19].

Van Kruchten ve ark., yapmış oldukları iki ayrı çalışmada, etilen glikol üretiminde etilen oksidin katalitik hidrasyonunda kuaternar fosfonyum tuzu katalizörlerin etkisini ve kuaternar fosfonyum ile kuaternar amonyum katalizörlerinin ısıl kararlılıklarını incelemişlerdir. Ayrıca güçlü bazik katalizörler varlığında gerçekleşen etilen glikol üretimi sırasında asidik iyon değiştirici reçineler gibi sabitleyici katkı maddelerini de ekleyerek bu katkı maddelerinin tepkimeye etkisini araştırmışlardır. W/EtO mol oranının 5,5/1 olduğu durumda, 100°C sıcaklıkta ve 10 atm ilk basınçta güçlü bir bazik iyon değiştirici reçine olan Amberjet 4200/ HCO_3^- katalizörlüğünde 6 saat sonunda reaktörden alınan ürün incelendiğinde, EtO dönüşümünün %99,0; MEG seçiciliğinin ise %88,3 olduğu bildirilmiştir. Aynı tepkime koşullarında güçlü bir asidik iyon değiştirici reçine olan Amberlyst 15 katalizörlüğünde reaktörden alınan ürün incelendiğinde ise, EtO dönüşümünün %99,9; MEG seçiciliğinin ise %74,1 olduğunu göstermişlerdir [20, 21].

Iwakura ve Miyagi tarafından geliştirilen Cl^- formundaki reçine, HCO_3^- formuna dönüştürüldükten sonra 5/1 W/EtO mol oranında ve 120°C sıcaklıkta etilen oksit-su tepkimesinde kullanılmıştır. Bu koşullar altında, 2 saat sonunda EtO dönüşümünün %100, MEG seçiciliğinin %87,3, DEG seçiciliğinin %12 ve TEG seçiciliğinin ise %0,6 olduğunu belirtmişlerdir [22].

Kozlovsky ve ark. derişik sulu çözeltilerde etilen oksit ve propilen oksidin hidrasyon kinetiğini homojen katalizör olan sodyum bikarbonat varlığında incelemişlerdir. Bu çalışma sonunda izotermal kesikli reaktörde, 25,6/1 W/EtO mol oranında, elde ettikleri kinetik verilerin pseudo (yalancı) birinci mertebe tepkimesine uyduğunu göstermişlerdir. Reaktör sıcaklığının 94°C, NaHCO_3 derişiminin 0,2 mol/L olduğu durumda, EtO dönüşümü %100 iken MEG veriminin %97,9 olduğunu belirtmişlerdir [23].

Shvets ve ark., etilen oksidin hidrasyonunu, katalitik sabit yataklı tüp reaktörde incelemişler ve katalizör olarak $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ formunda çapraz bağlı stiren divinilbenzen anyon değiştirici reçine kullanmışlardır. Proses süresince katalizörün deaktivasyonunu ve şişmesini de kapsayan hızı ve ürün dağılımını ifade eden matematiksel bir model geliştirmişlerdir [24, 25].

Li ve ark. etilen oksidin hidrasyon tepkimesinde α -alumina üzerine emdirilmiş niobium oksit (Nb_2O_5) asidik katalizörünü kullanmışlardır. Katalizör miktarının, kalsinasyon sıcaklığının ve W/EtO mol oranının tepkime performansına etkisini araştırmışlardır. Katalizörün asitliğini ve yapısını; X-ışını difraktometresi (XRD), diferansiyel ısıl analiz (DTA)- termogravimetrik analiz (TGA) ve pridin adsorpsiyonun kızıl ötesi spektroskopisi (IR) ile karakterize etmişlerdir. Tepkime sıcaklığının 150 °C, basıncın 14,8 atm ve W/EtO mol oranının 22/1 olduğu durumda, katalizörsüz ortamda %34 EtO dönüşümüne karşılık MEG seçiciliğinin %92 olduğunu göstermişlerdir. Aynı koşullarda 10 ml, ağırlıkça %10 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü varlığında gerçekleşen tepkimede ise EtO dönüşümünün %99,7'e yükseldiği ve MEG seçiciliğinin ise %89'a düştüğünü bildirmişlerdir [26]. Katalizöre kalay eklenmesi ile katalizörün asidik alan yoğunluğunun azaldığı ve su adsorplama özelliğinin arttığı belirtilmiştir. Aynı koşullarda $\text{Nb}_2\text{O}_5/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörüne kalay eklenmesinin, EtO dönüşümünü etkilemediği ancak MEG seçiciliğini %94,0'e yükselttiği ve bu artışın katalizörün suyu adsorplama özelliğini arttırmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [27].

Ledford ve ark., etilen oksidin monoetilen glikole katalitik hidrasyonunu, homojen fazda, amin, EDTA tipi bi-fonksiyonel ve Salen bileşikleri varlığında incelemişlerdir. En yüksek MEG seçiciliğinin, 1,4-diazabisiklo[2,2,2]okten katalizörlüğünde, 9,78/1 W/EtO mol oranında, 100°C sıcaklıkta ve 17 atm CO_2 gazı basıncında tepkimenin tamamlanması halinde %96 mertebesinde olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, katalizör performansı ile katalizör asitlik/bazlığı arasında bir ilişki olduğunu, güçlü asidik ve güçlü bazik katalizörlerin tepkime hızını arttırmalarına rağmen, MEG oluşumu yönünde seçici olmadıklarını rapor etmişlerdir [28].

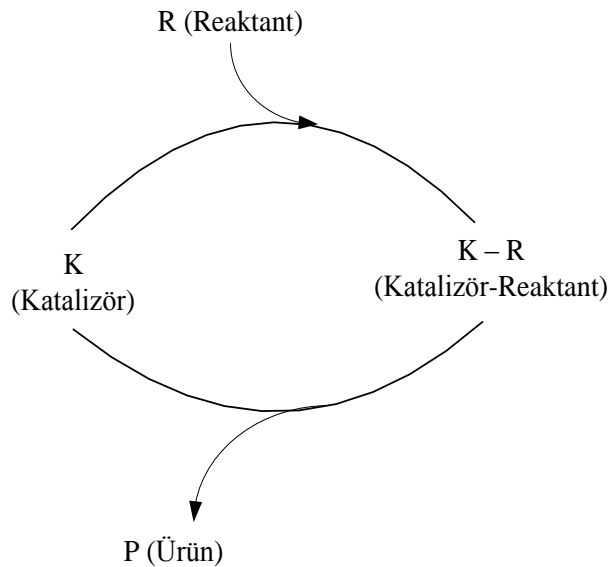
Bu doktora çalışmasında, kesikli bir yüksek sıcaklık-basınç reaktöründe, etilen oksidin hidrasyonu heterojen katalizörler varlığında gerçekleştirilmiş ve

sıcaklık, reaktant mol oranı, katalizör türü ve miktarı gibi parametrelerin tepkime hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Böylece etilen oksit hidrasyonuna ilişkin reaktör tasarımında kullanılabilir kinetik ifade elde edilmiştir.

2. KATALİZ

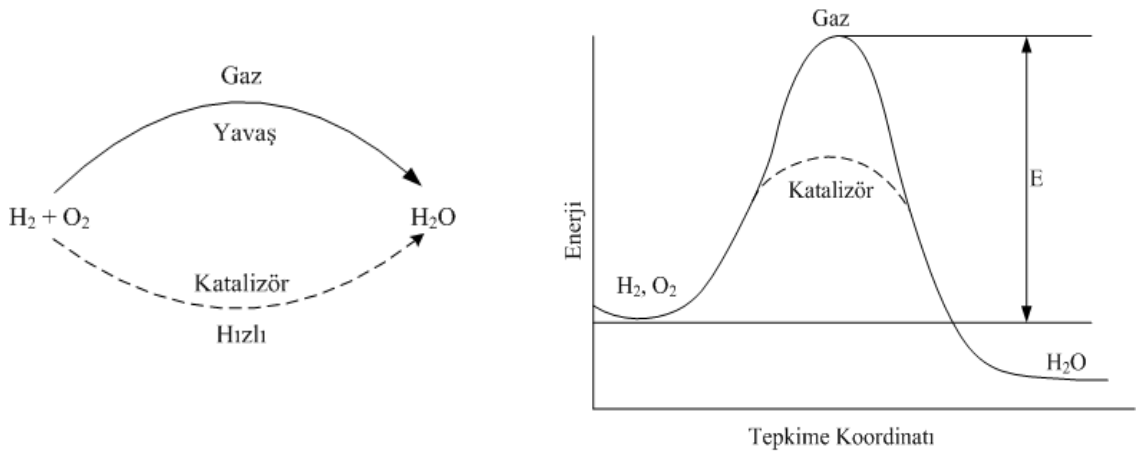
Kimyasal dönüşümün anahtarı olan “kataliz” terimi, 1836’ların başlarında Berzelius tarafından çeşitli bozunma ve dönüşüm tepkimelerini açıklamak için kullanılmıştır. Berzelius katalizörlü proseslerin, kimyasal maddelerin eğilimlerini etkileyen özel güçler olduklarını belirtmiştir. Ostwald ise 1895 yılında yaptığı çalışmalarla katalizörün termodinamik dengeyi ya da sistemdeki toplam tepkime ısısını etkilemeksizin tepkimeyi hızlandırdığını gözlemlemiştir [29].

Birçok kimyasalın sentezinde ve bütün biyolojik tepkimelerde katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Katalizör, kimyasal dengeyi etkilemeksizin kimyasal tepkimenin hızını değiştiren maddedir. Katalizörün kimyasal yapısının tepkime süresince değişmediği düşünülse de katalitik tepkimelerde katalizörün reaktantlarla kimyasal bağ oluşturdukları bilinmektedir. Bu olay katalizin, çevrimsel bir proses olmasıyla açıklanabilir. Çevrimsel olarak nitelenen proses, reaktantların katalizörün bir formuna bağlanması ve ürünlerin katalizörden ayrılarak katalizörün rejenerasyonudur. Katalitik çevrim Şekil 2.1’de gösterilmektedir [29].



Şekil 2.1. Katalitik çevrim [29]

Bir katalizör, tepkime hızını farklı moleküler yol (mekanizma) kullanarak değiştirir. Örneğin; gaz fazındaki hidrojen ve oksijen oda koşullarında inert olmalarına rağmen ortamda platin bulunması durumunda tepkimeye girerek su oluştururlar. Farklı tepkime mekanizmaları Şekil 2.2.'de görülmektedir. Tepkimeleri hızlandırmanın yanında katalizör kullanımı ve geliştirilmesi, kimyasal tepkimeler sırasında oluşan ürün seçiciliği ve verimi açısından da oldukça önemlidir [1].



Şekil 2.2. Farklı tepkime mekanizmaları [1]

Homojen katalizde; katalizör, reaktantlar ve ürünler aynı fazda bulunurlar [29]. Endüstride n-izobutil aldehitin üretimi için seçilen Oxo prosesi homojen katalize bir örnektir. Bu proseste reaktant olarak beslenen CO ve H₂ gaz fazında, katalizör olarak kullanılan propilen kobalt kompleksi sıvı fazda bulunur. Ancak tepkime, katalizörün bulunduğu sıvı fazda homojen olarak yürür [1].

Heterojen katalitik prosesler ise birden fazla faz içerirler, genellikle katalizör katıdır ve reaktantlar ile ürünler sıvı veya gaz fazda bulunurlar. Ham petrolün distilasyonundan elde edilen sikloheksanın dehidrojenasyonundan benzen üretimi heterojen katalize örnek olarak verilebilir. Burada katalizör olarak alumina destekli platin kullanılmaktadır. Akışkan karışımdan katı katalizörün kolayca ve tamamen ayrılması heterojen katalizörleri ekonomik olarak cazip

kılmaktadır, çünkü pek çok katalizör oldukça kıymetlidir ve yeniden kullanılması gerekmektedir [1].

Her bir bireysel atomu katalitik etkiye sahip olduğu için homojen katalizörler, teorik olarak heterojen katalizörlere göre daha yüksek derecede dağılıma sahiptirler çünkü heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir. Bu durum birim kütledeki homojen katalizörlerin heterojen katalizörlerden daha yüksek aktiviteye sahip olmalarına neden olmaktadır. Homojen katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerdeki molekül hareketliliğinin yüksek olması, katalizör ile reaktant moleküllerinin çarpışma sayısını arttırmaktadır. Böylece reaktantlar aktif merkezlere her yönden yaklaşabilir ve aktif merkezlerde gerçekleşen bir tepkime komşu merkezleri etkisiz hale getirmez. Böylelikle daha düşük homojen katalizör derişimleriyle daha basit tepkime koşullarında çalışmak mümkün olabilmektedir [29].

Homojen ve heterojen katalizörlerin birbirine göre farklılıkları Çizelge 2.1'de ayrıntılı olarak verilmektedir [29].

Çizelge 2.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması [29]

	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
VERİMLİLİK		
• Aktif merkezler	bütün atomlar	yalnızca yüzey atomları
• Derişim	Düşük	Yüksek
• Seçicilik	Yüksek	daha düşük
• Difüzyon problemleri	pratik olarak yok	var (kütle-transfer-kontrollü- tepkimeler)
• Tepkime koşulları	50-200°C	genellikle>250°C
• Uygulanabilme	Sınırlı	Geniş
• Aktivite kaybı	ürünler ile tersinmez tepkimeler (grup oluşumu); zehirlenme	metal kristallerin sinterlenmesi; zehirlenme
KATALİZÖR ÖZELLİKLERİ		
• Yapı/Stokiyometri	Tanımlı	tanımlı değil
• Modifikasyon olanakları	Yüksek	Düşük
• Termal karalılık	Düşük	Yüksek
KATALİZÖR AYRIMI		
	bazı hallerde zahmetli (kimyasal bozunma, distilasyon, ekstraksiyon)	sabit-yatak olması durumunda: gereksiz süspansiyon olması durumunda: filtreleme ile
• Katalizör geri dönüşümü	Mümkün	gereksiz (sabit-yatak) ya da kolay (süspansiyon)
• Katalizör kaybının maliyeti	Yüksek	düşük, değerli metal katalizörlerinde yüksek

Sonuç olarak, homojen ve heterojen katalizörler, kendilerine özgü özelliklerinden dolayı rakip olarak değil birbirlerini tamamlamak için kullanılmalrı gerekmektedir [29].

3. KATALİZÖR MALZEMELERİ, ÖZELLİKLERİ VE HAZIRLANMASI

3.1. Katalizör Malzemeleri

3.1.1. Heterojen katalizör malzemeleri

Katalizörler, kompleks, ileri teknoloji ürünü ve büyük yüzey alanına sahip malzemelerdir [30]. Bir katalizör gözenekleri nedeniyle büyük bir yüzey alanına sahip ise gözenekli katalizör olarak adlandırılır. Bazen gözenekler öyle küçük olur ki küçük moleküller bu gözeneklere girebilirken büyüklerin girmesi engellenir. Bu tür gözenekli malzemeler moleküler elek olarak adlandırılır. Bu tür malzemeler kil ve zeolit gibi doğal maddelerden veya alümina silikat kristallerinden sentetik olarak elde edilirler. Bütün katalizörlerin gözenekli bir yapıya sahip olması gerekli değildir. Çünkü yeterince aktif olan katalizörlerin gözenekli olmasına gerek duyulmamaktadır. Bu gibi durumlar için monolitik katalizörler kullanılır. Monolitik katalizörler, genellikle basınç düşüşünün olduğu ve ısının uzaklaştırılmasının gerektiği proseslerde kullanılır. Bazı durumlarda katalizör destek adı verilen kendisinden daha az aktif bir madde üzerine dağıtılmış olarak da kullanılır. Katalitik etkiye sahip aktif madde genellikle saf bir metal veya metal alaşımıdır. Bu tür katalizörler, destekli katalizörler olarak adlandırılır. Desteksiz katalizörler ise aktiviteyi arttıran promotör olarak adlandırılan maddelerden fazla miktarlarda içerirler [1]. Katalizör malzemesinin özelliklerini anlamak katalizörün etkisini anlamada oldukça önemlidir.

Tipik bir heterojen katalizör,

- aktif katalitik faz,
- aktiviteyi ve/veya kararlılığı arttıran promotör,
- aktif katalitik fazın kararlılığını ve dağılımını kolaylaştırmak için kullanılan büyük yüzey alanlı desteklerden oluşmaktadır.

Aktif katalitik fazlar: Geçiş metalleri ve onların oksitleri, sülfürleri, karbitleri ve nitritleri kimyasal tepkimeleri katalizlemede etkindirler. Bu etkinliklerin yüzeydeki düşük enerjili elektronik yapılarından kaynaklandığı varsayılır. Bu yapı, kimyasal tepkime sürecinde bağ oluşumu ve bağ kırılması için

gerekli olan elektronun alınıp verilmesini kolaylaştırır. Temsili aktif katalitik fazlar ve onların katalizlediği tepkimeler Çizelge 3.1’de verilmektedir [30].

Çizelge 3.1. Aktif katalitik fazlar ve bu fazların genellikle katalizlediği tepkimeler

Aktif Faz	Elementler/Bileşikler	Katalizlediği Tepkimeler
Metaller	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	Hidrojenasyon, steam reforming, dehidrojenasyon, sentez (amonyak, Fischer-Tropsch (FT)), oksidasyon
Oksitler	V, Mn, Fe, Cu, Mo, W’in oksitleri	Hidrokarbonların ve CO’in kısmi ve tam oksidasyonu, asit-katalizli tepkimeler (örneğin; kriting, izomerleşme, alkilasyon), metanol sentezi
Sülfürler	Co, Mo, W, Ni’in sülfürleri	Hidrojenleme (hidrojenle kükürt giderimi, hidrojenle oksijen giderimi), hidrojenasyon
Karbitler	Fe, Mo, W’in karbitleri	Hidojenasyon, FT sentezi

Promotörler: Kendileri katalitik aktiviteye sahip olmayan fakat katalizörlerin aktivitelerini arttıran maddelerdir. Katalizörlere az miktarda eklenen bu maddelerin katalizörlerin aktivitelerini nasıl arttırdığı tam olarak açıklanamamıştır.

Dört çeşit promotör vardır:

1. Yapısal Promotörler:

Yapısal promotörler, katalizör yüzeyini etkileyerek seçiciliği arttırmalar. Adsorplanan moleküller için olası tepkime sayısını azaltarak istenilen tepkimeyi seçici olarak yönlendirir ve hızlandırır. Yapısal promotörler, katalitik aktif metal yüzeylerinin katı-hal tepkimelerine direk olarak karıştırdıkları için oldukça önemlidir [29].

2. Elektronik Promotörler:

Elektronik promotörler, aktif alana dağılarak katalizörün elektronik karakterini ve böylece tutunan atomların kimyasal bağlanmasını etkilerler [29].

3. Dokusal (Textural) Promotörler:

Dokusal promotörler, tepkime süresince katalizör parçacıklarının büyümesini, daha büyük şekil almasını ve daha az aktif olmasını engellerler. Böylece sinterleşme ile aktif yüzey kaybını durdururlar ve katalizörün ısı kararlılığını arttırmalar [29].

4. Katalizör Zehirlenmesine Dirençli Promotörler:

Katalizör zehirlenmesine dirençli promotörler, yan tepkimelerin oluşturduğu veya reaktantlarda var olan safsızlıklar yüzünden zehirlenmeye karşı aktif fazı korurlar [29].

Bir katalizör, bir aktif bileşen ve bir ya da birden fazla promotör içerebilir. Aktif bileşenlerin kesri genellikle %75'i geçmektedir. Yukarıda belirtilen dört etki, pratikte birbiri içine girmesi nedeni ile bir promotörün fonksiyonunu tam olarak tanımlamak genellikle zordur [29].

Katalizör destekleri: Gözenekli, geniş yüzey alanlı, metal oksitler ya da tepkime süresince katalitik fazın iyi dağılmasını sağlayan ve kararlılığı koruması için yeterli gözenek hacmine ve kapasitesine sahip maddelerdir. Yaygın olarak kullanılan katalizör destekleri ve BET alanları Çizelge 3.2'de verilmektedir [30].

Çizelge 3.2. Katalizör destekleri ve BET alanları [30]

Destek/Katalizör	BET alanı (m ² /g)
Aktif karbon	500-1500
Zeolitler (moleküler elek)	500-1000
Silika jeller	200-600
Aktif killer	150-225
Aktif Al ₂ O ₃	100-300

MgO, TiO₂, alumina silikatlar ve kalsiyum aluminat gibi daha az yaygın olan fakat ticari olarak önem taşıyan destek maddeleri de bulunmaktadır [30].

3.1.2. Sabitlenmiş (Heterojelendirilmiş) homojen katalizörler

Homojen katalizörlerin endüstriyel kullanımları ürün saflaştırma ve geri kazanım ile ilgili problemlere neden olmaktadır. Bu yüzden son yıllarda, heterojen katalizörlerin tepkime karışımından ayrılma ve geri kazanımındaki kolaylığı ile, yüksek seçicilik ve aktiviteye sahip homojen katalizörlerin avantajlarını birleştirmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu durum, genellikle organik ya da inorganik polimer destek üzerine uygun bir molekülün bağlanması ile sağlanır.

Bu tür katalizörlere sabitlenmiş homojen katalizörler denildiği gibi sabit ya da hibrit katalizörler de denir. Bu katalizörlerin avantaj ve dezavantajları şu şekilde sıralanmaktadır:

Avantajları:

1. Ürün akımından katalizör ayırımı ve geri kazanımı kolaydır. Bu durum heterojelendirmenin başlıca avantajıdır.
2. Taşıyıcıya birden fazla aktif maddenin bağlanması ile çok fonksiyonlu katalizörler elde edilebilir.
3. Çözeltide bulunması mümkün olmayan aktif doymamış koordinasyon maddelerini kararlı hale getirmek mümkün olmaktadır.

Dezavantajları:

1. Sabitlenmiş homojen katalizörler yeterince kararlı değildir. Üzerindeki değerli metaller sürekli olarak ürün akımına geçer ve ortamdan taşınır.
2. Homojen katalizörlerde olduğu gibi, korozyon, katalizör geri kazanımı ve katalizör geri döngüsü gibi problemler henüz yeterince çözülememiştir.
3. Reaktantların katalizörün aktif merkezlerine ulaşabilme gücü, matrislerin sterik etkileri, aktif merkezlerin deaktivasyonu, çözücü ve polimer maddelerin aktif merkezlere tutunması bu tür katalizörlerin homojen katalizörlere göre daha düşük aktiviteye sahip olmalarına neden olmaktadır.
4. Destek matris ve kompleksleri arasındaki farklı bağlantılar yüzünden homojenlik durumu yeterince sağlanamamaktadır [29].

Heterojenlendirilmiş homojen katalizörlerde kullanılan organik polimer desteklerin çoğu, stiren ve divinilbenzen (DVB) kullanılarak süspansiyon polimerizasyon prosesleri ile üretilmektedirler. DVB, iyon değiştirici taneciklerin fiziksel dayanıklılığını veren çapraz bağlama ajanıdır ve DVB'nin olmaması durumunda stiren suda çözünmektedir. Polistiren-DVB taneciklerin iyon değiştirici maddeler olarak davranabilmeleri için kimyasal olarak aktive edilmeleri gerekmektedir. Aktif gruplar, yüzeye tutunarak taneciğe katalitik aktivite kazandırılırlar. Her aktif grup, zıt yüklü iyonların eşdeğer sayıları ile elektriksel olarak nötrdür ve bu zıt yüklü iyonlardan biri değişimsiz diğerini aynı yüklü bir başka iyon ile değiştirmek mümkün olmaktadır. Güçlü asidik

katyonik reçineler, taneciklerin her yerinde kalıcı negatif yüklü sülfonik asit grupları oluşturmak için, derişik sülfirik asit ile muamele edilerek oluşturulmaktadır. İyon değiştirme işlemi yüzeyde gerçekteşen bir olay değildir; iyon değiştirici madde kapasitesinin %99'dan daha fazlası taneciğin içinde bulunmaktadır. Güçlü bazik anyonik reçineler, kloro metillemeyi takip eden aminleme işlemi ile iki basamaklı proseste aktive edilirler. İki basamaklı proses, katyonik reçineler için kullanılan aynı stiren/DVB maddesi ile başlar. Tek farkı daha gözenekli tanecikler için kullanılan DVB miktarının daha az olmasıdır. Birinci tepkime basamağında tanecik yapısındaki her bir benzen halkasına klorometil grubu bağlanır. Klorometillenmiş plastik ara madde, aminleme olarak adlandırılan proseste amin ile tepkimeye girer. Reçinenin fonksiyonunu kullanılan amin tipi belirler. Trimetilamin (TMA) kullanılan reçineler Tip1 güçlü bazik anyon değiştiricileri, dimetiletanolamin (DMEA) kullanılan reçineler ise Tip2 anyon reçineler olarak bilinirler [31].

İyon değiştirici reçineler, jel ya da makro gözenekli yapıda üretilmektedirler. Jel reçineler, homojen çapraz bağlı polimerler olup en yaygın kullanılan reçinelerdir [31]. Jel tipi reçineler, mikro gözenek yapısına sahiptirler ve küçük moleküller mikro gözeneklere doğru difüzlenererek taneciklere aktarılırlar [32]. Jel tipi reçinelerin çalışma verimi yüksek, maliyetleri ise düşüktür. Makro gözenekli reçine tanecikleri düşük aktif merkez derişimine sahip oldukları için iyon değişim kapasiteleri düşüktür. Ancak bu reçineler daha büyük yüzey alanına sahip olduklarından dolayı kirlilik dirençleri daha yüksektir [31].

İyon değiştirici reçinelerin seçiciliği, tanecik özelliklerinden, değişen iyonlardan ve çözültide var olan iyonlardan etkilenmektedir. Su, iyon değiştirici reçinelerin en temel bileşenidir. Reçine taneciklerinin çapraz bağ miktarı, taneciğin içerdiği nem miktarını, nem içeriği de seçiciliği etkilemektedir. Yüksek nem içeriğine sahip tanecik, yüksek gözenekliliğe sahiptir ve aktif gruplar arası boşluk fazladır. İyon değiştirici reçineler genellikle artan değerlik ya da yüklü iyonlar için daha seçicidir. Aynı yüklü iyonlar arasında, seçiciliğin atom numaralarının artması ile arttığı görülmektedir [31].

Klor formundaki anyonik reçineler, zayıf asitler olarak suda bulunan organik kirleticilerle kolayca yerdeğiştirdiklerinden su arıtımında kullanılırlar.

Ayrıca anyonik reçinelerin klor formları sülfatlar, nitratlar ve bikarbonatlar gibi diğer negatif yüklü iyonlarla yer değiştirirler [33]. Bu reçineler ağırlıkça %10 NaCl çözeltisi ile muamele edildiklerinde tekrar klor formuna dönüşürler [31, 33]. Hidrojen formdaki (Bronsted asitlerden) ya da metalik formdaki (Lewis asitlerden) reçineler ise katyonik iyon değiştirici reçineler olarak bilinmektedirler [34].

Birçok alanda kullanılan organik polimer desteklerin dezavantajları ise; düşük mekanik dayanıklılık (örneğin; karıştırılmalı tank reaktörler), zayıf ısı aktarım özellikleri ve sınırlı ısıl kararlılıklarıdır (150 °C'ye kadar dayanıklılık göstermektedirler) [29].

3.2. Katalizör Özellikleri

Katalizör özellikleri; fiziksel, kimyasal ve dinamik özellikler olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir. Fiziksel özellikler; katalizörün ezilmeye karşı dayanıklılığı gibi mekanik özelliklerini, yoğunluğunu, gözenek yapısı ve yüzey alanını içermektedir. Kimyasal özellikler, katalizörün aktif katalitik fazın kimyasal durumunu, asitliğini, yüzey bileşimini ve yapısını kapsamaktadır. Dinamik özellikler ise; katalizör aktifliği ve seçiciliği gibi tepkime sırasında katalizörün davranışlarını içermektedir [30].

3.2.1. Katalizörlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Katalizörlerin fiziksel özellikleri; parçacık boyutu, yoğunluk, gözenek hacmi, gözeneklilik, gözenek büyüklüğü ve gözenek büyüklüğü dağılımı ile BET yüzey alanı, aktif merkez derişimi (katalitik yüzey alanı) ve aktif merkez dağılımı olarak sıralanabilir. Çizelge 3.3'de katalizörlerin fiziksel ve mekanik özellikleri ve bu özelliklere ilişkin açıklamalar verilmektedir [30].

Çizelge 3.3. Katalizörlerin fiziksel ve mekanik özellikleri [30]

Özellik	Açıklama
<i>Yoğunluk</i>	
Yığın yoğunluğu, ρ_b	Yığın katalizörün birim hacminin kütlesi (örneğin yatak, dolgu yoğunluğu)
Parçacık yoğunluğu, ρ_p	Pelletin birim hacminin kütlesi (görünen yoğunluk)
Katı yoğunluğu, ρ_s	Katının birim hacminin kütlesi (iskelet yoğunluğu)
<i>Gözenek hacmi, $V_{gözenek}$</i>	
Makro gözenek hacmi	Birim kütlenin makro gözenek hacmi ($d_{gözenek} > 50$ nm)
Mezo gözenek hacmi	Birim kütlenin mezo gözenek hacmi ($d_{gözenek} 3-50$ nm)
Mikro gözenek hacmi	Birim kütlenin mikro gözenek hacmi ($d_{gözenek} < 3$ nm)
<i>Gözenek boyutu ve boyut dağılımı</i>	
Makro gözenekler	$d_{gözenek} > 50$ nm için ortalama boyut (çap) ve dağılımı
Mezo gözenekler	$d_{gözenek} 3-50$ nm için ortalama boyut (çap) ve dağılımı
Mikro gözenekler	$d_{gözenek} < 3$ nm için ortalama boyut (çap) ve dağılımı
<i>Yüzey alanı, S_{int}</i>	
Mezo ve makro gözenek yüzey alanı	3-5000 nm çapındaki gözeneklerin yüzey alanı
Mikro gözenek yüzey alanı	3 nm'den daha küçük çaptaki gözeneklerin yüzey alanı
<i>Aktif merkez derişimi ya da yüzey alanı, S_{kat}</i>	
	Katalizörün birim kütlesindeki aktif merkez sayısı ya da aktif yüzey alanı
<i>Katalizör parçacık boyutu</i>	
	Monolitlerin oyuk boyutu ya da pelletlerin uzunluğu ve/veya çapı
<i>Ezilme dayanıklılığı</i>	
Parçacık	Parçacıkların eksenel ya da radyal yönde kırılması için gerekli kuvvet
Yığın	Hidrolik basınç altında tozlanma yüzdesi
<i>Aşınma</i>	Birim zamanda toz kaybı

Bir katalizörün yoğunluğu; yığın, parçacık ve katı yoğunluk olmak üzere üç farklı şekilde ifade edilmektedir. Katalizör niceliği ticari olarak genellikle

hacim ve yığın yoğunluğu temeline göre verilmektedir. Parçacık yoğunluğu (ρ_p); yığın yoğunluğu (ρ_b) ve gözeneklilik (ε_b)'den aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\varepsilon_b = \frac{\bar{V}_{boş}}{\bar{V}_{toplaml}} = \frac{\bar{V}_{toplaml} - \bar{V}_{gözenek} - \bar{V}_{katl}}{\bar{V}_{toplaml}} \quad (3.1)$$

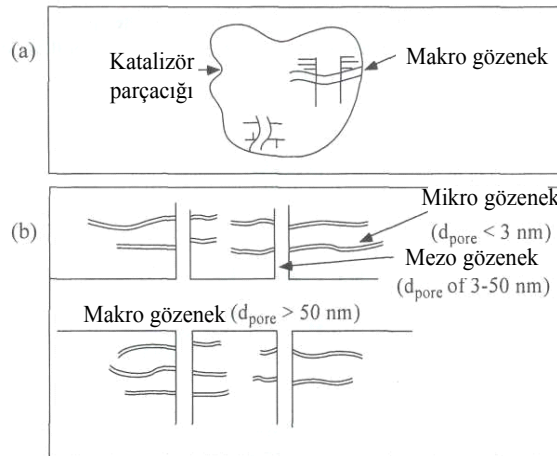
$$\rho_p = \frac{\rho_b}{1 - \varepsilon_b} \quad (3.2)$$

Yığın gözenekliliği deneysel olarak belirlenebilir olmakla birlikte birçok gözenekli katılar için 0,40-0,45 olarak kabul edilebilir.

Katalizör gözenekleri, büyüklüklerine göre üç grupta sınıflandırılırlar:

1. Gözenek çapı 50 nm'den büyük olanlar, makro
2. Gözenek çapı 3 nm ve 50 nm arası olanlar, mezo
3. Gözenek çapı 3 nm'den küçük olanlar, mikro gözenekli olarak adlandırılırlar [30].

Şekil 3.1'de makro-, mezo- ve mikro gözeneklerin basitleştirilmiş şekilleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1. (a) Katalizör parçacığındaki gözenek büyüklüğünün şematik gösterimi

(b) Katalizör parçacığındaki idealize edilmiş gözeneklerin büyütülmüş görüntüsü

Gözenek büyüklüğü dağılımı, farklı katalizörler ve destek maddeleri için farklılık göstermektedir. Örneğin zeolitler ve aktif karbonlar (pellet ya da toz

halinde), her bir katalizör granülündeki makro gözenekli yapıyı oluşturmak için bir araya gelen mikro gözenekli parçacıklardan meydana gelmektedirler. Bu büyük yüzey alanlı malzemelerin her ikisinde de, yüzey alanının çoğu mikro gözeneklerden oluşmasına rağmen gözenek hacmine temel katkı makro gözenekler ile sağlanır [30].

En yaygın kullanıma sahip destek maddesi olarak, γ -alumina, genellikle mezo ve makro gözeneklerden oluşmaktadır. Yüzey alanı çoğunlukla mezo gözeneklere bağlı olmasına rağmen, gözenek hacmi makro gözeneklere bağlıdır.

Katalitik aktivite, kataliz için mevcut aktif merkez derişimi ile orantılıdır. Aktif merkez derişimi, hem katalizördeki aktif faz yoğunluğunun hem de aktif faz dağılımının bir fonksiyonudur. Dağılım değeri, D , yüzeydeki mevcut aktif faz molekül ya da atomlarının, toplam molekül ya da atomlara oranıdır.

$$D = N_s / N_T \quad (3.3)$$

Burada, N_s yüzey atom ya da moleküllerinin sayısı; N_T ise verilen katalitik fazın atom ya da moleküllerinin toplam sayısıdır. Dağılım 0 ile 1 arasında bir değer olacaktır. Katalitik faz kristal büyüklüğünün azalması ile dağılım artmaktadır [30].

3.2.2. Katalizörlerin kimyasal özellikleri

Katalizörün kimyasal özellikleri; katalizörün asitliğini, bileşimini (yüzey ve yığın), katalitik fazın oksitlenme halini (yüzey ve yığın) ve yapısını (yüzey ve yığın) içermektedir. Çizelge 3.4'de katalizörlerin kimyasal özellikleri ve bu özelliklere ilişkin açıklamalar bulunmaktadır.

Çizelge 3.4. Katalizörlerin kimyasal özellikleri

Özellik	Açıklama
<i>Asitlik</i>	
Bronsted asitlik	Bir maddenin proton verme eğilimi
Lewis asitlik	Bir maddenin elektron tutma eğilimi
<i>Kimyasal bileşimi</i>	
Yığın	Element içeriği
Yüzey	
<i>Oksitlenme durumu</i>	
Yığın	Kimyasal bileşimi ve değeri
Yüzey	
<i>Kimyasal yapı</i>	
Yığın	Atomların geometrik dizilimi, elektron dizilimi ve atomların bağ özellikleri
Yüzey	

Katalitik özellikler, yüzey bileşimi, yüzey oksitlenmesi ve katalitik fazın yüzey yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Bu yüzey özellikleri katalitik fazın yığın özellikleri ile çoğukez ilişkilidir. Bazı durumlarda yüzeyin kimyasal özellikleri ile yığın özellikleri birbiri ile yakından ilişkili iken bazı durumlarda bu ilişki çok da belirgin değildir. Genellikle yığın fazın kimyasal özelliklerini karakterize etmek yüzey fazın kimyasal özelliklerini karakterize etmekten daha kolaydır. Bununla birlikte, yüzey özellikleri, yığının özelliklerinden çok farklı olabileceğinden yüzeyin kimyasal özelliklerinin aydınlatılması üzerinde de durulmalıdır.

Katalizör asitliği, pekçok katalitik tepkimede önemli rol oynamaktadır. Asidik reçineler, zeolitler ve birçok oksit destekli aktif merkezli katalizörler; kraking, izomerleşme, alkilasyon, polimerleşme, karbenium ve karbonium iyonlarının rol oynadığı tepkimelerde kullanılmaktadırlar. Ayrıca hem Bronsted asitleri hem de Lewis asitleri hidrokarbon tepkimelerini katalizleyebilmektedirler [30].

3.2.3. Katalizörlerin dinamik (katalitik) özellikleri

Katalizörlerin dinamik ya da katalitik özellikleri; aktivite, seçicilik ve kararlılığı içermektedir [30]. Aktivite; katalizör varlığında bir ya da daha fazla tepkimenin ne kadar hızlı gerçekleştiğinin bir ölçüsüdür. Aktivite kinetik terim olarak ifade edilir. Seçicilik; değişik şekillerde tanımlanmakla birlikte bu çalışmada istenilen ürün miktarının dönüşen reaktant miktarına oranı olarak verilmiştir. Uygun katalizör seçimi ile arzu edilen tepkimeyi hızlandırmak ve seçiciliği yükseltmek mümkündür. Bir katalizörün kimyasal, ısıl ve mekanik kararlılığı endüstriyel reaktörlerde katalizörün ömrünü belirlemektedir. Katalizör aktivitesini bozunma, koklaşma ve zehirlenme gibi birçok faktör etkilemektedir. Katalizör deaktivasyonu, zamanın fonksiyonu olarak seçicilik ya da ölçülen aktivite ile takip edilebilir [29].

Yeni hammadde ve enerji kaynakları yaratmanın yanı sıra varolan prosesleri en ekonomik şekilde kullanmak gerekir. Bu sebeple;

Seçicilik > Kararlılık > Aktivite

sıralaması önemli hale gelmektedir [29]. Katalizörlerin bazı katalitik özellikleri ve bu özelliklere ilişkin açıklamalar Çizelge 3.5’de verilmektedir [30].

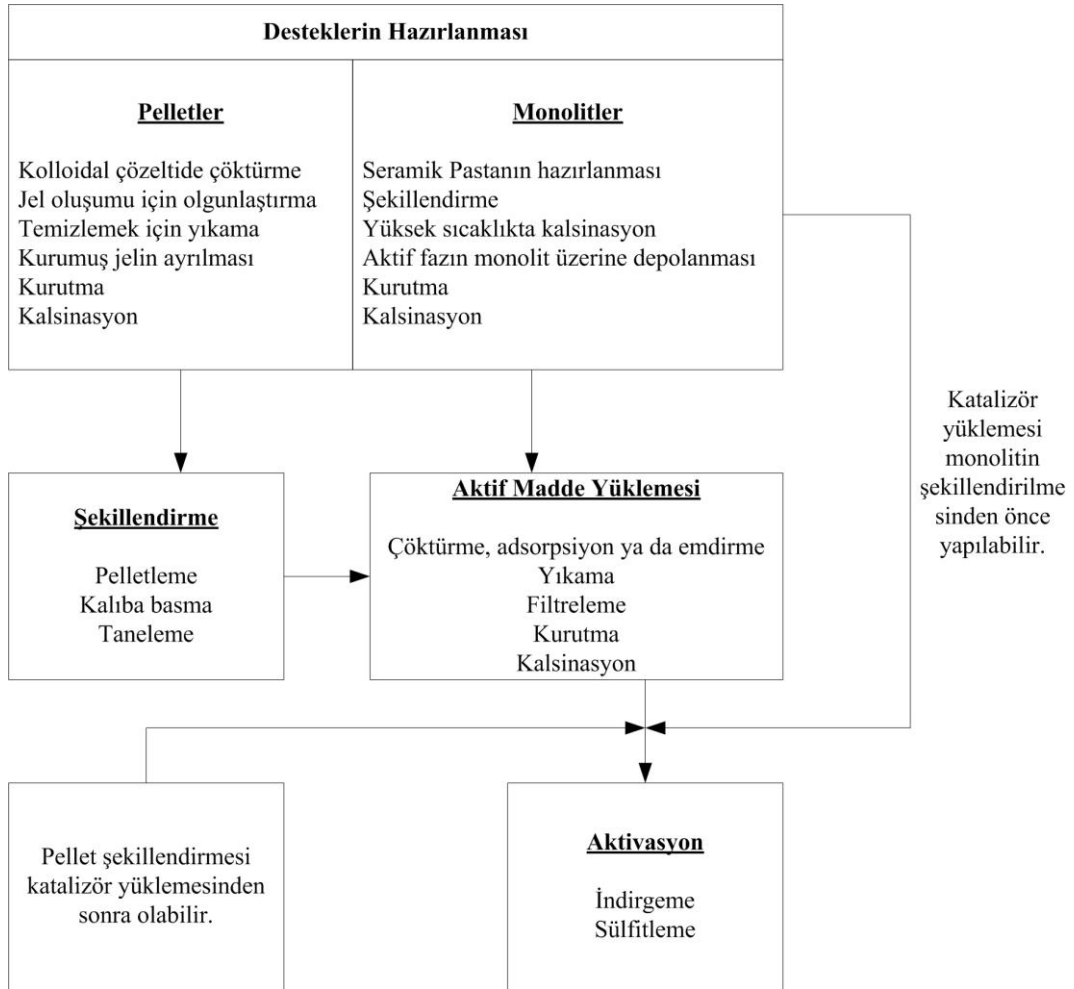
Çizelge 3.5. Katalizörlerin dinamik (katalitik) özellikleri [30]

Özellik	Açıklama
<i>İçsel özgül aktivite</i>	Özgül tepkime hızı, yüzey alanına ya da belirli T, P _{reaktantlar} ve dönüşümde deaktivasyonun gizlenmiş olduğu ve ısı/kütle aktarımının yokluğunda ölçülen aktif merkez sayısına bağlıdır.
Devir Sayısı (Turnover frekansı)	Bir saniyede bir katalitik merkezin ürettiği ya da dönüştürdüğü molekül sayısı
Özgül hız	Bir saniyede bir katalitik yüzey alanında üretilen ya da dönüşen mol sayısı
<i>Katalitik aktivite</i>	Belirli T, P _{reaktantlar} , ve dönüşümde ölçülen eşdeğer ya da tepkime hızı
Yüzey alanına bağlı hız	İçsel ya da içsel olmayan, katalitik yüzey alanına bağlı hız
Kütleyle, hacme bağlı hız	İçsel ya da içsel olmayan, katalizör kütesine ya da hacmine bağlı hız
İstenilen dönüşüm için T	Genellikle içsel olmayan, reaktantların istenilen dönüşümü için sıcaklık
Verilen ürün niteliği için T	Genellikle içsel olmayan, belirli ürün niteliği için sıcaklık
<i>Seçicilik</i>	İstenilen ürünün dönüşen reaktant miktarına oranı
Hıza bağlı seçicilik	İstenilen ürünün üretim hızının toplam reaktant harcanma hızına oranı
Ürün dağılımına bağlı seçicilik	İstenilen ürünün toplam ürün karışımına oranı
<i>Kararlılık</i>	Verilen koşullarda aktivitenin azalma oranı
Deaktivasyon hızı	Aktivite kaybının hızı
Direnç	Deaktivasyon hızının tersi
Tolerans	Tamamen zehirlenme ya da kirlenmeden sonraki kalan aktivite

3.3. Katalizör Hazırlanması

Laboratuvar ölçeğinde katalizörlerin hazırlanması ve şekillendirilmesi ya da ticari ölçekte üretimi, birçok farklı aşamalar ya da temel işlemler içermektedir [30]. Bu aşamalar hazırlanacak katalizörün türüne göre çeşitlilik göstermektedir.

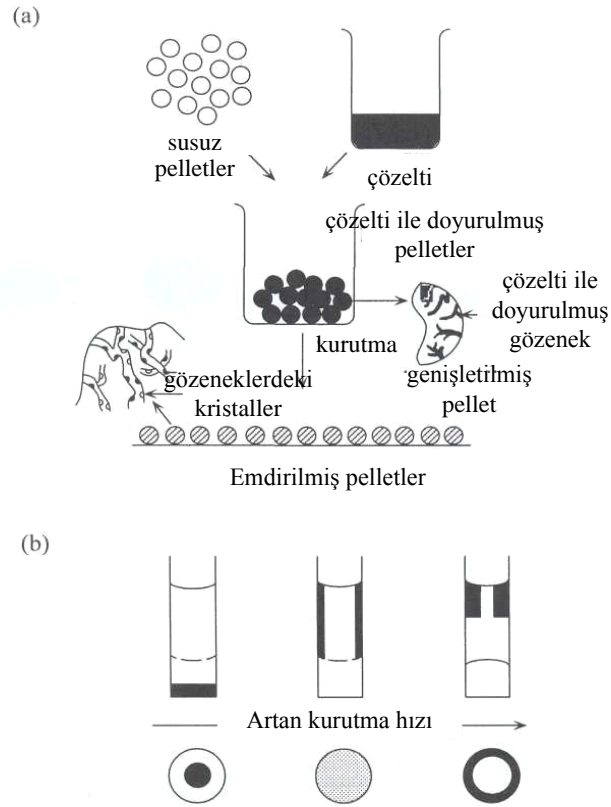
Heterojen katalizörlerin en büyük grubunu oluşturan destekli katalizörler, özellikle rafineri ve kimyasal üretim yapan sanayilerde büyük ekonomik öneme sahiptirler. Destekli katalizörler, destek denilen genellikle inert katıların gözenek yüzeyine uygulanmış az miktarda katalitik aktif maddelerin (özellikle metallerin) bulunduğu heterojen katalizörlerdir. Bu destekler pelletler, halkalar ve granüller gibi özel şekillerde bulunabilirler [29]. Destekli katalizörlerin hazırlanması ve şekillendirilmesi için genel bir şema Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2. Katalizör hazırlanması ve oluşumu için genel şema [30]

3.3.1. Destek maddesinin üzerine katalitik maddenin depolanması

Emdirme: Taşıyıcı üzerine katalitik maddenin dağılımı için en basit ve en yaygın yöntem, katalitik element ya da elementlerin tuzunu içeren sulu ya da susuz çözelti ile kuru olan desteğin temasını ve katalitik maddenin destek üzerine emdirilmesini sağlamaktır. Öncü tuz (precursor salt), katalizör gözenek hacmine eşit çözelti hacminde çözülür ve bu çözelti yavaş yavaş, bazen damla damla, kapiler kuvvet etkisi ile desteğe aktarılır. Desteğin gözenekleri doygunluğa ulaşana kadar (ilave sıvının emilmemesi durumu) çözelti eklemesine devam edilir. Bu yolla, katalitik maddenin tamamının taşıyıcı üzerine depolanması sağlanır. Bu yöntemin uygulanması Şekil 3.3 (a)'da gösterilmektedir. Katalizörün hava, inert gaz ya da vakum ortamında 80-150°C' de kurutulması ile öncü tuzun kristalleri katalizörün gözeneklerinde tutunmaktadır. Gazın akış hızı ve sıcaklığı ile belirlenen kurutma hızı gözeneklerdeki aktif maddenin depolanmasını etkiler. Farklı kurutma hızlarından sonraki gözenek ve parçacık profilleri Şekil 3.3 (b)'de gösterilmektedir. Gözenek girişinde meydana gelen menisküs, düşük kurutma hızlarındaki buharlaşmayla gözeneğin içerisine doğru çekilir ve böylelikle öncü tuzun büyük bir kısmı pellet merkezindeki gözeneğin dibinde birikir. Eğer kurutma yüksek kurutma sıcaklığında çok hızlı gerçekleşirse, sıcaklık gradiyenti oluşur ve buharlaşma gözeneklerin derinlerinde gerçekleşir. Böylece öncü tuzun birikimi gözenek girişine doğru zorlanır ve pellette yumurta kabuğu şeklinde depolanır. Tipik bir taşıyıcının gözenekleri belirli büyüklük oranına göre dağıldığından, bütün gözeneklerde düzenli depolanmanın gerçekleşmesi için kurutma hızını optimize etmek zordur [30].



Şekil 3.3 (a) Emdirme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanmasındaki basamaklar

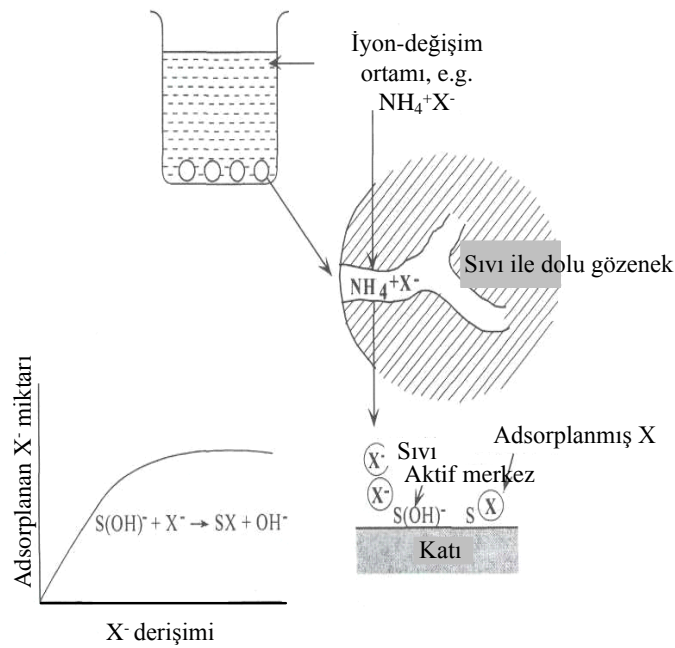
(b) Farklı kurutma hızlarından sonraki gözenek ve parçacık profilleri

Emdirme metodu; hızlı, basit ve aynı zamanda yüksek metal yüklemesinde yüksek öncü tuz depolama kapasitesine sahip olduğu için avantajlıdır. Bazen öncü madde pelletin gözeneklerinde düzenli depolanmadığı ve baz metal öncülerinin sulu çözeltilerde oksitlenme eğilimi gösterdiği için dezavantajlıdır [30].

Adsorpsiyon/İyon-Değiştirme: Metal tuz çözeltileri ile temas halinde olan destek yüzeyleri, aşağıdaki tepkimelere göre, aktif merkezlerindeki protonlar ya da hidroksil grupların denge miktarları kadar anyonları ya da kationları (bazen her ikisini de) adsorplarlar.



Bir metalin anyonik formunun oluşması için tipik denge adsorpsiyon izotermi Şekil 3.4’de gösterilmektedir. Bağlı adsorpsiyon gücü, kationun polarizasyon kuvvetinin azalmasıyla, $C^{4+} > C^{3+} > C^{2+} > C^+ \approx H^+$, düşer. Diğer taraftan anyonun kutuplanabilirliği azaldıkça, $SO_4^{-2} > I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, bağlı adsorpsiyon gücü azalır. Adsorplanan miktar, destekteki mevcut adsorpsiyon merkezlerinin sayısı, çözeltideki iyonların konsantrasyonu, pH ve denge sabiti (ya da adsorpsiyon gücü) ile belirlenir. Adsorplamayla biriktirilen nicelik, genellikle düşüktür örneğin tipik desteklerde birçok metal için maksimum miktar ağırlıkça %2-3’tür. Bununla birlikte, adsorpsiyon, pahalı soy metaller için düşük metal yüklemesi istendiği durumlarda katalizör öncülerinin güçlü depolanması ve düzenli uygulanması için verimli ve uygun bir yöntemdir.



Şekil 3.4. Adsorpsiyon/İyon-değiştirme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanmasındaki basamaklar

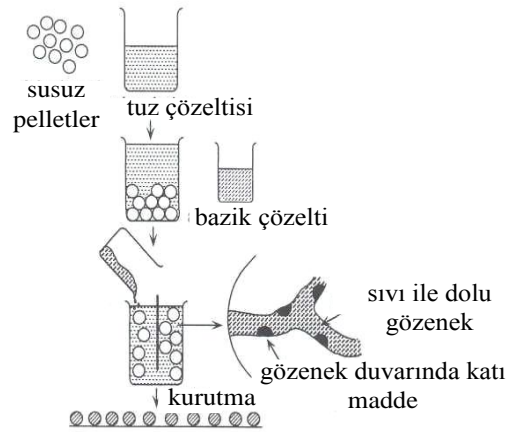
Adsorpsiyon/iyon değişim yöntemi ile katalizör hazırlamada; kuru katalizör parçacıkları, 25-80°C’de uygun metal tuz çözeltisinde belirli bir süre bekletilir. Katalitik element atomlarını içeren anyon veya kationları oluşturan tuzun, etkin bir iyon değişimi ya da verimli bir adsorpsiyonunu elde etmek için

desteğin yüzey yükü uyumlu olmalıdır. Genellikle, zeolitler katyonları kuvvetle adsorplarlar ve değiştirirler, silika, katyonları zayıf adsorplar, alümina hem katyonları hem de anyonları zayıf adsorplar, karbon katyonları zayıf adsorplar ve magnezyum oksit anyonları güçlü adsorplar. Tuzların katyonları ya da anyonları oluşturmadaki yetenekleri farklıdır. Tuz derişimi ve pH'a bağlı olan taşıyıcının izoelektrik noktası, katyonik ya da anyonik adsorpsiyondan (ya da değişimi) hangisinin daha etkin olacağını etkilemektedir.

Yavaş adsorpsiyon ya da iyon değişiminin olduğu tuz-destekli sistemlerde genellikle katalitik maddenin düzenli depolanması istenir. Ancak, hızlı ve/veya güçlü adsorpsiyon ya da iyon değişiminin oluştudu tuz-destekli sistemlerde, depolama gözenekler boyunca ve pelletler içinde düzenli olmayabilir [30].

Çöktürme: Bu yöntemin amacı; metal tuzu-destek bulamacının pH'ını NaOH, NH₄OH veya Na₂CO₃ gibi bazların ilavesiyle ayarlanarak katalizör öncüsünün hidroksit veya karbonat formunda gözeneklerde veya taşıyıcının yüzeyinde çöktürmektir. Bazı durumlarda destek maddesi ve katalitik metal tuzu (precursor) birlikte çöktürülür.

Çöktürme yöntemi ile destekli katalizör hazırlama basamakları Şekil 3.5'de gösterilmektedir. Genellikle pellet ya da toz halindeki destek, tuz çözeltisine eklenir. Daha sonra alkali çözelti, tuz çözeltisi ve susuz pelletlerden oluşan bulamaca damla damla eklenerek hızla karıştırılır. Yeterli alkali çözeltinin eklenmesi ile katalizör öncü çözeltisi gözeneklerde çökelir ve/veya katalizör öncüleri desteğin iç yüzeyinde kimyasal bağlanma ile tutunur.



Şekil 3.5. Alkali çözeltiden çöktürme yöntemi ile destek katalizörlerin hazırlanmasındaki basamaklar

Desteğin içinde ve gözeneklerde depolanma istenmesine rağmen, yığın çözeltideki çökelmenin durdurulması gerekir. Çözeltiye alkali damlaların eklenmesi ile meydana gelen bu durum, genellikle çözeltinin soğutulması ile yavaşlatılmaktadır.

Katalizör hazırlanırken depolanmanın düzenli olması katalizörün etkin yüzey alanını arttırdığı belirtilmiştir.

Çöktürmeden sonra katalizör, istenmeyen iyonların uzaklaştırılması için genellikle yıkanır, kurutulur ve sonunda katalizör metal tuzunun bozunması için kalsine edilir. Katalizör türüne bağlı olarak kalsinasyon sıcaklıkları farklı olabilir. Kalsinasyondan sonra eğer destek metalleri ya da sülfürler oksitlere göre daha çok istenirse katalizör, H_2 ya da H_2S/H_2 ile muamele edilmektedir.

Çöktürme ile katalizör hazırlama büyük miktarlardaki yüklemeler için tercih edilir. Çöktürme yöntemi ile ağırlıkça % 10-50 oranında yükleme yapmak mümkün olabilmektedir [30].

4. HETEROJEN TEPKİME KİNETİĞİ

Heterojen katalitik tepkime, akışkan-katı ara yüzeyinde veya katı yüzeye çok yakın bir bölgede gerçekleşir. Heterojen tepkimeler, katalitik veya katalitik olmayan tepkimeler şeklinde olabilir. Bu tepkimeler akışkan-katı, gaz-sıvı ve sıvı-sıvı tepkimeleri şeklinde gerçekleşebilir. Ayrıca gaz-sıvı-katı sistemleri de mevcuttur. Gazlar ve sıvılar arasındaki tepkimeler genellikle kütle aktarım kontrollüdür [1].

Katı yüzeylerde gerçekleşen akışkan tepkimelerinde; katalitik bir tepkimenin gerçekleşmesi için reaktantların tümü veya en az biri mutlaka yüzeye tutunmalıdır. Bu tutunma kimyasal adsorpsiyon türünde olmalıdır. Fiziksel adsorpsiyon katalitik bir etkiye sahip değildir [1, 35].

Kimyasal adsorpsiyonda atom veya moleküller, kimyasal bir etkileşim ile ve kimyasal bir bağ oluşturarak yüzeye tutunurlar. Fiziksel adsorpsiyon gibi kimyasal adsorpsiyon da ekzotermik bir süreçtir, adsorpsiyon ısısı kimyasal tepkime ısısı (20-400 kJ/mol) büyüklüğündedir. Katalitik tepkimelerin, kimyasal adsorpsiyonun etkin bir şekilde gerçekleştiği sıcaklık aralığında yürütülmesi gerekir [1, 35].

Katalitik bir tepkimede, tepkimenin tüm yüzeyde değil, sadece belirli aktif merkezlerde gerçekleştiği kabul edilir. Yüzey düzensizliği, kristal köşeleri ve yüzeydeki çatlaklardan kaynaklanan dengelenmemiş atomlar bu aktif merkezlerin oluşumuna neden olmaktadır. Aktif merkez, katalizör yüzeyinde adsorplanmış bir atom veya molekül olabilir [1].

Toplam dönüşüm aşağıda verilen basamaklar üzerinden gerçekleşir:

1. Reaktantların akışkan yığınınından katalizör dış yüzeyine difüzyonu (fiziksel basamak)
2. Reaktantların katalizör gözenekleri boyunca katalizörün yüzeyinden iç kısmına doğru difüzyonu (fiziksel basamak)
3. Katalizör yüzeyinde reaktantların kimyasal adsorpsiyonu (kimyasal basamak)
4. Katalizör yüzeyinde tepkime (kimyasal basamak)
5. Yüzeyden ürünlerin desorpsiyonu (kimyasal basamak)

6. Ürünlerin gözenekler boyunca katalizör dış yüzeyine difüzyonu (fiziksel basamak)

7. Ürünlerin dış yüzeyden akışkan yığına aktarımı (fiziksel basamak)

Bu basamaklar birbirini takip eden seri basamaklar olup toplam tepkime hızı en yavaş basamak tarafından kontrol edilir. Difüzyon basamakları (1, 2, 6 ve 7) tepkime basamaklarına (3, 4 ve 5) oranla çok hızlı ise aktif merkez çevresindeki derişimler yığın derişimine yaklaşır. Bu durumda taşınım veya difüzyon basamakları tepkime hızını etkilemez. Diğer durumlarda, yani tepkime basamakları difüzyon basamaklarına göre çok hızlıysa kütle aktarım basamakları tepkime hızını belirler. Difüzyon basamaklarının toplam dönüşümü kontrol ettiği sistemlerde akış rejiminin değiştirilmesi ile tepkime hızı değişir. Öte yandan gözenek içi difüzyonun toplam dönüşüm hızını kontrol ettiği bir sistemde, dış akış koşullarının değiştirilmesi toplam hız üzerinde etkili olmayacaktır [1, 29].

Katalitik tepkimelerin çok büyük bir kısmı kimyasal basamak (3, 4 ve 5) kontrollüdür. Toplam dönüşüm, adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ve desorpsiyon basamakları üzerinden yürür.

4.1. Adsorpsiyon basamağı

Katalitik bir proses için kimyasal adsorpsiyonla adsorpsiyon hızı arasındaki ilişkinin bilinmesi önemlidir. Katalizör yüzeyindeki aktif merkezler S, reaktant A ve A·S ise S merkezinde A'nın adsorbe edilmiş halini temsil ederse, adsorpsiyon tepkimesi;



şeklinde gösterilir. Katalizörün toplam aktif merkez derişimi, birim kütledeki katalizörün içerdiği aktif merkez sayısının Avogadro sayısına bölünmesi ile elde edilir. Birim kütle, gram alındığında derişim, C_t mol/g katalizör olacaktır. Boş aktif merkezlerin molar derişimi C_v , katalizörün birim kütlesi başına boş merkez sayısının Avogadro sayısına oranıdır. Deaktivasyona uğramamış bir katalizörün aktif merkez derişimi sabittir. Örneğin; deaktivasyonun ihmal edildiği durumda, A

ve B reaktantlarının olduğu merkezler de göz önüne alındığında aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

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

Bu eşitlik aktif merkez denkliği olarak bilinir. S merkezindeki A'nın adsorpsiyon tepkimesi elementeri kabul edilirse;

$$A'nın\ yüzeyde\ tutunma\ hızı = k_A C_A C_V \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilir. Boş aktif merkez sayısı ve C_A ne kadar yüksek ise, tutunma hızı da o kadar yüksek olur.

$$A'nın\ desorpsiyon\ hızı = k_{-A} C_{A.S} \quad (4.4)$$

şeklinde yazılır. Net hız, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının farkıdır:

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

$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$ oranı adsorpsiyon denge sabitidir. Denklem (4.5) yeniden düzenlenirse;

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

ifadesi elde edilir. Moleküler adsorpsiyon için adsorpsiyon hız sabiti k_A çoğu kez sıcaklıktan bağımsızken desorpsiyon sabiti k_{-A} artan sıcaklıkla üstel olarak artar ve adsorpsiyon denge sabiti K_A sıcaklık artışı ile üstel olarak azalır. Bu durumda (4.2) eşitliği;

$$C_t = C_V + C_{A.S} \quad (4.7)$$

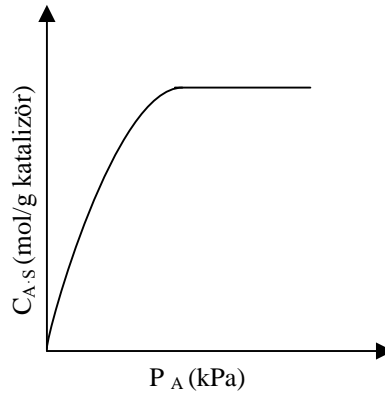
şeklinde yazılır. Adsorpsiyon dengesi kurulduğunda net adsorpsiyon hızı sıfırdır. Denklem (4.6) denge anı için tekrar yazılırsa;

$$C_{A:S} = K_A C_A C_V \quad (4.8)$$

elde edilir. Aktif merkez denkleğinden C_V değeri bulunup (4.8) eşitliğinde yerine konulursa;

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

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik $C_{A:S}$ 'yi A 'nın ölçülebilir derişimi cinsinden vermektedir ve *Langmuir İzoterm* eşitliği olarak bilinir. A gazının adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi Şekil 4.1'de gösterilmektedir [1].



Şekil 4.1. Langmuir izotermi

4.2. Yüzey Tepkimesi

Bir reaktant yüzeye adsorlandıktan sonra, ürünleri vermek üzere birçok şekilde tepkimeye katılabilir. Bunlardan üçü şöyle sıralanabilir:

4.2.1. Tek merkezli mekanizma

Bu mekanizmada, A reaktantı aktif merkez tarafından adsorlandıktan sonra B ürününe dönüşür ve ürün aktif merkezde tutunur.



Tepkime mekanizmasındaki her basamak elementeri kabul edilirse,

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right) \quad (4.11)$$

eşitliği yazılır. Burada $K_S, \frac{k_S}{k_{-S}}$ eşit olan yüzey tepkimesi denge sabitidir [1].

4.2.2. Çift merkezli mekanizma

Bu tür tepkimelerde adsorbe edilmiş reaktant diğer bir merkezle (boş veya reaktantın tutulduğu merkezle) etkileşir. Örneğin adsorbe edilmiş A komşu boş merkezle etkileşir ve bir boş merkezle ürünün adsorplandığı diğer bir merkeze dönüşür.



Bu tepkimeye ait hız ifadesi,

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_V - \frac{C_{B \cdot S} C_V}{K_S} \right) \quad (4.13)$$

şeklinde olacaktır. Çift merkezli mekanizmaya diğer bir örnek ise adsorbe edilmiş iki reaktantın birbiri ile etkileşerek adsorplanmış ürünlere dönüşmesidir.



Bu tepkimeye ait hız ifadesi ise,

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{K_S} \right) \quad (4.15)$$

şeklinde yazılacaktır. Bir başka çift merkezli mekanizmada ise iki reaktant S ve S' gibi iki farklı aktif merkez tarafından adsorplandıktan sonra adsorplanmış ürünlere dönüşürler:



Bu tepkimeye ait hız ifadesi de,

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S'} - \frac{C_{C \cdot S'} C_{D \cdot S}}{K_S} \right) \quad (4.17)$$

şeklinde verilmektedir. Tek veya çift merkezli mekanizmalara uyan tepkime kinetiği bazen *Langmuir-Hinshelwood kinetiği* olarak adlandırılmaktadır [1].

4.2.3. Eley-Ridel mekanizması

Bu mekanizmada adsorplanmış A, yığın içindeki B reaktantı ile etkileşir.



Bu tepkimeye karşılık gelen hız ifadesi,

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} P_B - \frac{C_{C \cdot S} P_D}{K_S} \right) \quad (4.19)$$

şeklindedir [1].

4.3. Desorpsiyon

Yukarıda açıklanan tepkimeler sırasında oluşan ürünler daha sonra yığın faz içine desorbe olurlar. Desorpsiyon tepkimesi;



şeklinde ifade edilir. Desorpsiyon hız ifadesi ise,

$$r_D = k_D \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_C C_V}{K_{DC}} \right) \quad (4.21)$$

şeklinde olacaktır. Denklem (4.21)'de ifade edilen K_{DC} , C'nin desorpsiyon denge sabitidir. Bir maddenin aktif yüzeyden desorpsiyonu adsorpsiyonun tersidir. Bu durumda desorpsiyon hızı adsorpsiyon hızının ters işaretlisi olacaktır.

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

Bu nedenle $K_{DC} = 1/K_C$ şeklinde ifade edilir. Bu durumda, desorpsiyon hız ifadesi,

$$r_D = k_D (C_{C \cdot S} - K_C P_C C_V) \quad (4.23)$$

şeklinde ifade edilebilecektir [1].

4.4. Hız Kontrol Basamağı

Yatışkın hal koşullarında seri olarak gerçekleşen üç adıma (adsorpsiyon, yüzey tepkimesi, desorpsiyon) ait tepkime hızları birbirine eşit olacaktır.

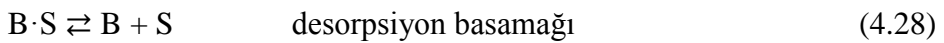
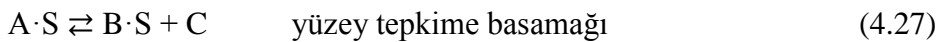
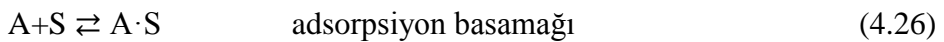
$$-r_A' = r_{AD} = r_S = r_D \quad (4.24)$$

Bununla beraber, bu basamaklardan biri hız sınırlayıcı veya hız kontrol basamağı olarak bilinir. Bu basamak yukarıdaki basamaklar arasında en yavaş yürüyen basamaktır. Katalitik ve heterojen mekanizmaların açıklanması genellikle Langmuir-Hinshelwood yaklaşımıyla yapılır. Bu yöntem bazen Hougen-Watson yöntemi adıyla da anılır. Hız kontrol basamağı belirlenirken öncelikle tepkimenin seri basamaklar üzerinde gerçekleştiği varsayımı yapılmaktadır. Bu seri basamakların yazımında yukarıdaki mekanizmalardan yararlanılır. Daha sonra bu basamaklardan bir tanesi, kontrol basamağı olarak seçilir ve diğer basamakların denge halini korudukları varsayılır. Bu varsayımla ölçülemeyen derişimler ölçülebilir derişimler cinsinden hesaplanır ve hız eşitliğinde yerine konulur. Deneysel veriler kullanılarak bu eşitlik test edilir. Model ve deneysel veriler arasında bir uyum varsa seçilen kontrol basamağının doğru olduğu sonucu çıkarılır. Öngörülen modelin deneysel verileri sağlamaması durumunda diğer basamakların kontrol basamağı olacağı varsayılarak yöntem tekrarlanır [1].

Örnek olarak çözümlenilen fazında yürüyen,



tepkimesini ele alalım. Bu tepkime için;



mekanizması yazılabilir. Bu basamaklara ait hız ifadeleri sırasıyla;

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

$$r_S = k_S \left(C_{A:S} - \frac{C_{B:S} C_C}{K_S} \right) \quad (4.29)$$

$$r_D = k_D (C_{B:S} - K_B C_B C_V) \quad (4.30)$$

şeklinde yazılabilecektir. Her birinin kontrol basamağı olması durumunda hız ifadeleri, ölçülebilir derişimler cinsinden, takip eden alt başlıklarda verilmiştir.

4.4.1. Adsorpsiyon basamağının kontrol basamağı olması durumu

Bu basamağın hız kontrol basamağı olması, diğer basamakların daha hızlı yürüdüğü anlamına gelir. Bir başka ifade ile adsorpsiyon basamağı dışındaki basamaklar dengededir. Bu varsayım (4.29) ve (4.30) eşitlikleri için uygulandığında sırayla (4.31) ve (4.32) eşitlikleri elde edilir.

$$C_{A:S} = \frac{C_{B:S} C_C}{K_S} \quad (4.31)$$

$$C_{B:S} = K_B C_B C_V \quad (4.32)$$

Bu değerler (4.6) eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$r_{AD} = k_A C_V \left(C_A - \frac{K_B C_B C_C}{K_S K_A} \right) \quad (4.33)$$

eşitliği elde edilir. Toplam tepkime için denge sabiti,

$$K_e = \frac{C_B C_C}{C_A} \quad (4.34)$$

eşitliği ile verilebileceği göz önünde tutulursa

$$\frac{1}{K_e} = \frac{C_A}{C_B C_C} = \frac{K_B}{K_S K_A} \quad (4.35)$$

ilişkisi kurulur.

Diğer taraftan aktif merkez denkliği,

$$C_t = C_V + C_{A:S} + C_{B:S} \quad (4.2)$$

şeklinde yazılır. $C_{A:S}$ ve $C_{B:S}$ için (4.31) ve (4.32) eşitliklerinde verilen değerler yerine konulur ve C_V için çözülürse,

$$C_V = \frac{C_t}{1 + \frac{K_B}{K_S} C_B C_C + K_B C_B} \quad (4.36)$$

eşitliği elde edilir. Bu değer, (4.35) eşitliği ile birlikte (4.33) eşitliğinde yerine konulursa adsorpsiyon basamağı kontrollü hız ifadesi,

$$-r_A' = r_{AD} = \frac{k(C_A - \frac{C_B C_C}{K_e})}{1 + \frac{K_B C_B C_C}{K_S} + K_B C_B} \quad (4.37)$$

şeklinde elde edilir. Burada $k = k_A C_t$ 'dir. Bu eşitlikte bütün derişimler ölçülebilir olduğundan uygulanabilirliği mevcuttur. Denklik (4.37)'de varolan toplam denge sabiti, K_e ise termodinamik veriler kullanılarak,

$$RT \ln K_e = -\Delta G^\circ \quad (4.38)$$

eşitliğinden bulunur. Denklik (4.37) başlangıç tepkime hızı için, ürünlerin oluşmadığı varsayımı yapılarak yazılırsa,

$$-r'_{A0} = kC_{A0} \quad (4.39)$$

eşitliği elde edilir. Denklik (4.39)'a göre, A'nın farklı başlangıç derişimlerinde tepkimenin başlangıç hızı deneysel olarak belirlenir ve başlangıç derişimlerine karşı başlangıç tepkime hızı grafiği çizilirse orjinden geçen ve eğimi k olan bir doğru elde edilecektir. Deneysel verilerin bu koşulu sağlaması durumunda kontrol basamağının adsorpsiyon basamağı olduğu ve toplam tepkime hızınının (4.37) eşitliği ile verilebileceği doğrulanmış olur [1].

4.4.2. Yüzey basamağının kontrol basamağı olması durumu

Bu durumda tepkime hız ifadesi yüzey tepkimesine göre yazılır ve diğer basamakların dengede oldukları varsayılır.

$C_{A:S}$ ve $C_{B:S}$ terimleri (4.6) ve (4.30) eşitlikleri yardımı ile sırasıyla,

$$C_{A:S} = K_A C_A C_V \quad (4.8)$$

$$C_{B:S} = K_B C_B C_V \quad (4.32)$$

şeklinde bulunur. Bu değerler (4.29) eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$r_S = k_S \left(K_A C_A - \frac{K_B C_B C_C}{K_S} \right) C_V \quad (4.40)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikteki C_V değeri, (4.2)'deki aktif merkez denkliğinde $C_{A:S}$ ve $C_{B:S}$ için (4.8) ve (4.32) eşitliklerinin kullanılması ile,

$$C_V = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (4.41)$$

şeklinde elde edilir. Böylece (4.40)'daki hız ifadesinin son hali ölçülebilen değerler cinsinden aşağıdaki şekilde yazılabilecektir:

$$-r'_A = r_S = k \frac{(C_A - \frac{C_B C_C}{K_e})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)} \quad (4.42)$$

Burada $k = k_s C_t K_A$ 'dır. Denklik (4.42) başlangıç tepkime hızı için, ürünlerin oluşmadığı kabul edilerek yazılırsa,

$$-r'_{A0} = \frac{k C_{A0}}{1 + K_A C_{A0}} \quad (4.43)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik,

$$\frac{1}{-r'_{A0}} = \frac{1}{k} \frac{1}{C_{A0}} + \frac{K_A}{k} \quad (4.44)$$

şeklinde doğrusallaştırılır ve $\frac{1}{C_{A0}}$ değerlerine karşılık $\frac{1}{-r'_{A0}}$ değerleri grafiğe

geçirilirse eğimi $\frac{1}{k}$ ve kesimi $\frac{K_A}{k}$ olan bir doğru elde edilir. Deneysel verilerin

bu koşulu sağlaması halinde tepkimenin yüzey tepkimesi basamağı tarafından kontrol edildiği ve hız ifadesinin (4.42) eşitliği ile verilebileceği doğrulanmış olur.

4.4.3. Desorpsiyon basamağının kontrol basamağı olması durumu

Bu durumda tepkime hız ifadesi desorpsiyon tepkimesine göre yazılır ve diğer basamakların dengede oldukları varsayılır.

$C_{A:S}$ ve $C_{B:S}$ terimleri (4.6) ve (4.29) eşitlikleri yardımı ile sırasıyla,

$$C_{A:S} = K_A C_A C_V \quad (4.8)$$

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

şeklinde ifade edilir. Bu değerler (4.30) eşitliğinde yerine yazılırsa;

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

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikteki C_V değeri, (4.2)'deki aktif merkez denkliğinde $C_{A:S}$ ve $C_{B:S}$ için (4.8) ve (4.45) eşitliklerinin kullanılması ile,

$$C_V = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + \frac{K_A K_S C_A}{C_C}} \quad (4.47)$$

şeklinde elde edilir. Böylece (4.46)'daki hız ifadesinin son hali ölçülebilen değerler cinsinden aşağıdaki şekilde yazılabilecektir:

$$-r_A' = r_D = \frac{k(C_A - \frac{C_B C_C}{K_e})}{C_C + K_A C_A C_C + K_A K_S C_A} \quad (4.48)$$

Burada $k = k_D C_t K_S K_A$ 'dır. Denklik (4.48) başlangıç tepkime hızı için, ürünlerin oluşmadığı varsayımı yapılarak yazılırsa,

$$-r_{A0}' = k_D C_t \quad (4.49)$$

haline indirgenir. Denklik (4.49)'a göre, toplam dönüşümün desorpsiyon kontrollü olması durumunda başlangıç tepkime hızı başlangıç A derişiminden bağımsız olacaktır. Deneysel verilerin bu koşulu sağlaması durumunda kontrol basamağının desorpsiyon basamağı olduğu ve toplam tepkime hızının (4.48) eşitliği ile verilebileceği doğrulanmış olur [1].

4.4.4. Deneysel verilerle uyumlu basitleştirilmiş hız ifadesi

Yukarıda oldukça basit bir tepkime için, Langmuir-Hinshelwood yaklaşımı ile elde edilen hız ifadelerinin karmaşık olduğu görülmektedir. Daha karmaşık tepkimeler için aynı yaklaşımla elde edilebilecek hız ifadeleri çok daha kullanışsız olacaktır.

Örneğin,



tepkimesinde U çözücüsünün varlığı ve bütün bileşenlerin adsorplandığı durumda, tepkime A'nın adsorpsiyon basamağı kontrollü olduğunda hız ifadesi,

$$-r_A'' = \frac{k(p_A - p_R p_S / K_e p_B)}{1 + K_A p_R p_S / K_e p_B + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_U p_U} \quad (4.51)$$

yüzey basamağı kontrollü olduğunda hız ifadesi,

$$-r_A'' = \frac{k(p_A p_B - p_R p_S / K_e)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_U p_U)^2} \quad (4.52)$$

R'nin desorpsiyon basamağı kontrollü olduğunda hız ifadesi,

$$-r_A'' = \frac{k(p_A p_B / p_S - p_R / K_e)}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_e K_R p_A p_B / p_S + K_S p_S + K_U p_U} \quad (4.53)$$

şeklinde olacaktır. Her birinde yedi sabit içeren bu tür eşitliklerin deneysel verilere uygulanabilirliği ve sabitlerin belirlenmesi oldukça zordur. Elde edilseler bile tasarımda kullanılmaları yine de pratik olamayacaktır. Bu nedenle deneysel verilerle uyumlu daha basit hız ifadeleri elde etmek uygun olacaktır.

Bu konuda önerilen hız ifadeleri;

1.dereceden tersinmez ya da tersinir hız eşitliği,

$$-r_A = kC_A \quad \text{ya da} \quad -r_A = k(C_A - C_{A_e}) \quad (4.54)$$

n. dereceden tersinmez hız eşitliği,

$$-r_A = kC_A^n \quad (4.55)$$

ya da aktif merkez teorisinin önerdiği basitleştirilmiş hız ifadeleri,

$$-r_A = \frac{kC_A}{I + k_I C_A} \quad \text{ya da} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{A_e})}{I + k_I C_A} \quad (4.56)$$

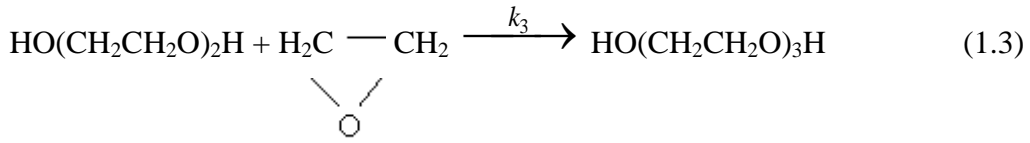
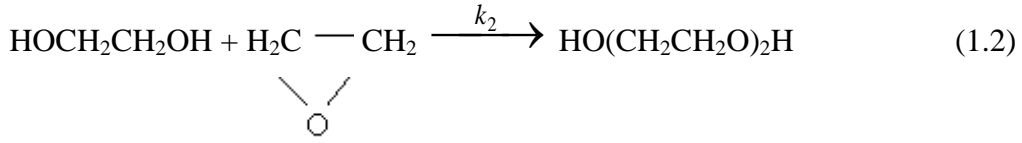
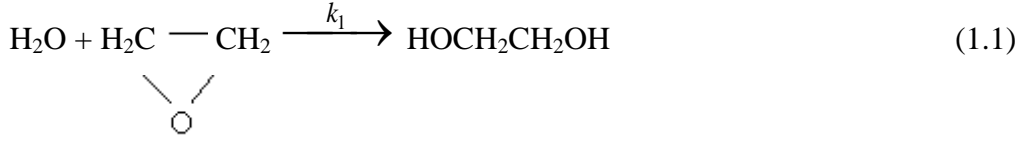
ve

$$-r_A = \frac{kC_A}{(I + k_I C_A)^2} \quad \text{ya da} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{A_e})}{(I + k_I C_A)^2} \quad (4.57)$$

şeklindedir [36].

Bu çalışmada, incelenen etilen oksit-su tepkimesinin eş zamanlı, en az üç basamakta yürüdüğü göz önünde tutulursa Langmuir-Hinshelwood yaklaşımı ile bir hız ifadesinin bulunması oldukça karmaşık ve uygulanabilirliği düşük olacaktır. Bu nedenle deneysel verilerle uyumlu daha basit modellerin denenmesi

düşünülmüştür. Öncelikli olarak homojen fazda yürüyen üç basamaklı seri-paralel tepkime mekanizması varsayımı yapılmış ve bu mekanizmaya uygun kinetik ifade geliştirilmiştir. Böylece tepkime mekanizması [12],



şeklinde yazılabilecektir. Denklem (1.1)-(1.3)'de verilen tepkime mekanizmalarına karşılık gelen hız ifadeleri,

$$-\frac{dC_{EIO}}{dt} = k_1 C_W C_{EIO} + k_2 C_{MEG} C_{EIO} + k_3 C_{DEG} C_{EIO} \quad (4.58)$$

$$-\frac{dC_W}{dt} = k_1 C_W C_{EIO} \quad (4.59)$$

$$\frac{dC_{MEG}}{dt} = k_1 C_W C_{EIO} - k_2 C_{MEG} C_{EIO} \quad (4.60)$$

$$\frac{dC_{DEG}}{dt} = k_2 C_{MEG} C_{EIO} - k_3 C_{DEG} C_{EIO} \quad (4.61)$$

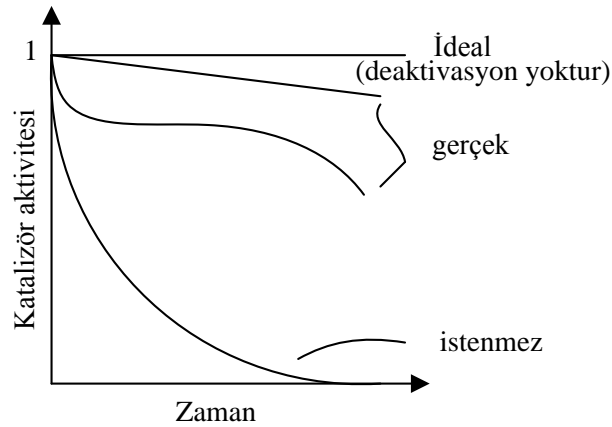
$$\frac{dC_{TEG}}{dt} = k_3 C_{DEG} C_{EIO} \quad (4.62)$$

eşitlikleri ile verilecektir. Deneysel verilerle test edilecek hız ifadeleri, bu eşitlikler olacaktır. Ayrıca deneysel veriler yardımıyla hız ifadesinde yer alan sabitlerin katalizör türü, miktarı ve sıcaklıkla değişimleri belirlenecektir.

5. KATALİZÖR DEAKTİVASYONU

Endüstriyel kullanımda hem homojen hem de heterojen katalizörler kimyasal ya da fiziksel prosesler sonucu deaktivasyona uğrarlar. Katalizör deaktivasyonu, katalizör aktivitesinin zamanla azalması olarak tanımlanmaktadır. Katalizörlerin kimyasal etkinliğini yitirmesi (aktivitesini kaybetmesi) katalizi etkisiz duruma getirmektedir. Bu durum gerçekleştiğinde katalizörler ya taze katalizörlerle değiştirilir ya da rejenere edilirler. Katalizör aktivitesi a , t süresince kullanılmış katalizör varlığındaki tepkime hızının taze katalizör varlığındaki tepkime hızına oranı olarak ifade edilir. Katalizör deaktivasyonu oluşmamişsa $a(t) = 1$ olacaktır. Olası katalizör deaktivasyonu Şekil 5.1’de görülmektedir [29, 30].

$$a(t) = \frac{r(t)}{r(t=0)} \quad (5.1)$$



Şekil 5.1. Katalizörlerin deaktivasyon davranışları [29]

Katalizör deaktivasyonu birçok proses için kaçınılmaz bir sonuçtur. Günümüzde deaktivasyonu durdurmaya veya yavaşlatmaya ya da kararlı katalizörler tasarlamaya yönelik araştırmalar sürmektedir [29].

5.1. Deaktivasyonun Sebepleri ve Mekanizmaları

Büyük ölçekli katalitik proseslerin işletmesinde en çok sorgulanan konulardan biri de katalizör deaktivasyonudur. Katalizörler beslemedeki su, buhar ya da diğer kirleticiler tarafından deaktive edilirler. Diğer taraftan katalitik yüzey ve gözenekler, tepkime sonucu oluşan kok veya hidrokarbonlar (petrol endüstrisi) tarafından kapatılabilirler. Yüksek sıcaklıklarda sinterleşme sonucu gözenekler deforme olabilir hatta tıkanabilir. Ayrıca taşıyıcı desteğin parçalanması sonucu katalizör etkinliği azalabilir. Deaktivasyon mekanizmaları genellikle beş grupta incelenir :

1. Zehirlenme
2. Kirlenme ya da koklaşma
3. Sinterleşme
4. Katalitik fazların buhar-katı ve/veya katı-katı tepkimeleri ile kaybolması
5. Mekanik deformasyon: katalizörün aşınması ve ezilmesi

Bu mekanizmalar yoluyla katalizör deaktivasyonun nasıl oluştuğu çeşitli kaynaklarda detaylı olarak verilmektedir [1, 29, 30, 37, 38].

5.2. Deaktivasyon Kinetiği

Katalizör deaktivasyonunu kontrol edebilmek için deaktivasyon kinetiğinin bilinmesi gerekir. Deaktivasyon kinetiği ayrılabilen ve ayrılamayan kinetik olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Ayrılabilen kinetikte, tepkime hızı ifadesi ve aktivite birbirinden bağımsız olarak verilir. Böylece katalizör bozunmasını ve tepkime kinetiğini birbirinden bağımsız olarak incelemek mümkün olacaktır. Ayrılamayan kinetikte ise katalizör deaktivasyonu ile tepkime kinetiği birbiri ile etkileşmekte olup birlikte incelenmeyi gerektirmektedir [1].

Ayrılamayan kinetik ifadelerin türetilmesi oldukça karmaşıktır. Bu nedenle çalışmalar daha çok ayrılabilen kinetik modelleri üzerinde yoğunlaşmıştır [39 - 42].

Katalizör deaktivasyon prosesi, kimyasal tepkimelere benzer şekilde, tepkime koşullarının ve aktivitenin bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Bu durumda katalizör deaktivasyon hız ifadesi,

$$r_d = -\frac{da}{dt} = p[a(t)]k_d(T)h(C_A, C_B, \dots, C_P) \quad (5.2)$$

şeklinde olacaktır. Burada k_d deaktivasyon hız sabiti olup Arrhenius eşitliği ile uyumlu olduğu kabul edilir. $h(C_i)$ ise genelde derişimden bağımsız ve bazı hallerde de derişimle lineer değişir. $p[a(t)]$ ise aktiflik terimidir ve genel olarak,

$$p(a) = a^m \quad (5.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada m deaktivasyon mertebesidir [1, 43].

Sinterleşme mekanizması ile gerçekleşen deaktivasyonun, 2. mertebeden olduğu bildirilmiştir [1]. Sabit sıcaklıkta, $h = 1$ alındığında (5.2) eşitliği,

$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d a^2 \quad (5.4)$$

(5.4) eşitliğine indirgenir. Başlangıç değerleri olarak $t=0$ 'da $a = 1$ alınıp çözüm gerçekleştirilirse sinterleşme için aktivasyon ifadesi;

$$a(t) = \frac{1}{1 + k_d t} \quad (5.5)$$

şeklinde elde edilir.

Katalizör aktivasyonu için önerilen diğer ifadeler;

$$a = \frac{1}{A^p t^{np} + 1} \quad (5.6)$$

$$a = \exp(-\alpha_1 C_C) \quad (5.7)$$

ve

$$a = \frac{1}{1 + \alpha_2 C_C} \quad (5.8)$$

şeklindedir. Burada n , A , α_1 , α_2 ve p deneysel olarak bulunması gereken sabitledir [1].

6. GEREÇ VE YÖNTEM

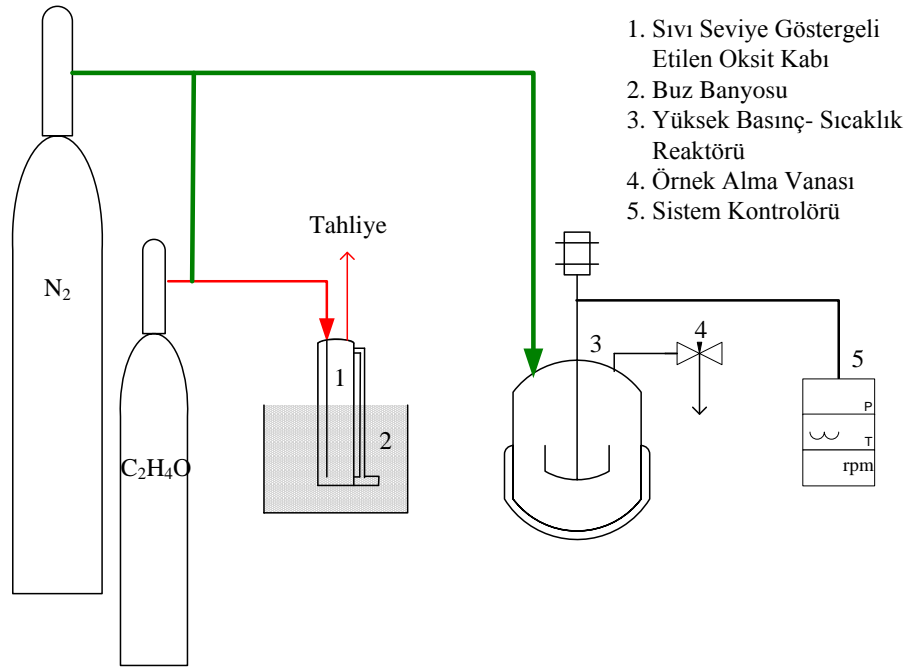
6.1. Deney Sistemi

Deneyle, Parr firmasından temin edilen PARR 4562 model, 450 cm³ hacme sahip, “yüksek sıcaklık-basınç reaktörü”nde, kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Tepkime sırasında sıcaklık yükselmesini önlemek için reaktör içerisine soğutma kangalı yerleştirilmiştir. Ayrıca tepkime ortamını gözlemleyebilmek için reaktörde 2 adet dikdörtgen izleme penceresi bulunmaktadır. Reaktör, bu pencerelere göre tasarlanmış mantolu ısıtıcı yardımı ile ısıtılmakta ve yine Parr firmasından temin edilen PARR 4843 kontrol ünitesi ile kontrol edilmektedir. Kontrol ünitesinde; sıcaklık kontrolörü, yüksek sıcaklık kesme modülü, karıştırma hızı kontrolörü ve basınç göstergesi bulunmaktadır. Reaktörde karıştırıcıya monte edilebilen, paslanmaz çelikten yapılmış katalizör sepeti de bulunmaktadır. Bu sepet, tepkime sırasında kullanılacak katalizörün reaktörün ölü bölgelerinde birikmesini engellemek ve örnek alma borusunun tıkanmasına mani olmak için kullanılmıştır. Sepet, elekli olup elek büyüklüğü katalizör parçacıklarının dışarı çıkmasına engel olabilecek kadar küçüktür.

Çalışmalar sırasında reaktant olarak Linde Gaz’dan temin edilen %99,9 saflıktaki etilen oksit ve 18,2 MΩ·cm dirence sahip deiyonize su kullanılarak MEG, DEG ve TEG üretimi amaçlanmıştır. Elde edilen ürünlerin analizi Gaz Kromatografisi cihazı ile yapılmıştır. Gaz Kromatografisi ile yapılan analizlerde iç standart olarak 1,3-bütandiol (%99,0) ve çözücü olarak metanol (%99,5) kullanılmıştır.

İstenilen miktarda etilen oksidin reaktöre alınabilmesi için Anadolu Üniversitesi Torna Atölyesi’nde, Tip 316 paslanmaz çelikten yaptırılan ve sıvı seviye göstergesi olan bir kap kullanılmıştır.

Bu çalışma kapsamında kurulan deney seti, Şekil 6.1’de görülmektedir.



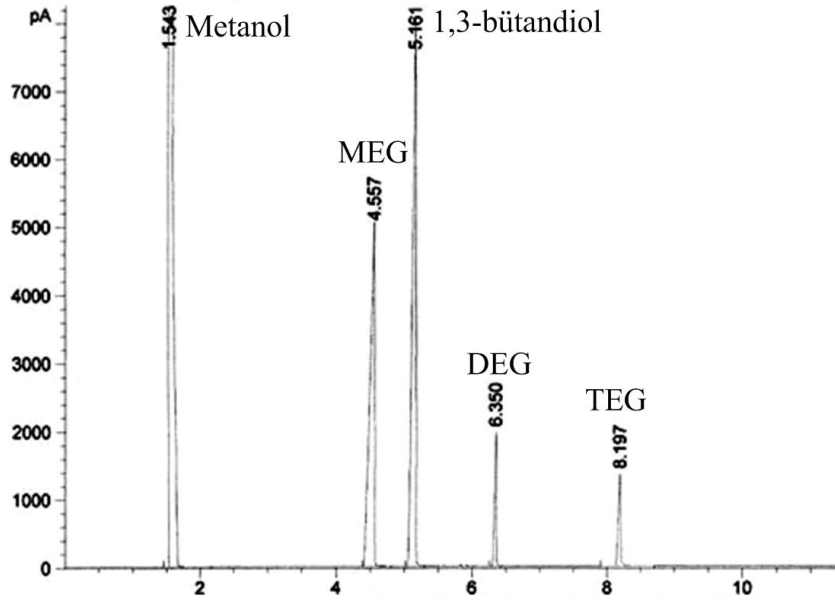
Şekil 6.1. Deney seti

6.2. Deneysel Yöntem

Reaktant olarak kullanılan etilen oksit, tüp içinde basınç altında sıvı halde bulunmaktadır. Etilen oksidin reaktöre istenilen miktarda verilebilmesi için, tüpteki etilen oksit öncelikle sıvı seviye göstergeli paslanmaz çelikten imal edilmiş olan kaba alınmıştır. Bu kaba gönderilen sıvı etilen oksit, bir enjektör yardımıyla alınarak reaktördeki miktarı belli su içerisine, istenilen W/EtO mol oranında enjekte edilmiştir. Bütün deneylerde toplam hacim 150 mL olarak sabit tutulmuştur. Sistem soğuk iken reaktör içerisinde, 3,4 atm_g basıncında N₂ atmosferi oluşturulmuştur. Daha sonra, yüksek basınç-sıcaklık reaktörü sistem kontrolörü yardımıyla, reaktör içeriği öngörülen sıcaklığa getirilmiş ve deney süresince bu sıcaklık sabit tutulmuştur. Reaktörün istenilen tepkime sıcaklığına ulaştığı anda, ilk örnek soğuk bir trap (tuzak) içine alınarak tepkime karışımının başlangıç bileşimini belirlemek amacı ile analiz edilmiştir. Bundan sonra, belirli

aralıklarda septumlu bir vial yardımı ile 3 ml'lik örnekler alınmış ve analiz edilmiştir.

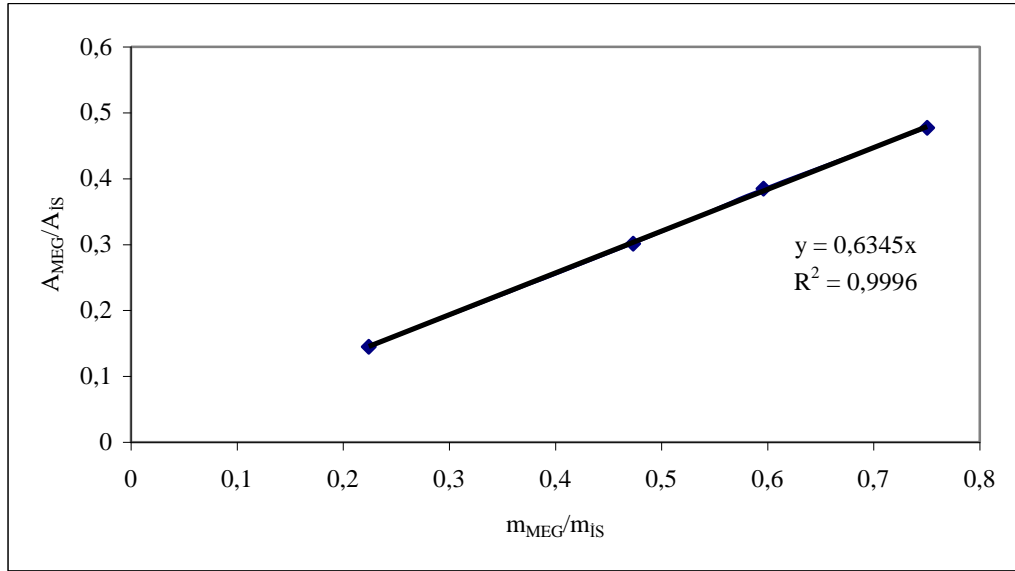
Bu çalışmada ürünleri analiz etmek için FID dedektöre sahip HP 7890 Gaz Kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Ayrıca ürünleri ayırmada 30 m uzunluğunda, 0,32 mm iç çaplı ve 0,25 µm film kalınlığındaki HP-INNOWax kolon kullanılmıştır. Öncelikle, her bir bileşenin kolondaki alıkonma sürelerine bağlı olarak uygun bir ayırımın sağlandığı sıcaklık programı belirlenmiştir. Cihazda uygulanan sıcaklık programı; 100 °C'de 1 dakika, 20 °C/dakika hızla 220 °C'ye, 220 °C'de 10 dakika şeklindedir. Detektör sıcaklığı ve enjeksiyon port sıcaklığı 250 °C olup split oranı 1/20'dir. Analize ilişkin kalitatif sonuçlar, Şekil 6.2'de görülmektedir.



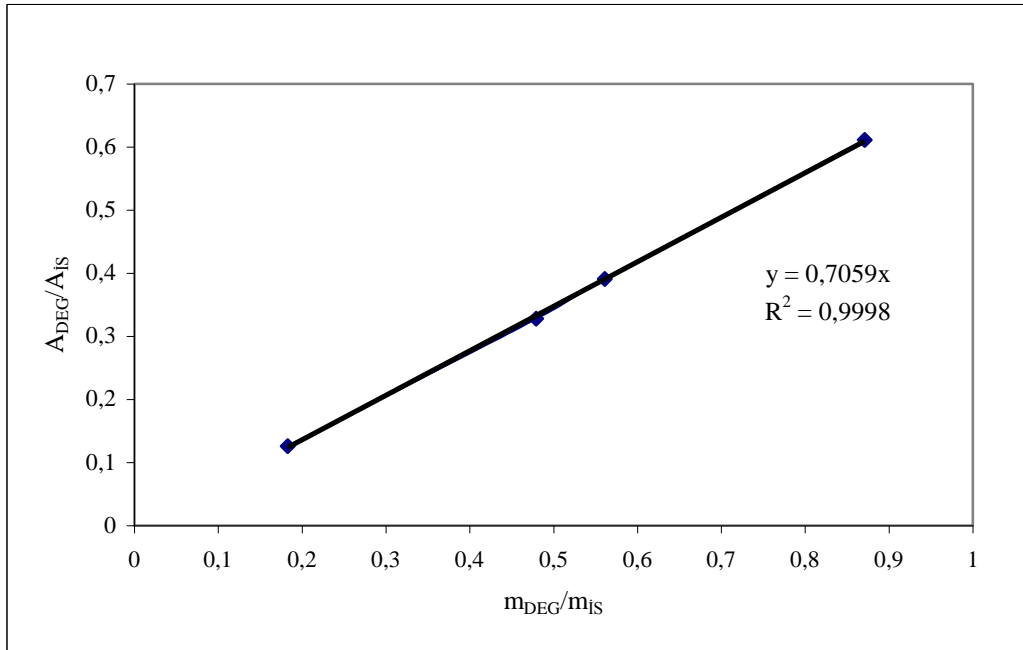
Şekil 6.2. Tepkime karışımını oluşturan bileşenlerin alıkonma süreleri

Kantitatif analiz için iç standart yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemde, numune karışımına eklenen ve miktarı bilinen bir iç standart maddenin alanı ile miktarı bilinmeyen maddenin alanının oranından yararlanılır [44]. İç standart olarak; analiz edilecek numune ile benzer özellikler göstermesi, karışımla tepkime vermemesi ve miktarı belirlenecek maddelerin pikleri arasında bir pik vermesi nedeniyle 1,3-bütandiol seçilmiştir. Kantitatif analizde kullanılmak üzere miktarı bilinen saf haldeki MEG, DEG ve TEG'in sulu karışımları hazırlanmıştır. Bu

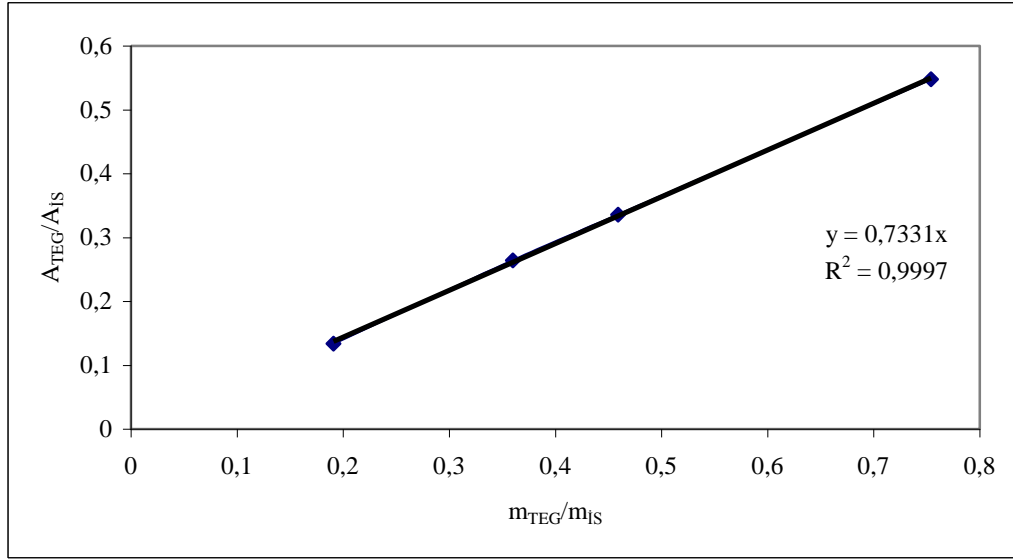
karışımlara, standart madde ve çözücü ilave edildikten sonra alınan 1 μL 'lik örnek Gaz Kromatografisi cihazına enjekte edilmiş ve kantitatif tayinlerde kullanılmak üzere bileşenlere ait kalibrasyon doğruları hazırlanmıştır. Kalibrasyon doğrularının elde edilmesinde dört kez tekrarlanan analiz sonuçlarının ortalaması kullanılmıştır. Bu doğrular, Şekil 6.3, 6.4 ve 6.5'de verilmektedir.



Şekil 6.3. MEG için kalibrasyon doğrusu



Şekil 6.4. DEG için kalibrasyon doğrusu



Şekil 6.5. TEG için kalibrasyon doğrusu

Elde edilen kalibrasyon doğruları kullanılarak; belirli zaman aralığında reaktörden alınan örneklerde ürünlerin ve reaktantların derişimleri hesaplanmıştır. Etilen oksit ve su derişimleri, (1.1), (1.2) ve (1.3)'de verilen stokiyometrik denklikler temel alınarak, kütle denkliği ile bulunmuştur. Bu nedenle, etilen oksidin başlangıç derişimi, tepkime tamamlandığında elde edilen ürünlerin derişimleri kullanılarak belirlenmiştir.

6.3. Katalizör Hazırlama

Bikarbonat iyonu, α -oksitlerin hidratlanmasında en aktif ve en kolay bulunabilir nükleofilik katalizördür [23]. Bu nedenle, Cl^- formundaki anyonik reçineler HCO_3^- formuna dönüştürüldükten sonra etilen oksit-su tepkimesinde katalizör olarak, araştırmacılar tarafından, kullanılmıştır [24, 25].

Literatür bilgilerinden yararlanarak, klor formundaki anyonik reçineler (Amberjet 4200, Lewatit MonoPlus M500, Dowex SBR ve Dowex Marathon A) bikarbonat formuna şu sıra takip edilerek dönüştürülmüştür [18]. Kuru temele göre 69,12 g reçine 150 ml su ile bulamaç haline getirildikten sonra 60 cm yüksekliğinde, 2,5 cm çapında bir iyon değiştirici kolona doldurulmuştur. Daha

sonra reçine 375 ml metanol kullanılarak 1 saat süre ile yıkanmış ve azot atmosferinde 1,5 saat süre ile kurutulmuştur (Şekil 6.6). Kurutulan reçine üzerinden 0,92 M'lık 2,5 litre NaHCO_3 çözeltisi 5 saat süre ile geçirilmiş ve reçine klor formundan bikarbonat formuna dönüştürülmüştür. Daha sonra reçine 1200 ml deionize su ile 2 saat süreyle yıkanmış ve vakumlu etüvde kurutulularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 6.6. İyon değiştirici reçinelerin hazırlanması

Hazırlanan reçinelerin bikarbonat formuna dönüşüm oranını bulmak üzere hazırlanan reğinelerden alınan numune %10'luk NaCl çözeltisiyle tekrar klor formuna dönüştürülmüş [24, 25] ve çözeltiye geçen HCO_3^- iyonu bromokrezol yeşili indikatörlüğünde 0,1 N'lik HCl asit çözeltisiyle titre edilmiştir [45].

Katalizör olarak test edilecek olan Amberjet 4200, Lewatit MonoPlus M500, Dowex SBR ve Dowex Marathon A iyon değiştirici reçinelerin özellikleri Çizelge 6.1'de ve bu reçinelerin HCO_3^- kapasiteleri Çizelge 6.2'de verilmektedir. Deneylerde kullanılan katalizör miktarı, katalizörün üzerinde taşıdığı HCO_3^- miktarı temel alınarak ifade edilmiştir.

Çizelge 6.1. Katalizör olarak kullanılan iyon değiştirici reçinelerin özellikleri

	Amberjet 4200	Lewatit MonoPlus M500	Dowex SBR	Dowex Marathon A
Ticari Adı	Rohm and Haas Co.	LANXESS Germany GmbH.	Dow Chemical Co.	Dow Chemical Co.
Fonksiyonel Grup	$-\text{[Ph-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)}_3\text{]}^+$	$-\text{[Ph-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)}_3\text{]}^+$	$-\text{[Ph-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)}_3\text{]}^+$	$-\text{[Ph-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)}_3\text{]}^+$
Nem İçeriği, %	53,2	48-55	50-56	50-60
Toplam Değiştirme Kapasitesi, eş değer/L	>1,3	>1,3	1,4	1,2
Partikül Boyutu, mm	0,425-0,850	0,62	0,3-1,2	0,525-0,625
Matris Yapısı	Jelimsi	Jelimsi	Jelimsi	Jelimsi

Çizelge 6.2. Kullanılan katalizörlerin, ağırlık yüzdesi olarak, HCO_3^- kapasiteleri

Ticari Adı	HCO_3^- , %
Amberjet 4200 (Sigma-Aldrich)	20,26
Lewatit MonoPlus M 500	22,71
Dowex Marathon A	22,22
Dowex SBR	21,89

6.4. Etilen Oksit-Su Tepkimesi Kinetik Deneyleri

6.4.1. Katalizörsüz ortamda etilen oksit-su tepkimesi

Etilen oksit-su tepkimesi, katalitik etkiyi kıyaslayabilmek amacı ile, katalizör yokluğunda, ilk basınç 3,4 atm, karıştırma hızı 250 devir/dakika ve 358, 373 ve 388 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

6.4.2. Etilen oksit-su tepkimesi için katalizör seçimi

Katalizörler arasında, katalitik aktiviteyi ve monoetilen glikol seçiciliğini kıyaslamak üzere 0,23 mol HCO_3^-/L eşdeğere sahip Amberjet 4200/ HCO_3^- , Lewatit MonoPlus M500/ HCO_3^- , Dowex SBR/ HCO_3^- ve Dowex Marathon A/ HCO_3^- iyon değiştiriciler varlığında, 358 K sabit sıcaklıkta etilen oksit-su tepkimesi gerçekleştirilmiştir.

6.4.3. Katalizörlü ortamda etilen oksit-su tepkimesi

Dört tür reçine arasında, optimum aktivite ve seçiciliğe sahip katalizör varlığında etilen oksit-su tepkimesi için, sıcaklık, katalizör miktarı ve reaktant mol oranı parametrelerini incelemek üzere deneyler gerçekleştirilmiştir.

6.4.3.1. Sıcaklığın tepkime hızı üzerine etkisi

Sıcaklık parametresini incelemek üzere; 0,15 mol HCO_3^-/L sabit katalizör varlığında ve 5/1 W/EtO mol oranında 338, 348, 358 ve 368 K sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir.

6.4.3.2. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerine etkisi

Katalizör miktarı parametresini incelemek üzere; 358 K sabit sıcaklıkta ve 5/1 W/EtO mol oranında 0,05, 0,11, 0,15 ve 0,23 mol HCO_3^-/L katalizör varlığında, etilen oksit-su tepkimesi gerçekleştirilmiştir.

6.4.3.3. Reaktant mol oranının tepkime hızı üzerine etkisi

W/EtO mol oranı parametresini incelemek üzere; 358 K sabit sıcaklıkta ve 0,15 mol HCO_3^-/L sabit katalizör miktarında 1,61/1, 4,68/1, 7,92/1 ve 10,44/1 W/EtO mol oranlarında deneyler yapılmıştır.

6.4.4. Katalizör deaktivasyonu

Denenen dört reçine arasında, aktiflik ve monoetilen glikol seçiciliği açısından optimum değerlere sahip Amberjet 4200/ HCO_3^- 'ın üreticisi, Rohm&Haas, katalizör için en yüksek çalışma sıcaklığını 350 K olarak belirtmiştir. Bu nedenle katalizörün deaktivasyonunu belirlemek için bu sıcaklığın altında bir sıcaklık, 343 K, seçilmiştir. Bu sıcaklıkta, 5/1 W/EtO mol oranında ve 0,19 mol HCO_3^-/L katalizör varlığında tepkimenin tamamlanması, aynı katalizör kullanılarak, 5 kez tekrarlanmıştır. Taze ve kullanılmış katalizör varlığında elde edilen tepkime hızları karşılaştırılarak kullanım sayısına bağlı olarak aktiviteler belirlenmiştir.

7. DENEYSEL BULGULAR VE YORUMLANMASI

7.1. Katalizörsüz Ortamda Etilen Oksit-Su Tepkimesi

Etilen oksit-su tepkimesi, katalitik etkiyi kıyaslayabilmek amacı ile, katalizör yokluğunda, ilk basınç 3,4 atm, karıştırma hızı 250 devir/dakika ve 358, 373 ve 388 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde zamana bağlı olarak ölçülen MEG, DEG ve TEG derişimleri ve bu sonuçlar yardımı ile hesaplanan EtO, W derişimleri ve ürün seçicilikleri Çizelge 7.1, 7.2 ve 7.3'de verilmektedir.

Ürün seçiciliği; sözkonusu ürünün o anda harcanmış olan etilen oksit miktarına oranı olarak tanımlanmıştır.

Çizelge 7.1. 358 K sıcaklık ve katalizörsüz ortamda, zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	33,729	7,7368	0,113	0,0038	0,0042	-	-	-
45	33,0757	7,054	0,738	0,0309	0,0054	0,9044	0,0379	0,00662
90	32,2267	6,1366	1,522	0,0925	0,0088	0,8780	0,0534	0,00508
135	31,6453	5,4889	2,042	0,149	0,0137	0,8576	0,0626	0,00575
195	30,6193	4,3139	2,93	0,276	0,0247	0,8239	0,0776	0,00695
255	30,1427	3,7241	3,304	0,368	0,0353	0,7969	0,0888	0,00851
325	29,3466	2,7398	3,93	0,52	0,0534	0,7661	0,1014	0,01041
405	28,9344	2,2012	4,23	0,618	0,0676	0,7462	0,1090	0,01192
505	28,2794	1,3562	4,717	0,764	0,0896	0,7242	0,1173	0,01376

Çizelge 7.2. 373 K sıcaklık ve katalizörsüz ortamda, zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	32,2961	7,7874	0,432	0,0171	0,0048	-	-	-
20	31,5053	6,94201	1,171	0,0662	0,00753	0,8831	0,04992	0,00568
40	30,3709	5,6897	2,195	0,169	0,0151	0,8513	0,06555	0,00586
60	29,9342	5,1706	2,556	0,238	0,0218	0,8252	0,07684	0,00704
85	28,9265	3,9755	3,393	0,392	0,0385	0,7904	0,09132	0,00897
110	28,5449	3,4947	3,685	0,472	0,0481	0,7720	0,09888	0,01008
145	27,9945	2,7615	4,074	0,612	0,0695	0,7399	0,11114	0,01262
185	27,1674	1,7222	4,713	0,776	0,0936	0,7200	0,11855	0,01430
250	26,872	1,291	4,891	0,875	0,112	0,7010	0,12541	0,01605

Çizelge 7.3. 388 K sıcaklık ve katalizörsüz ortamda, zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	34,416	7,3406	0,211	0,0086	0,0044	-	-	-
10	33,376	6,2345	1,189	0,0678	0,00762	0,8824	0,0503	0,00566
20	32,615	5,3916	1,872	0,14	0,0128	0,8546	0,0639	0,00584
30	31,667	4,3045	2,693	0,257	0,0235	0,8217	0,0784	0,00717
45	30,742	3,2035	3,458	0,401	0,0395	0,7898	0,0916	0,00902
60	29,692	1,8865	4,269	0,612	0,0675	0,7495	0,1075	0,01185
80	29,171	1,1934	4,638	0,743	0,0882	0,7260	0,1163	0,01381
100	28,793	0,6920	4,908	0,835	0,104	0,7123	0,1212	0,01509
130	28,322	0,0940	5,267	0,932	0,119	0,7034	0,1245	0,01589

Etilen oksit-su tepkimesine ilişkin tepkime mekanizmasının (1.1), (1.2) ve (1.3) eşitlikleri ile verilebileceği öngörülmüştür.

Yazım kolaylığı açısından bu mekanizma bundan sonra sembollerle aşağıdaki şekilde yazılacaktır:



İlk deneysel çalışmalarda elde edilen deneysel veriler, TEG'den daha yüksek polietilen glikol oluşumunun ihmal edilebilir seviyede olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, (7.1), (7.2) ve (7.3) tepkimelerinin; tersinmez ve elementeri oldukları varsayılarak hız ifadeleri (4.58) – (4.62) eşitlikleri ile verilebilecektir.

Bu eşitliklerde yeralan hız sabitleri, k_1 , k_2 ve k_3 , Çizelge 7.1-7.3'de verilen değerler kullanılarak ortalama değer yöntemi [46] ve MATLAB 7.0 programı yardımıyla hesaplanmıştır. Her bir sıcaklık için hesaplanan ortalama k_1 , k_2 ve k_3 hız sabitleri Çizelge 7.4'de görülmektedir.

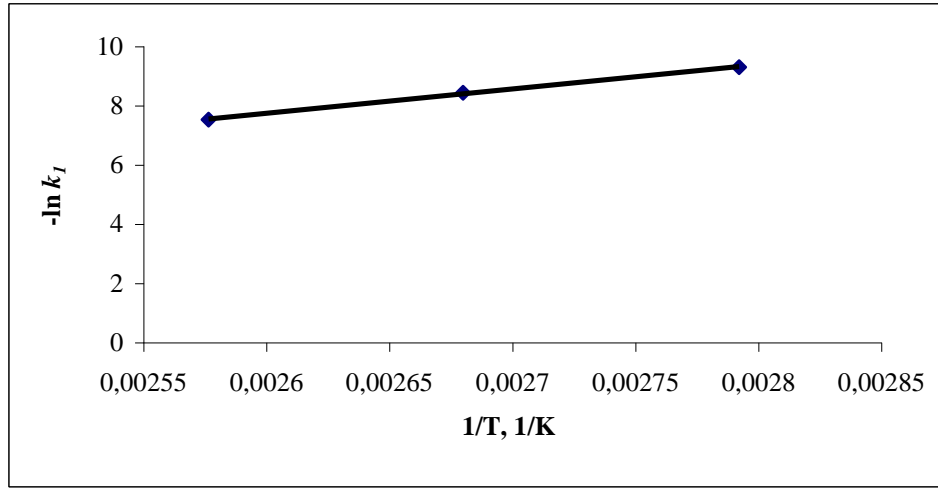
Çizelge 7.4. Katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda hesaplanan ortalama k_1 , k_2 ve k_3 değerleri

T, K	$k_1 \times 10^4$, L/mol·dak	$k_2 \times 10^4$, L/mol·dak	$k_3 \times 10^4$, L/mol·dak
358	0,9070	1,688	1,604
373	2,1439	4,019	3,684
388	5,3516	11,070	11,00

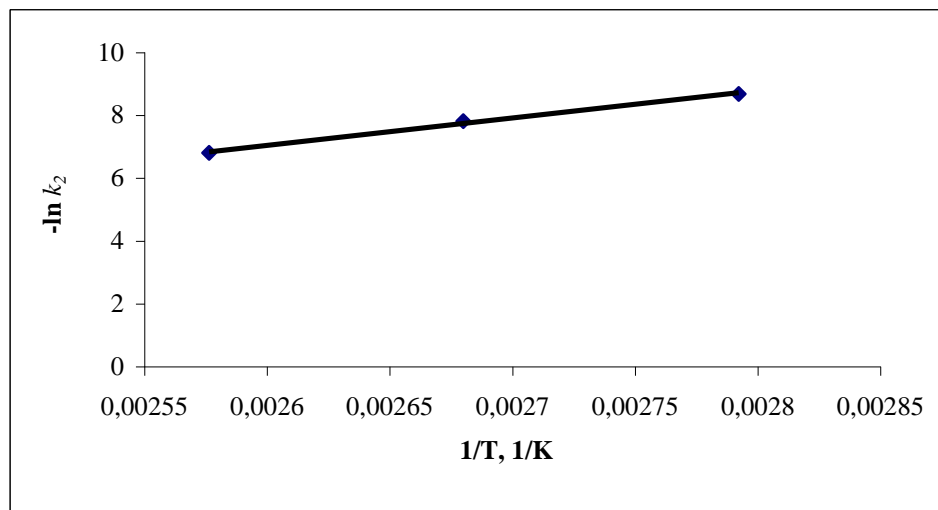
Hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimlerini belirlemek üzere Çizelge 7.4'deki değerler Arrhenius eşitliği ile test edilmiştir. Arrhenius eşitliği logaritmik formda aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$-\ln k = \frac{E}{R} \frac{1}{T} - \ln k_0 \quad (7.4)$$

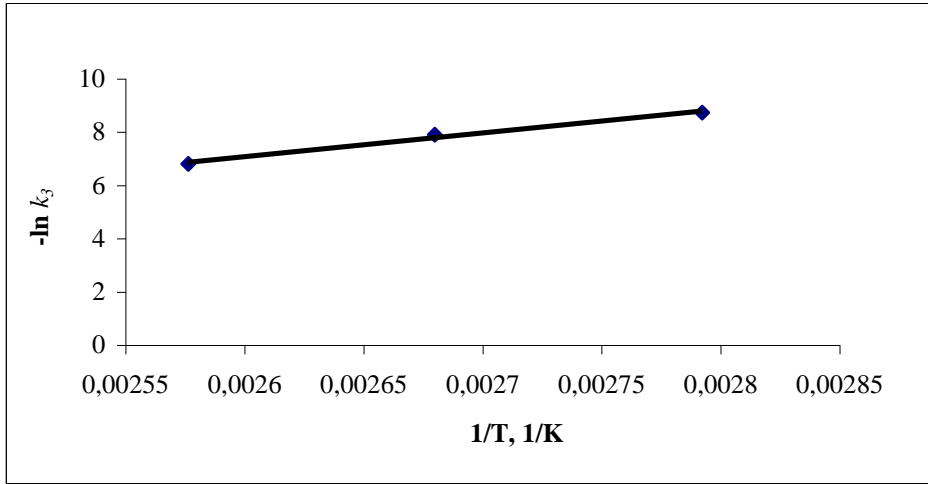
Denklem (7.4)'de görüleceği üzere $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile eğimi E/R ve kesim noktası $(-\ln k_0)$ olan bir doğru elde edilmiştir. Çizelge 7.4'deki değerlerin grafiğe geçirilmesi ile, her bir hız sabiti için, elde edilen doğrular Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3'de verilmektedir.



Şekil 7.1. $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k_1)$ grafiği



Şekil 7.2. $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k_2)$ grafiği



Şekil 7.3. 1/T'ye karşı (-ln k₃) grafiği

Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3'deki doğruların eğim ve kesim noktalarından; MEG için aktivasyon enerjisi 68340 J/mol ve frekans faktörü 8,22X10⁵ L/mol·dak, DEG için aktivasyon enerjisi 72330 J/mol ve frekans faktörü 5,78X10⁶ L/mol·dak ve TEG için aktivasyon enerjisi 74000 J/mol ve frekans faktörü 9,44X10⁶ L/mol·dak olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Arrhenius eşitliğinde yerine konulduğunda k₁, k₂ ve k₃ hız sabitlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak,

$$k_1(L/(mol \cdot dak)) = \exp\left(13,62 - \frac{8220}{T}\right) \quad (7.5)$$

$$k_2(L/(mol \cdot dak)) = \exp\left(15,57 - \frac{8700}{T}\right) \quad (7.6)$$

$$k_3(L/(mol \cdot dak)) = \exp\left(16,06 - \frac{8900}{T}\right) \quad (7.7)$$

şeklinde ifade edilebileceği gösterilmiştir.

7.2. Etilen Oksit-Su Tepkimesi İçin Katalizör Seçimi

Etilen oksit dönüşüm hızını ve monoetilen glikol seçiciliğini arttıracak olan katalizörün seçimi için, Bölüm 6.3'de belirtildiği şekilde hazırlanan dört tür iyon değiştirici reçinenin 0,23 mol HCO_3^-/L eşdeğerine karşılık gelen miktarlarının varlığında ve 358 K sabit sıcaklıkta etilen oksit-su tepkimesi deneyleri yapılmıştır.

Amberjet 4200/ HCO_3^- , Lewatit M500/ HCO_3^- , Dowex SBR/ HCO_3^- ve Dowex Marathon A/ HCO_3^- katalizörlüğünde yapılan deneylere ait sonuçlar sırasıyla Çizelge 7.5, 7.6, 7.7 ve 7.8'de verilmektedir.

Çizelge 7.5. 358 K sıcaklıkta 0,23 mol HCO_3^-/L Amberjet 4200/ HCO_3^- katalizörlüğünde zamana karşı elde edilen ürün ve reaktant derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	36,0950	6,1999	0,604	0,00689	0,0041	-	-	-
5	35,2779	5,3766	1,415	0,0129	0,0042	0,9736	0,0089	0,00289
15	34,3204	4,4003	2,354	0,0311	0,0045	0,9688	0,0128	0,00185
25	32,7042	2,7390	3,926	0,0744	0,00539	0,9597	0,0182	0,00132
35	32,1319	2,1398	4,472	0,1	0,00608	0,9535	0,0213	0,00130
50	31,2533	1,2249	5,315	0,135	0,00671	0,9482	0,0241	0,00120
65	30,6776	0,6219	5,864	0,161	0,00737	0,9446	0,0259	0,00119
85	30,3282	0,2527	6,194	0,18	0,00778	0,9417	0,0274	0,00118
145	30,2950	0,2141	6,222	0,185	0,00796	0,9405	0,0280	0,00120

Çizelge 7.6. 358 K sıcaklıkta 0,23 mol HCO₃⁻/L Lewatit M500/HCO₃⁻ katalizörlüğünde zamana karşı elde edilen ürün ve reaktant derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	34,4849	7,1937	0,283	0,016	0,0061	-	-	-
25	31,5861	4,2455	3,132	0,0661	0,00578	0,9544	0,0201	0,00176
50	29,5915	2,1696	5,047	0,144	0,00746	0,9421	0,0269	0,00139
70	28,4449	0,9607	6,133	0,203	0,00911	0,9340	0,0309	0,00139
90	28,1090	0,5961	6,441	0,23	0,00997	0,9293	0,0332	0,00144
115	27,8354	0,3042	6,697	0,247	0,0106	0,9272	0,0342	0,00147
140	27,7782	0,2396	6,747	0,254	0,0108	0,9258	0,0349	0,00148
165	27,6519	0,1057	6,866	0,261	0,0111	0,9252	0,0352	0,00150
210	27,6298	0,0804	6,885	0,264	0,0112	0,9246	0,0355	0,00150

Çizelge 7.7. 358 K sıcaklıkta 0,23 mol HCO₃⁻/L Dowex SBR/HCO₃⁻ katalizörlüğünde zamana karşı elde edilen ürün ve reaktant derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	35,4673	6,6254	0,465	0,0035	0,0042	-	-	-
5	34,2152	5,3591	1,703	0,0176	0,00424	0,9726	0,0101	0,00242
10	33,6153	4,747	2,291	0,0291	0,0046	0,9695	0,0123	0,00195
20	32,3917	3,4882	3,48	0,0631	0,0052	0,9608	0,0174	0,00144
30	31,5714	2,6359	4,269	0,0937	0,0059	0,9542	0,0209	0,00132
45	31,0765	2,1145	4,738	0,119	0,0065	0,9485	0,0238	0,00130
60	30,4326	1,4328	5,345	0,155	0,0074	0,9415	0,0273	0,00130
80	29,996	0,972	5,758	0,178	0,008	0,9381	0,0290	0,00130
145	29,3101	0,2513	6,41	0,211	0,0089	0,9346	0,0308	0,00130

Çizelge 7.8. 358 K sıcaklıkta 0,23 mol HCO_3^-/L Dowex Marathon A/ HCO_3^- katalizörlüğünde zamana karşı elde edilen ürün ve reaktant derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	35,4969	6,5046	0,545	0,0038	0,00427	-	-	-
10	34,2579	5,2484	1,767	0,0207	0,0044	0,9700	0,0114	0,00242
20	32,7728	3,7296	3,219	0,0532	0,00501	0,9636	0,0159	0,00150
30	31,7399	2,6590	4,215	0,0893	0,00581	0,9556	0,0202	0,00132
45	31,2427	2,1360	4,687	0,114	0,00634	0,9499	0,0231	0,00128
60	30,9122	1,7875	5	0,131	0,00684	0,9465	0,0248	0,00129
85	29,7189	0,5356	6,136	0,187	0,00813	0,9390	0,0286	0,00124
120	29,5574	0,3602	6,284	0,2	0,0086	0,9365	0,0298	0,00128
180	29,2861	0,0763	6,543	0,212	0,0089	0,9356	0,0303	0,00127

Etilen oksit başlangıç derişimi, tepkimenin tamamlanması durumunda ölçülen ürün derişimleri kullanılarak stokiyometrik kütle denkleğinden hesaplanmıştır. Reaktöre etilen oksit konulması ve reaktörde N_2 ortamı oluşturulması sırasında oluşan etilen oksit kayıpları nedeniyle W/EtO mol oranı her deney için küçük sapmalar göstermektedir. Bununla beraber, katalizör türü dışında, her bir deney için koşulların aynı olduğu varsayılmıştır. Her bir katalizör için hız sabitleri k_1 , k_2 ve k_3 ortalama değer yöntemi ve MATLAB 7.0 programı yardımıyla hesaplanmıştır. Amberjet 4200/ HCO_3^- , Lewatit M500/ HCO_3^- , Dowex SBR/ HCO_3^- ve Dowex Marathon A/ HCO_3^- katalizörleri için hesaplanan ortalama k_1 , k_2 ve k_3 hız sabitleri Çizelge 7.9’da verilmektedir.

Çizelge 7.9. 0,23 mol HCO_3^-/L eşdeğerinde farklı katalizörler varlığında ve 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen etilen oksit-su tepkimesi için hesaplanan ortalama k_1 , k_2 ve k_3 değerleri

Katalizör	$k_1 \times 10^4$, L/mol·dak	$k_2 \times 10^4$, L/mol·dak	$k_3 \times 10^4$, L/mol·dak
Amberjet 4200 / HCO_3^-	9,0859	2,8872	3,6527
Lewatit M500 / HCO_3^-	8,2836	2,4793	1,5764
Dowex SBR / HCO_3^-	8,0836	2,5729	2,6199
Dowex Marathon A / HCO_3^-	7,5367	2,4841	2,5693

Etilen oksit-su tepkimesinin homojen fazda gerçekleştiği varsayımı yapılarak bulunan ve Çizelge 7.9'da verilen ortalama k_1 , k_2 ve k_3 değerleri kullanılarak (4.58), (4.59), (4.60), (4.61) ve (4.62)'de verilen diferansiyel denklemler, Polymath 6.10 programı yardımıyla çözülmüştür. Bu çözümden elde edilen zaman-etilen oksit derişimleri, W/EtO=5/1 sabit mol oranında, Çizelge 7.10-7.14'de verilmektedir.

Çizelge 7.10. T=358 K, W/EtO=5/1, katalizörsüz ortam için zaman –EtO derişim değerleri

t, dak.	C _{EtO} , mol/L
0	7
45	6,058
90	5,228
135	4,5
180	3,866
260	2,939
370	2,003
450	1,511
667	0,698

Çizelge 7.11. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Amberjet 4200 katalizörü varlığında zaman –EtO derişim değerleri

t, dak.	C _{EtO} , mol/L
0	7
5	5,981
15	4,401
25	3,265
35	2,437
50	1,583
65	1,034
79	0,698

Çizelge 7.12. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Lewatit M500 katalizörü varlığında zaman –EtO derişim değerleri

t, dak.	C _{EtO} , mol/L
0	7
5	6,064
15	4,583
25	3,489
35	2,670
55	1,582
87	0,696

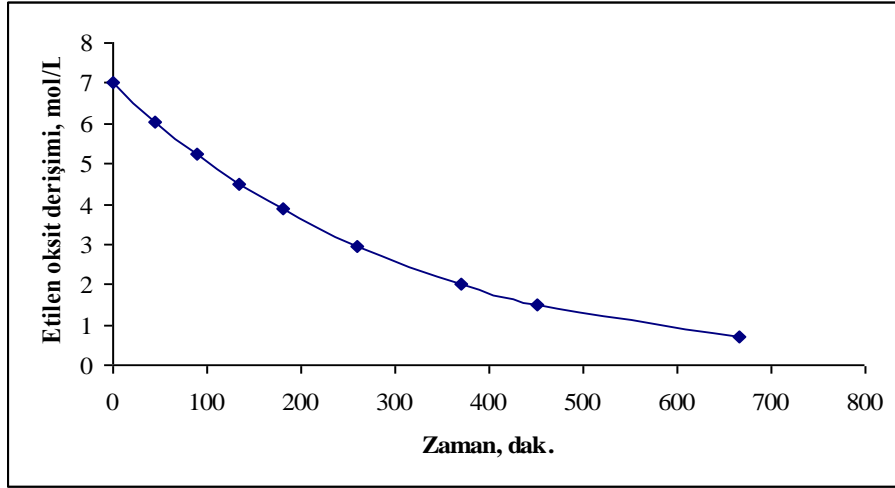
Çizelge 7.13. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Dowex SBR katalizörü varlığında zaman –EtO derişim değerleri

t, dak.	C _{EtO} , mol/L
0	7
10	5,301
20	4,046
30	3,107
45	2,106
65	1,267
89	0,694

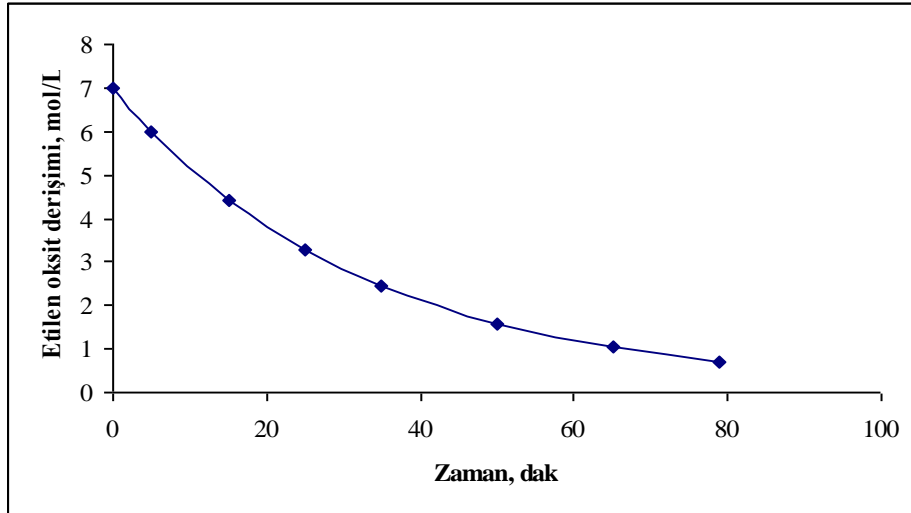
Çizelge 7.14. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Dowex Marathon A katalizörü varlığında zaman –EtO derişim değerleri

t, dak.	C _{EtO} , mol/L
0	7
10	5,400
20	4,194
30	3,275
45	2,275
70	1,256
95	0,699

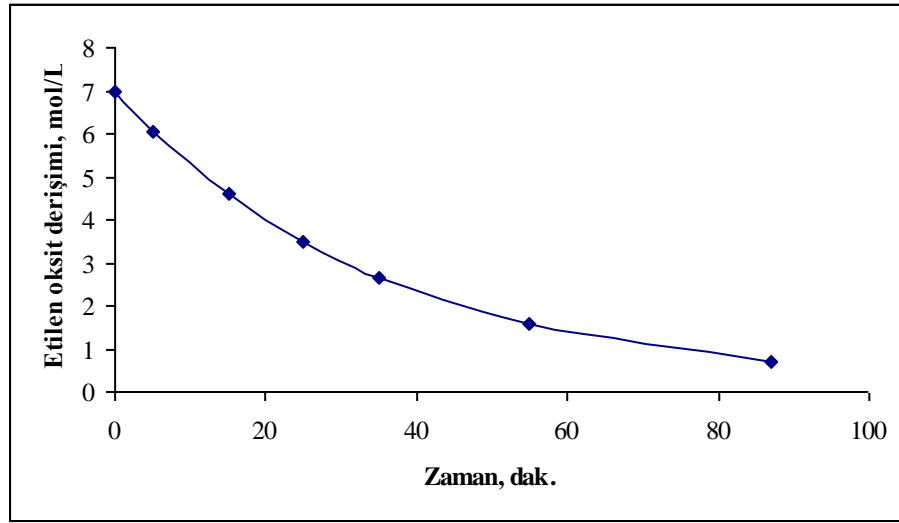
Çizelge 7.10-7.14 değerleri kullanılarak oluşturulan Şekil 7.4-7.8'deki eğrilerin eğimlerinden, derişime bağı olarak hız değerleri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.15-7.19'da verilmektedir.



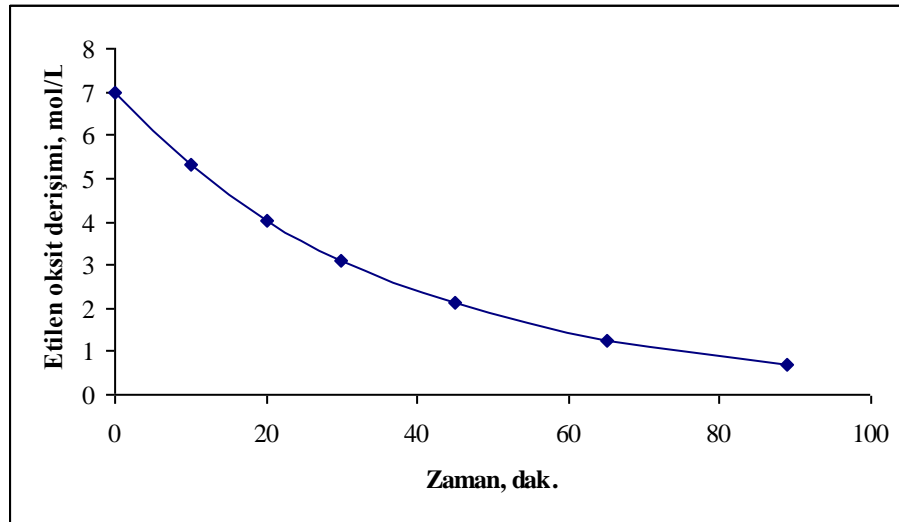
Şekil 7.4. T=358 K, W/EtO=5/1, katalizörsüz ortam için zaman -EtO derişim grafiğı



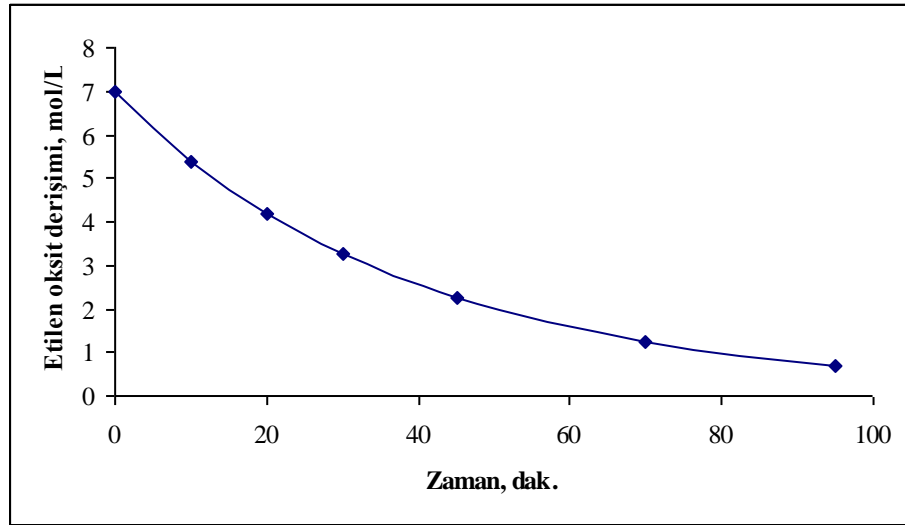
Şekil 7.5. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Amberjet 4200 katalizörü varlığında zaman -EtO derişim grafiğı



Şekil 7.6. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Lewatit M500 katalizörü varlığında zaman -EtO derişim grafiği



Şekil 7.7. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO_3^-/L Dowex SBR katalizörü varlığında zaman -EtO derişim grafiği



Şekil 7.8. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Dowex Marathon A katalizörü varlığında zaman –EtO derişim grafiği

Çizelge 7.15. T=358 K, W/EtO=5/1, katalizörsüz ortam için EtO derişimi-tepkime hızı değerleri

C _{EtO} , mol/L	-dC _{EtO} /dt
7	0,0229
6,058	0,0199
5,228	0,0173
4,500	0,015
3,866	0,013
2,939	0,0101
2,003	0,00701
1,511	0,00536
0,698	0,00255

Çizelge 7.16. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Amberjet 4200 katalizörü varlığında EtO derişimi-tepkime hızı değerleri

C_{EtO}, mol/L	-dC_{EtO}/dt
7	0,223
5,981	0,187
4,401	0,133
3,265	0,0964
2,437	0,0708
1,583	0,0452
1,034	0,0292
0,698	0,0195

Çizelge 7.17. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Lewatit M500 katalizörü varlığında EtO derişimi-tepkime hızı değerleri

C_{EtO}, mol/L	-dC_{EtO}/dt
7	0,2028
6,064	0,1725
4,583	0,1265
3,489	0,0942
2,670	0,0708
1,582	0,0410
0,696	0,0177

Çizelge 7.18. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Dowex SBR katalizörü varlığında EtO derişimi-tepkime hızı değerleri

C_{EtO}, mol/L	-dC_{EtO}/dt
7	0,1947
5,301	0,1458
4,046	0,1086
3,107	0,0813
2,106	0,0536
1,267	0,0320
0,694	0,0182

Çizelge 7.19. T=358 K, W/EtO=5/1, 0,23 mol HCO₃⁻/L Dowex Marathon A katalizörü varlığında EtO derişimi-tepkime hızı değerleri

C _{EtO} , mol/L	-dC _{EtO} /dt
7	0,1816
5,400	0,1387
4,194	0,1054
3,275	0,0803
2,275	0,0543
1,256	0,0296
0,699	0,0172

Ortalama tepkime hızı,

$$(-r_{EtO})_{ort} = \frac{\int_{C_{EtO}}^{C_{EtO_0}} (-r_{EtO}) dC_{EtO}}{\Delta C_{EtO}} \quad (7.8)$$

eşitliği ile verilir. Çizelge 7.15-7.19'daki verileri kullanarak (7.8) eşitliğinin nümerik çözümünden elde edilen ortalama EtO harcanma hızları, katalizörsüz ortam ve her bir katalizör türü için, Çizelge 7.20'de verilmektedir. Çizelge 7.20'deki değerler, 0-0,90 EtO dönüşüm aralığında hesaplanmıştır.

Çizelge 7.20. Farklı tepkime ortamlarında hesaplanan ortalama EtO harcanma hızı ve MEG seçiciliği

Tepkime Ortamı	Etilen oksit dönüşüm aralığı	(-r _{EtO}) _{ort} , mol/L·dak	MEG Seçiciliği, %
Katalizörsüz	0 – 0,90	0,0128	73,7
Amberjet 4200 /HCO ₃ ⁻	0 – 0,90	0,118	94,0
Lewatit MonoPlus M500 /HCO ₃ ⁻	0 – 0,90	0,1065	94,3
Dowex SBR /HCO ₃ ⁻	0 – 0,90	0,1040	93,9
Dowex Marathon A /HCO ₃ ⁻	0 – 0,90	0,0969	93,8

Çizelge 7.20'den görülebileceği üzere, ortalama tepkime hızı, Amberjet 4200/HCO₃⁻ katalizörü kullanımında en yüksek değere sahiptir ve katalizörsüz ortam için hesaplanan ortalama hıza göre dokuz kat daha fazladır. Diğer bir ifade ile, etilen oksitin %90 dönüşüme ulaşması için geçen süre, Amberjet 4200/HCO₃⁻ kullanımında en kısadır.

Ayrıca, katalizörlü ve katalizörsüz ortam için veriler incelendiğinde katalizör kullanımının MEG seçiciliğini arttırdığı ancak denenen farklı tür katalizörlerin MEG seçiciliğini pek fazla etkilemediği görülmüştür.

Bu veriler göz önünde tutularak, etilen oksit-su tepkimesinde, tepkime hızını en fazla arttırması nedeni ile Amberjet 4200 /HCO₃⁻'in katalizör olarak seçilmesi uygun görülmüştür. Yani; denenen dört katalizör türü arasında en optimum katalizörün Amberjet 4200 /HCO₃⁻ olduğu sonucuna varılmıştır.

7.3. Katalizörlü Ortamda Etilen Oksit-Su Tepkimesi

7.3.1. Sıcaklığın tepkime hızı üzerine etkisi

Etilen oksit-su tepkimesinde, sıcaklığın tepkime hızı üzerine etkisini incelemek üzere diğer parametreler sabit tutularak farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. 0,15 mol HCO₃⁻/L Amberjet 4200 katalizörü varlığında ve 5/1 W/EtO mol oranında 338, 348, 358 ve 368 K sıcaklıklarda elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 7.21–7.24'de verilmektedir.

Çizelge 7.21. 338 K sıcaklık, 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör miktarı ve 5/1 W/EtO mol oranında elde edilen deneysel veriler

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	34,8679	7,3797	0,0779	0,0002	0,004	-	-	-
10	34,5323	7,0425	0,412	0,0016	0,0041	0,9637	0,0037	0,0096
25	34,0376	6,5441	0,903	0,0053	0,0041	0,9753	0,0057	0,0044
45	33,3317	5,8291	1,6	0,014	0,0043	0,9751	0,0085	0,0026
70	32,6224	5,1052	2,295	0,028	0,0046	0,9705	0,0118	0,0019
100	31,7438	4,2046	3,152	0,0492	0,005	0,9653	0,0151	0,0015
135	30,9367	3,3708	3,933	0,0747	0,0056	0,9595	0,0182	0,0014
175	30,6222	3,0385	4,23	0,0919	0,0059	0,9545	0,0207	0,0013
230	29,7661	2,1453	5,05	0,127	0,0069	0,9484	0,0239	0,0013
295	29,1663	1,5109	5,616	0,16	0,0077	0,9424	0,0268	0,0013
365	28,6395	0,9535	6,113	0,189	0,0085	0,9381	0,0290	0,0013

Çizelge 7.22. 348 K sıcaklık, 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör miktarı ve 5/1 W/EtO mol oranında elde edilen deneysel veriler

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	34,1862	7,5573	0,129	0,0008	0,00402	-	-	-
5	33,6770	7,0449	0,635	0,0039	0,0041	0,9693	0,0060	0,0063
10	33,2511	6,6141	1,056	0,0087	0,00416	0,9725	0,0080	0,0038
20	32,5366	5,8888	1,76	0,0191	0,00433	0,9717	0,0105	0,0024
30	31,9282	5,2667	2,355	0,0321	0,00471	0,9678	0,0132	0,0019
45	31,0857	4,4012	3,175	0,0541	0,00521	0,9625	0,0164	0,0016
65	30,2958	3,5817	3,936	0,0824	0,00583	0,9557	0,0200	0,0014
90	29,4923	2,7419	4,704	0,117	0,00669	0,9488	0,0236	0,0013
125	28,8162	2,0215	5,337	0,159	0,00783	0,9399	0,0280	0,0014
160	28,3749	1,5486	5,747	0,19	0,00812	0,9343	0,0309	0,0013
213	27,6653	0,8029	6,422	0,223	0,0097	0,9311	0,0323	0,0014

Çizelge 7.23. 358 K sıcaklık, 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör miktarı ve 5/1 W/EtO mol oranında elde edilen deneysel veriler

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	34,3644	6,8716	0,577	0,0044	0,0042	0,9642	0,0074	0,0070
5	33,5226	6,0179	1,407	0,0161	0,00431	0,9689	0,0111	0,0030
10	32,4879	4,9590	2,418	0,0393	0,00481	0,9630	0,0157	0,0019
20	31,1790	3,6083	3,686	0,0793	0,0057	0,9545	0,0205	0,0015
30	30,3874	2,7821	4,444	0,112	0,00662	0,9480	0,0239	0,0014
45	29,8515	2,2104	4,945	0,146	0,00752	0,9402	0,0278	0,0014
60	29,2094	1,5322	5,552	0,18	0,0086	0,9350	0,0303	0,0014
80	28,5722	0,8525	6,148	0,22	0,00984	0,9290	0,0332	0,0015
100	28,3597	0,6211	6,342	0,238	0,0103	0,9260	0,0348	0,0015

Çizelge 7.24. 368 K sıcaklık, 0,15 mol HCO_3^-/L katalizör miktarı ve 5/1 W/EtO mol oranında elde edilen deneysel veriler

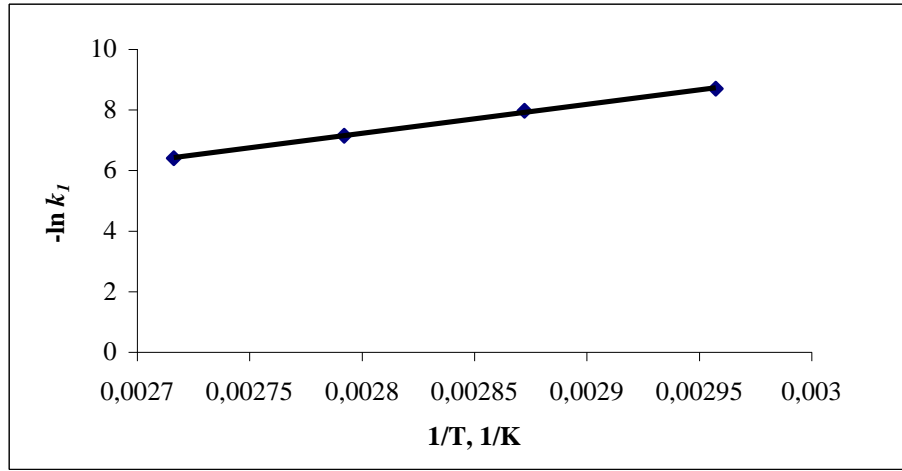
t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	34,3856	7,0797	0,413	0,007015	0,00443	0,9380	0,0159	0,0101
5	32,1618	4,8115	2,593	0,0502	0,00504	0,9573	0,0185	0,0019
10	31,0460	3,6519	3,666	0,0918	0,00617	0,9477	0,0237	0,0016
15	30,5640	3,1420	4,121	0,118	0,00701	0,9413	0,0270	0,0016
25	29,5474	2,0621	5,076	0,178	0,00865	0,9300	0,0326	0,0016
48	28,4156	0,8508	6,131	0,252	0,0114	0,9193	0,0378	0,0017
60	28,2581	0,6783	6,274	0,266	0,0119	0,9170	0,0389	0,0017
80	28,0145	0,4145	6,498	0,285	0,0125	0,9145	0,0401	0,0018
100	27,7789	0,1637	6,719	0,299	0,0131	0,9134	0,0406	0,0018

Çizelge 7.21-7.24'deki veriler kullanılarak her bir sıcaklık için ortalama k_1 , k_2 ve k_3 hız sabitleri hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 7.25'de verilmiştir.

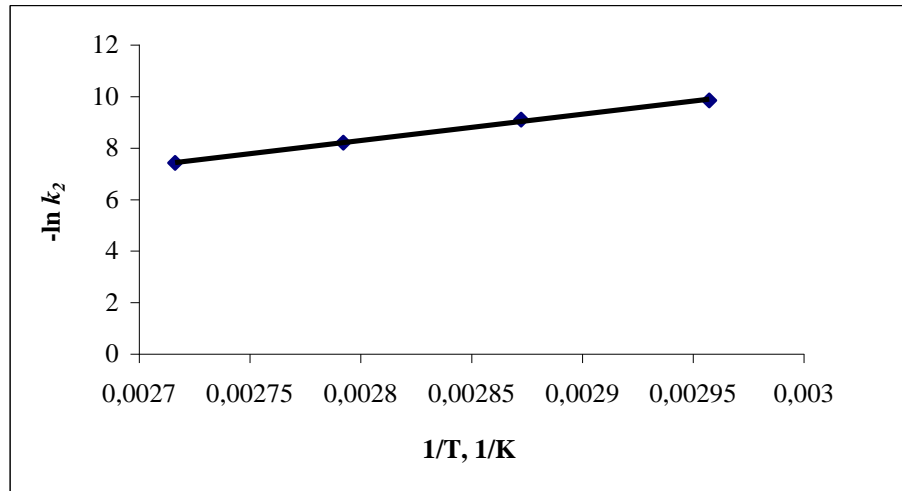
Çizelge 7.25. Farklı sıcaklıklarda ve 0,15 mol HCO_3^-/L Amberjet 4200 katalizörü varlığında hesaplanan ortalama k_1 , k_2 ve k_3 değerleri

T, K	$k_1 \times 10^4$, L/mol·dak	$k_2 \times 10^4$, L/mol·dak	$k_3 \times 10^4$, L/mol·dak
338	1,6603	0,5292	0,5355
348	3,4716	1,1142	1,5238
358	7,8438	2,7136	2,9197
368	16,471	6,0055	5,8241

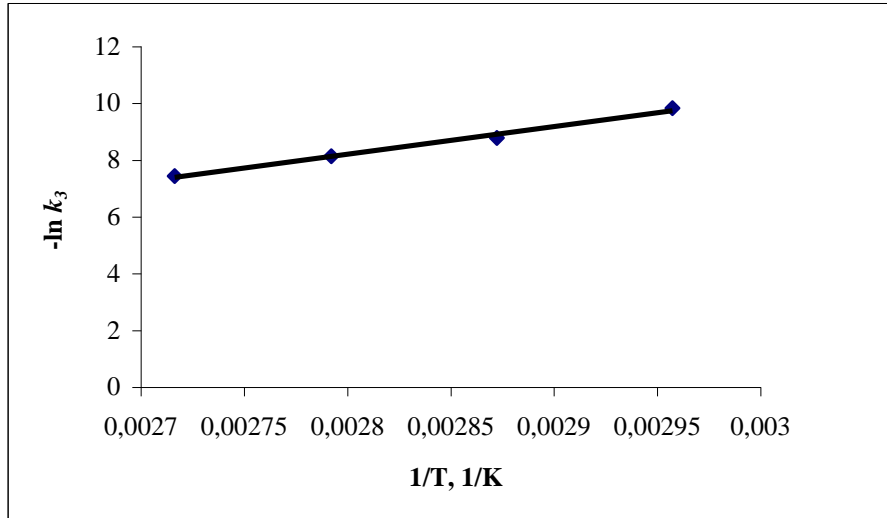
Çizelge 7.25'deki değerlerin Arrhenius eşitliğine uygulanması ile elde edilen doğrular Şekil 7.9–7.11'de verilmektedir.



Şekil 7.9. 1/T'ye karşı ($-\ln k_1$) grafiği



Şekil 7.10. 1/T'ye karşı ($-\ln k_2$) grafiği



Şekil 7.11. 1/T'ye karşı (-ln k₃) grafiği

Şekil 7.9–7.11'deki doğruların eğim ve kesim noktalarından MEG için aktivasyon enerjisi 79650 J/mol ve frekans faktörü 3,25X10⁸ L/mol·dak, DEG için aktivasyon enerjisi 84560 J/mol ve frekans faktörü 5,87X10⁸ L/mol·dak ve TEG için aktivasyon enerjisi 81000 J/mol ve frekans faktörü 1,90X10⁸ L/mol·dak olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Arrhenius eşitliğinde yerine konulduğunda, 0,15 mol HCO₃⁻/L katalizör varlığında, k₁, k₂ ve k₃ hız sabitlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak,

$$k_1(L/(mol \cdot dak)) = \exp\left(19,60 - \frac{9580}{T}\right) \quad (7.9)$$

$$k_2(L/(mol \cdot dak)) = \exp\left(20,19 - \frac{10171}{T}\right) \quad (7.10)$$

$$k_3(L/(mol \cdot dak)) = \exp\left(19,06 - \frac{9743}{T}\right) \quad (7.11)$$

şeklinde ifade edilebileceği bulunmuştur.

Katalizörün, tepkimenin aktivasyon enerjisini ne kadar düşürdüğünü belirlemek için, katalizörsüz ortamda hesaplanan ve (7.5), (7.6) ve (7.7)'de verilen frekans faktörleri ile (7.9), (7.10) ve (7.11)'deki frekans faktörleri eşitlenmiş ve

aynı frekans faktöründe her bir hız sabiti için aktivasyon enerjileri yeniden hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucu elde edilen değerler Çizelge 7.26'da verilmektedir.

Çizelge 7.26. Farklı tepkime ortamında ürünlerin aktivasyon enerjileri

Tepkime Ortamı	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol		
	MEG oluşumu	DEG oluşumu	TEG oluşumu
Katalizörsüz	86,85	86,64	83,29
Katalizörlü	79,65	84,56	81,0

Çizelge 7.26'da verilen aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında, Amberjet 4200/HCO₃⁻ katalizörünün, etilen oksit-su tepkimesinde, MEG, DEG ve TEG'in oluşumundaki aktivasyon enerjilerini sırasıyla 7,20, 2,08 ve 2,29 kJ/mol mertebesinde düşürdüğü görülmektedir.

7.3.2. Katalizör miktarının tepkime hızı üzerine etkisi

Amberjet 4200/HCO₃⁻ kullanılarak 358 K sıcaklık ve 5/1 W/EtO mol oranında; 0,05, 0,11, 0,15 ve 0,23 mol HCO₃⁻ /L katalizör varlığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere ait MEG, DEG ve TEG derişim ölçümleri ve bu ölçümler yardımı ile hesaplanan EtO ve W derişimleri ve ürün seçicilikleri katalizör miktarı sırasına göre Çizelge 7.27, 7.28, 7.23 ve 7.5'de verilmektedir.

Çizelge 7.27. 358 K sıcaklıkta 0,05 mol HCO_3^-/L katalizör miktarında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	34,7174	7,1156	0,305	0,0034	0,0042	-	-	-
15	34,0676	6,4517	0,941	0,0169	0,0045	0,9521	0,0171	0,0046
30	33,2303	5,5862	1,751	0,0433	0,0054	0,9445	0,0234	0,0029
50	32,1594	4,4627	2,771	0,0925	0,0071	0,9307	0,0311	0,0024
70	31,5411	3,7982	3,345	0,135	0,00894	0,9185	0,0371	0,0025
95	30,6790	2,8650	4,139	0,2	0,012	0,9047	0,0437	0,0026
120	30,4412	2,5916	4,343	0,232	0,0138	0,8958	0,0479	0,0028
150	29,9208	2,0194	4,814	0,279	0,0162	0,8881	0,0515	0,0030
180	29,5121	1,5603	5,175	0,324	0,0189	0,8801	0,0551	0,0032
230	28,8908	0,8764	5,737	0,38	0,0222	0,8741	0,0579	0,0034

Çizelge 7.28. 358 K sıcaklıkta 0,11 mol HCO_3^-/L katalizör miktarında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	35,4288	6,7344	0,391	0,006	0,0042	-	-	-
10	34,29986	5,58588	1,501	0,0243	0,00484	0,9596	0,0155	0,00309
20	33,45122	4,71536	2,328	0,0457	0,00508	0,9562	0,0188	0,00209
35	32,24372	3,46226	3,491	0,0891	0,00618	0,9467	0,0242	0,00168
55	31,5314	2,7002	4,155	0,136	0,0076	0,9337	0,0306	0,00171
85	31,02921	2,16063	4,621	0,171	0,00879	0,9262	0,0343	0,00176
110	30,1214	1,1982	5,476	0,222	0,0106	0,9201	0,0373	0,00178
140	29,4758	0,5074	6,078	0,264	0,0122	0,9150	0,0397	0,00184
220	29,3662	0,3826	6,173	0,278	0,0128	0,9122	0,0411	0,00189

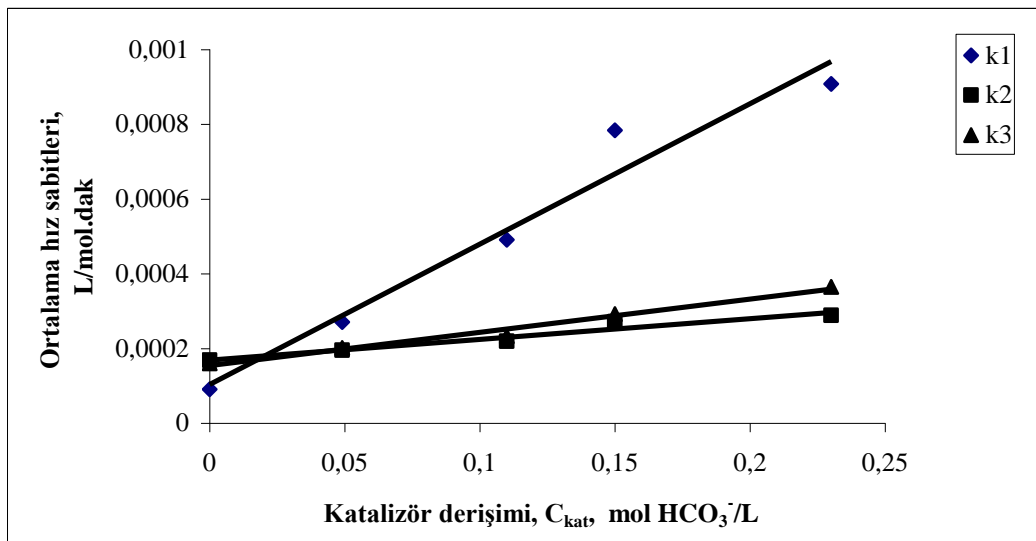
Farklı katalizör miktarlarında yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler, etilen oksit-su tepkimesinin homojen fazda gerçekleştiği varsayımı yapılarak, her bir katalizör için, k_1 , k_2 ve k_3 tepkime hız sabitleri ortalama değer yöntemi uygulanarak MATLAB 7.0 programı yardımıyla çözülmüştür. Katalizörsüz ortamda ve farklı Amberjet 4200/ HCO_3^- miktarlarında yapılan deneyler için aynı

yöntemle hesaplanan hız sabitleri k_1 , k_2 , k_3 ve 0-0,90 etilen oksit dönüşüm aralığında (7.8) eşitliği ile bulunan ortalama tepkime hızı değerleri Çizelge 7.29'da verilmektedir.

Çizelge 7.29. Farklı katalizör miktarlarında 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen etilen oksit-su tepkimesi için hesaplanan ortalama k_1 , k_2 , k_3 ve tepkime hızı değerleri

Katalizör miktarı mol HCO_3^-/L	$k_1 \times 10^4$ L/mol·dak	$k_2 \times 10^4$ L/mol·dak	$k_3 \times 10^4$ L/mol·dak	$(-r_{\text{EtO}})_{\text{ort}}$ mol/L·dak
0	0,9070	1,688	1,604	0,0129
0,05	2,7097	1,9521	2,0145	0,0362
0,11	4,9066	2,1916	2,3296	0,0631
0,15	7,8438	2,7136	2,9197	0,100
0,23	9,0859	2,8872	3,6527	0,118

Çizelge 7.29'da verilen k_1 , k_2 ve k_3 değerleri katalizör miktarına karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 7.12'de görülen doğrular elde edilir. Bu doğruların ordinatı kestiği değerler, katalizörsüz ortamda hesaplanan k_1 , k_2 ve k_3 değerlerine karşılık gelir. Bu değerler, katalizörsüz yürüyen tepkimeler için daha önce bulunan Çizelge 7.4'de verilen hız sabiti değerleri ile uyumludur.



Şekil 7.12. Farklı katalizör miktarlarına karşı çizilen ortalama k_1 , k_2 ve k_3 değerleri

Şekil 7.12'den de görüleceği üzere hız sabitleri ile katalizör miktarı arasındaki matematiksel ilişki $k=k_0+aC_{kat}$ şeklindedir. Bu doğruların kesim ve eğimlerinden,

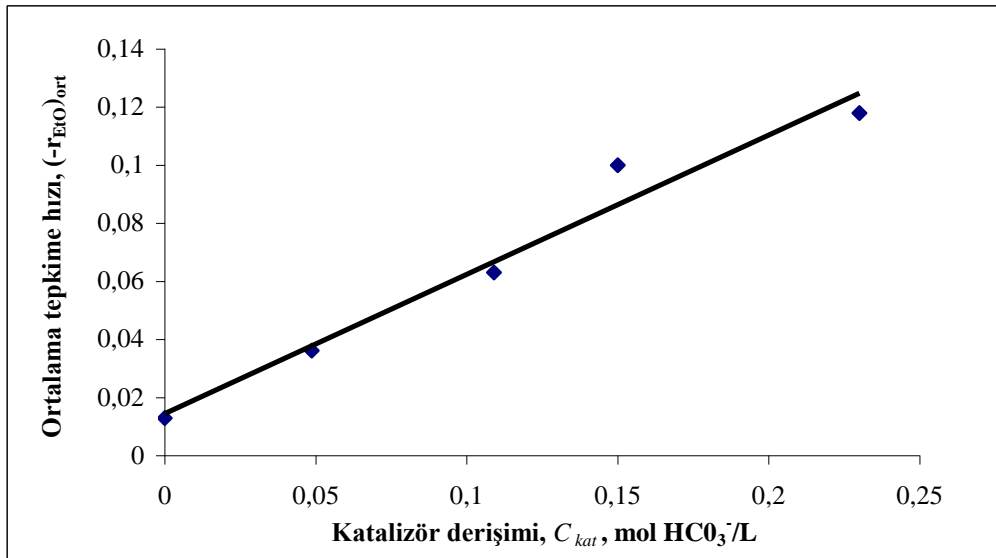
$$k_1 = 1,04 \times 10^{-4} + 0,00376 C_{kat} \quad (7.12)$$

$$k_2 = 1,69 \times 10^{-4} + 5,52 \times 10^{-4} C_{kat} \quad (7.13)$$

$$k_3 = 1,54 \times 10^{-4} + 8,91 \times 10^{-4} C_{kat} \quad (7.14)$$

ifadeleri elde edilmiştir. Burada, C_{kat} , mol HCO_3^-/L ve k değerleri $\text{L/mol}\cdot\text{dak}$ olarak verilmektedir.

Katalizör miktarına karşı ortalama tepkime hızı grafiğe geçirildiğinde katalizör miktarı ile ortalama tepkime hızının da lineer arttığı Şekil 7.13'de görülmektedir. Katalizör miktarı ile aktif yüzey alanının orantılı olduğu düşünülürse bu durum beklenen bir sonuçtur. Ayrıca bu sonuç, iç ve dış difüzyon etkilerinin ihmal edilebilir olduğunu da doğrulamaktadır [47].



Şekil 7.13. Farklı katalizör miktarlarına karşı çizilen ortalama tepkime hızı değerleri

Şekil 7.13'den katalizör miktarı ile ortalama tepkime hızı arasındaki matematiksel ilişkinin,

$$(-r_{EtO})_{ort} = 0,0144 + 0,4798C_{kat} \quad (7.15)$$

şeklinde verilebileceği bulunmuştur. Burada 0,0144 mol/L·dak katalizörsüz ortam için hesaplanan ve Çizelge 7.29'da verilen ortalama tepkime hızı ile uyumludur.

7.3.3. Su/etilen oksit mol oranının tepkime hızı üzerine etkisi

W/EtO mol oranının MEG seçiciliğine olan etkisini incelemek üzere 0,15 mol HCO_3^- /L eşdeğerdeki Amberjet 4200/ HCO_3^- varlığında 358 K sabit sıcaklıkta, 1,61/1, 4,68/1, 7,92/1 ve 10,44/1 W/EtO mol oranlarında deneyler yürütülmüştür. Bu deneylere ait MEG, DEG ve TEG derişim ölçümleri ve bu ölçümler yardımı ile hesaplanan EtO, W derişimleri ve ürün seçicilikleri sırasıyla Çizelge 7.30, 7.23, 7.31 ve 7.32'de verilmektedir.

Çizelge 7.30. W/EtO mol oranının 1,61/1 olması durumunda, 358 K sıcaklık ve 0,15 mol HCO_3^- /L katalizör varlığında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	19,4153	11,6861	1,01	0,0102	0,0045	-	-	-
5	18,1014	10,3441	2,296	0,0379	0,0047	0,9623	0,0159	0,00197
10	15,6221	7,7853	4,698	0,113	0,0069	0,9501	0,0229	0,00140
15	15,1917	7,3120	5,087	0,153	0,00834	0,9389	0,0282	0,00154
25	14,1491	6,1972	6,06	0,22	0,01094	0,9276	0,0337	0,00167
36	12,6313	4,5559	7,459	0,334	0,0157	0,9125	0,0409	0,00192
51	11,8207	3,6571	8,185	0,415	0,0193	0,9021	0,0457	0,00213
71	10,0935	1,7155	9,708	0,609	0,0295	0,8814	0,0553	0,00268
100	9,3816	0,9088	10,33	0,694	0,0344	0,8739	0,0587	0,00291

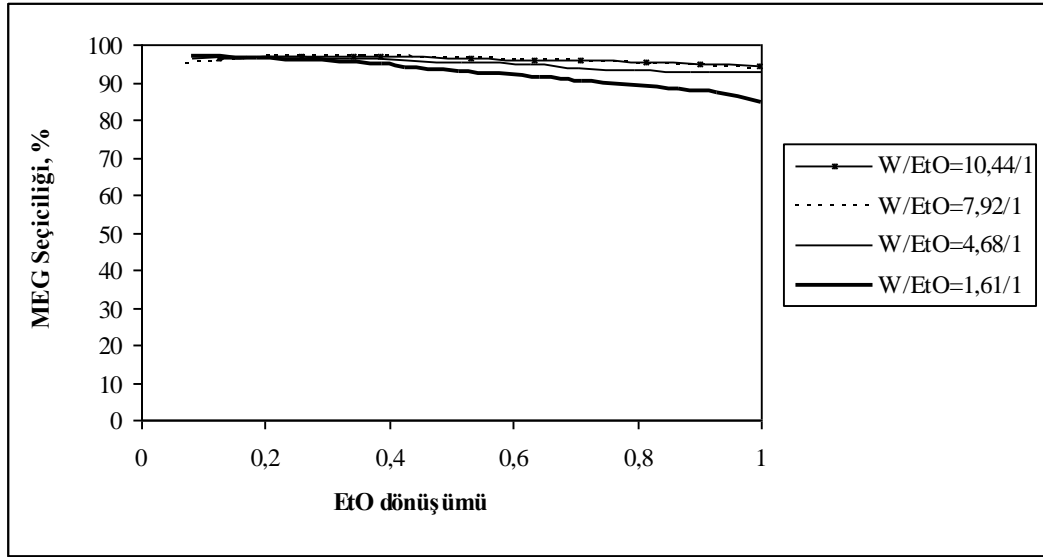
Çizelge 7.31. W/EtO mol oranının 7,92/1 olması durumunda, 358 K sıcaklık ve 0,15 mol HCO_3^- /L katalizör varlığında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	40,8429	4,8317	0,35	0,00301	0,0041	-	-	-
3	40,0994	4,0806	1,086	0,0104	0,0042	0,9702	0,0093	0,00375
6	39,8898	3,8673	1,292	0,014	0,00425	0,9694	0,0105	0,00319
12	39,3723	3,3392	1,799	0,0243	0,0044	0,9668	0,0131	0,00236
18	38,7205	2,6723	2,436	0,0388	0,0047	0,9637	0,0153	0,00186
30	38,0947	2,0243	3,04	0,0602	0,0051	0,9573	0,0190	0,00161
42	37,5221	1,4307	3,592	0,0804	0,0055	0,9530	0,0213	0,00146
63	37,0189	0,9007	4,069	0,106	0,0061	0,9464	0,0247	0,00142
93	36,7325	0,5975	4,339	0,122	0,0065	0,9427	0,0265	0,00141

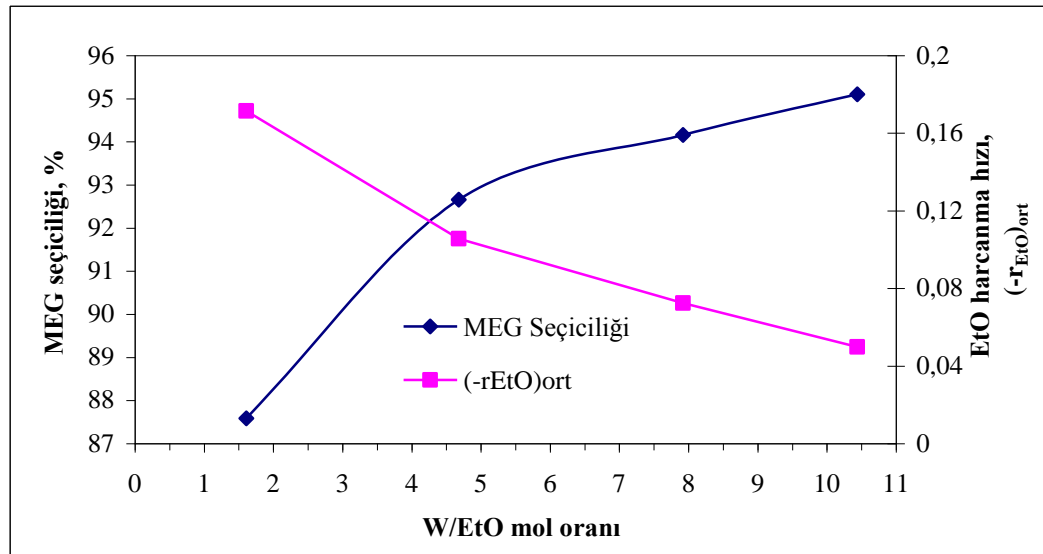
Çizelge 7.32. W/EtO mol oranının 10,44/1 olması durumunda, 358 K sıcaklık ve 0,15 mol HCO_3^- /L katalizör varlığında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	43,4158	3,6858	0,506	0,0031	0,004	-	-	-
5	42,8582	3,1282	1,05	0,0097	0,00413	0,9706	0,0090	0,00382
10	42,5021	2,7721	1,394	0,0155	0,0043	0,9695	0,0108	0,00299
15	42,3175	2,5875	1,571	0,0193	0,0043	0,9683	0,0119	0,00265
25	41,6994	1,9694	2,162	0,0326	0,00447	0,9649	0,0145	0,00199
35	41,2632	1,5332	2,572	0,0453	0,00473	0,9609	0,0169	0,00177
50	40,9551	1,2251	2,861	0,0547	0,00482	0,9585	0,0183	0,00161
70	40,5042	0,7742	3,278	0,0712	0,00515	0,9541	0,0207	0,00150
95	40,1408	0,4108	3,613	0,085	0,0054	0,9510	0,0224	0,00142

Çizelge 7.30, 7.23, 7.31 ve 7.32’de verilen etilen oksit dönüşümüne karşı monoetilen glikol seçiciliği grafiğe geçirildiğinde, Şekil 7.14’de görüleceği üzere, seçiciliğin dönüşümle küçük de olsa azaldığı ve bu azalmanın düşük W/EtO mol oranları için daha belirgin olduğu görülecektir.



Şekil 7.14. EtO dönüşümüne karşı MEG seçiciliği



Şekil 7.15. W/EtO mol oranına karşı MEG seçiciliği ve ortalama tepkime hızı

Çizelge 7.30, 7.23, 7.31 ve 7.32'deki veriler bir başka açıdan değerlendirilerek farklı W/EtO mol oranlarına karşı, aynı EtO dönüşüm aralığında, MEG seçiciliği ve ortalama hız grafiğe geçirildiğinde, Şekil 7.15'de görülen eğriler elde edilmektedir. Bu eğriler incelendiğinde MEG seçiciliğinin

W/EtO mol oranı ile arttığı, ortalama tepkime hızının ise W/EtO mol oranı ile azaldığı görülmektedir. Bu, beklenen bir sonuçtur, çünkü (1.1), (1.2) ve (1.3) tepkimeleri, yüksek W/EtO mol oranında, düşük EtO, MEG ve DEG derişimleri nedeniyle bastırılacaktır. Benzer şekilde, EtO dönüşüm hızı, yüksek W/EtO mol oranı ile artmayacaktır, çünkü yüksek su derişimi düşük EtO, MEG ve DEG derişimleri ile dengelenecektir.

MEG seçiciliğini arttırmak amacı ile W/EtO mol oranını arttırmak ürün saflaştırma maliyetini de arttıracaktır. Bu nedenle MEG seçiciliği, ortalama tepkime hızı ve W/EtO mol oranı arasında bir optimizasyonun yapılması gerekmektedir.

7.3.4. Katalizör deaktivasyonu

Katalizör deaktivasyonunu belirlemek için, 343 K sıcaklık ve 5/1 W/EtO mol oranında 0,19 mol HCO_3^-/L katalizör varlığında birbirini takip eden beş deney yapılmıştır. Taze katalizör kullanılarak dönüşüm tamamlanıncaya kadar tepkime sürdürülmüştür. Aynı katalizör değiştirilmeksizin, aynı deney koşullarında beş kez kullanılmıştır. Taze, üçüncü ve beşinci kullanıma ait deney sonuçları Çizelge 7.33-7.35’de verilmektedir.

Çizelge 7.33. Taze katalizör varlığında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	36,3984	6,6487	0,206	0,0015	0,0041	-	-	-
15	35,7783	6,0245	0,822	0,0056	0,0041	0,9722	0,0066	0,00485
40	34,4965	4,7234	2,085	0,024	0,00455	0,9713	0,0112	0,00212
75	32,9144	3,1014	3,628	0,0623	0,00535	0,9627	0,0165	0,00142
126	31,8609	2,0077	4,642	0,101	0,0061	0,9547	0,0208	0,00125
186	30,8787	0,9751	5,575	0,149	0,0073	0,9457	0,0253	0,00124
240	30,5293	0,6069	5,906	0,167	0,0077	0,9430	0,0267	0,00123
1085	29,9883	0,0258	6,408	0,205	0,00875	0,9363	0,0300	0,00128

Çizelge 7.34. Aynı katalizörün üçüncü kullanımında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	34,1272	6,9221	0,582	0,0165	0,0043	-	-	-
15	33,1572	5,9346	1,535	0,0331	0,00473	0,9502	0,0205	0,00293
40	32,0057	4,7579	2,662	0,0568	0,00549	0,9534	0,0203	0,00197
75	30,6163	3,3241	4,008	0,0991	0,00657	0,9484	0,0235	0,00155
126	29,6617	2,3441	4,938	0,123	0,0073	0,9485	0,0236	0,00140
186	28,8279	1,4407	5,704	0,189	0,0091	0,9337	0,0309	0,00149
240	28,2265	0,8078	6,275	0,2184	0,01014	0,9307	0,0324	0,00150
1160	27,4772	0,0026	6,97	0,271	0,0118	0,9235	0,0359	0,00156

Çizelge 7.35. Aynı katalizörün beşinci kullanımında zamana karşı elde edilen reaktant ve ürün derişimleri ve ürün seçicilikleri

t, dak.	W, mol/L	EtO, mol/L	MEG, mol/L	DEG, mol/L	TEG, mol/L	MEG seçiciliği	DEG seçiciliği	TEG seçiciliği
0	34,8714	6,7695	0,501	0,0133	0,0043	-	-	-
15	33,8727	5,7538	1,483	0,0296	0,00467	0,9530	0,0190	0,00300
40	32,3388	4,1880	2,986	0,0596	0,0056	0,9564	0,0191	0,00179
75	31,1829	2,9903	4,101	0,0995	0,00658	0,9494	0,0230	0,00152
126	29,9089	1,6567	5,317	0,156	0,0081	0,9405	0,0276	0,00143
186	29,2208	0,9263	5,964	0,196	0,00924	0,9343	0,0307	0,00145
240	28,6255	0,2916	6,521	0,233	0,01047	0,9291	0,0332	0,00149
1140	28,3685	0,0026	6,747	0,263	0,01146	0,9233	0,0360	0,00157

Katalizör aktivitesi a , t süresince kullanılmış katalizör varlığındaki hızın taze katalizör varlığındaki hıza oranı olarak ifade edilir. Deaktivasyonun oluşmadığı durumda $a = 1$ olacaktır. Çizelge 7.33-7.35'deki değerler kullanılarak her bir durum için (7.8) eşitliği yardımı ile ortalama tepkime hızları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 7.36'da görülmektedir.

Çizelge 7.36. Katalizör kullanım sayısına göre ortalama tepkime hızı ve katalizör aktifliği

Katalizör kullanım sayısı	$(-r_{EtO})_{ort}$	a
1. kullanım (Taze katalizör)	0,0395	1
3. kullanım	0,0368	0.93
5. kullanım	0,04346	1.100

Çizelge 7.36’da görüldüğü gibi aynı katalizörün kullanım sayısı artmasına rağmen ortalama hız değerinde belirgin bir düşüş görülmemektedir. Yani aktivite, $a \approx 1$ civarında sabit kalmaktadır. Çizelge 7.36’da verilen a değerlerinin 1,0 değerinden olan küçük sapmaları deneysel hata sınırları içinde kabul edilebilir. Taze katalizör kullanımının başlangıcı ile beşinci kullanım sonu arasında geçen süre yaklaşık 100 saattir. Yani 100 saatlik bir kullanımdan sonra bile katalizörde herhangi bir deaktivasyona rastlanmamıştır.

7.4. Hız İfadesinin İntegrasyonu

Denklem (4.58) ile verilen hız ifadesi etilen oksit dönüşümü cinsinden yazıldığında,

$$-r_{EtO} = C_{EtO_0} \frac{dx_{EtO}}{dt} = C_{EtO_0}^2 (1 - x_{EtO}) [k_1(H - x_{EtO}) + k_2(M + x_{EtO}) + k_3(D + x_{EtO})] \quad (7.16)$$

ifadesi elde edilmektedir.

$$\text{Burada; } H = \frac{C_{W_0}}{C_{EtO_0}}, \quad M = \frac{C_{MEG_0}}{C_{EtO_0}} \quad \text{ve} \quad D = \frac{C_{DEG_0}}{C_{EtO_0}} \text{ 'dir. Çizelge 7.25'de}$$

verilen k_1 , k_2 ve k_3 değerleri ile her bir sıcaklığa karşılık gelen deneysel verilerden hesaplanan H , M ve D değerleri (7.16)’da yerine konularak çözüm yapıldığında zaman-dönüşüm değerleri elde edilir:

338 K için Çizelge 7.21'deki değerlerden $H=4,725$, $M=0,0106$, $D=2,710 \times 10^{-5}$ ve $C_{EiO_0}=7,380$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin kullanılması ile elde edilen,

$$\frac{dx_{EiO}}{dt} = (1 - x_{EiO}) [1,225 \times 10^{-3} (4,725 - x_{EiO}) + 3,905 \times 10^{-4} (0,0106 + x_{EiO}) + 3,952 \times 10^{-4} (2,710 \times 10^{-5} + x_{EiO})] \quad (7.17)$$

eşitliği Polymath 6.10 programı yardımıyla çözülmüştür. Çözümünden elde edilen zaman-dönüşüm değerleri Çizelge 7.37'de verilmektedir.

Çizelge 7.37. 338 K sıcaklık için hesaplanan zaman-dönüşüm değerleri

t, dak.	0	10	25	45	70	100	135	175	230	295	365
x_{EiO}	0	0,056	0,134	0,227	0,329	0,433	0,534	0,626	0,724	0,806	0,867

348 K için Çizelge 7.22'deki değerlerden $H=4,524$, $M=0,0171$, $D=1,059 \times 10^{-4}$ ve $C_{EiO_0}=7,557$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin (7.16) eşitliğinde yerine konulması ile elde edilen,

$$\frac{dx_{EiO}}{dt} = (1 - x_{EiO}) [2,624 \times 10^{-3} (4,524 - x_{EiO}) + 8,420 \times 10^{-4} (0,0171 + x_{EiO}) + 1,152 \times 10^{-3} (1,059 \times 10^{-4} + x_{EiO})] \quad (7.18)$$

eşitliği de aynı şekilde Polymath 6.10 programı kullanılarak çözülmüştür. Çözümünden elde edilen zaman-dönüşüm değerleri Çizelge 7.38 verilmektedir.

Çizelge 7.38. 348 K sıcaklık için hesaplanan zaman-dönüşüm değerleri

t, dak.	0	5	10	20	30	45	65	90	125	160	213
x_{EiO}	0	0,058	0,112	0,210	0,298	0,410	0,532	0,649	0,765	0,842	0,913

Aynı yöntem uygulanarak 358 K için Çizelge 7.23'deki değerlerden $H=5,00$, $M=0,0840$, $D=6,403 \times 10^{-4}$ ve $C_{EtO_0}=6,872$ olarak hesaplanır. Bu değerlere karşılık gelen,

$$\frac{dx_{EtO}}{dt} = (1 - x_{EtO}) [5,390 \times 10^{-3} (5,00 - x_{EtO}) + 1,865 \times 10^{-4} (0,0840 + x_{EtO}) + 2,006 \times 10^{-3} (6,403 \times 10^{-4} + x_{EtO})] \quad (7.19)$$

diferansiyel eşitliğinin Polymath 6.10 programı yardımıyla çözümünden elde edilen zaman-dönüşüm değerleri Çizelge 7.39'da verilmektedir.

Çizelge 7.39. 358 K sıcaklık için hesaplanan zaman-dönüşüm değerleri

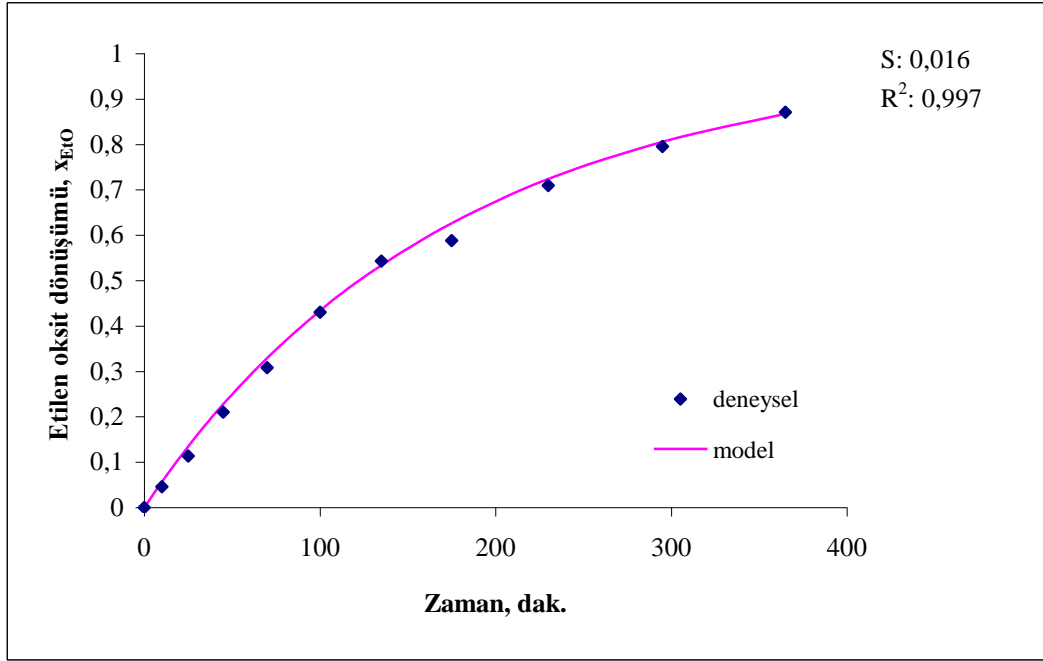
t, dak.	0	5	10	20	30	45	60	80	100
x_{EtO}	0	0,138	0,255	0,443	0,583	0,728	0,822	0,899	0,942

Benzer çözüm yöntemi ile 368 K için Çizelge 7.24'deki değerlerden elde edilen zaman-dönüşüm değerleri ise Çizelge 7.40'da verilmektedir.

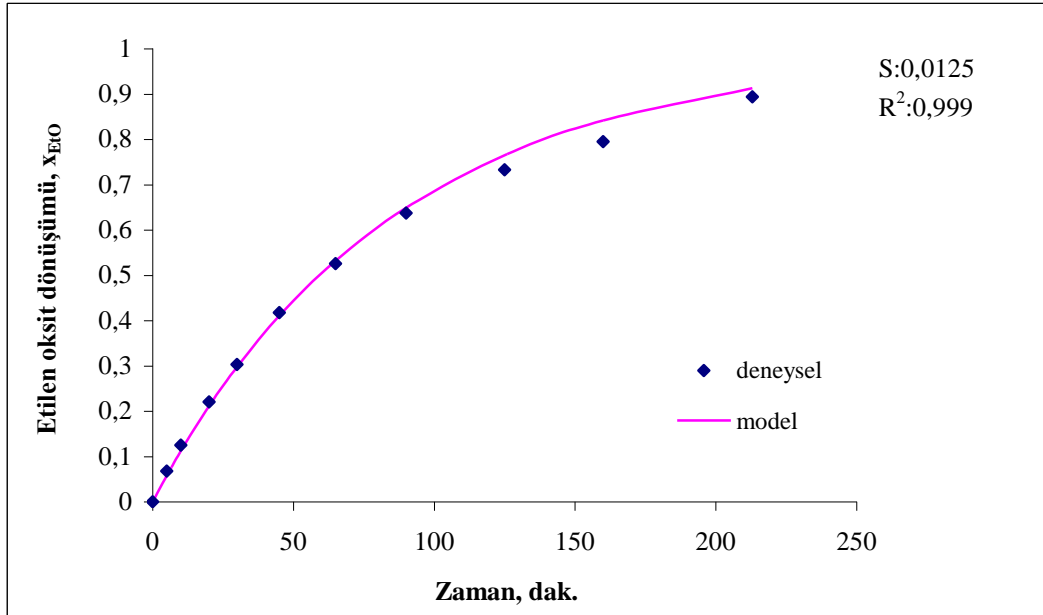
Çizelge 7.40. 368 K sıcaklık için hesaplanan zaman-dönüşüm değerleri

t, dak.	0	5	10	15	25	35	48
x_{EtO}	0	0,247	0,431	0,569	0,751	0,855	0,928

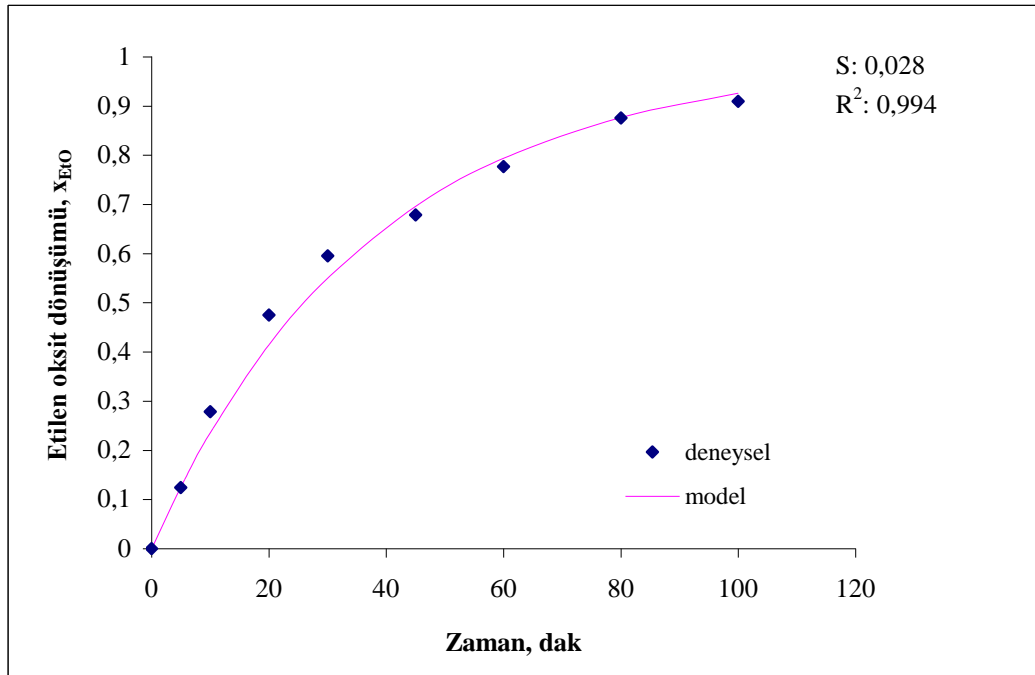
Çizelge 7.37-7.40'daki değerlerden elde edilen zaman-dönüşüm grafikleri sırasıyla Şekil 7.16-7.19'da görülmektedir.



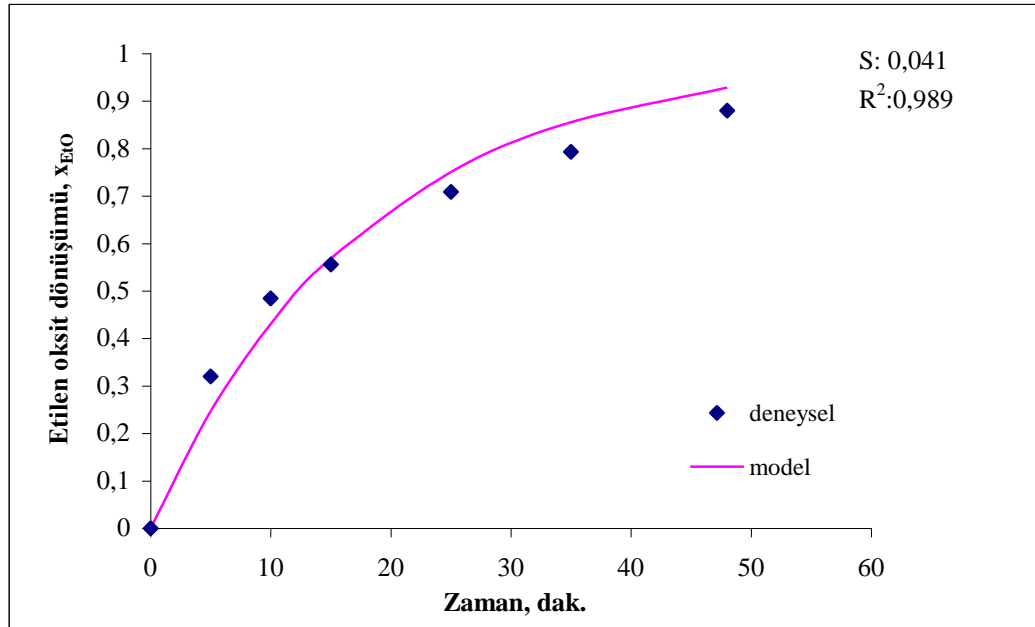
Şekil 7.16. 338 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm değerlerinin önerilen model ile uyumu



Şekil 7.17. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm değerlerinin önerilen model ile uyumu



Şekil 7.18. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm değerlerinin önerilen model ile uyumu



Şekil 7.19. 368 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-dönüşüm değerlerinin önerilen model ile uyumu

Şekil 7.16-7.19'dan, deneysel verilerin modelden hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu uyum, Amberjet 4200/HCO₃⁻ katalizörü varlığında gerçekleştirilen etilen oksit-su tepkimesi için (1.1), (1.2) ve (1.3) eşitlikleri ile verilen tepkime mekanizmasının ve bu mekanizmaya karşılık gelen (4.58), (4.59), (4.60), (4.61) ve (4.62)'de verilen hız ifadelerinin doğruluğunu göstermektedir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada etilen oksit-su tepkimesi, katalizörsüz ve katalizörlü olarak basınçlı kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz gerçekleştirilen etilen oksit-su tepkimesinde W/EtO oranının artmasıyla MEG seçiciliğinin yükseldiği ancak maksimum seçiciliğin %88-90 civarında olduğu literatürde belirtilmiştir [3, 11]. Bu nedenle, hem MEG seçiciliğini arttırmak hem de tepkimeyi hızlandırmak için katalizör kullanımı gündeme gelmiştir. Bu amaçla en uygun heterojen katalizörü belirlemek üzere dört tip çapraz-bağlı stiren divinilbenzen anyon değiştirici reçine MEG seçiciliği ve katalitik aktivite yönünden karşılaştırılmıştır. Test edilen reçineler, düşük W/EtO mol oranında (~5/1) katalizörsüz yürütülen tepkimelere göre, MEG seçiciliğini belirgin bir şekilde arttırmışlardır. Ancak MEG seçiciliğini arttırma açısından reçineler arasında önemli bir fark görülmemiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, katalizörsüz ortamdaki MEG seçiciliği %73,7 iken aynı tepkime koşullarında 0,23 mol /L Amberjet 4200/HCO₃⁻ katalizörü kullanımı ile MEG seçiciliği %94,0'e yükselmiştir. Böylece katalizör kullanımı ile MEG seçiciliğini arttırmak ve ürün saflaştırma maliyetlerinde azalma olacağını düşünmek mümkün olacaktır. Kozlovsky ve ark., etilen oksit-su tepkimesini 0,2 mol/L NaHCO₃ homojen katalizör kullanılarak 94 °C sıcaklıkta ve 5,62 W/EtO mol oranında gerçekleştirdiklerinde EtO dönüşümü %100 iken MEG veriminin %83,0 olduğunu bildirmişlerdir [23]. Bu doktora çalışmasında, tepkime 0,15 mol /L Amberjet 4200/HCO₃⁻ varlığında 95 °C sıcaklıkta ve 4,86 W/EtO mol oranında gerçekleştirilmiş ve EtO dönüşümü %97,7 iken MEG seçiciliği %91,34 olarak elde edilmiştir. Böylece, heterojen katalizör kullanımı ile MEG seçiciliği artırılacak ve ürün saflaştırma maliyetleri düşürülecektir. Diğer taraftan, katalitik aktivite yönünden Amberjet 4200/HCO₃⁻'in diğer reçinelere göre daha etkin olduğu bulunmuştur. Aynı tepkime koşullarında 0,23 mol HCO₃⁻/L eşdeğer Amberjet 4200 miktarında ortalama tepkime hızının, katalizörsüz tepkimeye göre dokuz kat daha hızlı olduğu hesaplanmıştır. Bu nedenle kinetik model, Amberjet 4200 /HCO₃⁻ varlığında belirlenmiştir. Etilen oksit-su tepkimesinin seri-paralel, tersinmez, homojen model ile uyumlu olduğu, hem katalizörlü hem de katalizörsüz koşullarda, gösterilmiştir. Böylece etilen oksit harcanma hızının;

$$-r_{EtO} = k_1 C_W C_{EtO} + k_2 C_{MEG} C_{EtO} + k_3 C_{DEG} C_{EtO}$$

şeklinde yazılabileceği gösterilmiştir. Bu ifadede yer alan hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimi; katalizörsüz tepkime için,

$$\begin{aligned}k_1 &= \exp(13,62-8220/T) \text{ L/mol}\cdot\text{dak}, \\k_2 &= \exp(15,57-8700/T) \text{ L/mol}\cdot\text{dak}, \\k_3 &= \exp(16,06-8900/T) \text{ L/mol}\cdot\text{dak}\end{aligned}$$

olarak ve 0,15 mol HCO_3^-/L eşdeğer katalizör varlığında,

$$\begin{aligned}k_1 &= \exp(19,60-9580/T) \text{ L/mol}\cdot\text{dak}, \\k_2 &= \exp(20,19-10171/T) \text{ L/mol}\cdot\text{dak} \\k_3 &= \exp(19,06-9743/T) \text{ L/mol}\cdot\text{dak}\end{aligned}$$

olarak bulunmuştur.

Hız sabitlerinin katalizör miktarı ile değişimi, 358 K sabit sıcaklıkta,

$$\begin{aligned}k_1 &= 1,04 \times 10^{-4} + 0,00376 C_{kat} \\k_2 &= 1,69 \times 10^{-4} + 5,52 \times 10^{-4} C_{kat} \\k_3 &= 1,54 \times 10^{-4} + 8,91 \times 10^{-4} C_{kat}\end{aligned}$$

şeklinde ifade edilmiştir. Ortalama hız ile katalizör miktarı arasındaki ilişki ise, aynı sıcaklık için,

$$(-r_{\text{EtO}})_{\text{ort}} = (0,0144 + 0,4798 C_{kat}) \text{ mol/L}\cdot\text{dak}$$

şeklinde bulunmuştur.

DeneySEL sonuçlar, bir anyonik iyon değiştirici reçine olarak Amberjet 4200/ HCO_3^- katalizörünün, etilen oksit-su tepkimesi için uygun bir katalizör olduğunu göstermiştir. 0,15 mol Amberjet 4200 / HCO_3^- eşdeğer katalizör kullanımının, katalizörsüz tepkimeye göre, MEG, DEG ve TEG oluşumundaki aktivasyon enerjilerini sırasıyla 7,20, 2,08 ve 2,29 kJ/mol oranında düşürdüğü hesaplanmıştır. Bu değerler göstermektedir ki katalizör kullanımı ile

MEG oluşumu diğer ürünlere oranla daha fazla hızlandırılmış olacaktır. Ayrıca, üretici firma tarafından belirtilen 350 K sıcaklığı aşmamak koşulu ile reçinenin 100 saatlik süreçte deaktivasyona uğramadığı görülmüştür.

Etilen oksit-su tepkimesi için alternatif katalizörlerin denenmesi bundan sonraki çalışmaların konusu olmalıdır. Kullanılan katalizörlerin aktivitelerini ve seçiciliklerini belirlemede bu çalışmada önerilen yöntem ve teknikler kullanılabilir. Elde edilen hız ifadelerinden gerekli reaktör veya kolon tasarımını gerçekleştirmek ve optimum koşulları belirlemek ayrı bir çalışma konusu olabilecektir.

Ayrıca, bu çalışmada elde edilen kinetik bulgular kullanılarak ürün dağılımının incelenmesi ile istenilen ürünü maksimize eden tepkime koşulları belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall PTR, New Jersey, USA, 1999.
- [2] Kirk, R.E. ve Othmer, D.F., *Glycols (Ethylene and Propylene)*, Encyclopedia of Chemical Technology (Ed: Herman, F. M.), Wiley-Interscience Publication, New York, 933-935, 1984.
- [3] Weissermel K. ve Arpe, H.-J., *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1993.
- [4] Shell Chemicals, Ethylene Glycols Product Overview, 2009.
http://www.shell.com/home/content/chemicals/products_services/our_products/ethylene_oxide_glycols/ethylene_glycols/product_overview/ethylene_glycols_overview.html
- [5] SABIC to Be World's Largest Producer of Ethylene Glycol by 2006.
<http://www.chemie.de/news/e/46195/&d=none>
- [6] The World Market of Ethylene Glycol in 2007-2008
http://www.export.by/en/?act=s_docs&mode=view&id=5487&doc=64
- [7] World Petrochemicals Report, Ethylene Glycol
<http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/eg/>
- [8] Devlet Planlama Teşkilatı, Petrokimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001:
<http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/petrokim/oik579.pdf>
- [9] Michihiro Mieno, Y., Hideki Mori, K. ve Jun Nakanishi, J.K., *Process for the production of alkylene glycols*, U.S.Patent No: 4160116, 1979.
- [10] Van Kruchten, E.M.G.A., *Process for the preparation of alkylene glycols*, U.S. Patent No: 5874653, 1999.
- [11] Van Hal, J.W. ve Ramprasad, D., *Process using water tolerant Lewis acids in catalytic hydration of alkylene oxides to alkylene glycols*, U.S. Patent No: 6916963, 2005.
- [12] McClellan, P.P., "Manufacture and Uses of Ethylene Oxide and Ethylene Glycol," *Industrial and Engineering Chemistry*, **42(12)**, 2402-2407, 1950.

- [13] Van Kruchten, E.M.G.A., *Catalytic hydrolysis of alkylene oxides*, U.S. Patent No: 6137014, 2000.
- [14] Reed, L.M., Wenzel, L.A., ve O'Hara, J.B., "Catalytic Hydration of Ethylene Oxide: Applying Ion Exchange Resins as Catalysts," *Industrial and Engineering Chemistry*, **48(2)**, 205-208, 1956.
- [15] Altiokka, M.R. ve Çıtak, A., "Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in the Presence of Ambelite Catalyst," *Applied Catalysis A:General*, **239**, 141-148, 2003.
- [16] Othmer, D.F. ve Thakar, M.S., "Glycol Production- Hydration of Ethylene Oxide," *Industrial and Engineering Chemistry*, **50(9)**, 1235-1244, 1958.
- [17] Johnson, F.L. ve Watts, L.W., *Process for the production of alkylene glycols*, U.S. Patent No: 4393254, 1983.
- [18] Reman, W.G. ve Van Kruchten, E.M.G., *Process for the preparation of alkylene glycols*, U.S. Patent No: 5488184, 1996.
- [19] Strickler, G.R., Landon, V.G., Lee, G.J. ve Rievert, W. J., *Process for the production of ethylene glycol*, WO 9931033, 1999.
- [20] Van Kruchten, E.M.G.A., *Quaternary phosphonium salt catalysts in catalytic hydrolysis of alkylene oxides*, WO 0035840, 2000.
- [21] Van Kruchten, E.M.G.A., Kunin, R. ve Lemanski, M.F., *Catalyst stabilizing additive in the hydrolysis of alkylene oxides*, WO 0035841, 2000.
- [22] Iwakura, T. ve Miyagi, H., *Process of producing alkylene glycol*, U.S. Patent No: 6147265, 2000.
- [23] Kozlovsky, I.A., Kozlovsky, R.A., Koustov, A.V., Makarov, M.G., Suchkov, J.P. ve Shvets, V.F., "Kinetics and Products Distribution of Selective Catalytic Hydration of Ethylene- and Propylene Oxides in Concentrated Aqueous Solutions," *Organic Process Research and Development*, **6**, 660-664, 2002.

- [24] Shvets, V.F., Kozlovskiy, R.A., Kozlovskiy, I.A., Makarov, M.G., Suchkov, J.P. ve Koustov, A.V., "The Cause and Quantitative Description of Catalyst Deactivation in the Ethylene Oxide Hydration Process," *Chemical Engineering Journal*, **107**, 199-204, 2005.
- [25] Shvets, V.F., Kozlovskiy, R.A., Kozlovskiy, I.A., Makarov, M.G., Suchkov, J.P. ve Koustov, A.V., "The Model of Catalytic Reactor of Ethylene Glycol Production," *Organic Process Research and Development*, **9**, 768-773, 2005.
- [26] Li, Y., Yan, S., Yue, B., Yang, W., Xie, Z., Chen, Q. ve He, H., "Selective Catalytic Hydration of Ethylene Oxide over Niobium Oxide Supported on α -Alumina," *Applied Catalysis A: General*, **272**, 305-310, 2004.
- [27] Li, Y., Yan, S., Qian, L., Yang, W., Xie, Z., Chen, Q., Yue, B. ve He, H., "Effect of Tin on $\text{Nb}_2\text{O}_5/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for Ethylene Oxide Hydration," *Journal of Catalysis*, **241**, 173-179, 2006.
- [28] Van Hal, J.W., Ledford, J.S. ve Zhang, X., "Investigation of Three Types of Catalysts for the Hydration of Ethylene Oxide (EO) to Monoethylene Glycol (MEG)," *Catalysis Today*, **123**, 310-315, 2007.
- [29] Hagen, J., *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006.
- [30] Bartholomew, C.H. ve Farrauto, R.J., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, A JohnWiley&Sons, Second Edition, Canada, 2006.
- [31] DeSilva, F.J., *Essentials of Ion Exchange*, 25th Annual WQA Conference, 1999.
<http://www.resintech.com/pdf/EssentialofIonExchange.pdf>
- [32] Wheaton, R.M. ve Lefevre, L.J., *Dow Liquid Separations: DOWEX Ion Exchange Resins-Fundamentals of Ion Exchange*, The Dow Chemical Company
http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0032/0901b803800326ca.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01837.pdf&fromPage=GetDoc

- [33] DeSilva, F.J., Removing Organics With Ion Exchange Resin, Water Conditioning & Purification Magazine, 1997.
<http://www.resintech.com/pdf/RemovingOrganicsWithIXResin.pdf>
- [34] Gelbard, G., "Organic Synthesis by Catalysis with Ion Exchange Resins," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44(23)**, 8468-8498, 2005.
- [35] Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, Mc-Graw Hill, USA, 1970.
- [36] Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering: An Introduction to the Design of Chemical Reactors*, JohnWiley&Sons, The United States of America, 1962.
- [37] Missen, R.W., Mims, C.A. ve Saville, B.A., Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics, John Wiley&Sons, The United States of America, 1999.
- [38] Bartholomew, C.H., "Mechanisms of Catalyst Deactivation," *Applied Catalysis A: General*, **212**, 17-60, 2001.
- [39] Niu, F. ve Hofmann, H., "Studies on Deactivation Kinetics of a Heterogeneous Catalyst Using a Concentration-Controlled Recycle Reactor Under Supercritical Conditions," *Applied Catalysis A: General*, **158**, 273-285, 1997.
- [40] Yadav, G.D. ve Nalawade, S.P., "Selectivity Engineering of 4-Phenoxyacetophenone by Acylation of Diphenyl Ether with Ion Exchange Resins: Modeling of Catalyst Deactivation and Remedies," *Chemical Engineering Science*, **58**, 2573-2585, 2003.
- [41] Agarwal, V., Patel, S. ve Pant, K., "H₂ Production by Steam Reforming of Methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts: Transient Deactivation Kinetics Modeling," *Applied Catalysis A: General*, **279**, 155-164, 2005.
- [42] Hamzehlouyan, T., Kazemeini, M. ve Khorasheh, F., "Modeling of Catalyst Deactivation in Zeolite-Catalyzed Alkylation of Isobutane with 2-butene," *Chemical Engineering Science*, **65**, 645-650, 2010.

- [43] Szépe, S. ve Levenspiel, O., “Optimal Temperature Policies for Reactors Subject to Catalyst Deactivation-I:Batch Reactor,” *Chemical Engineering Science*, **23**, 881-894, 1968.
- [44] McNair, H.M. ve Miller, J.M., *Basic Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, Canada, 1998.
- [45] Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College: Orlando, FL, 1996.
- [46] Jenson, V.G ve Jeffreys, G.V., *Mathematical Methods in Chemical Engineering*; Academic Press, New York, 1977.
- [47] Madon, R.J. ve Boudart, M., “Experimental Criterion for the Absence of Artifacts in the Measurement of Rates of Heterogeneous Catalytic Reactions,” *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **21**, 438-447, 1982.