

**AKRİLİK ASİDİN,
KATI ASİT KATALİZÖR VARLIĞINDA,
PROPİLEN GLİKOL İLE ESTERLEŞME
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Elif ÖDEŞ AKBAY

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 050212**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif Ödeş Akbay'ın "Akrilik Asidin, Katı Asit Katalizör Varlığında, Propilen Glikol İle Esterleşme Kinetiğinin İncelenmesi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 18.02.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

İmza
.....
.....
.....
.....
.....

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

AKRİLİK ASİDİN, KATI ASİT KATALİZÖR VARLIĞINDA, PROPİLEN GLİKOL İLE ESTERLEŞME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

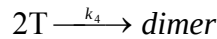
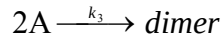
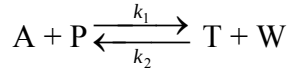
Elif ÖDEŞ AKBAY

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA
2010, 136 sayfa

Bu tezde akrilik asit propilen glikol esterleşme tepkimesi Amberlyst–15 heterojen katalizörü varlığında çalışıldı. Tepkime hızının katalizör miktarı ile doğrusal olarak $-r_{AO} = 0,0004 + 0,0002 \times \%(w/w) \text{ mol/L.dak}$, eşitliği ile arttığı belirlendi.

Daha sonraki deneyler katalizör olarak Amberlyst–15 (% 5 (w/w)) ve inhibitör olarak fenotiazin (% 0,3 (w/w)) varlığında farklı sıcaklık ve farklı reaktant mol oranı koşullarında kesikli reaktörde gerçekleştirildi. Esterleşme tepkimesine ilave olarak akrilik asidin ve hidroksipropil akrilatın dimerleşmesi/polimerleşmesi tepkimelerini de kapsayan mekanizmasının



şeklinde verilebileceği gösterildi.

Bu mekanizmaya ait kinetik ifadeler türetildi. Tepkime hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimlerinin, % 5 (w/w) Amberlite–15 varlığında,

$$k_1 = \exp(22,166 - 9667/T) \quad L / \text{mol.dak}$$

$$k_2 = \exp(13,834 - 7797/T) \quad L / \text{mol.dak}$$

$$k_3 = \exp(62,628 - 24710/T) \quad L / \text{mol.dak}$$

$$k_4 = \exp(30,566 - 12339/T) \quad L / \text{mol.dak}$$

şeklinde olduğu gösterildi. Ayrıca, esterleşme tepkime ısısı, 15,547 kJ/mol olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Esterleşme, Hidroksipropil akrilat, Amberlyst–15, Kinetik modelleme

ABSTRACT
PhD Dissertation

**REACTION KINETICS OF THE ESTERIFICATION OF ACRYLIC ACID
WITH PROPYLENE GLYCOL IN THE PRESENCE OF SOLID ACID
CATALYST**

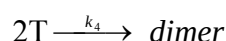
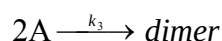
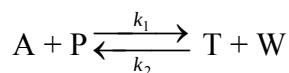
Elif ÖDEŞ AKBAY

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA
2010, 136 pages

In this thesis, the kinetics of esterification of acrylic acid with propylene glycol has been studied in the presence of Amberlyst-15 as a heterogeneous catalyst. It is determined that the reaction rate linearly increases with catalyst loading according to the equation $-r_{AO} = 0,0004 + 0,0002 \times \%(w/w) \text{ L/mol.min}$.

The reaction was carried out in a batch reactor at different temperatures and different reactant mole ratios in the presence of Amberlyst-15 (% 5 (w/w)) as catalyst and phenothiazine (% 0,3 (w/w)) as polymerization inhibitor. The simultaneous dimerization/polymerization of acrylic acid and products, in addition to the reversible esterification reaction, was proposed as the reaction mechanism



Kinetic equations corresponding to the reaction mechanism have also been developed. Temperature dependencies of the reaction rates, in the presence of % 5 (w/w) Amberlyst-15 were shown to be

$$k_1 = \exp(22,166 - 9667/T) \quad \text{L/mol.min}$$

$$k_2 = \exp(13,834 - 7797/T) \quad \text{L/mol.min}$$

$$k_3 = \exp(62,628 - 24710/T) \quad \text{L/mol.min}$$

$$k_4 = \exp(30,566 - 12339/T) \quad \text{L/mol.min}$$

Also, heat of reaction for esterification was also calculated to be 15,547 kJ/mol.

Keywords: Esterification, Hydroxypropyl acrylate, Amberlyst-15, Kinetic modeling

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın danışmanlığını üstlenerek, her aşamasında yanımda olan, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, anlayış, özveri ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA'ya,

Çalışmalarım boyunca yardımları, iyi niyet ve anlayışları için Kimya Mühendisliği öğretim elemanlarına, tüm çalışma arkadaşlarıma ve çok değerli dostlarıma,

Büyük bir anlayış sabır ve sevgi ile her anımda yanımda olan ve umudumu kaybetmeme hiç bir zaman izin vermeyen sevgili eşim Rafet'e,

Son olarak beni koşulsuz destekleyen, sevgisini hiçbir zaman esirgemeyen ve tüm hayatım boyunca hep yanımda olduklarını bana hissettiren aileme sonsuz teşekkür ederim.

ELİF ÖDEŞ AKBAY

Sevgili babamın anısına...

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Endüstride Akrilik Asit ve Türevleri.....	3
1.1.1. Akrilik asit tepkimeleri	4
1.1.2. Özel akrilik asit esterleri	5
1.1.3. Akrilik asit ve esterlerinin dünyadaki üretimi.....	6
1.2. Hidroksipropil Akrilat.....	6
1.3. Çalışmanın Amacı.....	9
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	10
3. ESTERLER	15
3.1. Giriş.....	15
3.2. Esterleşme Mekanizması.....	16
3.3. Esterlerin Oluşum Tepkimeleri	17
3.3.1. Trans esterleşme.....	18
3.3.2. Karboksili asit anhidritlerinin esterleşmesi	18
3.3.3. Açıl klorürlerin esterleşmesi	18
3.3.4. Amidlerin esterleşmesi.....	19
3.3.5. Nitrillerden ester üretimi	19
3.3.6. Esterleşmenin tamamlanması.....	20

3.4. Ester Tepkimeleri	21
3.4.1. Esterlerin hidrolizi	21
3.4.2. Sabunlaşma tepkimeleri	21
3.4.3. Esterlerin amonyak ile tepkimesi	21
3.4.4. Esterlerin indirgenmesi	22
3.4.5. Esterlerin Grignard bileşikleriyle tepkimesi	22
4. KATALİZ VE TEPKİME KİNETİĞİ.....	23
4.1. Giriş	23
4.2. Homojen Kataliz	23
4.3. Heterojen Kataliz	24
4.3.1. Heterojen kataliz mekanizması	25
4.3.2. Kimyasal adımların kontrol etmesi durumunda tepkime mekanizması.....	26
4.4. Deneysel Verilere Dayalı Hız İfadesi	35
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
5.1. Materyaller ve Deney Düzenegi.....	37
5.2. Deneysel Yöntem	39
5.3. Tepkime Deneyleri.....	44
5.3.1. Katalizör türünün seçimi	44
5.3.2. İnhibitör miktarının belirlenmesi	45
5.3.3. Katalizör oranının etkisi	47
5.4. Kinetik Deneyler	51
5.4.1. Akrilik asit derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi	52
5.4.3. Propilen glikol derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi	55
5.4.4. Hidroksipropil akrilat derişiminin etkisi	58
5.4.5. Su derişiminin etkisi.....	61
6. DENEYSEL VERİLERİN YORUMU VE KİNETİK MODEL.....	63
6.1. Deneysel Verilerin Yorumu	63
6.1.1. Akrilik asit derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi	63

6.1.2. Propilen glikol derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi	64
6.1.3. Hidroksipropil akrilat derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi	66
6.1.4. Su derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi	67
6.2. Tepkime Mekanizması ve Modelleme	69
6.2.1. Hız sabitlerinin bulunması	71
6.2.2. Deneysel verilerin model ile uyumu	72
6.3. Tepkime Hız Sabitlerinin Sıcaklık ile Değişimi	78
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	84
KAYNAKLAR	86
EK 1—Regresyon Analizi	92
EK 2—Non Lineer Regrasyon ile k Değerlerinin Bulunması için Gerekli Olan Yazılımlar ve Bu Yazılımların Seçilen Bir Deney Setine Uygulanması ile k Değerlerinin Bulunması	98
EK 3—Bulunan k Değerleri Yardımı ile Model Eşitliklerinin Çözümü için Gerekli Yazılım	136

ŞEKİLLER DİZİNİ

4.1. Yüzey tepkimesi kontrollü tepkime için başlangıç A derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi	34
5.1. Deney düzeneği	38
5.2. GC analizi sonucu elde edilen kromatogram	40
5.3. Akrilik asit için kalibrasyon doğrusu	42
5.4. Propilen glikol için kalibrasyon doğrusu	42
5.5. Hidroksipropil akrilat 1-esteri için kalibrasyon doğrusu	43
5.6. Hidroksipropil akrilat 2-esteri için kalibrasyon doğrusu	43
5.7. % 40 akrilik asit dönüşümünde, seçiciliğin inhibitör oranı ile değişimi.....	46
5.8. % 3,11 (w/w) Amberlyst-15 varlığında zamana karşı akrilik asit derişimi grafiği	49
5.9. % 5,06 (w/w) Amberlyst-15 varlığında zamana karşı akrilik asit derişimi grafiği	49
5.10. % 8,11 (w/w) Amberlyst-15 varlığında zamana karşı akrilik asit derişimi grafiği	50
5.11. Katalizör derişiminin akrilik asit harcanma hızı üzerine etkisi (Sıcaklık 348 K, inhibitör miktarı; % 0,3 (w/w), reaktant mol oranı 1/1).....	51
6.1. Akrilik asit derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi	64
6.2. Propilen glikol derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi	65
6.3. Hidroksipropil akrilat derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi	67
6.4. Su derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi	68
6.5. 333 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-akrilik asit derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	72
6.6. 333 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-propilen glikol derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	73
6.7. 333 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-hidroksipropil akrilat derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması.	73
6.8. 333 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-su derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	74

6.9. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-akrilik asit derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	74
6.10. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-propilen glikol derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	75
6.11. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-hidroksipropil akrilat derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	75
6.12. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-su derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	76
6.13. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-akrilik asit derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	76
6.14. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-propilen glikol derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması.	77
6.15. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-hidroksipropil akrilat derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	77
6.16. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-su derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması	78
6.17. $1/T$ 'ye karşı – $\ln k_1$ grafiğı	79
6.18. $1/T$ 'ye karşı – $\ln k_2$ grafiğı	80
6.19. $1/T$ 'ye karşı – $\ln k_3$ grafiğı	80
6.20. $1/T$ 'ye karşı – $\ln k_4$ grafiğı	81
6.21. $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiğı	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bölgelere ve yıllara göre akrilik asit esteri üretimi (x1000 ton)	6
1.2. Hidroksipropil akrilatın özellikleri.....	8
5.1. Tepkimede kullanılan reaktantların ve çözücünün özellikleri	37
5.2. Tepkimede kullanılan katalizörlerin özellikleri	39
5.3. 353 K de katalizör türüne bağlı olarak ölçülen dönüşüm ve seçicilik değerleri	44
5.4. 353 K de ve % 5 (w/w) Amberlyst–15 katalizörü varlığında inhibitör oranının seçiciliğe etkisi	46
5.5. % 3,11 (w/w) Amberlyst–15 varlığında elde edilen deneysel veriler (Sıcaklık 348 K, inhibitör miktarı; % 0,3 (w/w), reaktant mol oranı 1/1).....	47
5.6. % 5,06 (w/w) Amberlyst–15 varlığında elde edilen deneysel veriler (Sıcaklık 348 K, inhibitör miktarı; % 0,3 (w/w), reaktant mol oranı 1/1).....	47
5.7. % 8,11 (w/w) Amberlyst–15 varlığında elde edilen deneysel veriler (Sıcaklık 348 K, inhibitör miktarı; % 0,3 (w/w), reaktant mol oranı 1/1).....	48
5.8. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=1,27$).....	52
5.9. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=2,33$).....	52
5.10. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=4,60$).....	53
5.11. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=1,2$).....	53
5.12. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=2,43$).....	53
5.13. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=4,77$).....	54
5.14. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=1,34$).....	54
5.15. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=2,43$).....	55
5.16. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=4,98$).....	55
5.17. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=0,84$).....	56
5.18. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=1,7$).....	56
5.19. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=2,5$).....	56
5.20. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=0,75$).....	57
5.21. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=1,8$).....	57
5.22. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=2,6$).....	57

5.23. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=0,5M$)	58
5.24. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1M$)	58
5.25. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1,5M$)	59
5.26. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=0,5M$)	59
5.27. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1M$)	59
5.28. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1,5M$)	60
5.29. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=0,5M$)	60
5.30. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1M$)	60
5.31. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1,5M$)	61
5.32. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{W0}=0,5M$)	61
5.33. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{W0}=1M$)	62
5.34. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{W0}=0,5M$)	62
5.35. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{W0}=1M$)	62
6.1. Akrilik asit başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{P0}=0,85 M$; $C_{T0}=C_{W0}=0$; katalizör (Amberlyst-15) % 5 (w/w); inhibitör (PTZ) % 0,3 (w/w)	63
6.2. Propilen glikol başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{A0}=1 M$; $C_{T0}=C_{W0}=0$; katalizör (Amberlyst-15) %5(w/w); inhibitör (PTZ) % 0,3(w/w)	65
6.3. Hidroksipropil akrilat başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{P0}=0,85 \text{ mol/L}$; $C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{W0}=0$; katalizör (Amberlyst-15) %5(w/w); inhibitör (PTZ) % 0,3 (w/w))	66
6.4. Su başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{P0}=0,85 \text{ mol/L}$; $C_{A0}=1$ mol/L ; $C_{T0}=0$; katalizör (Amberlyst-15) %5(w/w); inhibitör (PTZ) % 0,3 (w/w))	67
6.5. Farklı sıcaklıklarda, % 95 güven aralığı ile birlikte, elde edilen ortalama k değerleri (% 5 (w/w) katalizör ve % 0.3 (w/w) inhibitör)	71
6.6. Farklı sıcaklıklarda elde edilen K değerleri	82

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

% (w/w)	:Ağırlıkça yüzde oranı
C	:Derişim (mol/L)
E	:Aktivasyon enerjisi (J/mol)
k	:Hız sabiti (mol/L.dak)
K	:Denge sabiti
PTZ	:Fenotiazin
R	:Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
S	:Katalizör yüzeyindeki boş aktif merkez
t	:Zaman (dakika)
T	:Sıcaklık (K)
X	:Dönüşüm
ΔH	:Tepkime ısısı (kJ/mol)

Alt ve üst indisler

0	:Başlangıç anı
A	:Akrilik asit
HPA1	:Hidroksipropil akrilat 1-esteri
HPA2	:Hidroksipropil akrilat 2-esteri
P	:Propilen glikol
t	:Katalizör yüzeyindeki toplam aktif merkez
T	:Toplam hidroksipropil akrilat esterleri
X	:Ksilen
W	:Su
v	:Katalizör yüzeyindeki boş aktif merkez

1. GİRİŞ

Akrilik asit esteri ilk kez 1873 yılında Caspary ve Tollens tarafından sentezlenmiştir (Brydson 1999). Daha sonra, Otto Röhm, 1901 yılında metakrilik asit metil esteri üzerinde çalışmalarına başlamış, 1915 yılında akrilik asit esterinin asetondaki çözeltisinin, boyada kuruyan yağlar yerine kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca vernik ve bağlayıcı olarak, ahşap ve benzeri ürünlerde empregrasyon amacıyla kullanılabileceğini göstererek, (295340) nolu Alman patentini almıştır. Otto Röhm' ün akrilik asit için öngördüğü işlev bugünde hala geçerlidir (Tıgılı 2001).

Akrilik reçineler, yapıştırıcılarda, oto tamir boyalarında, sanayi ve deniz boyalarında, inşaat sektöründe (duvar iç ve dış cephe boyaları), ev aletlerinde (özellikle beyaz eşyada), tekstil, deri, kağıt ve mürekkep boyalarında bağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Akrilik reçinelerle elde edilen boya filmlerinin, renk ve parlaklık dayanımı, atmosferik korozyon direnci, alkali, oksidasyon ve ışık dayanımı, sertlik, yapışma ve bağlama sağlamlılığı, film ömrünün uzunluğu gibi özellikleri diğer reçinelerle elde edilen boyalara göre çok daha iyidir (Treacher ve Satguru 1999).

Akrilik kaplama, kaplandığı yüzeyde hava etkilerine karşı büyük bir dayanıklılık gösterir. Bu yüzden, akrilik esaslı boyalar diğer çözücü esaslı boyalara göre çok daha iyi performansa sahiptirler. Akrilik esterleri, ayrıca, pek çok radyasyon duyarlı kaplama malzemelerinin hazırlanmasında kullanılır. (Weiss 1997).

Akrilik polimerler, ayrıca, üstün optik özellikleri ve atmosferik koşullarındaki dayanıklılığı nedeni ile geniş uygulama alanı bulmuştur. UV-ışınlarına duyarlı kaplama malzemelerinin hazırlanması amacıyla, kullanılan seyreltici türü ve miktarına bağlı olarak, farklı sağlamlık ve esnekliğe sahip akrilik oligomerleri sentezlemek mümkündür. En çok kullanılan monomerler arasında metil metakrilat (MMA), etil akrilat (EA), butil akrilat (BA), glisidil metakrilat yer almaktadır.

Ayrıca polimerik metakrilatlar, hibrit dolgularda matriksle termodinamik uyumluluğu artırmaktadırlar. Sonuç olarak ıslanmayı artırarak ve dolguların reçine ile arasındaki yüzey enerjisini düşürerek birleşmeyi daha iyi sağlamaktadır. Diğer taraftan polimerik metakrilatlar kompozit materyallerin mekanik özelliklerini de iyileştirmektedir.

Bu tür oligomerler, her ne kadar poliüretanların sağlamlığını ve epoksilerin sahip olduğu kimyasal dayanıklılığı göstermezler ise de, değişik oligomerlerin harmanlanması ile bu eksiklikleri giderilebilmektedir. Ucuz oluşları, kullanımlarının artmasında önemli bir etkidir (Vrancken 1984; Sacks 1982).

Akrilik monomerleri, akrilik asit veya metakrilik asidin monomerik alkil esterlerinden elde edilmektedirler. Serbest asit içermelerine ilave olarak amid ve nitril gibi türevleri de mevcuttur. Bunun yanında amidler ve esterler yan zincirlerinde fonksiyonel grup taşıyabilirler. Akrilik ester emülsiyon homopolimerleri akrilik monomerlerden hazırlanır. Akrilik ester emülsiyon polimerleri iç ve dış kaplamalarda, deri, tekstil ve kağıt sanayisinde bağlayıcı olarak, laminantlar, elastomerler, PVC plastikleri ve zemin cilaları için yapıştırıcı olarak kullanılırlar. Bu lateksler bozunmaya karşı karardır, pigmentleri iyi bağlarlar. Akrilik monomerler ya stirenle ya da vinil asetatla kopolimerize edilebilirler. Bu ürünler sahip oldukları özellikler bakımından akrilik polimerlerden farklıdır. Örnek olarak, camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), minimum film oluşturma sıcaklıkları (MFT) çözünürlük ve morfolojik yapıları verilebilir.

Akrilik polimerlerin homopolimerize olan ya da vinil asetat ile kopolimerize edilen ürünlerin günümüzdeki üretimi oldukça yüksektir (Erbil 2000).

Sonuç olarak akrilatlar, geniş kullanım alanları ve pek çok önemli kimyasalların sentezinde kullanılmaları nedeni ile kimya endüstrisinde önemli bir yere sahiptirler.

1.1. Endüstride Akrilik Asit ve Türevleri

Akrilik esterlerinin polimerleşme ürünleri yüzyıldan fazla bir süredir bilinmektedir. Ancak başlangıçta, teknik güçlükler nedeni ile üretimleri düşük olmuştur. 1930’lardan sonra geliştirilen polimerleştirme teknikleri ile bu güçlükler aşılmış ve akrilat üretimi günümüze kadar önemini korumuştur. Akrilatların üretim hızındaki yıllık büyüme oranı ortalama % 10 ile 20 arasındadır (Panda 2002).

Akrilatlar genellikle emülsiyon polimerlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Emülsiyon polimerizasyonu, polimerleri daha yüksek verimle son ürün hazırlanmasında işlenebilir hale getiren bir yöntemdir. Akrilatlar ilk kez 1930’larda polimer emülsiyonu yöntemi ile polimerleştirilmişlerdir. Bu polimerler, deri endüstrisinde kaplama yapmak için kullanılmıştır. Günümüzde ise bu yöntem kaplama, cila ve deri, kâğıt ve tekstil endüstrilerinde bağlayıcıların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Akrilat emülsiyonları, iç ve dış cephe boyalarının hazırlanmasında, zemin cilalarında ve yapışkan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, az miktarda farklı monomer katkısı ile değişik özelliklere sahip emülsiyonun polimerleri elde edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan akrilat polimerleri ise kimya endüstrisinin diğer alanlarında kullanılmaktadır.

Polimerler; monomer oranları, molekül ağırlığı ve çapraz bağlayıcılarına bağlı olarak sınıflandırılırlar. Ortak özellikleri kimyasal ve çevresel etkilere karşı yüksek direnç göstermeleri, yüksek saflıkta olmaları ve bu nedenlerle kullanım ömürlerinin uzun olmasıdır. Akrilik asit, metil, etil, bütül ve 2-etilheksil akrilat büyük ölçekte ve yüksek saflıkta üretilmektedirler. Bu ürünlerin saklanması polimerizasyon inhibitörü olarak 10–200 ppm oranında hidroquinon monometil eter kullanılır (Panda 2002).

1.1.1. Akrilik asit tepkimeleri

Akrilik asit ve esterleri bir hidrojen atomu yerine bir karbonil ya da karboalkoksil grubunun bağlanmış olduğu bir etilen türevi olarak düşünülebilir. Bu fonksiyonel gruplar ya elektron eksikliği olan karbonil karbon atomunun indükleyici etkisiyle ya da karbon oksijen çift bağının elektron veren rezonans etkisiyle elektron çeken özellik gösterirler. Böylece bu bileşikler elektrofilik, serbest radikal ve nükleofilik ajan olarak tepkimelere katılırlar.

Bu özellikleriyle, akrilik asit karboksili asitlerin girdiği tüm tepkimelere girer ve aşağıda belirtilen türevlerini oluşturur. Bu türevler;

1. Tuzlar: Sulu ortamda uygun bazlarla tuzlarını verir. Bu tuzlar, zemin cillerinde suda çözünen ya da homojen olarak dağılan polimerlerin hazırlanmasında monomer veya komoner olarak kullanılır.
2. Akrilik anhidrit: Akrilik asidin asetik anhidrit ile veya akrilik tuzlarının akrilolil klorür ile tepkimelerinden oluşur.
3. Esterler: Akrilik asit genellikle metil, etil ve bütil esterleri elde etmek üzere tüketilir. Özellikle hidroksi, amino grup veya diğer fonksiyonel grupları içeren monomerik esterlerin yapışkanlığı ve çapraz bağlama kabiliyeti yüksektir, ayrıca farklı çözünürlüğe sahiptir. Akrilik asit esterleri farklı yollarla üretilirler. Bunlar;
 - a. Sülfürik asit, sülfonik asit veya sülfonik asit reçinesi gibi güçlü asit katalizörler varlığında alkollerle doğrudan vermiş olduğu tepkimeler,
 - b. Hidroksi alkil akrilatları elde etmek üzere akrilik asidin alkilen oksitlere katılımı,
 - c. Güçlü asit anhidrit katalizörlüğünde akrilik asidin olefinlere katılımı

şeklinde özetlenebilir.

Diğer esterler gibi akrilik esterleri de sabunlaşma tepkimelerine ve diğer esterleri vermek üzere alkollerle trans-esterleşme tepkimesine katılırlar.

4. Amidler: Akrilik asidin, amonyak veya birincil ya da ikincil aminlerle tepkimesi sonucu elde edilirler. Bununla beraber akril amidlerin elde edilmesinde akrilonitrillerin kontrollü hidrolizi daha çok uygulanır.

Tepkime sırasında polimer oluşumundan kaçınmak için inhibitör kullanılır.

1.1.2. Özel akrilik asit esterleri

Yüksek moleküllü alkil akrilatlar ve fonksiyonel grup içeren alkil esterleri kopolimerlerin üretiminde, kaplama ve yapıştırıcı ürünlerin hazırlanmasında reaktant olarak kullanılmaktadırlar. Genel olarak bu akrilatlar alkol–akrilik asit esterleşmesinden ya da akrilatların trans–esterleşme tepkimelerinden elde edilirler.

Akrilik asidin asit katalizörlüğünde alkollerle doğrudan esterleşmesi yüksek moleküllü akrilat üretiminde kullanılan başlıca yöntemdir. Örneğin, önemli bir akrilat olan 2–etilhekzil akrilat 2–etil–1–hekzanol ile akrilik asit tepkimesinden üretilir.

Yüksek moleküllü alkollerin düşük moleküllü akrilatlarla trans esterleşmesinden de yeni esterler elde edilir. Bu tepkimelerin verimli bir şekilde yürütülmesi için yan ürün oluşumunu ve polimerleşmeyi azaltacak koşulların sağlanması gerekir.

Reaktantların saf ve kuru olması heterojen katalizör deaktivasyonunu önlemek için önemlidir. Akrilatları daha kararlı hale getirmek için uygun inhibitörler kullanılır. Doğrudan esterleşme ile elde edilemeyen ve fonksiyonel grup içeren akrilatlar trans–esterleşme tepkimesi ile elde edilirler. Yüksek moleküllü alkil esterlerini elde etmek için genellikle kuvvetli mineral asitler ve tetra alkil titanatlar katalizör olarak kullanılır. Titanatlar, sodyum fenoksitler, magnezyum alkoksitler ve dialkiltin oksitler ise daha çok fonksiyonel grup içeren esterlerin hazırlanmasında katalizör olarak kullanılırlar (Panda 2002).

1.1.3. Akrilik asit ve esterlerinin dünyadaki üretimi

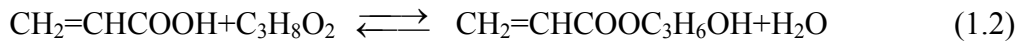
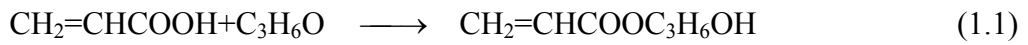
Akrilik asit ve esterleri, doymamış organik asit ve esterleri arasında en yüksek üretim hızına sahiptirler. 1999 yılında akrilik asidin dünyadaki yıllık üretimi $2,9 \times 10^6$ ton'dur. Bu üretimin $1,2 \times 10^6$ tonu ABD'de, $0,82 \times 10^6$ tonu Avrupa'da ve $0,52 \times 10^6$ tonu ise Japonya'da gerçekleşmiştir. Akrilik asit esterlerinin bölgelere ve yıllara göre üretimi ise Çizelge 1.1'de görülmektedir (Weissermel ve Arpe 2003).

Çizelge 1.1. Bölgelere ve yıllara göre akrilik asit esteri üretimi (x1000 ton)

	1992	1993	1997
ABD	552	587	731
Japonya	231	206	314
Avrupa	330	312	531

1.2. Hidroksipropil Akrilat

Bu çalışmada, endüstride önemli bir kimyasal olan hidroksipropil akrilatın üretimine ilişkin kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Hidroksipropil akrilat ya akrilik asidin propilen oksit ile tepkimesinden ya da akrilik asidin propilen glikol ile doğrudan esterleşmesinden elde edilir. Bu tepkimeler sırası ile



şeklinde yazılabilir (Panda, 2002).

Tepkime (1.1) için genellikle tersiyer amin, kuaterner amonyum tuzları ve bazik iyon değiştirici reçineler katalizör olarak kullanılır. Tepkime (1.2) için ise kullanılan katalizörler sülfürik asit, sülfonik asit veya sülfonik asit reçineleridir. Kuvvetli asitlerin homojen fazda katalizör olarak kullanılmalarının ürün saflaştırmada bir takım güçlüklerle neden olduğu ve ürün kalitesini düşürdüğü

bilinmektedir. Bu nedenle hidroksipropil akrilat üretiminde heterojen katalizör kullanımı son yıllarda belirgin bir artış göstermiştir.

Bu çalışmada bir sülfonik asit reçinesi olan Amberlyst-15 katalizörlüğünde tepkime (1.2)'ye ait kinetik inceleme amaçlanmıştır.

Hidroksipropil akrilat (HPA) monomeri hem vinil hem de hidroksil fonksiyonelliği içerir. Bu durum akrilata çok yönlü kullanım alanı sağlar.

Vinil fonksiyonelliği, bu monomere sulu ve susuz sistemlerde diğer vinil monomerleri ile çeşitli kopolimerler oluşturmaya olanak sağlar. Elde edilen kopolimerlerdeki hidroksi fonksiyonelliği yapıştırıcılığı, sudaki çözünürlüğü ve su bazlı sistemlerdeki kararlılığı daha etkin hale gelir. Diğer taraftan geniş kopolimer oluşturma seçeneği geçiş sıcaklığı ve çözelti viskozitesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerin kontrolünü kolaylaştırır.

Ayrıca hidroksi fonksiyonelliği ise oligomerikler, polisilyanlar, anhidritler ve epoksitler ile çapraz bağlama tepkimelerine girmesini kolaylaştırır. Bu tepkimeler sonucu oluşan ürün özellikle UV ve elektron ışınları ile yapılan kaplamalarda uygulanabilir hale gelir ve otomotiv ve mimari kaplamacılıkta kullanılır (Anonim 2006).

Hidroksipropil akrilat endüstriyel kullanımının yanı sıra yeni ürünler geliştirmek amacı ile birçok bilimsel çalışmada da kullanılmaktadır. Christova ve arkadaşları (2003) yaptıkları bir çalışmada ilaç endüstrisinde enzim aktivasyonunda ve membran ile ayırma işlemlerinde kullanılmaya uygun sıcaklığa duyarlı kopolimer elde etmişlerdir.

Diğer bir çalışmada ise hidroksipropil akrilat nanokompozit polimerlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Kompozitler, sert olan poli(p-benzamide) (PBA) ile nano boyuttaki esnek poly(vinil klorür-ko-vinil asetat-ko-2-hidroksipropil akrilat) (PVVH) karışımı ile elde edilmiştir. Elde edilen PBA/PVVH kompoziti PVVH ile karşılaştırıldığında kimyasal direncinin daha iyi olduğu gösterilmiştir. Hazırlanan bu nanokompozitler yüksek dayanımlı yapı malzemelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar (Ruckenstein ve Yuan 1997).

Ayrıca hidroksipropil akrilat UV kaplama malzemesinin hazırlanmasında da kullanılır. Sattler ve arkadaşları (1984) kaplama işleminde kullanılan epoksi

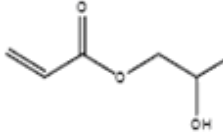
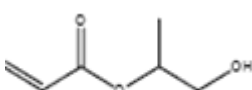
reçinelerin ve akrilatların oranlarını değiştirerek en iyi iletkenlik ve esnekliğe ulaşmayı amaçlamışlardır.

Hidroksipropil akrilat ayrıca elastomerik kopolimerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır (Mueller 2003).

Hidroksi propil akrilatın bu geniş kullanımına paralel olarak üretimi de son yıllarda artmıştır. Dünyadaki yıllık üretimin 6000 ile 7000 ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. Bu üretimin 5000 tonu ise Amerika Birleşik Devletlerinde gerçekleşmektedir. Bu veriler Cognis Performance Chemicals UK Limited, Degussa/Röhm GMBH & Co. KG, The Dow Chemical Company, Nippon Shokubai Co. Ltd. and Rohm and Haas Şirketleri, 2001 verilerine dayanmaktadır (Anonim 2005).

Hidroksipropil akrilata ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 1.2. de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Hidroksipropil akrilatın özellikleri

	Hidroksi propil akrilat (isomer karışımı)	2-hidroksi-1-propil akrilat	1-hidroksi-2-propil akrilat
Cas No	25584-83-2	999-61-1	2918-23-2
Molekül Ağırlığı	130,14	130,14	130,14
Molekül Formülü	C ₆ H ₁₀ O ₃	C ₆ H ₁₀ O ₃	C ₆ H ₁₀ O ₃
Yapısal Formülü			
Erime Noktası	—60 °C	—23,4 °C	-
Kaynama Noktası	77 °C / 5 mm Hg	225°C	-
Yoğunluk (25°C’de)	1,044g/cm ³	1,06 g/cm ³	-

1.3. Çalışmanın Amacı

Hidroksipropil akrilat endüstriyel üretimi olan önemli bir kimyasaldır. Bu akrilatın tepkime (1.2) ile hazırlanmasına ilişkin bir kinetik incelemeye ulaşılamamıştır.

Bu nedenle hidroksipropil akrilatın üretimine ilişkin kinetik inceleme bu çalışmanın amacını oluşturmuştur. Bu amaçla akrilik asit-propilen glikol esterleşme tepkimesi farklı heterojen katalizörler varlığında gerçekleştirilerek, tepkime için uygun katalizör seçimi yapılmıştır. Uygunluğu belirlenen katalizör kullanılarak esterleşme hızını etkileyen parametreler belirlenmiştir. Bu parametreler; katalizör miktarı, sıcaklık, reaktant/mol oranı ve inhibitör miktarı olarak seçilmiştir. Seçilen bir parametrenin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek amacı ile bu parametre değiştirilirken diğerleri sabit tutulmuştur. Böylece tepkime hızı ifadesi bu parametrelere bağlı olarak elde edilmiştir.

Elde edilen bu hız ifadesi, akrilik asit-propilen glikol esterleşmesinde kullanılacak reaktörün tasarımında önemli bir veri olacaktır.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Akrilik asidin propilen glikol esterleşme tepkimesi ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Akrilik asidin tepkimeleri ile ilgili çalışmalarda oldukça sınırlıdır. Ayrıca bu çalışmalar tepkime kinetiğine yönelik olmaktan daha çok ürün verimliliği ve katalizör seçimi ile ilgilidir. Burada akrilik asit ve türevleri, tepkimeleri ve bu tepkimelerde kullanılan katalizör ve inhibitörleri irdeleyen literatür çalışmalarının birer özeti verilecektir.

Akrilik asidin, 1-bütanol ile esterleşmesi çeşitli katalizörler varlığında çalışılmıştır. Fosfotungstik asit, $H_3PW_{12}O_{40}$, asidik sezyum tuzu, $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$, katı oksit katalizörlerine göre daha yüksek katalitik etkiye sahip iken Nafion ve Amberlyst-15 gibi organik reçinelere göre ise daha düşük katalitik etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca esterleşme tepkimesine su ilavesi yapılarak incelendiğinde organik reçinelerin katalitik aktivitesi büyük oranda düşerken $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ katalitik aktivitesinin aynı kaldığı belirlenmiştir (Chen ve ark. 1999).

Dupont ve arkadaşları (1995) ise akrilik asit-bütanol esterleşme tepkimesinin kinetiğini çalışmışlardır. Katalizör olarak aktif karbon destekli heteropoli asitler kullanmışlardır. Kesikli ve sürekli reaktörlerde gerçekleştirilen esterleşme tepkimeleri için aktif karbon destekli heteropoli asit katalizörlerinin, sülfürik asit ya da asidik reçinelere göre daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir.

Bir başka çalışmada ise metakrilik asidin, çeşitli katalizörler varlığında trietilen glikol ile esterleşme tepkimesi incelenmiştir. Bu çalışmada heteropoli asit katalizörlerinin bilinen mineral asit katalizörlerden daha etkili olduğu gösterilmiştir. Heteropoli asitlerden fosfotungstik asidin, katalizör etkinliği yanında polimerleşmeyi önleyen inhibitör etkisinin de mevcut olduğu ayrıca gösterilmiştir (Shanmugam ve ark. 2004).

Sikloheksil akrilatin, n-bütanol ve 2-etilhekzanol ile trans esterleşmesi kesikli bir reaktörde asit ile aktive edilmiş kil katalizör, Engelhard F-24, varlığında Saha ve Streat (1999) tarafından çalışılmıştır. Tepkime kinetiğinin

Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) tepkime mekanizmasına uygunluğu gösterilmiş ve kinetik parametreler belirlenmiştir.

Bir diğer çalışma ise 2-etilhekzil akrilatın, akrilik asit ile 2-etilhekzanol tepkimesinden elde edilmesi ile ilgilidir. Çalışmada katalizör türünün tepkime hızı ve ürün seçiciliği üzerine olan etkisi incelenmiştir. Tepkime parametreleri (katalizör türü, sıcaklık ve reaktant mol oranları gibi) belirlenerek tepkime kinetiği incelenmiştir. 2-etilhekzil akrilat eldesi için en uygun katalizörün KU-23 (10/60) olduğu belirtilmiştir (Fomin ve ark. 1991).

2-Etilhekzil akrilatın, akrilik asit ile 2-etilhekzanol tepkimesinden elde edilmesi ile ilgili diğer çalışma ise Bessalem ve arkadaşları (2003) tarafından yapılmıştır. Çalışmada akrilik asidin 2-etilhekzanol ile esterleşme tepkimesi sülfürik asit katalizörlüğünde incelenmiş ve istenilen ürün olan 2-etilhekzil akrilatın yanı sıra 2-etilhekzil hidrosülfatında oluştuğu belirlenmiştir. Bu durum katalizör olarak kullanılan sülfürik asidin de esterleşmeye (inorganik esterleşme) katıldığı şeklinde yorumlanmıştır.

Bütil akrilatın akrilik asit ve 1-bütenden elde edilmesine ilişkin bir çalışma Essayem ve arkadaşları (2007) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, zirkonyum sülfat katalizörüne Mn ve Fe'in promatör olarak eklenmesi ile katalizör etkinliği ve ürün seçililiğinin arttığı gösterilmiştir.

Akrilik ester monomerlerinin üretiminde karşılaşılan en önemli problemlerden biri de monomerlerin polimerleşmesidir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda polimerleşme daha da etkin hale gelmektedir. Bu nedenle polimerleşmeyi önleyici uygun inhibitör seçimi literatürde sıklıkla tartışılmıştır.

Ulaşılan eski bir çalışmada akrilik asidin metanol ve etanol ile esterleşme tepkimeleri sülfürik asit katalizörlüğünde incelenmiştir. Bu çalışmada sülfürik asidin alkollerle tepkimeye girdiği gösterilmiş ve karboksilik asit ilavesi ile istenmeyen bu yan tepkime oluşumunun engellenebileceği rapor edilmiştir. Ayrıca akrilik asidin ve ürün monomerlerinin polimerleşmesini engellemek için trietilamin inhibitör olarak kullanılmıştır. Bu çalışma inhibitör miktarına ilişkin açıklama getirmesi bakımından önemlidir. İnhibitör derişiminin çok düşük olmasını tavsiye etmektedir. Yüksek derişimlerde kullanılan derişim zannedilenin aksine polimerleşmeyi engelleyememektedir (Malshe ve Chandalia 1977).

Fenotiazinin inhibitör olarak kullanıldığı bir çalışmada ise esterleşme tepkimesi ampül yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Akrilik asit metanol tepkimesinin incelendiği bu çalışmada katalizör olarak kuvvetli minaral asitler kullanılmıştır. Çalışma sonucunda reaksiyonun metanole göre birinci dereceden akrilik aside göre ikinci dereceden olduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerjisinin 14,5 cal/mol olduğu hesaplanmıştır (Chubarov ve ark. 1984).

Akrilik asidin propilen glikol ile tepkimesinin bir esterleşme tepkimesi olması ve bu çalışmada da tepkime kinetiğinin incelenmesi amaçlandığından literatürde esterleşme kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalar da araştırılmıştır.

Bu konuda yapılan bir çalışmada laktik asit-etanol tepkimesinin kinetiği incelenmiştir. Katalizör olarak Amberlyst-15 kullanılmıştır. Karıştırma hızı, katalizör çapı, reaktantların molar oranları, tepkime sıcaklığı ve katalizör miktarı gibi farklı tepkime parametreleri incelenmiştir. Esterleşme ve hidroliz tepkimelerine ait aktivasyon enerjileri sıra ile 52,29 ve 56,05 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Delgado ve ark 2007).

Benzil alkolün asetik asit ile esterleşme kinetiği ise H β , HY ve HZSM-5 katalizörleri varlığında incelenmiştir. H β ve HY katalizörleri varlığında benzil asetatın yanı sıra dibenzil eterinde yan ürün olarak oluştuğu belirlenmiştir. Esterleşme tepkimesinin Eley-Rideal mekanizmasına uygunluğu ve aktivasyon enerjisinin kullanılan katalizörlere göre sıra ile H β <HZSM-5<HY şeklinde azaldığı gösterilmiştir (Sharath ve ark. 2004).

Altıokka ve Çıtak (2003) ise asetik asit-izobütanol esterleşme kinetiğini katalizörlü (Amberlit IR-120) ve katalizörsüz ortamda çalışmışlardır. Tepkimenin, katalizörsüz ortamda homojen denge tepkimesi ve katalizörlü ortamda ise Eley-Rideal mekanizmasına uygun şekilde yürüdüğünü göstermişlerdir. Çalışma sonucunda denge sabiti değerinin, 318-368 K sıcaklık aralığında sıcaklıktan bağımsız olarak, 4 olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca tepkimede katalizör kullanımı ile aktivasyon enerjisinin 59,3 kJ/mol'den 49,0 kJ/mol değerine düşürülebileceğini göstermişlerdir.

Polimerik iyon değiştirici reçinelerin organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılmaları ise Harmer ve Sun (2001) tarafından irdelenmiştir. Bu katalizörler; alkilleşme, trans-alkilleşme, izomerleşme, oligomerizasyon, esterleşme ve

nitrolama gibi tepkimelerde yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. Stiren bazlı sülfonik asit reçinelerinin (Amberlit ve Dow tipi reçine) esterleşme ve eterleşme tepkimelerinde yüksek katalitik aktivite gösterirken, perflorasülfonik asit bazlı katalizörlerin (Nafion) benzen oluşumu, izomerleşme gibi tepkimelerde daha etkin oldukları gösterilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise asetik asidin iso-amil alkol ile esterleşme kinetiği heterojen katalizör varlığında incelenmiştir. Katalizör olarak katyon değiştirici reçine olan Purolite CT-175 kullanılmıştır. Uygun tepkime koşullarını belirlemek amacı ile karıştırma hızı, katalizör parçacık çapı, reaktant mol oranları, tepkime sıcaklığı ve katalizör derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen kinetik verilerin Lagmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson modeline uyduğu ve genel dönüşümün yüzey tepkimesi kontrollü olduğu gösterilmiştir (Teo ve Saha 2004).

Asetik asidin stiren ile esterleşmesi katyon değiştirici reçine varlığında ve 293-333 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada stiren dimerizasyonu da gözlenmiştir. Oluşan esterin (1-feniletil asetat) seçiciliğinin büyük oranda katalizör ve çözücü türüne ve ortam koşullarına bağlı olduğu bulunmuştur. Çalışma sonucunda yüksek seçicilik için uygun katalizörün K 2661 bulunmuştur ve ester oluşumu için optimum koşullar belirlenmiştir (Chakrabarti ve Sharma 1991).

Chakrabarti ve Sharma (1993)'nın yaptıkları diğer bir çalışmada ise literatürde önerilen katyon değiştirici reçinelerin katalizör olarak kullanımları irdelenmiştir. Bu reçinelerin son yıllarda artan önemi vurgulanmış ve sınıflandırılması yapılmıştır. Uygun katyon değiştirici reçine kullanıldığında ürün seçiciliğinin artacağı gösterilmiştir.

Laktik asit ve oligomerlerinin etanol ile esterleşme kinetiğinin incelendiği diğer bir çalışmada katalizör olarak Amberlit-15 kullanılmıştır. Önerilen modelin %20, %50 ve %88 laktik asit içeren sulu çözeltilerde elde edilen deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Asthana ve ark. 2006).

Laktik asidin etanol ile esterleşmesi ile ilgili diğer bir çalışmada beş farklı katalizör kullanılmıştır. Katalizör türü, miktarı ve tepkime sıcaklığı parametre olarak seçilmiş ve Lagmuir-Hinshelwood mekanizmasının uygulanabilirliği

gösterilmiştir. Ayrıca önerilen mekanizmanın doğruluğu FTIR analizi ile de izlenmiştir (Zhang ve ark. 2004).

Sejidov ve arkadaşları (2005) 2-etilhekzanolün ftalat anhidridi ile olan esterleşme tepkimesini çözücüsüz ortamda gerçekleştirmişlerdir. Doğal ve sentetik zeolitler, heteropoli asitler ve sülfatlandırılmış ZrO_2 katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışılan tepkime için sülfatlandırılmış ZrO_2 'in diğer katalizörlere göre daha etkin olduğunu rapor etmişlerdir.

3. ESTERLER

3.1. Giriş

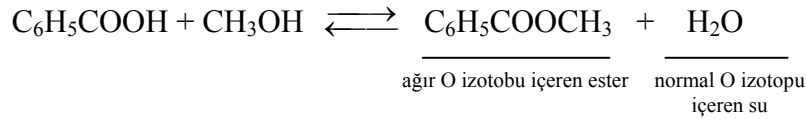
Esterler alkollerle asitlerin reaksiyonundan üretilen maddelerdir. Esterler üretiminde ya organik ya da anorganik asitler kullanılır.

Anorganik esterler alkoller anorganik asitlerle de tepkimesi sonucu oluşurlar. Bu esterlere inorganik esterler denir. Metil sülfat, etil sülfat, etil nitrit ve izoamil nitrit çok bilinen inorganik esterlerdir (Course 1989).

Organik esterler doğada yaygın olarak mevcuttur. Yağlar, mumlar birer esterdir. Çiçek ve meyvelerdeki güzel kokular içermiş oldukları esterlerin bir sonucudur (Solomons ve Fryhle 2002).

Esterler, kimya endüstrisinde çözücü, ara ürün ve polimer oluşumunda monomer olarak yaygınca kullanılır. Diğer taraftan gıda ve parfümeri endüstrisinde geniş kullanım alanları mevcuttur. Ayrıca, son zamanlarda, uzun zincirli mono alkil esterlerinin dizel yakıtı olarak da kullanılmaları gündeme gelmiştir (Liu ve ark. 2006).

Esterler, alkollerle karboksilli asitlerin tepkimesi sonucu meydana gelen ürünlerdir. Esterleşme tepkimesinde kırılan bağ alkil–oksijen bağı olmayıp, karbonil–oksijen bağıdır. Bu durum normal oksijen izotobu içeren benzoik asidin oksijen 18 izotobu ile zenginleştirilmiş metanol ile verdiği tepkimeden anlaşılmıştır. Meydana gelen benzoat, ağır oksijen izotopu içerirken meydana gelen su normal oksijen içerir (Roberts ve Urey 1938).

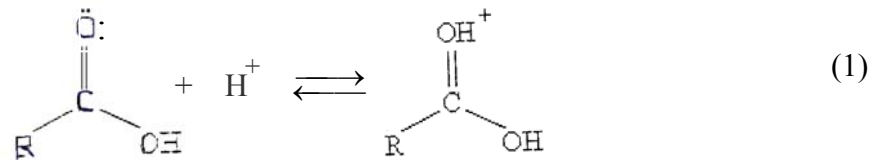


Esterleşme tepkimesi genellikle bir denge tepkimesi şeklinde ve asit katalizörü varlığında yürür. Özel amaçlı tepkimelerde dengenin yönü alkolün ya da asidin fazlası anınarak istenilen şekilde ayarlanabilir. Dengeyi ester yönüne kaydırmanın diğer bir yolu ise reaksiyon karışımından, oluşan suyu uzaklaştırmaktır. Bu işlem daha çok reaktif distilasyonu olarak bilinir (Atkins ve Carey 1999).

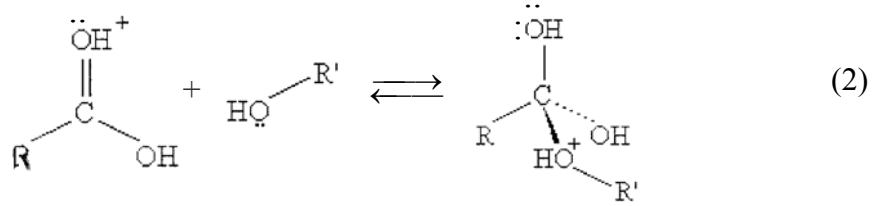
3.2. Esterleşme Mekanizması

Asit katalizörlüğünde yürüyen asit-alkol tepkimesi aşağıdaki mekanizma uyarınca gerçekleşir.

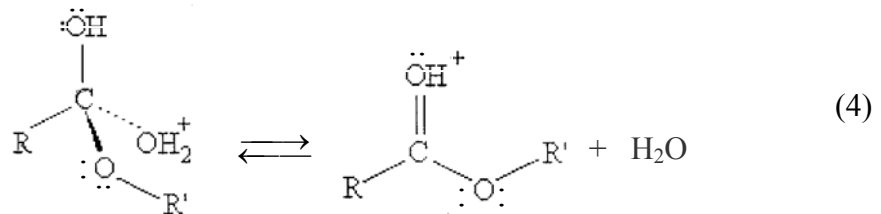
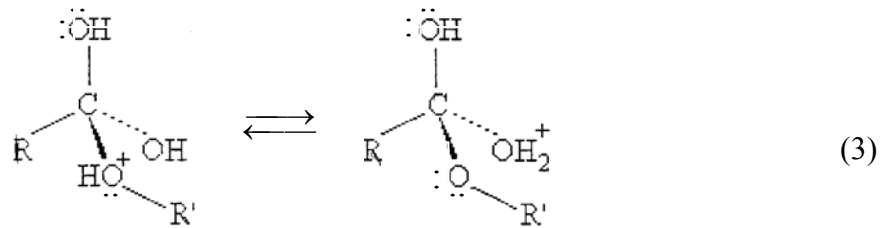
1. Karbonil oksijeni hidrojen iyonu tarafından protonlanır ve böylece alkol nükleofili karbon ile bağ yapacak konuma gelir.



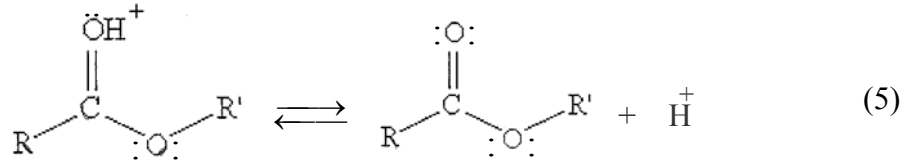
2. Alkol nükleofili karbonil karbonu ile tetra hedral yapıda bir ara ürün oluşturur. Bu basamak hız belirleyen basamaktır.



3. Proton transferinden sonra su molekülü serbest kalır.



1. Son olarak katalizör protonu tekrar serbest hale geçer.



(1), (3) ve (5) tepkimeleri hızlı yürüyen proton transfer tepkimeleridir. (2) ve (4) tepkimeleri ise C–O bağlarının kırıldığı ve oluştuğu basamaklar olup daha yüksek aktivasyon enerjisine (yavaş basamaklar) sahiptirler.

Alkollerin esterleşme hızları primer, seconder, tersiyer sırasına göre azalır. Tersiyer alkollerin esterleşmesi pratik olarak gerçekleşmez. Bununla beraber bu yaklaşım her zaman doğru değildir. Bazı tersiyer alkoller, sekonder ve primer alkoller yakın bir hızla esterleşirler. Hatta bazı primer alkollerin sekonder alkollere göre daha zor esterleştiği rapor edilmiştir.

Ayrıca dallanmış karbon zincirine sahip ve bu dallanmanın hidroksi grubuna yakın olduğu alkollerde esterleşme hızı azalmaktadır. Bu durum alkollerin asit moleküllerine yaklaşımını engelleyen sterik etki ile açıklanır (Brown 1997).

Diğer taraftan aynı alkolün sabit sıcaklıkta, farklı asitlerle esterleşme hızları ve denge sabitleri de farklı bulunmuştur. Dallanmış karbon zincirine sahip asitler düz karbon zincirine sahip grubunun asitlerine göre daha yavaş esterleşirler ve ester verimleri daha düşük olur. Fenilin asit zincirine girmiş olması esterleşme hızını belirgin ölçüde düşürür. Tamamen aromatik olan asitlerin esterleşmeleri ise daha da yavaştır (Menschutkin 1909).

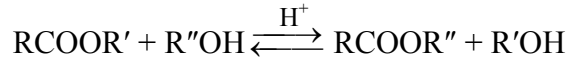
3.3. Esterlerin Oluşum Tepkimeleri

Ester elde edilmesi sadece karboksilli asitlerin alkollerle vermiş olduğu tepkimelerle gerçekleşmez. Bazen karboksilli asit yerine türevleri de kullanılabilir. Trans esterleşme (alkoliz ve asidoliz tepkimeleri), asit anhidrit, asit klorür, amid ve nitril esterleşmeleri bu tür tepkimelere örnek olarak verilebilir.

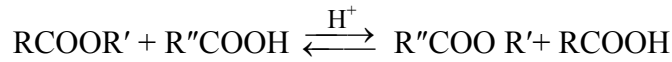
3.3.1. Trans esterleşme

Esterlerin bir alkol ya da karboksilli asit ile tepkimeye girerek diğer bir esteri oluşturmaya trans esterleşme denir. Bu tepkimelerin alkollerle olanına alkoliz, asitlerle olanına da asidoliz denir.

Alkoliz tepkimesi;



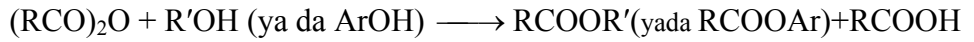
Asidoliz tepkimesi;



şeklinde yazılır. Alkoliz tepkimeleri asidik veya bazik katalizörler varlığında gerçekleştirilirken, asidoliz tepkimeleri için asidik katalizörler kullanılır.

3.3.2. Karboksili asit anhidritlerinin esterleşmesi

Karboksili asit anhidritleri, alkollerle tepkimeye girerek esterleri verirler.



Aynı alkolün anhidrit ile vermiş olduğu esterleşme tepkimesi anhidride karşılık gelen asit ile verdiği daha hızlıdır. Bu nedenle asit anhidritlerinden ester elde edilmesi çoğu kez katalizörsüz ortamda gerçekleştirir (Solomons ve Fryhle 2002).

3.3.3. Açıl klorürlerin esterleşmesi

Esterler aynı zamanda açıl klorür tepkimeleriyle de sentezlenebilirler. Çünkü açıl klorürler nükleofilik katılma-ayrılma tepkimelerinde karboksili asitlerden daha etkindirler. Bu nedenle katalizör kullanımına çoğu kez gerek duyulmaz.



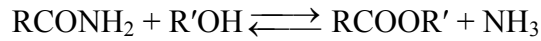
Alkol yerine alkolatların da kullanılması mümkündür.



Bu tepkimelerin, açığa çıkan klorlu hidrojenin ürünlerle etkileşmesi ve cihazlarda korozyona sebebiyet vermesi nedeniyle ester üretiminde kullanımları sınırlıdır (Groggins 1958).

3.3.4 Amidlerin esterleşmesi

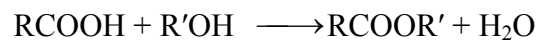
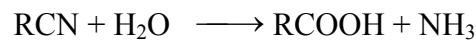
Karboksilli asit amidleri alkollele tepkimeye girerek esterleri oluştururlar.



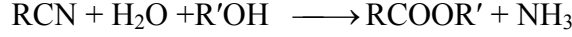
Bu tepkimelerde denge daha çok amid yönündedir. Ester verimini artırmak için ortama sülfürik asit veya hidroklorik asit ilave edilir. Bu asitlerin fazlası amonyak ile tepkimeye girerek dengeyi ester yönüne kaydırırlar. Yüksek kaynayan alkollele kullanıldığında sıcaklık artırılarak da amonyak sistemden uzaklaştırılabilir.

3.3.5. Nitrillerden ester üretimi

Eldeki bir nitrile ait asidin esterini üretmek için, önce nitrilin hidrolizi ile asit elde edilir. Daha sonrada asit-alkol tepkimesinden istenilen asidin esteri alışıla gelmiş şekilde elde edilir.



İstenilen ester doğrudan nitrilden üretilirse yukarıdaki iki tepkimeyi tek bir tepkimeyle gerçekleştirmek mümkün olur.



Hidrosiyanik asidin aldehitlere katılması ile hidroksi nitriller elde edilir. Hidroksi nitrillerin dehidrasyonundan akrilonitril ve akrilonitrilden de akrilik esterleri üretilir (Solomons ve Fryhle 2002).

3.3.6. Esterleşmenin tamamlanması

Daha öncede belirtildiği üzere esterleşme tepkimeleri denge tepkimeleridir. Bu nedenle, normal koşullarda reaktantları tamamen ürünlere dönüştürmek mümkün olmamaktadır. Ürünler ve reaktantlar (alkol–asit–ester–su) çoğu kez bir azeotropik karışım oluştururlar. Bu karışım, azeotropik distilasyona tabi tutularak su uzaklaştırılır. Böylece ester verimi arttırılır. Distilasyonun ve tepkimenin aynı kolonda gerçekleştirildiği bu proses, reaktif distilasyon prosesi olarak bilinir (Lee ve Liang 1998; Okasinski ve Doherty 2000).

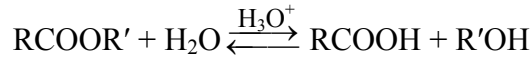
Katalizör dolgulu kolonlarda gerçekleştirilen esterleşme tepkimelerinde, reçine seçici adsorpsiyonuna bağlı olarak ürün verimi arttırılır. Reçine, ürünlerden birini (sıklıkla suyu) adsorplayarak tepkime ortamından uzaklaştırır ve dengeyi ester oluşumu lehine değiştirir. Ayrıca, suyun pervaporasyon tekniği ile uzaklaştırılması da ester verimini arttırır. Bu teknikte, su seçici olarak uygun bir membran yardımıyla tepkime karışımından tamamen uzaklaştırılır (Tsotsis ve ark. 1993; Feng ve Huang 1996; Waldburger ve Widmer 1996; Zhu ve Chen 1998).

3.4. Ester Tepkimeleri

3.4.1. Esterlerin hidrolizi

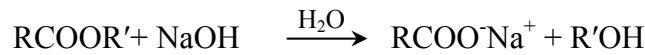
Bir karboksilli asit ile bir alkolün esterleşmesi tersinir bir tepkimedir. Esterleşmede dengenin ester yönüne kayması için ise alkolün aşırısı kullanılır. Tepkimeyi tersine çevirmek için suyun aşırısı kullanılır. Aşırı su dengeyi karboksilli asit yönüne kaydırır. Esterleşmenin tersine yürüyen bu tepkimeye esterlerin hidrolizi denir.

Hangi sonucun olacağı seçilen deneysel şartlara bağlı olacaktır. Bir asit esterleştirilirken alkolün fazlasını kullanılmalıdır ve oluşan su uzaklaştırılmalıdır. Esterler hidroliz edilecekse suyun aşırısı kullanılır yani ester seyreltik sulu HCl veya seyreltik sulu H₂SO₄ ile geri soğutucu altında kaynatılmalıdır.



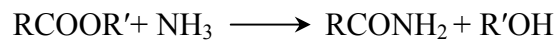
3.4.2. Sabunlaşma tepkimeleri

Esterler bazlarla sabunlaşma tepkimesini verirler. Bu tepkime tek yönlü yürür. Elde edilen ürün (sabun) karboksilat tuzudur (Solomons ve Fryhle 2002).



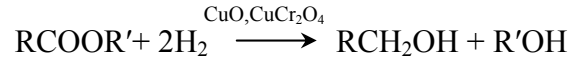
3.4.3. Esterlerin amonyak ile tepkimesi

Esterler, sulu amonyak veya aminlerle tepkimeye girerek amitleri verirler (Course 1989).



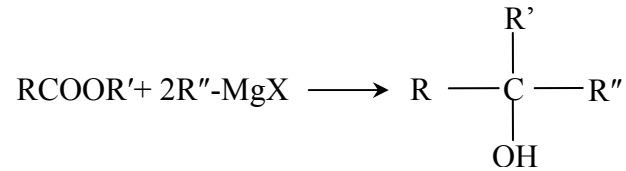
3.4.4.Esterlerin indirgenmesi

Esterler basınç altında katalitik hidrojenlenme ile ya da hidrürle indirgenebilirler. İndirgenme ürünü alkoldür.



3.4.5. Esterlerin Grignard bileşikleriyle tepkimesi

Esterlerin grignard bileşikleriyle tepkimelerinden, iki R grubu aynı olan üçüncül alkoller elde edilir (Fesseden ve Fesseden 1992).



4. KATALİZ VE TEPKİME KİNETİĞİ

4.1. Giriş

Tepkime hızının bazı özel maddeler tarafından etkilendiği, kimyacılar tarafından eskiden beri bilinmektedir. Örneğin; asitler nişastanın şekere dönüşümünü, bazı metaller alkollerin ayrışmasını, platin amonyak oluşumunu hızlandırmaktadır. Berzelyus, tepkime hızını değiştiren bu özel maddeler için katalizör deyimini kullanmıştır. Genel olarak tepkime hızlarını artıran katalizörlere pozitif katalizör, azaltanlara ise negatif katalizör denir. Çağımızda negatif katalizörler pozitif katalizörler kadar önem taşımaktadır. Örneğin, negatif katalizörler kullanarak gıdaların bozunması önlenmekte ve besinler belli süreler içerisinde depolanabilmektedirler. Katalizörlerin aktivitesini artıran maddelere promotör veya aktivatör, düşüren maddelere ise katalizör zehiri veya inhibitör denir (Atalay 2005).

Katalizörler termodinamik olarak yürümesi mümkün olmayan tepkimeleri yürür hale getiremezler. Ancak çok yavaş yürüyen dönüşümleri hızlandırırlar. Katalizörler tepkime mekanizması içinde yer alırlar. Ancak tepkime sonunda harcanmadan tekrar ortaya çıkarlar.

Katalizörlerin diğer bir yararlı işlevi de ürün seçiciliğini etkiliyor olmasıdır. Bir tepkimede istenmeyen yan ürün oluşumu gerçekleşiyorsa, yan ürün oluşumunu etkilemeyen ve istenilen ürün oluşumunu hızlandıran katalizörler kullanılır. Ya da istenmeyen ürün oluşumunu yavaşlatan inhibitörler kullanılır. Böylece reaktantların büyük oranda istenilen ürüne dönüşümleri sağlanır (Levenspiel 1972).

4.2. Homojen Kataliz

Bir katalitik süreç tamamen homojen bir faz içinde gerçekleşiyorsa, bu tür süreçlerde homojen kataliz denir. Bu fazlar genellikle gaz ve sıvı faz şeklinde olurlar.

Örneğin, bir homojen kataliz süreçte A' nın R'ye dönüşüm mekanizması



şeklinde yazılabilir. Burada (4.1a) tepkimenin katalizörsüz dönüşümünü, (4.1b) ise tepkimenin katalizörlü dönüşümünü temsil eder. Bu durumda A'nın toplam dönüşüm hızı, her iki basamaktaki A'nın harcanma hızları toplamına eşit olacaktır.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A C_C = (k_1 + k_2 C_C) C_A \quad (4.2)$$

Bu tepkime elementer kabul edildiğinde hız ifadesi (4.2) şeklinde yazılır. Burada C_C katalizör derişimi olarak sabittir. Böylece (4.2) birinci mertebeden yürüyen bir tepkimeye karşılık gelir.

Homojen katalizörün diğer katalizörlere üstünlüğü, zehir ve inhibitörlere karşı çok fazla duyarlı olmayışıdır. Ancak homojen katalizörün tepkime sonunda ortamdan uzaklaştırılması veya ayrılması işlemlerinde, bazı güçlüklerle karşılaşmaktadır. Kullanılan önemli homojen katalizörler, asit baz katalizörleri, ikinci tuz etkisi olarak bilinen metal iyonları (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} gibi), ametal ve ametal bileşikleridir (I_2 , NO gibi) (Atalay 2005).

4.3. Heterojen Kataliz

Heterojen katalitik süreçler birden fazla faz içerir, genellikle katalizör katıdır. Reaktant ile ürünler sıvı veya gaz fazda bulunurlar. Heterojen katalizörlerin tepkime ortamından kolayca ayırt edilebilmeleri, korozyon olmamaları ve daha az yan ürün oluşumuna sebep olmaları gibi nedenlerle birçok durumda homojen katalizörlere göre daha çok tercih edilirler (Altıok ve Çıtak 2003).

Katı katalizör yüzeyinin çok sayıda aktif merkez içerdiği kabul edilir. Reaktantlar bu merkezlerde adsorplanır ve aktif hale gelirler. Bir katalizörün aktifliği bu merkezlerin sayısına bağlıdır. Birim kütle başına katalizör yüzeyi ne kadar büyük olursa aktif merkez sayısı da o kadar büyük olur. Bu nedenle katı katalizörler genellikle gözenekli yapıda olurlar. Bununla beraber gözeneklerin çapları reaktant moleküllerinin girişine veya ürünlerin yığın içine desorbe olmalarına engel olabilecek kadar küçük olmamalıdır (Jeffreys ve Cooper 1973).

Birçok durumlarda katalitik etkiye sahip aktif maddeler daha az aktif gözenekli bir yapıya sahip maddeler üzerine bağlanır. Bu gözenekli malzemeye destek adı verilir. Bu desteğe bağlanan aktif maddeler genellikle saf bir metal veya metal alaşımdır. Tamamen aktif maddelerden oluşan katalizörlere desteksiz katalizörler denir.

Pek çok katı katalizör aktifliğini zaman içinde aynı seviyede sürdüremez. Bu durum katalizörün deaktivasyonu olarak bilinir. Katalizörün deaktivasyonu katalizörün uzun süre kullanımı ile ortaya çıkar. Kullanım süresinde katalizör yüzeyi zamanla değişiklere uğrayabilir ya da aktif merkezler üzerinde yabancı madde birikimi oluşabilir. Bu nedenlerle katalitik etki azalır. Aktif merkez üzerinde yabancı madde birikimiyle oluşan deaktivasyona katalizör zehirlenmesi de denir (Fogler 1999).

4.3.1. Heterojen kataliz mekanizması

Heterojen katalitik bir prosesin gerçekleşmesi için reaktantların en az birinin katı yüzeyde tutunması gerekir. Katı yüzeye tutunmuş olan bu molekül ya da atom yığın içindeki serbest haline göre daha aktiftir. Kolayca tepkimeye girerek dönüşümün daha hızlı yürümesini sağlar. Reaktantların katı yüzeyde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Katalitik etkiye neden olan adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir. Adsorpsiyon ısısı kimyasal tepkime ısısı mertebesinde (Fogler 1999).

Katalizörlerin aktifliğini kantitatif olarak belirlerken devir sayısı (turnover sayısı) ve dağılım (dispersion) kesri kavramları kullanılır. Devir sayısı bir saniyede bir aktif merkez başına, tepkime koşullarında, tepkimeye giren molekül sayısı olarak tanımlanır. Dağılım kesri ise aktif merkez yüzeyinin toplam yüzey içindeki kesrini ifade eder. Destekli katalizörlerde aktif merkez oluşturan metal atom sayısının katalizör yüzeyinde mevcut toplam metal atomları sayısına oranıdır.

Bir heterojen kataliz tepkimesi birbirini takip eden bağımsız basamaklar üzerinden gerçekleşir. Bu basamaklar aşağıdaki şekilde sıralanır;

1. Reaktantların akışkan yığından katalizör dış yüzeyine aktarımı (kütle aktarımı)
2. Reaktantların katalizör dış yüzeyinden gözenekler yoluyla katalizör iç yüzeyine aktarımı (kütle aktarımı)
3. Reaktantların katalizör yüzeyine tutunması (adsorpsiyon)
4. Katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleşmesi (kimyasal tepkime)
5. Ürünlerin katalizör yüzeyinde serbest hale geçmesi (desorpsiyon)
6. Ürünlerin katalizör iç yüzeyinden gözenekler yoluyla katalizör dış yüzeyine aktarımı (kütle aktarımı)
7. Ürünlerin katalizör dış yüzeyinden akışkan yığını içine aktarımı (kütle aktarımı)

Toplam tepkime hızı, mekanizmada yer alan en yavaş basamağın hızına eşittir. Kütle aktarım (fiziksel) adımları (1, 2, 6 ve 7) tepkime (kimyasal) adımlarına (3, 4 ve 5) oranla çok hızlı ise aktif merkez çevresindeki derişimler yığın derişimlerine eşittir. Bu durumda kütle aktarım adımları tepkime hızını etkilemez. Diğer durumlarda yani tepkime adımları kütle aktarım adımlarına göre çok hızlıysa kütle aktarımı tepkime hızını belirler. Diğer taraftan katalizör gözeneklerinin çok küçük boyutlu olması durumunda iç yayınma genel dönüşümü kontrol edebilir. Bu durumda dış akım koşullarındaki değışim toplam tepkime hızı üzerinde etkili olmaz.

4.3.2. Kimyasal adımların kontrol etmesi durumunda tepkime mekanizması

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

Adsorpsiyon (Basamak 3)

Katalizör yüzeyinde hiçbir aktif madde ile doldurulmamış boş aktif merkezleri S, herhangi bir maddenin, örneğin A maddesinin, atom veya molekülleri tarafından doldurulmuş olan aktif merkezleri de A.S olarak göstereyim. Böylece A'nın yüzeyde adsorplanması;



şeklinde olacaktır. Birim kütledeki katalizörün içerdiği toplam aktif merkez sayısının avagadro sayısına bölümü toplam aktif merkez derişimini, C_t , verir. Benzer şekilde birim kütledeki katalizörün içerdiği boş ve A ile kaplanmış aktif merkez sayılarının avagadro sayısına bölümü ise sırasıyla C_v ve C_{AS} olacaktır. C_v , boş ve C_{AS} , A ile kaplanmış aktif merkez derişimleridir. Bir katalizörün toplam aktif merkez derişimi sabittir. Örneğin A ve B reaktifleri ile toplam aktif merkezlerin kısmen işgal edilmiş olması durumunda, aşağıdaki eşitlik yazılabilecektir.

$$C_t = C_v + C_{AS} + C_{BS} \quad (4.4)$$

Bu denklik aktif merkez denkliği olarak bilinir. (4.3) tepkimesi elementeri kabul edilirse

$$A'nın yüzeyde tutunma hızı(adsorpsiyon hızı) = k_A C_A C_v \quad (4.5)$$

$$A'nın yüzeyden ayrılma hızı(desorpsiyon hızı) = k_{-A} C_{AS} \quad (4.6)$$

eşitlikleri ile verilir. Net adsorpsiyon hızı,

$$r_{AD} = k_A C_A C_v - k_{-A} C_{AS} \quad (4.7)$$

olacaktır.

Adsorpsiyon denge sabiti $K_A = k_A / k_{-A}$ olarak tanımlanırsa (4.7)

$$r_{AD} = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{AS}}{K_A} \right) \quad (4.8)$$

eşitliğine dönüşür. Moleküler adsorpsiyon için adsorpsiyon hız sabiti k_A çoğu kez sıcaklıktan bağımsızdır. Öte yandan desorpsiyon sabiti k_{-A} artan sıcaklıkla üstel

olarak artar. Bu durumda denge sabiti K_A sıcaklık ile üstel olarak küçülecektir. Aktif merkez denkliği ise

$$C_t = C_v + C_{AS} \quad (4.9)$$

şeklindedir. Denge anında net adsorpsiyon hızı sıfırdır. Eşitlik (4.8) denge anı için yeniden düzenlenirse

$$C_{AS} = K_A C_v C_A \quad (4.10)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (4.9) ile (4.10) birleştirilerek tekrar düzenlenirse

$$C_{AS} = \frac{K_A C_A C_t}{1 + K_A C_A} \quad (4.11)$$

eşitliği ele geçer. Bu eşitlik C_{AS} 'yi A'nın yığın derişimi cinsinden vermektedir ve (4.3) tepkimesi için adsorpsiyon izotermidir. Bu özel izoterm Langmuir izotermi olarak bilinir.

Yüzey Tepkimesi (Basamak 4)

Bir reaktant yüzeye adsorplandıktan sonra, ürünleri vermek üzere birçok şekilde tepkimeye katılabilir. Bunlardan sık rastlanan üçü aşağıda açıklanmıştır.

a) Tek merkezli mekanizma

Bu mekanizmada, A reaktantı aktif merkez tarafından adsorplandıktan sonra adsorplanmış B ürününe dönüşür.



Tepkimenin elementeri olduğu kabul edilirse yüzey tepkime hızı,

$$r_s = k_s \left(C_{AS} - \frac{C_{BS}}{K_s} \right) \quad (4.13)$$

şeklinde yazılır. Burada $K_s = k_s / k_{-s}$ olarak yüzey tepkimesi denge sabitidir.

b) Çift merkezli mekanizma

Yüzey tepkimesi adsorplanmış reaktantın diğer bir merkezle (boş veya dolu) etkileşerek ürüne dönüşmesi şeklinde gerçekleşir.



Bir başka çift merkezli mekanizma da farklı merkezlerde adsorplanmış farklı reaktantlar arasında yürüyen tepkimedir



(4.14), (4.15) ve (4.16) tepkimelerinin yine elementeri oldukları varsayılırsa yüzey tepkime hızları sırasıyla;

$$r_s = k_s \left(C_{AS} C_v - \frac{C_{BS} C_v}{K_s} \right) \quad (4.17)$$

$$r_s = k_s \left(C_{AS} C_{BS} - \frac{C_{CS} C_{DS}}{K_s} \right) \quad (4.18)$$

$$r_s = k_s \left(C_{AS} C_{BS'} - \frac{C_{CS'} C_{DS}}{K_s} \right) \quad (4.19)$$

şeklinde yazılır.

Gerek tek gerek çift merkezli mekanizma ile yürüyen tepkimelerin kinetiği “Langmuir–Hinshelwood” kinetiği olarak bilinir (Fogler 1999).

c) Eley–Rideal mekanizması

Bu mekanizmada adsorplanmış A, yığın içindeki B ile etkileşir ve adsorplanmış C ve yığın içindeki D ürününe dönüşür.



Tepkimenin elementer olduğu varsayıldığından yüzey tepkimesi hız ifadesi

$$r_s = k_s \left(C_{AS} C_B - \frac{C_{CS} C_D}{K_s} \right) \quad (4.21)$$

şeklinde yazılır (Fogler 1999).

Desorpsiyon (Basamak 5)

Tepkime sonucu oluşan ürünler daha sonra yığın içine desorbe olurlar. C ürünü için bu mekanizma;



şeklinde olacaktır. Bu mekanizmaya karşılık gelen hız ifadesi ise

$$r_D = k_D \left(C_{CS} - \frac{C_C C_v}{K_D} \right) \quad (4.23)$$

şeklinde verilebilecektir. Burada K_D desorpsiyon denge sabitidir. C ürününün aktif yüzeyden desorpsiyonu adsorpsiyonunun tersidir. Bu durumda desorpsiyon hızı adsorpsiyon hızının ters işaretlisi olacaktır.

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

Yani,

$$K_D = \frac{1}{K_{AD}} \quad (4.25)$$

şeklinde yazılabilecektir.

Hız kontrol Basamağının Belirlenmesi

Birbirini takip eden seri basamaklar (adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ve desorpsiyon) şeklinde yürüyen heterojen bir tepkimede yatışkın hal koşullarında her üç basamağa ait hızlar birbirine eşit olacaktır.

$$-r_A = -r_{AD} = r_s = r_D \quad (4.26)$$

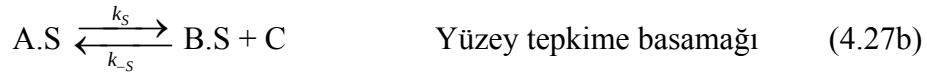
Bununla beraber, bu basamaklardan en yavaş yürüyeni kontrol basamağı olacaktır. Bu basamağın hızı artırıldığında toplam dönüşüm hızı da artar.

Heterojen kataliz mekanizmalarının açıklanması genellikle Langmuir–Hinshelwood yaklaşımıyla yapılır. Bu yöntem bazen Langmuir–Hinshelwood

Hougen–Watson (LHHW) yöntemi adıyla da bilinir. Bu yöntemde tepkimelerin seri basamaklar üzerinden yürüdüğü kabul edilir. Bu basamaklardan birinin hız kontrol basamağı olduğu ve diğerlerinin denge konumunda oldukları kabul edilerek kinetik ifade türetilir. Bulunan kinetik ifade deneysel verilerle doğrulanmalıdır. İfadenin deneysel verilerle uyumsuzluğu halinde bir başka kontrol basamağı varsayımı yapılarak işlemler tekrarlanır. Verilen bir tepkime için genel hız ifadesi, seçilen kontrol basamağına göre farklılık gösterir. Bir başka ifadeyle elde edilen hız ifadesi sadece söz konusu kontrol basamağı için doğrudur. Örnek olarak



tepkimesi için adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ve desorpsiyon basamaklarından her birinin kontrol basamağı olması durumunda genel hız ifadesinin nasıl bulunacağını incelemek yararlı olacaktır. Tepkime (4.27) için tepkime mekanizması;



şeklinde yazılır.

Adsorpsiyon kontrol

Bu adımın hızı kontrol eden basamak olması, diğer basamakların hızlı olacağı anlamına gelir ve adsorpsiyon dışındaki basamak dönüşümlerinin denge hallerini koruduğu varsayılır. Bu durumda hız ifadesi aşağıdaki şekilde olacaktır:

$$r_{AD} = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{A.S}}{K_{AD}} \right) \quad (4.28)$$

Yüzey tepkimesi ve desorpsiyon basamaklarının dengede olmaları nedeni ile

$$C_{A.S} = \frac{C_{B.S} C_C}{K_S} \quad (4.29)$$

ve

$$C_{BS} = K_B C_B C_v \quad (4.30)$$

olacaktır. Burada K_B , B ürününün adsorpsiyon sabitidir. Bu değerler (4.28) yerine koyulduğunda adsorpsiyon hız ifadesi

$$r_{AD} = k_A \left(C_A - \frac{K_B C_B C_C}{K_S K_{AD}} \right) C_v \quad (4.31)$$

eşitliğine dönüşür. Tepkime (4.27) için denge sabiti

$$K = \frac{K_S K_{AD}}{K_B} \quad (4.32)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu değer (4.31)'de yerine koyularak

$$r_{AD} = k_A \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K} \right) C_v \quad (4.33)$$

eşitliği elde edilir. Aktif merkez denkliği,

$$C_t = C_v + C_{AS} + C_{BS} \quad (4.34)$$

şeklinde yazılıp ve C_{AS} ve C_{BS} ' nin değerleri yerine konularak, C_v için çözüm yapıldığında,

$$C_v = \frac{C_t}{1 + \frac{K_B}{K_S} C_C C_B + K_B C_B} \quad (4.35)$$

eşitliği elde edilir. Bu değer tekrar (4.33)'de yerine koyulup tekrar düzenlendiğinde adsorpsiyon hız ifadesi

$$r_{AD} = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K} \right)}{1 + K' C_C C_B + K_B C_B} \quad (4.36)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $k = k_A C_t$, $K' = \frac{K_B}{K_S}$ ' dir. Bu ifade, değişkenlerin ölçülebilir olmasından dolayı, deneysel verilere uygulanabilir. Eşitlik (4.36) başlangıç anı için yazılırsa (ürün oluşumu yok)

$$-r_{A,o} = r_{AD,o} = k C_{A,o} \quad (4.37)$$

eşitliğine indirgenir. Bu eşitlik, başlangıç tepkime hızının, başlangıç A derişimi ile doğrusal olarak değiştiğini gösterir. Yani başlangıç tepkime hızı başlangıç A

derişimi ile doğrusal bir şekilde değişiyorsa tepkimenin adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucu çıkarılabilir.

Yüzey tepkimesi kontrol

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

$$r_s = k_s \left(C_{AS} - \frac{C_C C_{BS}}{K_S} \right) \quad (4.38)$$

şeklindedir. Adsorbe olmuş derişimler ölçülemediğinden bu değerlerin ölçülebilen büyüklükler cinsinden verilmesi gerekir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon basamaklarının denge hallerini korudukları varsayıldığından

$$C_{AS} = K_{AD} C_v C_A \quad (4.39)$$

$$C_{BS} = K_B C_v C_B \quad (4.30)$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu değerler (4.38)'da yerine konulduğunda;

$$r_s = k_s K_{AD} \left(C_A - \frac{C_C C_B}{K} \right) C_v \quad (4.40)$$

eşitliği elde edilir. (4.39) ve (4.30) eşitlikleri (4.34) ile birlikte C_v için çözülürse

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_B C_B + K_{AD} C_A} \quad (4.41)$$

yazılır. Bu değer (4.40) yerine koyulduğunda hız ifadesi

$$r_s = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K} \right)}{1 + K_{AD} C_A + K_B C_B} \quad (4.42)$$

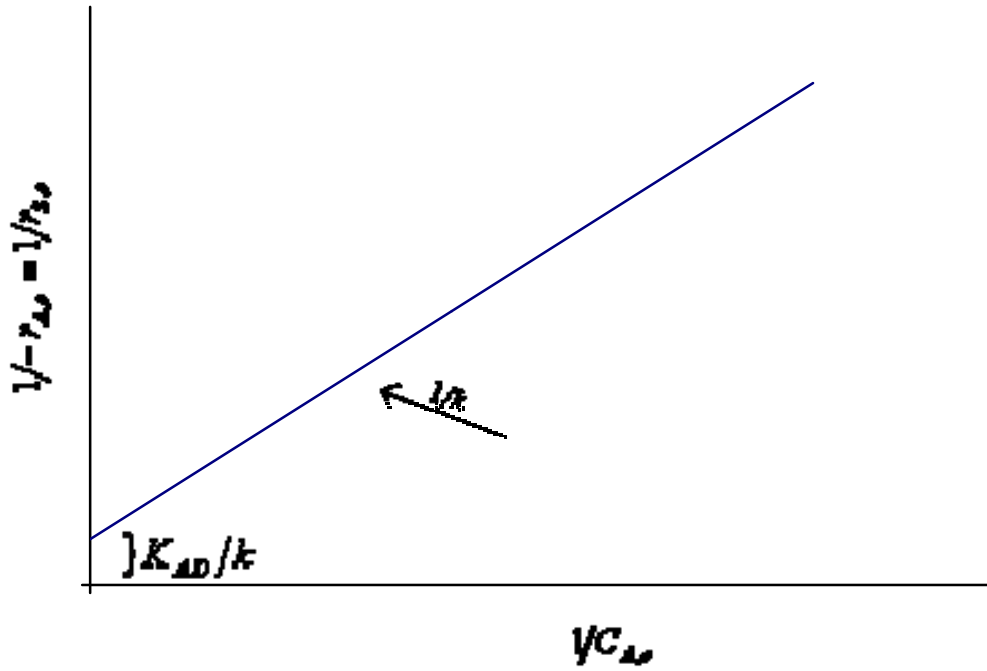
şeklini alır. Burada $k = k_s C_t K_{AD}$ ' dir. Eşitlik (4.42) ürün derişimlerinin yer almadığı başlangıç hız ifadesi

$$-r_{A,o} = r_{s,o} = \frac{k C_{A,o}}{1 + K_{AD} C_{A,o}} \quad (4.43)$$

eşitliğine indirgenir. Eşitlik (4.43) lineer formda aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{1}{r_{s,o}} = \frac{K_{AD}}{k} + \frac{1}{kC_{A,o}} \quad (4.44)$$

Eşitlik (4.44)'e karşılık gelen doğruya ait grafik Şekil 4.1' de görülmektedir. Yapılan bir çalışmada, deneysel veriler (4.44) ve bu eşitliğe karşılık gelen Şekil 4.1'i doğruluyorsa tepkimenin yüzey tepkimesi tarafından kontrol edildiği sonucu çıkarılır.



Şekil 4.1. Yüzey tepkimesi kontrollü tepkime için başlangıç A derişimi-başlangıç tepkime hızı ilişkisi

Desorpsiyon kontrol

Tepkime (4.27c)' de görüleceği üzere B' nin desorpsiyon hızı

$$r_D = k_D (C_{BS} - K_B C_B C_v) \quad (4.45)$$

şeklinde yazılır. Adsorpsiyon ve yüzey tepkimesi basamaklarının dengede oldukları kabul edilerek C_{AS} ve C_{BS} değerleri için

$$C_{AS} = K_{AD} C_v C_A \quad (4.39)$$

$$C_{BS} = K_S \left(\frac{C_{AS}}{C_C} \right) \quad (4.46)$$

eşitlikleri yazılır. Bu değerler (4.45)'de yerine koyulursa hız ifadesi

$$r_D = k_D K_S K_{AD} \left(\frac{C_A}{C_C} - \frac{C_B}{K} \right) C_v \quad (4.47)$$

şeklini alır. Eşitlik (4.39) ve (4.46) ile (4.34) birlikte C_v için çözülürse

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_S K_{AD} \frac{C_A}{C_C} + K_{AD} C_A} \quad (4.48)$$

eşitliği elde edilir. Bu değer (4.45)'de yerine konulduğunda ölçülebilir değerler cinsinden hız ifadesi

$$r_D = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K} \right)}{C_C + K_{AD} C_A C_P + K' C_A} \quad (4.49)$$

şeklinde elde edilir. Burada $k = k_D K_{AD} K_S C_t$ ve $K' = K_{AD} K_S$ 'dir. Eşitlik (4.49) başlangıç (ürün oluşumu yok) hızı için yazıldığında

$$-r_{A,o} = r_{D,o} = k_D C_t \quad (4.50)$$

eşitliğine indirgenir. Eşitlik (4.50) başlangıç tepkime hızının başlangıç reaktant derişiminden bağımsız olduğunu gösterir. Yani, reaktantın başlangıç derişimi değiştirildiğinde başlangıç tepkime hızı etkilenmiyorsa tepkimenin desorpsiyon basamağı tarafından kontrol edildiği sonucu çıkarılır.

Eşitlik (4.36), (4.42) ve (4.49) hız ifadelerinin sadece tepkime (4.27) için ve sırayla adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ve desorpsiyon kontrollü olması durumuna karşılık gelir. Bir başka tepkime ve kontrol basamağı için kullanılamazlar. Verilen bir başka tepkime için hız ifadelerinin benzer yaklaşımla türetilmeleri gerekir.

4.4. Deneysel Verilere Dayalı Hız İfadesi

Bölüm 4.3'de açıklandığı üzere LHHW modeli her tepkime ve her bir kontrol basamağı için ayrı ayrı türetilmelidir. Bir tepkime için elde edilen hız ifadesi diğer bir tepkime ve kontrol basamağı için kullanılamaz.

Örnek olarak



tepkimesinin inert U çözücüsü içinde gerçekleştiğini varsayalım. Her bir bileşenin aktif yüzeyde tutunduğu varsayılırsa;

A adsorpsiyonu kontrol basamağı olduğunda hız ifadesi

$$-r_A'' = \frac{k \left(C_A - \frac{C_R C_S}{K C_B} \right)}{\left(1 + K_A C_R C_S / K C_B + K_B C_B + K_R C_R + K_S C_S + K_U C_U \right)^2} \quad (4.52)$$

Tepkime, komşu merkezler üzerine tutunmuş A ve B molekülleri tarafından kontrol edildiğinde hız ifadesi

$$-r_A'' = \frac{k \left(C_A C_B - \frac{C_R C_S}{K} \right)}{\left(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R + K_S C_S + K_U C_U \right)^2} \quad (4.53)$$

R ürünün desorpsiyonu kontrol basamağı olduğu durumda ise hız ifadesi

$$-r_A'' = \frac{k \left(C_A C_B / C_S - \frac{C_R}{K} \right)}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K K_R C_A C_B / C_S + K_S C_S + K_U C_U} \quad (4.54)$$

şeklinde olacaktır.

Görüleceği üzere (4.52), (4.53) ve (4.54) ifadelerinde deneysel olarak belirlenmesi gereken çok sayıda sabit bulunmaktadır. Bunların bulunması çok daha karmaşık işlemler gerektirir. Bulunmuş olması durumumda bile tasarım eşitliği olarak bu ifadelerin kullanılması pek uygun olmayacaktır. Bunun yerine deneysel verilerle uyumlu daha basit eşitliklerin test edilmesi önerilmiş ve birçok kez katalitik tepkimelerin 1. veya n. mertebeden hız ifadelerine uygunluğu gösterilmiştir (Prater and Lago 1956).

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Materyaller ve Deney Düzenegi

Deneyisel çalışmada reaktant olarak kullanılan akrilik asit, propilen glikol ve çözücü olarak kullanılan toluenin özellikleri Çizelge 5.1’de görülmektedir. Ayrıca özellikleri Çizelge 1.2’de verilen hidroksipropil akrilat Sigma-Aldrich firmasından alındı. Deney esnasında alınan örneklerin analizleri gaz kromatografisi (GC) cihazı ile gerçekleştirildi. GC ile yapılan analizlerinde iç standart olarak ksilen, çözücü olarak ise methanol kullanıldı.

Amberlyst–15 ve Amberlyst–36 katalizörleri Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Fosfotungstik asit sezyum tuzu ise Nippon Organic Colour & Chemical firmasından alındı. Bu katalizörlere ait özellikler ise Çizelge 5.2’de görülmektedir. Deneylerde kullanılmadan önce Amberlyst–15 ve 36, 80°C bir gece boyunca etüvde kurutuldu. Fosfotungstik asit sezyum tuzu ise vakum altında 200°C’de 2 saat bekletildi (Chen ve ark., 1999). Fluka firmasından temin edilen fenotiazin (PTZ) ise inhibitör olarak kullanıldı.

Çizelge 5.1. Tepkimede kullanılan reaktantların ve çözücünün özellikleri

	Akrilik Asit	Propilen Glikol	Toluen
Cas No	79–10–7	57–55–6	108–88–3
Molekül Ağırlığı (g/mol)	72,06	76,10	92,14
Kaynama Noktası (°C)	142	187	111
Erime Noktası (°C)	12	-59	-95
Özgül Ağırlık	1,049	1,036	0,867
Saflık Derecesi (%)	99,5	99	99,9
Menşei	Acros	Acros	Sigma-Aldrich

Tepkime ortamından belirli zaman aralıklarında alınan örnekler FID dedektöre sahip HP 5890 Series II gaz kromatografisi ile analiz edildi. Analizler için 30 m uzunluğunda 0,53 mm iç çaplı ve 1 µm film kalınlığı olan Trancsil TRB-FFAP kolonu kullanıldı.

Deneyler Şekil 5.1’de görülen 500 ml hacimli küresel cam reaktörde gerçekleştirildi. Karıştırma işlemi magnetik olarak sağlandı ve karıştırma hız bütün deneylerde 600 rpm olarak sabit tutuldu. Tepkime sıcaklığı reaktör ceketinden geçirilen ve bir termostat tarafından sağlanan sabit sıcaklıktaki su ile kontrol edildi ($\pm 0,01^{\circ}\text{C}$). Ayrıca tepkime hacmini sabit tutmak için reaktöre bir helezonlu geri soğutucu bağlandı.



Şekil 5.1. Deney düzeneği

Çizelge 5.2. Tepkime de kullanılan katalizörlerin özellikleri

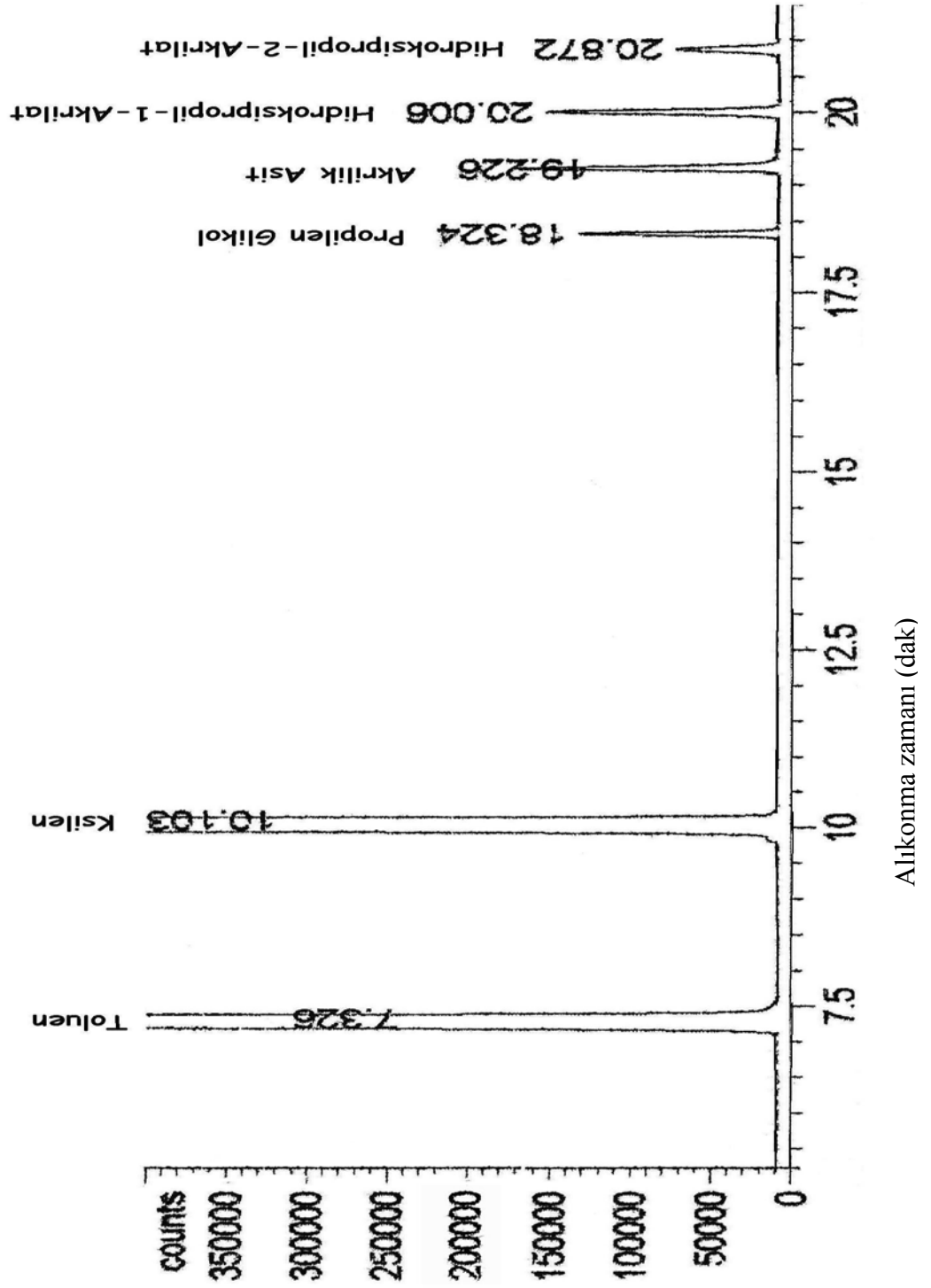
	Amberlyst–15	Amberlyst–36	CS _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀
Üreticisi	Rohm & Haas Co.	Rohm & Haas Co.	Nippon Organic Colour & Chemical Company
Matriks Yapısı	stiren–divinilbenzen (makroretiküler)	stiren–divinilbenzen (makroretiküler)	–
İyonik Form	H ⁺	H ⁺	–
Yüzey Alanı (m ² /g)	50 ^a	33	116 ^a
Nem İçeriği %	~48	~55	–
Partikül Çapı (mm)	0,23–0,6	0,6–0,85	–
Toplam İyon Değişirme Kapasitesi kuru temelde (mmol/g)	4,7	5,4	0,15 ^a
Maksimum Çalışma Sıcaklığı (K)	393	423	–

^a Bu veriler ise Chen ve arkadaşlarının (1999) yaptıkları çalışmada bulunmuştur.

5.2. Deneysel Yöntem

Derişimi önceden belirlenmiş olan propilen glikol ve çözücü (toluen) toplam reaksiyon karışımı 100 ml olacak şekilde ölçülerek reaktöre alındı. Miktarları belirlenmiş olan katalizör ve inhibitör de reaktöre ilave edildi. İstenilen sıcaklıktaki suyun termostat ve reaktör ceketini arasında sirküle edilmesi sağlandı. Magnetik karıştırıcı ve geri soğutucu çalıştırıldı. Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra yine miktarı önceden belirlenmiş olan akrilik asit reaktöre ilave edildi. Bu an tepkime başlangıç anı olarak belirlendi. Daha sonra belirli zaman aralıklarında tepkime ortamından analiz edilmek üzere 2 şer ml’lik örnekler alındı ve bu örnekler içinde oluşan ürün (hidroksipropil akrilat) ve tepkimeye katılmamış olan reaktantların (akrilik asit ve propilen glikol) miktarları GC analizi ile belirlendi. Su miktarı ise Karl Fischer cihazı ile tayin edildi (Metrohm KF–784). Bu yöntem ile ölçülen su miktarının stokiometrik eşitlikten hesaplanan su miktarı ile aynı olduğu görüldü. Bu nedenle su derişimi stokiometrik denkliden hesaplandı.

Farklı sıcaklık ve tepkime koşullarında gerçekleştirilen tepkimeler için aynı işlemler tekrarlandı.

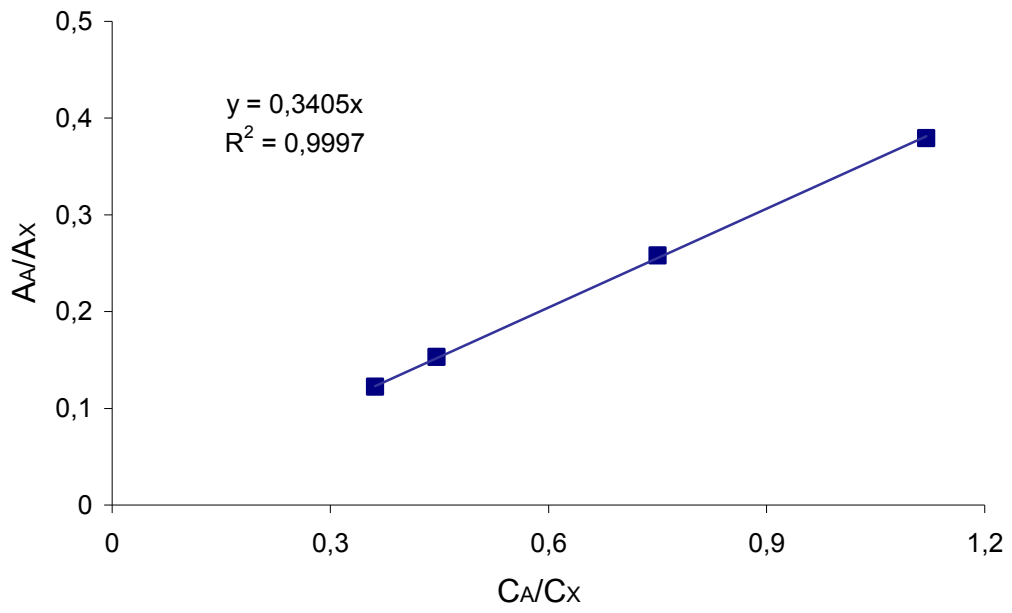


Şekil 5.2. GC analizi sonucu elde edilen kromatogram

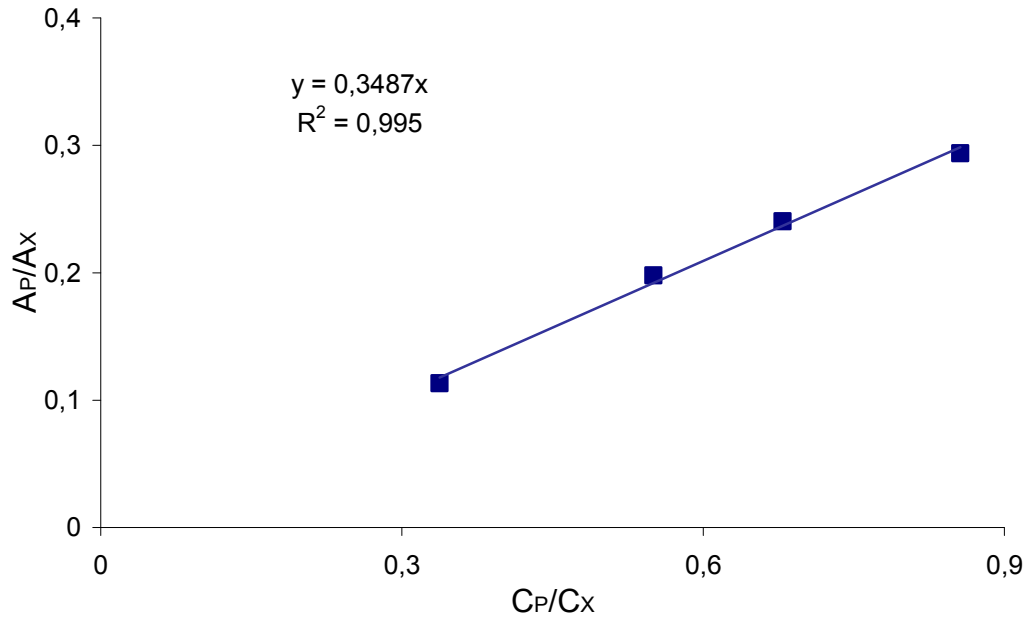
GC analizlerinde fırın için uygulanan sıcaklık değişimi; 40°C’de 3 dakika bekleme süresi, 10°C/dak hızla 60°C’ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 3 dakika bekleme süresi, 10°C/dak hızla 160°C’ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 4 dakika bekleme süresi, 10°C/dak hızla 180°C’ ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekleme süresi, şeklinde programlandı. Dedektör sıcaklığı 280°C ve enjeksiyon sıcaklığı ise 230°C olarak ayarlandı. Sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanıldı ve split oranı ise 1/100 olarak ayarlandı. Gaz kromatografi ile öncelikle karışımı oluşturan bileşenlerin uygun şekilde ayrılması yukarıdaki fırın sıcaklık programı ile gerçekleştirildi ve her bir bileşenin alıkonma süreleri tespit edildi. Şekil 5.2 kalitatif analiz sonucu ayrılmış karışıma ait pikleri göstermektedir.

Analiz için iç standart yöntemi seçildi. Bu yöntemde örneğe eklenen ve miktarı bilinen bir madde (ksilen) için elde edilen pik alanı ile tayini yapılacak madde için elde edilen pik alanının oranlarından yararlanılır.

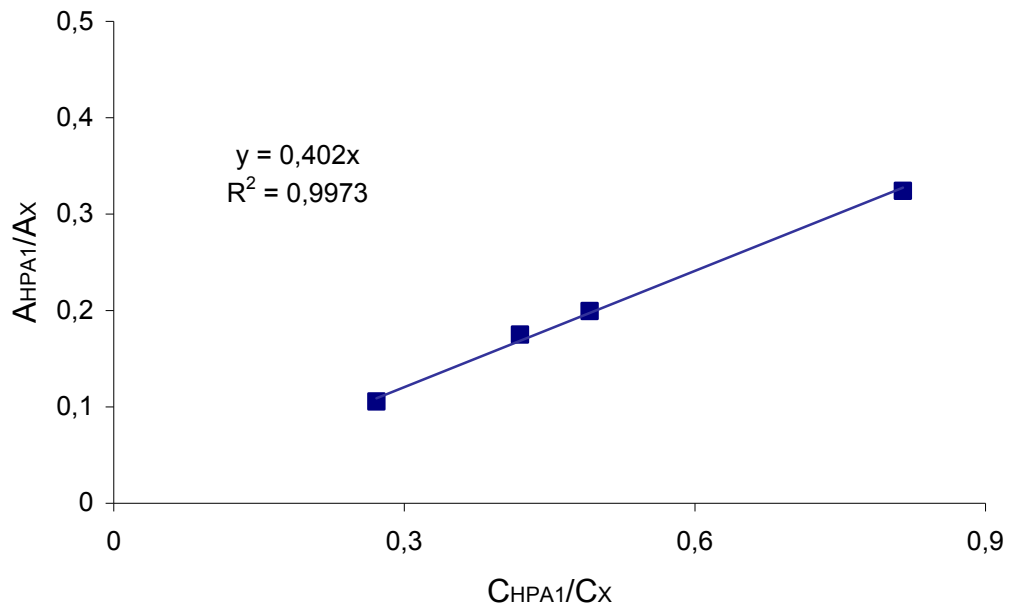
Analizleri yapılacak olan akrilik asit, propilen glikol ve hidroksipropil akrilatın önceden temin edilen saf örnekleri kullanılarak analizlerde kullanılacak olan kalibrasyon doğruları elde edildi. Bu amaçla her bir madde için iç standart (ksilen) ve çözücü (metanol) ilave edildikten sonra 1 µl örnek alınarak cihaza enjekte edildi ve miktar tayini yapıldı. Bu işlem 4 kez tekrarlandı ve kalibrasyon doğrularının hazırlanmasında bu 4 değer ortalama kullanıldı. Akrilik asit, propilen glikol, hidroksipropil akrilat 1-esteri ve hidroksipropil akrilat 1-esteri için bu şekilde elde edilen kalibrasyon doğruları sıra ile Şekil 5.3, 5.4, 5.5, ve 5.6’da görülmektedir.



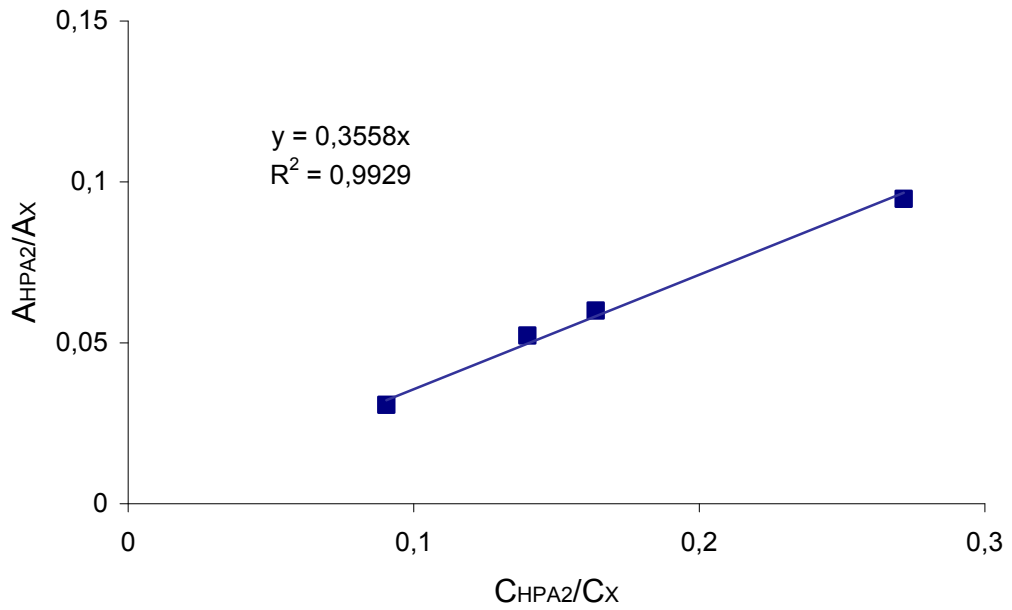
Şekil 5.3. Akrilik asit için kalibrasyon doğrusu



Şekil 5.4. Propilen glikol için kalibrasyon doğrusu



Şekil 5.5. Hidroksipropil akrilat 1-esteri için kalibrasyon doğrusu



Şekil 5.6. Hidroksipropil akrilat 2-esteri için kalibrasyon doğrusu

5.3. Tepkime Deneyleri

Şekil 5.1’de gösterilen deney düzeneği kullanılarak, Bölüm 5.2’de açıklanan yöntemin uygulanması ile esterleşme tepkimesi deneyleri gerçekleştirildi. İnhibitör oranı, katalizör türü ve oranı, sıcaklık ve reaktant mol oranları tepkime parametreleri olarak seçildi. Bu parametrelerin tepkime kinetiği üzerine olan etkileri ayrı ayrı incelendi. Çözücü olarak toluen kullanıldı. Toluen çözücü olarak kullanılması diğer araştırmacılar tarafından da önerilmiştir (Chen ve ark. 1999, Dupont ve ark. 1995).

5.3.1. Katalizör türünün seçimi

Esterleşme tepkimelerinde katı katalizör kullanımı son yıllarda artan bir önem kazanmıştır. Çünkü geleneksel olarak kullanılan homojen asit katalizörler ürün saflaştırmada güçlüklerle neden olmalarının yanı sıra korozyon etkisinde sahiptirler. Cihazların kullanım ömrünü azaltırlar ayrıca istenmeyen yan ürün oluşumunu katı reçinelere göre daha çok hızlandırır (Altıok ve Hoşgün 2007).

Bu nedenlerle esterleşme tepkimelerinde etkinliği gözlenen fosforik asit sezyum tuzu (CsHPA), Amberlyst–15 ve Amberlyst–36 katalizörleri bu çalışmada denendi. Katalitik aktivitenin yüksek olmasına ilave olarak seçicilik faktörü de göz önünde tutularak bu üç katalizörden en uygun olanı seçildi.

Diğer parametreler sabit tutularak farklı katalizörlerin aynı miktarlarına karşılık elde edilen reaktant dönüşümü ve seçicilik oranı Çizelge 5.3’de görülmektedir.

Çizelge 5.3. 353 K de katalizör türüne bağlı olarak ölçülen dönüşüm ve seçicilik değerleri

Katalizör Türü	Katalizör Oranı (% w/w)	İnhibitör oranı (% w/w) PTZ	Süre (dak)	C _{A,O} (M)	C _{P,O} (M)	X _A	Seçicilik
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	4,73	0	180	3,264	2,864	0,04	1,00
Amberlyst–36	5,57	0,309	240	2,710	2,140	0,447	0,494
Amberlyst–15	5,54	0,316	420	2,783	2,279	0,450	0,736

Çizelge 5.3’de görüleceği üzere CsHPA katalizör olarak kullanıldığında inhibitör kullanılmadı. Çünkü bu katalizörün polimerleşmeye karşı inhibitör etkisine sahip olduğu literatürde ifade edilmiştir (Chen ve ark. 1999). Çizelge 5.3 incelendiğinde CsHPA katalizörünün 3 saatlik bir süre içerisinde ancak % 4’lük bir dönüşüm sağladığı görülmektedir. Bu durum katalizörün bu tepkimenin kinetik incelenmesi için yeterli katalitik etkisiye sahip olmadığını göstermektedir.

Amberlyst–36 ve Amberlyst–15 katalizörleri kullanıldığında % 45’lik akrilik asit dönüşümü için gerekli sürenin sırasıyla 4 ve 7 saat olduğu Çizelge 5.3’de görülmektedir. Bu durum Amberlyst–36’nın daha yüksek bir katalitik etkiye sahip olduğunu gösterir. Ancak aynı akrilik asit dönüşümünde (% 45), seçiciliğin Amberlyst–36 kullanımında % 49 iken, Amberlyst–15 kullanımında % 74 olduğu görülmektedir. Bütün bu veriler değerlendirildiğinde Amberlyst–15 kullanımının diğer iki katalizöre göre daha uygun olacağı sonucu çıkarıldı.

Bundan sonra, kinetik inceleme için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda hep Amberlyst–15 katalizörü kullanıldı.

5.3.2. İnhibitör miktarının belirlenmesi

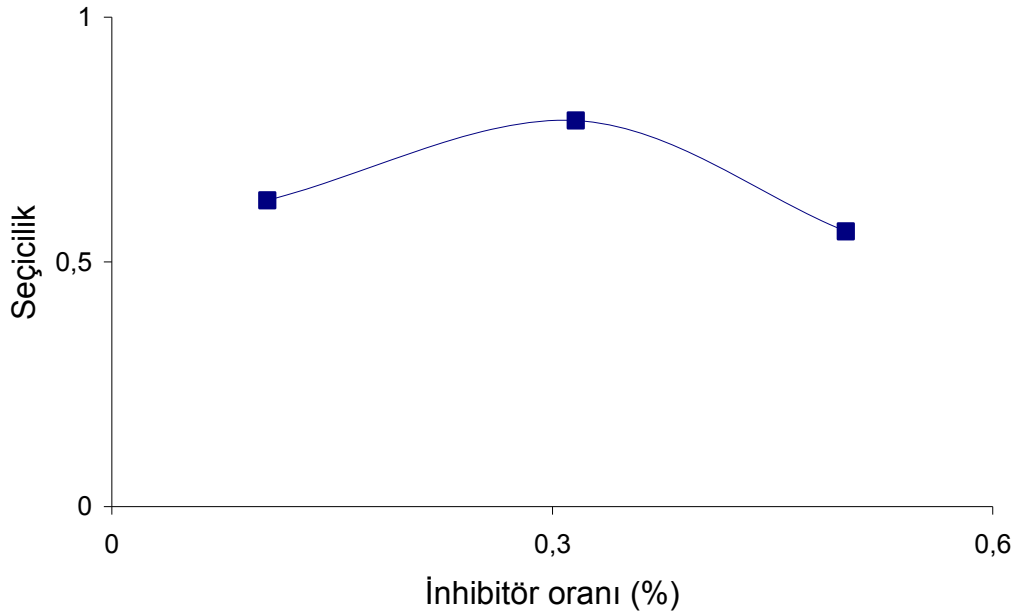
Akrilik asit ve hidroksipropil akrilat polimerleşerek reaktant ve ürün kaybına neden olurlar. Bu kayıpları önlemek için inhibitörler kullanılır. Bu çalışmada, literatür önerileri doğrultusunda fenotiazin inhibitör olarak seçildi (Chubarov ve ark. 1984; Anonim 2006).

Diğer tepkime parametreleri sabit tutularak 353 K sıcaklıkta farklı inhibitör miktarlarında esterleşme tepkimeleri gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 5.4’de görülmektedir. Bu çizelgeye karşılık gelen ve inhibitör miktarı ve seçicilik arasındaki ilişkiyi gösteren eğri Şekil 5.7’de verilmiştir.

Seçicilik, istenilen ürün miktarının harcanan reaktant miktarına oranı olarak tanımlandı (Davis ve Davis 2003).

Çizelge 5.4. 353 K de ve % 5 (w/w) Amberlyst-15 katalizörü varlığında inhibitör oranının seçiciliğe etkisi

İnhibitör oranı (% w/w) PTZ	$C_{A,O}$ (mol/L)	$C_{P,O}$ (mol/L)	X_A	Seçicilik
0,106	2,732	2,348	0,39	0,626
0,316	2,783	2,279	0,4	0,789
0,500	2,772	2,382	0,4	0,562



Şekil 5.7. % 40 akrilik asit dönüşümünde, seçiciliğin inhibitör oranı ile değişimi

İnhibitör miktarının seçicilik üzerine etkisini belirlemek için aynı reaktant dönüşüm oranının kullanılması gerekir. % 40'lık akrilik asit dönüşümü için Şekil 5.7'de görüleceği üzere en yüksek seçicilik % 0,3'lük inhibitör miktarında elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki esterleşme tepkimelerinde % 0,3'lük inhibitör miktarı kullanıldı.

5.3.3. Katalizör oranının etkisi

Reaktant mol oranı 1/1, inhibitör oranının % 0,3 fenotiazin ve sıcaklığın 348 K olarak seçildiği deney koşullarında farklı miktardaki Amberlyst–15 katalizör kullanımında elde edilen deneysel veriler Çizelge 5.5, 5.6 ve 5.7’de görülmektedir.

Çizelge 5.5. % 3,11 (w/w) Amberlyst–15 varlığında elde edilen deneysel veriler (Sıcaklık 348 K, inhibitör miktarı; % 0,3 (w/w), reaktant mol oranı 1/1)

t (dak)	C_A (mol/L)	$-r_A = -d(C_A)/dt$ (10^3 mol/L.dak.)
0	0,998	1,281
80	0,898	1,198
180	0,787	1,096
280	0,738	0,995
380	0,580	0,895
450	0,525	0,825

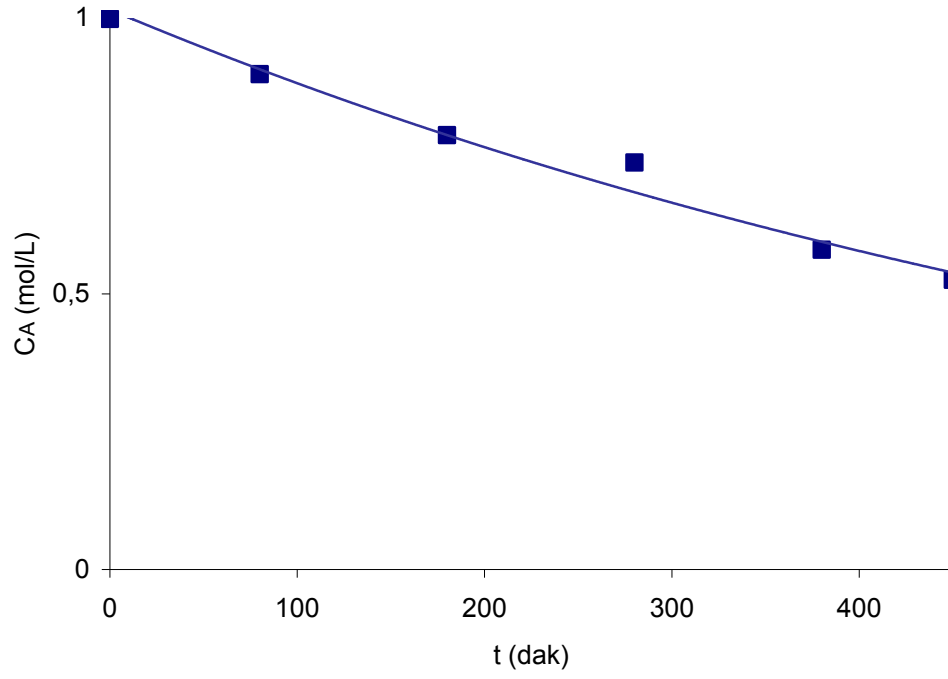
Çizelge 5.6. % 5,06 (w/w) Amberlyst–15 varlığında elde edilen deneysel veriler (Sıcaklık 348 K, inhibitör miktarı; % 0,3 (w/w), reaktant mol oranı 1/1)

t (dak)	C_A (mol/L)	$-r_A = -d(C_A)/dt$ (10^3 mol/L.dak.)
0	1,052	2,782
80	0,886	1,985
180	0,722	1,392
280	0,581	1,030
380	0,526	0,793
450	0,401	0,672

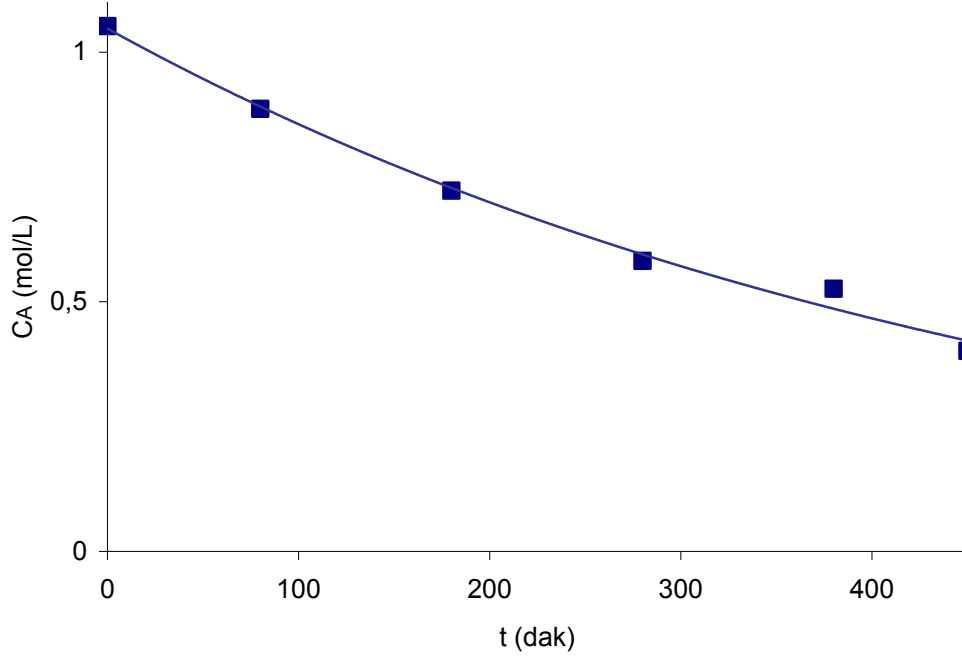
Çizelge 5.7. % 8,11 (w/w) Amberlyst-15 varlığında elde edilen deneysel veriler (Sıcaklık 348 K, inhibitör miktarı; % 0,3 (w/w), reaktant mol oranı 1/1)

t (dak)	C_A (mol/L)	$-r_A = -d(C_A)/dt$ (10^3 mol/L.dak.)
0	1,069	3,688
80	0,824	2,442
180	0,620	1,607
300	0,477	1,068
380	0,421	0,847
450	0,320	0,705

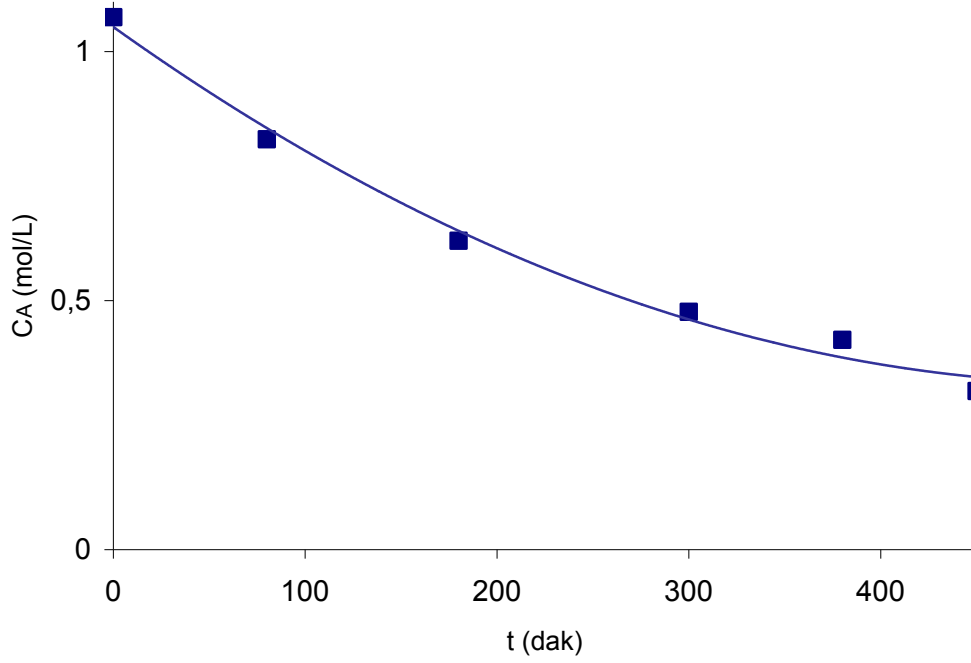
Çizelge 5.5–5.7’deki $-r_A$ değerlerinin bulunmasında aşağıdaki yöntem kullanıldı. Önce Çizelge 5.5–5.7’deki değerler kullanılarak Şekil 5.8–5.10’da verilen derişim–zaman grafikleri elde edildi. Bu eğrilerin eğimlerinden $-r_A = -dC_A/dt$ değerleri MATLAB 7.0 Curve Fitting Toolbox kullanılarak belirlendi. Bulunan değerler Çizelge 5.5–5.7’de verildi.



Şekil 5.8. % 3,11 (w/w) Amberlyst-15 varlığında zamana karşı akrilik asit derişimi grafiğı



Şekil 5.9. % 5,06 (w/w) Amberlyst-15 varlığında zamana karşı akrilik asit derişimi grafiğı



Şekil 5.10. % 8,11 (w/w) Amberlyst-15 varlığında zamana karşı akrilik asit derişimi grafiğı

Değişik miktarlarda katalizör varlığında tepkime hızlarını karşılaştırmak için verilen deney koşullarının sabit tutulmasına ilave olarak dönüşüm düzeyini de sabitlemek gerekir. Ortalama hız bu dönüşüm aralığında hesaplanmalıdır.

Bu çalışmada, akrilik asit için, $C_{AO} - C_{A1}$ derişim aralığında ortalama harcanma hızı

$$-r_A = \frac{\int_{C_{AO}}^{C_{A1}} -r_A dC_A}{C_{AO} - C_{A1}} \quad (5.1)$$

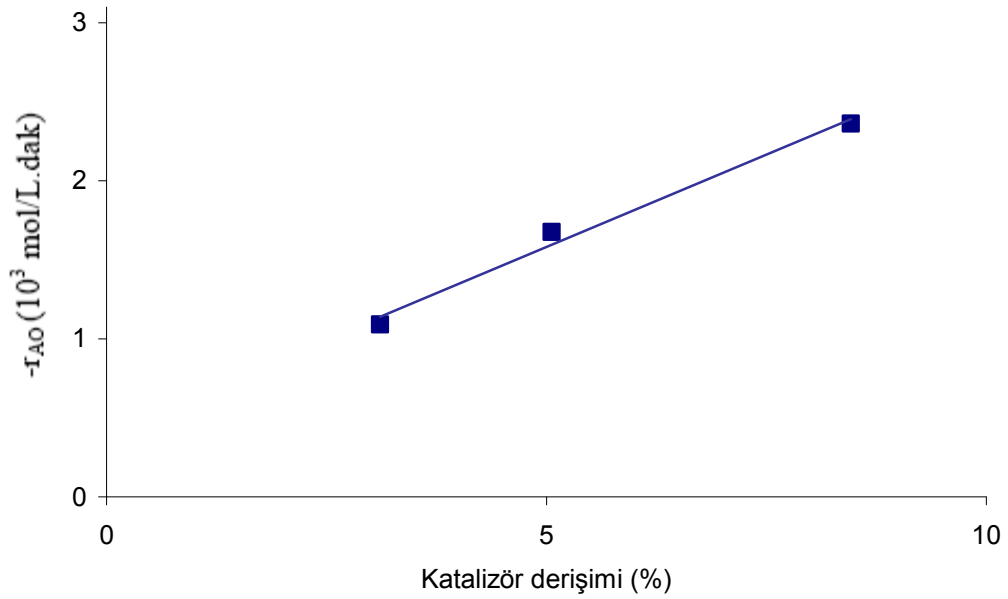
ifadesi ile hesaplandı. $C_{AO} = 0,95$ mol/L $C_{A1} = 0,65$ mol/L alınarak Çizelge 5.5-5.7'deki değerlerin (5.1) de kullanılması ile $-r_{A,ort.}$ değerleri sıra ile $1,091 \cdot 10^{-3}$, $1,676 \cdot 10^{-3}$ ve $2,363 \cdot 10^{-3}$ mol/L.dak olarak hesaplandı. Bu değerlerin katalizör miktarı ile derişimini veren grafik Şekil 5.11'de görölmektedir.

Şekil 5.11'den göröleceğı üzere tepkime hızı katalizör miktarı ile lineer derişmektedir. Doğrunun ordinat üzerindeki kesim değeri, belirtilen tepkime

koşullarında, katalizör yokluğundaki tepkime hızına karşılık gelir. Reaksiyon ilk hızı katalizör miktarına bağlayan matematiksel eşitlik, (5.2) ile verilebilir.

$$-r_{AO} = 0,0004 + 0,0002 \times \%(w/w) \quad \text{mol/L.dak} \quad (5.2)$$

burada % (w/w), tepkime karışımındaki kuru temelde verilen katalizörün ağırlıkça yüzdesidir.



Şekil 5.11. Katalizör derişiminin akrilik asit harcanma hızı üzerine etkisi (Sıcaklık 348 K, inhibitör miktarı; % 0,3 (w/w), reaktant mol oranı 1/1)

5.4. Kinetik Deneyler

Seçilen inhibitörün fenotiazin ve optimum miktarının % 0,3 (w/w) olduğu Bölüm 5.3.1’de açıklandı. Katalizör seçimi ve miktarı ise Bölüm 5.3.2 ve 5.3.3’de tartışıldı ve Amberlyst-15’in uygun bir katalizör olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca katalizör miktarı ile tepkime hızının lineer artışı ifade edildi. Bu değerler sabit tutularak farklı sıcaklık ve reaktant mol oranlarında gerçekleştirilen kinetik deneylerde katalizör oranı % 5 (w/w) olarak alındı.

5.4.1. Akrilik asit derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Akrilik asit derişiminin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek üzere başlangıç akrilik asit derişimi değıştirilerek üç ayrı sıcaklıkta (333 K, 348 K ve 358 K) deneyler gerçekleştirildi ve elde edilen veriler Çizelge 5.8–5.16’da görölmektedir. Bu deneylerde propilen glikol başlangıç derişimi sabit tutuldu.

Çizelge 5.8. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=1,27$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	1,019	0,804	0	0	0	0	0
70	0,969	0,728	0,050	0,077	0,049	0,095	1,001
180	0,891	0,653	0,106	0,151	0,125	0,188	0,832
300	0,811	0,596	0,161	0,208	0,203	0,258	0,778
420	0,726	0,532	0,219	0,272	0,286	0,338	0,750
1440	0,435	0,257	0,334	0,548	0,573	0,680	0,572
1620	0,372	0,196	0,320	0,608	0,634	0,755	0,495
1800	0,347	0,179	0,306	0,626	0,658	0,777	0,455

Çizelge 5.9. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=2,33$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	1,997	0,853	0	0	0	0	0
60	1,939	0,795	0,056	0,058	0,029	0,067	0,968
180	1,773	0,654	0,165	0,199	0,112	0,233	0,737
300	1,631	0,542	0,232	0,311	0,183	0,364	0,635
420	1,508	0,437	0,292	0,416	0,244	0,487	0,597
1440	1,116	0,163	0,394	0,690	0,441	0,808	0,447
1740	1,033	0,127	0,357	0,726	0,482	0,850	0,370

Çizelge 5.10. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=4,60$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	3,714	0,801	0	0	0	0	0
120	3,547	0,619	0,145	0,181	0,037	0,226	0,870
240	3,402	0,481	0,262	0,319	0,076	0,396	0,841
360	3,267	0,373	0,354	0,427	0,113	0,533	0,794
480	3,191	0,282	0,393	0,518	0,133	0,647	0,752
1740	2,552	0,106	0,397	0,695	0,307	0,868	0,342

Çizelge5.11. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=1,20$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	1,052	0,847	0	0	0	0	0
80	0,886	0,696	0,160	0,151	0,157	0,178	0,971
180	0,722	0,508	0,274	0,339	0,313	0,399	0,833
280	0,581	0,425	0,314	0,422	0,447	0,498	0,669
450	0,401	0,222	0,308	0,625	0,618	0,737	0,474
1440	0,142	0,097	0,107	0,750	0,864	0,884	0,117

Çizelge 5.12. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=2,43$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	2,058	0,846	0	0	0	0	0
40	1,928	0,723	0,136	0,122	0,063	0,144	1,043
145	1,666	0,458	0,360	0,387	0,190	0,457	0,917
225	1,562	0,352	0,415	0,493	0,240	0,582	0,837
305	1,372	0,240	0,425	0,606	0,333	0,716	0,620
445	1,182	0,154	0,369	0,692	0,425	0,817	0,421
1440	0,608	0,083	0,138	0,763	0,704	0,901	0,095

Çizelge 5.13. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=4,77$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	3,880	0,813	0	0	0	0	0
40	3,705	0,666	0,166	0,146	0,045	0,180	0,951
150	3,393	0,405	0,330	0,407	0,125	0,500	0,677
240	3,080	0,226	0,419	0,586	0,206	0,721	0,523
340	2,844	0,131	0,399	0,682	0,267	0,838	0,385
450	2,658	0,106	0,327	0,707	0,315	0,868	0,268
500	2,619	0,104	0,303	0,709	0,325	0,871	0,240
1440	1,888	0,048	0,118	0,765	0,513	0,940	0,059

Çizelge 5.14. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=1,34$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	0,944	0,715	0	0	0	0	0
60	0,732	0,506	0,185	0,208	0,224	0,291	0,877
120	0,543	0,339	0,259	0,376	0,424	0,525	0,648
180	0,440	0,242	0,267	0,473	0,533	0,661	0,530
250	0,338	0,181	0,240	0,533	0,641	0,745	0,396
305	0,293	0,148	0,208	0,5667	0,688	0,792	0,321
380	0,255	0,145	0,174	0,569	0,729	0,796	0,253
450	0,215	0,130	0,132	0,584	0,771	0,817	0,181
1440	0,114	0,088	0,072	0,6262	0,878	0,875	0,088

Çizelge 5.15. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=2,43$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	1,950	0,803	0	0	0	0	0
60	1,602	0,394	0,259	0,408	0,178	0,508	0,746
120	1,235	0,174	0,310	0,628	0,366	0,782	0,434
180	1,109	0,123	0,283	0,679	0,431	0,846	0,336
240	0,935	0,099	0,220	0,703	0,520	0,876	0,217
300	0,875	0,110	0,164	0,692	0,550	0,862	0,152
380	0,755	0,085	0,129	0,717	0,612	0,893	0,108
440	0,717	0,098	0,140	0,704	0,631	0,877	0,114
1440	0,357	0,046	0,068	0,757	0,816	0,942	0,042

Çizelge 5.16. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{A0}/C_{P0}=4,98$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	3,733	0,748	0	0	0	0	0
30	3,523	0,489	0,210	0,259	0,056	0,345	1,004
60	3,290	0,376	0,236	0,371	0,118	0,496	0,534
120	2,999	0,141	0,325	0,607	0,196	0,811	0,443
180	2,707	0,102	0,290	0,646	0,274	0,863	0,282
240	2,518	0,081	0,209	0,667	0,325	0,891	0,172
345	2,392	0,083	0,165	0,665	0,359	0,888	0,123
1440	1,281	0,056	0,065	0,692	0,656	0,924	0,026

5.4.3. Propilen glikol derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Propilen glikol derişiminin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek üzere başlangıç propilen glikol derişimi değiştirilerek iki ayrı sıcaklıkta (348 K ve 358 K) deneyler gerçekleştirildi ve elde edilen veriler Çizelge 5.17–5.22’da görülmektedir. Bu deneylerde akrilik asit başlangıç derişimi sabit tutuldu.

Çizelge 5.17. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=0,84$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	1,052	0,847	0	0	0	0	0
80	0,886	0,696	0,160	0,151	0,157	0,178	0,971
180	0,722	0,508	0,274	0,339	0,313	0,399	0,833
280	0,581	0,425	0,314	0,422	0,447	0,498	0,669
450	0,401	0,222	0,308	0,625	0,618	0,737	0,474
1440	0,142	0,097	0,107	0,750	0,864	0,884	0,117

Çizelge 5.18. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=1,70$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	0,957	1,632	0	0	0	0	0
60	0,837	1,467	0,130	0,165	0,126	0,101	1,083
120	0,762	1,404	0,177	0,228	0,204	0,140	0,908
195	0,638	1,238	0,235	0,394	0,334	0,241	0,734
300	0,521	1,099	0,293	0,533	0,456	0,327	0,672
465	0,357	0,969	0,319	0,663	0,627	0,406	0,531
1440	0,115	0,610	0,129	1,023	0,880	0,627	0,153

Çizelge5.19. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=2,50$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	0,922	2,254	0	0	0	0	0
60	0,823	2,124	0,083	0,130	0,100	0,058	0,902
120	0,748	2,062	0,140	0,192	0,183	0,085	0,839
250	0,589	1,833	0,228	0,421	0,356	0,187	0,700
315	0,468	1,597	0,252	0,657	0,489	0,292	0,564
370	0,432	1,515	0,254	0,739	0,528	0,328	0,526
1635	0,067	0,859	0,091	1,395	0,927	0,619	0,107

Çizelge 5.20 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=0,75$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	0,944	0,715	0	0	0	0	0
60	0,732	0,506	0,185	0,208	0,224	0,291	0,877
120	0,543	0,339	0,259	0,376	0,424	0,525	0,648
180	0,440	0,242	0,267	0,473	0,533	0,661	0,530
250	0,338	0,181	0,240	0,533	0,641	0,745	0,396
305	0,293	0,148	0,208	0,5667	0,688	0,792	0,321
380	0,255	0,145	0,174	0,569	0,729	0,796	0,253
450	0,215	0,130	0,132	0,584	0,771	0,817	0,181
1440	0,114	0,088	0,072	0,6262	0,878	0,875	0,088

Çizelge 5.21. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=1,80$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	0,991	1,793	0	0	0	0	0
60	0,778	1,422	0,167	0,371	0,216	0,207	0,781
135	0,553	1,135	0,270	0,658	0,442	0,367	0,615
210	0,429	0,968	0,292	0,825	0,567	0,460	0,520
255	0,375	0,914	0,327	0,879	0,621	0,490	0,530
435	0,228	0,765	0,269	1,028	0,770	0,573	0,352
1580	0,065	0,422	0,081	1,371	0,934	0,765	0,088

Çizelge 5.22. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{P0}/C_{A0}=2,60$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P	Seçicilik
0	0,862	2,203	0	0	0	0	0
30	0,756	2,084	0,071	0,119	0,123	0,054	0,669
120	0,514	1,731	0,175	0,472	0,404	0,214	0,503
180	0,417	1,618	0,221	0,585	0,517	0,266	0,495
240	0,320	1,368	0,228	0,835	0,629	0,379	0,421
420	0,192	1,226	0,211	0,977	0,778	0,443	0,314
1500	0,039	0,932	0,062	1,271	0,955	0,577	0,076

5.4.4. Hidroksipropil akrilat derişiminin etkisi

Diğer parametreler sabit tutularak hidroksipropil akrilat derişiminin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek üzere başlangıçta tepkime ortamına farklı derişimlerde hidroksipropil akrilat ilavesi yapılarak üç ayrı sıcaklıkta (333 , 348 K ve 358 K) deneyler gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.23– 5.31’de verildi.

Çizelge 5.23. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=0,5M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,014	0,774	0,494	0	0	0
65	0,989	0,678	0,506	0,095	0,024	0,123
130	0,955	0,632	0,502	0,141	0,057	0,182
190	0,911	0,596	0,510	0,177	0,101	0,230
390	0,840	0,502	0,526	0,271	0,171	0,351
1560	0,497	0,216	0,362	0,558	0,510	0,721

Çizelge 5.24. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,070	0,863	1,072	0	0	0
120	1,060	0,750	1,093	0,112	0,010	0,131
240	1,017	0,681	1,057	0,182	0,050	0,211
355	0,957	0,602	1,008	0,260	0,106	0,302
475	0,925	0,541	0,961	0,322	0,136	0,373
1440	0,668	0,293	0,554	0,570	0,376	0,661

Çizelge 5.25. 333 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1,5M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,027	0,829	1,502	0	0	0
120	1,007	0,711	1,491	0,118	0,020	0,143
240	0,963	0,609	1,387	0,220	0,062	0,266
355	0,950	0,527	1,278	0,302	0,075	0,364
475	0,931	0,463	1,198	0,366	0,093	0,442
1440	0,784	0,285	0,479	0,544	0,236	0,656

Çizelge 5.26. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=0,5M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,093	0,801	0,589	0	0	0
60	1,007	0,727	0,603	0,074	0,079	0,092
120	0,905	0,608	0,590	0,192	0,172	0,240
180	0,816	0,514	0,585	0,287	0,254	0,359
240	0,775	0,452	0,569	0,348	0,292	0,435
410	0,576	0,285	0,439	0,516	0,473	0,644
480	0,541	0,260	0,409	0,541	0,505	0,675
1440	0,237	0,168	0,157	0,633	0,784	0,790

Çizelge 5.27. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,172	0,924	1,152	0	0	0
60	1,108	0,874	1,063	0,049	0,055	0,054
120	1,004	0,714	0,972	0,210	0,143	0,227
180	0,962	0,631	0,910	0,292	0,179	0,317
240	0,908	0,572	0,869	0,352	0,226	0,381
300	0,866	0,501	0,788	0,423	0,262	0,458
390	0,773	0,412	0,663	0,512	0,341	0,554
1440	0,282	0,220	0,165	0,704	0,759	0,762

Çizelge 5.28. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1,5M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,081	0,832	1,703	0	0	0
60	1,033	0,724	1,523	0,108	0,044	0,130
130	0,962	0,560	1,282	0,272	0,110	0,327
180	0,921	0,468	1,060	0,364	0,148	0,437
245	0,884	0,388	0,842	0,445	0,182	0,534
305	0,855	0,343	0,704	0,490	0,209	0,588
420	0,780	0,310	0,476	0,522	0,279	0,627
530	0,695	0,290	0,361	0,543	0,357	0,652
1440	0,321	0,239	0,181	0,593	0,703	0,712

Çizelge 5.29. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=0,5M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,056	0,887	0,608	0	0	0
60	0,869	0,619	0,543	0,268	0,177	0,301
120	0,737	0,472	0,514	0,415	0,302	0,467
195	0,600	0,340	0,443	0,546	0,432	0,616
265	0,518	0,266	0,365	0,620	0,509	0,699
355	0,438	0,230	0,294	0,657	0,585	0,740
430	0,356	0,197	0,203	0,689	0,663	0,777
510	0,309	0,185	0,216	0,701	0,708	0,791
1380	0,153	0,134	0,108	0,753	0,855	0,849

Çizelge 5.30. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,107	0,918	1,123	0	0	0
60	0,970	0,611	0,950	0,307	0,124	0,334
130	0,776	0,357	0,617	0,560	0,299	0,611
205	0,680	0,282	0,422	0,636	0,386	0,693
270	0,582	0,243	0,323	0,674	0,475	0,735
340	0,505	0,229	0,267	0,688	0,544	0,750
420	0,448	0,228	0,227	0,689	0,595	0,751
1320	0,212	0,170	0,140	0,748	0,809	0,815

Çizelge 5.31. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{T0}=1,5M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,054	0,839	1,595	0	0	0
60	0,955	0,451	1,090	0,388	0,094	0,462
120	0,840	0,298	0,660	0,541	0,204	0,645
180	0,738	0,233	0,403	0,605	0,300	0,721
300	0,624	0,221	0,264	0,618	0,408	0,736
420	0,494	0,200	0,206	0,638	0,531	0,761
540	0,460	0,208	0,195	0,631	0,564	0,752
1320	0,225	0,190	0,145	0,649	0,787	0,774

5.4.5. Su derişiminin etkisi

Diğer parametreler sabit tutularak su derişiminin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek üzere başlangıçta farklı derişimlerde su ilavesiyapılarak iki ayrı sıcaklıkta (348 K ve 358 K) deneyler gerçekleştirildi ve elde edilen veriler Çizelge 5.32–5.35’da görölmektedir. Bu deneylerde diğer parametreler sabit tutuldu.

Çizelge 5.32. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{W0}=0,5M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,013	0,640	0	0,550	0	0
60	0,965	0,633	0,046	0,553	0,047	0,012
140	0,837	0,554	0,167	0,636	0,173	0,134
190	0,803	0,508	0,194	0,682	0,207	0,206
540	0,597	0,343	0,422	0,847	0,411	0,464
1500	0,290	0,189	0,188	1,001	0,714	0,705

Çizelge 5.33. 348 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{w0}=1M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,108	0,692	0	1,085	0	0
60	1,063	0,667	0,050	1,11	0,041	0,036
120	1,029	0,647	0,086	1,13	0,071	0,065
190	0,921	0,578	0,197	1,199	0,168	0,165
300	0,827	0,494	0,279	1,284	0,254	0,287
505	0,639	0,355	0,397	1,423	0,423	0,488
1740	0,214	0,115	0,139	1,662	0,807	0,834

Çizelge 5.34. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{w0}=0,5M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,042	0,714	0	0,56	0	0
60	0,906	0,542	0,112	0,700	0,130	0,241
180	0,729	0,430	0,291	0,844	0,300	0,398
270	0,635	0,351	0,383	0,928	0,391	0,508
360	0,515	0,265	0,339	1,009	0,506	0,629
480	0,429	0,221	0,313	1,052	0,589	0,690
1560	0,185	0,131	0,114	1,1428	0,822	0,817

Çizelge 5.35. 358 K sabit sıcaklıkta zamana karşı elde edilen veriler ($C_{w0}=1M$)

t (dak)	C_A	C_P	C_T	C_W	X_A	X_P
0	1,104	0,782	0	1,04	0	0
60	0,965	0,597	0,103	1,224	0,126	0,236
120	0,839	0,496	0,208	1,326	0,240	0,366
190	0,748	0,414	0,278	1,408	0,323	0,470
360	0,580	0,329	0,369	1,492	0,474	0,579
480	0,444	0,229	0,307	1,592	0,598	0,707
1560	0,156	0,115	0,099	1,706	0,859	0,853

6. DENEYSEL VERİLERİN YORUMU VE KİNETİK MODEL

6.1. Deneysel Verilerin Yorumu

Küçük dönüşüm aralığı bölgesinde tepkime hızının zamanla lineer değiştiği varsayılabilir. Böylece, $X_A = 0$ ile $X_A = 0,10$ dönüşüm aralığı için tepkime başlangıç hızı yaklaşık

$$-r_{AO} = C_{AO} \frac{X_A - 0}{t - 0} \quad (6.1)$$

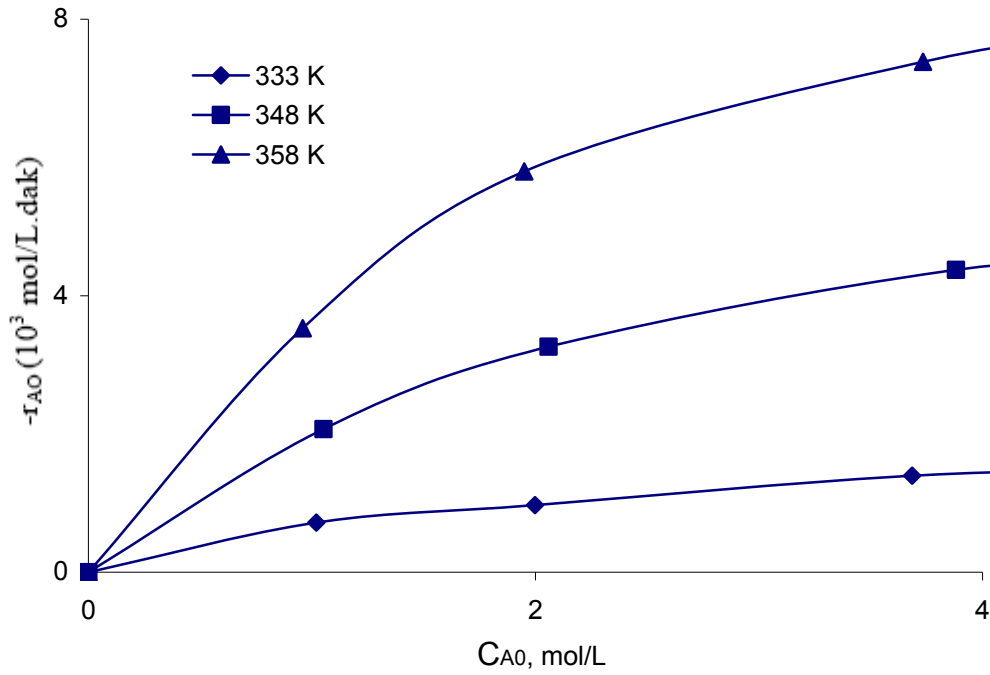
ifadesi ile hesaplanır. Burada $X_A < 0,1$ olup t , bu dönüşümün elde edilmesi için başlangıç anından itibaren geçen süredir.

6.1.1. Akrilik asit derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Eşitlik (6.1)'in, Çizelge 5.8–5.16'da verilen deneysel değerlere uygulanması ile tepkime başlangıç hızının akrilik asit başlangıç derişimine göre değişimi hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 6.1'de görülmektedir. Çizelge 6.1'e karşılık gelen grafik ise Şekil 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Akrilik asit başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{P0}=0,85$ M; $C_{T0}=C_{W0}=0$; katalizör (Amberlyst-15) % 5 (w/w); inhibitör (PTZ) % 0,3 (w/w))

	t (dak)	C_{AO} (M)	X_A	$-r_{AO}$ (10^3 mol/L.dak)
333K	70	1,020	0,049	0,717
	60	1,997	0,029	0,969
	120	3,714	0,045	1,395
348K	80	1,052	0,157	2,075
	40	2,058	0,063	3,262
	40	3,881	0,045	4,374
358K	60	0,944	0,224	3,533
	60	1,950	0,178	5,785
	60	3,733	0,118	7,341



Şekil 6.1. Akrilik asit derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi

Şekil 6.1 incelendiğinde, başlangıç tepkime hızının, akrilik asit başlangıç derişimi ile önce lineer artışı daha yüksek derişimlerde ise artış hızının belirgin bir şekilde yavaşladığı görülmektedir. Bu durum akrilik asidin katalizör yüzeyinde tutunduğunu gösterir.

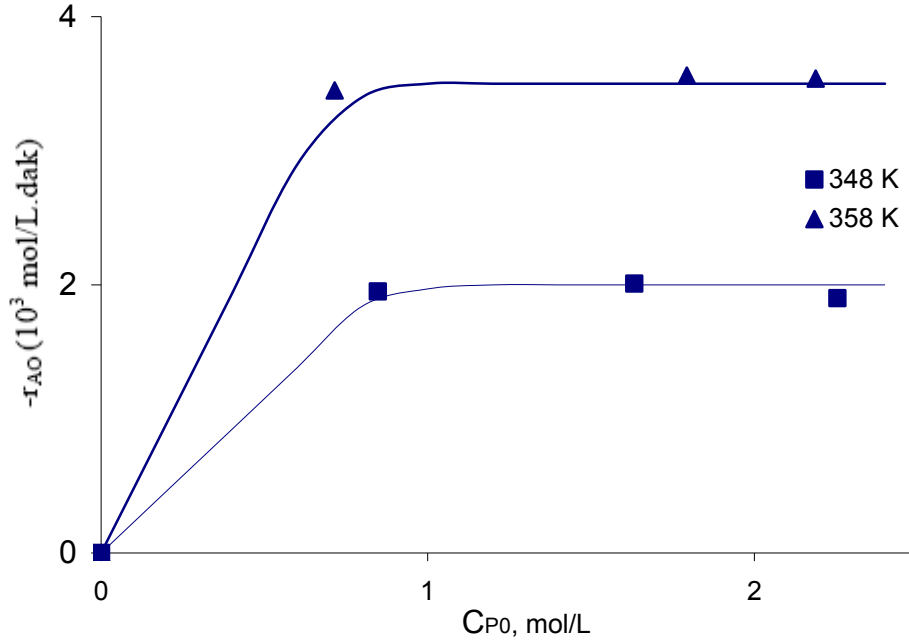
6.1.2. Propilen glikol derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Benzer şekilde Çizelge 5.17–5.22’deki veriler kullanılarak farklı propilen glikol derişimine karşılık gelen tepkime başlangıç hızları (6.1) yardımı ile hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 6.2’de verildi. Çizelge 6.2’ye karşılık gelen grafik ise Şekil 6.2’de görülmektedir.

Çizelge 6.2. Propilen glikol başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{A0}=1$ M; $C_{T0}=C_{W0}=0$; katalizör (Amberlyst-15) % 5 (w/w); inhibitör (PTZ) % 0,3 (w/w))

	t (dak)	C_{PO} (M)	X_A	$-r_{AO}$ (10^3 mol/L.dak.)
348K	80	0,847	0,157	2,075
	60	1,632	0,126	2,008
	60	2,254	0,100	1,653
358K	60	0,715	0,224	3,533
	60	1,793	0,216	3,550
	30	2,188	0,123	3,533

Şekil 6.2’de görüldüğü gibi tepkime ilk hızı propilen glikol derişiminin artması ile önce linear bir artış göstermekte ve daha yüksek derişimlerde sabitlenmektedir. Bu durum glikolün katalizör yüzeyinde adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 6.2. Propilen glikol derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi

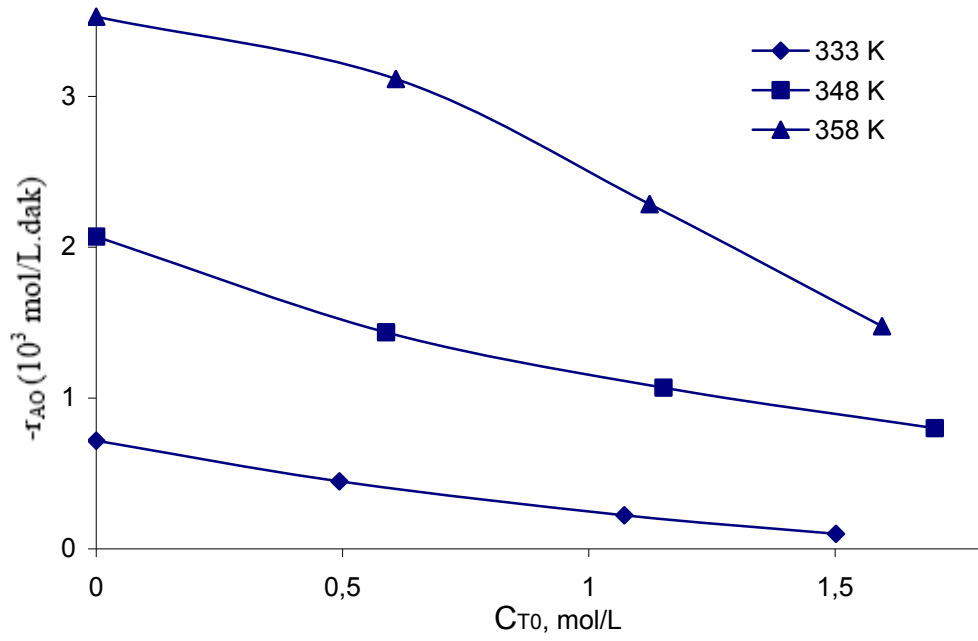
6.1.3. Hidroksipropil akrilat derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Çizelge 5.23–5.31’deki deneysel veriler kullanılarak, tepkime başlangıç hızının hidroksipropil akrilat başlangıç derişimine göre değişimi (6.1) yardımı ile hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 6.3’de görölmektedir.

Çizelge 6.3. Hidroksipropil akrilat başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{PO}=0,85$ mol/L; $C_{AO}=1$ mol/L; $C_{WO}=0$; katalizör (Amberlyst–15) %5(w/w); inhibitör (PTZ) % 0,3(w/w))

	t (dak)	C_{TO} (M)	X_A	$-r_{AO}$ (10^3 mol/L.dak.)
333K	70	0	0,049	0,717
	65	0,493	0,024	0,384
	240	1,072	0,050	0,220
	120	1,502	0,020	0,166
348K	80	0	0,157	2,075
	60	0,588	0,079	1,433
	60	1,151	0,055	1,066
	60	1,702	0,044	0,800
358K	60	0	0,224	3,533
	60	0,608	0,177	3,116
	60	1,123	0,157	2,283
	60	1,595	0,094	1,650

Şekil 6.3 incelendiğinde başlangıç hızlarının hidroksipropil akrilat derişimi ile değişimleri görölmektedir. Ürün derişimi artıkça ilk hız, düşük derişimlerde lineer olarak azalmakta ve derişim artıkça başlangıç hızındaki düşüş belirgin bir şekilde azalmaktadır. Bu durum hidroksipropil akrilatın katalizör yüzeyinde tutunduğunu gösterir.



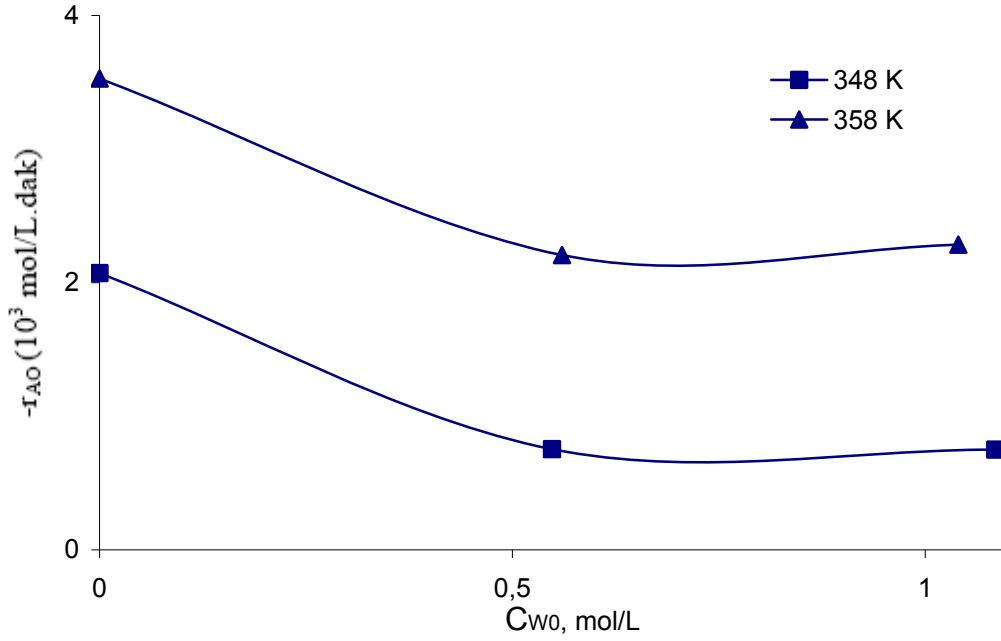
Şekil 6.3. Hidroksipropil akrilat derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi

6.1.4. Su derişiminin tepkime hızı üzerine etkisi

Suyun başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızları, (6.1)'in, Çizelge 5.32–5.35'de verilen deneysel verilere uygulanması ile hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 6.4'de görülmektedir.

Çizelge 6.4. Su başlangıç derişimine göre tepkime başlangıç hızı ($C_{PO}=0,85$ mol/L; $C_{AO}=1$ mol/L; $C_{TO}=0$; katalizör (Amberlyst–15) %5(w/w); inhibitör (PTZ) % 0,3(w/w))

	t (dak)	C_{WO} (M)	X_A	$-r_{AO}$ (10^3 mol/L.dak.)
348K	80	0	0,157	2,075
	60	0,550	0,047	0,800
	60	1,085	0,041	0,749
358K	60	0	0,224	3,533
	60	0,560	0,130	2,267
	60	1,040	0,126	2,316



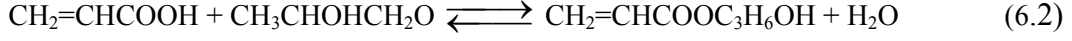
Şekil 6.4. Su derişiminin tepkime ilk hızı üzerine etkisi

Başlangıç tepkime hızının, su başlangıç derişimi ile değişimi Şekil 6.4’ de görölmektedir. Şekil 6.4 incelendiğinde su derişimi artışı ile başlangıç asit harcanmasının önce lineer olarak azaldığı, sonra derişimin artması ile su derişiminden bağımsız olduğu görülecektir. Bu durum suyun katalizör yüzeyinde tutunduğunu gösterir.

Şekil 6.1–6.4 incelendiğinde esterleşme tepkimesine katılan reaktantların (akrilik asit ve propilen glikol) ve tepkime ürünlerinin (hidroksipropil akrilat ve su) katalizör yüzeyinde adsorplandıkları görölmektedir. Tepkime mekanizması geliştirilirken bu durum dikkate alınmalıdır. Ayrıca, tepkime başlangıç hızlarının, akrilik asit ve hidroksipropil akrilat derişimlerinden tamamen bağımsız olmadıkları görölmektedir. Başlangıç hızlarındaki değişim bu bileşenlerin derişimindeki artışla az da olsa azalmaya devam ettikleri gözlenmektedir. Bu durum akrilik asit ve hidroksipropil akrilatın esterleşme dışında dimer/polimer oluşumu ile harcadıklarını göstermektedir.

6.2. Tepkime Mekanizması ve Modelleme

İncelenmekte olan esterleşme tepkimesinin genel stokiometrik ifadesi;



şeklinde yazılır. Bölüm 6.1’de belirlendiği üzere reaktant ve ürünlerin tamamı katalizör yüzeyinde tutunma eğilimi göstermişlerdir. Bu durumda tepkime mekanizması;



şeklinde yazılabilecektir. Bu mekanizmada belirtilen tepkime adımlarından her birinin kontrol basamağı olması durumuna karşılık gelen hız ifadeleri;

Adsorpsiyon basamağı (1 veya 2. basamak) kontrollü olması durumunda,

$$r_{AD} = \frac{k_1 \left(C_A - \frac{C_T C_W}{K C_P} \right)}{\left(1 + \frac{K_A C_T C_W}{K C_P} + K_P C_P + K_T C_T + K_W C_W \right)} \quad (6.3a)$$

Yüzey tepkimesi basamağı (3. basamak) kontrollü olması durumunda,

$$r_s = \frac{k_3 K_A K_P \left(C_A C_P - \frac{C_T C_W}{K} \right)}{\left(1 + K_A C_A + K_P C_P + K_T C_T + K_W C_W \right)^2} \quad (6.3b)$$

Desorpsiyon basamağı (4 veya 5. basamak) kontrollü olması durumunda,

$$r_D = \frac{k_{-5} \left(\frac{K C_A C_P}{C_T} - C_W \right)}{\left(1 + K_A C_A + K_P C_P + K_T C_T + \frac{K_W K C_A C_P}{C_T} \right)} \quad (6.3c)$$

şeklinde yazılabilecektir. Burada K_A , K_P , K_T ve K_W sırası ile A, P, T ve W bileşenlerinin adsorpsiyon sabiti, K ise toplam denge sabitidir (Vannice 2005).

Eşitlik (6.3)'de verilen hız ifadelerinde yer alan sabitlerin deneysel verilerden hareketle bulunması, bulunsa bile tasarım hesaplarında kullanılması pek de pratik gözükmemektedir. Ayrıca Çizelge 5.8–5.35'de mevcut deneysel veriler, (6.2)'de verilen mekanizma ile pek uyumlu değildir. Çünkü ürün (hidroksipropil akrilat) ve reaktant A (akrilik asit) denge tepkimesinden bağımsız olarak dimerleşme ve polimerleşme tepkimelerine de katılmaktadırlar. Bu durum konuya ilişkin diğer çalışmalarda da rapor edilmiştir (Radugina ve ark. 1987; Chubarov ve ark. 1984; Anonim 2006). Bu durum dikkate alınarak yeni bir mekanizmanın önerilmesi uygun düşmektedir.

Çizelge 5.8–5.35'de mevcut deneysel verilerin varlığında olası tepkimeler



şeklinde olacaktır. Burada istenmeyen ürünler dimer ya da polimer yapıdaki bileşiklerdir.

İncelenmekte olan tepkimeye ait hız ifadesi, eşitlik (6.4) tepkimeleri kapsamında geliştirilecektir. Bu durumda, eşitlik (6.4) tepkimeleri elementeri kabul edildiğinde, aşağıdaki hız ifadeleri yazılabilecektir.

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_P + k_2 C_T C_W - k_3 C_A^2 \quad (6.5a)$$

$$r_P = \frac{dC_P}{dt} = -k_1 C_A C_P + k_2 C_T C_W \quad (6.5b)$$

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = k_1 C_A C_P - k_2 C_T C_W - k_4 C_T^2 \quad (6.5c)$$

$$r_w = \frac{dC_w}{dt} = k_1 C_A C_P - k_2 C_T C_w \quad (6.5d)$$

Deneysel verilerin eşitlik (6.5)'e uygulanması ile k_1 , k_2 , k_3 ve k_4 sabitleri bulunacak ve genel hız ifadesi elde edilecektir.

6.2.1. Hız sabitlerinin bulunması

Tepkime hız sabitleri sıcaklığa bağlıdır. Hız sabitlerinin sıcaklığa bağlılığını belirlemek için genellikle; söz konusu sıcaklığa ait deneysel veriler kullanılarak hız sabitleri bulunur. Daha sonra Arrhenius Eşitliği yardımı ile tepkimeye ilişkin aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanır. Böylece tepkime hızının sıcaklık ile değişimi belirlenir.

Bu çalışmada, deneysel verileri kullanarak differensiyel denklemlerdeki sabitlerin bulunmasını sağlayan, Ek-1'de kısaca açıklanan nonlineer regresyon analizi yöntemi kullanıldı. Bu yöntemin uygulanabilmesi için MATLAB 7.0 ile bir yazılım hazırlandı. Eşitlik (6.4) tepkimelerine ait k_1 , k_2 , k_3 ve k_4 değerlerinin bulunmasında kullanılan bu yazılım ve bu yazılımın kullanılması ile yapılan örnek bir hesaplama Ek-2 de verilmiştir.

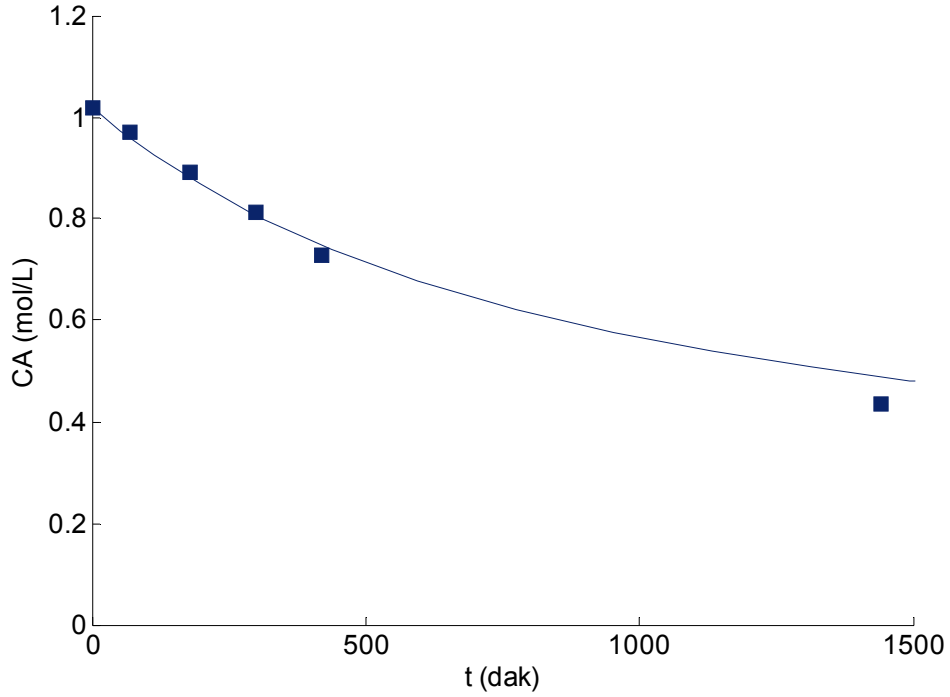
Her bir sıcaklık için, farklı bileşen derişimlerinde, k değerleri hesaplandı. Bu değerlerin ortalaması, söz konusu sıcaklık için hız sabiti olarak alındı. Çalışılan sıcaklıklar için hesaplanan ortalama k değerleri, % 95 güven aralığı ile birlikte, Çizelge 6.5'de görülmektedir.

Çizelge 6.5. Farklı sıcaklıklarda, % 95 güven aralığı ile birlikte, elde edilen ortalama k değerleri (% 5 (w/w) katalizör ve % 0,3 (w/w) inhibitör)

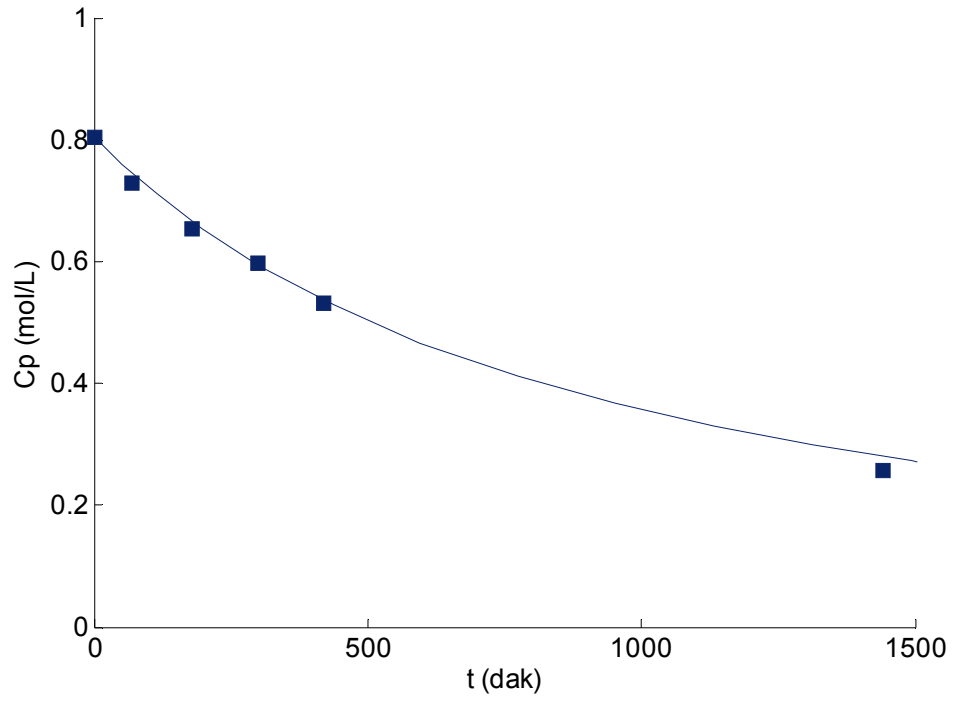
T (K)	$k_1(x10^4)$ (L / mol.dak)	$k_2(x10^4)$ (L / mol.dak)	$k_3(x10^4)$ (L / mol.dak)	$k_4(x10^4)$ (L / mol.dak)
333	11,21±0,81	0,74±0,56	0,09±0,015	14,95±3,09
348	30,46±3,13	1,60±1,08	2,60±0,92	78,99±5,33
358	88,84±8,13	3,94±1,42	15,48±3,08	196,48±26,16

6.2.2. Deneysel verilerin model ile uyumu

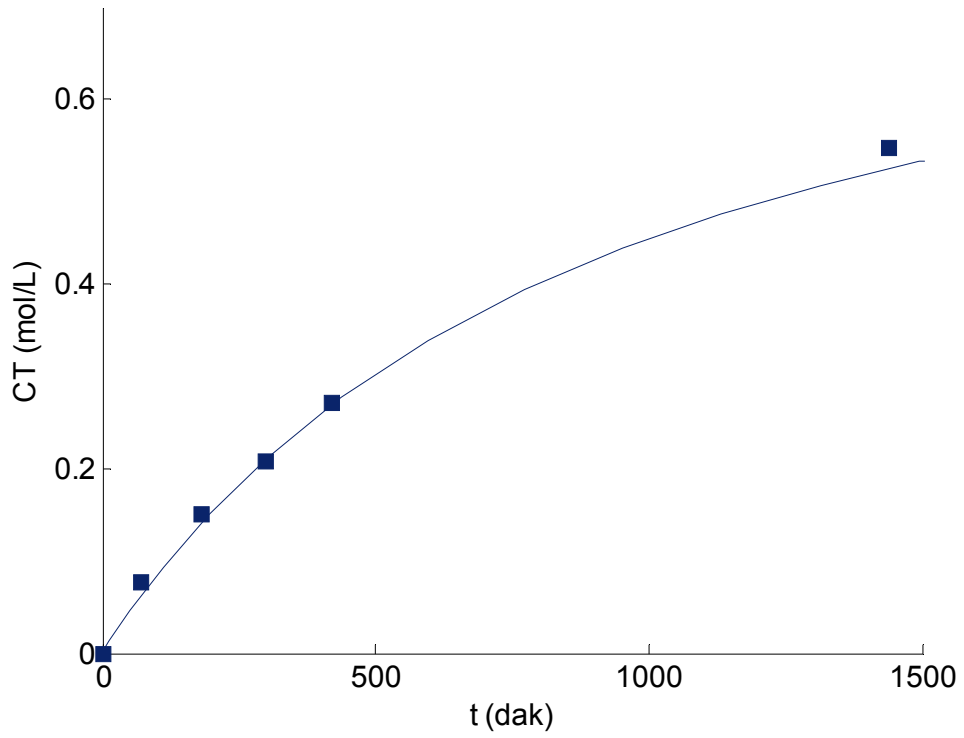
Çizelge 6.5’da verilen ortalama k değerleri kullanılarak Eşitlik (6.5)’deki hız ifadeleri Runge-Kutta yöntemi ile hesaplandı. Bu hesaplamada kullanılan ve MATLAB 7.0 ile yazılmış olan yazılım Ek-3’de mevcuttur. Her bir deneyde başlangıç koşullarının biliniyor olması bu differensiyel denklem setinin çözülmesine olanak sağladı. Böylece derişim–zaman eğrileri elde edildi. Elde edilen derişim-zaman eğrileri deneysel veriler ile birlikte 333 K, 348 K ve 358 K sıcaklıklar için sırasıyla Şekil 6.5–6.16’da görölmektedir.



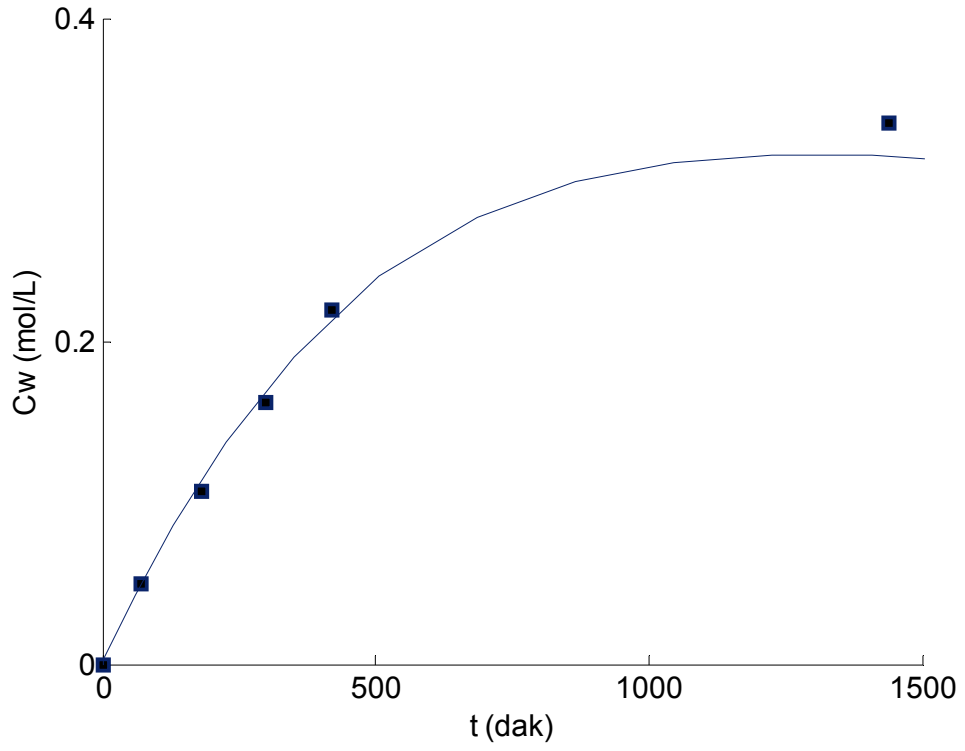
Şekil 6.5. 333 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-akrilik asit derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



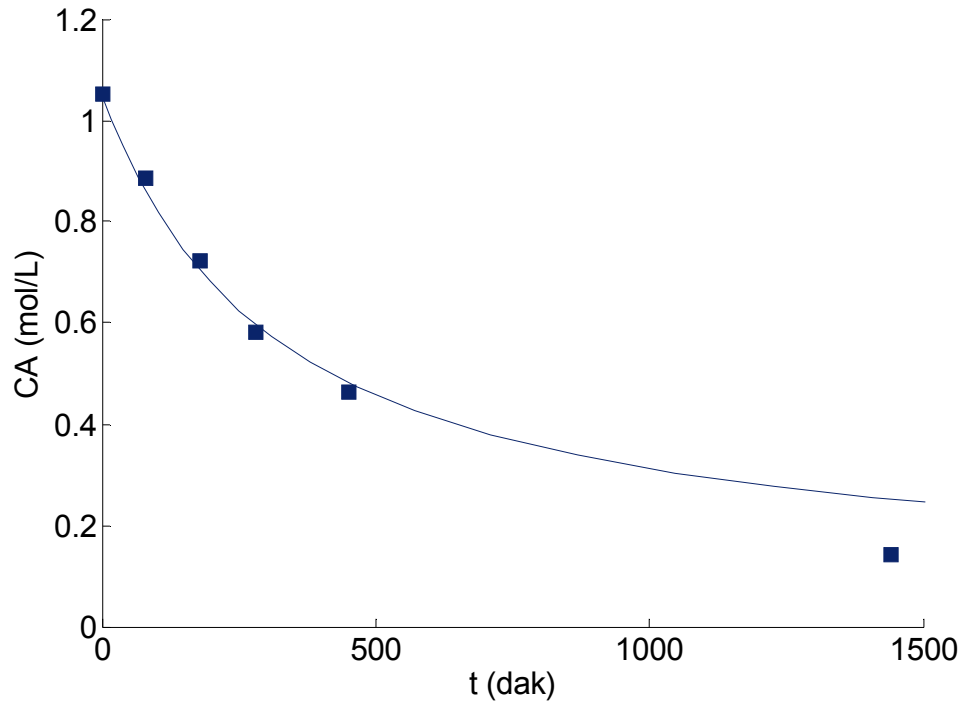
Şekil 6.6. 333 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-propilen glikol derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



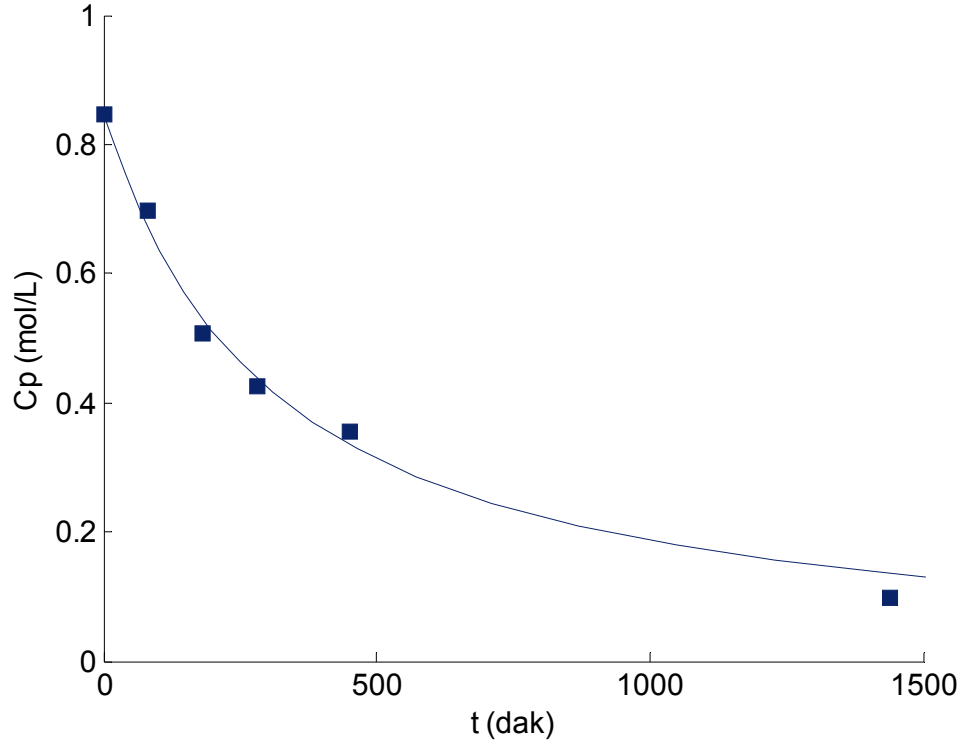
Şekil 6.7. 333 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-hidroksipropil akrilat derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



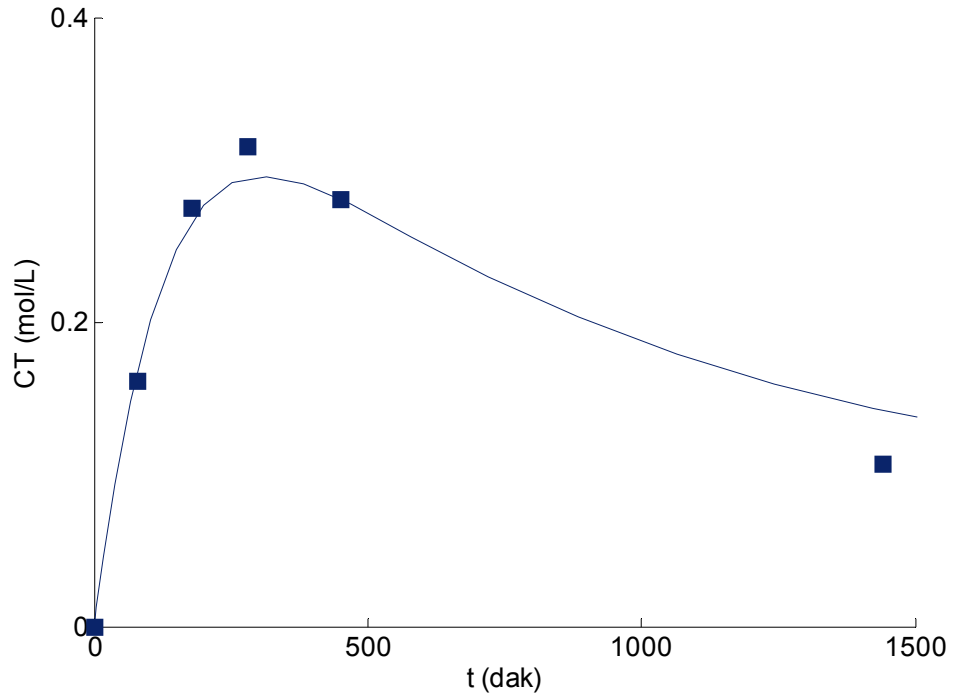
Şekil 6.8. 333 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-su derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



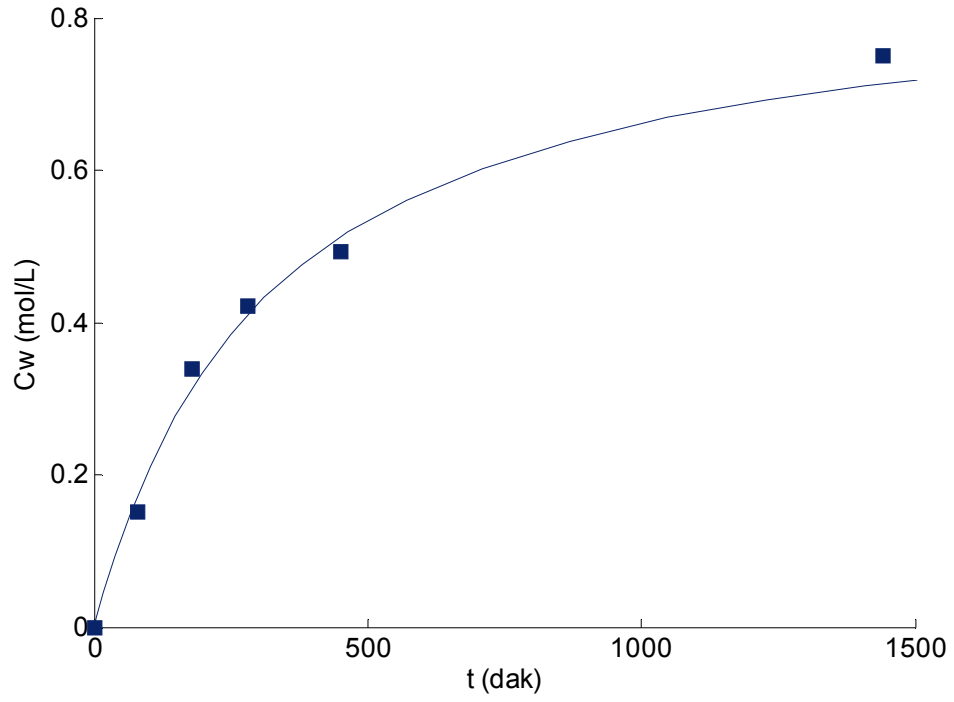
Şekil 6.9. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-akrilik asit derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



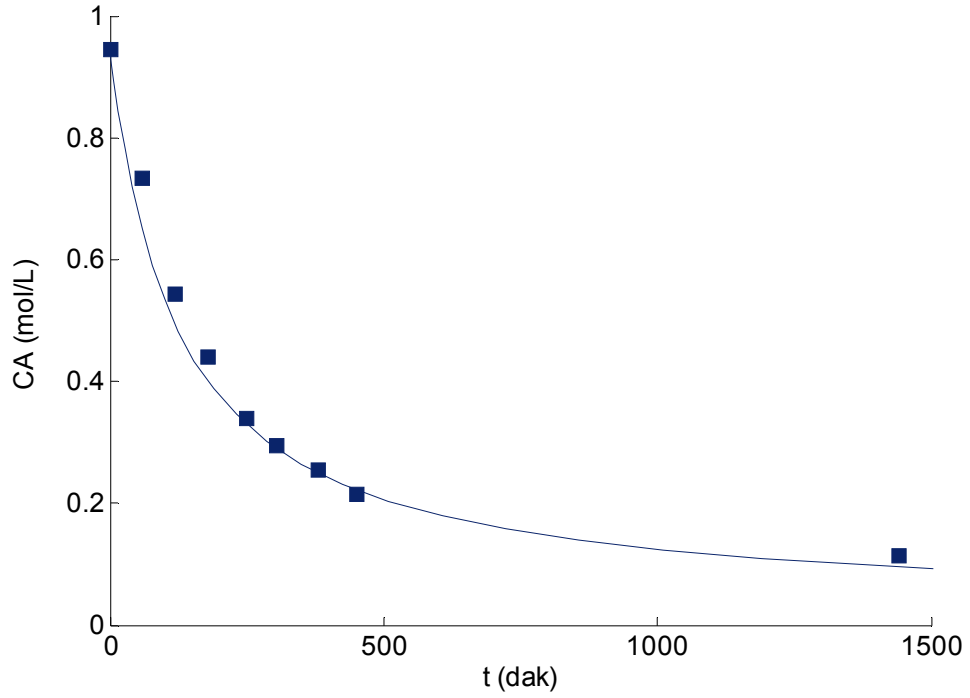
Şekil 6.10. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-propilen glikol derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



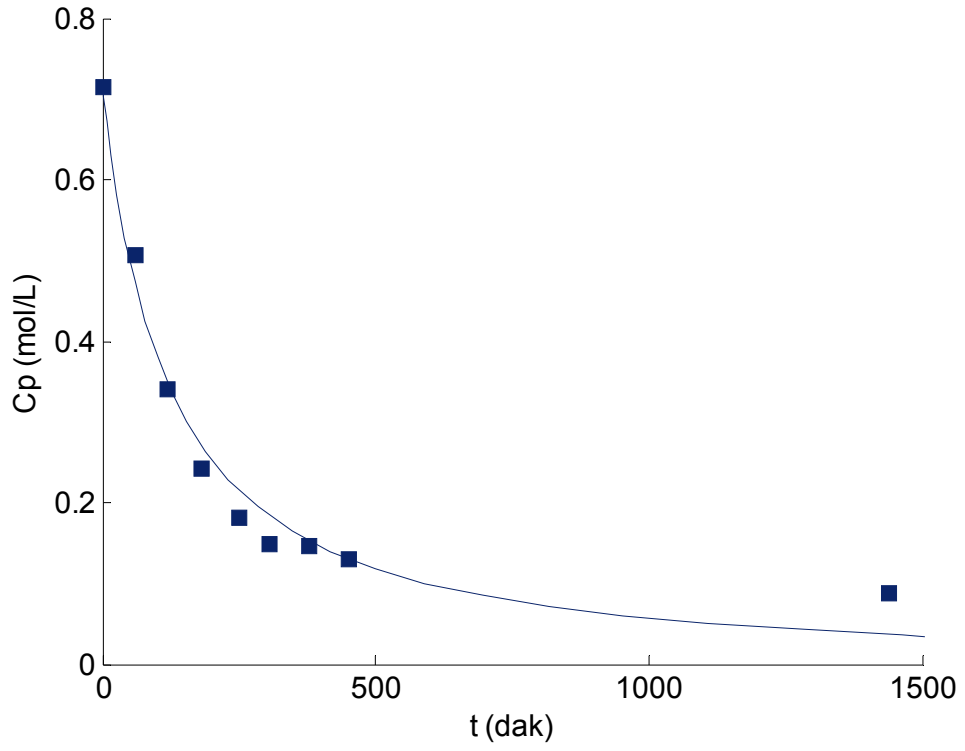
Şekil 6.11. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-hidroksipropil akrilat derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



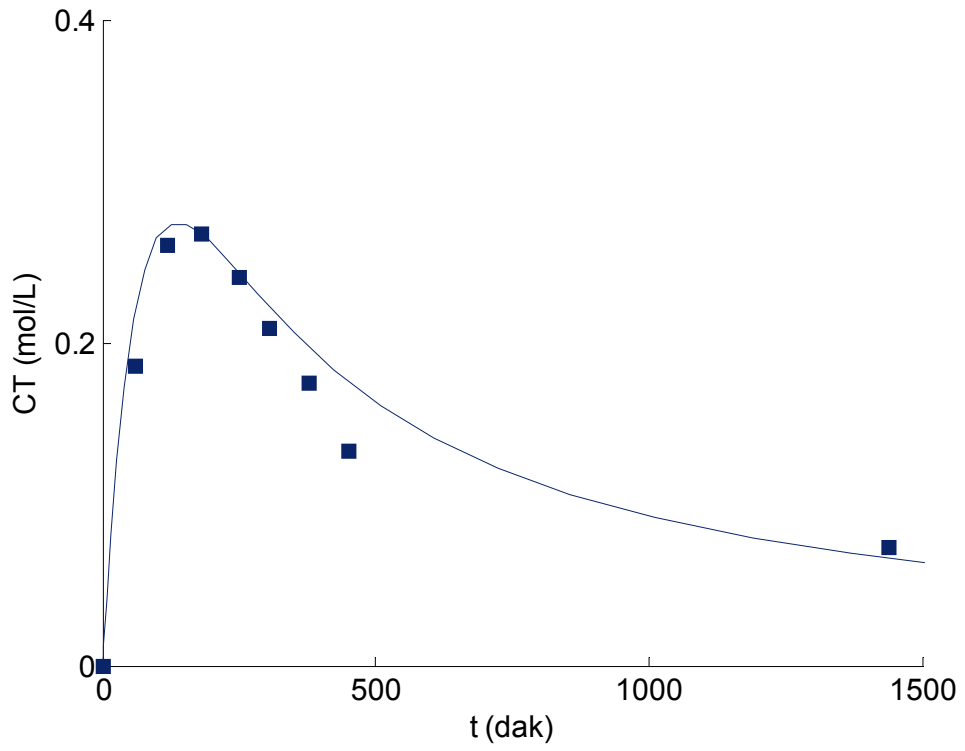
Şekil 6.12. 348 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-su derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



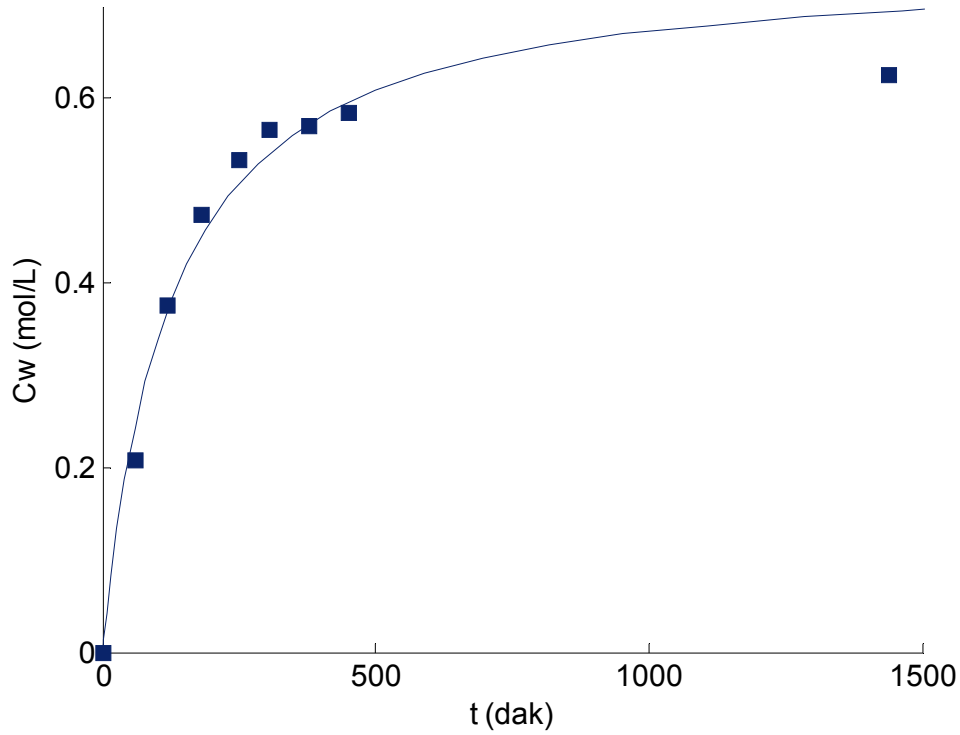
Şekil 6.13. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-akrilik asit derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



Şekil 6.14. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-propilen glikol derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



Şekil 6.15. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-hidroksipropil akrilat derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması



Şekil 6.16. 358 K sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen zaman-su derişimi eğrisinin model eğrisi ile karşılaştırılması

Şekil 6.5-6.16'dan görüleceği üzere, ön görülen model ile deneysel veriler arasında kabul edilebilir bir uyum mevcuttur. Yani Eşitlik (6.4) ile verilen tepkime mekanizması, akrilik asidin propilen glikol ile esterleşmesini açıklayabilmektedir.

6.3. Tepkime Hız Sabitlerinin Sıcaklık ile Değişimi

Tepkime hızlarının sıcaklık ile değişimi genel olarak Arrhenius eşitliği ile verilir. Hız sabitleri için Arrhenius eşitliği

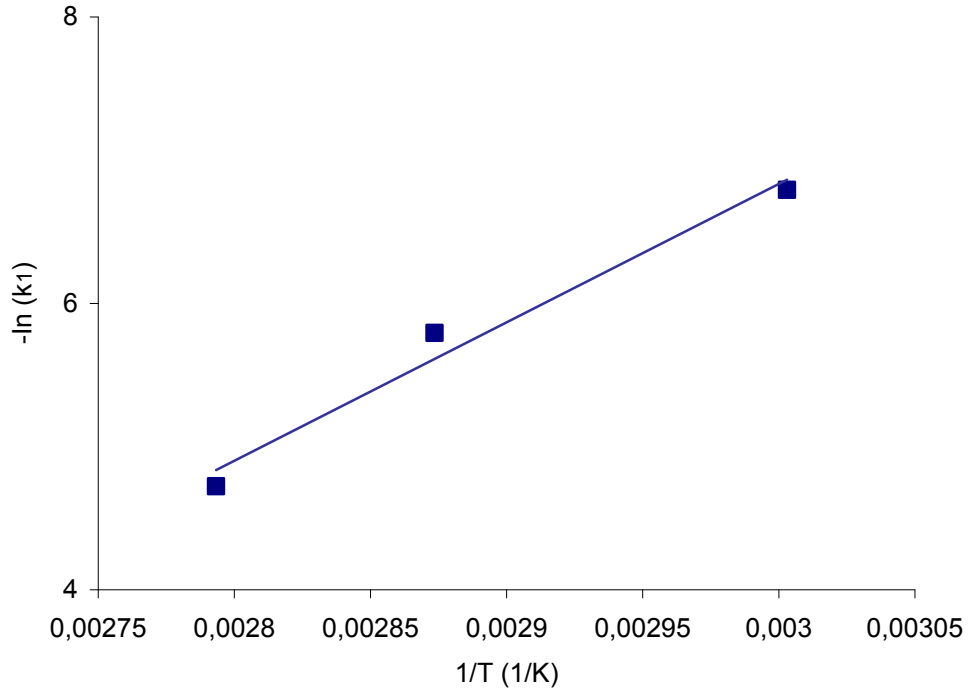
$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (6.6)$$

şeklindedir. Burada k_0 frekans faktörü, E aktivasyon enerjisi (J/mol), R ise gaz sabiti (8,314 J/mol.K)' dir. Eşitlik (6.6) logaritmik formda

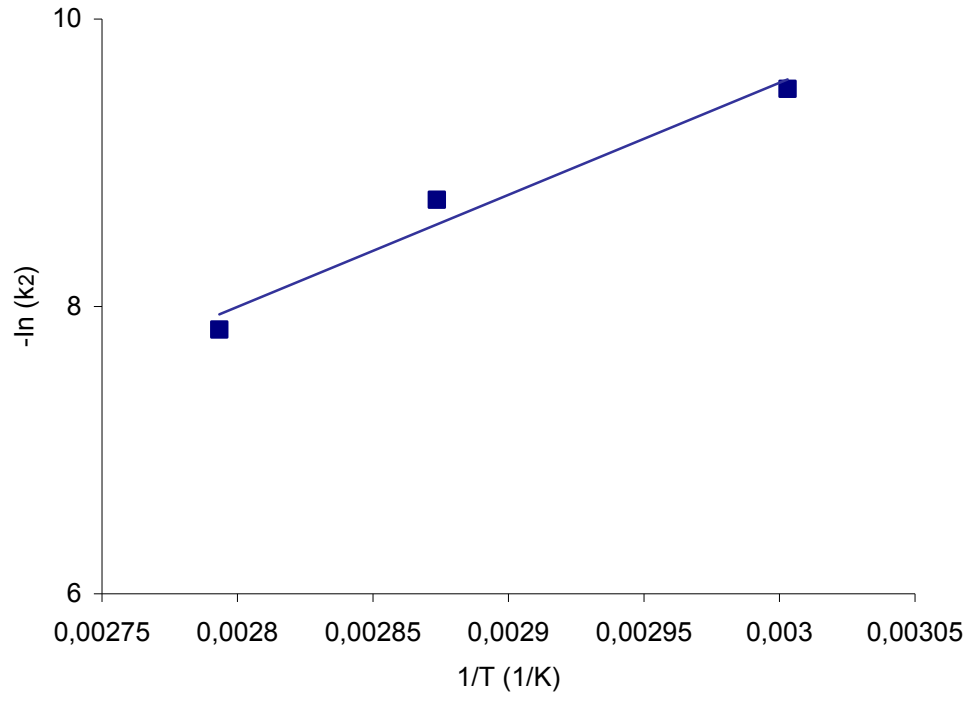
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.7)$$

şeklinde yazılabilir.

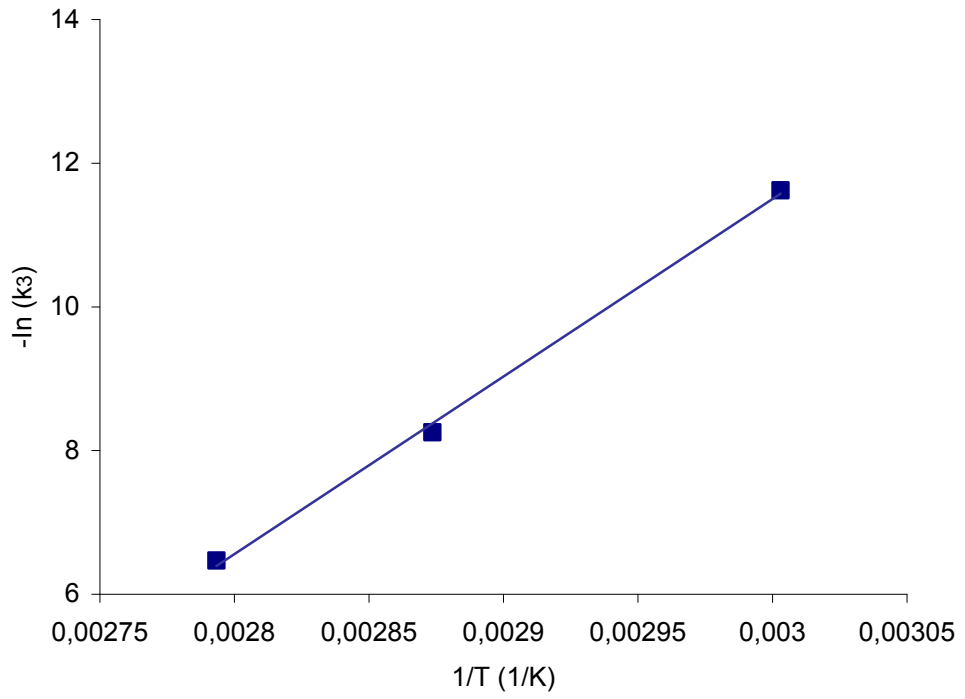
Eşitlik (6.7)'den görüleceği üzere $1/T$ değerlerine karşılık $(-\ln k)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğrunun kesiminden $(-\ln k_0)$ ve eğiminden E/R değeri bulunur. Eşitlik (6.7)'in Çizelge 6.5'daki değerlere uygulanması ile k_1 , k_2 , k_3 ve k_4 hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimini veren grafikler sırası ile Şekil 6.17–6.20'de görülmektedir.



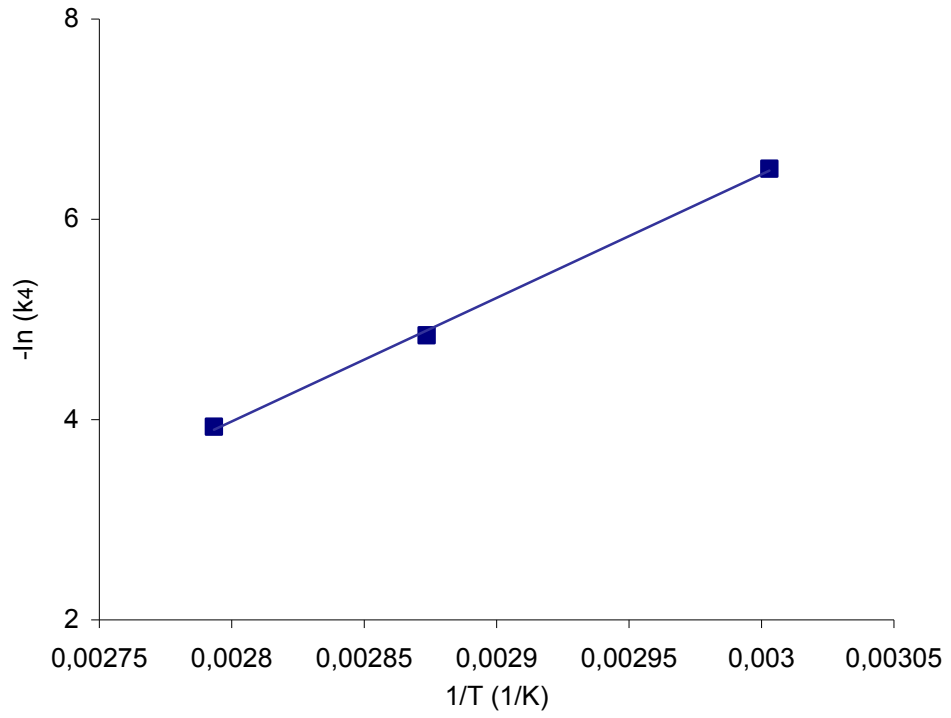
Şekil 6.17. $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k_1)$ grafiği



Şekil 6.18. $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k_2)$ grafiği



Şekil 6.19. $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k_3)$ grafiği



Şekil 6.20. $1/T$ 'ye karşı $(-\ln k_4)$ grafiği

Şekil 6.17–6.20 incelendiğinde doğrularının eğim ve kesiminden tepkime aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri

k_1 hız sabiti için,

$$E = 80369 \text{ J/mol}$$

$$A = 2,363 \cdot 10^{10} \text{ L/mol.dak.}$$

k_2 hız sabiti için,

$$E = 64824 \text{ J/mol}$$

$$A = 1,018 \cdot 10^6 \text{ L/mol.dak.}$$

k_3 hız sabiti için,

$$E = 205439 \text{ J/mol}$$

$$A = 1,581 \cdot 10^{27} \text{ L/mol.dak.}$$

k_4 hız sabiti için,

$$E = 102586 \text{ J/mol}$$

$$A = 1,882 \cdot 10^{13} \text{ L/mol.dak.}$$

olarak hesaplandı. Bulunan bu değerlerden, hız sabitlerinin sıcaklığa değişimleri için

$$k_1 = \exp(22,166 - 9667/T) \quad L / mol.dak \quad (6.8a)$$

$$k_2 = \exp(13,834 - 7797/T) \quad L / mol.dak \quad (6.8b)$$

$$k_3 = \exp(62,628 - 24710/T) \quad L / mol.dak \quad (6.8c)$$

$$k_4 = \exp(30,566 - 12339/T) \quad L / mol.dak \quad (6.8d)$$

ifadeleri edildi.

Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi

Tepkime ısısının sıcaklıktan bağımsız olması durumunda, denge sabitinin sıcaklıkla değişimi

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.9)$$

eşitliği ile verilir. Burada K_0 frekans faktörü, ΔH tepkime ısısı (J/mol), R ise gaz sabiti (8,314 J/mol.K)' dir. Eşitlik (6.9), $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, bir doğru elde edileceğini gösterir. Bu doğrunun eğiminden tepkime ısısı, kesiminden ise frekans faktörü hesaplanır.

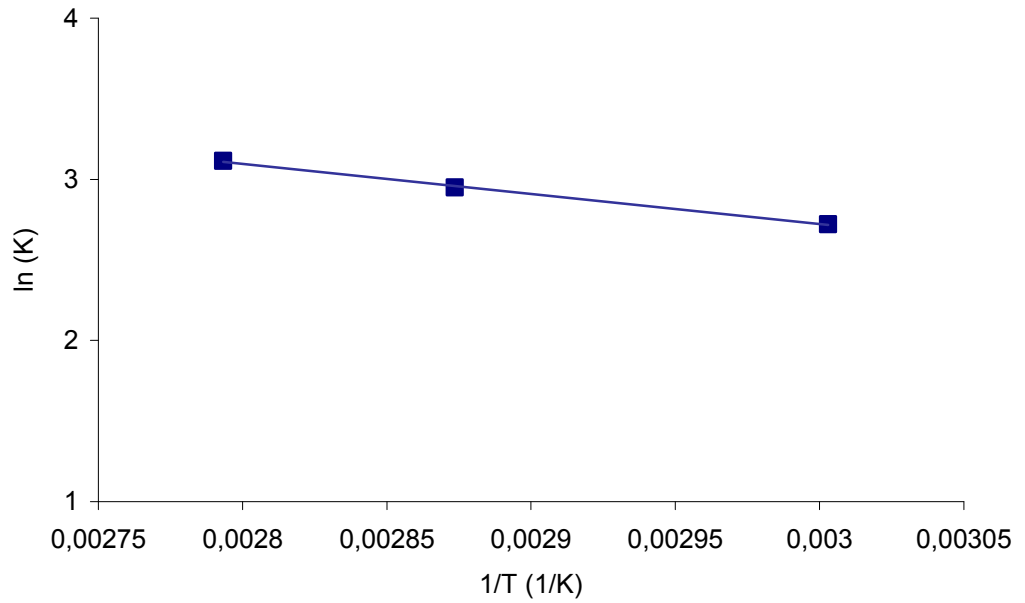
Çizelge 6.6. Farklı sıcaklıklarda elde edilen K değerleri

T (K)	K
333	15,191
348	19,084
358	22,537

Çizelge 6.5'daki k_1 ve k_2 değerleri esterleşme tepkimesine ait sıra ile ileri ve geri tepkime hız sabitleridir. Denge sabiti $K = k_1/k_2$ olacaktır. Bu şekilde hesaplanan K değerleri Çizelge 6.6'da görülmektedir. $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğru Şekil 6.21'de görülmektedir. Bu doğrunun eğiminden

$$\Delta H = 1870 * 8,314 = 15547 \text{ J/mol (15,547 kJ/mol)} \quad (6.10)$$

olarak hesaplanmıştır. Bu değer, Design Institute for Physical Properties Research projesinde verilen oluşum entalpilerinden hesaplanan 15,50 kJ/mol değeri ile uyumlu olduğu görülmektedir (DIPPR 2006).



Şekil 6.21. $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiği

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Akrilik asit propilen glikol esterleşme tepkimesi Amberlyst–15, Amberlyst–36 ve fosfotungstik asit sezyum tuzu heterojen katalizörler varlığında gerçekleştirildi. Katalitik aktivite ve seçicilik faktörleri incelenerek bu üç katalizörden en uygun olanının Amberlyst–15 olduğu belirlendi. Ayrıca tepkime hızının katalizör miktarı ile doğrusal arttığı gösterildi. Literatür verileri doğrultusunda inhibitör olarak fenotiazin seçildi (Chubarov ve ark. 1984; Radugina ve ark.1987). Daha sonraki deneyler Amberlyst–15 (% 5 (w/w)) ve fenotiazin (% 0,3 (w/w)) varlığında farklı sıcaklık ve farklı reaktant mol oranı koşullarında gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel veriler yardımı ile kinetik model geliştirildi. Reaktant olarak akrilik asidin ve ürün olarak hidroksipropil akrilatın dimerleşmesi/polimerleşmesi istenmeyen yan tepkimeler olarak belirlendi. Bu nedenle heterojen katalitik tepkimeler için sık kullanılan Lagmuir–Hinshelwood ve Eley–Riedel kinetik modellerin bu tepkimeler için kullanılamayacağı sonucuna varıldı. Bu modeller yerine, literatür önerileri doğrultusunda deneysel verilerle uyumlu daha basit kinetik ifadeler test edildi (Prater and Lago 1956). Böylece toplam dönüşüm mekanizmasının



tepkimleri ile verilebileceği gösterildi. (6.4) tepkimelerinin elementer olduğu varsayılarak her bir bileşene ait hız ifadelerinin

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_P + k_2 C_T C_W - k_3 C_A^2 \quad (6.5a)$$

$$r_P = \frac{dC_P}{dt} = -k_1 C_A C_P + k_2 C_T C_W \quad (6.5b)$$

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = k_1 C_A C_P - k_2 C_T C_W - k_4 C_T^2 \quad (6.5c)$$

$$r_W = \frac{dC_W}{dt} = k_1 C_A C_P - k_2 C_T C_W \quad (6.5d)$$

şeklinde verilebileceği kabul edildi.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tepkimelere ait deneysel veriler kullanılarak (6.5)'deki hız sabiti değerleri sıcaklığa bağlı olarak, % 5 (w/w) Amberlyst-15 ve % 0,3 (w/w) fenotiazin varlığında

$$k_1 = \exp(22,166 - 9667/T) \quad L / mol.dak \quad (6.8a)$$

$$k_2 = \exp(13,834 - 7797/T) \quad L / mol.dak \quad (6.8b)$$

$$k_3 = \exp(62,628 - 24710/T) \quad L / mol.dak \quad (6.8c)$$

$$k_4 = \exp(30,566 - 12339/T) \quad L / mol.dak \quad (6.8d)$$

şeklinde hesaplandı.

(6.4) tepkimelerine ait aktivasyon enerjilerini kıyaslanmak amacı ile her bir hız sabiti için frekans faktörü $k_0 = 1,6 * 10^{15}$ ya da $\ln k_0 = 35$ olarak sabit alındığında (6.8) hız sabitleri sıcaklığa bağlı olarak

$$k_1 = \exp(35 - 14092/T) \quad L / mol.dak \quad (7.1a)$$

$$k_2 = \exp(35 - 15095/T) \quad L / mol.dak \quad (7.1b)$$

$$k_3 = \exp(35 - 15184/T) \quad L / mol.dak \quad (7.1c)$$

$$k_4 = \exp(35 - 13884/T) \quad L / mol.dak \quad (7.1d)$$

şeklinde yazılabilecektir. Eşitlik (7.1) deki ifadelerden görüleceği üzere (6.4) tepkimelerinin aktivasyon enerjileri yaklaşık 14,5 kJ/mol olarak birbirlerine yakın bulunmuştur. Bununla beraber (6.4b) tepkimesine ait aktivasyon enerjisinin diğerlerine kıyasla biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta akrilik asidin dimerleşme/polimerleşme yönündeki hızının az da olsa artacağını gösterir yani ürün seçiciliği düşer. Ancak seçicilikteki bu azalma ihmal edilebilir bir aralıkta olacaktır. Diğer bir ifade ile sıcaklığın seçicilik üzerinde pek fazla etkin olamayacağı çıkarılabilir.

Ayrıca, Çizelge 5.8–5.35'deki değerlerden de görüleceği üzere akrilik asit dönüşümünün % 20 ve daha yüksek olması durumunda seçicilik düşmektedir. Bu nedenle ürün verimini artırmak amacı ile akrilik asit dönüşümünü % 20'nin altında tutmak ve reaktör çıkış akımındaki tepkimeye katılmamış reaktantlar ile ürünü bir ayırma işlemi ile ayırmak ve reaktant akımını geri döngü olarak reaktöre tekrar vermek uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- Altıokka, M. R. ve Çıtak, A. (2003), “Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of Amberlyst catalyst”, *Applied Catalyst A:General*, **239**, 141–148.
- Altıokka, M. R. ve Hosgün, H. L. (2007), “Kinetics of Hydrolysis of Benzaldehyde Dimethyl Acetal over Amberlite IR–120”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46(4)**, 1058–1062.
- Anonim (2005), Oecd Sids, *Hydroxypropyl Acrylate*, Unep Publications.
- Anonim (2006), Dow Chemical Company, *Hidroksipropil Akrilat*,
<http://www.dow.com/acrylic/products/products.html>
- Asthana, N. S., Kolah, A.K., Vu T., Lira, C. T. ve Miller, D. J., (2006), “A kinetic model for the esterification of lactic acid and its oligomers,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 5251–5257.
- Atalay, T. (2005), *Kimyasal Kinetik*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, Türkiye.
- Atkins, R. C. ve Carey, F. A. (1999), *Organik Kimya*, 2. Baskı (Çeviri Editörleri; Okay, G. ve Yıldırım Y.), Bilim Yayıncılık, Ankara, Türkiye.
- Bessalem, J., Fauconet, M. ve Lepizzera, S. (2003), *Process for the manufacture of 2-ethylhexyl acrylate*, A.B.D. Patent No: 6606036.
- Brown, W. H. (1997), *Introduction to Organic Chemistry*, Saunder College Publishing, New York, A.B.D.
- Brydson, J.A. (1999), “Akrilik Plastics”, *Plastic Materials*, 7th Edition, Butterwoeth Heinemann Ltd., Londra, İngiltere, 398–423.
- Chakrabarti, A. ve Sharma, M. M. (1991), “Esterification of acetic acid with styrene: ion exchange resins as catalysts”, *Reactive Polymers*, **16**, 51–59.
- Chakrabarti, A. ve Sharma, M. M. (1993), “Cationic ion exchange resins as catalyst”, *Reactive Polymers*, **20**, 1–45.
- Chen, X., Xu, Z., ve Okuhara, T. (1999), “Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts,” *Applied Catalyst A:General*, **180**, 261–269.

- Christova, D., Velichova, R., Loos, W., Goethals, E. J. ve Prez, F. D. (2003), "New thermo-responsive polymer materials based on poly (2-ethyl-2-oxazoline) segments", *Polymer*, **44**, 2255–2261.
- Chubarov, G. A., Danov, S. M., Logutov, V. I. ve Obmelyukhina T. N. (1984), "Esterification of acrylic acid with methanol", *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, **57**, 192–193.
- Constantinides, A. ve Mostoufi N. (1999), *Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications*, By Prentice Hall Inc., New Jersey, A.B.D.
- Course, A. B. (1989), *Organic Chemistry*, 2nd Edition, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, A.B.D.
- Davis, M. E. ve Davis, R.J. (2003), *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, Mc Graw Hill, New York, A.B.D.
- Design Institute for Physical Properties Research (DIPPR) (2006), *American Institute of Chemical Engineers*, Project 801.
- Delgado, P., Sanz, M. T. ve Beltran S. (2007), "Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion exchange resin catalyst", *Chemical Engineering Journal*, **126**, 111–118.
- Dupont, P., Vedrine, J.C., Paumard, E. Hecquet, G. ve Lefebvre, F. (1995), "Heteropolyacids supported on activated carbon as catalysts for the esterification of acrylic acid by butanol," *Applied Catalyst A:General*, **129**, 217–227.
- Erbil, H. Y. (2000), "Vinyl Acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers", CRC Press, Washington, D.C.
- Essayem, N., Martin, V., Riondel, A. ve Vedrine, J. C. (2007), "Esterification of acrylic acid with but-1-ene over sulfated Fe and Mn-promoted zircona", *Applied Catalysis A: General*, **326**, 74–81.
- Feng, X. ve Huang, R. Y. M. (1996), "Studies of a Membran Reactor: Esterification Facilitied by Pervaporation", *Chemical Engineering Science*, **51(20)**, 4673–4679.

- Fesseden R. J. ve Fesseden J. S. (1992), *Organik Kimya*, Çeviri Editörü Prof. Dr. Tahsin Uyar, 4. Baskı, Güneş Kitabevi, Ankara.
- Fogler, H. S. (1999), "Catalysis and Catalytic Reactors", *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall Inc., New Jersey, A.B.D., 581–665.
- Fomin, V. A., Etlis, I. V. ve Kulemin, V. I. (1991), "Some aspects of esterification of acrylic acid with 2-ethylhexyl alcohol on sulfonic cation-exchange," *Journal of Applied Chemistry of The USSR*, **64**, 1811–1815.
- Groggins, P. H. (1958), *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5. Baskı, Mc Graw Hill Book Company, New York, A.B.D.
- Harmer, M. A., ve Sun, Q. (2001), "Solid acid catalysis using ion-exchange resins," *Applied Catalysis A*, **221**, 45–62.
- Jeffreys, G. V. ve Cooper, A. R. (1973), "Kinetics of Chemical Reactions" *Chemical Kinetics and Reactor Design*, Prentice Hall, Inc. New Jersey, A.B.D. 60–125.
- Lee, L. S. ve Liang, S. J. (1998), "Phase and reaction equilibria of acetic acid–1-pentanol–water–n-amyl acetate system at 760 mm Hg," *Fluid Phase Equilibria*, **149**, 55–74.
- Levenspiel, O. (1972), *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- Liu, Y., Lotero E., James G. ve Goodwin Jr. (2006), "Effect of water on sulfuric acid catalysed esterification", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **245**, 132–140.
- Malshe, V. C. ve Chandalia, S. B. (1977), "Kinetics of the liquid phase esterification of acrylic acid with methanol and ethanol," *Chemical Engineering Science*, **32(12)** 1530–1531.
- Menschutkin, N. (1909), "Unit Processes in organic synthesis", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **42**, 4020–4021.
- Mueller, J. (2003), *Composition for coating shaped articles or elastomeric materials*, A.B.D. Patent No: 6512059.

- Okasinski, M. J. ve Doherty, M. F. (2000), "Prediction of heterogeneous reactive azeotropes in esterification systems," *Chemical Engineering Science*, **55**, 5263–5271.
- Panda, H. (2002), "Acrylic acid and derivatives", *Handbook on chemical Industries (Alcohol Based)*, Asia Pacific Business Press Inc., India.
- Radugina, A. A, Bocharoval, V. ve Matkovskii, P. E. G. (1987), "Esterification of acrylic and methacrylic acids with olefin oxides catalyzed by nitroxyl radicals", *Academic of Sciences of the USSR Division of Chemical Sciences*, 2083–2086.
- Prater, C. D. ve Lago, R. M. (1956), "The kinetics of the cracking of cumene by silica–alumina catalysts", *Advances in Catalysis*, **8**, 293–339.
- Roberts, I. ve Urey, H. C. (1938), "Unit processes in organic synthesis", *Journal of Americal Chemical Society*, **60**, 2391–2393.
- Ruckenstein, E. ve Yuan, Y. (1997), "Nanocomposites of rigid polyamide dispersed in flexible vinyl polymer", *Polymer*, **38(15)**, 3855–3860.
- Sacks, M. (1982), *UV curing of coatings, printing inks and adhesives*, Process Economics Programme Raporu, No: 152, Menlo Park, California.
- Saha, B. ve Streat, M. (1999), "Transesterification of cyclohexyl acrylate with n–butanol and 2–ethylhexanol: acid–treated clay, ion exchange resins and tetra butyl titanate as catalysts", *Reactive and Functional Polymers*, **40**, 13–27.
- Sattler, F.A., Gorton, Jr. ve William, S. (1984), *UV curable composition and coil coatings*, A.B.D. Patent No: 4481258.
- Sejidov, F. T., Mansoori, Y. ve Goodarzi, N. (2005), "Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent–less condition", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **240**, 186–190.
- Sharath, R.K., Nagaraju, N. ve Narayanan, S. (2004), "A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM–5," *Applied Catalysis A*, **273**, 1–9.

- Shanmugam, S., Vieswanathan, B. ve Varadarajan, T. K. (2004), “Esterification by solid acid catalysts—a comparison”, *Journal of Molecular Catalysis A.*, **223**, 143–147.
- Solomons, G. ve Fryhle, C. (2002), *Organik Kimya*, 7. Baskı çevirisi, Çeviri Editörleri; Okay, G. ve Yıldırım Y., Litaratür Yayıncılık, İstanbul, Türkiye.
- Teo, H. T. R. ve Saha, B. (2004), “Heterogeneous catalyzed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies”, *Journal of Catalysis*, **228**, 174–182.
- Tıǧlı, S. (2001), *Emülsiyon polimerizasyonu ile su bazlı saf poli(akrilat) reçinelerin sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Treacher, K. E. ve Satguru, R. (1999), “Surface concentration and morphology at the surface of acrylic latex films”, *Progress in Organic Coatings*, **35**, 89–99.
- Tsotsis T. T., Champagnie, A. M., Vasileiadis, S. P., Ziaka, Z. D. ve Minet, R. G. (1993), “The enhancement of reaction yield through the use of high temperature membrane reactors”, *Separation Science and Technology*, **28(1–3)**, 397–422.
- Vrancken, A. (1984), “Radiation curing in the eighties”, *Journal of Oil. Colour Chemical Association .*, **5**, 118–116.
- Vannice, M. A. (2005), “Modeling Reactions on Uniform (Ideal) Surfaces”, *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer Science Business Media, Inc., A.B.D., 141–195.
- Waldburger, R. M. ve Widmer, F. (1996), “Membran reactors in chemical production processes and the application to the pervaporation–assisted esterification”, *Chemical Engineering Technology*, **19**, 117–126.
- Weiss, K. D. (1997), “Paint and coatings: a mature industry in transition”, *Progress in Polymer Science.*, **22**, 203–245.
- Weissermel, K. ve Arpe, J. (2003), “Acrylic acid and esters”, *Industrial Organic Chemistry*, 4th Edition, Wiley & Sons, New York, A.B.D., 291–292.

- Zhang, Y., Ma, L. ve Yang, J. (2004), “Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation–exchange resins”, *Reactive & Functional Polymers*, **61**, 101–114.
- Zhu, Y. ve Chen, H. (1998), “Pervaporation separation and pervaporation–esterification coupling using crosslinked PVA Composite Catalytic Membranes on Porous Ceramic Plates”, *Journal of Membrane Science*, **138**, 123–134.

EK 1— Regresyon Analizi

Regresyon analizi, deneysel verilerin analiz edilebilmesi için matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin birlikte uygulanmasıdır. Değişkenler arasındaki ilişkiyi fonksiyonel olarak açıklamak ve bu ilişkiyi bir model ile tanımlayabilmektir. Değişkenler arasında doğrusal bir ilişki varsa lineer regresyon, bu ilişki lineer değilse nonlinear regresyon olarak tanımlanır (Constantinides ve Mostoufi 1999).

Lineer Regresyon

Mühendislikte kullanılan pek çok matematiksel model doğrusal değildir. Fakat nonlinear regresyonu anlamak için öncelikle lineer regresyon geliştirmeli ve bu model nonlinear modele genişletilmelidir.

Lineer ilişki

$$y=\alpha+\beta x \quad (1)$$

olarak verilirse burada y bağımlı değişkenin gerçek değerini, x bağımsız değişkenin gerçek değerini, β eğrinin eğimini, α ise y ekseninin kesimini verir. Bu ilişkinin tüm gözlemleri içeren vektör formu ise

$$Y^*=\alpha+\beta X+u \quad (2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada Y^* bağımlı değişkenin gözlemlerinin vektörü, X bağımsız değişken gözlemlerinin vektörü, u ise dağılımın vektörüdür. u teriminin kullanım amacı değişkenin gerçek değeri ile gözlenen değeri arasındaki farkı göstermektir. Eşitlik (2) birden fazla bağımsız değişken içerebilir;

$$Y^*=\beta_1 X_1+\beta_2 X_2+\dots+\beta_k X_k+u \quad (3)$$

$X_1, X_2, \dots, X_k$ k kadar bağımsız değişkenin gözlemlerinin vektörüdür. Eşitlik (3)'ü matris şeklinde ifade edersek;

$$Y^*=\beta X+u \quad (4)$$

$Y^*=(n \times 1)$ bağımlı değişkenin gözlem vektörü

$X=(n \times k)$ bağımsız değişkenlerin gözlem matrisi

$\beta=(1 \times k)$ parametre vektörü

$u=(n \times 1)$ dağılım vektörü

n = gözlem sayısı

β vektörünün değerlerinin hesaplanması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan en iyisi "En Küçük Kareler Yöntemi" olarak isimlendirilen yöntemdir.

Bu yöntemde b k eleman vektörünü sembolize ederse kalıntı vektörü;

$$\varepsilon = (Y^* - Xb) = (Y^* - Y) \quad (5)$$

şeklindedir.

Burada kalıntı deneysel gözlemler (Y^*) ve b vektörünün kullanılmasıyla hesaplanmış değerler (Y) arasındaki farktır. En küçük kareler yönteminde amaç kalıntıların karesini (ϕ) minimize etmektir.

$$\phi = \varepsilon' \varepsilon = (Y^* - Xb)' (Y^* - Xb) \quad (6)$$

b vektörünün hesaplamak için ϕ 'nin b 'ye göre türevi alınır ve bulunan eşitlik 0'a eşitlenir.

$$\frac{\partial \phi}{\partial b} = (-X)' (Y^* - Xb) + (Y^* - Xb)' (-X) = 0 \quad (7)$$

$A'y=y'A$ eşitliğini kullanarak basitleştirme yaparsak;

$$-2X'(Y^* - Xb) = 0 \quad (8)$$

Eşitlik (8) yeniden düzenlenirse;

$$(X'X)b = X'Y^* \quad (9)$$

Bu eşitliği b vektörü için çözersek;

$$b = (X'X)^{-1} X'Y^* \quad (10)$$

b değerleri eşitlik (10)'dan kolaylıkla bulunur çünkü eşitliğin sağ tarafındaki değerler bilinen değerlerdir (Constantinides ve Mostoufi 1999).

NonLineer Regresyon

Differensiyel denklemlerden oluşan bir model ele alırsak;

$$\frac{dY}{dx} = g(x, Y, b) \quad (11)$$

$dY/dx=Y$ 'nin türev vektörü

g =fonksiyonların vektörü

x =bağımsız değişken

Y =bağımlı değişken

b=parametre vektörü

Sınır koşullarını ve b vektörünün tahmini değerleri belirlenirse eşitlik (11) analitik ya da nümerik olarak integrali alınabilir ve

$$Y = f(x, b) \quad (12)$$

şeklini alır. Eğer bağımlı değişken bir tane ise kalıntıların karesinin toplam vektörü

$$\phi = \varepsilon' \varepsilon = (Y^* - Y)' (Y^* - Y) \quad (13)$$

Y^* = bağımlı değişkenin gözlenen değerlerinin vektörü

Y = bağımlı değişkenin hesaplanan değerlerinin vektörü

Kalıntıların karesinin toplamını minimize etmek için pek çok yöntem vardır. Bu yöntemlerden bazıları incelenecektir. Bu yöntemler çok bağımlı değişken içerenlere göre geliştirilmiş yöntemlerdir. Bu yöntemlerde tüm bağımlı değişkenlere ait kalıntıların karelerinin toplamı minimize edilir (Constantinides ve Mostoufi 1999).

En dik inme yöntemi

Nonlinear regresyon analizinde kullanılan en basit yöntemdir. Skaler fonksiyonun gradiyenti, fonksiyonun herhangi bir noktasındaki en büyük artışın yönünü veren bir vektördür. En dik inme yönteminde bu özellik fonksiyonun en düşük değerine ulaşmada ters yönde hareket ettirme özelliği sağlar. Böylece, parametre vektörü ϕ 'nin negatif gradiyentinin doğrultusundadır.

$$\Delta b = -K \left(\frac{d\phi}{db} \right) \quad (14)$$

Burada K sabit Δb ise tahmin edilen b parametreleri ile yeni tahmin edilen b parametreleri arasındaki farkı gösteren vektördür.

$$b^{(m+1)} = b^{(m)} + \Delta b \quad (15)$$

Burada m itterasyon sayısıdır. Böylece

$$\Delta b = 2KJ'(Y^* - Y) \quad (16)$$

J b'ye göre Y'nin kimsi türevlerinin içeren Jacobian matrisidir. En dik inme yöntemi aykırılık yoksa karelerin toplamını minimize etme yönünde ilerlemesi büyük avantaj sağlar. Fakat minimuma ulaşmadaki yakınsama hızı

düşükse bu eksiklikten dolayı metot kullanım avantajını kaybeder (Constantinides ve Mostoufi 1999).

Gauss-Newton yöntemi

Minimum kareler yöntemini tekrar ele alacak olursak amacımız kalıntıların karelerinin toplamını, ϕ , minimize eden b vektörünü bulmaktır. Yani ϕ 'nin b 'ye göre türevini alıp bu değeri 0'a eşitleyerek b vektörünü bulunabilir.

$$\frac{d\phi}{db} = 0 \quad (17)$$

Y parametrelere göre nonlinear bir fonksiyon olduğundan b için eşitlik (17)'yi çözmek zordur. Gauss-Newton metodu nonlinear bir fonksiyonu, Taylor seri açılımı ile lineer bir fonksiyona çevirir. Bu durumda;

$$Y(x, b) = Y(x, b^{(m)} + \Delta b) = Y(x, b^{(m)}) + \left. \frac{\partial Y}{\partial b} \right|_{b^{(m)}} \Delta b = Y + J\Delta b \quad (18)$$

Taylor açılımı ikinci terime kadar yapılmıştır. Kalıntıların karelerini minimum yapıncaya kadar Δb ekleyerek yeni b değerlerini bulmaya çalışacaktır.

$$\phi = (Y^* - Y - J\Delta b)'(Y^* - Y - J\Delta b) \quad (19)$$

ϕ 'nin Δb 'ye göre türevini alıp 0'a eşitleyerek Δb için çözersek;

$$\Delta b = (J'J)^{-1} J'(Y^* - Y) \quad (20)$$

Gauss-Newton metodu tek değişkenli ve çoklu regresyon durumlarında uygulanabilir.

Gauss-Newton metodu nonlinear modelin lineerleştirmesine dayalıdır. Bu nedenle yüksek dereceli olmayan nonlinear modellere uygulandığında iyi sonuç verir. Ayrıca ilk verilen parametre vektörü minimum toplam kareye yakın olmalıdır. Parametre vektörünün başlangıç noktası çok farklı olursa ıraksama gösterebilir (Constantinides ve Mostoufi 1999).

Newton yöntemi

Nonlinear eşitlik setlerine uygulanır. Önce ϕ 'nin Taylor serisi üçüncü terime kadar açılır.

$$\phi(x, b) = \phi(x, b^{(m)}) + \frac{\partial \phi}{\partial b}^{(m)} \Delta b + \frac{1}{2} \Delta b' \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial b^2} \right)^{(m)} \Delta b \quad (21)$$

Her iki tarafında kimsi türevi b'ye göre alınırsa

$$\frac{\partial \phi}{\partial b} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial b} \right)^{(m)} + \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial b^2} \right)^{(m)} \Delta b \quad (22)$$

ϕ 'nin Δb 'ye göre türevini eşitlik (13)'e göre alınırsa;

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial b} \right)^{(m)} = -2J'(Y * -Y) \quad (23)$$

ϕ 'nin Δb 'ye göre ikinci türevi Hessian matris olarak adlandırılır ve

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \phi}{\partial b_1^2} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial b_1 \partial b_2} & \dots & \frac{\partial^2 \phi}{\partial b_1 \partial b_k} \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial b_2 \partial b_1} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial b_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 \phi}{\partial b_2 \partial b_k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial b_k \partial b_1} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial b_k \partial b_2} & \dots & \frac{\partial^2 \phi}{\partial b_k^2} \end{bmatrix} \quad (24)$$

Yerel minimum için gerekli koşullar belirlenirse ve eşitlik (17) eşitlik (22)'nin içerisine yerleştirilirse ve eşitlik (23) ve (24) ile birleştirilirse

$$\Delta b = 2H^{-1}J'(Y * -Y) \quad (25)$$

ifadesi elde edilir. Tek parametrelili regresyon da eşitlik (17)

$$\frac{d\phi}{db} = \phi' = 0 \quad (26)$$

biçimindedir ve eşitlik (25) sadeleştirilirse

$$\Delta b = \frac{\phi'^{(m)}}{\phi''^{(m)}} \quad (27)$$

Bu eşitlik $\phi' = 0$ koşulunda geçerlidir.

Newton yöntemi ile Gauss Newton yöntemi aynı şekilde çözülür ancak ϕ b'ye göre ikinci dereceden ise Newton yöntemi ilk adımda yaklaşır (Constantinides ve Mostoufi 1999).

Marquardt yöntemi

Marquardt Gauss-Newton yöntemi ile en dik inme yöntemi arasında bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem matrise bir diyagonal matris ilavesi ile sağlanmıştır.

$$\Delta b = (J'J + \lambda I)^{-1} J'(Y * -Y) \quad (28)$$

λ değeri her bir yinelemede yeniden seçilir. Sonuç olarak bu yinelenerek yapılan denemelerde en küçük kareler toplamını veren parametre vektörü bulunur. λ çok küçük olursa Marquardt yöntemi Gauss-Newton yöntemine çok büyük olursa ise en dik kestirim yöntemine benzer.

Marquardt yöntemi Newton yöntemi gibi uygulanır ancak Hessian matrisine bir diyagonal matris ilavesi yapılır (Constantinides ve Mostoufi 1999).

$$\Delta b = 2(H + \lambda I)^{-1} J'(Y^* - Y) \quad (29)$$

**EK 2—Nonlinear Regrasyon ile k Değerlerinin Bulunması için Gerekli Olan
Yazılımlar ve Bu Yazılımların Seçilen Bir Deney Setine Uygulanması
ile k Değerlerinin Bulunması**

***Hydroxypropylacrylate.m* (Constantinides ve Mostoufi 1999)**

```
clear; clc; close all;
disp(' Nonlinear Regression Analysis'), disp(' ')
fout = input(' Name of output file for storing results = ');
if exist(fout)
    disp(' Output file already exists. Use another name.')
    fout = input(' Name of output file for storing results = ');
end
% Input experimental data
disp(' ')
disp(' Experimental data input:')
disp(' 1 - Enter data from keyboard (point-by-point)')
disp(' 2 - Enter data from keyboard (in vector form)')
disp(' 3 - Read data from data file (prepared earlier)')
datain = input(' Enter your choice : ');
disp(' ')
switch datain
case 1
    fdata = input(' Name of file for storing the data = ');
    if exist([fdata,'.mat'])
        disp(' Data file already exists. Use another name.')
        fdata = input(' Name of file for storing the data = ');
    end
    v = input(' Number of dependent variables = ');
    for m = 1:v
        countpoints=0;
        fprintf('\n Variable %2d\n',m)
```

```

datasets=input(' How many data sets for this variable? = ');
for nset = 1:datasets
fprintf('\n  Data set %2d\n',nset)
npoints = input('  How many points in this set? = ');
disp(' ')
for np = 1:npoints
    countpoints=countpoints+1;
    fprintf('  Point %2d\n',np)
    xm = input('  Enter independent value = ');
    ym = input('  Enter dependent value  = ');
    x(countpoints,m)=xm;
    y(countpoints,m)=ym;
end
end
n(m) = countpoints;
end
eval(['save ',fdata ' n x y'])
case 2
fdata = input(' Name of file for storing the data = ');
if exist ([fdata,'.mat'])
    disp(' Data file already exists. Use another name.')
    fdata = input(' Name of file for storing the data = ');
end
v = input(' Number of dependent variables = ');
for m = 1:v
    fprintf('\n Variable %2d\n',m)
    xm = input(' Vector of independent variable = ');
    x(1:length(xm),m) = (xm(:).)';
    ym = input(' Vector of dependent variable = ');
    y(1:length(ym),m) = (ym(:).)';
    n(m) = length(ym);
end

```

```

    eval(['save ',fdata ' n x y'])
case 3
    fname = input(' Name of file containing the data = ');
    eval(['load ', fname])
    [r,v] = size(y);
end

disp(' ')
namex = input(' Name of independent variable = ');
for m = 1:v
    nam = input([' Name of dependent variable ', int2str(m), ' = ']);
    namey(m,1:length(nam))= nam;
end

% Input type of equation(s)
disp(' ')
disp(' Type of equation(s)')
disp(' 1 - Algebraic equation')
disp(' 2 - Ordinary differential equation')
disp(' 3 - Both 1 and 2')
eqin = input(' Enter your choice : ');
disp(' ')
switch eqin
case 1 % Algebraic equation
    fnctn = input(' Name of M-file containing algebraic equation(s) = ');
    ODEfile = []; x0 = []; y0 = [];
case 2 % ODE
    ODEfile = input(' Name of M-file containing differential equation(s) = ');
    disp(' ')
    x0 = input(' Value of independent variable at boundary condition = ');
    y0 = input(' Value(s) of dependent variable(s) at boundary condition = ');
    fnctn = [];

```

```

otherwise% Algebraic and ODE
    fnctn = input(' Name of M-file containing algebraic equation(s) = ');
    ODEfile = input(' Name of M-file containing differential equation(s) = ');
    disp(' ')
    x0 = input(' Value of independent variable at boundary condition = ');
    y0 = input(' Value(s) of dependent variable(s) at boundary condition = ');
end

% Input method of solution
disp(' ')
disp(' Method of solution')
disp(' 1 - Marquardt')
disp(' 2 - Gauss-Newton')
method = input(' Enter your choice : ');

disp(' ')
b0 = input(' Vector of initial guess of fitting parameters = ');
disp(' ')
trace = input(' Show results of each iteration (0/1) ? ');
if trace == 0
    disp(' ')
    disp(' Please wait for final results'), disp(' ')
end

% Regression
[b, yc, w, JTJ] = NLR(b0, n, x, y, fnctn, ODEfile, x0, y0, ...
    method, [], trace);
if trace == 1
    disp(' ')
    disp(' Please wait for final results')
end
end

% Statistical properties

```

```

[sd, cl] = statistics(b, n, x, y, yc, w, JTJ, 95, fout);

% Displaying final results
disp(' ')
disp('
*****')

disp('          Final Results')
disp('
*****')

disp(' ')
disp(' No.  Parameter  Standard   95% Confidence interval ')
disp('          deviation   for the parameters  ')
disp('          lower value  upper value')
for m = 1:length(b)
    fprintf(' %2d  %10.4e %10.4e %10.4e %10.4e\n',...
        m,b(m),sd(m),cl(m,:))
end
disp(' ')
disp('
*****')

% Plotting the results
for m = 1:v
    figure(m)
    [xx,loc] = sort(x(1:n(m),m));
    plot(x(1:n(m),m),y(1:n(m),m),'o',xx,yc(loc,m))
    xlabel(name_x)
    ylabel(name_y(m,:))
end
fclose('all');

```

NRL.m

```
function [b, yc, w, A] = NRL(b0, n, x, y, fnctn, ODEfile, x0, y0, ...
    method, tol, trace, varargin)
%NLR Least squares multiple nonlinear regression.
%
% NLR(B0,N,X,Y,'F') returns the vector of parameters B to best fit
% the nonlinear function F(X,B) to the data Y.
% B0 is the vector of initial guess of parameters.
% N is the vector of number of observations of each dependent
% variable.
% Y can be either a column vector (single regression) or a matrix
% (multiple regression) whose columns are the observed dependent
% variables. Each column represents a different dependent variable.
% X is the vector/matrix of independent variables corresponding to
% the elements of Y.
% The M-file F.M returns a vector of objective function values:
% Ycalc = F(X,B).
%
% NLR(B0,N,X,Y,'F','DF',X0,Y0) considers the objective functions to
% be both algebraic [given in the M-file F.M as F(X,B)] and as ordinary
% differential equations [given in the M-file DF.M as DF(X,Y,FLAG,B)]
% where FLAG is a dummy variable which would not be used in DF]. X0
is
% the values of the independent variable and Y0 is the vector of values
% of the dependent variable at boundary condition. Pass an empty matrix
% as the fifth input argument if the problem on hand does not contain
% any algebraic equations.
%
% NLR(B0,N,X,Y,'F','DF',X0,Y0,METHOD,TOL,TRACE) applies the
method of
% solution METHOD for finding the least sum of squares. The default
```

the
% algorithm is the Marquardt method (METHOD=1). Other algorithm is

% Gauss-Newton (METHOD=2).

% TOL is a vector with the maximum length of three and contains
% convergence criteria. If TOL is a scalar, it will be considered
% as the convergence criterion for the parameters only. If TOL is a
% vector of two or three elements, its elements are considered as
% convergence criteria for parameters, weights, and sum of squared
% residuals, respectively.

% A non-zero value for TRACE makes the function display the result of
% calculations at the end of each iteration. Pass empty matrices as
% the seventh and eighth input arguments if the problem on hand does
% not contain any differential equations.

%

% NLR(B0,...,TRACE,P1,P2,...) passes the extra parameters P1, P2, ...
% directly to the functions F.M and DF.M as F(X,B,P1,P2,...) and
% DF(X,Y,[],B,P1,P2,...). pass empty matrices for METHOD, TOL, and
% TRACE to use the default values.

%

% [B,YC,W,A]=NLR(B0,...) returns the fitted parameters B as well as
% the calculated values of the dependent variable(s) YC, the weighting
% factors W, and the matrix $A = \sum \{w_j * jacobian' * jacobian\}$.

%

% See also CURVEFIT

% by N. Mostoufi & A. Constantinides

% January 1, 1999

% Initialization

k = length(b0); % Number of parameters

b0 = (b0(:).')'; % Make sure it's a column vector

```

v = length(n); % Number of dependent variables

if size(x) ~= size(y)
    error('x and y are not of the same size.')
end
sy = size(y);
if sy(2) ~= v
    error('Invalid number of dependent variables.')
end

% Determining number of algebraic equations
if isempty(fnctn)
    p = 0;
else
    ftest = feval(fnctn,x(1,1),b0,varargin{:});
    p = length(ftest);
end

% Determining number of differential equations
if nargin == 5 | isempty(ODEfile)
    q = 0;
else
    ftest = feval(ODEfile,x0,y0,[],b0,varargin{:});
    q = length(ftest);
end

% Check the boundary conditions
if q > 0
    ny0 = length(y0);
    if ny0 ~= v
        error('Invalid number of boundary condition(s).')
    end
end

```

```

end

% Check number of equations
if p+q ~= v
    error('Number of equations is not equal to number of variables.')
end

if nargin < 9 | isempty(method)
    method = 1; % The Marquardt method (default)
end

if nargin < 10 | isempty(tol)
    tolb = 1e-3;
    tolw = 1e-3;
    tolphi = 1e-6;
else
    switch length(tol)
    case 1
        tolb = tol;
        tolw = 1e-3;
        tolphi = 1e-6;
    case 2
        tolb = tol(1);
        tolw = tol(2);
        tolphi = 1e-6;
    case 3
        tolb = tol(1);
        tolw = tol(2);
        tolphi = tol(3);
    end
end
end

```

```

if nargin < 11 | isempty(trace)
    trace = 0;
    disp(' '), disp(' Please wait for final results. '), disp(' ')
end

headerw = ' Variable   Weight';
headerb = ' Parameter   Value';

% Calculating the weights
if v > 1
    for nv = 1:v
        % Sorting data
        [xx(1:n(nv),nv),loc] = sort(x(1:n(nv),nv));
        yy(1:n(nv),nv) = y(loc,nv);
        tmpy = yy(1,nv);
        ss(nv) = 0;
        ns(nv) = 0;
        % Search for repeated data
        for nn = 2:n(nv)
            if xx(nn-1,nv) == xx(nn,nv)
                tmpy = [tmpy; yy(nn,nv)];
            else
                if length(tmpy) ~= 1
                    ly = length(tmpy);
                    ss(nv) = ss(nv) + (ly-1)*std(tmpy)^2;
                    ns(nv) = ns(nv) + (ly-1);
                end
            end
        end
        if nn == n(nv) & length(tmpy) ~= 1
            ly = length(tmpy);
            ss(nv) = ss(nv) + (ly-1)*std(tmpy)^2;
            ns(nv) = ns(nv) + (ly-1);
        end
    end
end

```

```

        if xx(nn-1,nv) ~= xx(nn,nv)
            tmpy = yy(nn,nv);
        end
    end
    % Estimating variance for each dependent variable
    if ns(nv) == 0
        s2(nv) = 1;
    else
        s2(nv) = ss(nv) / ns(nv);
    end
end
w = sum(n)./s2 / sum(n./s2); % Vector of weights
else
    w = 1;
end

maxiterw = 20;          % Maximum number of iterations on weights
iterw = 0;
w0 = w + 2*tolw;

maxiterb = 100;         % Maximum number of iterations on parameters
b = b0;

unit = eye(k);          % Unit matrix
xmax = max(max(x));

% Start of iteration on weights
while max(abs(w-w0)) > tolw & iterw < maxiterw
    iterw = iterw + 1;
    w0 = w;
    iterb = 0;
    delb = 2*tolb;

```

```

lambda = 1000;          % Initial value for lambda

% Calculating initial sum of squared residuals
for m = 1:p
    yc(1:n(m),m) = feval(fnctn,x(1:n(m),m),b,varargin{:});
end
if v > p
    [xx,yy] = ode23(ODEfile,[x0 xmax],y0,[],b,varargin{:});
    for m = p+1:v
        yc(1:n(m),m) = spline(xx,yy(:,m),x(1:n(m),m));
    end
end

e = y - yc;             % Residuals
for m = 1:v
    % Sum of squared residuals for each dependent variable
    ssr(m) = e(1:n(m),m)'*e(1:n(m),m);
end
phi = sum(w.*ssr);      % Weighted sum of squared residuals
deltaphi = 2*tolphi;

if trace
    if v > 1
        fprintf('\n\n Iteration on weights = %3d',iterw)
        disp(' '), disp(headerw)
        for m = 1:v
            fprintf('  %2d   %10.4e\n',m,w(m))
        end
    end
    fprintf('\n\n Starting values\n')
    disp(headerb)
    for m = 1:k

```

```

        fprintf(' %3d %10.4e\n',m,b(m))
    end
    fprintf(' Sum of squares = %10.4e\n',phi)
    if method == 1
        fprintf(' Lambda = %10.4e\n',lambda)
    end
end

% Start of iteration on parameters
while max(abs(deltb))>tolb & abs(deltaphi)>tolphi & iterb<maxiterb
    iterb = iterb + 1;
    b0 = b;
    yc0 = yc;
    phi0 = phi;
    % Building the Jacobian matrix
    for mk = 1:k
        % Set db for derivation
        if b(mk) ~= 0
            db = abs(b(mk)) / 100;
        else
            db = 1 / 100;
        end
        b(mk) = b(mk) + db;
        for mp = 1:p
            yp = feval(fnctn,x(1:n(mp),mp),b,varargin{:});
            jacob(1:n(mp),mk,mp) = (yp - yc(1:n(mp),mp)) / db;
        end
        if v > p
            [xx,yy] = ode23(ODEfile,[x0 xmax],y0,[],b,varargin{:});
            for mq = p+1:v
                yp = spline(xx,yy(:,mq),x(1:n(mq),mq));
                jacob(1:n(mq),mk,mq) = (yp - yc(1:n(mq),mq)) / db;
            end
        end
    end
end

```

```

        end
    end
    b(mk) = b(mk) - db;
end
% Calculation of the correction to parameters
A = zeros(k);
B = zeros(k,1);
for m = 1:v
    J = jacob(1:n(m),:,m);
    A = A + w(m) * J' * J;
    B = B + w(m) * J' * (y(1:n(m),m) - yc(1:n(m),m));
end
switch method
case 1                % Marquardt method
    deltab = inv(A + lambda*unit) * B;
case 2                % Gauss-Newton method
    deltab = inv(A) * B;
end
b = b0 + deltab;      % New vector of parameters

% Calculating new sum of squared residuals
for m = 1:p
    yc(1:n(m),m) = feval(fnctn,x(1:n(m),m),b,varargin{:});
end
if v > p
    [xx,yy] = ode23(ODEfile,[x0 xmax],y0,[],b,varargin{:});
    for m = p+1:v
        yc(1:n(m),m) = spline(xx,yy(:,m),x(1:n(m),m));
    end
end
e = y - yc;           % Residuals
for m = 1:v

```

```

    % Sum of squared residuals of each dependent variable
    ssr(m) = e(1:n(m),m)'*e(1:n(m),m);
end
phi = sum(w.*ssr);          % Weighted sum of squared residuals

% Relative increment of parameters
for nk = 1:k
    if b(nk) ~= 0
        delb(nk) = (b(nk) - b0(nk)) / b(nk);
    else
        delb(nk) = (b(nk) - b0(nk));
    end
end
% Adjusting lambda
deltaphi = phi - phi0;
if method ~= 2
    if deltaphi < 0
        lambda = lambda/4;
    else
        lambda = lambda*2;
        b = b0;
        yc = yc0;
        phi = phi0;
        delb = 2*tolb;
    end
end

if trace
    fprintf('\n Iteration on parameters = %3d\n',iterb)
    disp(headerb)
    for m = 1:k
        fprintf('  %3d    %10.4e\n',m,b(m))
    end
end

```

```

end
fprintf(' Sum of squares = %10.4e\n',phi)
if method == 1
    fprintf(' Lambda = %10.4e\n',lambda)
end
end
end
end % Iteration on parameters
s2 = ssr./(n-k/v); % New variances
w = sum(n)./s2 / sum(n./s2); % New weights

if iterb >= maxiterb
    warning(' Maximum iterations on parameters reached.')
end
end % Iteration on weights

if iterw >= maxiterw
    warning(' Maximum iterations on weights reached.')
end
end

```

statistics.m

```

function [stdb, CL] = statistics(b, n, x, y, yc, w, JTJ, a, OUTfile)
%STATISTICS Statistical properties of fitting parameters.
%
% [STDB,CL]=STATISTICS(B,N,Y,YC,W,JTJ,A,'F') performs statistical
% analysis on fitting parameters where
% STDB = vector of standard deviation of parameters
% CL = matrix of confidence limits fo variable whose first
% column is the lower confidence limit and second column
% is the upper confidence limit of parameters.

```

```

% B = vector of fitting parameters.
% N = vector of number of experimental points of each
% dependent variable.
% X is the vector/matrix of independent variables corresponding to
% the elements of Y.
% Y can be either a column vector (single regression) or a matrix
% (multiple regression) whose columns are the observed dependent
% variables. Each column represents a different dependent variable.
% YC = matrix of calculated dependent variables.
% W = vector of weighting factors.
% JTJ = sum{wj*jacobian'*jacobian}
% A = percentage of confidence interval. Default value is 95%.
% F = name of output file. If this argument is not introduced, the
% function writes the output to 'NLRstatistics'.
%
% (c) N. Mostoufi & A. Constantinides
% January 1, 1999

if nargin < 8 | isempty(a)
    a = 95;
end
if nargin < 9
    OUTfile = 'NLRstatistics';
end

k = length(b);      % Number of parameters
b = (b(:).)';      % Make sure it's a column vector
v = length(n);      % Number of dependent variables
e = y - yc;         % Residuals
ss = zeros(1,v);
ns = zeros(1,v);
n1 = zeros(1,v);

```

```

n2 = zeros(1,v);
nruns = zeros(1,v);
ncount = zeros(1,v);
lackfitss = zeros(1,v);
% Apportioning number of parameters for calc. degrees of freedom
lackfitns = -k/v * ones(1,v);

% Calculating the statistics of the experimental data
disp(' ');
disp('
*****');
disp('      Statistical analysis of the experimental data');
disp('
*****');
disp(' ');
disp(' Unweighted statistics');
fid=fopen(OUTfile,'w');
fprintf(fid, ...
        '\n
*****');
fprintf(fid, ...
        '\n      Statistical analysis of the experimental data');
fprintf(fid, ...
        '\n
*****');
fprintf(fid,'\n Unweighted statistics\n');

for nv = 1:v
    fprintf('\n Variable No.          %3d \n', nv);
    fprintf(fid,'\n Variable No.          %3d \n', nv);
    % Sorting data and calculated values
    [xx(1:n(nv),nv),loc] = sort(x(1:n(nv),nv));

```

```

yy(1:n(nv),nv) = y(loc,nv);
yyc(1:n(nv),nv) = yc(loc,nv);
tmpy = yy(1,nv);
% Searching for repeated data
for nn = 2:n(nv)
    if xx(nn-1,nv) == xx(nn,nv)
        tmpy = [tmpy; yy(nn,nv)];
    else
        ly = length(tmpy);
        if ly ~= 1
            ss(nv) = ss(nv) + (ly-1)*std(tmpy)^2;
            ns(nv) = ns(nv) + (ly-1);
        end
        ncount(nv) = ncount(nv) + 1;
        resid(ncount(nv),nv) = mean(tmpy)-yyc(nn-1,nv);
        lackfitss(nv) = lackfitss(nv)+ ly*(mean(tmpy)-yyc(nn-1,nv))^2;
        lackfitns(nv) = lackfitns(nv)+ 1;
        % Counting positive and negative residuals
        if resid(ncount(nv),nv) == 0
            resid(ncount(nv),nv) = 1;
        end
        if resid(ncount(nv),nv) > 0.0
            n1(nv) = n1(nv) + 1;
        else
            n2(nv) = n2(nv) + 1;
        end
    end
    if xx(nn-1,nv) ~= xx(nn,nv)
        tmpy = yy(nn,nv);
    end
    ly = length(tmpy);
    if nn == n(nv)

```

```

if ly ~= 1
ss(nv) = ss(nv) + (ly-1)*std(tmpy)^2;
ns(nv) = ns(nv) + (ly-1);
ncount(nv) = ncount(nv) + 1;
resid(ncount(nv),nv) = mean(tmpy)-yyc(nn-1,nv);
lackfitss(nv) = lackfitss(nv)+ ly*(mean(tmpy)-yyc(nn-1,nv))^2;
lackfitns(nv) = lackfitns(nv)+ 1;
end
if ly == 1
    ncount(nv) = ncount(nv) + 1;
    resid(ncount(nv),nv) = mean(tmpy)-yyc(nn,nv);
    lackfitss(nv) = lackfitss(nv)+ ly*(mean(tmpy)-yyc(nn,nv))^2;
    lackfitns(nv) = lackfitns(nv)+ 1;
end
% Counting positive and negative residuals
if resid(ncount(nv),nv) == 0
    resid(ncount(nv),nv) = 1;
end
if resid(ncount(nv),nv) > 0.0
    n1(nv) = n1(nv) + 1;
else
    n2(nv) = n2(nv) + 1;
end
end
end
fprintf(' Total points          %3d \n',n(nv));
fprintf(' Degrees of freedom      %3d \n',ns(nv));
fprintf(' Sum of squares          %10.4g\n',ss(nv));
fprintf(fid,' Total points          %3d \n',n(nv));
fprintf(fid,' Degrees of freedom      %3d \n',ns(nv));
fprintf(fid,' Sum of squares          %10.4g\n',ss(nv));
% Estimating variance of the data for each variable

```

```

if ns == 0
    s2(nv) = 1;
else
    s2(nv) = ss(nv) / ns(nv);
end
fprintf(' Variance          %10.4g\n',s2(nv));
fprintf(' Standard deviation  %10.4g\n',sqrt(s2(nv))) ;
fprintf(fid,' Variance          %10.4g\n',s2(nv));
fprintf(fid,' Standard deviation  %10.4g\n',sqrt(s2(nv)));
end
% Estimating the weighted statistics of the data
totalpoints = sum(n);
totaldf = sum(ns);
weightedss = sum(w.*ss);
if totaldf == 0
    weightedss2 = NaN;
else
    weightedss2 = weightedss/totaldf;
end
disp(' '),disp(' Weighted statistics'),disp(' ')
fprintf(' Total points          %3d \n',totalpoints);
fprintf(' Total degrees of freedom  %3d \n',totaldf);
fprintf(' Weighted sum of squares%10.4g\n',weightedss);
fprintf(' Weighted variance    %10.4g\n',weightedss2);
fprintf(' Weighted stand. dev.  %10.4g\n',sqrt(weightedss2));
fprintf(fid,'\n Weighted statistics\n');
fprintf(fid,' Total points          %3d \n',totalpoints);
fprintf(fid,' Total degrees of freedom  %3d \n',totaldf);
fprintf(fid,' Weighted sum of squares%10.4g\n',weightedss);
fprintf(fid,' Weighted variance    %10.4g\n',weightedss2);
fprintf(fid,' Weighted stand. dev.  %10.4g\n',sqrt(weightedss2));

```

```

% Sum of squares due to lack of fit
lackfitphi = sum(w.*lackfitss); % Weighted sum of squared residuals
lackfitdf = sum(lackfitns);
lackfits2 = lackfitphi/lackfitdf;

% Sum of squared residuals of each dependent variable
for m = 1:v
    ssr(m) = e(1:n(m),m)*e(1:n(m),m);
end
dfvar = n - k/v; % Degrees of freedom for each variable
s2var = ssr./dfvar; % Variance for each fitted variable
phi = sum(w.*ssr); % Weighted sum of squared residuals
df = sum(n) - k; % Degrees of freedom for all variables
s2 = phi / df; % Weighted variance for all variables
VarCovar = s2*inv(JTJ); % Variance - covariance matrix
for m = 1:k % Correlation coefficient matrix
    for mm = 1:k
        CorCoeff(m,mm)=VarCovar(m,mm)/sqrt(VarCovar(m,m)*VarCovar(mm,mm));
    end
end
stdb = sqrt(s2 * diag(inv(JTJ))); % Standard deviation of parameters
tb = b./stdb; % t-calculated for parameters

% Calculating confidence interval
alpha = 1 - a/100;
infinity = 30;
t0 = 1;
t = 2;
while abs(t - t0) > 1e-6
    t0 = t;
    % Newton-Raphson method for finding t_(1-alpha)

```

```

        t = t + (quad('stud',t,infinity,[],[],df) - alpha/2) / stud(t,df);
    end
    % Vector of confidence limits of parameters
    CL = [b-t*stdb , b+t*stdb];
    for m = 1:v
        t0 = 1;
        t = 2;
        while abs(t - t0) > 1e-6
            t0 = t;
            % Newton-Raphson method for finding t_(1-alpha)
            t = t + (quad('stud',t,infinity,[],[],dfvar(m)) - alpha/2) / ...
                stud(t,dfvar(m));
        end
        % Vector of confidence limits of variables
        CLvar(m) = t*sqrt(s2var(m));
    end

    % Writing results
    disp(' ');
    disp('
*****');
    disp('      Statistical analysis of the regression');
    disp('
*****');
    disp(' ');
    disp(' No.  Parameter  Standard    95% Confidence interval');
    disp('          deviation   for the parameters');
    disp('                                lower value  upper value');
    fprintf(fid, ...
        '\n\n
*****');
    fprintf(fid, ...

```

```

        '\n      Statistical analysis of the regression');
fprintf(fid, ...
        '\n
*****');
fprintf(fid, ...
        '\n\n No.  Parameter  Standard    95%% Confidence interval');
fprintf(fid, ...
        '\n          deviation    for the parameters');
fprintf(fid, ...
        '\n          lower value  upper value\n');
for m = 1:k
    fprintf(' %2d  %10.4e %10.4e %10.4e %10.4e\n',...
            m,b(m),stdb(m),CL(m,:));
    fprintf(fid,' %2d  %10.4e %10.4e %10.4e %10.4e\n', ...
            m,b(m),stdb(m),CL(m,:));
end
fprintf('\n Degrees of freedom = %2d\n', df);
fprintf('\n Total (weighted) sum of squared residuals = %10.4g\n', phi);
fprintf('\n Combined (weighted) residual variance (s^2) = %10.4g\n',s2);
fprintf('\n Significance tests\n\n');
disp(' No.  Parameter  t-calculated  Is parameter significantly');
disp('          different from zero?');
fprintf(fid,'\n Degrees of freedom = %2d\n', df);
fprintf(fid, ...
        '\n Total (weighted) sum of squared residuals = %10.4g\n', phi);
fprintf(fid, ...
        '\n Combined (weighted) residual variance (s^2) = %10.4g\n',s2);
fprintf(fid,'\n Significance tests\n\n');
fprintf(fid, ...
        '\n No.  Parameter  t-calculated  Is parameter significantly');
fprintf(fid, ...
        '\n          different than zero?\n');

```

```

for m = 1:k
    fprintf(' %2d %10.4e %10.4e ',m,b(m),tb(m));
    fprintf(fid,' %2d %10.4e %10.4e ',m,b(m),tb(m));
    if abs(tb(m)) >= t
        fprintf('      Yes\n');
        fprintf(fid,'      Yes\n');
    else
        fprintf('      No\n');
        fprintf(fid,'      No\n');
    end
end
disp(' ');disp(' Confidence limits of regressed variables');
disp(' ');
disp(' Measured Degrees of Residual 95% Confidence limit');
disp(' variable freedom variance for each measured variable');
fprintf(fid,'\n\n Confidence limits of regressed variables');
fprintf(fid, ...
    '\n\n Measured Degrees of Residual 95%% Confidence limit');
fprintf(fid, ...
    '\n variable freedom variance for each measured variable\n');
for m=1:v
    fprintf(' %2d %2g %10.4e %10.4e\n',m,dfvar(m),...
        s2var(m),CLvar(m));
    fprintf(fid,' %2d %2g %10.4e %10.4e\n', ...
        m,dfvar(m),s2var(m),CLvar(m));
end
disp(' ');
disp(' Covariance analysis');
disp(' ');
disp(' Variance-covariance matrix: s^2*Inverse(J transpose J)');
fprintf(fid,'\n\n Covariance analysis');
fprintf(fid, ...

```

```

'\n\n Variance-covariance matrix: s^2*Inverse(J transpose J)');
for m = 1:k
    fprintf('\n ')
    fprintf(fid,'\n ');
    for mm = 1:k
        fprintf(' %10.4e ', VarCovar(m,mm));
        fprintf(fid,' %10.4e ', VarCovar(m,mm));
    end
end
disp(' '); disp(' ');
disp(' Matrix of correlation coefficients');
fprintf(fid,'\n\n\n Matrix of correlation coefficients');
for m = 1:k
    fprintf('\n ');
    fprintf(fid,'\n ');
    for mm = 1:k
        fprintf(' %10.4g ', CorCoeff(m,mm));
        fprintf(fid,' %10.4g ', CorCoeff(m,mm));
    end
end
disp(' ');
disp(' ');
disp(' Analysis of variance');
disp(' ');
disp(' Source of          Sum of squares  Degrees of  Variance');
disp(' variance          freedom');
disp(' ');
fprintf(' Lack of fit      %10.4e      %2d      %10.4e\n',...
    lackfitphi, lackfitdf, lackfits2 );
disp(' ');
fprintf(' Experimental error %10.4e      %2d      %10.4e\n',...
    weightedss, totaldf, weightedss2);
disp(' ');

```

```

fprintf(' Total          %10.4e      %2d      %10.4e\n',...
        phi, df, s2 );
fprintf(fid,'\n\n Analysis of variance');
fprintf(fid, ...
        '\n\n Source of          Sum of squares  Degrees of  Variance');
fprintf(fid,'\n variance                                freedom');
fprintf(fid, ...
        '\n Lack of fit      %10.4e      %2d      %10.4e\n',...
        lackfitphi, lackfitdf, lackfits2 );
fprintf(fid, ...
        '\n Experimental error %10.4e      %2d      %10.4e\n',...
        weightedss, totaldf, weightedss2);
fprintf(fid, ...
        '\n Total          %10.4e      %2d      %10.4e\n',...
        phi, df, s2 );

```

```

% Performs the randomness test
disp(' ')
disp(' Randomness test')
fprintf(fid,'\n\n Randomness test');
for nv = 1:v
    % Counts number of runs
    for nn = 1:ncount(nv)-1
        if resid(nn,nv)/resid(nn+1,nv) < 0
            nruns(nv)= nruns(nv) + 1;
        end
    end
    B = 2*n1(nv)*n2(nv);
    C = n1(nv) + n2(nv);
    rmean (nv) = B/C + 1;
    sigma = sqrt(B*(B-C)/(C^2*(C-1)));
    Z = (nruns(nv)-rmean(nv))/sigma;

```

```

disp(' ')
fprintf(' Variable                %3d\n', nv);
fprintf(' Number of positive residuals    %3d\n', n1(nv));
fprintf(' Number of negative residuals    %3d\n', n2(nv));
fprintf(' Number of runs (changes of sign) %3d\n', nruns(nv));
fprintf(' Z =                        %10.4g\n', Z);
disp(' ');
fprintf(fid,'\n\n Variable                %3d\n', nv);
fprintf(fid,' Number of positive residuals    %3d\n', n1(nv));
fprintf(fid,' Number of negative residuals    %3d\n', n2(nv));
fprintf(fid,' Number of runs (changes of sign) %3d\n', nruns(nv));
fprintf(fid,' Z =                        %10.4g\n', Z);
if abs(Z) > 1.96
    disp(' Not random at 95% level of confidence')
    fprintf(fid,'\n Not random at 95%% level of confidence');
else
    disp(' Random at 95% level of confidence')
    fprintf(fid,'\n Random at 95%% level of confidence');
end
end
disp(' ');
disp('
*****');
disp('          End of statistical analysis ');
disp('
*****');
fprintf(fid, ...
'\n\n
*****');
fprintf(fid, ...
'\n          End of statistical analysis ');
fprintf(fid, ...

```

```

        '\n
        *****)';

disp(' ')
disp('
*****)

disp(' The results of the statistical analysis have been stored ')
disp(' in the output file you specified. This file is located ')
disp(' in the default directory you have operated from. You may ')
disp(' open and view this file using any editor. ')
disp('
*****)

disp(' ')
fclose(fid);

```

stud.m

```

function p = stud(t, nu)
% Student's t-distribution

p = 1/sqrt(nu*pi) * gamma((nu+1)/2)/gamma(nu/2) * ...
    (1 + t.^2/nu).^(-(nu + 1)/2);

```

model48.m

```

function dy = model48(x,y,flag,b)
% Model equations for Hydroxy propyl acrylate

dy = [(-b(1)*y(1)*y(2)+b(2)*y(3)*y(4));
      (-b(1)*y(1)*y(2)+b(2)*y(3)*y(4)-b(3)*y(2)^2);
      (b(1)*y(1)*y(2)-b(2)*y(3)*y(4)-b(4)*y(3)^2);
      (b(1)*y(1)*y(2)-b(2)*y(3)*y(4))];

```

Örnek hesaplama

Bu örnek hesaplamada Çizelge 5.14'deki deneysel veriler kullanılarak k değerlerinin nasıl bulunduğu gösterildi.

Hydroxypropylacrylate.m

Nonlinear Regression Analysis

Name of output file for storing results = '358 K sıcaklıkta 1/1 başlangıç Koşulunda k değerleri'

Experimental data input:

- 1 - Enter data from keyboard (point-by-point)
- 2 - Enter data from keyboard (in vector form)
- 3 - Read data from data file (prepared earlier)

Enter your choice : 3

Name of file containing the data = '358K $C_{A0}/C_{P0}=1/1$ '

Name of independent variable = 't (dak)'

Name of dependent variable 1 = 'Cp (mol/L)'

Name of dependent variable 2 = 'CA (mol/L)'

Name of dependent variable 3 = 'CT (mol/L)'

Name of dependent variable 4 = 'Cw (mol/L)'

Type of equation(s)

- 1 - Algebraic equation
- 2 - Ordinary differential equation
- 3 - Both 1 and 2

Enter your choice : 2

Name of M-file containing differential equation(s) = 'model48'

Value of independent variable at boundary condition = 0

Value(s) of dependent variable(s) at boundary condition = [0.715 0.944 0
0]

Method of solution

1 - Marquardt

2 - Gauss-Newton

Enter your choice : 1

Vector of initial guess of fitting parameters = [0.001071 0.0000047 0.0000564
0.002154]

Show results of each iteration (0/1) ? 0

Please wait for final results

Statistical analysis of the experimental data

Unweighted statistics

Variable No.	1
Total points	9
Degrees of freedom	0
Sum of squares	0
Variance	1
Standard deviation	1
Variable No.	2
Total points	9
Degrees of freedom	0
Sum of squares	0
Variance	1
Standard deviation	1
Variable No.	3
Total points	9
Degrees of freedom	0

Sum of squares	0
Variance	1
Standard deviation	1
Variable No.	4
Total points	9
Degrees of freedom	0
Sum of squares	0
Variance	1
Standard deviation	1
Weighted statistics	
Total points	36
Total degrees of freedom	0
Weighted sum of squares	0
Weighted variance	NaN
Weighted stand. dev.	NaN

Statistical analysis of the regression

No.	Parameter	Standard deviation	95% Confidence interval for the parameters
			lower value upper value

1	8.8626e-003	4.4768e-004	7.9507e-003	9.7745e-003
2	8.7699e-005	5.5892e-004	-1.0508e-003	1.2262e-003
3	1.1181e-003	2.0211e-004	7.0641e-004	1.5298e-003
4	2.0977e-002	1.5562e-003	1.7807e-002	2.4146e-002

Degrees of freedom = 32

Total (weighted) sum of squared residuals = 0.02

Combined (weighted) residual variance (s^2) = 0.0006251

Significance tests

No.	Parameter	t-calculated	Is parameter significantly different from zero?
-----	-----------	--------------	--

1	8.8626e-003	1.9797e+001	Yes
2	8.7699e-005	1.5691e-001	No
3	1.1181e-003	5.5321e+000	Yes
4	2.0977e-002	1.3480e+001	Yes

Confidence limits of regressed variables

Measured variable	Degrees of freedom	Residual variance	95% Confidence limit for each measured variable
1	8	9.4732e-004	7.0976e-002

2	8	1.1107e-003	7.6854e-002
3	8	2.9519e-004	3.9620e-002
4	8	9.4743e-004	7.0980e-002

Covariance analysis

Variance-covariance matrix: $s^2 \cdot \text{Inverse}(J \text{ transpose } J)$

2.0042e-007	1.6400e-007	4.3260e-009	-7.0876e-008
1.6400e-007	3.1239e-007	1.7593e-009	-2.2802e-007
4.3260e-009	1.7593e-009	4.0850e-008	-4.2948e-008
-7.0876e-008	-2.2802e-007	-4.2948e-008	2.4216e-006

Matrix of correlation coefficients

1	0.6554	0.04781	-0.1017
0.6554	1	0.01557	-0.2622
0.04781	0.01557	1	-0.1366
-0.1017	-0.2622	-0.1366	1

Analysis of variance

Source of variance	Sum of squares	Degrees of freedom	Variance
Lack of fit	2.0003e-002	32	6.2510e-004
Experimental error	0.0000e+000	0	NaN

Total	2.0003e-002	32	6.2510e-004
-------	-------------	----	-------------

Randomness test

Variable	1
----------	---

Number of positive residuals	4
------------------------------	---

Number of negative residuals	5
------------------------------	---

Number of runs (changes of sign)	2
----------------------------------	---

Z =	-2.49
-----	-------

Not random at 95% level of confidence

Variable	2
----------	---

Number of positive residuals	4
------------------------------	---

Number of negative residuals	5
------------------------------	---

Number of runs (changes of sign)	1
----------------------------------	---

Z =	-3.213
-----	--------

Not random at 95% level of confidence

Variable	3
----------	---

Number of positive residuals	5
------------------------------	---

Number of negative residuals	4
------------------------------	---

Number of runs (changes of sign)	4
----------------------------------	---

Z =	-1.044
-----	--------

Random at 95% level of confidence

Variable	4
----------	---

Number of positive residuals 6

Number of negative residuals 3

Number of runs (changes of sign) 3

Z = -1.633

Random at 95% level of confidence

End of statistical analysis

The results of the statistical analysis have been stored

in the output file you specified. This file is located

in the default directory you have operated from. You may

open and view this file using any editor.

Final Results

No. Parameter Standard 95% Confidence interval

deviation for the parameters

lower value upper value

1	8.8626e-003	4.4768e-004	7.9507e-003	9.7745e-003
2	8.7699e-005	5.5892e-004	-1.0508e-003	1.2262e-003
3	1.1181e-003	2.0211e-004	7.0641e-004	1.5298e-003
4	2.0977e-002	1.5562e-003	1.7807e-002	2.4146e-002

EK 3–Bulunan k Değerleri Yardımı ile Model Eşitliklerinin Çözümü için Gerekli Yazılım

cözüm.m

% Elde edilen k değerleri kullanılarak 6.5 eşitlikleri çözülür

clear;

clf;

% Başlangıç Koşulları

x0=[-;-;-];

% Süre

tsim=[0 -];

[t,x]=ode23('denklem', tsim,x0);

plot(t,x);

denklem.m

% xd(1) :propilen glikol derişimi; xd(2) akrilik asit derişimi; xd(3)

:hidroksiporil akrilat derişimi; xd(4) :su derişimi;

function xd=denklem(t,x)

k1=

k2=

k3=

k4=;

xd(1)=(-k1*x(1)*x(2)+k2*x(3)*x(4));

xd(2)=(-k1*x(1)*x(2)+k2*x(3)*x(4)-k3*x(2)^2);

xd(3)=(k1*x(1)*x(2)-k2*x(3)*x(4)-k4*x(3)^2);

xd(4)=(k1*x(1)*x(2)-k2*x(4)*x(3));

xd=[xd(1);xd(2);xd(3);xd(4)];