

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR KARBÜR ORİJİNLİ BOR TRİKLORÜR GAZINDAN  
IR LAZER İLE SÜREKLİ AKIŞ ALTINDA  
FOSGEN GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Met. Müh. Duygu BOZKURT**

**Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER**

**Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ**

**HAZİRAN 2007**

**BOR KARBÜR ORJİNLI BOR TRİKLORÜR GAZINDAN  
IR LAZER İLE SÜREKLİ AKIŞ ALTINDA  
FOSGEN GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Met. Müh. Duygu BOZKURT**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Haziran 2007**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. İsmail DUMAN (İ.T.Ü)**

**Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)**

**Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü)**

**HAZİRAN 2007**

## ÖNSÖZ

Beni her zaman sevgiyle kucaklayan, bana her zaman güvenen, destek olan, hayatım boyunca beni her şeyin en iyisine layık gören ve bu günlere getiren canım babam Turhan Bozkurt'a, biricik annem Nermin Bozkurt'a ve sevgisini her zaman derinden hissettiğim canım ağabeyim Timuçin Bozkurt'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman destek olan, doğruyu göstermeye çalışan, geceleri gündüzlere bağlayan uzun mesai saatlerinde, laboratuvarı beni yalnız bırakmayan nişanlım Kubilay Ağaoğulları'na sonsuz sevgilerimi sunarım.

“Bilim insanı olmak ve üretmek kavramlarının, mesai saatleri ile sınırlandırılmayacağını” öğreten, umutsuzluğa düştüğüm zamanlarda varlığı ve tam desteği ile yanımda olan, kimi zaman yakın bir dost, kimi zaman bir baba gibi davranan, kızması gerektiği zamanlarda bile beni kırmaya kıyamayan, Sayın Hocam Prof. Dr. İsmail Duman' a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunmaktan mutluluk duyarım.

Çok değerli Hocam Prof. Dr. Servet Timur'a göstermiş olduğu hoşgörü, sıcak ilgi ve destek için sevgi ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışmasını yaparken gece gündüz, okul içi ve okul dışı tüm koşuşturmalarda yanımda olan, tam desteğini esirgemeyen, neşe kaynağım, moral deposu canım dostum Tuba Karahan'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Mesai arkadaşlarım ve derdimi dert edinen dostlarım, Araş. Gör. Selim Ertürk'e, Araş. Gör. Özgenur Kahvecioğlu'na, Araş. Gör. Güldem Kartal'a sevgilerimi sunar, teşekkürü bir borç bilirim.

Kimyasal analiz çalışmalarında yardımını esirgemeyen Kim. Müh. İnci Kol'a ve Tek. Hüseyin Sezer'e teşekkür ederim.

*Önemli Not: Bu tez çalışmasında tüm deneylerin tarafımdan yapıldığını, verilen referanslar dışında herhangi bir kaynaktan direkt veya indirekt alıntı yapılmadığını teyit ederim.*

Mayıs, 2007

Met. Müh. Duygu BOZKURT

## İÇİNDEKİLER

|                                                                            |             |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>KISALTMALAR</b>                                                         | <b>vi</b>   |
| <b>TABLO LİSTESİ</b>                                                       | <b>vii</b>  |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>                                                       | <b>viii</b> |
| <b>SEMBOL LİSTESİ</b>                                                      | <b>xi</b>   |
| <b>ÖZET</b>                                                                | <b>xii</b>  |
| <b>SUMMARY</b>                                                             | <b>xiii</b> |
| <br>                                                                       |             |
| <b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b>                                                    | <b>1</b>    |
| <br>                                                                       |             |
| <b>2. TEORİK BİLGİLER</b>                                                  | <b>3</b>    |
| 2.1. Bor                                                                   | 3           |
| 2.1.1. Borun Tarihçesi                                                     | 3           |
| 2.1.2. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri                              | 4           |
| 2.1.3. Bor Mineralleri                                                     | 6           |
| 2.1.4. Bor Rezervleri                                                      | 7           |
| 2.1.5. Bor Ürünleri ve Bor Üretimi                                         | 8           |
| 2.1.6. Bor Ürünlerinin Ticareti                                            | 10          |
| 2.1.7. Bor Ürünlerinin Tüketimi                                            | 11          |
| 2.2. Bor Triklorür                                                         | 13          |
| 2.2.1. Bor Triklorürün Tarihçesi                                           | 13          |
| 2.2.2. Bor Triklorürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri                    | 15          |
| 2.2.3. Bor Triklorürün Kullanım Alanları                                   | 22          |
| 2.2.4. Laboratuvar Koşullarında Bor Triklorür Hazırlama Yöntemleri         | 23          |
| 2.3. Fosgen                                                                | 24          |
| 2.3.1. Fosgenin Tarihçesi                                                  | 25          |
| 2.3.2. Fosgenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri                           | 25          |
| 2.3.3. Fosgen Üretimi                                                      | 26          |
| 2.3.4. Fosgen Parçalanma Mekanizması                                       | 27          |
| 2.3.5. Fosgenin Kullanım Alanları                                          | 28          |
| 2.3.6. $\text{COCl}_2$ ve $\text{BCl}_3$ Gazlarının Buhar Basıncı İlişkisi | 28          |
| 2.4. Klor                                                                  | 29          |
| 2.4.1. Klorun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri                             | 30          |
| 2.5. Karbon Monoksit                                                       | 31          |
| 2.5.1. Karbon Monoksitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri                  | 31          |
| 2.6. Karbon Tetraklorür                                                    | 32          |
| 2.6.1. Karbon Tetraklorürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri               | 32          |
| <br>                                                                       |             |
| <b>3. BOR TRİKLORÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ</b>                                  | <b>33</b>   |
| 3.1. Bor Oksitten Üretim                                                   | 33          |
| 3.1.1. Klor Gazı ve Kömür ile Üretim                                       | 33          |
| 3.1.1.1. Sıvı Organik Çözücü Varlığında Üretim                             | 36          |
| 3.1.2. Alüminyum Klorür ile Üretim                                         | 37          |
| 3.1.3. Borik Asit ile Üretim                                               | 37          |

|                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1.4. Alkali ve Toprak Alkali Metal Halitler ile Üretim                   | 39        |
| 3.1.5. Metalik Olmayan Sıvı Klorürler ile Üretim                           | 40        |
| 3.1.6. Sodyum Tetraborat ile Üretim                                        | 41        |
| 3.1.7. Ergimiş Tuz Banyosu ile Üretim                                      | 43        |
| 3.2. Boritlerden Üretim                                                    | 44        |
| 3.2.1. Toprak Alkali Metal Boritlerden Üretim                              | 44        |
| 3.2.2. Titanyum Diboritten Üretim                                          | 45        |
| 3.3. Bor Tuzlarından Üretim                                                | 46        |
| 3.3.1. Kolemanit ve Üleksitten Üretim                                      | 46        |
| 3.3.2. Sodyum Tetraborattan Üretim                                         | 47        |
| 3.4. Borat Esterden Üretim                                                 | 48        |
| 3.4.1. Serbest Radikal ve Organik Sıvı Çözücü Varlığında Üretim            | 50        |
| 3.5. Bor Karbürden Üretim                                                  | 53        |
| 3.5.1. Akışkan Yatakta Sürekli Klorlama ile Üretim                         | 53        |
| 3.5.2. RF Kaynağı ile Üretim                                               | 56        |
| 3.5.3. Klorlama Katalizörü İlavesi ile Üretim                              | 57        |
| 3.5.4. Yatay Grafit Reaktörde Düşük Sıcaklık Reaksiyonu ile Üretim         | 59        |
| 3.5.5. Dıştan Elektrikli Isıtma ile Üretim                                 | 60        |
| 3.5.6. I., II. ve III. Grup Borit İlavesi ile Üretim                       | 60        |
| <b>4. BOR TRİKLORÜRDEN FOSGEN GİDERME YÖNTEMLERİ</b>                       | <b>62</b> |
| 4.1. Alümina Yatağından Geçirme ile Saflaştırma                            | 62        |
| 4.2. $AlCl_3$ Katalizör Varlığında Saflaştırma                             | 63        |
| 4.3. Lazer Işını ile Saflaştırma                                           | 64        |
| 4.3.1. 6 W Gücündeki $CO_2$ Lazer Işını ile Saflaştırma                    | 64        |
| 4.3.2. 100-150 W Gücündeki $CO_2$ Lazer Işını ile Saflaştırma              | 67        |
| 4.3.3. KrF Lazer Işını ile Saflaştırma                                     | 71        |
| 4.4. Elektriksel Uyarım ile Saflaştırma                                    | 73        |
| 4.5. Civa Buharı Lambası ile Saflaştırma                                   | 74        |
| 4.6. Kriyojenik Çözücüler Varlığında Civa Ark Lambası ile Saflaştırma      | 76        |
| 4.7. Karbon Katalizör ve $H_2$ Akışı Varlığında Saflaştırma                | 81        |
| <b>5. BOR KARBÜRDEN BOR TRİKLORÜR ÜRETİM SİMÜLASYONU</b>                   | <b>85</b> |
| 5.1. Bor Karbür Tozunun Özelliklerinin Belirlenmesi                        | 85        |
| 5.2. $BCl_3$ Üretim Prosesinin Tanımlanması                                | 88        |
| 5.3. Proses Parametrelerinin Belirlenmesi                                  | 89        |
| 5.4. Reaksiyonun FactSage Programı ile Simülasyonu                         | 90        |
| <b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>                                              | <b>91</b> |
| 6.1. Deneysel Tasarım                                                      | 91        |
| 6.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler                             | 95        |
| 6.2.1. Solunum Sistemini ve Vücudu Korumada Kullanılan Cihaz ve Malzemeler | 95        |
| 6.2.1.1. Suni Solunum Sistemini Oluşturan Cihaz ve Malzemeler              | 95        |
| 6.2.1.2. Vücut Korunumunda Kullanılan Malzemeler                           | 96        |
| 6.2.2. Deney Düzeneginde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler                    | 98        |
| 6.3. Deneylerin Yapılışı                                                   | 102       |
| 6.4. Analitik Prosedür                                                     | 103       |

|                                                                                                |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER</b>                                                       | <b>105</b> |
| 7.1. $\text{BCl}_3$ ve $\text{COCl}_2$ Gaz Karışımlarının Hazırlanması                         | 105        |
| 7.2. Gaz Karışımlarının IR Lazer Cihazında Parçalanma Koşulları                                | 106        |
| 7.3. Gaz Karışımlarının Dekompozisyon Kamarasına Beslenmesi                                    | 106        |
| 7.4. Gaz karışımlarının IR Lazer Işını ile Dövülme Süresi                                      | 107        |
| 7.5. Karışımların Sıvılaşmayan Fraksiyonlarının Çöktürdüğü $\text{AgCl}$ Ağırlıkları           | 108        |
| 7.6. Çöktürülen $\text{AgCl}$ Tuzlarından $\text{COCl}_2$ Parçalanma Verimlerinin Hesaplanması | 109        |
| 7.7. Gaz Karışımındaki $\text{COCl}_2$ Yüzdesinin Parçalanma Verimine Etkisi                   | 111        |
| 7.8. Gaz Karışımı Besleme Debilerinin $\text{COCl}_2$ Parçalanma Verimine Etkisi               | 112        |
| 7.9. GCMS Analizleri                                                                           | 113        |
| 7.9.1. Bor Triklorür Sıvısının Tanıtılması                                                     | 113        |
| 7.9.2. $\text{COCl}_2$ Sıvısının Tanıtılması                                                   | 114        |
| 7.9.3. $\text{BCl}_3$ ve $\text{COCl}_2$ Karışımlarının Analizi                                | 115        |
| <b>8. GENEL SONUÇLAR</b>                                                                       | <b>118</b> |
| <b>KAYNAKLAR</b>                                                                               | <b>120</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                                                                | <b>124</b> |

## **KISALTMALAR**

|               |                                                |
|---------------|------------------------------------------------|
| <b>CVD</b>    | : Chemical Vapor Deposition                    |
| <b>GC</b>     | : Gas Chromatography                           |
| <b>GCMS</b>   | : Gas Chromatography and Mass Spectrometry     |
| <b>ICP-MS</b> | : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry |
| <b>FTIR</b>   | : Fourier Transform Infrared Spectroscopy      |
| <b>IR</b>     | : Infrared                                     |
| <b>PVC</b>    | : Polivinilklorür                              |
| <b>XRD</b>    | : X-ray Diffraction                            |
| <b>AAS</b>    | : Atomic Absorption Spectrophotometry          |
| <b>MFC</b>    | : Mass Flow Controller                         |
| <b>PVF</b>    | : Polivinilflorür                              |

## TABLO LİSTESİ

|                   | <u>Sayfa No</u>                                                                                                                                    |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Tablo 2.1</b>  | Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....5                                                                                            |
| <b>Tablo 2.2</b>  | Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bulunduğu bölgeler .....6                                                                                    |
| <b>Tablo 2.3</b>  | Dünya toplam bor rezervleri ve rezerv ömürleri .....7                                                                                              |
| <b>Tablo 2.4</b>  | ETİ Holding A.Ş.'nin bor rezervleri .....7                                                                                                         |
| <b>Tablo 2.5</b>  | % 100 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bazında Dünya toplam bor üretimi .....9                                                                        |
| <b>Tablo 2.6</b>  | Türkiye'nin ham ve rafine bor üretim kapasitesi .....9                                                                                             |
| <b>Tablo 2.7</b>  | % 100 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bazında Dünya bor ticareti.....10                                                                              |
| <b>Tablo 2.8</b>  | Türkiye ve ABD'nin bor ürünleri ihracatı (bin ton).....10                                                                                          |
| <b>Tablo 2.9</b>  | Diğer ülkelerin bor ürünleri ihracatı (bin ton).....11                                                                                             |
| <b>Tablo 2.10</b> | Kullanım alanlarına göre dünya bor ürünleri tüketimi (bin ton).....12                                                                              |
| <b>Tablo 2.11</b> | ABD ve Türkiye'nin bor ürünleri tüketimi sektörel dağılımı<br>ve tüketim yüzdeleri .....12                                                         |
| <b>Tablo 2.12</b> | Bor triklorür gazının fiziksel ve kimyasal özellikleri.....17                                                                                      |
| <b>Tablo 2.13</b> | Maksimum safiyetteki BCl <sub>3</sub> 'ün içerdiği gaz empürite miktarları .....21                                                                 |
| <b>Tablo 2.14</b> | COCl <sub>2</sub> gazına maruz kalma süresine bağlı olarak etki limitlerinin<br>sınıflandırılması.....24                                           |
| <b>Tablo 2.15</b> | COCl <sub>2</sub> gazının fiziksel ve kimyasal özellikleri .....26                                                                                 |
| <b>Tablo 2.16</b> | COCl <sub>2</sub> oluşum mekanizmasında ΔH° - T ilişkisi.....27                                                                                    |
| <b>Tablo 3.1</b>  | Ergimiş tuz banyosu yöntemi ile B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'den BCl <sub>3</sub> üretimde<br>elde edilen % verim değerleri.....43               |
| <b>Tablo 3.2</b>  | TiB <sub>2</sub> 'den BCl <sub>3</sub> üretiminde sıcaklık ve toplam debi değerleri<br>değiştirilerek elde edilen dönüşüm verimi değerleri .....46 |
| <b>Tablo 5.1</b>  | B <sub>4</sub> C tozunun AAS analizi.....87                                                                                                        |
| <b>Tablo 7.1</b>  | Gaz karışımlarının IR lazer ile parçalanma koşulları.....106                                                                                       |
| <b>Tablo 7.2</b>  | BCl <sub>3</sub> ve COCl <sub>2</sub> karışımlarının GCMS cihazında analizi için<br>kullanılan alternatif yöntemler .....117                       |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                                                                     | <u>Sayfa No</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Şekil 2.1 : $\text{BCl}_3$ üzerindeki $\text{C}_3$ ve $\text{C}_2$ simetri adımları .....                                                                           | 16              |
| Şekil 2.2 : Sıvı $\text{BCl}_3$ 'ün yoğunluk-sıcaklık ilişkisi .....                                                                                                | 19              |
| Şekil 2.3 : Sıvı $\text{BCl}_3$ 'ün viskozite-sıcaklık ilişkisi .....                                                                                               | 19              |
| Şekil 2.4 : Sıvı $\text{BCl}_3$ 'ün ısı iletkenlik-sıcaklık ilişkisi .....                                                                                          | 20              |
| Şekil 2.5 : Gaz $\text{BCl}_3$ 'ün ısı iletkenlik-sıcaklık ilişkisi .....                                                                                           | 20              |
| Şekil 2.6 : $\text{BCl}_3$ gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı .....                                                                                           | 21              |
| Şekil 2.7 : $\text{COCl}_2$ gazına ait $\Delta H^\circ$ -T grafiği .....                                                                                            | 28              |
| Şekil 2.8 : $\text{BCl}_3$ ve $\text{COCl}_2$ gazlarının buhar basıncı-(sıcaklık)-1 eğrileri .....                                                                  | 29              |
| Şekil 3.1 : $\text{B}_2\text{O}_3$ ve karbondan klorlama yoluyla $\text{BCl}_3$ üretimi .....                                                                       | 35              |
| Şekil 3.2 : $\text{H}_3\text{BO}_3$ kullanarak $\text{B}_2\text{O}_3$ 'den endüstriyel boyutta $\text{BCl}_3$ üretimi .....                                         | 38              |
| Şekil 3.3 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ilavesi ile $\text{B}_2\text{O}_3$ 'den $\text{BCl}_3$ üretimi için geliştirilen sistem .....                         | 42              |
| Şekil 3.4 : Ergimiş tuz banyosu ile $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'den $\text{BCl}_3$ üretimi .....                                                             | 48              |
| Şekil 3.5 : Ultraviyole ışık kaynağı ve $\text{CCl}_4$ varlığında $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 'den $\text{BCl}_3$ üretimi .....                                      | 51              |
| Şekil 3.6 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'den hareketle $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ üretimi .....                                                               | 52              |
| Şekil 3.7 : $\text{H}_3\text{BO}_3$ 'den hareketle $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ üretimi .....                                                                         | 52              |
| Şekil 3.8 : RF kaynağı ile $\text{B}_4\text{C}$ 'den $\text{BCl}_3$ üretimi .....                                                                                   | 56              |
| Şekil 3.9 : Klorlama katalizörü ile $\text{B}_4\text{C}$ 'den $\text{BCl}_3$ üretimi .....                                                                          | 58              |
| Şekil 3.10 : Direnç teli sarımı ile $\text{B}_4\text{C}$ 'den $\text{BCl}_3$ üretimi .....                                                                          | 59              |
| Şekil 4.1 : Ham $\text{BCl}_3$ gazının $\text{CO}_2$ lazer ile saflaştırılması .....                                                                                | 65              |
| Şekil 4.2 : $\text{COCl}_2$ parçalanmasının lazer gücüne göre değişimi .....                                                                                        | 66              |
| Şekil 4.3 : $\text{COCl}_2$ parçalanmasının radyasyon süresine göre değişimi .....                                                                                  | 66              |
| Şekil 4.4 : $\text{COCl}_2$ parçalanma veriminin $\text{BCl}_3$ basıncına göre değişimi .....                                                                       | 67              |
| Şekil 4.5 : $\text{BCl}_3$ gazının IR spektrumundaki $\text{COCl}_2$ bantları .....                                                                                 | 68              |
| Şekil 4.6 : 0.0325 atm basınçtaki $\text{BCl}_3$ 'ün IR spektrumundaki $\text{COCl}_2$ ve $\text{H}_2$ bantları .....                                               | 69              |
| Şekil 4.7 : 0.065 atm $\text{BCl}_3$ ve 0.00104 atm $\text{COCl}_2$ karışımının IR spektrumu .....                                                                  | 69              |
| Şekil 4.8 : 0.0078 atm $\text{BCl}_3$ ve 0.0078 atm $\text{COCl}_2$ gaz karışımının IR spektrumu .....                                                              | 70              |
| Şekil 4.9 : 0.013 atm $\text{BCl}_3$ ve 0.13 atm $\text{COCl}_2$ karışımının IR spektrumu .....                                                                     | 70              |
| Şekil 4.10 : 0.065 atm $\text{C}_2\text{H}_4$ ve 0.0078 atm $\text{COCl}_2$ karışımının IR spektrumu .....                                                          | 71              |
| Şekil 4.11 : Ham $\text{BCl}_3$ gazının KrF Lazeri ile saflaştırılması .....                                                                                        | 72              |
| Şekil 4.12 : 0.65 atm $\text{BCl}_3$ gazının IR spektrumları .....                                                                                                  | 73              |
| Şekil 4.13 : Ham $\text{BCl}_3$ gazının civa buharı lambası ile saflaştırılması .....                                                                               | 75              |
| Şekil 4.14 : 0.13 atm $\text{COCl}_2$ 'nin -108 °C'lik sıvı ksenon çözeltisindeki IR spektrumu (A), 1000 W civa ark lambası ile 15 dakika fotoliz sonrası (B) ..... | 77              |

|                   |                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.15</b> | : -108 °C’de sıvı ksenon çözeltisinde tutulan 0.13 atm BCl <sub>3</sub> ’ün IR spektrumu .....                                                                                                                        | 78  |
| <b>Şekil 4.16</b> | : -153 °C’lik sıvı kripton çözeltisinde tutulan 1.3 atm BCl <sub>3</sub> bünyesindeki COCl <sub>2</sub> ’nin IR spektrumu (D), 37 dakika 1000 W civa ark lambası ile fotoliz sonrası spektrumu (E) .....              | 79  |
| <b>Şekil 4.17</b> | : -153°C’de sıvı kripton çözeltisinde tutulan 1.3 atm BCl <sub>3</sub> gazının hücreye beslendiği andaki IR spektrumu (F); 1 saat sonraki (G); 1000 W’lık civa ark lambası ile 37 dakikalık fotoliz sonrası (H) ..... | 79  |
| <b>Şekil 4.18</b> | : -153°C’lik sıvı kriptonunda tutulan BCl <sub>3</sub> bünyesindeki COCl <sub>2</sub> ’nin 1000 W’lık civa ark lambası ile pirolizi sonrası IR spektrumu.....                                                         | 80  |
| <b>Şekil 5.1</b>  | : B <sub>4</sub> C tozunun partikül boyut analizi .....                                                                                                                                                               | 86  |
| <b>Şekil 5.2</b>  | : B <sub>4</sub> C tozunun XRD analizi.....                                                                                                                                                                           | 87  |
| <b>Şekil 5.3</b>  | : B <sub>4</sub> C tozundan BCl <sub>3</sub> üretimi için tasarlanan sistem .....                                                                                                                                     | 88  |
| <b>Şekil 5.4</b>  | : B <sub>4</sub> C’den BCl <sub>3</sub> üretimi reaksiyonunun ΔH(kJ)-T(°C) ilişkisi.....                                                                                                                              | 90  |
| <b>Şekil 5.5</b>  | : B <sub>4</sub> C’den BCl <sub>3</sub> üretimi reaksiyonunun ΔG(kJ)-T(°C) ilişkisi .....                                                                                                                             | 90  |
| <b>Şekil 6.1</b>  | : Deney düzeneğinin genel görünümü (a), yandan görünümü (b).....                                                                                                                                                      | 92  |
| <b>Şekil 6.2</b>  | : Deney düzeneğine ait blok diyagramı .....                                                                                                                                                                           | 93  |
| <b>Şekil 6.3</b>  | : Dekompozisyon kamarasının ayrıntılı görünümü .....                                                                                                                                                                  | 94  |
| <b>Şekil 6.4</b>  | : Kompresörden gelen havayı temizleyen filtreler .....                                                                                                                                                                | 95  |
| <b>Şekil 6.5</b>  | : Filtreden çıkan temiz havanın aktarıldığı solunum ekipmanları.....                                                                                                                                                  | 96  |
| <b>Şekil 6.6</b>  | : Gaz geçirimsiz elbiseyi tamamlayan Neopren esaslı eldivenler .....                                                                                                                                                  | 97  |
| <b>Şekil 6.7</b>  | : Gaz geçirimsiz elbiseyi tamamlayan botlar.....                                                                                                                                                                      | 97  |
| <b>Şekil 6.8</b>  | : Suni solunum sistemi ile bütünleştirilmiş gaz geçirimsiz elbise.....                                                                                                                                                | 98  |
| <b>Şekil 6.9</b>  | : BCl <sub>3</sub> ve COCl <sub>2</sub> gaz tüpleri ve regülatörleri.....                                                                                                                                             | 98  |
| <b>Şekil 6.10</b> | : Kütlesel akış kontrol cihazı .....                                                                                                                                                                                  | 99  |
| <b>Şekil 6.11</b> | : MFC görüntüleme sistemi.....                                                                                                                                                                                        | 99  |
| <b>Şekil 6.12</b> | : 1 ve 5 lt hacmindeki Tedlar gaz torbaları.....                                                                                                                                                                      | 99  |
| <b>Şekil 6.13</b> | : CO <sub>2</sub> lazerinin yandan ve önden görünüşü .....                                                                                                                                                            | 100 |
| <b>Şekil 6.14</b> | : CO <sub>2</sub> Lazer Kontrol Paneli.....                                                                                                                                                                           | 100 |
| <b>Şekil 6.15</b> | : Lazer söndürme yüzeyi .....                                                                                                                                                                                         | 100 |
| <b>Şekil 6.16</b> | : Dekompozisyon kamarasına ait ZnSe kaplamalı pencereler.....                                                                                                                                                         | 101 |
| <b>Şekil 6.17</b> | : Dekompozisyon kamarasının çıkışına bağlanan manometre .....                                                                                                                                                         | 101 |
| <b>Şekil 6.18</b> | : -30 °C’lik masa tipi ve -40 °C’lik yer tipi kriyostatlar.....                                                                                                                                                       | 101 |
| <b>Şekil 6.19</b> | : Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre Cihazı.....                                                                                                                                                                     | 102 |
| <b>Şekil 7.1</b>  | : Gaz karışımlarının CO <sub>2</sub> lazer ile dövülmesi (a), teflon contaların yanması (b) .....                                                                                                                     | 108 |
| <b>Şekil 7.2</b>  | : Cl <sub>2</sub> gazının AgNO <sub>3</sub> içeren gaz yıkama şişesinde AgCl tuzu oluşturma evreleri.....                                                                                                             | 108 |
| <b>Şekil 7.3</b>  | : 50 ml/dk debi ile beslenen karışımlardaki COCl <sub>2</sub> yüzdesinin parçalanma verimine olan etkisi .....                                                                                                        | 111 |
| <b>Şekil 7.4</b>  | : 100 ml/dk debi ile beslenen karışımlardaki COCl <sub>2</sub> yüzdesinin parçalanma verimine olan etkisi .....                                                                                                       | 111 |
| <b>Şekil 7.5</b>  | : Gaz besleme debilerinin COCl <sub>2</sub> parçalanma verimine olan etkisi.....                                                                                                                                      | 112 |
| <b>Şekil 7.6</b>  | : CHCl <sub>3</sub> içinde çözünen BCl <sub>3</sub> sıvısının şiddet-zaman grafiği.....                                                                                                                               | 113 |
| <b>Şekil 7.7</b>  | : CHCl <sub>3</sub> içinde çözünen BCl <sub>3</sub> sıvısının şiddet-(m/z) grafiği .....                                                                                                                              | 113 |

|                   |                                                                                                                                                   |     |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 7.8</b>  | : $\text{CHCl}_3$ içinde çözünen $\text{COCl}_2$ sıvısının şiddet-zaman grafiği.....                                                              | 114 |
| <b>Şekil 7.9</b>  | : $\text{CHCl}_3$ içinde çözünen $\text{COCl}_2$ sıvısının şiddet-(m/z) grafiği;<br>$\text{COCl}_2$ pikleri (a), $\text{CHCl}_3$ pikleri (b)..... | 115 |
| <b>Şekil 7.10</b> | : $\text{BCl}_3$ ve $\text{COCl}_2$ karışımının şiddet-zaman grafiği .....                                                                        | 116 |
| <b>Şekil 7.11</b> | : $\text{BCl}_3$ ve $\text{COCl}_2$ karışımının şiddet-(m/z) grafiği; bor bileşikleri<br>pikleri (a), $\text{COCl}_2$ pikleri (b) .....           | 116 |

## SEMBOL LİSTESİ

|            |                             |
|------------|-----------------------------|
| $\mu$      | : Viskozite katsayısı       |
| $k$        | : Isıl iletkenlik katsayısı |
| $T$        | : Sıcaklık                  |
| $\lambda$  | : Isıl iletkenlik           |
| $\Delta H$ | : Entalpi                   |
| $K_p$      | : Reaksiyon denge sabiti    |
| $T_E$      | : Ergime sıcaklığı          |
| $T_B$      | : Buharlaşma sıcaklığı      |
| $t$        | : Zaman                     |
| $E_{abs}$  | : Absorpsiyon enerjisi      |
| $f$        | : Enerji fraksiyonu         |
| $\Delta G$ | : Gibbs serbest enerjisi    |
| $m/z$      | : Kütle/yük                 |

## **BOR KARBÜR ORİJİNLİ BOR TRİKLORÜR GAZINDAN IR LAZER İLE SÜREKLİ AKIŞ ALTINDA FOSGEN GİDERİLMESİ**

### **ÖZET**

Özel bor kimyasalları grubunda yer alan ve çok koroziv, toksik bir gaz olan bor triklorür, bor fiberlerinin kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretiminde, yüksek performanslı yakıt ve roket yakıtı eldesinde, bor hidrür ve bor nitrürlerin sentezinde, elektronik endüstrisinde, dehidratasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarında ve refrakter metallerin arıtımında kullanılmaktadır. Bor triklorür gazı, bor oksit, borit, bor tuzu, borat ester ve bor karbür gibi hammaddelerden hareketle üretilebilmektedir. Hammadde olarak oksijen içeren bileşiklerin kullanılması, bor triklorür gazının kullanım alanlarındaki performansını olumsuz yönde etkileyen ve uzaklaştırılması zor olan fosgen empüritesinin çok miktarda oluşmasına neden olmaktadır. Oksijen içermeyen bir hammadde olan bor karbürden bor triklorür üretimi sırasında da, reaksiyonda kullanılan klor gazının safiyetine, reaksiyon ortamının engellenemeyen hava veya nem içeriğine bağlı olarak, diğer yöntemlere kıyasla çok daha az miktarda fosgen gazı oluşmaktadır. Bor karbürden üretim, endüstriyel anlamda en çok tercih edilen ve en yüksek verimi sağlayan yöntem olmasına rağmen, özel ticari kullanımlara uygun bor triklorür gazı ancak bu üretimi takip eden saflaştırma işlemleri sonrasında elde edilebilmektedir. Bu sebeple, fosgen gazını bor triklorürden ayıran, parçalanma ürünü olarak karbon monoksit ve klor gazları açığa çıkaran, bu gazların bor triklorür yapısına zarar vermesini engelleyen ve kolayca sistemden uzaklaşmasını sağlayan bir metoda ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, bor karbür tozundan bor triklorür üretim simülasyonu yapılmış olup, bor triklorür gazının IR lazer ışınlarından kaynaklanan uyarma ve moleküler düzeyde ısı parçalanma etkisi yardımıyla fosgen gazından arındırılmasını sürekli akış altında gerçekleştirmek için, saf halde ve çelik dış gövdeli tüpler içinde temin edilmiş gazlardan elde edilen değişik oranlardaki gaz karışımları kullanılmıştır. Bor triklorür ve fosgen gaz karışımlarının 60 W gücündeki CO<sub>2</sub> lazere maruz kalması ile elde edilen fosgen parçalanma verimleri, gaz karışımının fosgen miktarına ve gaz karışımını dekompozisyon kamarasına besleme debisine bağlı olarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, farklı konsantrasyonlardaki bor triklorür ve fosgen gaz karışımları (% 1.315 COCl<sub>2</sub> ve % 98.685 BCl<sub>3</sub>; % 5.745 COCl<sub>2</sub> ve % 94.255 BCl<sub>3</sub>; % 11.276 COCl<sub>2</sub> ve % 88.724 BCl<sub>3</sub>), 50 ml/dk ve 100 ml/dk olmak üzere iki farklı debide dekompozisyon kamarasına beslenmiş ve CO<sub>2</sub> lazer ışınına maruz bırakılmıştır. 50 ml/dk besleme debisinde elde edilen fosgen parçalanma verimleri daha yüksek olup, dekompozisyon kamarasında kapiler etki ile toplam basınç artırıldığı için, 100 ml/dk debi ile elde edilen verimlerin iki katı kadar değildir. Gaz karışımı içindeki fosgen miktarının belli bir miktar artması parçalanma verimini arttırmaktadır. Karışım içinde, molekül içi enerji transferini engellemeyecek kadar fosgen bulunması gerektiği sonucuna varılmıştır. Deneysel çalışmalar, GCMS cihazı ve AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile gravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak yorumlanmıştır.

## **REMOVAL OF PHOSGENE FROM BORON CARBIDE ORIGINATED BORON TRICHLORIDE GAS BY IR LASER UNDER CONTINUOUS FLOW**

### **SUMMARY**

Boron trichloride which is a very corrosive, toxic gas and takes place in the special boron chemicals group, is used for the production of boron fibers by chemical vapor deposition, the derivation of high performance fuel and rocket fuel, the synthesis of boron hydrate and boron nitrate, electronic industry, dehydration and polymerization reactions, and the purification of refractory metals. Boron trichloride gas is produced from raw materials like boron oxide, borite, boron salt, borate ester and boron carbide. If the raw material includes oxide, the performance of the uses of boron trichloride gas is affected in a negative way, and also so much phosgene impurity occurs which is very hard to get rid of. During the production of boron trichloride from boron carbide as a material which does not contain any oxygen, according to the purity of chlorine gas that is used in reaction, air and humidity content that occurs in reaction medium, phosgene gas is found in less quantity comparatively to other methods. The production from boron carbide is the most preferred in industry and also the most efficient method, but to gain boron trichloride which is convenient for private commercial use, some purification steps must be taken. For this reason, a method is needed which separates phosgene gas from boron trichloride, decomposes as carbon monoxide and chlorine gases, prevents the damage of the boron trichloride structure because of these decomposition gases, removes the gases from the system easily.

In this study, the production simulation of boron trichloride from boron carbide powder is done. Boron trichloride gas is decomposed from phosgene gas by the excitation and the molecular level thermal decomposition by the IR laser beams. In order to make this process in continuous flow, different ratio of gas mixtures is provided from the gases stored in pure, steel cylinders. Phosgene decomposition efficiencies which are obtained by the exposure of boron trichloride and phosgene gas mixtures to 60 W CO<sub>2</sub> laser, are examined with the amount of phosgene in the gas mixture and feeding flow of the gas mixture to the decomposition cabin.

In experimental studies, different concentrations of boron trichloride and phosgene gas mixtures (% 1.315 COCl<sub>2</sub> and % 98.685 BCl<sub>3</sub>; % 5.745 COCl<sub>2</sub> and % 94.255 BCl<sub>3</sub>; % 11.276 COCl<sub>2</sub> and % 88.724 BCl<sub>3</sub>), are feeded to the decomposition cabin 50 ml/min. and 100 ml/min by two different flow rates, and exposed to CO<sub>2</sub> laser beam. Phosgene decomposition efficiency at 50 ml/min. feeding flow is higher, the efficiencies of 100 ml/min is not twice of the other, because the total pressure of the decomposition cabin is increased by capillary effect. The increase of phosgene in the gas mixture increases the efficiency of decomposition. It is concluded that, in the mixture, a limited level of phosgene must exist in order not to prevent the molecular energy transfer. Experimental studies are interpreted with GCMS instrument and the gravimetric analysis methods by AgNO<sub>3</sub> solution.

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemiz, Dünya bor rezervlerinin en az % 70'ine sahip olmasına rağmen, dünya bor cevheri pazarındaki yılda 1 milyar dolarlık ticaret hacminin içine sıkışmış durumdadır ve bundan da ancak yaklaşık % 30 oranında (300 milyon dolar/yıl) pay almaktadır. Oysa ham veya rafine cevherden, boraks ve borik asitten öteye uç ürünlere doğru atılacak her adım, temel ürün fiyatlarını % 1.000 ile % 1.000.000 oranında aşacak katma değer yaratma gücüne sahiptir. Bu tür katma değerlerin yaratıcı faktörlerinden en önemlisi, laboratuvar ve Ar-Ge çalışmalarına dönüşen bilgidir, bununla beraber endüstriyel altyapı ve sermaye de gerek koşullardandır.

Bu çalışma, dünyanın en büyük ve yüksek tenörlü bor yataklarına sahip olan ülkemizde bor minerallerinden elde edilen ticari ürünleri, ham ve rafine bor ürünler grubundan özel bor kimyasalları ve ileri teknoloji bor ürünleri grubuna taşıyabilmek, katma değer yaratmak adına ilerici adımlar atabilmek ve ülkemizin dünya bor cevheri pazarındaki payını arttırabilmesine katkı sağlayabilmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda da, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile volfram çekirdekli bor fiberi üretimi için gerekli aşamalar yerine getirilmektedir.

CVD yöntemi, bor, bor karbür ve bor nitrür fiberlerinin üretimi için dünya düzeyinde var olan tek yöntemdir. Bu yöntem ile fiber üretebilmek için gereken başlıca iki girdi, bortriklorür gazı ve çekirdek olarak görev yapacak volfram ipliklidir. Volfram çekirdekli bor fiber üretimi çerçevesinde, yerli kaynaklardan temin edilen volfram tozundan başlanarak sinterleme, dövme, rekristalizasyon, sıcak çekme, ince tel çekme ve elektro dağlama işlem zinciri sonunda 9.95 mikron çaplı süper ince volfram tel elde edilmiştir. Türkiye'de ilk defa yapılan bu tel, metal matriksli kompozit üretiminin gerektirdiği maksimum 100 mikron kalınlıktaki bor fiberinin elde edilebilmesi için öngörülen maksimum 12.5 mikronluk çekirdek kalınlığının daha altında olması nedeniyle genel teknolojik anlamda da çok önemli bir kazanım ifade etmektedir.

Bu çalışmada, 1952 yılından itibaren ABD hükümetinin HEF, HERMES, X-File kodlu gizli askeri projeleri çerçevesinde üretilen ve p tipi yarı iletken, elektrik

rezistansı, yüksek performanslı yakıt, katalizör, yalıtım malzemesi, bor hidrür, elementer bor, ileri teknoloji ürünleri olan bor, bor karbür, bor nitrür fiberleri ve cam fiberi üretiminin temel girdilerinden olan bor triklorür gazının, yerli hammadde kaynaklarımızdan hareketle elde edilen bor karbürden üretilmesi için sistem tasarlanması amaçlanmıştır.

Bor karbürün, bir reaktör tüp içerisinde klor gazı ile yüksek sıcaklıkta tepkimeye girmesi sonucunda elde edilmesi amaçlanan bor triklorür gazı, bor karbürün bünyesindeki veya reaksiyon ortamındaki oksijen varlığı sebebiyle fosgen gazı içermektedir. Fosgen gazı, bortriklorür üretim yöntemlerinin hemen hemen tümünde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır; bor karbürden hareketle üretilen bor triklorür gazı bünyesinde çok düşük oranlarda fosgen bulursa bile ürün kalitesini şiddetle düşürmektedir. Özellikle CVD işlemlerinde “kontakt zehir” etkisi yaparak çekirdek üzerinde bor kristallerinin toplanmasını engellemektedir. Bunun yanı sıra, 1. ve 2. Dünya Savaşı’nda kimyasal silah olarak kullanılan ve bir milyon insanın ölmesine sebep olan fosgen gazının, çok yüksek düzeydeki toksik etkisi nedeniyle dekompoze edilmeden arıtılması ve çevreye salınması mümkün değildir.

Bu çalışmada, bor triklorür gazı bünyesinde bulunan fosgen empüritesinin IR lazer ışını ile parçalanması ve karışım besleme debisi, fosgen gazı konsantrasyonu gibi parametrelerin parçalanma verimi üzerinde yarattığı etkilerin incelenmesi amaçlanmıştır.

## **2. TEORİK BİLGİLER**

### **2.1. Bor**

Türkiye bor yatakları, Dünya'nın en büyük ve yüksek tenörlü kolemanit, üleksit ve boraks (tinkal) yatakları olup (sırasıyla % 30, % 29 ve % 25  $B_2O_3$ ), dünya ihtiyacını 500 yıl tek başına karşılayabilecek boyuttadır. Türkiye' deki bor yatakları, madencilik yönünden kolay çıkarılabilir niteliği ve ulaşım noktalarına yakınlığı bakımından dünyada rakipsizdir. Tüm dünya ülkeleri, çok yaygın kullanımı olan üleksit ve kolemanit mineralleri yönünden Türkiye'ye bağımlıdır. Dünya ham bor gereksiniminin % 95'i Türkiye tarafından karşılanmaktadır. Ülkemiz, bor kaynaklarının bu zenginliğine karşın dünyanın toplam 1.2 milyar dolarlık konsantre ve rafine bor üretimindeki gelirinin ancak % 21'ini alabilmektedir [1].

#### **2.1.1. Borun Tarihçesi**

Tarihte ilk olarak Babiller 4000 yıl önce, Uzak Doğu'dan, altın işlemeciliğinde kullanmak üzere boraks ithal etmişlerdir. İlk boraks kaynağı, Tibet Göllerinden elde edilmiş ve Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Bor bileşiklerini, Sümerler ve Etiler, metallerin yüzeyindeki oksit tabakasını çözme işlevi nedeniyle altın ve gümüş işlemeciliğinde lehim elemanı olarak; Mısırlılar mumyalama, tıp ve metalurji uygulamalarında; Eski Yunanlılar ve Romalılar arenaların tabanında dezenfektan olarak ve cam yapımında; Çinliler ise seramik ve cam üretiminde kullanmışlardır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Modern bor endüstrisi, 13. yy.'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmiştir [2].

Borik asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1800'lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir. Elementel bor, 1808 yılında Fransız kimyacı Gay-Lussac ile Jacques Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bor oksitin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir [2,3].

1852’de Şili’de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye’de ilk işletme, 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başlamıştır. 1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlanmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde % 3 olan payını 1962’de % 15, 1977’de % 39 düzeyine yükseltmiştir [3]. 1978’de bor rezervlerinin tüm madencilik ve işletme hakları Etibank’a verilmiştir. 1984’de Kırka I. Bor Türevleri Tesisi, 1987’de Bandırma Borik Asit Tesisi, 1996’da Kırka II. Boraks Pentahidrat Tesisi, 2001’de Kırka III. Boraks Pentahidrat Tesisi ve 2004’de Emet Borik Asit Tesisi işletmeye alınmıştır [4]. Türkiye, giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD’nin en önemli rakibi haline gelmiştir.

### **2.1.2. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir; sarı-kahverengi kristal görünümlüdür. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 g, yoğunluğu  $2.34 \text{ g/cm}^3$  olan, ergime noktası 2100 ile 2200 °C arasında değişen ve erimiş kütlesi soğutulduğunda çok sert ve kırılğan bir ürün elde edilen, kaynama noktası 3660 °C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere, çok iyi kimyasal dirence ve hekzagonal kafes yapısına sahip bir elementtir. Oda sıcaklığında zayıf bir iletken olmasına rağmen sıcaklık artışı ile iletkenliği de artmaktadır, bu özelliği ise metallerin tam aksinedir. Kendisinden enerji üretilen elementler içinde, litre başına 92.77 MJ yanma enerjisiyle birinci sırada yer alır. Nötron absorplama kesit alanının büyük olması sebebiyle mükemmel nükleer özelliklere sahiptir. Yarılanma ömrünün çok uzun olması da bozulma ürünleri meydana getirmemesini sağlamaktadır [5,6].

Yer kabuğunda, toprak ve kayalarda yaygın olarak bulunan kristal ya da amorf yapıdaki B miktarı, 10-20 ppm arasında değişmektedir. Bu miktar, deniz suyunda 0.5-9.6 ppm; tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm mertebesindedir. Doğada bulunan bor,  $^{10}\text{B}$  (% 19.8) ve  $^{11}\text{B}$  (% 80.2) tabii, kararlı izotoplarının karışımından oluşmaktadır;  $^8\text{B}$  ve  $^{12}\text{B}$  ise, radyoaktif izotoplardır. Genellikle doğada tek başına değil, başka

elementlerle bileşikler halinde bulunur. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle, genel adı borat olan pek çok değişik bor-oksijen bileşiği bulunmaktadır [6,7].

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalin bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzemektedir ve önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir, ısıya karşı kararlıdır, kimyasal olarak inerttir ve hekzagonal veya tetragonal yapıdadır [3,6]. Bor elementinin diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1’de verilmektedir.

**Tablo 2.1:** Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [2-4,7]

|                         |                                                                                                        |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oksidasyon sayısı       | 3                                                                                                      |
| Elektronegativite       | 2.04                                                                                                   |
| Termal iletkenlik       | 0.274 W/cm.K                                                                                           |
| Isıl genleşme katsayısı | $5.10^6$ - $7.10^6$<br>(25-1050 °C arası, 1 °C için)                                                   |
| Entalpi                 | $\Delta H_{\text{buharlaşıma}} = 480 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_{\text{füzyon}} = 22.18 \text{ kJ/mol}$ |
| Buhar basıncı           | 0.348 Pa (2300 °C)                                                                                     |
| Elektriksel direnç      | $1.8.10^{12}$ mikroh-m-cm                                                                              |
| İyonizasyon enerjisi    | Birinci: 8.298 kJ/mol<br>İkinci: 25.154 kJ/mol<br>Üçüncü: 37.93 kJ/mol                                 |
| Çap                     | $R_{\text{atomik}} = 1.17 \text{ Å}$<br>$R_{\text{iyonik}} = 0.23 \text{ Å}$                           |
| Sertliği                | Mohs: 9.3<br>Vickers: 49000 MN.m <sup>-2</sup><br>Knopp: 2100-2580 HK                                  |
| Spesifik ısı            | 1.02 J/g.K                                                                                             |
| Molar hacmi             | 4.68 cm <sup>3</sup> /mol                                                                              |
| Elastik modülü          | 320 GPa                                                                                                |

Bor, oda sıcaklığında hava ile reaksiyon vermez, fakat yüksek sıcaklıkta bor oksit oluşturur. Normal koşullarda, su ile reaksiyonu yoktur, kaynar HF ve HCl’den etkilenmez. Toz haline getirildiğinde, sıcak derişik HNO<sub>3</sub> içerisinde çok yavaş yükseltgenir ve borik asite dönüşür. Halojenler ile meydana getirdiği reaksiyonlarından BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> ve BBr<sub>3</sub> bileşiklerini oluşturur. Bu bileşiklerin dışında, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, B<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, B<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (hidroboranlar), B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, BI<sub>3</sub>,

$B_2S_3$ , BN (bor nitrür),  $Mg_3B_2$  (magnezyum borit) ve  $TiB_2$  (titanyum borit) bileşikleri de mevcuttur [7].

### 2.1.3. Bor Mineralleri

Bor mineralleri değişen oranlarda  $B_2O_3$  içeren minerallerdir ve değerleri içindeki  $B_2O_3$  miktarı ile ölçülmektedir. Bor minerali rezervleri, ABD'nin Güneybatı bölgesi Mojave Çölü, Güney-Orta Asya Alp Kuşağı (Türkiye dahil) ve Güney Amerika And Kuşağı olmak üzere dünyada başlıca üç kuşakta oluşmuştur [4].

Bor mineralleri, ekonomik anlamda, kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunurlar ve bu elementlere göre sınıflandırılırlar. Endüstriyel açıdan önemli bor mineralleri arasında, boraks (sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana grupları altında tinkalkonit, kernit, probertit, szyabelit, datolit, pandemit, borasit, inyonit ve hidroborasit yer alır. Ülkemizde ise madencilik faaliyetleri sonucunda elde edilen tinkal, kolemanit ve üleksit gibi bor mineralleri işletilir [6]. Ticari öneme sahip bor mineralleri, %  $B_2O_3$  oranı ve bulunduğu bölgeler ile Tablo 2.2'de verilmektedir.

**Tablo 2.2:** Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bulunduğu bölgeler [4,7]

| Mineral            | Formülü                           | % $B_2O_3$ | Bulunduğu Yer                               |
|--------------------|-----------------------------------|------------|---------------------------------------------|
| Boraks (Tinkal)    | $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$         | 36.6       | Kırka, Emet, Bigadiç, Arjantin, Kaliforniya |
| Tinkalkonit        | $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$ | 47,80      | Kırka                                       |
| Kernit (Razorit)   | $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$          | 51.0       | Kırka, Kaliforniya, Arjantin                |
| Üleksit            | $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$          | 43.0       | Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin, Çin         |
| Probertit          | $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$          | 49.6       | Kestelek, Emet, ABD                         |
| Kolemanit          | $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$       | 50.8       | Emet, Bigadiç, Küçükler, ABD, Meksika       |
| Pandemit (Priseit) | $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$    | 49.8       | Sultançayır, Bigadiç                        |
| Borasit            | $Mg_3B_7O_{13}Cl$                 | 62.2       | Almanya                                     |
| Szyabelit          | $MgBO_2(OH)$                      | 41.4       | Kazakistan, Çin                             |
| Hidroborasit       | $CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$         | 50.5       | Emet, Rusya, Arjantin                       |
| Datolit            | $Ca_2B_2Si_2O_{12} \cdot 2H_2O$   | 26.7       | Kazakistan, Rusya, ABD                      |
| Inyonit            | $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$ | 37,62      | Kırka, Bigadiç                              |
| Sasolit            | $H_3BO_3$                         | 56.3       | İtalya                                      |

#### 2.1.4. Bor Rezervleri

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında 1 milyar 297 milyon ton olan dünya toplam bor rezervinin ülkelere göre dağılımı ve dünya tüketimini tek başına karşılama kapasitelerine göre rezerv ömürleri Tablo 2.3’de verilmektedir.

**Tablo 2.3:** Dünya toplam bor rezervleri ve rezerv ömürleri [4,6,8]

| Ülke          | Toplam Rezerv<br>(bin ton B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Rezerv Oranı<br>(%) | Rezerv Ömrü<br>(yıl) |
|---------------|-----------------------------------------------------------|---------------------|----------------------|
| Türkiye       | 803.000                                                   | 62                  | 514                  |
| ABD           | 209.000                                                   | 16                  | 134                  |
| Rusya         | 140.000                                                   | 10.7                | 87                   |
| Çin           | 36.000                                                    | 2.8                 | 23                   |
| Şili          | 41.000                                                    | 3.2                 | 26                   |
| Bolivya       | 19.000                                                    | 1.5                 | 12                   |
| Peru          | 22.000                                                    | 1.7                 | 14                   |
| Arjantin      | 9.000                                                     | 0.7                 | 6                    |
| Sırbistan     | 3.000                                                     | 0.2                 | 2                    |
| Kazakistan    | 15.000                                                    | 1.2                 | 3                    |
| <b>TOPLAM</b> | <b>1.297.000</b>                                          | <b>100</b>          | <b>821</b>           |

Türkiye bor rezervlerinin % 37’si Balıkesir (Bigadiç, Susurluk), % 1’i Bursa (Kestelek), % 28’i Eskişehir (Kırka), % 34’ü Kütahya (Emet) illerinde yer almaktadır ve bu rezervlerden Eskişehir-Kırka bugüne kadar bilinen dünyanın en büyük rezervidir [2].

Ülkemizdeki görünür bor rezerv miktarı ve bu rezervin mineral gruplarına göre dağılımı Tablo 2.4’de verilmektedir. Tablo 2.4’deki veriler, ekonomik olarak kullanılabilecek cevherlerin % 100 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazındaki miktarlarını esas almaktadır ve ülkemiz rezervlerinin ağırlıklı olarak kolemanitten oluştuğunu göstermektedir. Ülkemizdeki 1.4 milyar ton dolaylarındaki kolemanite karşılık diğer ülkelerdeki toplam kolemanit rezervi 100 milyon ton civarındadır.

**Tablo 2.4:** ETİ Holding A.Ş.’nin bor rezervleri [9]

| Üretim Yeri            | Cevher    | Rezerv<br>(milyon ton) | Tenör<br>(% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|------------------------|-----------|------------------------|---------------------------------------------|
| Kırka Bor İşletmesi    | Tinkal    | 605.5                  | 25.8                                        |
| Bigadiç Bor İşletmesi  | Üleksit   | 49.2                   | 29.1                                        |
|                        | Kolemanit | 576.4                  | 29.4                                        |
| Emet Bor İşletmesi     | Kolemanit | 835.6                  | 27.5-28.5                                   |
| Kestelek Bor İşletmesi | Kolemanit | 7.7                    | 25-33                                       |
| <b>TOPLAM</b>          |           | <b>2.074,4</b>         |                                             |

Ülkemiz dünya bor rezervlerinin çoğuna ve bununla birlikte, kullanıldığı alanlarda ürünlerin karakterini olumsuz yönde etkilediği için istenmeyen safsızlıkların çok düşük olmasının sağladığı yüksek talep ve açık işletmeciliğin getirdiği maliyet avantajlarına da sahiptir. Bu nedenle, dünya ham bor ticaretinin tamamına yakını ülkemizin elinde bulunmaktadır.

#### **2.1.5. Bor Ürünleri ve Bor Üretimi**

Bor minerallerinden elde edilen ticari ürünlerin gruplandırılması konusunda kesin bir sınıflandırma bulunmamasına rağmen bor ürünleri, ham bor ürünleri, rafine bor ürünleri ve özel bor kimyasalları olmak üzere üç grupta incelenebilir. Ham bor ürünleri, üleksit, tinkal, kolemanit, hidroborasit ve szaybelit konsantereletleri; rafine bor ürünleri kalsine tinkal, kalsine üleksit, kalsine kolemanit, borik asit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, sodyum perborat tetrahidrat, sodyum perborat monohidrat ve susuz boraksdır. Genellikle açık ocak madenciliği ile yapılan ham bor ürünleri üretimi kırma, yıkama, eleme ve konsantre cevher aşamaları ile ifade edilir. Rafine ürün üretimi için ise temel olarak çözme, filtrasyon, kristalizasyon, santrifüj, kurutma ve torbalama işlemleri uygulanır. Boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, sodyum perborat ve susuz boraks daha çok tinkalden, borik asit ise kolemanitten üretilir.

Özel bor kimyasalları olarak adlandırılan grupta yer alan ürünler, elementel bor, bor karbür, bor karbid, bor nitrür, bor halidleri, bor-azot bileşikleri, inorganik boratlar, fluoroboratlar, bor esterleri, bor hidridleri, organobor bileşikler, sodyum bor hidrür, çinko borat, ferrobör, bor triklorür, bortriflorür, özel sodyum boratlar, trimetil borat ve fluoborik asiti kapsamaktadır [4,9].

Son 30 yılda dünya bor üretiminin büyük bölümü Rusya, Türkiye ve ABD tarafından gerçekleştirilmiştir. Dünyadaki iki ana üretici, Rio Tinto/ABD ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü/Türkiye'dir. Dünya üretimindeki artışın en önemli etkenlerinden biri, Türkiye'nin üretiminin son 30 yılda 300 bin tondan 1.5 milyon tonlara ulaşan artışıdır. Üretimde toplam tonaj bazında Türkiye birinci sırada iken, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında ABD birinci sırada bulunmaktadır. Dünya toplam bor üretimi ve ülkelere göre dağılımı Tablo 2.5'de verilmektedir.

**Tablo 2.5:** % 100 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında Dünya toplam bor üretimi [3,9]

| Ülke          | Miktar (bin ton) | Pay (%) |
|---------------|------------------|---------|
| ABD           | 620              | 41      |
| Türkiye       | 475              | 31.5    |
| Arjantin      | 57               | 3.7     |
| Çin           | 140              | 9.3     |
| Rusya         | 73               | 4.7     |
| Kazakistan    | 12               | 0.8     |
| Şili          | 76               | 5       |
| Diğer         | 58               | 4       |
| <b>TOPLAM</b> | 1.511            | 100     |

Eti Holding A.Ş.’nin, ham ürün olarak pazarladığı ve rafine ürün üretiminde kullandığı konsantre bor cevherleri tinkal ve kolemanittir. Üleksit ise, sadece konsantre ürün olarak satılmaktadır. Elde edilen rafine ürünler ise, boraks, borik asit ve sodyum perborattır. Tablo 2.7’de, Türkiye’nin ham ve rafine bor üretim kapasitesi ayrıntılı olarak verilmektedir.

**Tablo 2.6:** Türkiye’nin ham ve rafine bor üretim kapasitesi [4,9]

| Yer             | Ürün                       | Kurulu Kapasite<br>(bin ton/yıl) |             |
|-----------------|----------------------------|----------------------------------|-------------|
|                 |                            | Cevher                           | Rafine ürün |
| <b>Kırka</b>    | Tinkal                     | 800                              |             |
|                 | Boraks Dekahidrat          |                                  | 17          |
|                 | Boraks Pentahidrat         |                                  | 480         |
|                 | Susuz boraks               |                                  | 60          |
| <b>Bandırma</b> | Boraks Deka + Penta Hidrat |                                  | 55          |
|                 | Borik Asit                 |                                  | 85          |
|                 | Sodyum Perborat            |                                  | 20          |
| <b>Bigadiç</b>  | Konsantre Kolemanit        | 360                              |             |
|                 | Konsantre Üleksit          | 200                              |             |
|                 | Öğütülmüş Kolemanit        | 70                               |             |
| <b>Emet</b>     | Konsantre Kolemanit        | 500                              |             |
|                 | Borik Asit                 |                                  | 100         |
| <b>Kestelek</b> | Konsantre Kolemanit        | 100                              |             |
| <b>TOPLAM</b>   |                            | 2030                             | 817         |

Tablo 2.6’dan, ABD’nin katma değeri yüksek işlenmiş bor ürünleri üretirken, Ülkemizin ham bor üretimine ağırlık verdiği görülmektedir. Bu sebeple, US Borax şirketi, dünyadaki bor pazarının yaklaşık % 65’lik, Eti Holding ise % 21’lik payına sahip olmuştur. Rezervlerimizin diğer ülkelere göre çok yüksek olmasına ya da pazarın ikinci büyük pay sahibi olmamıza karşın, elde ettiğimiz gelir çok düşük kalmaktadır.

### 2.1.6. Bor Ürünlerinin Ticareti

Tablo 2.7’de verilen dünya bor ticareti verilerine baktığımızda, yüksek teknolojik ürünler üreten Batı Avrupa ile birlikte Kuzey Amerika’nın en büyük tüketici olarak dünya bor rezervlerinin % 75’ini kullandıkları görülmektedir. Dünya toplam ticaret hacminin % 75’i de Türkiye ve ABD tarafından karşılanmaktadır.

**Tablo 2.7:** % 100 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında Dünya bor ticareti [6,9]

| Bölge           | Üretim  | İhracat | İthalat | Tüketim | %   |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|-----|
|                 | Bin Ton |         |         |         |     |
| Kuzey Amerika   | 619     | 218     | 20      | 421     | 28  |
| Latin Amerika   | 198     | 21      | 0       | 177     | 12  |
| Batı Avrupa     | 475     | 11      | 228     | 692     | 46  |
| Doğu Avrupa     | 78      | 10      | 10      | 78      | 5   |
| Asya/Pasifik    | 140     | 48      | 49      | 141     | 9   |
| Afrika/Ortadoğu | 1       | 0       | 1       | 2       | 0   |
| TOPLAM          | 1.511   | 308     | 308     | 1.511   | 100 |

Sahip olunan rezerv boyutu ile orantılı olarak dünyanın en büyük cevher ihracatçısı Türkiye’dir, diğer cevher ihracatçısı ülkeler ise Arjantin, Şili ve Peru’ dur. Türkiye, bor mineralleri madenciliği yapmayan Belçika, Fransa, İspanya, Hollanda, Hindistan, İtalya, Japonya gibi ülkelerin ihtiyacının büyük bir kısmını karşılamaktadır, ayrıca bor ürünleri sanayi ve ithalat miktarları küçük olan Avusturya ve Finlandiya’nın da en önemli tedarikçilerdendir. Ham bor ve borik asit ithalatı azalan ve borat/perborat ithalatı artan Almanya’nın, ABD’den sonra ikinci önemli tedarikçisi Türkiye’dir. Üretici ve ihracatçı olan Çin, Rusya, İngiltere ve ABD de cam endüstrisinde kullanmak üzere konsantre kolemanit ve üleksiti Türkiye’den ithal etmektedir [4,6].

Türkiye, konsantre cevher ihracatında ilk sırada yer almasına rağmen, ihracatın rafine ürünler lehine gelişmesiyle ihracat sıralamasında düşüş göstermektedir. İki büyük ihracatçı ülkenin ihracat miktarları Tablo 2.8’de, diğer ülkelerin ihracat miktarları ise Tablo 2.9’da verilmektedir.

**Tablo 2.8:** Türkiye ve ABD’nin bor ürünleri ihracatı (bin ton) [9]

|                          | 2001  |         | 2002  |         | 2003 |         | 2004 |         |
|--------------------------|-------|---------|-------|---------|------|---------|------|---------|
|                          | ABD   | Türkiye | ABD   | Türkiye | ABD  | Türkiye | ABD  | Türkiye |
| <b>Cevher</b>            | 32.5  | 579.4   | 30.1  | 515.8   | 5    | 399.3   | 23   | 471     |
| <b>Borik Asit</b>        | 119   | 64.3    | 86.2  | 78.3    | 87   | 74.6    | 79   | 78      |
| <b>Boraks + Perborat</b> | 452.5 | 276.9   | 267.9 | 282.4   | 153  | 288.1   | 142  | 320     |

**Tablo 2.9:** Diğer ülkelerin bor ürünleri ihracatı (bin ton) [9]

|                       | 2003     |      |      |       | 2004     |      |      |       |
|-----------------------|----------|------|------|-------|----------|------|------|-------|
|                       | Arjantin | Şili | Peru | Rusya | Arjantin | Şili | Peru | Rusya |
| <b>Tabii Boratlar</b> | 75.6     | 47.2 | 9.2  | -     | 61.4     | 59   | 10.6 | -     |
| <b>Borik Asit</b>     | 12.2     | 37.1 | 11.9 | 49.9  | 7.8      | 44.4 | 19   | 69.3  |

Dünya ham bor ve rafine ürün toplam satış miktarında payımız % 36 olmasına karşın, ham bor ağırlıklı satış yaptığımızdan, toplam satış değeri üzerinden payımız % 27'ye düşmektedir. 1.5 milyon ton/yıl civarında olan dünya bor üretiminden ETİ Holding A.Ş. ve US Borax birbirlerine nispeten yakın paylar alırken, yaklaşık 1.2 milyar USD/yıl olan parasal büyüklükten US Borax, ETİ Holding'in üç katı kadar pay almaktadır. Bunun sebebi, ETİ Holding'in 350.000 ton/yıl rafine bor ürünü satışına karşılık, US Borax'ın 1.3 milyon ton/yıl rafine ürün satışdır [9].

#### 2.1.7. Bor Ürünlerinin Tüketimi

Bor ürünlerinin çok geniş bir kullanım alanı olmakla birlikte, temel tüketim alanı cam endüstrisidir. Toplam dünya tüketiminin % 43'ünün bu alanda olduğu tahmin edilmektedir. % 17 ile deterjan sanayi, % 12 ile seramik sanayi, % 5 ile gübre sektörü bor ürünlerinin en çok tüketildiği alanlar olarak görülmektedir. Bunların dışında, bor ve ürünlerini, hafifliği, sertliği, gerilmeye olan direnci, kimyasal etkilere ve yüksek ısı şoklarına dayanıklılığı sebebiyle uzay ve havacılık, nükleer, askeri ve zırhlı araçlar, elektronik-elektrik, bilgisayar, makine, otomobil, ilaç, kozmetik, kimya ve kağıt sanayi, inşaat-çimento, metalurji, enerji ve tekstil sektörü, tıp, atık temizleme, iletişim araçları, ahşap koruyucu, mıknatıslar, fotoğrafçılık, kompozit malzemeler, spor malzemeleri, manyetik cihazlar, mumyalama gibi çeşitli alanlarda kullanmak mümkündür [1,4,7,9].

Bölgesel tüketim açısından toplam B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında Batı Avrupa % 46 ile en büyük tüketici konumundadır. Kuzey Amerika % 27, Asya %11 ve Güney Amerika % 12 ile diğer sıraları almaktadırlar. Bor ürünlerine en çok talebin olduğu ülke ise, bor ürünlerine bağlı sanayinin en çok gelişmiş olduğu ülke olan ABD'dir. Tablo 2.10'da 2005 yılı son kullanım alanlarına göre dünya bor ürünleri tüketimi; Tablo 2.11'de ise ABD ve Türkiye'nin bor ürünleri tüketimi sektörel dağılımı ve tüketim yüzdeleri verilmiştir.

**Tablo 2.10:** Kullanım alanlarına göre dünya bor ürünleri tüketimi (bin ton) [9]

| <b>KULLANIM ALANI</b> | <b>Kuzey Amerika</b> | <b>Güney Amerika</b> | <b>Batı Avrupa</b> | <b>Doğu Avrupa</b> | <b>Asya/Pasifik</b> | <b>Afrika/Ortadoğu</b> | <b>TOPLAM</b> |
|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|------------------------|---------------|
| Yalıtım Cam Elyafı    | 168                  | 16                   | 97                 | 8                  | 13                  | *                      | 302           |
| Tekstil Cam Elyafı    | 67                   | 39                   | 7                  | 16                 | 31                  | 1                      | 161           |
| Borosilikat Cam       | 51                   | 32                   | 55                 | 16                 | 25                  | *                      | 179           |
| Seramik               | 13                   | 37                   | 69                 | 12                 | 30                  | 1                      | 162           |
| Tarım                 | 17                   | 14                   | 14                 | 2                  | 11                  | *                      | 58            |
| Deterjan              | 21                   | 5                    | 242                | 8                  | 4                   | *                      | 280           |
| Diğer                 | 84                   | 37                   | 208                | 18                 | 30                  | *                      | 377           |
| <b>TOPLAM</b>         | <b>421</b>           | <b>177</b>           | <b>692</b>         | <b>78</b>          | <b>141</b>          | <b>2</b>               | <b>1.511</b>  |

(\* yarım birimin altındadır.)

**Tablo 2.11:** ABD ve Türkiye'nin bor ürünleri tüketimi sektörel dağılımı ve tüketim yüzdeleri [9]

| <b>KULLANIM ALANI</b> | <b>TÜKETİM YÜZDESİ</b> |                |
|-----------------------|------------------------|----------------|
|                       | <b>ABD</b>             | <b>Türkiye</b> |
| İzolasyon Fiberglas   | 46                     | -              |
| Tekstil Fiberglas     | 18                     | -              |
| Cam                   | 7                      | 30             |
| Sabun, Deterjan       | 7                      | 26             |
| Tarım                 | 4                      | -              |
| Emaye, Frit           | 4                      | 16             |
| Alev Geciktirici      | 4                      | -              |
| Diğer                 | 10                     | 28             |
| <b>TOPLAM</b>         | <b>100</b>             | <b>100</b>     |

Miktar olarak dünyanın en büyük üreticilerinden olan Türkiye'de, iç tüketim oldukça azdır. Üretmekte olduğumuz ham ve rafine bor ürünlerinin yaklaşık % 92'si ihraç edilmekte, yaklaşık % 8 civarında bir kısmı ise cam ve cam elyafı, seramik, deterjan ve kimya sanayilerinde kullanılmaktadır ki bu miktar dünyadaki diğer bor üreticilerinin tüketimleri yanında yok denilecek kadar azdır.

Bor ürünlerinin tüketimini etkileyen ve gelecek için bir tehdit unsuru olabilecek önemli bir konu da bazı üreticilerin, üretim maliyetlerini düşürmek amacı ile bor ürünlerini ikame edebilen yeni ürünler geliştirerek, bor tüketimlerini azaltmalarıdır.

## 2.2. Bor Triklorür

Bor triklorür,  $\text{BCl}_3$  moleküler formülüne sahiptir, trihalojenürler veya trihaloboranlar olarak adlandırılan bor bileşikleri grubunda  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{BI}_3$  ile birlikte yer alır. Bor klorür, trikloroboran veya triklorobor şeklinde de adlandırılabilen, korozif, zehirli, renksiz ve keskin kokulu bir gazdır. Yanıcı değildir, fakat nemli ortamda beyaz bir duman çıkarır, havadan 4 kat ağır olması sebebiyle alt bölgelerde birikerek tehlikeli bir ortam oluşturur ve sulu ekolojik sistemlerde pH değişimlerine neden olur [7,10].

Bortriklorür ile çalışılan ortamda, tam-yüz gaz maskesine, neopren, PVC veya polietilen esaslı elbiseye, gaz birikimini engellemek için de kuvvetli bir havalandırma sistemine ihtiyaç vardır. Düşük konsantrasyonlu bortriklorür, göz ve deriye temas ettiğinde kaşıntıverici ve acı verici bir etki yaratır; teneffüs edilmesi durumunda ise solunum sistemini tahriş eder. Yüksek konsantrasyonlu bortriklorür, deri ile teması halinde yanıklara; göz ile teması halinde görme kayıplarına; bulunduğu takdirde ise akciğer ödemesine sebep olur. Bortriklorüre maruz kalındığı durumda, temas bölgesi en az 15 dakika bol su ile yıkanmalıdır ve tıbbi yardım alınmalıdır [10,11].

Bortriklorür, 50 kg, 40 kg, 20 kg ve 5 kg olmak üzere değişik boyutlardaki, nikel kaplanmış ve pasifleştirilmiş iç yüzeyli çelik tüplerde, kendi buhar basıncı altında sıvılaştırılmış gaz olarak depolanır. Alev alma riskini ortadan kaldırmak amacıyla tüplerin bulunduğu ortamın  $54^\circ\text{C}$ 'yi geçmemesi gerekir, bu sebeple tüpler kuru, serin ve iyi havalandırılmış ortamlarda saklanır [10].

### 2.2.1. Bor Triklorürün Tarihçesi

Borun klor gazı içinde yandığı, 1809'da, J. Davy tarafından bulunmuştur, fakat yanma ürünlerinin analizi yapılmamıştır. 1824'de, J. Berzelius, amorf borun klor gazında ısıtılması ile  $\text{BCl}_3$  gazının meydana geldiğini, kuru amorf borun gaz içerisinde kendiliğinden yandığını ve ön ısıtma yapılmış borun daha yüksek yanma sıcaklığına sahip olduğunu göstermiştir;  $\text{BCl}_3$  gazının hacimce 1.5 katı kadar amonyak ile muamelesinden yanıcı olmayan ve amonyum klorürden ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) daha az uçucu beyaz bir madde olan  $2\text{BCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  oluştuğunu bulmuştur. 1891'de, H. Moissan, amorf borun yanma sıcaklığını  $410^\circ\text{C}$  olarak tanımlamıştır, ayrıca  $\text{H}_2$  ile indirgenmiş Fe ve  $\text{BCl}_3$  reaksiyonundan demir borit ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) elde etmiştir. 1826'da,

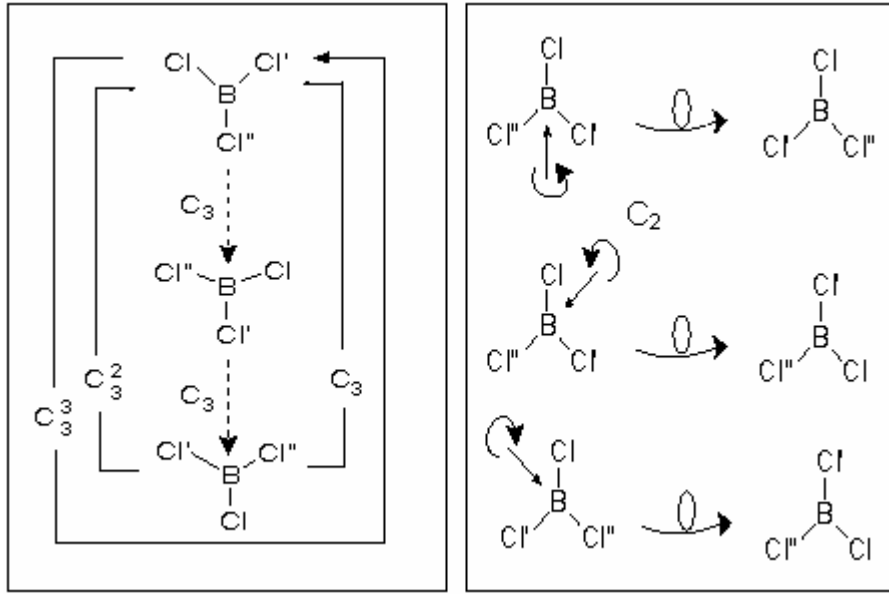
J. Dumas, karbon ve borik asit karışımından yüksek sıcaklıkta  $\text{Cl}_2$  gazı geçirerek  $\text{BCl}_3$  üretmiştir. Berzelius'un analizleri, 1857'de F. Wöhler ve H. Deville; 1903'de de G. Oddo ve M. Tealdi tarafından teyit edilmiştir. Wöhler ve Deville, bor ve hidroklorik asitin yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile  $\text{BCl}_3$  elde etmeye çalışmışlardır, fakat çok miktarda  $\text{SiCl}_4$  oluşması sebebiyle bu yöntemden vazgeçerek  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ve  $\text{PbCl}_2$  ile bor reaksiyonlarından  $\text{BCl}_3$  üretme yollarına gitmişlerdir. 1859'da, C. Martius,  $\text{BCl}_3$  ile hidrojen siyanür ve siyanojen klorürün ilişkisi üzerine çalışmıştır. 1870'de, L. Troost ve P. Hautefeuille,  $\text{BCl}_3$ 'ün yüksek sıcaklıkta  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  ile tepkimeye girdiğini ispatlamışlardır. 1873'de, A. Geuther,  $\text{BCl}_3$  ile azot tetraoksitin ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) muamelesinden  $\text{B}_2\text{O}_3$  katısının ve sarı bor nitrosilklorür ( $\text{BCl}_3.\text{NOCl}$ ) kristallerinin meydana geldiğini açıklamıştır. 1874'de, G. Gustavson, bir tüp içindeki borik asit ile fosfor penta klorürü ( $\text{PCl}_5$ ) 150 °C'de 3-4 gün boyunca ısıtarak, fosforil klorür ( $\text{POCl}_3$ ) oluşmadan  $\text{BCl}_3$  elde etmiştir; aynı zamanda  $\text{PCl}_5$  yerine fosfor triklorodibromür ( $\text{PCl}_3\text{Br}_2$ ) kullanıldığında bortribromür açığa çıkmadan  $\text{BCl}_3$  ve serbest brom üretilebildiğini göstermiştir.  $\text{BCl}_3$  gazını, 150 °C'de sızdırmaz bir tüp içinde sülfür trioksit ( $\text{SO}_3$ ) ile reaksiyona sokarak bor oksit; fosfor pentaoksit ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ile reaksiyona sokarak fosforil klorür ( $\text{POCl}_3.\text{BCl}_3$ ) ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile reaksiyona sokarak bor oksimonoklorür ( $\text{BOCl}$ ) üretmiştir.  $\text{BCl}_3$  ile karbon tetrabromür ( $\text{CBr}_4$ ) ve potasyum siyanür ( $\text{KCN}$ ) reaksiyonlarını incelemiştir;  $\text{BCl}_3$ 'ün 150 °C'de sodyumdan distile edilebileceğini bulmuştur. 1877'de, C. Counciler, sarımsı yeşil bir sıvı olan bor oksitriklorürü ( $\text{BOCl}_3$ ) ısıtarak  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  üretmiştir. 1880'de, H. Briscoe,  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{H}_2$  gazları karışımının elektrik akımına maruz bırakılması sonucunda, sarı, saydam bir sıvının B:Cl=1:3 oranından daha küçük bir atomik oranda meydana geldiğini bulmuştur, bu sıvı muhtemelen bor alt klorürdür. Aynı yılda, C. Michaelis ve P. Becker de ozon tüpünde  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{O}_2$  gazları karışımının elektrik akımıyla teması ile borik asit oluştuğunu ve oksiklorür oluşumuna rastlanmadığını ispat etmiştir. 1881'de, F. Jones ve R. Taylor,  $\text{BCl}_3$ -Mg ilişkisini inceleyerek magnezyum borit ( $\text{Mg}_3\text{B}_2$ ) elde etmiştir. 1889'da, L. Gattermann, ortamdaki nemi uzaklaştırmak için amorf boru kuru  $\text{H}_2$  akımı ile cam tüp içerisinde akkor altı sıcaklığa ısıtmış, sonra  $\text{H}_2$  yerine  $\text{Cl}_2$  beslemiş ve reaksiyon ürünlerini dondurucu bir karışım içinde yoğunlaştırmıştır. A. Besson, 1890'da,  $\text{PH}_3$  ile  $\text{BCl}_3$  gazını ısıya maruz bırakarak beyaz bor fosfinoklorür ( $\text{BCl}_3.\text{PH}_3$ ) katısı üretmiştir. H. Moissan, 1891'de, bor sülfür ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ) ile  $\text{Cl}_2$  veya  $\text{HCl}$  gazlarının 400 °C'deki reaksiyonundan; 1897'de ise P. Williams ile ortak çalışma yaparak

kalsiyum borit ( $\text{CaB}_6$ ) ile  $\text{Cl}_2$  reaksiyonundan  $\text{BCl}_3$  olduğunu bulmuştur. 1892’de, P.C. Chabrié bor ile karbontetraklorürün ( $\text{CCl}_4$ ) 200-250 °C’deki reaksiyonundan  $\text{BCl}_3$  üretme yolunu incelemiştir. 1899’da, S. Rideal,  $\text{BCl}_3$  ile anilin; A. Gautier ise  $\text{BCl}_3$  ile etil siyanür reaksiyonunu gerçekleştirmiştir. 1901’de, J. Tarible, arsen triklorür ( $\text{AsCl}_3$ ) ile  $\text{BBr}_3$  muamelesinden  $\text{BCl}_3$  elde etmeye çalışmıştır. 1902’de, A. Joannis,  $\text{BCl}_3$  ile amonyağın -23 °C ve 0 °C’deki reaksiyonlarından boramid ve amonyum klorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) üretmiştir. 1904’de, H. Schiff,  $\text{BCl}_3$ ’ün alkol ile reaksiyona girerek etil borat meydana getirdiğini göstermiştir. 1905’de, W. Jevons,  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{N}_2$  reaksiyonundan B ve  $\text{N}_2$  içeren beyaz amorf katı olduğunu bulmuştur. 1914’de, A. Stock ve O. Priess, ham  $\text{BCl}_3$ ’ü -80 °C’de yoğunlaştırarak serbest kloru civa veya toz gümüş ile  $\text{BCl}_3$  içerisinden uzaklaştırmışlardır;  $\text{HCl}$  ve  $\text{SiCl}_4$  gazlarını gidermek için de ham  $\text{BCl}_3$ ’ü 78 °C’lik banyoda ve vakumda distile etmişlerdir;  $\text{BCl}_3$ ’ün sıcak civada tepkime vermediğini bulmuşlardır. 1922’de, C. Mazzetti, F. De Carli ile birlikte, ferrobor içeren 500 °C’deki porselen tüpten kuru klor gazı geçirerek, kantitatif verimle  $\text{SiCl}_4$  içermeyen  $\text{BCl}_3$ ; N. Parravano ile birlikte ise,  $\text{BCl}_3$  içinde nikel ve demiri ısıtarak borit üretmiştir [12].

### 2.2.2. Bor Triklorürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bortriklorür, moleküler ağırlığı 117.17 g/mol, ergime noktası -107 °C ve kaynama noktası 12.5 °C olan asidik bir gazdır. 11 °C’de ölçülen sıvı yoğunluğu 1.35 g/cm<sup>3</sup>; 15 °C ve 1 atm’de ölçülen buhar yoğunluğu ise 4.95 g/lt’dir [10,11].

Bortriklorür, trigonal düzlemsel yapıya ve üçgensel simetriye sahiptir, B-Cl bağı arasındaki uzunluk 174 pm ( $174 \cdot 10^{-12}$  m) olmakla birlikte, B-Cl bağları kısmi  $\pi$  karakterlidir. Bir Lewis bazı ile reaksiyonu sonucunda, stereo kimyasında bazı değişiklikler meydana gelir; bor merkezli trigonal düzlemden tetrahedral düzleme geçer ve B-Cl bağlarının  $\pi$  katkıları kaybolur [13]. Cl-B-Cl bağları arasındaki açı 120°’dir. Bu sebeple,  $\text{BCl}_3$ ’ün moleküler yapısında, değişik oryantasyonlar mevcuttur. Üçlü dönme eksen (C<sub>3</sub>) etrafında saat yönünde döndürülerek 3 adımda orijinal konumuna getirilir ve 3 farklı oryantasyon elde edilir; ilaveten 3 tane de ikili dönme eksen (C<sub>2</sub>) vardır.  $\text{BCl}_3$  üzerindeki C<sub>3</sub> ve C<sub>2</sub> simetrisi Şekil 2.1’de verilmektedir; C<sub>3</sub><sup>2</sup>, 240°’lik ve C<sub>3</sub><sup>3</sup> 360°’lik dönme yönünü ifade etmektedir.  $\text{BCl}_3$ , kompleks bileşiklerde denge geometrisinden piramidal yapıya dönerek distorsiyona uğrar ve B-Cl bağları arasındaki açı 113.5 °C olur [7,14].



**Şekil 2.1:** BCl<sub>3</sub> üzerindeki C<sub>3</sub> ve C<sub>2</sub> simetri adımları [7]

Trihalojenürler, elektron verici birçok bileşikle reaksiyona girerek yeni ürünler oluştururlar, yani koordinatif olarak doymamışlardır. Bu yapı, bor atomunun p<sub>z</sub> orbitalinin dolu olmaması ile ilişkilendirilir. Borun dolmamış p<sub>z</sub> orbitali ile halojenürdeki bağ yapmamış orbitallerin üst üste çakışması molekülün elektron alıcı özelliğini azaltır fakat B-X bağının gücünü artırır. Bor-halojenür p<sub>z</sub> çakışması, halojenürün artan büyüklüğü ile azalır. Elektron alma gücü ve aktif hidrojen atomu içeren bileşiklere karşı genel reaktivitesi BF<sub>3</sub><BCl<sub>3</sub><BBBr<sub>3</sub><BI<sub>3</sub> sıralamasını alır. 0.33±0.2 eV elektron afinitesi ile elektron alma gücünde en zayıf ikinci trihalojenür olan BCl<sub>3</sub>, B-Cl bağının gücü açısından değerlendirildiğinde, yaklaşık 443.9 kJ/mol olan bağ enerjisi ile baştan ikinci sırada yer alır [13,15].

Bortriklorür, Lewis asidi olarak davranır; kararsız proton içeren inorganik veya organik bileşikler ile reaksiyona girerek HX (X=Cl, Br, I) yapısını elimine eder [13]. Su, alkol, tiol, oksijen, anilin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), fosfin (PH<sub>3</sub>), amin (R-NH<sub>2</sub>), diazot tetraoksit (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), yağ gibi organik maddeler ve alkalilerle şiddetli reaksiyonlara girer, su varlığında birçok metali korozyona uğratar. Nemli ortamda, hızlı bir şekilde hidroklorik ve borik asite hidrolize olur; alkol ile solvoliz reaksiyonu verir. Termal parçalanma ürünü olarak Cl<sub>2</sub> gazı açığa çıkarır. Polimerleşme reaksiyonu yoktur. Bakır, pirinç, alüminyum gibi metaller ve porselen ile kullanımı uygun değildir; sodyum ile 610 °C’de, potasyum ile 300 °C’de ve magnezyum ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek metalik boritler oluşturur [10,11,16]. Bortriklorür, karbon tetraklorür (CCl<sub>4</sub>), silisyum tetraklorür (SiCl<sub>4</sub>), kükürt monoklorür (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), kükürt

diklorür (SCl<sub>2</sub>), kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>), kalay tetraklorür (SnCl<sub>4</sub>), tetrakloroetilen (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), pentakloroetan (C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>), kloroform (CHCl<sub>3</sub>) ve trikloroetilen (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>) içerisinde çözünür. Oksijen, kükürt, azot, fosfor ve arsen gibi donör atomlar içeren Lewis bazları ile kompleks bileşikler oluşturur. Bazı geçiş metalleri de Lewis bazı gibi davranarak, bortriklorür ile [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>3</sub>.Pt.2BCl<sub>3</sub>, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Rh(CO)Cl.BCl<sub>3</sub> gibi kompleks bileşikler oluşturur. Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), metanol (CH<sub>3</sub>OH) ve bütanol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) ile reaksiyonu sonucunda, alifatik ve aromatik asitlerin esterleri oluşur [15].

Bor triklorürün uyuşabildiği malzemeler, ferritik çelik ve paslanmaz çelik, karbon çeliği, nikel, bronz, teflon, kloroflorokarbon, politetrafloroetilen, poliklorotrifloroetilen, vinilidin poliflorür, polipropilen; uyuşabildiği gazlar ise argon, bor triflorür, karbon dioksit, klor, helyum, hidrojen klorür, nitrojen, nitrojen triflorür, silikon tetraklorür, silikon tetraflorür, sülfür hekzaflorür ve triklorosilandır [17].

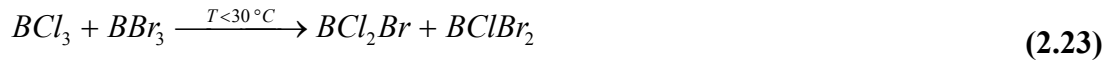
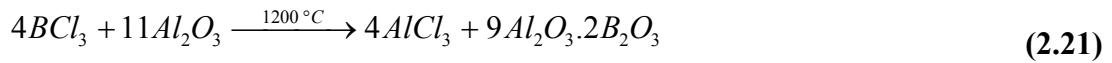
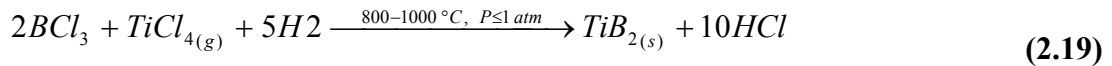
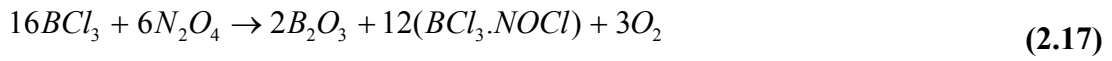
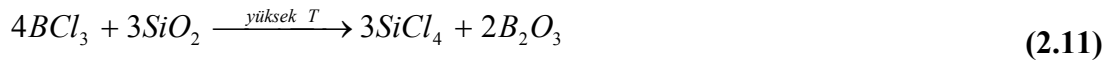
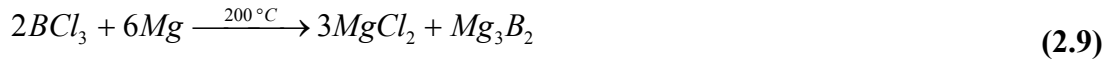
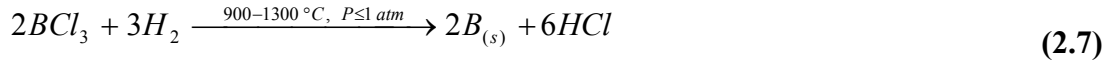
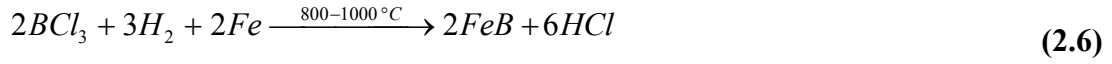
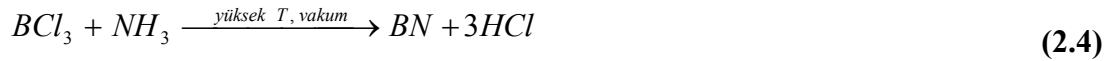
Bor triklorürün amorf bordan gaz fazda oluşum ısısı 373 J; sıvı fazda ise 391 J'dur. Sıvı BCl<sub>3</sub>'ün elektrik iletkenliği sıfıra yakındır, 0 °C'de tuzları ve güçlü asitleri iyonlaştırma eğilimi yoktur [12]. BCl<sub>3</sub> gazına ait diğer fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 2.12'de verilmektedir.

**Tablo 2.12:** Bor triklorür gazının fiziksel ve kimyasal özellikleri [7,10,14,15]

|                        |                                                                                          |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kritik sıcaklık        | 178.8 °C                                                                                 |
| Kritik basınç          | 3870 kPa, 38.197 atm                                                                     |
| Buhar basıncı          | 131.7 kPa, 1.3 atm (21.1 °C'de)                                                          |
| Buharlaşma gizli ısısı | 203.15 kJ/kg                                                                             |
| Viskozite              | 0.342 cP (0 °C'de), 0.0108 cP (15 °C'de)                                                 |
| Spesifik hacim         | 0.206 m <sup>3</sup> /kg (1 atm ve 21 °C'de)                                             |
| Isı kapasitesi         | Gaz için: 0.0628 kJ/mol.K<br>Sıvı için: 0.121 kJ/mol.K<br>(1 atm ve 25 °C'de)            |
| Entalpi                | ΔH <sub>buharlaşma</sub> = 23.8 kJ/mol<br>ΔH <sub>hidroliz</sub> = -289 kJ/mol (25°C'de) |

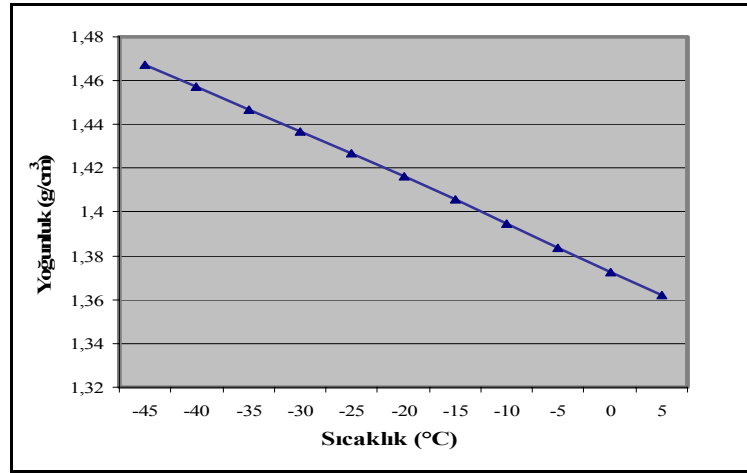
Bor triklorür gazının girdiği tüm kimyasal tepkimeler, (2.1)-(2.26) reaksiyonları ile gösterilmiştir [15,16,18,19].





% 0.77'den az  $\text{Cl}_2$  ve % 0.5'den az  $\text{COCl}_2$  içeren % 98.8 safiyetteki  $\text{BCl}_3$  gazına,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yoğunlaştırma, 3 basamaklı vakum distilasyon,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de civa ile yıkama ve  $\text{Cl}_2$  uzaklaştırma işlemleri uygulanmak suretiyle elde edilen temiz ve renksiz  $\text{BCl}_3$  sıvısının manyetik yoğunluk-ölçer ile elde edilen  $+5\text{ }^\circ\text{C}$  ile  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  arasındaki yoğunluk değerleri Şekil 2.2'de verilmektedir. Bu değerler, maksimum % 0.07 sapma gösteren (2.27) eşitliği ile ifade edilmektedir.

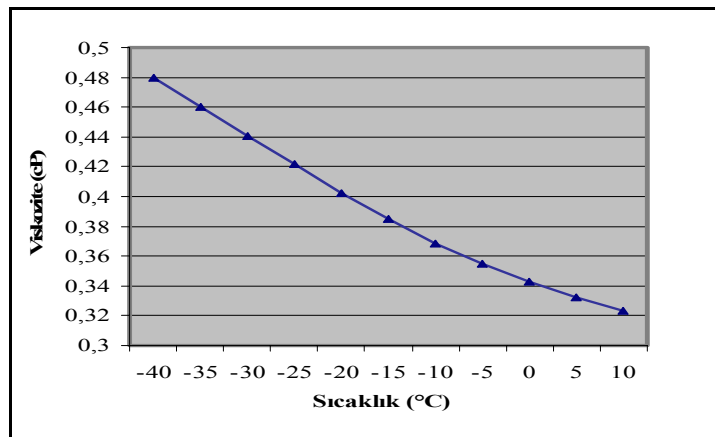
$$\rho = 1.373 - 0.002159 \times T - 8.377 \cdot 10^{-7} \times T^2 \quad (2.27)$$



Şekil 2.2: Sıvı  $\text{BCl}_3$ 'ün yoğunluk-sıcaklık ilişkisi [20]

$\text{BCl}_3$  sıvısının viskozimetre ile elde edilen  $+10\text{ }^\circ\text{C}$  ile  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  arasındaki viskozite değerleri cP ( $10^{-2} \cdot \text{g/cm.s}$ ) cinsinden Şekil 2.3'de verilmektedir. Bu değerlerin, maksimum % 0.8 sapma gösteren (2.28) eşitliği ile ifade edilmesi uygundur.

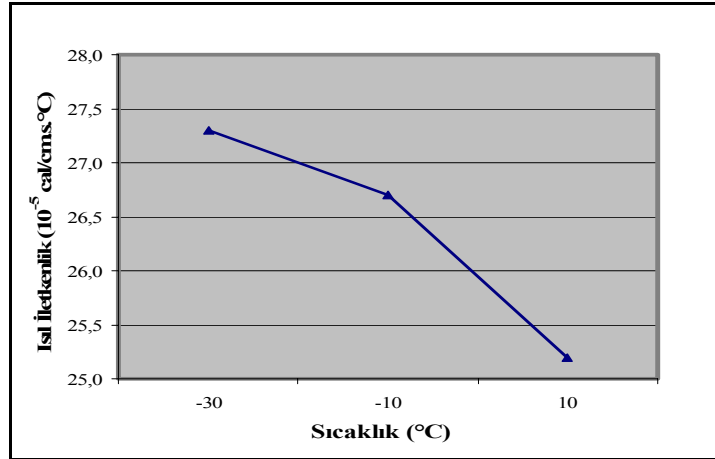
$$\mu = \frac{0.34417}{1 - 0.0069662 \times T - 5.9013 \cdot 10^{-6} \times T^2} \quad (2.28)$$



Şekil 2.3: Sıvı  $\text{BCl}_3$ 'ün viskozite-sıcaklık ilişkisi [20]

$\text{BCl}_3$  sıvısının platin ısıtma filamanı merkezli borosilikat cam tüp içerisinde ölçülen ısı iletkenlik değerlerinde bazı sıçramalar görüldüğü için,  $+10^\circ\text{C}$ ,  $-10^\circ\text{C}$  ve  $-30^\circ\text{C}$  olmak üzere sadece üç sıcaklık değeri için Şekil 2.4’de gösterilmektedir. Bu değerler, (2.29) eşitliği ile ifade edilmektedir.

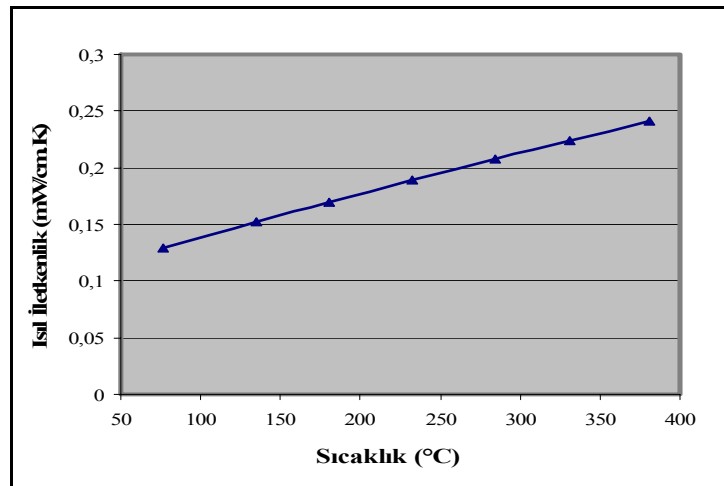
$$k = 10^{-5} [25.88 - 0.525 \times T] \quad (2.29)$$



Şekil 2.4: Sıvı  $\text{BCl}_3$ ’ün ısı iletkenlik-sıcaklık ilişkisi [20]

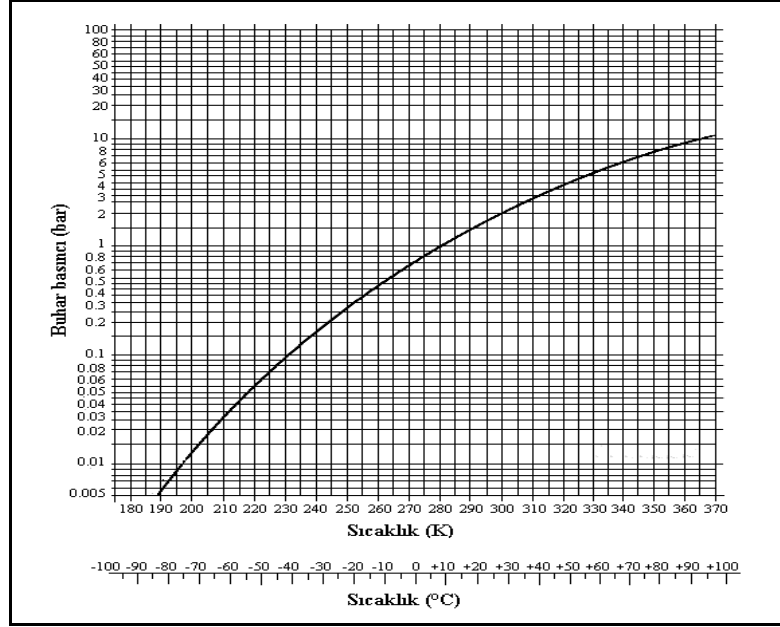
% 99.9 safiyetteki  $\text{BCl}_3$ ’ün, paslanmaz çelik hücre içerisine monte edilmiş tungsten-renyum filamanlar ve ısı iletken dedektör (katarometre) kullanılarak 1 atm basınçta ve  $55\text{-}380^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ölçülen ısı iletkenlik değerleri ( $\lambda$ ) Şekil 2.5’de verilmektedir.  $\text{BCl}_3$  gazının ısı iletkenlik değerleri, (2.30) ile verilen ampirik eşitliğe uymaktadır; değerlere ait sapma yaklaşık olarak  $10^{-7}$ ’dir.

$$\lambda = 0.0962 + 0.4509 \times 10^{-3} (T) - 0.2906 \times 10^{-6} (T)^2 + 0.2855 \times 10^{-9} (T)^3 \quad (2.30)$$



Şekil 2.5: Gaz  $\text{BCl}_3$ ’ün ısı iletkenlik-sıcaklık ilişkisi [21]

Bor triklorüre ait sıvı-buhar denge eğrisi, -80 °C ile 100 °C arasındaki değerler için Şekil 2.6’da verilmektedir. 25 °C oda sıcaklığında yaklaşık 2 bar buhar basıncına sahiptir.



**Şekil 2.6:** BCl<sub>3</sub> gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı [22]

Bor triklorür, genellikle % 99.5-99.9 saflıkta üretilmektedir, bu safiyete sahip BCl<sub>3</sub> gazlarının içerdiği gaz empürite miktarları Tablo 2.13’de verilmektedir. Tablo 2.13’de verilen azot, oksijen, karbon monoksit, karbon dioksit, klor, metan ve hidro klorik asit empüriteleri genellikle GC veya GC-MS ile analiz edilir; fosgen empüritesi için ise FTIR analizi yaygın olarak kullanılmaktadır. BCl<sub>3</sub> gazı bünyesinde, krom, demir, mangan, nikel, magnezyum, alüminyum, kadmiyum, kurşun, çinko gibi metalik empüriteler de bulunabilir; ppb mertebesindeki bu metalik empüriteler ICP-MS ile analiz edilir. Çeşitli safiyetteki BCl<sub>3</sub> gazı için fiyatlar 7,6-190 USD/kg arasında değişmektedir [9,10].

**Tablo 2.13:** Maksimum safiyetteki BCl<sub>3</sub>’ün içerdiği gaz empürite miktarları [10]

| Empüriteler (ppm)   | % 99.5 safiyette BCl <sub>3</sub> | % 99.9 safiyette BCl <sub>3</sub> |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| N <sub>2</sub>      | 4                                 | 1                                 |
| O <sub>2</sub> + Ar | 1                                 | 1                                 |
| CO                  | 0.5                               | 0.2                               |
| CO <sub>2</sub>     | 1                                 | 1                                 |
| COCl <sub>2</sub>   | 0.5                               | 0.1                               |
| Cl <sub>2</sub>     | 2                                 | 0.5                               |
| CH <sub>4</sub>     | 0.5                               | 0.5                               |
| HCl                 | 50                                | 25                                |

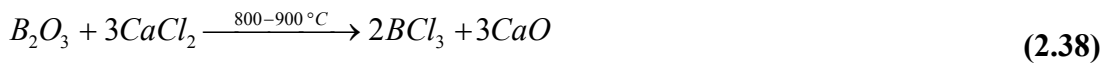
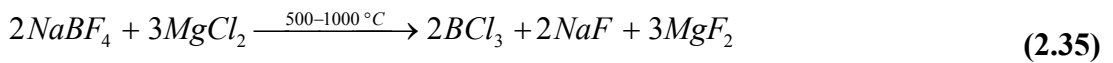
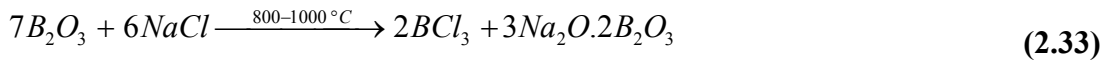
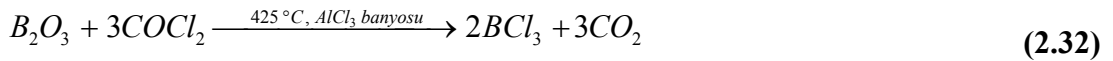
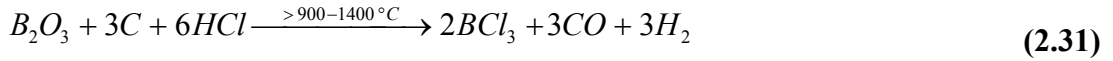
### 2.2.3. Bor Triklorürün Kullanım Alanları

- Dibor tetraklorür ( $B_2Cl_4$ ), tetrabor tetraklorür ( $B_4Cl_4$ ) ve bor oksiklorür (BClO) gibi bor sub-klorürlerin üretiminde
- Bor hidrürlerin (diboran, pentaboran, dekaboran) ve bor nitrürlerin sentezinde
- Metal borür (lantan hegzaborür) üretiminin başlangıç malzemesi olarak
- Yüksek performanslı yakıt ve roket yakıtı eldesinde
- Petrol endüstrisinde polimerizasyon ve parçalanma katalizörü olarak
- Yüksek çekme mukavemetine sahip bor, bor karbür ve bor nitrür fiberlerinin CVD yöntemi ile üretiminde
- Kimyasal buhar biriktirme için bor kaynağı olarak
- Minimum % 99.5 saflıkta elementer bor üretimi için temel hammadde olarak
- Organik bor bileşiklerinin üretiminde
- Katyonik polimerizasyonda katalizör olarak
- İnden ( $C_9H_8$ ) kopolimerizasyonunda katalizör olarak
- Siklo pentadien ( $C_5H_6$ ) polimerizasyonunda katalizör olarak
- Alkil ve aromatik halosilanların üretiminde
- Alüminyum (Al), magnezyum (Mg), bakır (Cu), çinko (Zn) eriyiklerinden nitrür, karbür ve oksit giderilmesinde
- Çeliğin yüksek sıcaklıkta borlanması
- Silikon ve alüminyumun plazma asitlendirilmesinde
- Yarı-iletken üretiminde (özellikle epitaksiyal silikon üzerinde) p-tipi dopant (bor) kaynağı olarak
- Kompresyon, adsorpsiyon ve absorpsiyon proseslerinde soğutucu olarak
- Cam fiberlerin optik ve termal özelliklerinin değiştirilmesi için fiber optiklerin üretiminde
- Stiren ve silisyum üretiminde katalizör olarak
- Sıvı sülfür trioksit ( $SO_3$ ) için dengeleyici madde olarak (katı polimer oluşumunu önlemek için)
- Dehidratasyon ajanı olarak
- Seyreltik asitler ile çözündürülemeyen maddelerden selülozik bileşenlerin ayrılmasında klorlayıcı ajan olarak
- Kuru hidroklorik asit kaynağı olarak
- $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında termostatik kontrol edici olarak

- Vakum tanklarında tıkama malzemesi olarak
- Kurutucular için polimerizasyon maddesi olarak
- Eritgen madde olarak
- Isıl işlem fırınlarındaki magnezyum yangınlarının söndürülmesinde
- Alüminyum, demir, çinko ve tungsten alaşımları için lehim flaksı olarak
- Alüminyum alaşımlarının, silikonun, tungsten ve tungsten silisit gaz plazma ortamında dağlanmasında
- Esterleşme ayırıcı olarak
- Lewis asit katalizörü olarak, olefin ve fosfazinlerin polimerizasyonunda
- Alüminyum eriyiğinin BCl<sub>3</sub> buharına maruz bırakılarak alüminyum dökümün geliştirilmesinde
- Farmasötik endüstrisinde
- Elektrik rezistansı üretiminde kullanılmaktadır [7,9-11,15].

#### 2.2.4. Laboratuvar Koşullarında Bor Triklorür Hazırlama Yöntemleri

Bortriklorür eldesi için gerçekleştirilmiş olan bazı yöntemler, (2.31)-(2.38) reaksiyonları ile kısaca özetlenmiştir [15,19,23].



Bu yöntemlerde değişiklikler yapmak mümkündür. Bor kaynağı olarak, (2.31)'de metal boratlar; (2.35) ve (2.36)'de KBF<sub>4</sub> kullanılabilir; klorlama ajanı olarak (2.33)'de diğer alkali metal halidler kullanılabilir [15].

(2.31)-(2.38) ile verilen reaksiyonlar gereğince BCl<sub>3</sub> eldesi uygun gözükse de, ticari anlamda bu reaksiyonları uygulamak mümkün değildir, bu reaksiyonlar sadece laboratuvar ölçekli BCl<sub>3</sub> eldesi için uygundur.

### 2.3. Fosgen

Fosgen, halojenli alifatik hidrokarbon grubuna ait, karbonil klorür, kloroformil klorür, karbon oksiklorür ve karbonil diklorür olarak da adlandırılan bir gazdır. Moleküler formülü COCl<sub>2</sub> olan bu gaz, düzlemsel moleküler yapıya sahiptir.

Uçucu, yanıcı olmayan, yüksek derecede toksik ve koroziv bir gazdır, soğutulduğu veya sıkıştırıldığı zaman sıvılaşır. Normal sıcaklık ve basınç koşullarında renksizdir, fakat hava, su ve amonyak ile temas ettiği takdirde beyaz veya sarımsı bir duman şeklini alır, yüksek konsantrasyonlarda güçlü ve boğucu bir kokusu vardır, kanserojendir [24]. Fosgene 4 mg/m<sup>3</sup> (1 ppm) konsantrasyonlara kadar maruz kalma durumunda, 12-24 saat süre ile farkedilir belirtiler görülmemesine rağmen, bu oran 40 mg/m<sup>3</sup> (10 ppm) mertebesinin üzerine çıktığında öldürücü olabilmektedir. COCl<sub>2</sub> gazının insan üzerinde yarattığı etkilerin maruz kalma süresi ve konsantrasyon limitlerine göre sınıflandırılması Tablo 2.14’de verilmekte ve bu değerler (2.39) eşitliği ile ppm’e çevrilebilmektedir [25].

$$Y (mg / m^3) = \frac{X (ppm) . 99}{24.45} \quad (2.39)$$

**Tablo 2.14:** COCl<sub>2</sub> gazına maruz kalma süresine bağlı olarak etki limitlerinin sınıflandırılması [25]

| <i><b>Maruz Kalma Süresi (saat)</b></i> | <i><b>Konsantrasyon Limitleri (mg/m<sup>3</sup>)</b></i> |                             |                             |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                         | <i><b>Hafif Etki</b></i>                                 | <i><b>Şiddetli Etki</b></i> | <i><b>Öldürücü Etki</b></i> |
| 0.5                                     | 1.2-0.8                                                  | 11.5-8.9                    | 38.8-29.4                   |
| 1                                       | 0.8-0.5                                                  | 7.3-5.8                     | 24.6-18.3                   |
| 4                                       | 0.3-0.2                                                  | 2.9-2.3                     | 9.9-6.8                     |
| 8                                       | 0.2-0.1                                                  | 1.9-1.4                     | 6.3-4.0                     |

COCl<sub>2</sub> gazının verdiği bu zarar, iki klorür atomuna bağlı, yüksek reaktiviteye sahip karbonil grubundan kaynaklanmaktadır ki bu da insan vücudunda enzimleri engelleyerek alveollerde HCl oluşmasına sebep olur. Poliüretan ve polikarbonat endüstrisinde çalışanlar, kimyagerler, cam işçileri, kaynakçılar, itfaiyeciler, açık alev varlığında parlamaz kimyasal boya ile çalışanlar, özellikle klorlu hidrokarbonların

ayrışması sonucu oluşan  $\text{COCl}_2$  gazının tehlikesi altında bulunurlar.  $\text{COCl}_2$  gazının düşük konsantrasyonlarına bir süre maruz kalınması, göz, deri ve mukoz tabakada tahrişe, solunum sisteminde yanmaya ve hatta akciğer ödemeine neden olur. Böyle bir durumda, eller ve gözler en az 15 dakika bol su ile yıkanmalı, suni tenefüs yapılmalı ve mutlaka tıbbi yardım alınmalıdır. Dolayısıyla,  $\text{COCl}_2$  gazına maruz kalınan ortamlarda, iyi bir havalandırma sistemi bulunması, koruyucu gözlük, eldiven, giysi veya tamyüz maskeli hava tüplü ve pozitif basınçlı solunum sistemi ile çalışılması şarttır [24].

### **2.3.1. Fosgenin Tarihçesi**

Fosgen gazı ilk olarak 1812’de, Sir Humphrey Davy tarafından, karbon monoksit ve klor gazlarının odun kömüründen geçirilerek sentezlenmesiyle bulunmuştur [26]. 1. Dünya Savaşı’nda, 1915’de Fransızlar, 1917’de Almanlar tarafından ilk kimyasal silah olarak kullanılmış ve 100.000 kişinin ölümüne sebep olmuştur. 2. Dünya Savaşı’nda da Japon ordusu tarafından kullanılan fosgen gazının en yakın kullanımı ise, 1987 yılında İran ve Irak arasında yapılan savaşta olmuştur.

### **2.3.2. Fosgenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

$\text{COCl}_2$ , moleküler ağırlığı 98.92 g/mol, ergime noktası  $-128\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kaynama noktası  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sıvı yoğunluğu  $1.4\text{ g/cm}^3$  ve buhar yoğunluğu  $4.35\text{ g/l}$  olan bir gazdır. Düzlemsel yapıya sahiptir ve bağları arasındaki açı  $90^{\circ}$ ’dir.  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’nin üzerine ısıtıldığında parçalanarak,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  gibi toksik, yakıcı ve koroziv gazlar açığa çıkarır. Suda yavaşça çözünerek  $\text{CO}$  ve  $\text{HCl}$  oluşturur; bu yavaş çözünme sebebi ile zayıf uyarıcı özelliklere sahiptir, havadan yaklaşık 4 kat daha ağır olduğu için farkedilinceye kadar alt bölgelerde birikir. Benzen, toluen, kloroform, asetik asit, birçok sıvı hidrokarbon ve yağda çözünür.  $\text{NaOH}$  çözeltisi, susuz amonyak, alkaliler ( $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Li}$ ), aminler, amidler, güçlü oksidanlar ve izopropil alkol ile şiddetli reaksiyona girerek patlamalara neden olabilir. İzobüten, izopiren, nitril, kloropiren, silikon elastomerleri ile hidrokarbon ve florokarbon esaslı yağlayıcılar ile kullanımı uygun değildir; kimyasal reaksiyon sonucu kütle kaybına ve malzemenin kirlenmesine neden olur.  $\text{COCl}_2$ , birçok metale karşı koroziftir, fakat tantal, platin ve altın nemli ortamda  $\text{COCl}_2$ ’ye karşı çok yüksek korozyon direncine sahiptir. Paslanmaz çelik, ferritik çelik, bakır, pirinç, politetrafloroetilen, poliklorotrifloroetilen, vinilidin poliflorür, etilen-propilen elastomeri ve

kloroflorokarbonlar ile kullanılabilir [24,26].  $\text{COCl}_2$  gazına ait diğer kimyasal ve fiziksel özellikler Tablo 2.15’de verilmektedir.

**Tablo 2.15:**  $\text{COCl}_2$  gazının fiziksel ve kimyasal özellikleri [26]

|                             |                                              |
|-----------------------------|----------------------------------------------|
| Kritik sıcaklık             | 182 °C                                       |
| Kritik basınç               | 5670 kPa, 55.96 atm                          |
| Buhar basıncı               | 161.6 kPa, 1.6 atm (20 °C’de)                |
| Buharlaştırma gizli ısı     | 24.39 kJ/kg (kaynama noktasında ve 1 atm’de) |
| Sıkıştırılabilirlik faktörü | 0.285                                        |
| Spesifik hacim              | 0.243 m <sup>3</sup> /kg (1 atm ve 21 °C’de) |
| Isı kapasitesi              | 0.057 kJ/mol.K (1 atm ve 25 °C’de)           |
| Havada bulunma limiti       | 0.014 mg/m <sup>3</sup>                      |

### 2.3.3. Fosgen Üretimi

Dünya çapında yıllık üretimi 1 milyon tondan fazla olan  $\text{COCl}_2$  gazı, katalizör görevi yapan ve yüksek poroziteye sahip karbon yatağından, saflaştırılmış CO ve  $\text{Cl}_2$  gazının geçirilmesi ile (2.40) reaksiyonu uyarınca üretilmektedir.



(2.40) ile gösterilen reaksiyon, 50-150 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir ve ekzotermiktir; 250 °C’nin üzerinde ise, oluşan fosgen tekrar CO ve  $\text{Cl}_2$ ’ye parçalanır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının uzaklaştırılması için reaksiyon sürekli olarak soğutulmalıdır. Aslında,  $\text{COCl}_2$  üretimi sırasında, ozon tabakasına zarar veren ve çevresel kirliliğe neden olan  $\text{CCl}_4$  gazı da az miktarda oluşmaktadır. Bunu önlemek için, pahalı ekipmanlar kullanmak yerine,  $\text{CCl}_4$  emisyonunu azaltan ve prosesi maliyet ve süre açısından daha verimli hale getiren  $\text{COCl}_2$  katalizörleri üretilmiş ve uygulamaya geçirilmiştir [25,26].

Üretimi yapılan bir kimyasal olmakla birlikte klorlanmış bileşiklerin ısı veya ışık ile ayrışması ve klor içeren organik bileşiklerin ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) yanması sonucunda da küçük miktarlarda doğal olarak elde edilmektedir [26].

$\text{COCl}_2$ , üretimi kolay fakat depolanması zor bir gazdır; 250 °C’nin üzerinde kararsız davranış göstermesi sebebiyle soğutulur ve 5 atm basınç altında, sıvı olarak veya toluen içinde çözelti olarak çelik silindirlere depolanır ve 52 °C’de muhafaza edilir. Fakat depolama ve nakliye alanındaki güvenlik problemleri nedeniyle genellikle aynı tesis içerisinde üretilip tüketilmesi tercih edilir [24].

### 2.3.4. Fosgen Parçalanma Mekanizması

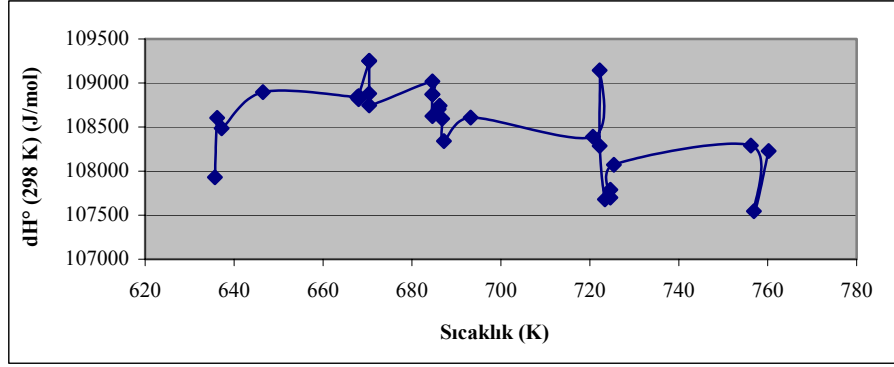
$\Delta H^\circ(298 \text{ K})$  değerinin, yüksek sıcaklıklarda düşüş gösterdiği Tablo 2.16’da görülmektedir. Bu da, yüksek sıcaklıklarda (2.41) eşitliğinde gösterilen  $p(\text{CO})$  ve/veya  $p(\text{Cl}_2)$  değerlerinin daha düşük,  $p(\text{COCl}_2)$  değerinin ise daha büyük olması gerektiğine işaret eder [27].

$$K_p(T) = \frac{p(\text{CO}) \times p(\text{Cl}_2)}{p(\text{COCl}_2)} \quad (2.41)$$

**Tablo 2.16:**  $\text{COCl}_2$  oluşum mekanizmasında  $\Delta H^\circ$ -T ilişkisi [27]

| T<br>(K) | $K_p(T)$<br>(atm)      | $\Delta H^\circ(298 \text{ K})$<br>(J/mol) |
|----------|------------------------|--------------------------------------------|
| 637.2    | $1.843 \times 10^{-2}$ | 108486.936                                 |
| 646.5    | $2.289 \times 10^{-2}$ | 108896.968                                 |
| 667.7    | $4.395 \times 10^{-2}$ | 108838.392                                 |
| 668      | $4.447 \times 10^{-2}$ | 108817.472                                 |
| 668      | $4.421 \times 10^{-2}$ | 108850.944                                 |
| 670.4    | $4.414 \times 10^{-2}$ | 109248.424                                 |
| 670.4    | $4.412 \times 10^{-2}$ | 109252.608                                 |
| 670.4    | $4.718 \times 10^{-2}$ | 108880.232                                 |
| 670.4    | $4.832 \times 10^{-2}$ | 108746.344                                 |
| 684.6    | $6.893 \times 10^{-2}$ | 109018.304                                 |
| 684.6    | $7.072 \times 10^{-2}$ | 108871.864                                 |
| 684.6    | $7.072 \times 10^{-2}$ | 108871.864                                 |
| 684.6    | $7.385 \times 10^{-2}$ | 108625.008                                 |
| 686      | $7.575 \times 10^{-2}$ | 108704.504                                 |
| 686.2    | $7.566 \times 10^{-2}$ | 108742.16                                  |
| 686.8    | $7.895 \times 10^{-2}$ | 108595.72                                  |
| 687.2    | $8.342 \times 10^{-2}$ | 108340.496                                 |
| 693.2    | $9.377 \times 10^{-2}$ | 108608.272                                 |
| 720.7    | $1.988 \times 10^{-1}$ | 108390.704                                 |
| 722.2    | $1.821 \times 10^{-1}$ | 109143.824                                 |
| 722.2    | $2.1 \times 10^{-1}$   | 108286.104                                 |
| 723.4    | $2.393 \times 10^{-1}$ | 107679.424                                 |
| 724.6    | $2.42 \times 10^{-1}$  | 107788.208                                 |
| 724.6    | $2.455 \times 10^{-1}$ | 107700.344                                 |
| 725.4    | $2.354 \times 10^{-1}$ | 108072.72                                  |
| 756.2    | $4.691 \times 10^{-1}$ | 108290.288                                 |
| 756.9    | $5.363 \times 10^{-1}$ | 107545.536                                 |
| 760.2    | $5.183 \times 10^{-1}$ | 108227.528                                 |

$\text{COCl}_2$  gazı, 250 °C üzerindeki sıcaklıklarda kararsız olup oluşum entalpisi sürekli değişim göstermektedir ve bu değişim 364-487 °C için Şekil 2.7’de verilmektedir.



**Şekil 2.7:** COCl<sub>2</sub> gazına ait ΔH°-T grafiği

Cl<sub>2</sub> gazının standart oluşum entalpisi, 108574.8 J/mol ve CO gazının standart oluşum entalpisi –110541.28 J/mol değerinde olup, COCl<sub>2</sub> gazının standart oluşum entalpisi (2.42) eşitliğinden –219116.08 J/mol olarak bulunur [27].

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{COCl}_2, g, 298 \text{ K}) = \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}, g, 298 \text{ K}) - (108574.8 \text{ J/mol}) \quad (2.42)$$

### 2.3.5. Fosgenin Kullanım Alanları

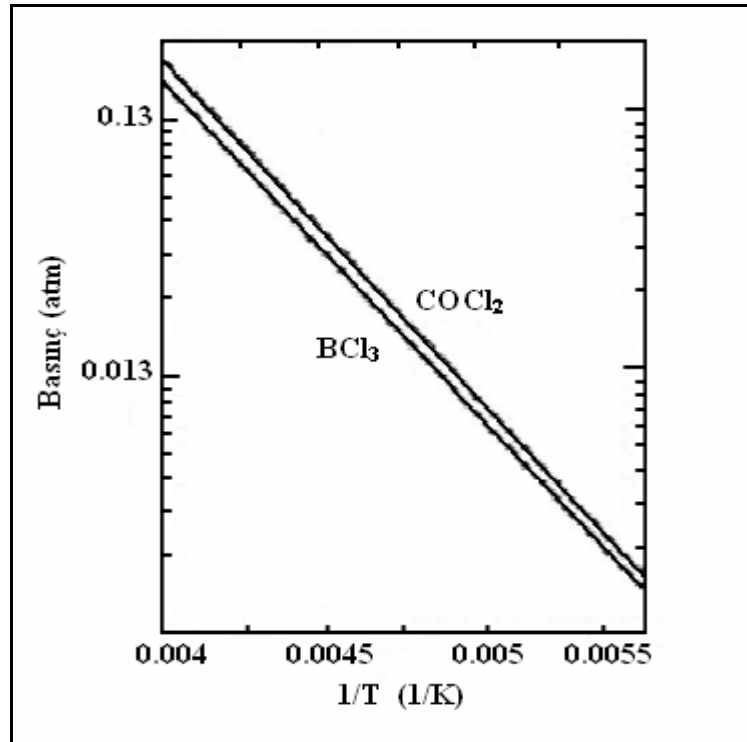
Üretilen COCl<sub>2</sub> gazının % 90'ı, polimer, boya, böcek ilacı ve ecza endüstrilerinde, poliüretan ve polikarbonat reçine, asit klorür, izosiyanat, karbonik asit esterleri, anilin boya ve sentetik köpük üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, uranyum ve alüminyum zenginleştirme prosesinde, cam üretimi için kum ağartılmasında ve organik kimyada sentetik ayıraç (organik karbonat, kloroformat) olarak kullanımı da mümkündür. Özellikle son yıllarda, kompakt disk ve hafif, plastik araba parçaları kullanımının artması ile bunların yapımında kullanılan ve COCl<sub>2</sub> katkısı ile üretilen poliüretan ve polikarbonat reçinler ön plana çıkmıştır [26].

### 2.3.6. COCl<sub>2</sub> ve BCl<sub>3</sub> Gazlarının Buhar Basıncı İlişkisi

Ticari amaçlara uygun BCl<sub>3</sub> gazı içerisinde en fazla 1000 ppm COCl<sub>2</sub> empüritesi tolere edilebilmektedir. COCl<sub>2</sub> empüritesini uzaklaştırmak suretiyle yüksek safiyette BCl<sub>3</sub> gazı elde etmek gereksinimi ortaya çıkmaktadır. COCl<sub>2</sub> gazını BCl<sub>3</sub> bünyesinden gidermek için, en bilinen şekilde, 1000 °C ve üzerinde termal parçalama, 300-700 °C'de karbon katalizörü ile ayırma ve fraksiyonlu distilasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Endüstriyel saflaştırma prosesleri, genellikle ana madde ile empürite arasındaki makroskopik fiziksel büyüklükler farkını kullanır. Örneğin, fraksiyonlu distilasyon

belli bir sıcaklıkta ayrılan bileşiklerin buhar basınçları arasındaki farkı kullanır; iyi bir ayırımın gerçekleşmesi için iki bileşiğin kaynama noktaları farkı en az 10 °C olmalıdır. Fraksiyonlu distilasyon, saflaştırma için çok uygun ve kolay bir yöntem olmasına rağmen,  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazlarının Şekil 2.8’de verilen buhar basınç eğrilerinin birbirlerine çok yakın olması ve iki bileşiğin aynı oranda distile edilmesi sebebiyle bu gazlar için uygun değildir. Fiziksel ayırma işlemleri, saflık derecesi yükseldikçe veya empürite konsantrasyonu düştükçe zorlaşır ve verimsiz bir hale gelir bu sebeple,  $\text{COCl}_2$ ’nin tam olarak  $\text{BCl}_3$  bünyesinden ayrılabilmesi için 1000-1100 defa tekrarlanan fraksiyonlu distilasyon işlemine ihtiyaç vardır.



**Şekil 2.8:**  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazlarının buhar basıncı-(sıcaklık)<sup>-1</sup> eğrileri [28]

Fiziksel yöntemler kullanılarak yapılan saflaştırma işlemlerinde, ayırma seçiciliğinin düşük olması, daha verimli ve maliyetli proseslere ihtiyaç duyulmasına neden olur.

#### 2.4. Klor

Klor gazı, yeşil-sarı renkli, keskin kokulu korozif, tehlikeli, zehirli ve kanserojen bir gazdır. Yanıcı değildir, fakat diğer maddelerin yanmasını teşvik eder; yangınlar ise püskürtülen su,  $\text{CO}_2$  ve kuru kimyasallar ile söndürülebilmektedir.

Kısa süreli maruz kalma limitleri, 15 dakika için 3  $\text{mg/m}^3$  (1 ppm), 8 saat için ise 1.5  $\text{mg/m}^3$  (0.5 ppm)’dir. Aşırı maruz kalmaya bağlı belirtileri, öksürük, solunum

yetmezliği, göğüs ağrısı, bulantı, kusma, yanma, kızarma, su toplanması, dış minelerinin aşınmasıdır; yüksek konsantrasyonları ise bilinç kaybı ve ölüme neden olabilir.

Teneffüs yoluyla aşırı klor maruz almış hasta, açık havaya çıkartılmalı, solunumu ve kalp atışları kontrol edilmeli; solunum zorluğu varsa suni teneffüs yapılmalı, O<sub>2</sub> verilmelidir ve tıbbi yardım alınmalıdır. Klorun deriye ve göze temas etmesi durumunda ise, temas bölgesi en az 20 dakika bol su ile yıkanmalıdır. Kaza sonucu dökülme, sızıntı gibi olaylara karşı kişisel önlemler alınmalıdır; solunum sistemi için 5 ppm'e kadar klor korumalı kartuşa sahip tamyüz maskesi, 12.5 ppm'e kadar kanisterli tamyüz maskesi, 25 ppm'e kadar tamyüz korumalı oksijen maskesi, 30 ppm ve üzeri konsantrasyonlarda ise solunum cihazı kullanılmalıdır. Neopren, PVC veya kauçuk sızdırmaz eldiven, sızdırmaz tulum ve bot ile eller ve vücut korunmalıdır.

Klor gazı, ısıdan, alevden, kıvılcımdan ve kolayca oksitlenebilir maddelerden uzakta, kuru ve iyi havalandırılmış alanlarda depolanmalıdır; çelik silindirlerde depolandığı takdirde sıcaklık 51 °C'yi geçmemelidir [29].

#### **2.4.1. Klorun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

Cl<sub>2</sub> moleküler formüllü bu gazın, molekül ağırlığı 71 g'dır, ergime noktası -101 °C, kaynama noktası -34 °C ve kritik sıcaklığı 144 °C'dir. Sıvı yoğunluğu 1.6 g/cm<sup>3</sup> ve buhar yoğunluğu 2.5 g/l'tir. 20 °C'de ölçülen buhar basıncı 6.71 atm, sudaki çözünürlüğü ise 7.3 g/l'dir. Havadan yaklaşık 2.5 kat kadar ağır olması sebebiyle buharları alt bölgelerde birikerek tehlikeli durumlara yol açar, dolayısıyla bu gazın atmosfere doğrudan salınması uygun değildir [30].

Cl<sub>2</sub> gazının genleşme katsayısı yüksektir. Yanıcı malzemeler, indirgeme ajanları, sıvı veya katı hidrokarbonlar, alkaliler, asetilen, metan, etilen ve amonyak ile şiddetli reaksiyonlara girerek yangınlara ve patlamalara sebep olur. Organik malzemeleri oksitler; plastik, kauçuk ve kaplamalara zarar verir. Su ile reaksiyonundan HCl ve hipokloroz (HOCl) gibi korozif asitler oluşur, nem ortamında birçok metali (Al, Cu, Sn, bronz, Fe, Mn) korozyona uğratar. P, B, C ve Si oda sıcaklığında Cl<sub>2</sub> ile temas halinde ateşleyebilir. Sulu ekolojik ortamlarda pH değişimlerine sebep olur. Cl<sub>2</sub> gazının şiddetli reaksiyonlarını engellemek için, kontrollü koşullar altında alkali tiyosülfat çözeltisinde temizlenir. Cl<sub>2</sub> gazı, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi, NaOH çözeltisi ve sulu

kireç ile absorplanıp nötralize edilebilir. Bertaraf edilmeden önce, çözeltiye sodyum sülfid gibi bir indirgen ile müdahale edilmelidir, aksi takdirde sodyum veya kalsiyum hipoklorit ( $\text{NaOCl}$  veya  $\text{Ca(OCl)}_2$ ) oluşur [29,30].

## **2.5. Karbon Monoksit**

Karbon monoksit, karbonik oksit veya karbon oksit şeklinde de adlandırılan, uyarıcı kokusu olmayan, renksiz bir gazdır. Aşırı derecede yanıcı ve toksiktir. Kendisinden daha toksik bir yanma ürünü yoktur. Duvarlara ve tavanlara kolayca nüfuz eder.

Solunum yoluyla yüksek konsantrasyonda karbon monoksite maruz kalma durumunda karşılaşılan belirtiler, sersemlik, baş ağrısı, mide bulantısı, bilinç kaybı ve güçsüzlüktür; daha ileri aşamada ise kardiyovasküler sisteme ve sinir sistemine zarar verir. Böyle bir durumda suni teneffüs yapılması ve tıbbi yardım alınması şarttır. Karbon monoksit gazına maruz kalma durumunda,  $35 \text{ mg/m}^3$  (30 ppm) ile  $230 \text{ mg/m}^3$  (200 ppm) konsantrasyon aralığı, hafif ve şiddetli etki limitlerini tanımlamaktadır. Bu gaz ile ateşleme kaynaklarından uzak, havalandırma sistemi bulunan ortamlarda ve kapalı sistemlerde çalışılması uygundur. Vücut tarafından absorplandığı için çalışma esnasında tamyüz maskeli solunum sistemi ile birlikte koruyucu giysi, eldiven ve gözlük kullanılması şarttır. Karbon monoksit yangınları,  $\text{CO}_2$ , su veya toz püskürtme yöntemleri ile söndürülmektedir [31].

### **2.5.1. Karbon Monoksitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

$\text{CO}$  molekül formülü ile gösterilen bu gazın, molekül ağırlığı 28 g, ergime noktası  $-205 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $-192 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Kritik sıcaklığı  $-140 \text{ }^\circ\text{C}$ , kendiliğinden ateşleme sıcaklığı ise  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Buhar yoğunluğu  $0.97 \text{ g/lt}$ 'dir, sudaki çözünürlüğü  $30 \text{ mg/l}$ 'dir. Hava ile patlayıcı karışımlar oluşturur; yanma aralığı havada hacimce % 12.5-74 oranında bulunması ile ifade edilir. Bu sebeple,  $\text{CO}$ 'nun atmosfere salınması uygun değildir. Asetilen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ),  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  ile şiddetli reaksiyonlara girer. Metal tozları ile reaksiyonu sonucunda toksik ve yanıcı karbonilleri oluşturur [31].

## 2.6. Karbon Tetraklorür

Tetrasol, tetraklorometan, metan tetraklorür, perklorometan, tetraform, tetraklorokarbon şeklinde de adlandırılan karbon tetraklorür, yanıcı olmayan, renksiz bir sıvıdır. 31-65 mg/m<sup>3</sup> (5-10 ppm) aralığındaki maruz kalma limiti aşıldığı takdirde bile, kokusunun uyarma özelliği yeterli değildir. Kanserojen bir gazdır, solunması, göze ve deriye teması zararlıdır. İlk belirtileri, sersemlik, uyuşukluk, bulantı, baş ağrısı ve kızarıklık olarak ortaya çıkar. Böyle bir durumda, suni teneffüs yapılmalı, deri ve gözler bol su ile yıkanmalı ve mutlaka tıbbi yardım alınmalıdır. Uzun müddet maruz kalma durumunda, deri iltihabına, böbrek, akciğer ve karaciğerde tahrişlere, merkezi sinir sisteminde zararlı etkilere sebep olur; yüksek konsantrasyonlarda ise öldürücüdür. Kimyasal koruyucu giysi ile havalandırma sistemine sahip ortamlarda çalışılmalıdır [32].

### 2.6.1. Karbon Tetraklorürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

CCl<sub>4</sub> molekül formülü ile ifade edilen bu sıvı, 153.8 g molekül ağırlığına sahiptir. Ergime noktası -23 °C ve kaynama noktası 77 °C'dir. 1 atm 20 °C'de ölçülen sıvı yoğunluğu 1.59 g/cm<sup>3</sup>; 0 °C'de ölçülen buhar yoğunluğu ise 5.32 g/l'tir. 20 °C'de ölçülen buhar basıncı 0.12 atm; 0 °C'de ölçülen ise 0.043 atm'dir. Sudaki çözünürlüğü ise 1 g/l'dir. Alkali metaller (Ba, Mg, Na, K), Al, Cu, Pb ve Zn metalleri, güçlü oksitleyici ajanlar, alil alkoller, flor ve güçlü bazlar ile şiddetli reaksiyona girer. Isı kaynağından uzak tutulmalıdır; aksi takdirde patlama ve yangın meydana gelir, yangın ise su püskürtülerek söndürülür. CCl<sub>4</sub>, sıcak yüzeyler ve alev ile teması sonucunda parçalanır; HCl, COCl<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> gibi toksik ve yakıcı gazlar oluşturur [32].

### 3. BOR TRİKLORÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Bor triklorür üretim yöntemleri, kullanılan hammadde kaynaklarına göre bor oksitten üretim, boritlerden üretim, bor tuzlarından üretim, borat esterlerden üretim ve bor karbürden üretim olmak üzere beş ana grupta toplanmaktadır.

#### 3.1. Bor Oksitten Üretim

##### 3.1.1. Klor Gazı ve Kömür ile Üretim

$B_2O_3$  ve kömür karışımının  $Cl_2$  gazı akışı varlığında ısıtılması ile  $BCl_3$  gazı üretilmektedir. “Oersted Prosesi” olarak adlandırılan bu proses, çok yüksek sıcaklıklar ve çok dikkatli işletme koşulları gerektirdiği için  $BCl_3$ ’ün maliyetini arttırarak basit ticari uygulamalardaki kullanımını engellemektedir.  $1000\text{ }^{\circ}C$  üzerindeki sıcaklıklarda bu prosesin gerçekleşmesini sağlamak pratik olarak oldukça zahmetlidir ki bu da  $BCl_3$  gazı maliyetinin neden çok yüksek olduğunu açıklamaktadır.

Bu yöntemde, reaksiyon hücresinden klor gazı kaçaklarını önlemek için  $1000-1200\text{ }^{\circ}C$  sıcaklık aralığı tercih edilir. Daha düşük sıcaklıkların kullanılması durumunda, klor gazı kaçakları meydana gelerek yoğunlaştırılmış  $BCl_3$  içerisinde çözünür. Çözünmüş bu klor gazının  $BCl_3$ ’den uzaklaştırılması çok zor olmakla birlikte,  $BCl_3$  üretim maliyetini de muazzam bir şekilde arttırmaktadır. Ayrıca, karbon varlığındaki serbest  $Cl_2$ , CO ile bağlanarak  $COCl_2$  üretilmesine sebep olur.  $BCl_3$  ve  $COCl_2$  arasındaki kimyasal benzerlik, iki gazın kimyasal ayrımının tam olarak mümkün olmadığını göstermektedir. Fraksiyonlu distilasyon ve yoğunlaştırma gibi basit arıtma yöntemleri de  $COCl_2$  ve  $BCl_3$  gazlarının karışımdan birlikte ayrılmasına sebep olduğu için güvenilir değildir. Bu yöntemde karşılaşılan diğer zorluklar,  $Cl_2$  gazının uçucu bor bileşikleri varlığında metallere ve yüksek reaksiyon sıcaklıklarında cama zarar vermesi, bor bileşiklerinin de su varlığında köpük oluşumuna ve sistemin tıkanmasına sebep olmasıdır.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, karışımın çok küçük bir miktarını oluşturan kömür yüzeyinde ergir ve ergiyen maddenin reaktanlar ile serbest temasını engellemek için 1000 °C ve üzeri sıcaklığa ulaşılır, aksi takdirde reaksiyon sonlanır. Ancak, kömür miktarının veya yüzey alanının artması durumunda, ergiyen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1000 °C'den düşük sıcaklıklarda bile reaksiyonu engellemez. Genel kural olarak şu sonuca ulaşılır; karbon miktarı azaldıkça reaksiyon sıcaklığı artar [33].

Redüksiyon ve klorlama işlem adımlarını içeren bu yöntemde, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C karışımı, 1000-1300 °C sıcaklığa getirilerek sinterlenir. Nem ve adsorbe olmuş atmosferik gazları sistemden gidermek amacıyla sinterleme, klorlama işleminden önce yapılır. Böylece, karışım gözenekli ve geçirgen bir agrega haline getirilir, aksi takdirde karışım klorlama esnasında fragmanlarına ayrılır. Bor oksit ve karbon karışımının 1000 °C'de klorlama öncesi sinterlenmesi iki önemli sonuç oluşturur: Birincisi, karışımın her iki bileşeninden nemin, adsorbe ve absorbe olmuş gazların tamamının uzaklaşmasıdır; ikincisi ise, karışımdaki bor, karbon ve oksijen oranlarına bağlı olarak bor oksitin alt oksitlere kısmi redüksiyonunun gerçekleşmesidir. Karışımın sinterlenmesi ile oluşan agrega, çalışılan basınçta belli bir gaz geçirgenlik faktörüne ve belli bir boyut aralığına sahip partikülleri içerir ve böylece klorlama reaksiyonunun hızını ayarlar. Sinterleme işleminin diğer avantajları ise şunlardır: Bor oksitin tam redüksiyonu için % 5-10 karbon fazlasının kullanımı yeterli hale gelir yani karışımdaki karbon oranını azaltır, karbonun büyük bir bölümünü karbon oksit şeklinde elimine eder, klorlama reaksiyonu sırasında fosgen oluşma olasılığını azaltır ve karbon partiküllerinin çıkış gazları ile sürüklenerek gaz soğutma sistemini tıkamasını önler [34].

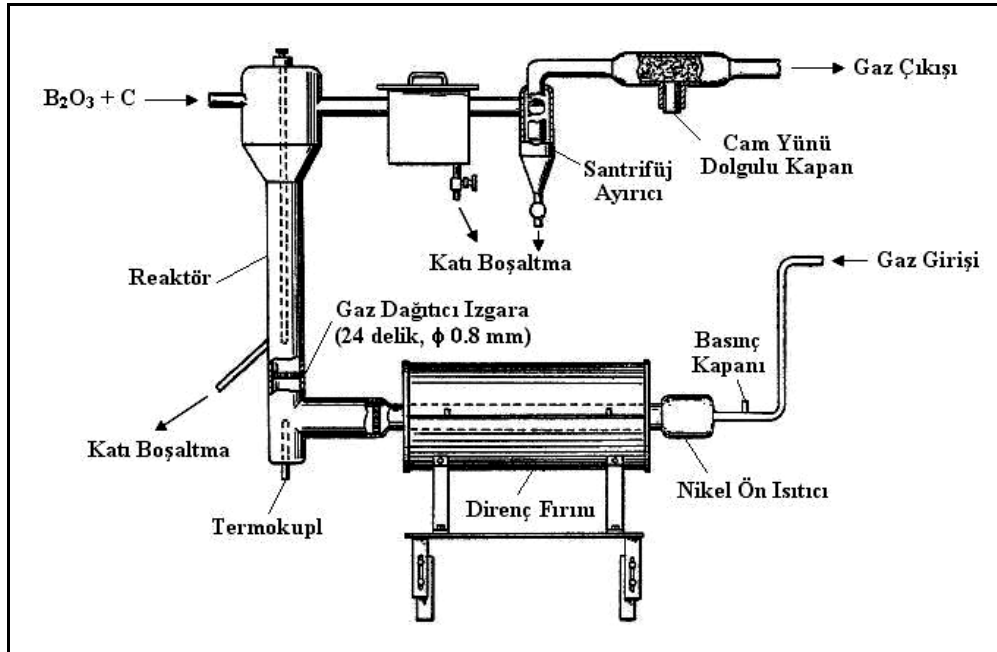
Klorlama işlemi, kolaylıkla kontrol edilen ve ayarlanan bir akış ile 1000-1200 °C'de yürür ve bu işlem (3.1) reaksiyonu ile gösterilir. Sinterlenmiş karışım ve Cl<sub>2</sub>, birbirine ters yönde beslenir, karışımın gözenekli bir yapıya sahip olması dolayısıyla klorlama sürekli bir proses şeklinde yapılır.



Sinterlenmemiş B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C karbon karışımının klorlanması sırasında oluşan lokal füzyon bölgelerinin sakıncalı etkileri (aglomerasyon ve Cl<sub>2</sub> geçişinin engellenmesi), sinterlenmiş karışımın klorlanması sırasında görülmez ve bu sebeple 1000-1200 °C sıcaklık aralığında, klorlama daha hızlı gerçekleşir.

(3.1) reaksiyonu ile gösterilen oranlara uygun olarak  $B_2O_3$  ve teorik miktarın % 5-10 fazlası kadar C kullanılarak karışım hazırlanır. Karışım, grafit potaya yerleştirilir ve olabildiğince sıkıştırılır. Pota içindeki karışımın atmosfer gazları ile temasına engel olmak için potanın ağzı kapatılır ve 1200-1300 °C'ye ısıtılır. Isıtmayı takiben, sinterlenmiş malzemeyi atmosferik gazlara maruz bırakmadan önce, pota ve içeriği atmosferik sıcaklığa soğutulur. Potadan alınan sinterlenmiş malzeme, 74-595 µm çaplı taneler içeren agrega haline getirilmek üzere sıkıştırılıp ezilir. 74 µm'nin altındaki partiküller, karışıma katılarak yeniden sinterlenebileceği için, sistemden elimine edilir. Kolonda sabit bir sinter yüksekliği elde etmek için, sinter parçacıkları klorlama hızına bağlı olarak sabit bir debi ile düşey kolona beslenir, 1000-1200 °C'ye ısıtılır ve 500-1000 °C'ye ön ısıtılmış  $Cl_2$  gazı ile muamele edilir. Proseste tam dönüşümü sağlamak için, kolonun ısıtılan kısmının kesit alanı ve yüksekliği,  $Cl_2$  oranına bağlı olarak seçilir. Sinterlenmiş agregadaki fazla karbonun basıncı yüzünden, klorlama haznesinin altında karbon kalıntıları birikir ve bu kalıntıları temizlemek için sürekli klorlama işlemi belli aralıklarla kesintiye uğrar. Bu yönteme ait sistem Şekil 3.1'de verilmektedir.

Reaksiyon sonucu oluşan gazlar, -40 °C'deki kuru-buz kondansatöründen geçirilerek 12.5 °C'nin altına soğutulur ve  $BCl_3$  gazının CO gazından yoğunlaştırılarak ayrılması sağlanır. Fakat elde edilen  $BCl_3$ ,  $Cl_2$  ve  $COCl_2$  gazlarından serbest değildir [34].



**Şekil 3.1:**  $B_2O_3$  ve karbondan klorlama yoluyla  $BCl_3$  üretimi [35]

Bu yönteme ait bir denemede, 216 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 100 g C karışımı, 1000  C’de 4 saat sinterlenir ve soğutma sonrası 149  m çapında taneler elde edilir. Sinterlenmiş bu taneler, 40 mm iç çap ve 76.2 cm boyundaki borosilikat cam reaktöre beslenir. Isıtma, varyakla kontrol edilen 3500 W’lık direnç fırını vasıtasıyla yapılır. 25.4 cm’lik akışkan yatak derinliğı oluşturmak üzere N<sub>2</sub> beslenir. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte, N<sub>2</sub> gazı yerine 3.4 lt/dk debi ile 21 dakika boyunca Cl<sub>2</sub> gazı verilir.  ıkış gazları, katı kapalı olarak görev yapan cam y n  dolgulu 2 lt’lik 3 boyunlu şişeye verilir. BCl<sub>3</sub>, COCl<sub>2</sub> ve fazla Cl<sub>2</sub> soğutulur; yoğunlaşmayan gazlar kostik çözeltisine verilir, bu gazların bünyesinde kalan BCl<sub>3</sub> ise hidroliz olur. Kondensat BCl<sub>3</sub>, COCl<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> için; reaktördeki artık katılar ve kapanda kalan katılar ise B için analiz edilir. Kondensat, ağırlıkça % 96.9 BCl<sub>3</sub> içerir [36].

#### **3.1.1.1 Sıvı Organik   z c  Varlığında  retim**

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C karışımının (3.1) reaksiyonu uyarınca klorlanması ile elde edilen BCl<sub>3</sub> bünyesinde, CO, COCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> ve az miktarda CO<sub>2</sub> bulunmaktadır. BCl<sub>3</sub> gazını bu empüritelerden ayırmak için, karışma sıvı organik çözücü ilave edilir.   z c de çözünmeyen reaksiyon ürünleri gaz fazda sistemden uzaklaşırken, çözünen ürünler sıvı çözelti bünyesine geçer. BCl<sub>3</sub>, sıvı çözeltiden sıcaklık arttırılarak veya basınç düşürülerek geri kazanılır. Çözücü ve ürünün parçalanmasını, miktar kaybını ve kirlenmesini   lemek için inert çözücü seçilmelidir ve distile edilebilir olmalıdır. Çözücü, florlu ve/veya klorlu alifatik hidrokarbonlardan seçilir; diklorobenzen (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>), triklorobenzen (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>), tetrakloroetan (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), pentakloroetan (C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>), diflorotetrakloroetan (C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) ve dikloropentan (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>) olabilir. Çözücü, BCl<sub>3</sub>’  düşük sıcaklık ve yüksek basınçta maksimum verim ile absorplar. En düşük sıcaklık limiti çözücünün akışkanlığına bağılı olarak; en yüksek basınç ise 10-15 atm arasında değışir.

BCl<sub>3</sub> absorplama işlemi, ters akımlı ekstrakt rde yapılır; ekstrakt rden çıkan çözücü ağırlıkça en az % 11   z nm ş BCl<sub>3</sub> içerir, CO ve CO<sub>2</sub> konsantrasyonu ise BCl<sub>3</sub> konsantrasyonunun % 1-2’si kadardır. Çözünmüş BCl<sub>3</sub>, çözücüden distilasyonla ayrılır; distilasyon kolonu, çözücü ve BCl<sub>3</sub> arasındaki reaksiyona izin vermeyecek sıcaklıkta ve 0.1-0.5 atm basınç aralığında çalışır [37].

### 3.1.2. Alüminyum Klorür ile Üretim

Bor triflorür gazının alüminyum klorür veya alüminyum bromür ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucunda, BCl<sub>3</sub> veya BBr<sub>3</sub> gazları elde edilir. Buradan yola çıkılarak da, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün AlCl<sub>3</sub> ile reaksiyonundan BCl<sub>3</sub> üretilebileceği bulunur. Bu yöntem, 120 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 440 g AlCl<sub>3</sub>'ün çelik bir hücre içerisinde ve 350 °C'deki 16 saatlik reaksiyonu ile gerçekleştirilmekte ve (3.2) reaksiyonu ile gösterilmektedir [23].



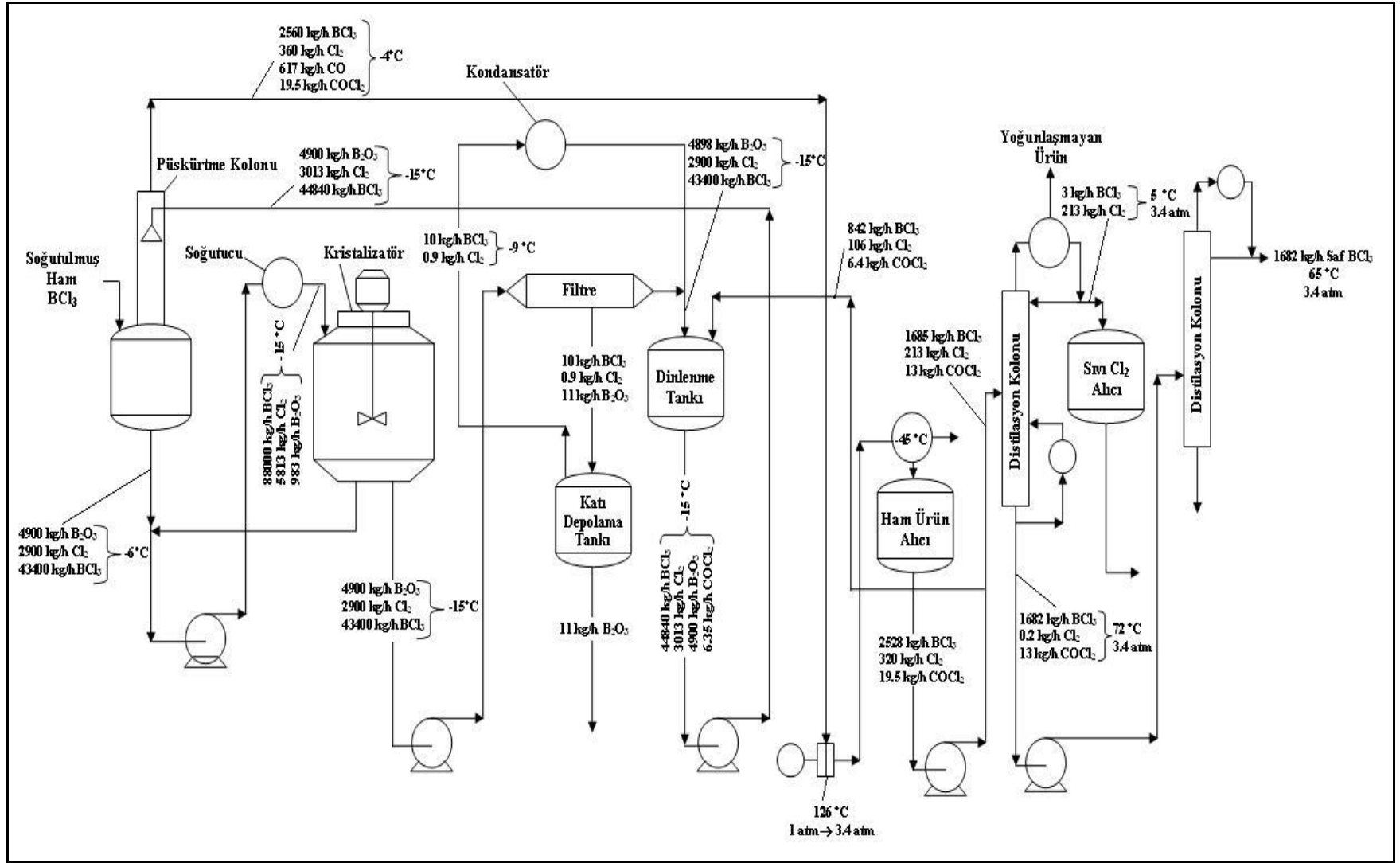
Reaksiyon sonucu oluşan BCl<sub>3</sub> gazı, -80 °C'de tutulan kapanda sıvılaştırılır ve sıvı BCl<sub>3</sub> suda çözünür. Çözünme sonrası beyaz H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katısı ve HCl oluşur, güçlü bir klor testi için ise çözelti gümüş nitrat çözeltisine alınır.

(3.2) reaksiyonu ile ürün olarak alınan BCl<sub>3</sub> miktarı, 30 g kadar olmakla beraber, verim % 7.5'dir. (3.2) reaksiyonu, bir denge reaksiyonu olması sebebiyle tamamlanamamakta ve bu yöntem sonucunda, çok düşük miktarda BCl<sub>3</sub> üretilmektedir. Ayrıca, bir miktar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün de alüminyum borata (9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dönüşme ihtimali yüksektir.

### 3.1.3. Borik Asit ile Üretim

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün borik asit, karbon ve bağlayıcı karışımı ile reaksiyonundan BCl<sub>3</sub> üretilmektedir. Borik asit olarak, ortoborik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), metaborik asit (HBO<sub>2</sub>) veya tetraborik asit (H<sub>4</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) kullanılmaktadır.

Bu yöntem ile endüstriyel boyutta yapılan üretimde, 21 kg B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1020 kg H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 380 kg C, 57 kg nişasta ve 240 kg H<sub>2</sub>O kullanılarak hazırlanan karışım 538 °C'deki fırında briketlenir. Briketler, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O veya CO içermeyen N<sub>2</sub> veya Ar inert atmosferinde 350-500 °C'ye ısıtılır. 945 kg/h debi ile 565 °C'deki düşey grafit reaktöre beslenir ve üzerinden 1830 kg/h debi ile Cl<sub>2</sub> gazı geçirilir. Debi bileşimi 10 kg/h B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 254 kg/h Cl<sub>2</sub>, 1721 kg/h BCl<sub>3</sub>, 617 kg/h CO ve 13 kg/h COCl<sub>2</sub> olan gaz karışımı fırından yaklaşık 538 °C'de çıkar ve bu karışım su soğutmalı ısı değiştiricide 300 °C'ye soğutulur [38].



Şekil 3.2:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kullanarak  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'den endüstriyel boyutta  $\text{BCl}_3$  üretimi [38]

300 °C'ye soğutulmuş ham  $\text{BCl}_3$  gazı ise, Şekil 3.2 ile verilen sisteme beslenerek saflaştırılmaktadır. Ham  $\text{BCl}_3$  gazının, reaksiyon hücrecini çok yüksek sıcaklıkta terk etmesi,  $\text{BCl}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  kompleksi içeren katı kalıntıların ısı değiştiricinin yüzeyinde birikmesine ve uzunca bir müddet sistemi çalışmaz duruma getirmesine sebep olur. Bu durumu engellemek için Şekil 3.2 ile verilen sisteme beslenen 300 °C'deki sıcak gaz, sıvı püskürtme işlemi ile soğutulur; püskürtme işleminde kullanılan sıvı ise ağırlıkça % 75-95  $\text{BCl}_3$ , % 5-15  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve % 2-10  $\text{Cl}_2$  içerir [39].

#### 3.1.4. Alkali ve Toprak Alkali Metal Halitler ile Üretim

Eriyik haldeki  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile alkali (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) veya toprak alkali (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) metal halitlerin yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu sonucunda  $\text{BCl}_3$  gazı elde edilmektedir. Co, Sb, Hg, Ag gibi metal halitlerin  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile reaksiyonundan da  $\text{BCl}_3$  eldesi mümkündür, fakat bu metal halitler çok yüksek maliyetli olduğu için bu yöntem tercih edilmemektedir. Alkali veya toprak alkali metal halitlerin kullanımı,  $\text{COCl}_2$  gibi istenmeyen empüriteleri ppm mertebesinde içeren yüksek safiyette  $\text{BCl}_3$  üretimini sağlamaktadır.

Bu yöntemde, düşey fırın veya pota kullanılabilir, fakat sürekli prosesi sağlayabilmek için, fırın tercih edilir.  $\text{BCl}_3$ 'ün su ile reaksiyonunu engellemek ve yüksek verim elde etmek için ön ergitme işlemi ile  $\text{B}_2\text{O}_3$  bünyesindeki; yüksek vakumda 2-3 saat süreyle 250-350 °C'de ısıtma işlemi ile de alkali metal halit bünyesindeki su uzaklaştırılır.  $\text{B}_2\text{O}_3$ /Alkali metal halit molar oranı, 3.5-1 arasında değişmektedir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve alkali metal halit karışımı, eriyik halde düşey fırına yerleştirilerek birkaç dakika ile 1 saat arasında değişen zaman aralığında 800-1000 °C'ye ısıtılır. Eriyik reaktanların kaskat tip bir sistem veya mekanik karıştırıcı ile teması, tabakaların karışmasını sağlayacağından proses verimini artırır. Reaksiyon sonrası oluşan curuf, esas olarak borat içerir, seyreltik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{HCl}$  ile reaksiyona sokularak  $\text{B}_2\text{O}_3$  geri kazanılır. Curufta bulunan alkali halit tabakası ise, sonraki şarjlar için besleme malzemesi olarak kullanılır [40].

Bu yönteme ait bir denemede,  $\text{B}_2\text{O}_3$ /NaCl molar oranı 2.8 olan, 2.26 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve 0.67 g NaCl karışımı, 900 °C'ye ısıtılarak % 54 verim ile  $\text{BCl}_3$  elde edilir. Molar oranı 3 olan, 2 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve 0.55 g NaCl karışımının 1000 °C'ye ısıtıldığı denemede, % 60 verim ile  $\text{BCl}_3$  elde edilir. Alkali metal halit olarak KCl'nin kullanıldığı

denemede ise, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl molar oranı 2 seçilerek, karışım 900 °C reaksiyon sıcaklığına ısıtılır ve % 35 verim ile BCl<sub>3</sub> elde edilir.

Proses verimi, karışımın B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinin ve akışkanlığının, kullanılan alkali metalin ve curuftaki borat miktarının bir fonksiyonudur. Karışımındaki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının artması, akışkanlık ve verimin artacağı; curuftaki borat miktarının artması ise verimin sınırlı olacağı bir göstergesidir. Proses verimi, karışımındaki ağırlık kaybı ile belirlenir ve buharlaşma kaybı ile teyit edilir; alkali metal halit tartılarak 1 saat süreyle ısıtılır, uçucu bileşikler buharlaştıktan sonra tekrar tartılır, tekrar 1 saat ısıtılır ve alkali metal halitin uçuculuğu hesaplanır. Buharlaşma kaybindan bulunan değer ağırlık kaybindan bulunan değerden daha yüksek çıkar. Ayrıca, ürünün kalitatif analizi de, B ve Cl<sub>2</sub>'nin dönüştüğü gazlar tespit edilerek yapılır [40].

### 3.1.5. Metalik Olmayan Sıvı Klorürler ile Üretim

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile metalik olmayan sıvı klorürlerin reaksiyonundan BCl<sub>3</sub> üretilmektedir. Metalik olmayan sıvı klorürler CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, PCl<sub>3</sub> ve S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibi uçucu bileşiklerdir. Reaksiyon sıcaklığı, 600-1000 °C arasındadır. Reaktör olarak, borosilikat cam tüp kullanılır. Daha büyük ölçekli uygulamalarda, klorürün inert gaz taşıyıcı olarak sisteme girdiği akışkan yataklı ve karıştırıcı sistemler kullanılır.



(3.3) reaksiyonu ile verilen prosese ait bir örnekte, 5.29 mmol B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaktöre yerleştirilerek 700 °C'ye ısıtılır ve 9.85 mmol CCl<sub>4</sub> ısınan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisinden 15 dakika süreyle geçirilir. Karışımın uçucu kısmı, distile edilerek IR absorpsiyon analizi yapılır ve üründe BCl<sub>3</sub>'ün varlığı ispatlanır. Reaksiyon ürünü olarak CO<sub>2</sub>'ye ilaveten CO, COCl<sub>2</sub> ve tepkimeye girmeyen CCl<sub>4</sub> bulunur [41].



(3.4) reaksiyonu ile verilen prosese ait bir örnekte, 800 °C'ye ısıtılmış 9.57 mmol B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den, 15 dakika süreyle 7.93 mmol SiCl<sub>4</sub> geçirilir. Bu sıcaklıkta sürekli buharlaşan SiCl<sub>4</sub> (T<sub>B</sub>: 59 °C), yoğunlaştırılarak sıcak reaksiyon zonundan uzaklaştırılır. SiCl<sub>4</sub>'ün büyük bir kısmı değişmeden kalır ve prosese geri beslenir. Çünkü proses sonunda, ancak % 70 verim ile 0.43 mmol BCl<sub>3</sub> elde edilmektedir [41].



(3.5) reaksiyonu ile verilen prosese ait bir örnekte, 800 °C'ye ısıtılan 9.32 mmol B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den 10 dakika süreyle aynı miktarda PCl<sub>3</sub> geçirilir. Reaktörde turuncu renkli katı kalırken, IR spektrometre ile analiz edilen uçucu bileşiklerde baskın olarak BCl<sub>3</sub> gazı olduğu bulunur [41].



(3.6) reaksiyonu ile verilen prosese ait bir örnekte, 10 mmol S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5 mmol B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile birlikte 10 dakika süreyle 800 °C'de ısıtılır. Reaksiyon sonunda, uçucu ürün olarak BCl<sub>3</sub> ve SO<sub>2</sub> elde edilir. Reaktörde kalan sarı katı ise, kükürttür [41].

Metalik olmayan sıvı klorürlerden BCl<sub>3</sub> üretiminde, BCl<sub>3</sub> reaksiyona girmemiş klorür ve diğer uçucu ürünler ile birlikte bulunur ve proses verimi çok düşüktür. BCl<sub>3</sub> gazının çok miktarda empürite içermesi sebebiyle, fraksiyonlu yoğunlaştırma, selektif absorpsiyon ve gaz kromatografisi gibi ayırma ve saflaştırma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

### 3.1.6. Sodyum Tetraborat ile Üretim

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C ve Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> karışımının Cl<sub>2</sub> ile reaksiyonundan BCl<sub>3</sub> üretilmektedir. Bu reaksiyon, 800-1000 °C sıcaklık aralığında, (3.1) reaksiyonu ile verilen sitokiyometrik oranın iki katı kadar C fazlası ile gerçekleşir. Sıvı-gaz reaksiyon temeline dayanır; sıvı faz B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C ve Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (T<sub>E</sub>: 741 °C) içeren ergimiş kütle, gaz faz ise Cl<sub>2</sub>'dir. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, toplam kütlenin ağırlıkça % 5-20'sini oluşturur. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C karışımının viskozitesini düşürür; bu sınırın aşılması, toplam kütlenin seyrrelmesine ve Cl<sub>2</sub> ile reaksiyonunun zorlaşmasına neden olur.

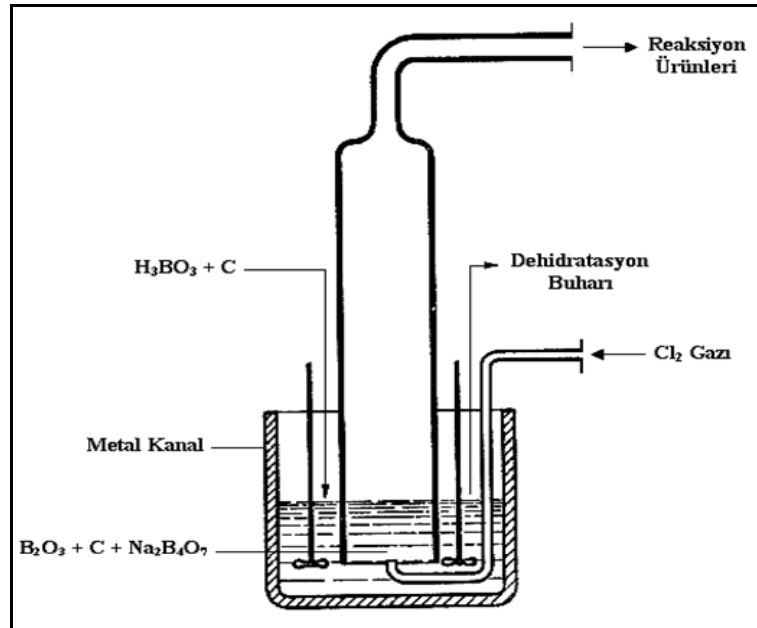
Bu yöntemde, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C ve Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> karışımı hücreye yerleştirilir, N<sub>2</sub> gazı geçirilerek dehidratasyon yapılır ve yüksek mekanik dayanımlı metal kanal (östenitik çelik) elektrik fırınıyla veya metan gazı brülörü ile reaksiyon sıcaklığına ısıtılır, tercihen 950 °C'de sabitlenir. Dehidratasyon buharları sistemden çıkmaya ve karışım sıvılaşmaya başladığı anda, Cl<sub>2</sub> gazı geçirilir ve ergimiş kütlede kabarcıklar çıkarır. Cl<sub>2</sub> gazı ve reaksiyon ürünleri metal kanal ile temas etmez, dolayısıyla korozyon meydana gelmez. Reaksiyona giren B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve C miktarını dengelemek için sisteme

$H_3BO_3$  ve C ilavesi yapılır.  $H_3BO_3$ ,  $B_2O_3$ , C ve  $Na_2B_4O_7$  içeren ergimiş kütle ile temas edince (3.7) reaksiyonu uyarınca hızlı bir şekilde dehidratasyona uğrar. Dehidratasyon buharları reaksiyon ürünlerini kirlilemeden atmosfere yayılır [42].



$Cl_2$ 'nin reaksiyon ürünlerine dönüşümü, ergimiş kütle ile temas süresine bağlıdır; ayrıca ergimiş kütlenin yüksekliği ile doğru orantılı,  $Cl_2$ 'nin besleme debisi ile de ters orantılıdır. Örneğin, 3-4 cm ergimiş kütle yüksekliği ve 2.5 lt/h  $Cl_2$  besleme debisi ile % 50  $Cl_2$  dönüşümü elde edilirken, aynı debide ergimiş kütle yüksekliğinin 15 cm'ye yükselmesi ile daha kantitatif bir dönüşüm elde edilmektedir.

Şekil 3.3 ile verilen sistemde,  $Cl_2$  gazı girişi ve reaksiyon ürünleri ( $BCl_3$ , CO,  $COCl_2$  ve  $Cl_2$ ) çıkışı için farklı boyutlarda kullanılan borular, kuvars veya refrakter porselendir. Karıştırıcılar,  $B_2O_3$ , C ve  $Na_2B_4O_7$  ergimiş kütlesini içeren hücreye düzenli akış sağlamak ve toplam kütleyi homojenleştirmek için düşük devir ile çalışır.



**Şekil 3.3:**  $Na_2B_4O_7$  ilavesi ile  $B_2O_3$ 'den  $BCl_3$  üretimi için geliştirilen sistem [42]

Bu yöntemde karşılaşılan en büyük problem, kuru halde reaktöre giren  $B_2O_3$ , C ve  $Na_2B_4O_7$  granüllerinin nem alma (hidroskopik) özelliğinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon ürünlerindeki  $COCl_2$  miktarının,  $BCl_3$ 'ün ağırlıkça % 1-2'si kadar olması ve sistemin sürekli prosese adapte edilememesi sebebiyle çok tercih edilen bir yöntem değildir.

### 3.1.7. Ergimiş Tuz Banyosu ile Üretim

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün, metal klorür ( $T_E < 600$  °C) içeren ergimiş tuz banyosunda redükleme-klorlama ajanı ile reaksiyonu sonucunda, BCl<sub>3</sub> üretimi yapılmaktadır. Redükleme-klorlama ajanının parçalanmasını engellemek ve düşük sıcaklıklardaki enerji korunumundan yararlanmak için banyo sıcaklığı 400-800 °C arasında seçilir. Redükleme-klorlama ajanı olarak COCl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> veya S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seçilmektedir. Sıvı ya da gaz fazda kullanılabilen redükleme-klorlama ajanı, banyonun altından beslenir ve ergimiş tuz içerisinde kabarcıklar çıkarır. Ergimiş tuz banyosu için, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, alkali veya toprak alkali metal klorürler kullanılmaktadır. Genellikle AlCl<sub>3</sub>, NaCl veya KCl tercih edilir, çünkü bu klorürlerin kullanılması durumunda, karışımın ergime sıcaklığı 400 °C'yi geçmemektedir [43].

Bu yöntemde, ergimiş tuz ile ergimiş B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_E$ : 450 °C) arayüzeyinde klorlama reaksiyonu meydana gelir, sisteme sürekli B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve COCl<sub>2</sub> beslenir. Banyodaki AlCl<sub>3</sub> bileşimi, alkali metal klorür bileşiminin ağırlıkça en az iki katı kadar olmalıdır. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, banyoyu kirletecek elementler içermemelidir. H<sub>2</sub>'nin HCl oluşturmak için reaksiyona girmesi ve Cl<sub>2</sub> kaybına yol açması, banyoya ilave edilen malzemelerin düşük H<sub>2</sub> konsantrasyonu içermesini gerektirir [43].

Bu yöntem ile yapılan denemelerde, metal klorür miktarı, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve redükleme-klorlama ajanı debisi değiştirilerek elde edilen BCl<sub>3</sub> verimleri Tablo 3.1'de verilmektedir. Tablo 3.1'de verilen değerler, tuz banyosunda kullanılan metal klorürlerden AlCl<sub>3</sub> ve NaCl karışımının en yüksek verimi sağladığını, sıcaklığın ve COCl<sub>2</sub> besleme debisinin verimi daha çok etkileyen parametreler olduğunu göstermektedir.

**Tablo 3.1:** Ergimiş tuz banyosu yöntemi ile B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den BCl<sub>3</sub> üretimde elde edilen % verim değerleri [43]

| Banyo Bileşimi (g) |       |       | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(g) | Sıcaklık<br>(°C) | COCl <sub>2</sub> Debisi<br>(lt/dk) | BCl <sub>3</sub> Verimi<br>(%) |
|--------------------|-------|-------|--------------------------------------|------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| AlCl <sub>3</sub>  | NaCl  | KCl   |                                      |                  |                                     |                                |
| 224.5              | 74.5  | -     | 30                                   | 625              | 1                                   | 49                             |
| 225                | 75    | -     | 60                                   | 425              | 0.5                                 | 47                             |
| 225                | 75    | -     | 60                                   | 525              | 0.5                                 | 57                             |
| 340                | 115   | -     | 90                                   | 525              | 0.5                                 | 42                             |
| 351.4              | -     | 197.6 | 100                                  | 425              | 0.1                                 | 29                             |
| 369                | 162   | -     | 50                                   | 625              | 0.1                                 | 73                             |
| -                  | 244.2 | 310.8 | 60                                   | 725              | 0.1                                 | 5                              |

Bu yöntemde, 400-800 °C sıcaklık aralığında düşük vizkozitenin sağlanması durumunda verim artmaktadır. Yüksek sıcaklıklar ajanın bozulmasına ve reaksiyonu daha zor etkilemesine neden olur, düşük banyo vizkozitesi ise ergimiş  $B_2O_3$  ve ajanın tuz banyosunda dağılmasını sağlar.

$BCl_3$ , ergimiş tuz banyosundan buharlaşma yoluyla kazanılır ve selektif ayrılma ile uzaklaştırılır. Fakat  $BCl_3$  üretiminde meydana gelen  $COCl_2$  empüritesinin redükleme-klorlama ajanı olarak sisteme önceden beslenmesi empürite miktarının artmasına ve verimin düşmesine neden olur.

### **3.2. Boritlerden Üretim**

#### **3.2.1. Toprak Alkali Metal Boritlerden Üretim**

Toprak alkali metal boritler ile susuz HCl'nin reaksiyonu ile  $BCl_3$  elde edilmektedir. Toprak alkali metal borit olarak, kalsiyum hekzaborit ( $CaB_6$ ) veya magnezyum diborit ( $MgB_2$ ) kullanılır; genellikle  $CaB_6$  tercih edilir. Reaksiyon, 300-1800 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir, fakat tercih edilen sıcaklık aralığı 500-650 °C'dir. Çünkü 500 °C'nin altında bor hidrit oluşur ve bu oluşumu engellenmek için ağırlıkça % 1-10 halojen ilavesi gerekir.

Bu yöntemde, reaktör olarak 30 mm çapında ve 300 mm boyunda düşey kuvars tüp kullanılır; reaktörde akışkan yatak veya karışık yatak oluşumu tercih edilir. Reaktöre beslenecek olan  $CaB_6$ 'nın tane boyut aralığı 0.1-300 mm'dir. Daha küçük taneler fırına girmeden önce peletlenir, çünkü tozlar ve küçük partiküller reaksiyon gazı ile sürüklenerek reaktörden uzaklaşır. Reaktör, doğrudan veya dolaylı ısıtma ile istenilen sıcaklığa getirilir. Reaktör sıcaklığı, ısıtma ceketini ile, reaktanların giriş noktasından ısıtma ile veya HCl miktarına bağlı olarak % 90 oranına kadar halojen ilavesi ile sabitlenir. Reaktan gaz, reaksiyon zonuna girmeden önce kurutulur.  $CaB_6$ 'nın ısıtıldığı akışkan ya da karışık yataktan HCl geçirilir.  $CaCl_2$  gibi toprak alkali metal halit artığı, reaksiyon zonundan valfler yardımıyla kolayca ayrılır. 500-650 °C'de çalışıldığında,  $CaCl_2$  ergimez ( $T_E$ : 772 °C) ve böylece toprak alkali metal borit reaktanı curuf ile kirlenmez. Proses verimi, 500-650 °C arasında  $CaB_6$ 'nın eriyik curufunun oluşma eğilimi azaldıkça artar [44].

Bu yönteme ait bir örnekte, 2-5 mm tane boyutlu 200 g  $CaB_6$ , elektrikli ısıtıcı ile 650 °C'ye ısıtılan reaktöre yerleştirilir ve 0.5 kg/h debi ile susuz HCl beslenir.

Reaktörü terk eden BCl<sub>3</sub> gazı, -30 °C’de yoğunlaştırılır. Kondensat, % 99.9 BCl<sub>3</sub> içermektedir ve başka bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır.

Hammadde olarak kullanılan CaB<sub>6</sub>’nın, Ca ve B bileşikleri ile karbonun reaksiyonundan oluşan geniş ölçekli bir prosesle üretilmesi, bu yöntemin kullanımını sınırlayan bir parametredir.

### 3.2.2. Titanyum Diboritten Üretim

Titanyum diborit (TiB<sub>2</sub>) ile HCl’nin reaksiyonu ile BCl<sub>3</sub> üretilmektedir. Klorohidrokarbonların üretimi gibi birçok endüstriyel proseste atık ürün ve BCl<sub>3</sub>’ün hammadde olarak kullanıldığı birçok proseste de yan ürün olan HCl, Cl<sub>2</sub> ile kıyaslandığında daha ucuzdur. HCl ve klorlama reaksiyonu ürünlerinin Cl<sub>2</sub>’den daha az korozyif olması, reaksiyonun paslanmaz çelik gibi metal bir ekipmanda sürekli olarak gerçekleşmesini mümkün kılmaktadır.

TiB<sub>2</sub>, HCl ile 400 °C ve üzerinde (3.8) reaksiyonunu vermektedir, fakat ideal reaksiyon sıcaklığı 600-800 °C arasındadır [45].



TiB<sub>2</sub> ve HCl reaksiyon ürünleri olan TiCl<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub> birbirinden kolayca ayrılabilir. Proses için gerekli görüldüğü takdirde TiCl<sub>4</sub> geri kazanılarak prosese yeniden beslenir; TiCl<sub>4</sub> (3.9) reaksiyonu ile verilen şekilde hidrolize olarak TiO<sub>2</sub> ve HCl’ye ayrılır, TiO<sub>2</sub> de (3.10) reaksiyonu uyarınca TiB<sub>2</sub> oluşturur [45].



TiB<sub>2</sub> içerikli paslanmaz çelik tüp fırına yerleştirilerek 500-1000 °C sıcaklık aralığına ısıtılır. TiB<sub>2</sub> üzerinden HCl geçirilerek karışık yatak oluşumu sağlanır. Reaksiyon sonrası oluşan gaz ürünlerde B, Ti ve Cl<sub>2</sub> analizi için IR spektrofotometre kullanılır. Reaksiyon ürünü olan, uçucu iki metal klorürü birbirinden kolayca ayırmak için iki aşamalı soğutma yapılır; birinci aşamada 20 °C’de su kondansatörü, ikinci aşamada ise -80 °C’de kurubuz-aseton kondansatörü kullanılır. Başlangıçtaki B/Ti oranı yoğunlaşan ürünün B/Ti oranından daha yüksek çıkabilmektedir; bu kayıp ise BCl<sub>3</sub>’ün numune alma sırasındaki uçuculuğundan kaynaklanmaktadır. Reaksiyon

sonunda ise fırında % 97 C içeren artık katı madde kalır. Sıcaklık ve toplam debi değerleri değiştirilerek yapılan denemelerdeki % dönüşüm verimleri Tablo 3.2’de verilmektedir.

**Tablo 3.2:**  $TiB_2$ ’den  $BCl_3$  üretiminde sıcaklık ve toplam debi değerleri değiştirilerek elde edilen dönüşüm verimi değerleri [45]

| Sıcaklık<br>(°C) | Toplam Debi<br>(cc/min) | Ürün Gaz<br>(mol yüzdesi) |         | Dönüşüm Verimi<br>(%) |
|------------------|-------------------------|---------------------------|---------|-----------------------|
|                  |                         | HCl                       | $BCl_3$ |                       |
| 400              | 200                     | 90.8                      | 1.7     | 8.6                   |
| 500              | 200                     | 34.8                      | 20.7    | 74.8                  |
| 600              | 200                     | 30.7                      | 22.2    | 78.4                  |
| 600              | 600                     | 83                        | 2.9     | 14.6                  |
| 700              | 200                     | 36.6                      | 20      | 73.3                  |
| 800              | 100                     | 39.3                      | 15.7    | 66.7                  |
| 800              | 200                     | 43.2                      | 18.7    | 72.4                  |
| 800              | 600                     | 46.6                      | 15.8    | 62.9                  |
| 1000             | 200                     | 45.2                      | 16.1    | 64.1                  |
| 1000             | 600                     | 46.2                      | 16.3    | 63.8                  |

Tablo 3.2’de verilen değerlerden, 500- 800 °C sıcaklık aralığının ve 200 cc/dk toplam debinin yüksek dönüşüm verimi elde etmek için ideal olduğu anlaşılmaktadır. Paslanmaz çelik yerine borosilikat cam tüp kullanılarak yapılan denemede, 700 °C’ye ısıtılmış 59.5 g  $TiB_2$  (% 67 Ti, % 30.3 B) üzerinden 14.8 g/h debi ile 48 g susuz HCl geçirilir. Reaksiyon ürünü olarak 23.71 g  $TiCl_4$  ve 29.22 g  $BCl_3$  elde edilir. 8.7 g  $TiB_2$  reaksiyonda tükenirken, soğutma sonunda tüpte 50.8 g  $TiB_2$  reaksiyona girmeden kalır. Tükenen HCl miktarına göre proseste % 95 dönüşüm elde edilmektedir. Aynı ekipman kullanılarak ve aynı işlem takip edilerek yapılan bir diğer denemede ise, 17.8 g/h debi ile 59.5 g HCl, 59.6 g  $TiB_2$  üzerinden geçirilir. Proses sonunda, 29.13 g  $TiCl_4$  ve 35.79 g  $BCl_3$  elde edilirken, 48.5 g  $TiB_2$  reaksiyona girmeden kalır. Tükenen HCl miktarına göre proseste % 97.8 dönüşüm elde edilmektedir [45].

### 3.3. Bor Tuzlarından Üretim

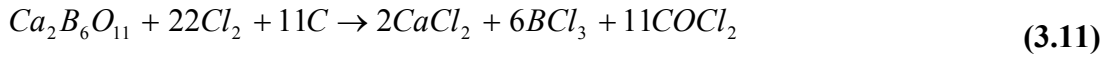
#### 3.3.1. Kolemanit ve Üleksitten Üretim

Doğal olarak bulunan bor tuzlarından (borat)  $BCl_3$  üretimi için, bor tuzu öncelikle  $B_4C$ ’ye dönüştürülmekteydi. Bu işlem için iki seçenek vardı; birincisi bor tuzlarını doğrudan  $B_4C$ ’ye dönüştürmek, ikincisi ise kademeli olarak önce  $B_2O_3$ ’e dönüştürüp

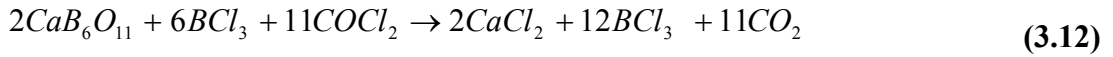
yüksek sıcaklıkta karbonla reaksiyona sokarak B<sub>4</sub>C elde etmektir. Fakat böyle bir prosesin maliyetinin yüksek olması, ara basamaklara gerek kalmadan doğal olarak bulunan bor tuzlarından BCl<sub>3</sub> üretimini gerekli kılmaktadır.

Bu yöntemde, bor tuzlarının Cl<sub>2</sub> ve C ile reaksiyonundan BCl<sub>3</sub> üretilmektedir. Doğal bor tuzları olarak, kalsiyum borat (kolemanit) veya kalsiyum sodyum borat karışımı (üleksit) kullanılmaktadır. Boratların ergime noktalarının 700 °C ve üzerinde olması, BCl<sub>3</sub>'ün direkt olarak üretilmesine imkan sağlar.

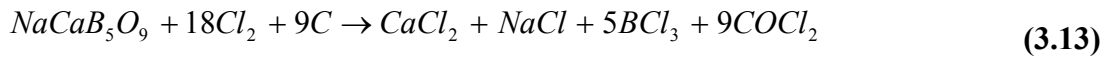
Bu yöntemde, kolemanit (Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O), karbon tozu ile karıştırılır. Karbonun kolemanitteki oksijen ile bileşik oluşturmasını sağlamak ve CaCl<sub>2</sub>'nin ergiyerek reaktörü tıkaşmasını engellemek için, C sitokiyometrik orandan daha fazla kullanılır. Karışım, 500 °C'ye ısıtılarak üzerinden Cl<sub>2</sub> gazı geçirilir ve (3.11) reaksiyonu meydana gelir [46].



BCl<sub>3</sub> gazı, H<sub>2</sub> ile reaksiyonu sonrasında CaCl<sub>2</sub> ve COCl<sub>2</sub>'den ayrılır; distilasyonla birbirinden ayrılan HCl ve CO gazlarını oluşturur. Alternatif olarak, (3.11) reaksiyon ürünleri susuz kolemanit içeren yataktan yüksek sıcaklıkta geçirilerek COCl<sub>2</sub> oluşumu kısmen engelenir; bu işlem (3.12) reaksiyonu ile verilmektedir [46].



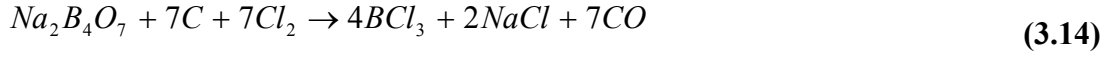
İşlem adımları aynı kalmak suretiyle üleksitten (NaCaB<sub>5</sub>O<sub>9</sub>.8H<sub>2</sub>O) BCl<sub>3</sub> üretimi (3.13) reaksiyonu ile verilmektedir. Gaz ürünler, (3.12) reaksiyonu ile verilen işleme tabi tutulduğu takdirde fosgenden kısmen ayrılmaktadır [46].



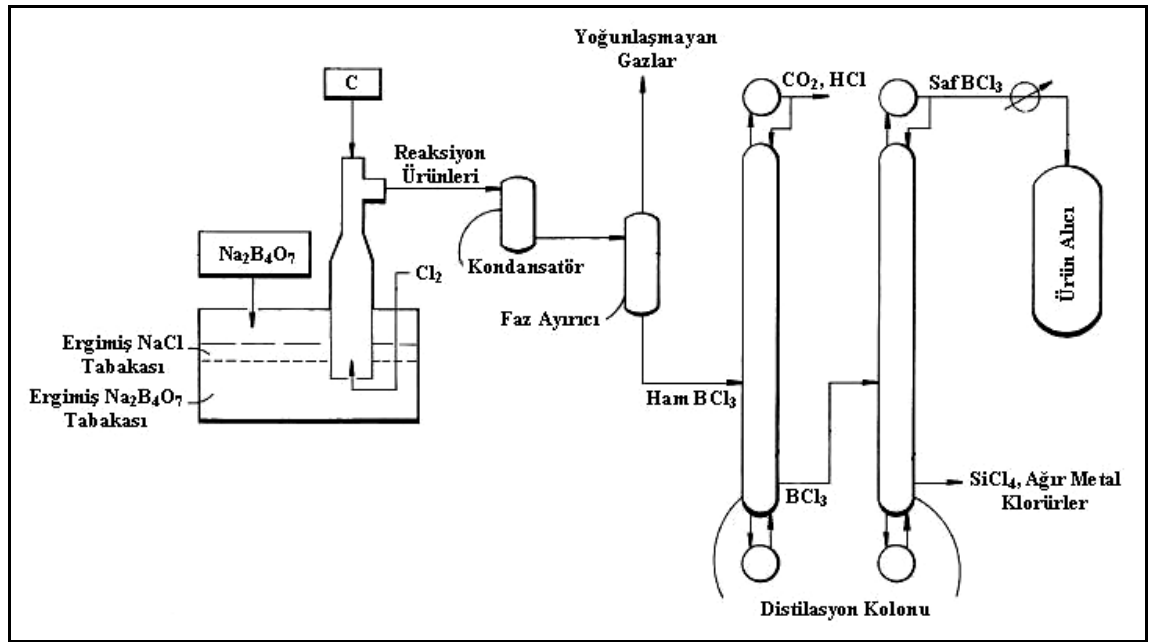
### 3.3.2. Sodyum Tetraborattan Üretim

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ve C içeren karışımdan ergimiş tuz banyosunda klorlama yoluyla BCl<sub>3</sub> üretilmektedir. Karışık ve akışkan yatak problemlerinden bağımsız olarak çalışılmaktadır. Reaktanları ergimiş fazda tutmak için, reaksiyon 829-857 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir ve alternatif akım dirençli ısıtma yapılır. C içeren reaksiyon kanalına sürekli ergimiş Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> beslenir. (3.14) ile verilen reaksiyon bir kademede

gerçekleşir ve yan ürün olarak ergimiş NaCl tabakası elde edilir, ergimiş karışımın ağırlıkça % 30'unu oluşturur [47].



Şekil 3.4 ile verilen sistemde, reaksiyon ürünleri kondansatörde yoğunlaştırılır, az miktarda BCl<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> ve HCl içeren yoğunlaşmayan gazlar faz ayırıcıda ayrılarak gaz temizleyiciye gönderilir.

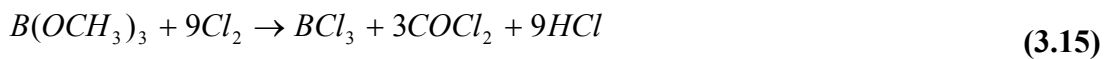


**Şekil 3.4:** Ergimiş tuz banyosu ile Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'den BCl<sub>3</sub> üretimi [47]

Yoğunlaşmayan gazlardan ayrılan ham BCl<sub>3</sub>, 1. distilasyon kolonuna girer, hafif ürün olan CO<sub>2</sub> ve HCl gazları gaz temizleyiciye gönderilir. Kısmi olarak saf olan BCl<sub>3</sub>, 2. distilasyon kolonuna girer ve üst ürün olarak alınır. Saf BCl<sub>3</sub> yoğunlaştırılarak depolanır. SiCl<sub>4</sub> ve diğer alkali metal klorürler ise alt ürün olarak elde edilir.

### 3.4. Borat Esterden Üretim

BCl<sub>3</sub> gazı, borat ester ile Cl<sub>2</sub> gazının reaksiyonu sonucunda üretilmektedir. Borat ester olarak, trimetil borat (B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) kullanılmaktadır. Bu yöntem ile BCl<sub>3</sub> gazı normal sıcaklıklarda basit ve pratik bir yöntem ile (3.15) reaksiyonu uyarınca elde edilir.

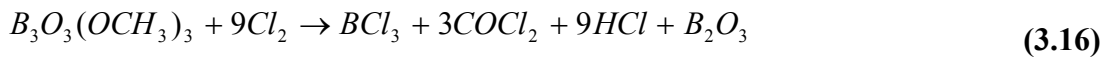


(3.15) reaksiyonu, reaktanların birbiri ile teması sağlanarak oda sıcaklığında ve kolaylıkla gerçekleşmektedir. Sitokiyometrik oranda veya aşırı miktarda  $\text{Cl}_2$  gazı kullanıldığında ( $\text{Cl}_2/\text{B}(\text{OCH}_3)_3 \geq 9/1$ ), proses (3.15) reaksiyonuna uygun şekilde ilerler. Fakat sitokiyometrik orandan daha düşük  $\text{Cl}_2$  gazı kullanılırsa,  $\text{BCl}_3$  üretim verimi düşerek, klorometil eter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ ) ve CO gazları açığa çıkar.

$\text{BCl}_3$ , nemli ortamda hidroliz olacağı için, reaksiyon mümkün olduğunca sudan uzakta gerçekleştirilmelidir. Bu sebeple, başlangıç maddesi olarak susuz reaktanlar tercih edilir. Buna rağmen, çok düşük miktarlardaki nem,  $\text{BCl}_3$  veriminde önemsiz bir düşüşe neden olur ve reaksiyonu engellemez.

Bu yönteme ait bir denemede, 1.45 mmol  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ , Na ile kurutularak vakumlanmış cam reaksiyon tüpüne beslenir. 15.2 mmol  $\text{Cl}_2$ , (sitokiyometrik orandan % 11 fazla  $\text{Cl}_2$ ), tüp içerisinde yoğunlaştırılır. Tüpün sızdırmazlığı kontrol edildikten sonra, reaktanların oda sıcaklığına gelmesi sağlanır. 2 saatlik bir zaman içinde, reaksiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesi olarak,  $\text{Cl}_2$  gazının sarı rengi neredeyse tamamen kaybolur. Reaksiyon tüpü, vakum sistemine bağlanır. Ürünler fraksiyonlu distilasyon ile ayrılarak IR veya GC spektrometre ile analiz edilir. Reaksiyon sonunda, 1.4 mmol  $\text{BCl}_3$  ile birlikte 5.2 mmol  $\text{COCl}_2$  ve 14.6 mmol  $\text{HCl}$  elde edilir ki bu sonuçlar (3.15) reaksiyonu ile uyum gösterir ve  $\text{BCl}_3$  verimi de % 96 olarak elde edilir. 2.48 mmol  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  ve 7.93 mmol  $\text{Cl}_2$  ( $\text{Cl}_2/\text{B}(\text{OCH}_3)_3 = 3.2$ ), kullanılırsa, reaksiyon ürünleri  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$  ve  $\text{HCl}$  gazlarına ilaveten  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$  ve CO gazlarını da içerir [48].

Bu yöntemde,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  yerine trimetoksiboroksin kullanılabilir ve  $\text{BCl}_3$  üretimi (3.16) reaksiyonu ile verilen şekilde gerçekleşir. Trimetoksiboroksin, değişen oranlardaki  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 'ün reaksiyonu sonucu oluşur ve  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$  formülü ile gösterilir. Fakat aşırı miktarda  $\text{B}_2\text{O}_3$  ya da  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  mevcut olması durumunda, bu formül maddenin tam kompozisyonunu göstermez.



$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  kaynağı gibi davranır ve (3.16) reaksiyonu  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  bileşiği ile gerçekleştirilmiş gibi yürür. Bu yönteme ait bir denemede, 1.4 mol  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$   $\text{Cl}_2$  fazlası ile birlikte cam reaksiyon tüpüne beslenir. Oda sıcaklığında 24 saatlik reaksiyon sonrasında, tüp açılarak uçucu ürünler analiz edilir. (3.16)

reaksiyonu ile kantitatif uygunlukta, 1.45 mmol BCl<sub>3</sub> elde edilir ve beyaz renkli uçucu olmayan, artık B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tüpün dibinde kalır. Reaksiyon ürünleri, saf BCl<sub>3</sub> gazı kazanımı için ayrıştırılması gereken bir gaz karışımı halinde elde edilir. Bu ayırım, fraksiyonlu distilasyon, düşük sıcaklık distilasyonu, selektif adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemler ile gerçekleştirilir [48].

#### 3.4.1. Serbest Radikal ve Organik Sıvı Çözücü Varlığında Üretim

B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ile Cl<sub>2</sub>'nin serbest radikal ve inert organik sıvı çözücü varlığında, 20-100 °C sıcaklık aralığında reaksiyon vermesiyle BCl<sub>3</sub> üretilmektedir. (3.15) reaksiyonunda her bir mol BCl<sub>3</sub> için 3 mol COCl<sub>2</sub> elde edilirken, bu yöntem ile COCl<sub>2</sub> yerine 3 mol CO üretilmektedir. (3.17) reaksiyonu, (3.15) reaksiyonundan daha az ekzotermik olmakla birlikte, reaktöre beslenen Cl<sub>2</sub>/B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mol oranı 9 molden düşüktür.



Reaktörde 3 atm'den düşük basınç kullanılmaktadır. 40 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyonun CO oluşma seçiciliği arttığı için, reaksiyon tercihen 40-90 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Atmosferik basınçlarda maksimum reaksiyon sıcaklığı, çözücünün kaynama noktası ile tanımlanır; daha yüksek basınçlarda ise ( $\leq 3$  atm) çözücünün kaynama noktasının üzerinde çalışılır. Klorlama reaksiyonu, 1 veya 1.37 atm aralığında meydana gelir.

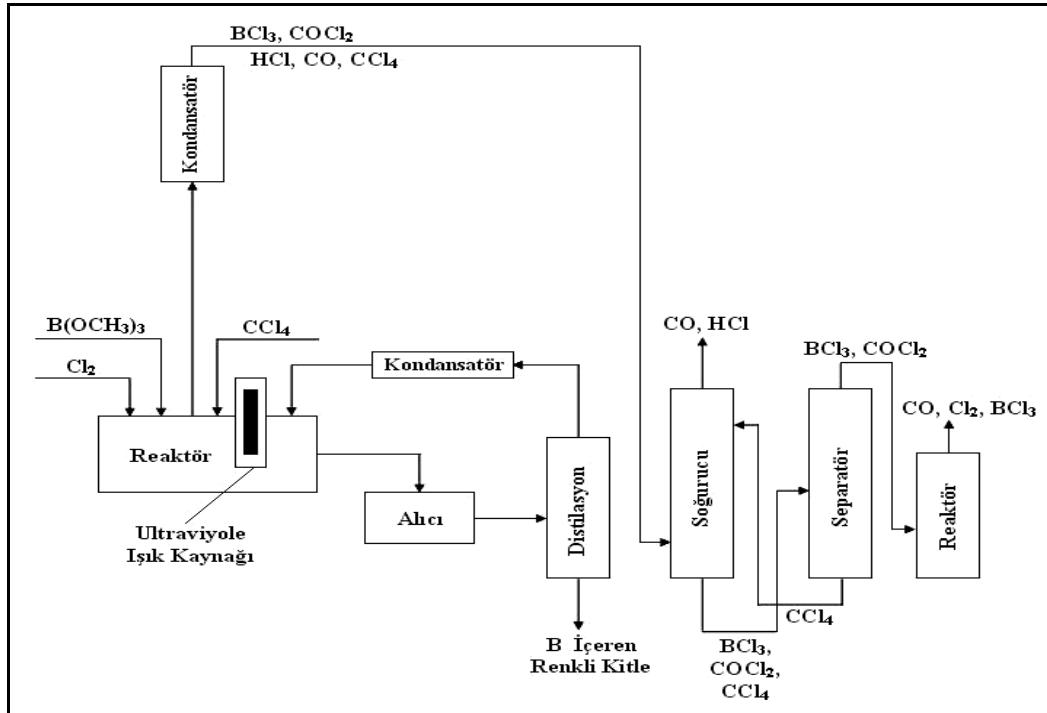
Reaksiyon sıcaklığını kontrol eden inert sıvı organik çözücü, reaktantlara ve reaksiyon ürünlerine karşı inert olmalıdır veya reaksiyon ürünlerini çözmesi de tercih edilir. Çözücüler, CCl<sub>4</sub>, klorofloro yağlar (halokarbon yağı), triflorovinil klorür (C<sub>2</sub>ClF<sub>3</sub>) polimerleri, 1, 2, 4 triklorobenzen (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>), 1, 1, 2 trikloro trifloro etan (CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>) olabilir. Çözücünün miktarı proses için kritik olmamakla birlikte, B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>'e olan ağırlık oranı 1-10 arasında değişir [49].

BCl<sub>3</sub> ürün kaybını önlemek için, reaktan, çözücü ve reaktör 10 ppm'den az su ihtiva etmelidir. Serbest radikal başlatıcı olarak, ışık kaynağı (ultraviyole veya görünür ışık radyasyonu, civa ark lambası, tungsten filaman), organik peroksi veya azo bileşikleri (diaçil peroksit, monoperoksi karbonat, dialkil peroksidikarbonat, azo-bis-izobutironitril) kullanılır. Fotoklorlama işlemini gerçekleştirmek üzere, ışık

kaynağı, reaktörün içinde veya dışında bulunabilir. Serbest radikal, su, çözücü ve yağ içermemelidir. Reaksiyon ortamına sürekli beslenen serbest radikal miktarı, sıcaklığa, ayrışma hızına ve reaktan miktarına göre değişir [49].

Şekil 3.5 ile verilen sistemde, klorlama işlemi, reaktanların sürekli temasını sağlamak üzere karıştırıcılı cam reaktörde gerçekleştirilir. Ultraviyole ışık kaynağı yardımıyla 5 dakika içinde  $\text{Cl}_2$  tükenimi başlar ve reaksiyon hızlı bir şekilde ilerler. Reaksiyon ürünleri olan  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$  ve  $\text{COCl}_2$  çözücü ile reaktörden sürekli uzaklaştırılır. Gaz ürünler, soğurucuda  $\text{CCl}_4$  çözücüsü ile temas eder;  $\text{CO}$  ve  $\text{HCl}$  absorplanmadığı için üst ürün olarak çıkar. Separatörde,  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$   $\text{CCl}_4$ 'den ayrılarak reaktöre gönderilir. Aktif C katalizörü içeren reaktörde, 300-700 °C sıcaklık aralığında  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{CO}$ 'ya parçalanır. Alternatif olarak,  $\text{COCl}_2$  gazının  $\text{Cl}_2$  içeriğini yeniden kazanmak üzere,  $\text{NaOH}$  ile nötralizasyon yapılır.

Sürekli klorlama esnasında, karışımda bor içeren bileşikler olan renkli kitleler oluşur. Reaksiyon ilerledikçe renkli kitlelerin konsantrasyonu artar ve radikalın etkinliği azalır. Bunu engellemek için, karışımın saatte hacimce % 4-20'lik bir fraksiyonu flaş distilasyon kolonuna (70-100 °C ve 1 atm) gider ve distilat reaktöre geri gönderilir. Sıcaklık arttıkça, renkli kitle oluşumu ve reaktörden distilasyona gönderilen hacim de artar.



Şekil 3.5: Ultraviyole ışık kaynağı ve  $\text{CCl}_4$  varlığında  $\text{B(OCH}_3)_3$ 'den  $\text{BCl}_3$  üretimi [49]

CH<sub>3</sub>OH

CH<sub>3</sub>OH

B(OCH<sub>3</sub>) · CH<sub>3</sub>OH

Fraksiyonlama Kuleleri

1

2

Sodyum Tetraborat + CH<sub>3</sub>OH

NaBO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH

NaBO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

H<sub>2</sub>O

Evaporatör Kurutucu

NaBO<sub>2</sub>

Karbonilasyon Reaktörü

CO

Filtre

NaCHO<sub>2</sub>

Borat + CH<sub>3</sub>OH

```
graph TD
    A[CH3OH + H2SO4] --> B[Esterleşme Reaktörü]
    C[Katı H3BO3] --> B
    B --> D[CH3OH + H2SO4 + B(OCH3)3]
    B --> E[Artık Asit]
    B --> F[B(OCH3)3 · CH3OH]
    E --> G[Filtre]
    F --> H[Yıkayıcı - Ayrıcı]
    I[% 98-100 H2SO4] --> H
    H --> J[CH3OH + H2SO4 + B(OCH3)3]
    H --> K[Distilasyon]
    K --> L[B(OCH3)3 · CH3OH]
    L --> H
    K --> M[Saf B(OCH3)3]
    G --> N[CH3OH + H2SO4 + H3BO3 + H2O]
```

The flowchart illustrates the chemical process for producing Boric Acid ( $\text{B(OH)}_3$ ) from Boron Trichloride ( $\text{BCl}_3$ ) and Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). The process involves several stages: Esterification, Washing/Separation, Distillation, and Filtration.

- Esterleşme Reaktörü (Esterification Reactor):** Receives  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Katı H}_3\text{BO}_3$  (Solid  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). It produces  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{B(OCH}_3)_3$ ,  $\text{Artık Asit}$  (Residue Acid), and  $\text{B(OCH}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .
- Filtre (Filter):** Receives  $\text{Artık Asit}$  and produces  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
- Yıkayıcı - Ayrıcı (Washing - Separator):** Receives  $\text{B(OCH}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  and  $\% 98-100 \text{ H}_2\text{SO}_4$ . It produces  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{B(OCH}_3)_3$  and sends the mixture to the Distillation stage.
- Distilasyon (Distillation):** Receives the mixture from the separator. It produces  $\text{B(OCH}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (which is recycled back to the separator) and  $\text{Saf B(OCH}_3)_3$  (Pure  $\text{B(OCH}_3)_3$ ).

52

### 3.5. Bor Karbürden Üretim

$\text{BCl}_3$  üretimi için hammadde olarak bor oksit, borik asit, trimetil borat ve sodyum tetraborat gibi oksijen içeren bor bileşiklerinin kullanılması,  $\text{BCl}_3$  gazının kullanım alanlarındaki performansını olumsuz yönde etkiler ve uzaklaştırılması zor olan  $\text{COCl}_2$ , CO ve  $\text{CO}_2$  empüritelerinin oluşmasına neden olur.

Oksijen içermeyen bir bor bileşiği olan bor karbürden hareketle yapılan  $\text{BCl}_3$  üretiminde, bor karbür yüksek sıcaklıkta bir reaksiyon tüpü içerisinde  $\text{Cl}_2$  klor gazı ile tepkimeye girer; bu işlem alternatif olarak boraks eriyiği içerisinde de yapılabilir. Bor karbür olarak,  $\text{B}_4\text{C}$  veya  $\text{B}_6\text{C}$  kullanılabilir, fakat genellikle granüle  $\text{B}_4\text{C}$  tercih edilir.

$\text{B}_4\text{C}$ 'den hareketle yapılan  $\text{BCl}_3$  üretiminde,  $\text{Cl}_2$  yerine HCl kullanmak mümkün değildir; çünkü  $\text{B}_4\text{C}$  ve HCl arasındaki reaksiyon ancak  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşir ve bu proses de çok yüksek üretim maliyeti ve çok dikkatli işletme koşulları gerektirir.

#### 3.5.1. Akışkan Yatakta Sürekli Klorlama ile Üretim

$\text{B}_4\text{C}$ 'den  $\text{BCl}_3$  üretimi için, akışkan yataklı fırın kullanılarak sürekli klorlama ile yığın prosesi gerçekleştirilir. Ticari ölçüdeki  $\text{B}_4\text{C}$  içinde bulunan  $\text{B}_2\text{O}_3$  empüritesinin klorlama sıcaklığında eriyik sıvı olarak bulunması, bu eriyik sıvının  $\text{B}_4\text{C}$  deşarjının yüzeyine akarak reaksiyonu engellemesi ve verimsizliğe yol açması gibi sebepler gözönünde bulundurularak bu yöntemde sabit yataklı fırın tercih edilmemektedir. Ayrıca, sabit yatakta zayıf radyal sıcaklık dağılımı, düşük verimlilik ve reaktör hacmi başına düşük üretkenlik elde edilirken, akışkan yatak kullanımı ile sistemde yüksek proses verimi, yüksek üretkenlik ve mükemmel radyal sıcaklık dağılımı sağlanır. Fakat ticari  $\text{B}_4\text{C}$ 'nin bünyesinde % 6 oranında  $\text{B}_2\text{O}_3$  bulundurması sebebi ile de,  $\text{B}_4\text{C}$ 'nin geleneksel akışkan yatakta klorlanması uygun değildir. Çünkü akışkan partiküllerin klorlama sıcaklığında aglomere olmasıyla birlikte, eriyik oksit akışkanlığı düşürerek akışkan yatağın çökmesine sebep olur. % 3.7-4'den daha düşük konsantrasyonlardaki  $\text{B}_2\text{O}_3$  varlığında ve yüksek gaz hızlarında da bu zorlukla karşılaşılır. Bu durumu engellemek için, indirgeyici ajan olarak karbon (aktif odun kömürü, kalsine petrol koku) briketlerden yararlanılır; çünkü fazla miktardaki karbon sıvı  $\text{B}_2\text{O}_3$  için adsorban olarak davranır. Karbonun adsorpsiyon kapasitesi, yatak akışkanlığının sürdürülmesindeki  $\text{B}_2\text{O}_3$  tolerans düzeyini tayin etmek için önemli bir faktördür. Yataktaki  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarı ise, maksimum % 15'e kadar tolere edilebilir.

Bu yöntemde, 44  $\mu\text{m}$ -2 mm tane boyutlu  $\text{B}_4\text{C}$ , çok miktarda karbon içeren ön ısıtılmış akışkan yatakta 700-1200  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında klorlanır.  $\text{Cl}_2$  gazı besleme debisi 0.03-0.9 m/s arasında olup,  $\text{B}_4\text{C}$  besleme hızı da klora göre sitokiyometrik dengeyi aşmayacak şekilde ayarlanır. Çok miktarda karbon kullanımı,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ün redüksiyonunu ve klorlanmasını sağlayarak yatakta birikmesini engeller ve yatak akışkanlığını artırır. Yataktaki  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarının artması, karbon miktarının da artırılmasını gerektirir, ancak karbon miktarı % 25'den daha az olmamalıdır.

$\text{B}_4\text{C}$  ve  $\text{Cl}_2$  arasında ekzotermik bir reaksiyon meydana gelmektedir; reaksiyon sonucu oluşan artık ısı reaktör refrakterinin bozulmasını hızlandıracak için akışkan yataktan uzaklaştırılmalıdır.  $\text{B}_2\text{O}_3$ , C ve  $\text{Cl}_2$  arasında endotermik bir reaksiyon meydana geldiği için  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ün varlığı bu artık ısının kısmen uzaklaşmasını sağlar. Kalan artık ısıyı uzaklaştırmak için ise, reaksiyon sıcaklığı belli bir değere sabitlenebilir, soğutma sistemleri kullanılabilir veya soğutucu olarak  $\text{BCl}_3$  ve diğer inert metal klorürler ( $\text{TiCl}_4$  veya  $\text{SiCl}_4$ ) sıvı ya da buhar fazda sisteme beslenebilir.

Ürün olarak  $\text{BCl}_3$  elde edildikten sonra,  $\text{B}_4\text{C}$ 'nin bünyesinden gelen ve yatakta biriken artık karbon, sürekli  $\text{O}_2$  beslemesi ile ya da aralıklı  $\text{Cl}_2$  beslemesi ile yakılır; alternatif olarak, gaz akımı ile yıkama ve mekanik ayırma yoluyla da uzaklaştırılabilir. Fakat,  $\text{B}_4\text{C}$ 'de yüksek oranda  $\text{B}_2\text{O}_3$  mevcutsa, karbon oksidi redüklerken tükenir.

Bu yöntemle yapılan denemelerde, reaktöre beslenen  $\text{B}_4\text{C}$  ve kalsine petrol koku gibi katı malzemelerin tane boyutu 72-420  $\mu\text{m}$  arasında olup diğer parametreler (a)-(g) maddelerinde belirtilmiştir. (a)-(c) maddelerinde açıklanan örneklerde 10 cm iç çaplı kuvars reaktör kullanılırken, (d)-(g) maddelerinde açıklanan örneklerde refrakter ve yalıtkan tuğla astarlı, 67 cm iç çapında ve 3 m yüksekliğinde paslanmaz çelik reaktör kullanılmış ve reaksiyon sıcaklığı 1000  $^{\circ}\text{C}$ 'ye sabitlenmiştir [52].

- a) 200 g  $\text{B}_4\text{C}$  (% 86  $\text{B}_4\text{C}$ , % 6  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve % 8 C) ve 1800 g kok reaktöre yerleştirilerek 800  $^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılır.  $\text{B}_4\text{C}$  debisi 8.3 g/dk,  $\text{Cl}_2$  debisi ise 56 g/dk olarak ayarlanır. Akışkan yataktaki karbon miktarını sabit tutmak için 0.9 g/dk debi ile sisteme  $\text{O}_2$  beslenir. 3 saatlik reaksiyon sonunda, yataktaki  $\text{B}_2\text{O}_3$  konsantrasyonu % 2'ye,  $\text{B}_4\text{C}$  konsantrasyonu ise % 2.5'e düşer ve % 97 verimle  $\text{BCl}_3$  elde edilir.

- b) Artık katıların yatakta birikmesini engellemek ve sistemden uzaklaşmasını sağlamak üzere reaktörün alt bölgesinden 45 cm yukarıya oluk açılır ve  $O_2$  beslenir. 1700 g kok, 350 g  $B_4C$  reaktöre beslenerek 800 °C'ye ısıtılır.  $B_4C$  ve C besleme debisi 8.1 g/dk,  $Cl_2$  besleme debisi 38.6 g/dk, oluktan artık katı boşaltma debisi 2.2 g/dk ve artık katı yıkama debisi 1 g/dk olarak ayarlanır. 3 saat sonunda, % 97 verimle  $BCl_3$  elde edilir; fakat yataktaki başlangıç  $B_4C$  konsantrasyonu % 17'den % 25'e yükselir.
- c) Reaktöre oluk yerleştirilmeksizin ve  $O_2$  beslemesi yapılmaksızın, 180 g  $B_4C$  (43 g  $B_2O_3$ ) ile 1620 g kok 710 °C'de reaksiyona sokulur. Besleme debileri katı malzeme için 4 g/dk,  $Cl_2$  için ise 43.5 g/dk olarak ayarlanır. 3 saat sonunda, % 45  $Cl_2$  dönüşümü elde edilir; fakat yataktaki başlangıç  $B_4C$  konsantrasyonu % 10'dan % 19'a yükselir.

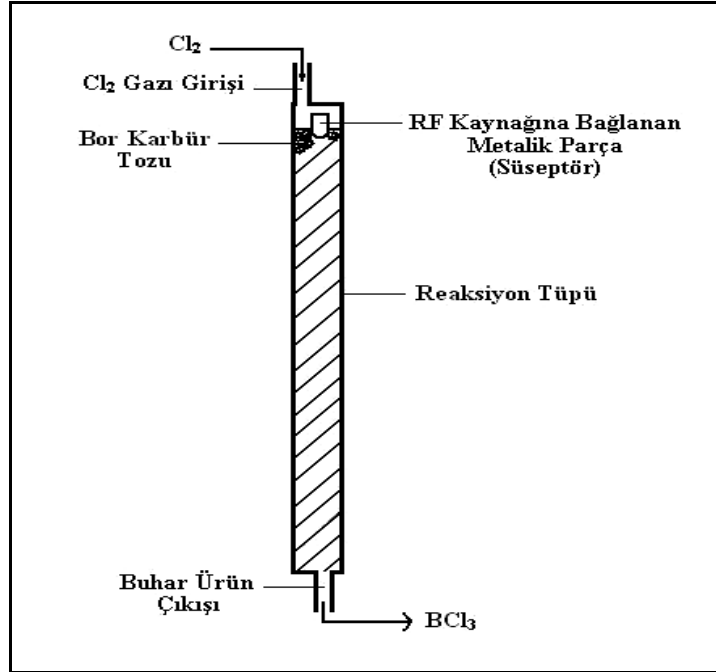
$B_4C$  besleme debisi,  $Cl_2$  besleme debisinin gerektirdiği sitokiyometrik orandan çok daha düşükse, proses sonunda  $B_4C$  konsantrasyonunda artış meydana gelir.

- d) 317 kg kok reaktör içinde havayla yakılır. Artık ısıyı uzaklaştırmak için 916 g/dk debi ile  $Cl_2$  ve 2.8 kg/dk debi ile  $BCl_3$  gazları beslenir.  $B_4C$  (% 90  $B_4C$ , % 5  $B_2O_3$  ve % 5 C) ve C besleme debisi ise 127 g/dk'dır. 24 saat sonunda, % 96  $Cl_2$  dönüşümü elde edilir ve yataktaki  $B_4C$  konsantrasyonu % 1.4'e düşer.
- e) 319 kg karbon reaktöre yerleştirilir.  $Cl_2$  1.3 kg/dk ve  $BCl_3$  2.8 kg/dk debi ile beslenir.  $B_4C$  (% 28.7  $B_4C$ , % 47.1  $B_2O_3$  ve % 24.2 C) ve C besleme debisi ise 353 g/dk'dır. 24 saat sonunda, % 96  $Cl_2$  dönüşümü elde edilir ve yataktaki  $B_4C$  konsantrasyonu % 1.4'e;  $B_2O_3$  konsantrasyonu ise % 1.2'ye düşer.
- f) Artık ısıyı uzaklaştırmak için sisteme sıvı  $TiCl_4$  ilave edilir. 317 kg kok reaktöre yerleştirilir;  $B_4C$  ve C 181 g/dk,  $Cl_2$  1.3 kg/dk,  $TiCl_4$  ise 3.9 kg/dk debi ile beslenir. 24 saat sonunda, % 93  $Cl_2$  dönüşümü elde edilir ve yataktaki  $B_4C$  konsantrasyonu % 1.6'ya düşer.
- g) Artık ısıнын absorplanması için 840 µm tane boyutlu % 97 safiyetteki  $B_2O_3$  ve 323 kg kok reaktöre yerleştirilir.  $B_4C$  (%16.3  $B_4C$ , % 54.3  $B_2O_3$ , % 27 C ve % 1.6 diğer) ve C, 893 g/dk;  $Cl_2$  ise 2.61 kg/dk debi ile beslenir. 12 saat sonunda, % 92  $Cl_2$  dönüşümü elde edilir; yataktaki  $B_4C$  konsantrasyonu % 1.1'e ve  $B_2O_3$  konsantrasyonu % 0.08'e düşer.

### 3.5.2. RF Kaynağı ile Üretim

Bu yöntemde,  $B_4C$  tozu içeren reaktör tüpü, klor gazı girişi, buhar fazdaki ürünlerin çıkışı ve  $B_4C$  tozunu istenilen sıcaklığa ısıtmak için gerekli süseptörden oluşan özel bir sistem geliştirilmiştir ve bu sistem Şekil 3.8’de gösterilmektedir.

Şekil 3.8 ile gösterilen sistemde reaksiyon, 10 cm iç çap ve 1 m uzunluktaki kuvars bir reaktör tüp içerisinde gerçekleştirilir ve klor gazının aşağı yönde ilerleyişini sağlamak için tüp tercihen düşey olarak konumlandırılır. 4-8 mm tane boyutlu,  $B_4C$  tozu reaktör tüpüne doldurulur ve ısıtma kaynağı olan  $5\text{ cm}^2$  yüzey alanlı silikon karbür esaslı kontrol ünitesi reaktörün tepesine  $B_4C$  tozu ile temas edecek şekilde yerleştirilir.



Şekil 3.8: RF kaynağı ile  $B_4C$ 'den  $BCl_3$  üretimi [53]

Oksijen veya oksijen içeren gazların sisteme girişini engellemek için reaktörün gaz sızdırmazlığı test edilir. Reaksiyondan önce reaktörün içerisindeki havayı veya nemi uzaklaştırmak için, reaktör düşük basınca maruz bırakılır ve oksijen içermeyen bir gaz ile temizlenir; tercihen reaktör vakuma alınır ve en az 4 defa yüksek saflıktaki He gazı ile temizlenir. Reaksiyon hızını belirlemek amacıyla, klorun akış hızı 3-8 kg/saat aralığında kontrollü tutulur, sistemde toplam 6 kg  $B_4C$  kullanılır.  $B_4C$  tozu, radyo frekansı ile eşleştirilerek sistemin istenilen sıcaklığa çıkmasını sağlayan süseptör kullanılarak  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa ısıtılır. Süseptör, klor ile bor karbür

reaksiyonunu teşvik ederek (3.18) reaksiyonu ile gösterilen şekilde BCl<sub>3</sub> üretilmesini sağlar [53].



(3.18) reaksiyonu, ekzotermiktir ve bu reaksiyondan açığa çıkan ürünlerden karbon artık olarak reaktörde kalırken, yüksek saflıktaki BCl<sub>3</sub> buhar olarak reaktörü terk eder. BCl<sub>3</sub>, sıvılaştırılır ve konvansiyonel teknikler yardımıyla, genellikle fraksiyonlu distilasyon yöntemi kullanılarak, saflaştırılır. Şekil 3.8’de verilen sistem ile 10 ppm’den az COCl<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> içeren BCl<sub>3</sub> üretmek mümkündür, fakat bu sistem büyük miktarlarda üretim yapmaya elverişli değildir ve maksimum % 80 oranında verim elde edilir.

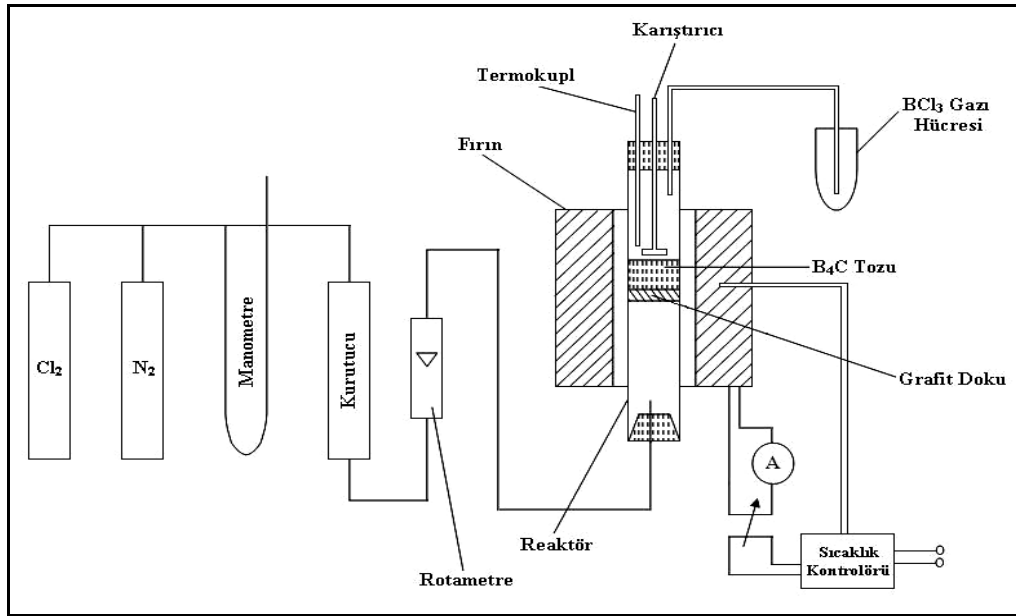
### 3.5.3. Klorlama Katalizörü İlavesi ile Üretim

Bu yöntemde, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O gibi klorlama katalizörleri sisteme hızlı bir şekilde deşarj edilmekte ve ekzotermik reaksiyon, 650-1000 °C sıcaklık aralığında yüksek verim ile gerçekleşmektedir; ancak bu yöntem ile de B<sub>4</sub>C’nin BCl<sub>3</sub>’e % 100 dönüşümü sağlanamaz.

Bu yöntemde, klorlama katalizörü katı fazda toz olarak veya sıvı fazda çözelti olarak, ağırlıkça % 0.1-10 oranında, sürekli çalkalama prensibiyle çalışan titreşimli reaktöre ilave edilir. Reaktör malzemesi olarak, kuvars veya alümina tercih edilebilir. Reaksiyon bölgesinde düzenli bir sıcaklık dağılımı elde ederek verim sağlamak için izolasyon yapılır. Kuvars reaktör, 40 mm çaplıdır ve içerisinde 10 mm çaplı kuvars karıştırıcı bulunmaktadır. Cl<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazları reaktöre girmeden önce, CaCl<sub>2</sub> dolgulu kurutucudan geçirilir. Reaktör, 23 l/h debili N<sub>2</sub> gazı ile 1 saat boyunca temizlenir. 200-1000 µm toz boyutlu B<sub>4</sub>C grafit destek üzerine boşaltılır. Reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında, 1 cm<sup>2</sup>’lik yüzey alan başına 0.1 kg/h’lik debiyi sağlayacak şekilde, Cl<sub>2</sub> gazı beslenir. Sıcaklığı sabit tutmak için termoregülatör kullanılır. Bu sistemin avantajı, dar bir reaksiyon zonu oluşturarak reaktörün sabit yataklı reaktör gibi davranmasını sağlamaktır. Reaksiyon sonunda, maksimum % 90-91 verim ile BCl<sub>3</sub> elde edilir. Reaksiyona girmemiş B<sub>4</sub>C ise, yatakta kömür şeklinde yüzer ve bir olukla boşaltılır. Prosese ait blok diyagramı Şekil 3.9’da verilmektedir.

Şekil 3.9’daki sistemde, 50 g B<sub>4</sub>C tozu kullanılarak ve 23 l/h debili Cl<sub>2</sub> gazı beslenerek yapılan denemelerde, 750 °C’lik reaktör sıcaklığında B<sub>4</sub>C ve Cl<sub>2</sub>

dönüşümü gözlenmemektedir; fakat sıcaklığın 890 °C'ye yükseltilmesi ile % 90 B<sub>4</sub>C ve % 99.9 Cl<sub>2</sub> dönüşümü elde edilir. B<sub>4</sub>C miktarı ve Cl<sub>2</sub> besleme debisi aynı kalmak suretiyle, reaktör sıcaklığı 700 °C'de sabitlenip katalizör olarak 5 g NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (T<sub>B</sub>: 973 °C, T<sub>E</sub>: 1001 °C) ilave edilirse % 91 B<sub>4</sub>C ve % 99.9 Cl<sub>2</sub> dönüşümü, 1.5 g NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ilave edilirse % 90 B<sub>4</sub>C ve aynı oranda Cl<sub>2</sub> dönüşümü sağlanır; fakat 0.5 g NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ilavesi ile B<sub>4</sub>C dönüşümüne rastlanmamaktadır. 1.5 g CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (T<sub>B</sub>: 1049 °C, T<sub>E</sub>: 735 °C) katalizörü kullanılarak ve reaktör sıcaklığı 650 °C'ye sabitlenerek yapılan denemede % 90 B<sub>4</sub>C ve % 99.9 Cl<sub>2</sub> dönüşümü gözlenmektedir. 1.5 g FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (T<sub>B</sub>: 1023 °C, T<sub>E</sub>: 110 °C) katalizörü ilave edilerek ve reaktör sıcaklığı 650-750 °C arasında değiştirilerek yapılan denemede ise, B<sub>4</sub>C ve Cl<sub>2</sub> dönüşümü olmamaktadır [54].



**Şekil 3.9:** Klorlama katalizörü ile B<sub>4</sub>C'den BCl<sub>3</sub> üretimi [54]

5 g CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (T<sub>B</sub>: 992.8 °C, T<sub>E</sub>: 100 °C) ilavesi ile 650 °C'lik reaksiyon sıcaklığında çalışıldığında katalizörün katalitik yüzey etkisi oluşturmadığı ve süblime olarak reaktörün soğuk bölgelerine çöktüğü gözlenmektedir. Bu sebeple, FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O klorlama katalizörleri sistem için uygun değildir.

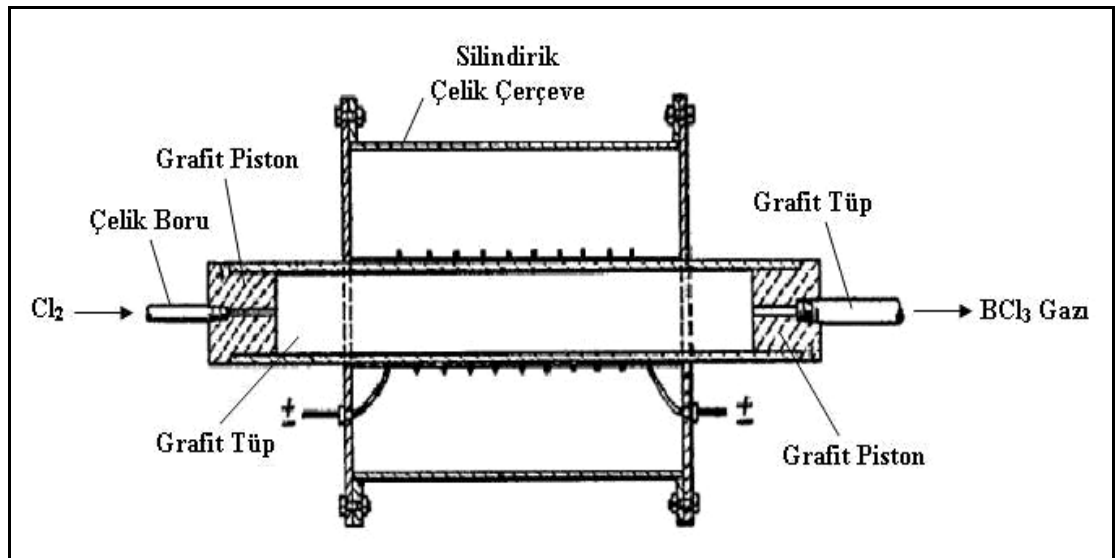
B<sub>4</sub>C miktarı aynı kalmak suretiyle, Cl<sub>2</sub> besleme debisi 50-75 l/h ve reaktör sıcaklığı 750-800 °C aralığında değiştirilip sisteme 1.5 g NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O katalizörünün ilave edilmesi durumunda, % 90 B<sub>4</sub>C ve % 99.9 Cl<sub>2</sub> dönüşümü elde edilmektedir. Dolayısıyla, katalizör miktarı sabitlenerek reaktör sıcaklığı ve Cl<sub>2</sub> besleme debisinin değiştirilmesi B<sub>4</sub>C ve Cl<sub>2</sub> dönüşümlerine etki etmemektedir [54].

50 mm iç çaplı ve 600 mm yüksekliğindeki kuvars reaktör ile yapılan denemede, 300 g  $B_4C$  tozu ve sisteme  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ilave edilen ağırlıkça % 3 oranında  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  katalizörü kullanılmaktadır. Propan brülör ile ısıtılan reaktörün sıcaklığı  $700\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında değiştirilmekte ve  $Cl_2$  debisi  $2\text{ kg/h}$  olarak sabitlenmektedir. Reaktör, akışkan yataklı reaktör gibi davranarak, proses sonunda % 90  $B_4C$  ve % 99.9  $Cl_2$  dönüşümüne imkan sağlamaktadır [54].

Bu yöntemde klorlama katalizörü kullanımı, reaksiyon sıcaklığının yaklaşık  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  düşmesi, reaktörün termal geriliminin azalması, sistemin servis süresinin ve çalışma güvenilirliğinin artması gibi avantajları sağlamaktadır.

#### 3.5.4. Yatay Grafit Reaktörde Düşük Sıcaklık Reaksiyonu ile Üretim

$B_4C$ 'den  $BCl_3$  üretimi için geliştirilen yöntemlerden bir diğerinde, reaktör yatay olarak kullanılmakta ve düşük sıcaklık reaksiyonu meydana gelmektedir. Sıcak  $BCl_3$  gazına dirençli olması sebebiyle reaktör malzemesi olarak grafit kullanılır. Boyutları proses için kritik olmamakla birlikte, 8 cm iç çapındaki ve 92 cm uzunluğundaki grafit tüp kullanılır. Grafit tüp ise, ısı yalıtkan malzeme dolgu, silindirik çelik çerçeve çerçeve ile desteklenir. Grafit tüp  $B_4C$  tozu ile doldurularak, birkaç tabaka asbest ve refrakter tuğla ile tüpten yalıtılmış olan direnç teli sarımı ile  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılır. Kuru  $Cl_2$  gazı da, çelik boru vasıtasıyla kontrollü bir şekilde sisteme verilir. Reaksiyon sırasında, sistemde hava veya  $O_2$ 'nin varlığı istenmez. Grafit tüpte artık ısı oluşmaması için, güç girişi ayarlanır. Bu yöntemle ait sistem Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10: Direnç teli sarımı ile  $B_4C$ 'den  $BCl_3$  üretimi [55]

Reaksiyon zonundaki ideal sıcaklık, 400 °C olarak tanımlanmasına rağmen bazı durumlarda 400 °C'den yüksek de olabilir, fakat asla 300 °C'den az olamaz. Şekil 3.10 ile gösterilen sistemde, (3.1) reaksiyonu daha düşük sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir.

### 3.5.5. Dıştan Elektrikli Isıtma ile Üretim

B<sub>4</sub>C'den BCl<sub>3</sub> üretimi için geliştirilen bu yöntemde, borosilikat cam tüp ve RH aktuatör kullanılarak dıştan elektrikli ısıtma yapılmaktadır. Bu yönteme ait bir örnekte, 15 mm iç çapındaki reaksiyon tüpü 8 g B<sub>4</sub>C ile doldurularak 630-790 °C sıcaklık aralığına ısıtılır ve 5.3 g/dk debi ile Cl<sub>2</sub> gazı beslenir. Reaktör sıcaklığının istenilen değere ulaşması yaklaşık 2.5 saat sürerken, BCl<sub>3</sub> gazı Cl<sub>2</sub> beslemesinden 1.5 saat sonra oluşmaya başlar. BCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> içinde soğutulur ve 115 °C'de yaklaşık 3 saat süren deklorinasyon işlemi yapılır. Bu işlem sonunda, % 8.1 kül içeren aktif karbon oluşur; 1 g aktif karbon 0.503 g Cl<sub>2</sub> adsorplama kapasitesine sahiptir. B<sub>4</sub>C'nin saf olması halinde, bu yöntem ile % 98 oranında proses verimi elde edilmektedir [56].

### 3.5.6. I., II. ve III. Grup Borit İlavesi ile Üretim

Bu yöntemde, B<sub>4</sub>C periyodik tablonun I., II. ve III. grup elementlerinden meydana gelen boritler ile karıştırılarak Cl<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona sokulmaktadır. Bu yöntemde, genellikle kalsiyum borit (CaB<sub>6</sub>) ve alüminyum borit (AlB<sub>2</sub>) tercih edilir ve boritlerin etkisi III. gruptan I. gruba doğru artar. Örneğin, B<sub>4</sub>C ve CaB<sub>6</sub> karışımı, Cl<sub>2</sub> gazı ile ek enerji kaynağına ihtiyaç duymadan hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Reaksiyon sıcaklığı, 300-1200 °C aralığında tanımlanır ve ilave edilen borit miktarı ile kontrol edilir. Boritlerin fazla ilavesi ile Cl<sub>2</sub> gazı şiddetli reaksiyonlara girer ve ek soğutma sistemine ihtiyaç duyulur. Reaksiyon, sabit ya da akışkan yataklı fırında gerçekleşir. Karışımın, 0.1-15 mm boyut aralığında taneli yapıya sahip olması ve ağırlıkça % 50-97 B<sub>4</sub>C ve B<sub>4</sub>C'nin toplam miktarına bağlı olarak da % 5-15 oranında I., II. ve III. grup borit içermesi gerekir. Karışımındaki çok küçük granüller, ürün gaz ile dışarı atılır, bu sebeple 0.1 mm'den küçük granüller peletlenerek reaksiyon için kullanışlı hale getirilir. Karışımın % 65-78 B, % 5-18 C ve % 8-30 Ca içermesi koşulu ile B<sub>4</sub>C ve boritin ergimiş karışımından da üretim yapılır. Reaktörde, çok miktarda karbon ve az miktarda I., II. ve III. grup elementlerin halojen tuzları artık olarak kalır; akışkan yatakta artıklar ürün gaz ile dışarı atılır.

Bu yönteme ait bir denemede, 2-5 mm tane boyutlu 200 g  $B_4C$  ve 20 g  $CaB_6$ , 30 mm iç çap ve 300 mm uzunluğundaki dikey kuvars tüpe yerleştirilerek, 1 kg/h  $Cl_2$  gazı beslenir. Reaksiyon, ek enerji kaynağı kullanılmadan 900-1050 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Reaktörden çıkan ve yoğunlaştırılan gaz kütlesi, % 99.9  $BCl_3$  içermektedir. 100 g  $B_4C$  ve 100 g  $CaB_6$  içeren karışıma 3.5 g  $H_3BO_3$  ve 1 g C ilave edilerek yapılan denemede ise, 0.8 kg/h debi ile  $Cl_2$  beslenir ve reaksiyon 1000-1200 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Reaktörden çıkan ve yoğunlaştırılan gaz kütlesi, % 99  $BCl_3$  içermektedir [57].

Bu yöntem, I., II. ve III. grup borit ilavesinin dönüşüm sıcaklığını 300 °C'ye düşürmesi, diğer yöntemlere nazaran çok daha ekzotermik bir reaksiyon meydana gelmesi ve bu sebeple ısıtma sistemi için ek enerjiye ihtiyaç duyulmaması,  $B_4C$ 'nin etrafını sararak reaksiyonunu engelleyen geçirimsiz grafit tabakanın boritlerin etkisi ile yok olması gibi avantajları sağlamaktadır.

#### 4. BOR TRİKLORÜRDEN FOSGEN GİDERME YÖNTEMLERİ

Ticari olarak kullanılan ve en yüksek safiyete sahip  $\text{BCl}_3$  gazı, bünyesinde halen % 0.1 oranında  $\text{COCl}_2$  gazı barındırmaktadır. Bu kirlenme veya empürite,  $\text{BCl}_3$ 'ün elektronik endüstrisinde elektrik elemanlarının üretiminde, stiren üretiminde, refrakter metallerin arıtımında, roket tetikleyicisi imalatında, yüksek performanslı yakıt eldesinde kullanımı sırasında zorluklara sebep olmaktadır. Örneğin, çok kısımlı elektronik devrelerde, solar hücrelerde bulunan silikon parçaların kimyasal işleme tabi tutulması sırasında,  $\text{COCl}_2$  gazı Si ile reaksiyona girerek, solar hücrenin zarar görmesine neden olan C ve  $\text{O}_2$  empüritelerini üretir. Bu sebeple, fosgen gazını  $\text{BCl}_3$ 'den ayıran veya  $\text{COCl}_2$ 'yi CO ve  $\text{Cl}_2$ 'ye parçalayan, parçalanma sonucu açığa çıkan ürünlerin  $\text{BCl}_3$  yapısına zarar vermesini engelleyen ve kolayca sistemden uzaklaşmasını sağlayan bir metoda ihtiyaç duyulmaktadır.

##### 4.1. Alümina Yatağından Geçirme ile Saflaştırma

Genellikle,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve C karışımından 800-1200 °C yüksek sıcaklıklarda  $\text{Cl}_2$  geçirilmesi ile yapılan  $\text{BCl}_3$  gazı üretimi, oldukça büyük hacimde CO teşekkülü ile sonuçlanır.  $\text{BCl}_3$  ve CO reaksiyon ürünleri olmasına karşın atık gazlar yüksek konsantrasyonlarda  $\text{COCl}_2$  ve düşük konsantrasyonda serbest  $\text{Cl}_2$  içerir. Reaksiyon ürünleri, yaklaşık -10°C sıcaklıkta yoğunlaştırıldığında, kaynama noktaları birbirine çok yakın olan  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  sıvı fazda biriktirilir ve bu sıvı fazın, gaz karışımı içinde mevcut olan serbest  $\text{Cl}_2$ 'ye nispeten yüksek çözünürlüğü vardır; çözülmüş  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{COCl}_2$  ise seçici buharlaştırma ile tamamen uzaklaştırılmaz.

Bu yöntem,  $\text{COCl}_2$  ve/veya  $\text{Cl}_2$  gazları ile kirlenmiş olan  $\text{BCl}_3$ 'ün saflaştırılması için, 325-550 °C sıcaklık aralığında aktive edilmiş  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yatağından  $\text{BCl}_3$  gazı geçişini içermektedir.  $\text{COCl}_2$  ve  $\text{Cl}_2$  empüritelerinin hemen hemen tümünün uzaklaştırılması için, 325 °C sıcaklık değeri yeterlidir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yatağı, bir kolon, boru veya uygun bir odacık içinde bulunabilir; alternatif olarak akışkan yatak da kullanılabilir.

Ayrıca ham  $\text{BCl}_3$  gazı,  $\text{AlCl}_3$  ve  $\text{CO}_2$  gibi daha uçucu bileşikleri de bünyesinde barındırabilir.  $\text{AlCl}_3$ 'ün gaz akımdan yoğunlaştırılabilmesi için, gaz karışımının

soğutucu bir bölgeden geçirilmesi gerekir.  $\text{BCl}_3$  gazı,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sıvı faza yoğunlaştırılarak karışımdan geri kazanılır. Elde edilen sıvı  $\text{BCl}_3$ ,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de saf  $\text{BCl}_3$ 'ün buhar basıncı olan 0.00434 atmosfere getirilir.

Bu yöntemle ait bir örnekte, molce % 2.8  $\text{COCl}_2$  ve düşük konsantrasyonlarda  $\text{Cl}_2$  içeren  $\text{BCl}_3$ , aktive edilmiş  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dolgulu kolondan, 10 ml/saniye debi ile 0.92 atm basınç ve  $354\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta geçirilir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün tane boyut aralığı 1.68-2.38 mm'dir. Reaksiyon kolonu, 20 mm iç çapında ve 30 cm uzunluğundadır. Kolonun soğutucu kısmında,  $\text{AlCl}_3$  yoğunlaştırılır. Çıkış gazı,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulur ve sıvı olarak biriktirilir.  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki sıvının basıncı, 0.00434 atm'ye düşürülür ve çözünmüş gazlar uzaklaştırılır. IR spektrum, saflaştırılmamış  $\text{BCl}_3$ 'ün 5.5, 11.7-11.9  $\mu\text{m}$  dalga boylarında görülen  $\text{COCl}_2$  bandlarının yok olduğunu gösterir. Ürünün renksiz olması da çözünmüş  $\text{Cl}_2$ 'nin bulunmadığını işaret eder [58].

Bu yöntem, ticari miktarlardaki  $\text{BCl}_3$ 'ün saflaştırılması için etkin olarak kullanılmaktadır. Aktive edilmiş  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün düşük maliyeti ve işlem koşulları, malzemelerin kolay işlenebilmesine ve sistem tasarımının basit olmasına imkan sağlamaktadır.

#### 4.2. $\text{AlCl}_3$ Katalizör Varlığında Saflaştırma

$\text{BCl}_3$  gazından  $\text{COCl}_2$  empüritesini gidermek için,  $\text{COCl}_2$ 'nin susuz  $\text{AlCl}_3$  katalizörü varlığında benzen ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) veya toluen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) ile reaksiyona girerek benzofenon ( $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO})$ ) oluşturması sağlanır.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , reflaks kulesi ile teçhizatlandırılmış buhar ceketli ısıtıcıda kaynama noktasında tutulur. Toz, susuz  $\text{AlCl}_3$  kaynayan  $\text{C}_6\text{H}_6$  sıvısına ilave edilir ve süspansiyon oluşturur. Reflaks kulesi ise,  $\text{AlCl}_3$  granülü ile veya inert seramik dolgu ile doldurulur.  $\text{BCl}_3$  kaynayan sıvıdan kabarcıklar çıkarak alınır. Son  $\text{COCl}_2$  kalıntıları da reflaks kulesinde giderilir ve saf  $\text{BCl}_3$  kolondan üst ürün olarak alınır. Bu yöntemle ait bir örnekte, ham  $\text{BCl}_3$ 'ün sıvı içinde kabarcıklar çıkarmasını sağlamak ve  $\text{C}_6\text{H}_6$ 'yı reflakslamak için paket kolon ve kondansatör ile bağlanmış 3 boyunlu şişeye 10 g  $\text{AlCl}_3$  tozu, 250 ml benzene süspansiyon oluşturmak üzere ilave edilir. 40 g  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ 'sıvısından ve reflaks kolonundan distile edilir. IR analizi,  $\text{COCl}_2$  içeriğinin % 0.05'e düştüğünü göstermektedir. Raschig halkalı kolon ve  $\text{AlCl}_3$  dolgulu reboyer kullanılması durumunda ise,  $\text{COCl}_2$  sistemden tamamen uzaklaşmaktadır [59].

### 4.3. Lazer Işını ile Saflaştırma

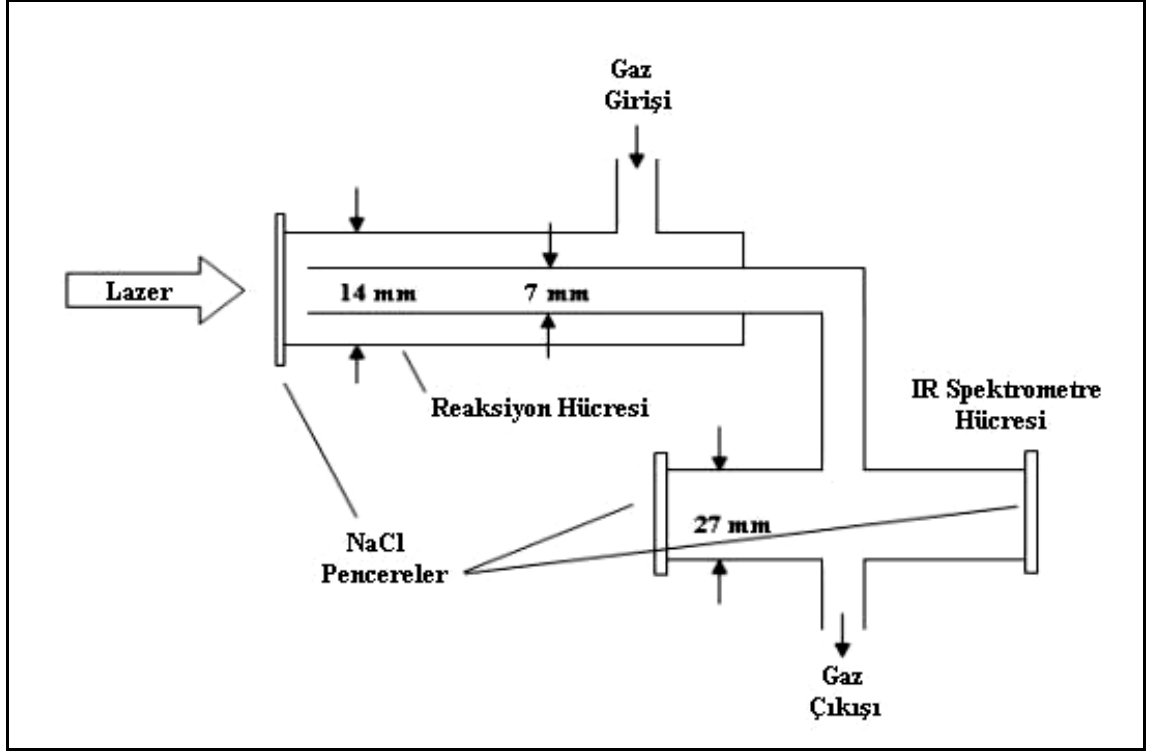
#### 4.3.1. 6 W Gücündeki CO<sub>2</sub> Lazer Işını ile Saflaştırma

Bu yöntemde, CO<sub>2</sub> lazeri kullanılarak sağlanan titreşimsel ısıtma ile COCl<sub>2</sub> empüritesi BCl<sub>3</sub>'den ayrıştırılmaktadır. (4.1) ile verilen ayrışma reaksiyonu, sadece basit bir termoliz (ısıl çözüm) olayı olarak açıklanamaz, reaksiyon aynı zamanda IR fotosensitizasyona (ışığa duyarlı hale getirme) ait özellikler de gösterir.



COCl<sub>2</sub> gazı CO<sub>2</sub> lazeri ile uyarılmadığı için, karışım içinde değil de tek başına radyasyona maruz bırakılması durumunda COCl<sub>2</sub> konsantrasyonunda değişiklik meydana gelmez. CO<sub>2</sub> lazer kullanımı, uyarılmış BCl<sub>3</sub>'ün titreşimsel enerjisini COCl<sub>2</sub>'ye transfer ederek parçalanmasına sebep olmaktadır. COCl<sub>2</sub>'nin parçalanma enerjisi ( $\Delta H_{298} = 323.64 \text{ kJ/mol}$ ) BCl<sub>3</sub>'ün parçalanma enerjisinden ( $\Delta H_{298} = 439.61 \text{ kcal/mol}$ ) küçüktür. COCl<sub>2</sub> moleküllerinin parçalanması, BCl<sub>3</sub> moleküllerinde depolanan enerjinin bir kısmının COCl<sub>2</sub>'ye transferi ile mümkün olmaktadır. BCl<sub>3</sub>, reaksiyona katılmadan katalizör görevi yapmaktadır, reaktörde ısıldama ile ortaya çıkan BCl<sub>3</sub> disosiasyonu da mümkündür, fakat prosesin tersinir olması dolayısıyla, BCl<sub>3</sub> gazında net kayıp görülmez. CO<sub>2</sub> lazerinin sürekli uygulanması durumunda ise titreşimsel ısıtma miktarı artar ve bu da BCl<sub>3</sub> gazının tetraklor etilen (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) ve heksaklor benzen (C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>) oluşturmaya neden olur. Reaksiyon boyunca BCl<sub>3</sub>'ün zarar görmemesi, COCl<sub>2</sub> parçalanma veriminin çok yüksek olmasını sağlar. Reaksiyon hücresindeki etkin gaz sıcaklığı ise, ortama ait değişkenler sebebiyle tam olarak belirlenememektedir. Sıcaklık, gaz-reaktör duvarı temasının çok iyi olduğu akış sistemi içinde, az miktarda BCl<sub>3</sub> karışımları için çok yüksek değerlere ulaşmaz. Karışımın CO<sub>2</sub> lazere maruz kalma süresinin uzun olduğu durumlarda, gaz denge sıcaklığındaki artış ihmal edilir düzeydedir.

BCl<sub>3</sub> ve COCl<sub>2</sub> karışımı, 944.18 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki CO<sub>2</sub> lazerine farklı basınçlarda maruz bırakılır. Lazerin gücü 6 ± 0.5 W'dır. NaCl pencereler ile kapatılmış, 60 mm uzunluğunda, 26 mm çapında cam tüpten oluşan reaksiyon hücresinde, CO<sub>2</sub> lazer ile gaz karışımı temas ettirilir. Ayrışmamış COCl<sub>2</sub>'nin sürekli kontrolü için, cam bir akış reaktörü bulunur. Sistemin detayları Şekil 4.1'de verilmektedir.



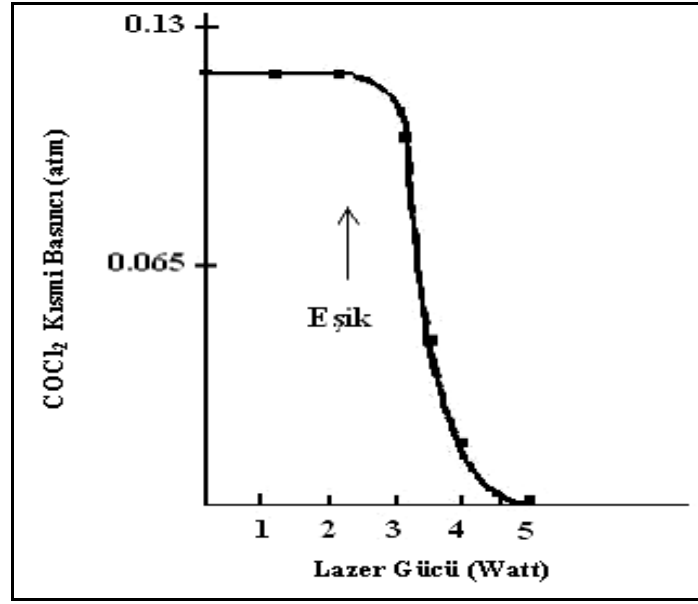
**Şekil 4.1:** Ham  $\text{BCl}_3$  gazının  $\text{CO}_2$  lazer ile saflaştırılması [60]

Reaksiyon hücresi, lazer ışınının çok fazla yol katetmesine imkan vermeyecek şekilde lazer kaynağının yakınına yerleştirilir. IR spektrometre hücresine bağlanan iç tüpün çapı 7 mm, gaz girişi sağlanan tüpün çapı ise 14 mm'dir.  $\text{BCl}_3$  ışıltama yaparak reaksiyon bölgesini görünür hale getirir. Şekil 4.1'deki sistem kullanılarak yapılan denemelerde basınç aralıkları,  $\text{BCl}_3$  için 0.039-0.39 atm ve  $\text{COCl}_2$  için 0.000026-0.39 atm'dir.  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{CO}$  parçalanma ürünleri, IR ve kütle spektrometreleri kullanılarak analiz edilir.  $\text{BCl}_3$  için basınç değişimleri ihmal edilebilir.  $\text{COCl}_2$  sadece  $944\text{ cm}^{-1}$  ve  $1016.72\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki radyasyonlara maruz bırakıldığında fark edilir miktarda parçalanma ürünü oluşturmaz.

Bu yöntemle ait bir örnekte, 0.156 atm  $\text{BCl}_3$  basıncı için, reaksiyon hücresinde oluşan görünür bölge uzunluğu 5 mm'dir. 0.5 mm/s akış hızına sahip,  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gaz karışımının reaktif hacimde alıkonma süresi yaklaşık 5 saniyedir. Bu şartlar altında, 0.0455 atm kısmi basınca sahip olan  $\text{COCl}_2$  gazının ayrışması, sadece bir beslemede % 91 civarındadır. 0.221 atm  $\text{BCl}_3$  ve 0.0195 atm  $\text{COCl}_2$  içeren gaz karışımında,  $\text{COCl}_2$ 'nin ayrışması 2 dakika içinde % 99.8 mertebesinde; geriye kalan düşük konsantrasyonlu  $\text{COCl}_2$  içeriği ise,  $\text{CO}_2$  lazerinin tekrarlı uygulanması ile giderilir. Reaksiyon hücresinde parçalanma meydana geldikten sonra gaz karışımı,  $\text{BCl}_3$  ( $990\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{COCl}_2$  ( $1850\text{ cm}^{-1}$ ) ve  $\text{CO}$  ( $2160\text{ cm}^{-1}$ ) analizleri için IR spektrometre

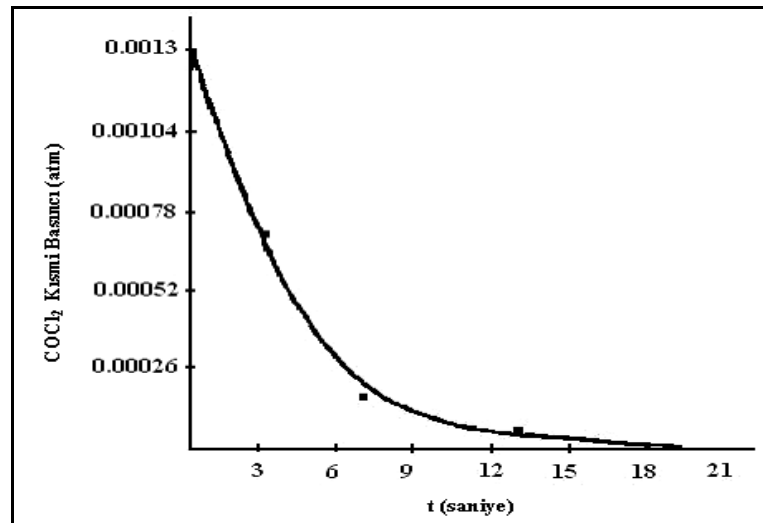
hücrelerine gönderilir. IR spektrometre, minimum  $1.32 \cdot 10^{-5}$  atm basıncındaki  $\text{COCl}_2$  gazını ölçme kapasitesine sahiptir.  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{Cl}_2$ , sıvı oksijende soğutulan bir tuzak içinde yoğunlaştırılarak karışımdan uzaklaştırılır ve distilasyon ile birbirinden ayrılır. Periyodik işlemler sonucunda fosgen miktarı, IR spektrometre ile analiz edilme limitinin altına iner [60].

Şekil 4.2,  $\text{COCl}_2$ 'nin kısmi basıncının lazer gücü için eşik değeri oluşturduğunu gösterir, 2.5 W'lık lazer gücü aşıldıktan sonra etkin bir parçalanma meydana gelmektedir; radyasyon süresi: 2 dk; başlangıç  $\text{BCl}_3$  basıncı ise 0.195 atm'dir.



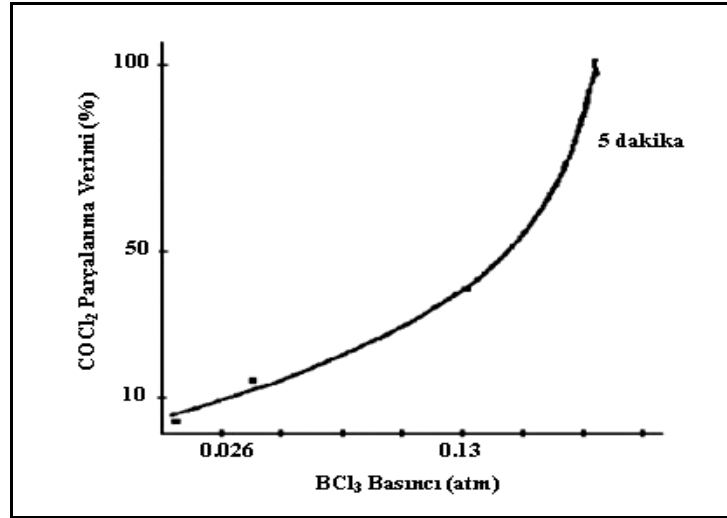
Şekil 4.2:  $\text{COCl}_2$  parçalanmasının lazer gücüne göre değişimi [60]

Şekil 4.3'de, 0.13 atm  $\text{BCl}_3$ 'ün karışımında bulunması durumunda, 0.0013 atm  $\text{COCl}_2$ 'nin 20 saniyede parçalanabileceği görülmektedir.



Şekil 4.3:  $\text{COCl}_2$  parçalanmasının radyasyon süresine göre değişimi [60]

Şekil 4.4,  $\text{BCl}_3$  basıncının bir fonksiyonu olarak  $\text{COCl}_2$  parçalanma verimini göstermektedir; karışımda 0.182 atm  $\text{BCl}_3$  ve 0,39 atm  $\text{COCl}_2$  bulunması durumunda,  $\text{COCl}_2$  5 dakikada parçalanabilmektedir.



**Şekil 4.4:**  $\text{COCl}_2$  parçalanma veriminin  $\text{BCl}_3$  basıncına göre değişimi [60]

$\text{COCl}_2$ 'nin parçalanmasını sağlamak için, sadece ısı kaynağı olarak kullanılan  $\text{BCl}_3$  yerine  $\text{CO}_2$  lazeri ile çalışmaya uygun olan, yüksek absorpsiyon katsayısına sahip başka moleküller de kullanılabilir. Örneğin, 0.00036 atm  $\text{SF}_6$  ve  $3.08 \cdot 10^{-5}$  atm  $\text{COCl}_2$  içeren gaz karışımına lazerle parçalama işlemi uygulanabilir. Fakat bu durumda, % 17 oranında  $\text{COCl}_2$  parçalanma verimi elde edilmektedir. Bunun sebebi,  $\text{SF}_6$ 'nın disosiasyon sıcaklığının 1327 °C olması ve reaksiyon ortamında bu sıcaklığa ulaşamadığı için  $\text{SF}_6$  ayrışmasının gerçekleşmemesidir [60].

Bu yöntem,  $\text{COCl}_2$  içeren ham  $\text{BCl}_3$ 'ün saflaştırılması için çok uygundur. Çünkü  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazlarının birbirine çok yakın olan kaynama noktaları, etkin bir distilasyon ve dolayısıyla saflaştırma işleminin gerçekleşmeyeceğini göstermektedir. Böyle bir durumda saflaştırma, düşük sıcaklıkta adsorpsiyon veya yüksek sıcaklıkta katalitik ayrıştırma işlemlerinin takibi ile mümkün olabilmektedir. Bu yöntemde ise, gazın ısıtılması veya soğutulmasına, adsorban ve katalizör kontrollerine gerek kalmadan  $\text{BCl}_3$ 'ün sürekli saflaştırılması sağlanabilmektedir.

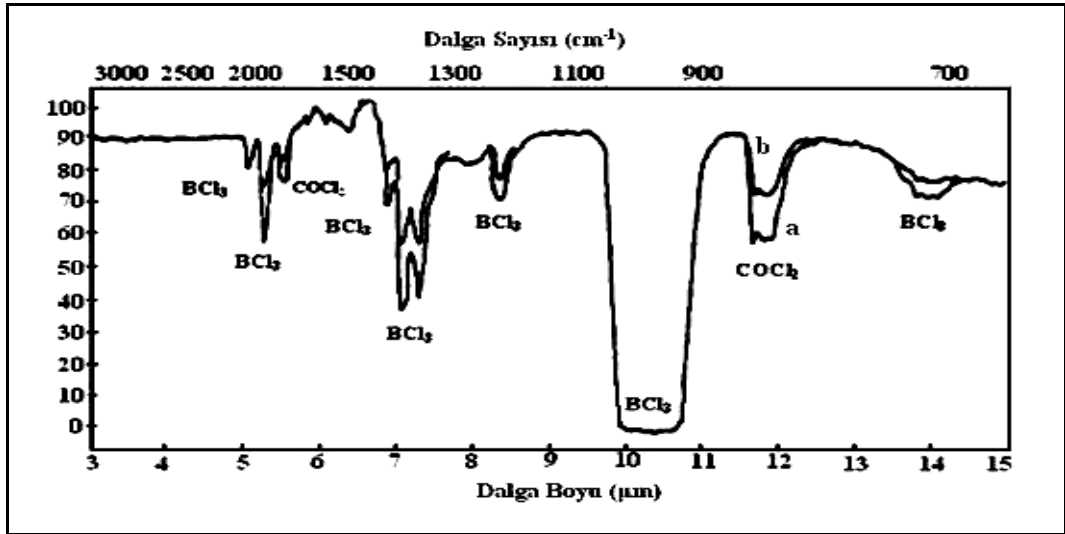
#### 4.3.2. 100-150 W Gücündeki $\text{CO}_2$ Lazer Işını ile Saflaştırma

$\text{BCl}_3$  gazı içerisinde bulunan  $\text{COCl}_2$  empüritesi, her iki tarafı NaCl pencereler ile kapatılmış paslanmaz çelik lazer hücresinden geçirilen  $\text{CO}_2$  lazer ışını ile ayrıştırılmaktadır.  $\text{CO}_2$  lazerinin güç düzeyi,  $\text{COCl}_2$ 'yi parçalanma ürünleri olan CO

ve  $\text{Cl}_2$ 'ye ayrıştırarak şekilde değişir. Hücredeki gazların konsantrasyonları ve basınçları da,  $\text{BCl}_3$ 'den  $\text{COCl}_2$ 'ye etkin enerji transferinin sağlanması için lazer gücü seviyesiyle uygunluk göstermelidir.  $\text{CO}_2$  lazeri ile uyarılan  $956 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki  $\text{BCl}_3$ , uyarılma sonucu ortaya çıkan enerjiyi soğurur ve molekül içinde  $\text{COCl}_2$ 'ye enerji transferi yaparak parçalanmayı gerçekleştirir.  $\text{COCl}_2$ 'nin  $240 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{BCl}_3$ 'ün  $243 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayıları, verimli bir molekül içi enerji transferi için yeterince yakındır. Sonraki aşamada ise, ürünlerin  $\text{COCl}_2$  gazının parçalanmasıyla oluştuğu ve  $\text{BCl}_3$  tükeniminin olmadığı IR spektrometre analizi ile kesinleştirilir.

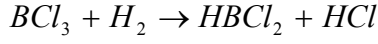
Gaz karışımında  $\text{COCl}_2$ 'ye çok yakın enerji seviyesine sahip olan  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_2$  gibi bileşiklerin bulunması,  $\text{COCl}_2$  için seyreltik bir ortam oluşmasına sebep olur, dolayısıyla  $\text{CO}_2$  lazeri ile  $\text{COCl}_2$ 'ye enerji transferi azalır ve parçalanma verimi düşer.

Bu yöntemle ait örnekler, Şekil 4.5-4.10'da verilen spektrumlar ile açıklanmaktadır. 0.065 ve 0.13 atm basınçlarındaki  $\text{BCl}_3$  gazının Şekil 4.5'de gösterilen spektrumunda,  $849 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1827 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında  $\text{COCl}_2$  bantları görülmektedir.

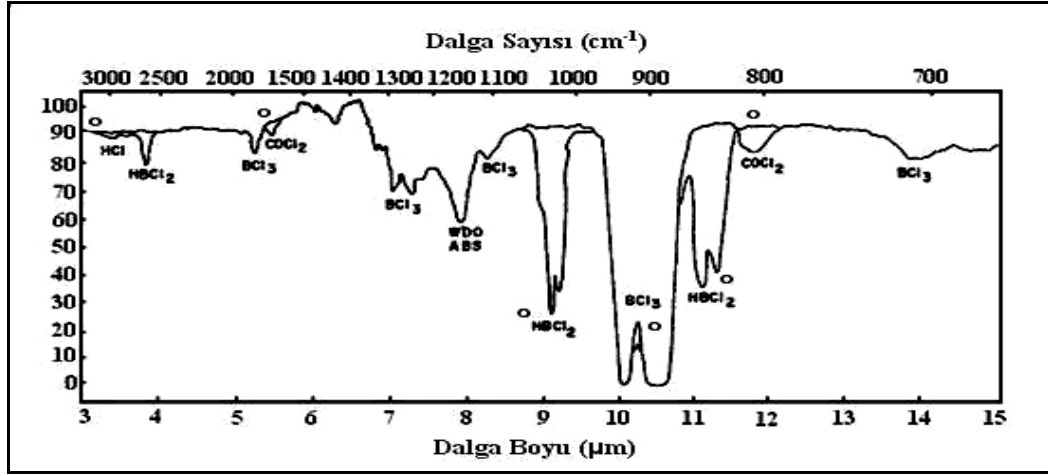


**Şekil 4.5:**  $\text{BCl}_3$  gazının IR spektrumundaki  $\text{COCl}_2$  bantları [61]  
(a: 0.13 atm basıncındaki  $\text{BCl}_3$ , b: 0.065 atm basıncındaki  $\text{BCl}_3$ )

Şekil 4.6,  $\text{H}_2$  gazı ilaveli  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gaz karışımının lazer uygulanmadan önceki ve 150 W'lık  $\text{CO}_2$  lazerine maruz bırakıldıktan sonraki (O) spektrumunu göstermektedir. Karışımı lazere maruz bıraktıktan sonra,  $\text{COCl}_2$  konsantrasyonu azalmasına rağmen,  $\text{HBCl}_2$  bileşiğinin oluşumu (4.2) reaksiyonu uyarınca tetiklenmiş ve konsantrasyon çok fazla artmıştır.

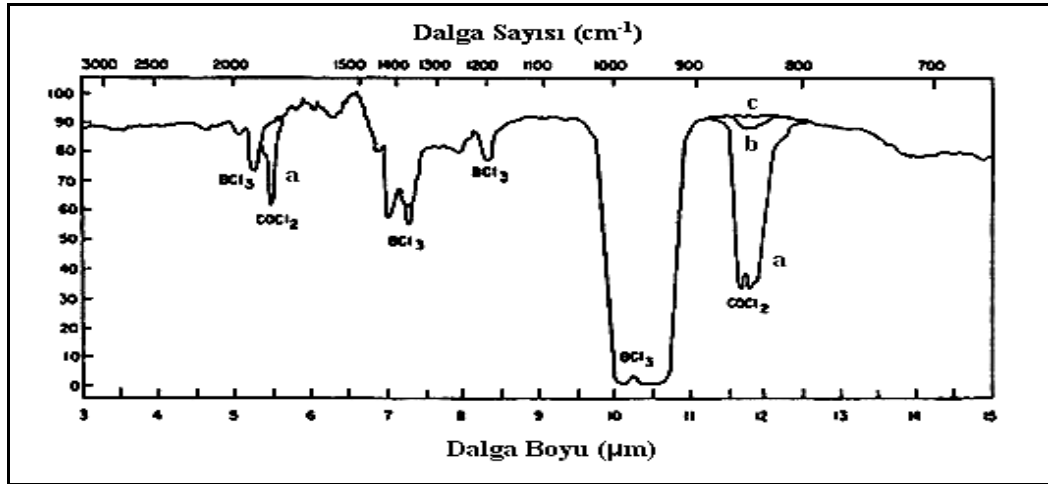


(4.2)



Şekil 4.6: 0.0325 atm basınçtaki  $BCl_3$ 'ün IR spektrumundaki  $COCl_2$  ve  $H_2$  bantları [61] (O: 150 W'lık  $CO_2$  lazeri ile 2 saniye temas sonrası, WDO: pencere absorpsiyonu)

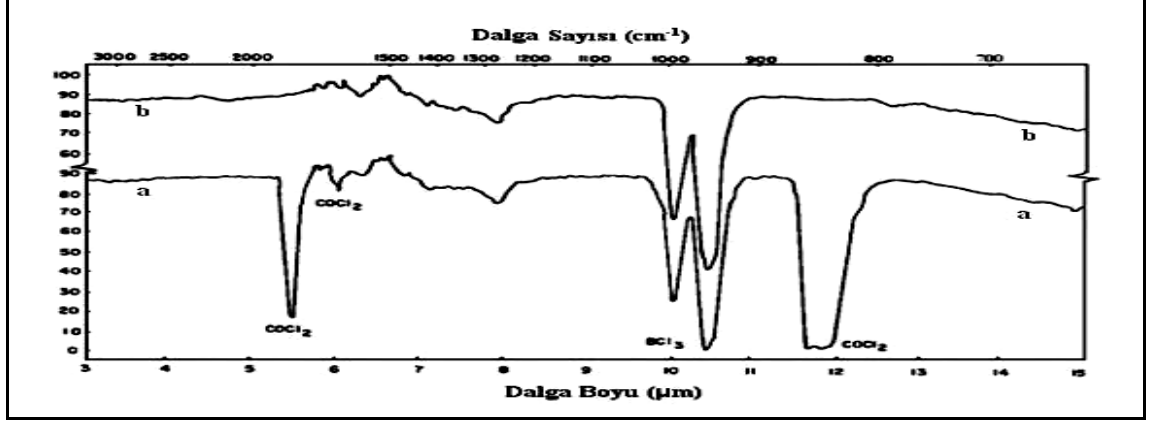
0.065 atm basınçtaki  $BCl_3$  ile 0.00104 atm basınçtaki  $COCl_2$  karışımının, 100 W gücündeki  $CO_2$  lazerine maruz bırakılmasından sonraki spektrumu Şekil 4.7'de verilmektedir. 3 saniyelik radyasyon süresi sonrasında,  $COCl_2$  konsantrasyonunun büyük bir kısmı azalmıştır (b). Karışıma, 1 saniye daha radyasyon verildiği takdirde,  $BCl_3$  konsantrasyonunda azalma olmaksızın  $COCl_2$ 'nin tamamı parçalanmaktadır.



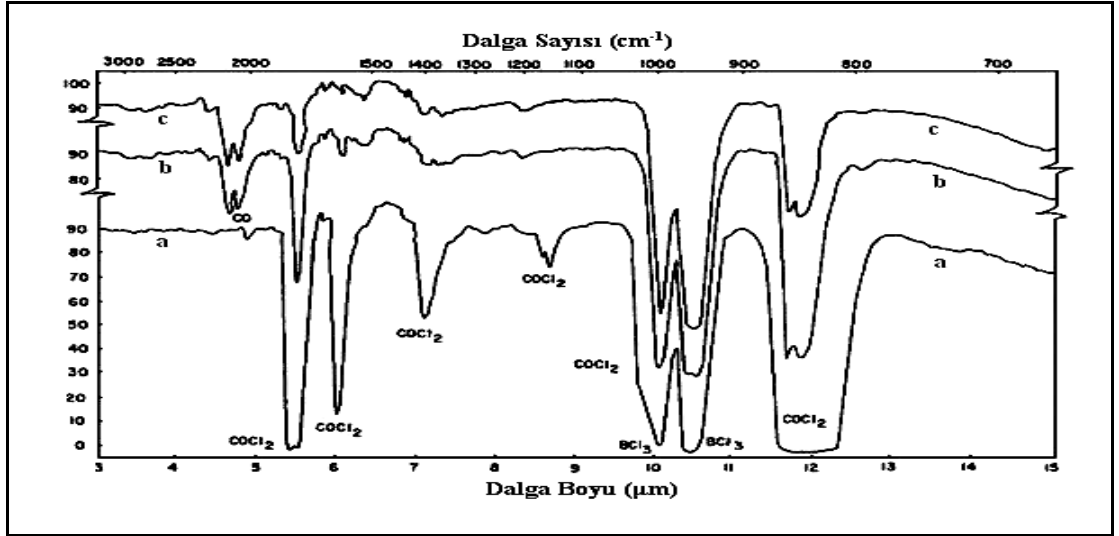
Şekil 4.7: 0.065 atm  $BCl_3$  ve 0.00104 atm  $COCl_2$  karışımının IR spektrumu [61] (a: radyasyon öncesi, b: 100W'lık  $CO_2$  lazerine 3 saniye maruz bırakma durumunda, c: 100W'lık  $CO_2$  lazerine 1 saniye fazladan maruz bırakma durumunda)

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9, birkaç saniyelik  $CO_2$  lazeri kullanmak suretiyle  $BCl_3$  içindeki  $COCl_2$  parçalanmasını,  $BCl_3$  konsantrasyonunda kayıp olmaksızın göstermektedir. Şekil 4.8'de 15 saniyelik radyasyon sonunda  $COCl_2$ 'nin tamamı yok olmaktadır.

Şekil 9’da,  $2143\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına karşılık gelen eğri ile CO bandının ortaya çıkışı gözlenmektedir (b ve c). Radyasyondan sonra hücreye yapılan  $\text{H}_2$  ilavesi, büyük miktarlarda HCl oluşmasına sebep olmaktadır ki bu da  $\text{Cl}_2$  varlığını işaret etmektedir. Spektrumda CO bandının ortaya çıkması ve  $\text{H}_2$  ilavesi sonucu büyük miktarlarda HCl oluşumu,  $\text{COCl}_2$  parçalanma ürünlerinin CO ve  $\text{Cl}_2$  olduğunu ispatlamaktadır.



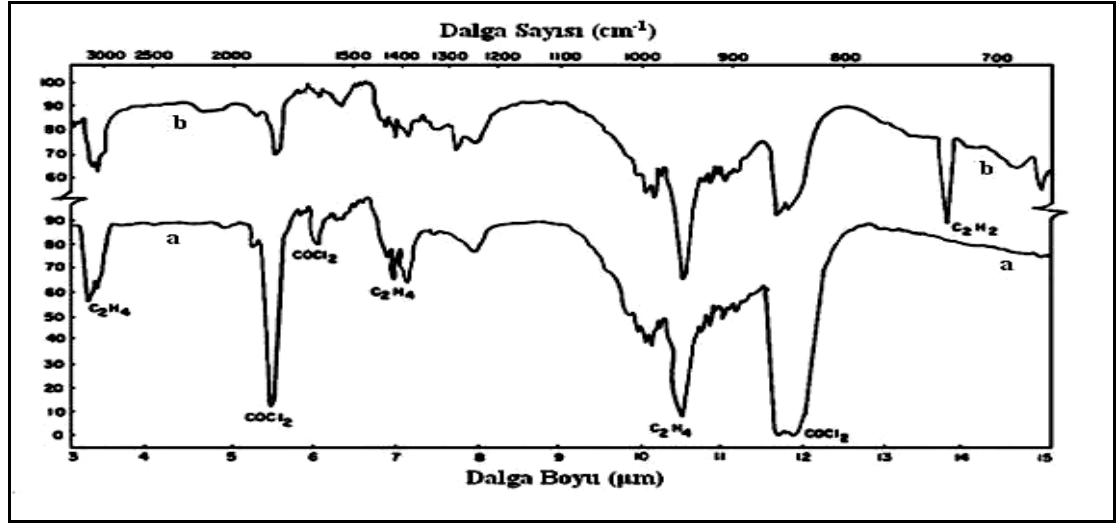
**Şekil 4.8:** 0.0078 atm  $\text{BCl}_3$  ve 0.0078 atm  $\text{COCl}_2$  gaz karışımının IR spektrumu [61]  
(a: radyasyon öncesi, b: 100W’lık  $\text{CO}_2$  lazerine 15 saniye maruz bırakma durumunda)



**Şekil 4.9:** 0.013 atm  $\text{BCl}_3$  ve 0.13 atm  $\text{COCl}_2$  karışımının IR spektrumu [61]  
(a: radyasyon öncesi, b: 100W’lık  $\text{CO}_2$  lazerine 15 saniye maruz bırakma durumunda, c: 100W’lık  $\text{CO}_2$  lazerine fazladan 20 saniye maruz bırakma durumunda)

$\text{COCl}_2$ ’nin parçalanması, lazer ışını ile uyarılma enerjisi  $\text{COCl}_2$ ’ye yakın olan bir seyreltici olan  $\text{C}_2\text{H}_4$  tarafından da sağlanabilir, fakat enerji transferi için  $\text{BCl}_3$  kullanılması ile daha etkin bir  $\text{COCl}_2$  parçalanma verimi elde edilir. Şekil 4.10, 0.0078 atm  $\text{COCl}_2$  ve 0.065 atm  $\text{C}_2\text{H}_4$  karışımına ait IR spektrumunu göstermektedir.  $\text{C}_2\text{H}_4$  bileşiği,  $995\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında  $\text{CO}_2$  lazer ışını ile uyarılır ve enerji absorplar.

Şekil 4.10'daki b eğrisinden,  $\text{COCl}_2$ 'nin karışımdaki konsantrasyonunun düştüğü, fakat  $\text{C}_2\text{H}_2$  bileşiği oluşumunun teşvik edildiği görülmektedir.



**Şekil 4.10:** 0.065 atm  $\text{C}_2\text{H}_4$  ve 0.0078 atm  $\text{COCl}_2$  karışımının IR spektrumu [61]  
(a: radyasyon öncesi, b: 100W'lık  $\text{CO}_2$  lazerine 50 saniye maruz bırakma durumunda)

Bu yöntemde,  $\text{CO}_2$  lazer ışınının kısmi dalga boyları,  $\text{BCl}_3$  tarafından absorplanır ve moleküler çarpışmalar yoluyla oluşan dalga boylarını absorblayamayan  $\text{COCl}_2$  gazına bazı titreşimsel uyarımlar transfer edilir. Lazer ışını yolunda meydana gelen aşırı sıcaklık artışı,  $\text{BCl}_3$  gazından termal olarak daha kararsız olan  $\text{COCl}_2$  gazının tercihli parçalanmasına neden olur. Reaksiyon hücresinde sıcak duvarların varlığı,  $\text{BCl}_3$  parçalanmasını arttırabilir. Minimum  $\text{BCl}_3$  kaybı ile fosgen parçalanmasını sağlayan en uygun yöntem, ısıtılmış gaz karışımının soğuk duvarlı reaksiyon hücresine beslenmesidir.

Bu yöntemde,  $\text{BCl}_3$  hem saflaştırılmaya çalışılan, hem de enerjisini  $\text{COCl}_2$  empüritesine transfer ederek onun parçalanmasını sağlayan maddedir. Dolayısıyla, temel bileşende veya seyreltik bileşende bulunan bir empüritenin, kirliliğin veya zehirli bir gazın, farkedilir bir konsantrasyon kaybı meydana getirmeksizin yapıyı terketmesi bakımından çok büyük avantaj sağlayan bir yöntemdir.

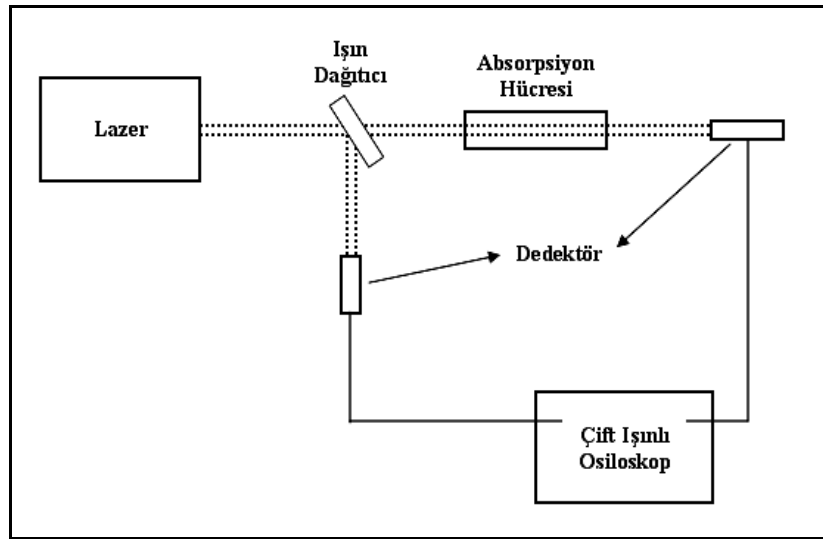
#### 4.3.3. KrF Lazer Işını ile Saflaştırma

Uyarma kaynağı olarak 248 nm dalga boyuna ayarlanan KrF lazeri kullanılmakta ve herbir titreşimde ışın 200 mJ değerinde enerji açığa çıkarmaktadır. Lazer, saniyede 75 titreşim oluşturan tekrarlama frekansına ayarlanır. Her iki ucunda 2.54 cm çaplı pencereler bulunan, 30.5 cm boyundaki absorpsiyon hücresinde oluşan enerjinin

kontrol edilebilmesi için lazerden çıkan ışının belli bir oranı dağıtıcıdan geçirilir. Hassas kapasitanslı manometre kullanılarak buhar basıncı ölçümü  $0.0013.10^{-3}$ -1.3 atm aralığında yapılır. Belli bir basınçta gaz karışımı hücreye beslenir, radyasyona maruz bırakılır, gelen ve geçirilen enerji osiloskop ve dedektörler vasıtasıyla ölçülür. Numune tarafından absorplanan enerjinin belirlenmesi için, hücre pencereleri dolayısıyla oluşan yansıma kayıplarının da hesaba katılması gerekir. Numunenin absorpladığı enerji fraksiyonu (4.3) eşitliği ile verilir [28].

$$f = \frac{E_{abs} - E_e}{E_{total} - E_e} \quad (4.3)$$

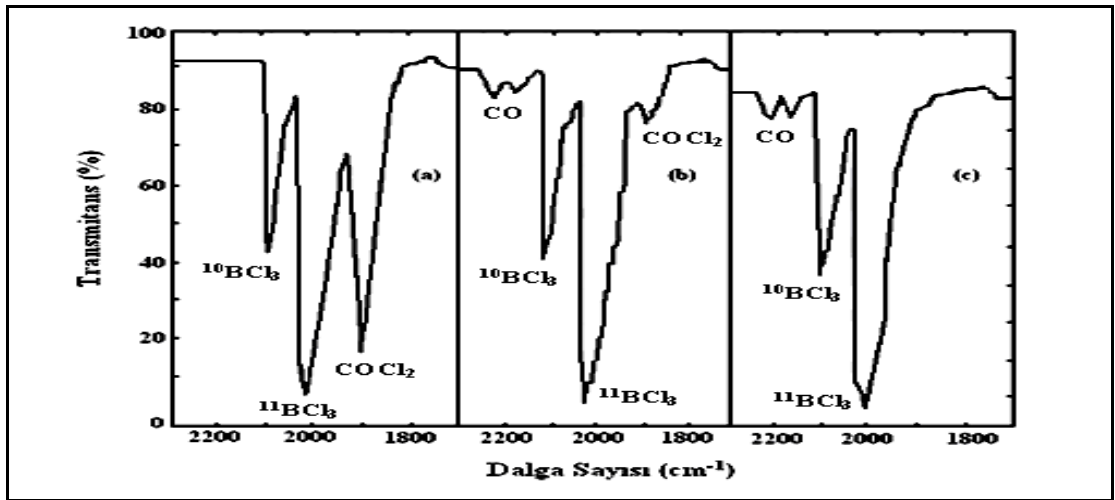
$E_{total}$ , hücreye gönderilen enerjinin tamamını;  $E_{abs}$ , hücre içerisinde numune bulunması;  $E_e$  ise numune bulunmaması durumunda toplam enerji ile geçirilen enerji arasındaki farkı ifade eder.



**Şekil 4.11:** Ham  $BCl_3$  gazının KrF Lazeri ile saflaştırılması [28]

Şekil 4.11'de 0.65 atm basınçtaki  $BCl_3$  gazının  $2200-1800\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında IR spektrometre ile yapılan analizleri gösterilmektedir. Şekil 4.12 (a)'da saflaştırma işlemi uygulanmamış  $BCl_3$  spektrumları verilir ve empürite miktarının yaklaşık 8000 ppm olduğu görülür. Şekil 4.12 (b), numuneye KrF lazeri ile 5000 vuruş; Şekil 4.12 (c) ise 1000 vuruş yapıldıktan sonraki spektrumları gösterir. 4.12 (a)-(c)'deki spektrumlardan,  $BCl_3$  pikinin değişmeden kaldığı, lazer fotolizinin  $BCl_3$  yapısına zarar vermediği ve CO bandlarının ortaya çıkması ile  $COCl_2$  gazının konsantrasyonunun azaldığı anlaşılmaktadır.

$\text{COCl}_2$  konsantrasyonu, 10.000 lazer vuruşundan sonra 100 ppm'in altına düşmektedir ki bu değer de kullanılan IR spektrometre ve absorpsiyon hücresi ile dedekte edilebilen en alt limittir. Bu yöntem ile empürite gidermek için elde edilen en ideal koşul, 75 vuruş/saniye hızla 133 saniyede yaklaşık 10.000 lazer titreşimi oluşturmaktır. 500 lazer vuruşu ile  $\text{COCl}_2$  empüritesinin sadece % 10'u giderilir. 0.26 atm  $\text{BCl}_3$  numunesine 248 nm dalga boyundaki KrF lazeri ile 500 vuruş yapıldıktan sonra,  $\text{COCl}_2$ 'nin  $5,6 \cdot 10^6$  molekül/ $\text{cm}^3$  değerindeki başlangıç konsantrasyonunun her bir vuruş ile  $4 \cdot 10^3$  molekül/ $\text{cm}^3$  kadar azaldığı anlaşılmaktadır.



**Şekil 4.12:** 0.65 atm  $\text{BCl}_3$  gazının IR spektrumları [28]  
 ((a): Ham  $\text{BCl}_3$  numunesi, (b): Lazer ile 5.000 vuruş yapıldıktan sonraki numune,  
 (c): Lazer ile 10.000 vuruş yapıldıktan sonraki numune)

KrF lazer fotolizi yöntemi,  $\text{COCl}_2$  empürite miktarını 100 ppm'in altına düşürmesi ve ekonomik olması açısından çok önemli bir gelişme sağlamaktadır.

#### 4.4. Elektriksel Uyarım ile Saflaştırma

$\text{CO}_2$  lazeri ile  $\text{BCl}_3$ 'den  $\text{COCl}_2$ 'yi uzaklaştırmak övgüye değer bir yöntem olmasına rağmen, yöntemin bir lazer kaynağına ihtiyaç duyması sistemi sınırlandırmaktadır. Bu yöntemde, bünyesinde  $\text{COCl}_2$  empüritesi bulunan  $\text{BCl}_3$  karışımı, elektriksel uyarım yaratan bir enerji seviyesine belli basınç ve zaman aralığında maruz bırakılmaktadır.  $\text{COCl}_2$  empüritesini  $\text{BCl}_3$ 'den uzaklaştırmak için bir lazer kaynağına gerek görülmemekle birlikte, elektrik uyarımı elektriksel boşaltma uyarmalarından, dirençli ortamda doğru akım veya alternatif akım uyarmalarından, radyo frekansı uyarmalarından veya elektron demeti uyarmalarından sağlanmaktadır. Gaz karışımı,

prosesse göre reaksiyon hücresi içerisinde durağan ya da akıcı olabilir. Reaksiyon hücresi, inceleme ve görüntüleme amacı ile her iki tarafında IR pencereler bulunan cam bir tüptür. Reaksiyon hücresi, gaz giriş ve çıkış boruları, basınç ölçme cihazı, gaz karışımını uyarmak için bir veya birkaç çift elektrot ve odaklama ünitesinden oluşur. Radyo frekansı uyarma enerjisi veya elektron demeti uyarma enerjisi kullanıldığında, uyarma kaynağı hücrenin dışında olur.

Bu yöntemde, % 0.1  $\text{COCl}_2$  ile kirlenmiş olan  $\text{BCl}_3$  karışımı reaksiyon hücresine beslenir ve elektriksel boşaltımı sağlamak için, hücreye bir çift tungsten elektrot yerleştirilir. Karışım içinde elektriksel boşaltımı sağlamak için, cam hücrenin herhangi bir ucuna yerleştirilmiş olan tungsten elektrotlar, ya yüksek güç (akım ve/veya voltaj) kaynağına ya da radyo frekans kaynağına bağlanırlar.  $\text{COCl}_2$  ile kirlenmiş olan 0,13 atm  $\text{BCl}_3$  gazı içerisinde 1 dakikalık elektriksel boşaltımın geçirilmesi sonrasında,  $\text{BCl}_3$  parçalanması olmadan tüm  $\text{COCl}_2$  uzaklaştırılır ve karışımda spektrometre ile  $\text{COCl}_2$  tespit edilmez. Tungsten elektrotların sayısının ve güç seviyesinin ayarlanması ile değişen elektriksel uyarmı enerji seviyesi,  $\text{BCl}_3$  basıncının değişmesine sebep olur [62].

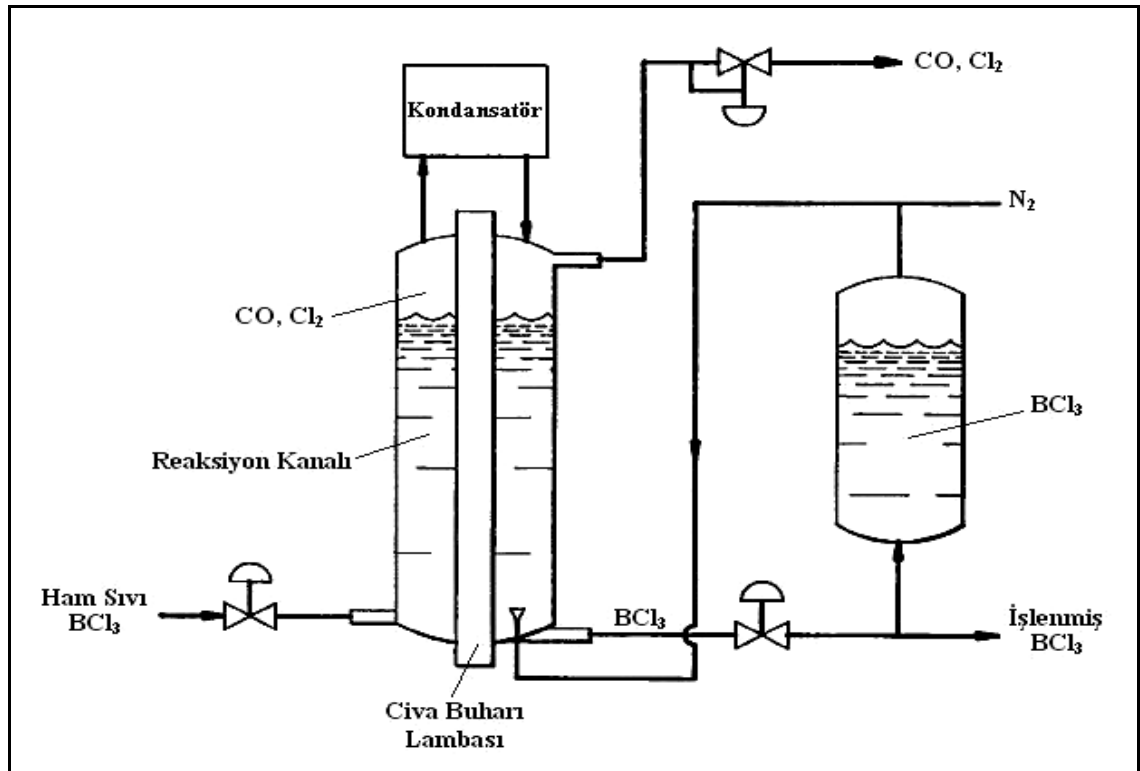
Dirençli bir ortamda uyarma yoluyla  $\text{BCl}_3$  saflaştırma işleminde,  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$ , taşıyıcı ortam olarak kullanılan seyreltilmiş bir gaz içerisinde alınır. Uyarım seviyesi, durağan ya da akışkan modda  $\text{COCl}_2$  parçalanmasını etkileyecek bir seviyeye ayarlanır.  $\text{COCl}_2$ 'nin tamamının parçalandığı görüntülenene kadar uyarma işlemi tekrarlanır.

#### **4.5. Civa Buharı Lambası ile Saflaştırma**

Bu yöntemde,  $\text{BCl}_3$  gazı bünyesinde bulunan  $\text{COCl}_2$  empüritesinin fotokimyasal olarak CO ve  $\text{Cl}_2$  gazlarına parçalanması sağlanmaktadır. Fotokimyasal ayrıştırma,  $\text{BCl}_3$  gazının ultraviyole dalga boyundaki elektromanyetik radyasyona maruz bırakılması ile gerçekleştirilir. Reaksiyon kanalındaki radyasyon, civa buhar lambası ile sağlanır. Dalga boyu aralığı 230-270 nm olarak tanımlanır. 230 nm dalga boyu altındaki civa lambaları,  $\text{BCl}_3$  gazının parçalanmasına; 270 nm üstündeki lambalar ise  $\text{COCl}_2$  gazının etkili bir şekilde parçalanmamasına neden olur. Bu sebeple, dalga boyu olarak genellikle 254 nm tercih edilir. Civa buhar lambası, radyasyon şiddetinin çözelti içinde zayıflamaması sebebiyle seçilir. Kanalın dış yüzeyindeki radyasyon şiddeti, orjinal şiddetinin % 75'i kadardır.

Reaksiyon kanalında, parçalanma ürünleri olan CO ve Cl<sub>2</sub> gazları ile çözelti içindeki BCl<sub>3</sub> arasında bir sıvı-buhar dengesi oluşur. Bu denge bir buhar akımını BCl<sub>3</sub> içerisinden geçirmek suretiyle bozulur. Bu buhar akım, N<sub>2</sub> veya diğer inert gazlar olabilir; parçalanma ürünlerini çözeltiden toplayarak dışarı taşır. Alternatif olarak, BCl<sub>3</sub>'ün buharlaşması ile de sıvı-buhar dengesi bozulabilir; reaksiyon kanalının altına reboyerler yerleştirilir veya vakum uygulanarak kaynatma yapılır. Parçalanma ürünleri BCl<sub>3</sub> içeren çözeltiden dışarı alınmazsa, COCl<sub>2</sub> gazı yeniden oluşur. Parçalanma ürünlerinden COCl<sub>2</sub>'nin sürekli oluşması durumunda, çözeltide parçalanma ve yeniden oluşma hızları eşitlenir ve COCl<sub>2</sub> konsantrasyonunda bir daha indirgeme yapılamaz.

Şekil 4.13 ile verilen sistemde, ham sıvı BCl<sub>3</sub>, 4 atm'de ve N<sub>2</sub> gazı 6.8 atm'de kanala girer; kanaldaki basıncı düzenleyen geri basınç valfi ise 2 atm'de sabitlenir. 148 ppm COCl<sub>2</sub> içeren 11 lt BCl<sub>3</sub>'den 1.5 l/dk debi ile N<sub>2</sub> gazı (1ppm H<sub>2</sub>O, 1 ppm O<sub>2</sub>) geçirilir. 40 dakika sonunda, BCl<sub>3</sub> bünyesinde 10 ppm COCl<sub>2</sub> bulunmaktadır. Parçalanma ürünleri ile birlikte buhar fazına geçen BCl<sub>3</sub> ise, soğutucu olarak CO<sub>2</sub> kullanılan kondansatörde yoğunlaştırıp tekrar reaksiyon kanalına gönderilir. Reaksiyon kanalından çıkan yüksek safiyetteki BCl<sub>3</sub> ise, N<sub>2</sub> geçirilen tankta toplanır [63].



Şekil 4.13: Ham BCl<sub>3</sub> gazının civa buharı lambası ile saflaştırılması [63]

Sistemden geçirilen  $N_2$  gaz akış hızının yeterli olup olmadığını tespit etmek için, CO ve  $Cl_2$ 'nin çıkış konsantrasyonları ölçülür.  $N_2$  gazı geçirme işleminin etkinliği,  $COCl_2$  konsantrasyonunun buhar fazdaki düşüşü ve sistemden uzaklaşan  $BCl_3$  konsantrasyonunun artışı ile ölçülür. Yüksek  $N_2$  gazı akışı, parçalanma ürünlerinin sistemden daha hızlı uzaklaştırılmasını sağlar. Daha düşük  $N_2$  gaz akış hızlarında ise, proses daha uzun sürer.

$COCl_2$ 'nin son konsantrasyonu, başlangıç  $COCl_2$  konsantrasyonuna, radyasyon şiddetine, çözeltide kalan CO ve  $Cl_2$  konsantrasyonlarına,  $N_2$  geçirme veya kaynatma hızına ve parçalanma süresine bağlıdır.

Bu yöntemin dezavantajı, parçalanma ürünü olarak oluşan  $Cl_2$ 'nin iyonik ve/veya moleküler yapıda olup olmadığının bilinmemesi ve  $BCl_3$  bünyesindeki bir miktar  $Cl_2$ 'nin  $COCl_2$  parçalanmasından önce sistemden uzaklaşmasıdır.

#### **4.6. Kriyojenik Çözücüler Varlığında Civa Ark Lambası ile Saflaştırma**

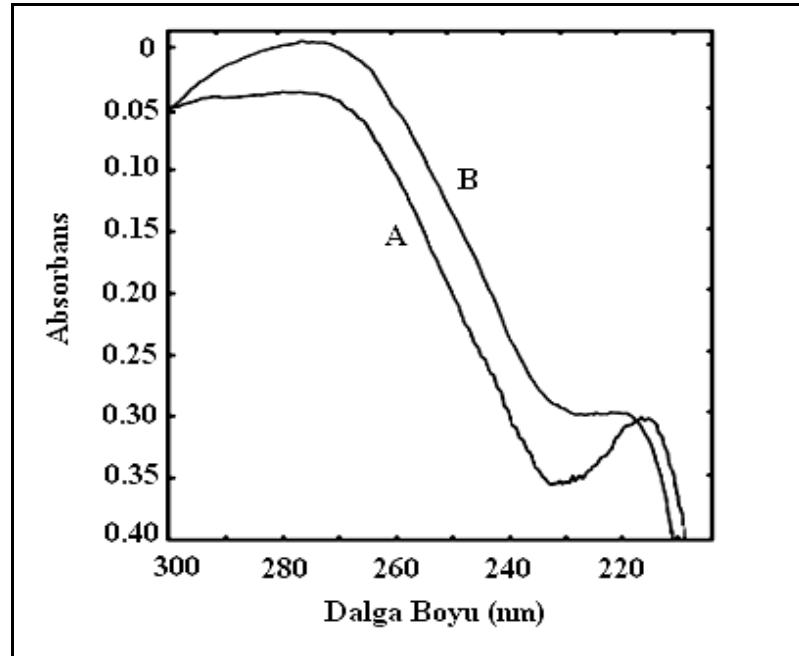
$BCl_3$  bünyesindeki  $COCl_2$  empüritesini azaltmak için, filtrelenmemiş ultraviyole civa ark lambası kullanılarak pirolitik veya fotolitik ayrıştırma yapılmaktadır. Radyasyon uygulanmasından önce ve sonra yapılan IR spektrometre analizleri,  $BCl_3$ 'ün yüksek derecede saflaştırılabileceğinin mümkün olduğunu göstermektedir.

Bu yöntemde, yüksek ayırma seçiciliği elde etmek için,  $COCl_2$  ve  $BCl_3$  arasındaki mikroskobik moleküler özelliklerin farkından yararlanılır.  $COCl_2$  ve  $BCl_3$  gazlarının moleküler absorpsiyon katsayıları arasındaki büyük fark,  $COCl_2$ 'nin civa ark lambasından seçici olarak radyasyon absorplamasını sağlar.  $COCl_2$  fotolitik olarak ayrıştırırken,  $BCl_3$  önemli miktarda radyasyon absorplamadığı için hiçbir değişime uğramaz. Ham  $BCl_3$  gazı inert ve saydam kriyojenik çözücüler (kripton veya ksenon) içerisinde çözülerek,  $COCl_2$  empüritesinin fotolizi için 215 nm'den daha uzun dalga boylarında ultraviyole radyasyona maruz bırakılır ve gaz karışımından fotoliz ürünlerini uzaklaştırılır. Fotoliz işlemi, iki yollu bakır hücrelerde gerçekleştirilir; IR spektrometre (1.5-2 saniye zaman sabiti ve  $0.05 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  tarama hızı) ile  $COCl_2$  kayboluşunu eşzamanlı görüntülemek için talyum bromür pencereler ve ultraviyole ışığın geçebilmesi için 4 mm kalınlıkta ultraviyole filtre malzemesi kullanılır.  $BCl_3$  gazını fotoliz edebilen dalga boylarının bulunması durumunda ( $\lambda < 215 \text{ nm}$ ), yüksek geçişli filtreler yerleştirilir.

Şekil 4.14, -108 °C’de sıvı ksenon çözeltisinde tutulan 0.13 atm basınçtaki  $\text{COCl}_2$ ’nin IR spektrumunu (A) ve aynı çözeltinin 1000 W civa ark lambası ile 15 dakika fotolizi sonucunda elde edilen spektrumunu (B) göstermektedir. Fotolitik ayrıştırma, 275 nm’den daha düşük dalga boylarında, son ürün olarak CO ve  $\text{Cl}_2$  gazlarını açığa çıkararak (4.4) reaksiyonu uyarınca meydana gelir.



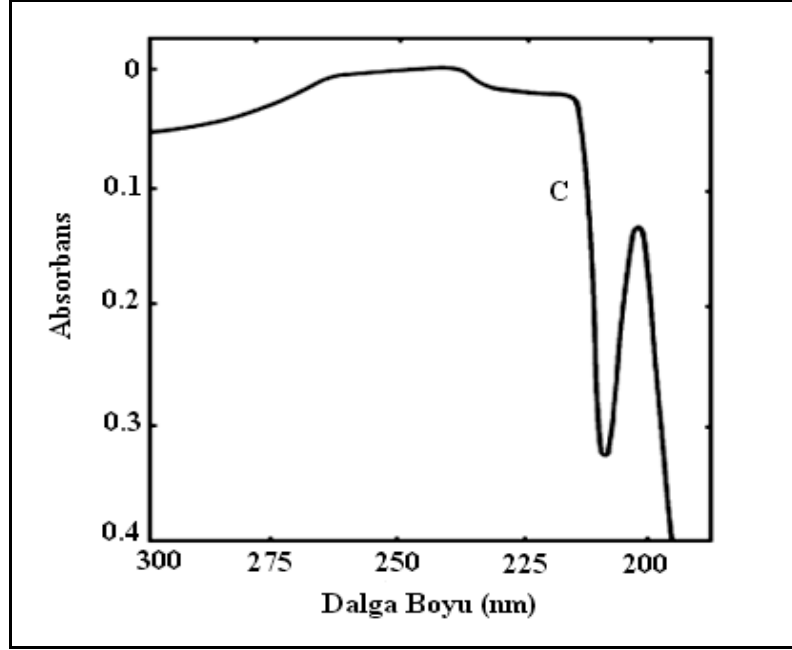
Reaksiyon ürünleri,  $\text{BCl}_3$ ’den çok farklı fiziksel özelliklere sahip kararlı gazlardır ve kriyojenik çözeltilerde önemsenmeyecek kadar az çözündükleri için numune hacminden kolayca uzaklaştırılmaktadır.



**Şekil 4.14:** 0.13 atm  $\text{COCl}_2$ ’nin -108 °C’lik sıvı ksenon çözeltisindeki IR spektrumu (A), 1000 W civa ark lambası ile 15 dakika fotoliz sonrası (B) [64]

Şekil 4.15, -108°C’de sıvı ksenon çözeltisinde tutulan 0.13 atm basınçtaki  $\text{BCl}_3$ ’ün IR spektrumunu göstermektedir. Absorplama başlangıcından daha düşük dalga boylarındaki radyasyonun kullanımı, fotonların ve  $\text{BCl}_3$  gazının kaybına yol açar. Bu nedenle, fotoliz dalga boylarını 215-275 nm arasında sınırlama,  $\text{COCl}_2$  moleküllerini seçici olarak uyaran  $\text{BCl}_3$ ’ün en az kaybı ile fotonlardan en yüksek derecede faydalanmayı sağlar.  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazlarının çözelti fazındaki IR spektrumları nitelik bakımından birbirine benzer özellikler gösterir, buna rağmen buhar fazından yola çıkarak elde edilen spektrumlarda dalga boylarında çok az bir ötelenme olduğu görülür. Kararsız ara ürünler, kriyojenik çözeltilerde kararlı hale gelir, bu da (4.4)

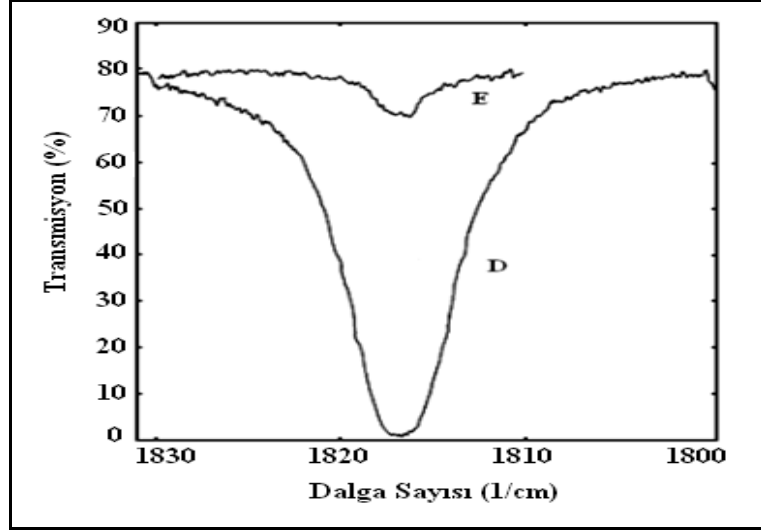
reaksiyonu ile verilen buhar faz fotolizini, küçük miktarlarda açığa çıkan son ürünleri ve diğer fotokimyasal olayları düzenler. Bu nedenle, (4.4) reaksiyonu çözeltide meydana gelen en baskın reaksiyondur. Kriyojenik çözelti seçmenin en temel nedeni ise,  $\text{COCl}_2$  uzaklaştırılması sırasındaki analitik işlemlerin izlenmesini ve kontrolünü kolaylaştırmaktır.



**Şekil 4.15:** -108 °C’de sıvı ksenon çözeltisinde tutulan 0.13 atm  $\text{BCl}_3$ ’ün IR spektrumu [64]

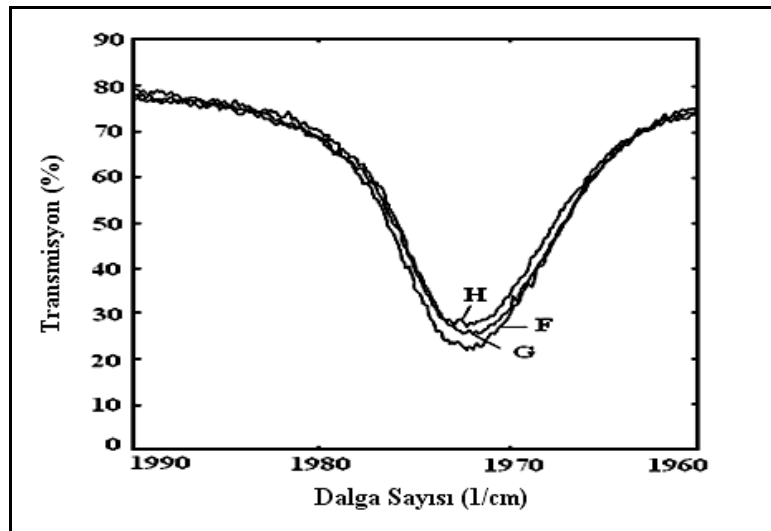
Nadir gaz çözücülerde çözünebilen  $\text{BCl}_3$  gazının kriyojenik çözeltilerinin fotolizi, istenilen basınç değerlerine kolaylıkla çıkıldıktan sonra zamanın bir fonksiyonu olarak  $\text{COCl}_2$  empüritesinin azalmasını kusursuz bir şekilde gösteren basit bir yöntemdir. Bazı çözeltilerde rotasyon-vibrasyon yapısının çökmesi nedeni ile değişik türlerin yakın temastaki absorpsiyon yüzeyleri tam olarak çözünür. Bu da, 1.3 atm basınca denk gelen  $\text{BCl}_3$  konsantrasyonlarında, yeterli  $\text{COCl}_2$  absorpsiyon yoğunluğunun oluşmasını ve  $\text{COCl}_2$  başlangıç konsantrasyonundan IR spektrometre yöntemi kullanılarak % 1 değerinde bir azalma gözlemlenmesini sağlar.

Şekil 4.16, -153°C’de sıvı kripton çözeltisindeki 1.3 atm  $\text{BCl}_3$  içerisinde bulunan  $\text{COCl}_2$  empüritesinin IR spektrumunu (D) ve aynı çözeltinin 37 dakika 1000 W filtrelenmemiş civa ark lambası ile fotolizi sonucu elde edilen spektrumunu (E) gösterir. D eğrisinde dalga sayısı, çözelti için  $1818 \text{ cm}^{-1}$ ; gaz için  $1827 \text{ cm}^{-1}$ ’dir. E eğrisi ile gösterilen spektrumdan, orijinal  $\text{COCl}_2$  gazının % 3’lük kısmının kaldığı, diğer kısmının ise uzaklaştırıldığı görülür.



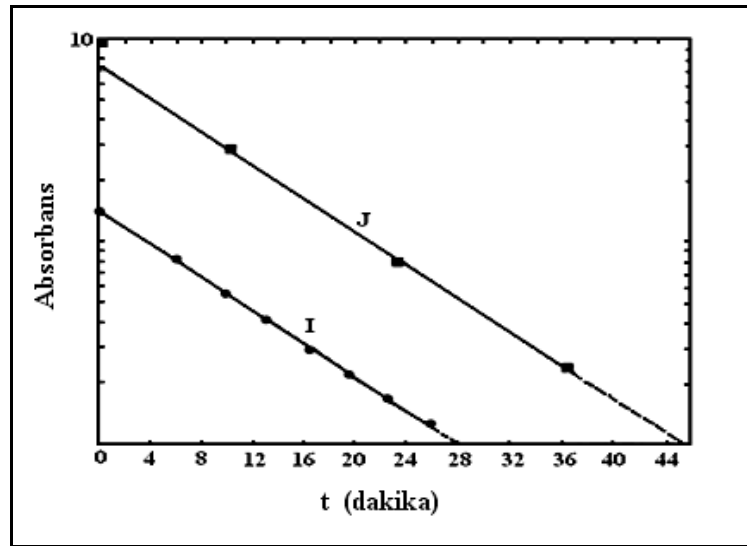
**Şekil 4.16:** -153 °C’lik sıvı kripton çözeltisinde tutulan 1.3 atm  $\text{BCl}_3$  bünyesindeki  $\text{COCl}_2$ ’nin IR spektrumu (D), 37 dakika 1000 W civa ark lambası ile fotoliz sonrası spektrumu (E) [64]

Şekil 4.17, -153°C’de sıvı kripton çözeltisinde tutulan 1.3 atm basınçtaki  $\text{BCl}_3$ ’ün IR spektrumunu gösterir ki bu da  $^{10}\text{BCl}_3$  izotopunun bandlarına karşılık gelir; dalga sayısı çözelti için  $1972\text{ cm}^{-1}$ , gaz için  $1984\text{ cm}^{-1}$ ’dir. F eğrisi, 1.3 atm  $\text{BCl}_3$  gazının hücreye beslendiği andaki spektrumunu; G eğrisi, beslemeden 1 saat sonraki spektrumunu; H eğrisi ise filtrelenmemiş 1000 W’lık civa ark lambası ile 37 dakikalık fotoliz sonucunda  $\text{COCl}_2$ ’nin % 97’si giderildikten sonraki spektrumunu gösterir ve bu işlemler sırasında  $\text{BCl}_3$  gazı neredeyse hiç zarar görmez. Fotoliz radyasyonu, B izotoplarını benzer biçimde etkilemekte ve böylece tüketilen toplam  $\text{BCl}_3$  gazı içerisinde  $^{10}\text{B}$  izotopu da görüntülenmektedir.



**Şekil 4.17:** -153°C’de sıvı kripton çözeltisinde tutulan 1.3 atm  $\text{BCl}_3$  gazının hücreye beslendiği andaki IR spektrumu (F); 1 saat sonraki (G); 1000 W’lık civa ark lambası ile 37 dakikalık fotoliz sonrası (H) [64]

Şekil 4.18,  $-153^{\circ}\text{C}$ 'lik sıvı kriptonunda tutulan  $\text{BCl}_3$  çözeltisinin filtrelenmemiş 1000 W'lık civa ark lambası ile pirolizi süresince,  $\text{COCl}_2$  empüritesinin kızılötesi absorbandsını zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir. I eğrisi, 0.195 atm basınçtaki; J eğrisi ise 1.3 atm basınçtaki  $\text{BCl}_3$  içerisinde bulunan  $\text{COCl}_2$  empüritesinin uzaklaştırılmasına karşılık gelir. I ve J eğrilerinin her ikisinde de,  $\text{COCl}_2$ 'nin  $840\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki bandının özelliğinden yararlanılır. Önceki fotolizlerde,  $\text{COCl}_2$  empüritesinin başlangıç konsantrasyonunun 25 dakikada % 9'a kadar düştüğü; sonraki fotolizlerde ise (Şekil 4.16 ve Şekil 4.17) 37 dakikada % 3'e düştüğü görülür. Bu doğrusallıktan,  $\text{COCl}_2$  fotolizinin 1. dereceden basit kinetik bir reaksiyonu takip ettiği sonucuna varılır. İki fotolizde, zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusallıktan kaydadeğer bir sapma görülmemesine rağmen,  $\text{COCl}_2$  konsantrasyonunda % 8'lik fark meydana gelir ki bu da radikal mekanizmaların önemsiz olduğunu işaret eder. J eğrisinde,  $\text{BCl}_3$  gazı içerisindeki  $\text{COCl}_2$  empüritesinin,  $t=0$  absorbands noktasından hesaplanan değeri, % 0.78'dir. Bu nokta, eğri üzerindeki diğer noktalardan farklı olarak, bu sıcaklıkta çözeltinin  $\text{COCl}_2$  bakımından doygunluğa ulaşmış olduğunu gösterir.



**Şekil 4.18:**  $-153^{\circ}\text{C}$ 'lik sıvı kriptonunda tutulan  $\text{BCl}_3$  bünyesindeki  $\text{COCl}_2$ 'nin 1000 W'lık civa ark lambası ile pirolizi sonrası IR spektrumu; (I): 0.195 atm, (J): 1.3 atm [64]

Bu yöntemin avantajları, lazer kaynağına ihtiyaç duyulmaması, 275 nm dalga boyundan düşük çıktısı olan basit bir civa ark lambasının  $\text{COCl}_2$  parçalanması için yeterli olması ve sadece empürite moleküllerinin radyasyonu absorplaması ile radyasyonla ısıtma için gerekli olan enerjinin çok küçük bir miktarının harcanmasıdır. Dolayısıyla,  $\text{BCl}_3$  gazından uzaklaştırılan empürite molekülü başına

yapılan masraf azaltılmış olur. Bu özellikler, yöntemin yatırım, işletme ve bakım masrafları açısından diğer yöntemlere göre daha ucuz olmasına imkan verir.

#### 4.7. Karbon Katalizör ve H<sub>2</sub> Akışı Varlığında Saflaştırma

Bu yöntem, BCl<sub>3</sub>'ün buhar fazındaki akışlarından COCl<sub>2</sub> gazının giderilmesi için kullanılmaktadır. Empürite olarak az miktarda COCl<sub>2</sub> içeren BCl<sub>3</sub>, düşey kolon veya yatay tüp formundaki karışık yatakta buharlı akım temas ettirilerek saflaştırılır. Bu saflaştırma işlemi, yaklaşık 300-700 °C sıcaklık aralığında, tercihen 350-550 °C veya 400-500 °C, yeteri kadar susuz ortamda C katalizör ve sitokiyometrik miktarda H<sub>2</sub> kullanılarak yapılır. Isıtma, C katalizörün çevresine veya içine rezistans teli yerleştirmek suretiyle sağlanır. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ihtiyaç duyulmaması, üretim maliyeti açısından oldukça büyük bir avantaj sağlar.

BCl<sub>3</sub> gazında var olan COCl<sub>2</sub> miktarına bağlı olarak, proste (4.5) reaksiyonu uyarınca sitokiyometrik miktarda H<sub>2</sub> kullanılır [65].



BCl<sub>3</sub> akımındaki her 1 mol COCl<sub>2</sub>'ye karşılık 1 mol H<sub>2</sub> reaksiyona girer, fakat COCl<sub>2</sub>'nin tamamen giderilmesi için mol yüzdesi olarak % 25-% 100 aralığında değişen, tercihen % 50, H<sub>2</sub> fazlasıyla çalışılır. Bu H<sub>2</sub> fazlası, BCl<sub>3</sub> akımında bulunan elementer veya serbest Cl<sub>2</sub>'nin de giderilmesine yardımcı olur. H<sub>2</sub>, mümkün olabildiğince susuz ya da 25 ppm'den düşük su ihtiva eden ortamda reaksiyona girmelidir. Aksi takdirde, BCl<sub>3</sub> su ile reaksiyona girerek proses verimini düşürür, bu hidroliz reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ürünlerden B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, akış hattının tıkanmasına; HCl ise korozyona neden olur. Kullanılan H<sub>2</sub> miktarı, BCl<sub>3</sub> akımındaki COCl<sub>2</sub> miktarına ve sıcaklığa göre değişir. Genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda H<sub>2</sub> miktarı daha yüksek; yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda ise daha düşük olur. H<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub> akımına iki farklı şekilde beslenebilir: BCl<sub>3</sub> ile C katalizör temas ettirilmeden önce BCl<sub>3</sub> akımına H<sub>2</sub> verilir veya C katalizör içeren reaktöre H<sub>2</sub> ayrı olarak ilave edilir. Tercih edilen yol ise, BCl<sub>3</sub> akımında bulunan veya COCl<sub>2</sub>'nin parçalanması ile oluşan Cl<sub>2</sub>'nin C katalizör tarafından adsorplanması sonucu meydana gelen katalizör deaktivasyonunu engellemek için, H<sub>2</sub>'nin BCl<sub>3</sub> ile eşzamanlı olarak reaktöre beslenmesidir.

Katalizör olarak kaba tanecikli C kullanılır: odun kömürü, kok kömürü, kömür türevli aktifleşmiş C veya diğer ticari maddeler olabilir, fakat aktifleşmiş (800 °C’de ısıtılmış) C daha çok tercih edilir. C katalizörün partikül boyutu, H<sub>2</sub>’nin COCl<sub>2</sub> ile reaksiyonu için yeterli yüzey alanını sağlamalıdır ve az miktardaki metal veya metal oksit empüritelerden (Cu, Al, Zn, ZnO) arındırılarak kullanılmalıdır. Kullanılan katalizör miktarı, reaksiyona tabi tutulan BCl<sub>3</sub> akımının hacmine, BCl<sub>3</sub> akımındaki COCl<sub>2</sub> miktarına ve katalizörden geçecek akımın debisine bağlıdır. Bu miktar, BCl<sub>3</sub> akımının katalizör ile yakın temasını ve yeterli temas süresini sağlayacak, yani BCl<sub>3</sub> akımındaki COCl<sub>2</sub> gazının etkin bir şekilde parçalanmasına imkan verecek ölçüde olmalıdır. C katalizör, karışık yatağa yerleştirilir; BCl<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub> karışımı yataktan geçirilir. Kolon veya tüp içindeki yüzeysel akış hızları, 0.5-5 cm/saniye aralığındadır.

C katalizörün rejenerasyonuna (yenilenmesine) sıkça ihtiyaç duyulmaz. Katalizör rejenerasyonunun proses için gerekli görülmesi durumunda ise, C katalizör içinden geçen BCl<sub>3</sub> akışı durdurulur ve deaktivasyona neden olan adsorblanmış türlerin uzaklaştırılmasına imkan veren yeterli zamanı sağlamak için, C 800 °C’ye ısıtılır. Ticari uygulamalarda, iki katalizör yatağı kullanılır; birinci yataktan saflaştırılacak BCl<sub>3</sub> akımı geçirilirken, ikinci yatak yedeklenir. Birinci yatakta rejenerasyona ihtiyaç duyulursa, BCl<sub>3</sub> akımı ikinci yatağa aktarılır.

Reaksiyon sonucu karbon yataktan çıkan akım, BCl<sub>3</sub>, HCl, ve CO içerir. Çıkan akımdaki HCl ve CO gibi daha uçucu bileşenler, çıkan akımın -10 °C’de yoğunlaştırılması ile BCl<sub>3</sub>’den ayrılır. Renksiz bir sıvı (BCl<sub>3</sub>) içeren kondensat, COCl<sub>2</sub>’den ayrılmıştır veya ağırlıkça % 0.1’den daha düşük COCl<sub>2</sub> içermektedir. Çıkan akımın daha uçucu asidik bileşenleri, baz veya bazik ayıraçlar ile nötralize edilir.

Bu yöntemde elde edilecek en doğru proses koşullarını sağlamak amacıyla 5 ayrı deneme yapılır ve karşılaştırmalı sonuçlara varılır. İlk denemede, 20 g, 0.32 cm tane boyutlu aktifleşmiş C granülleri, 2.54 cm iç çapa ve 40,64 cm uzunluğa sahip reaktörün merkezine, 7,62 cm uzunluğunda karbon katalizör yatağı oluşturmak üzere yerleştirilir. Ni kafes ile desteklenen yatak, karbona adsorplanmış suyu uzaklaştırmak için N<sub>2</sub> atmosferi altında 40 dakika 500 °C’ye ısıtılır. Sistemin N<sub>2</sub> ile temizlenme işlemi bittikten sonra, ağırlıkça % 5.2 COCl<sub>2</sub> içeren BCl<sub>3</sub>, 2.5 saat süreyle ve daha sora besleme hızı düşürülerek ağırlıkça % 2.7 COCl<sub>2</sub> içeren BCl<sub>3</sub>, 1,5 saat süreyle reaktöre beslenir. Reaktörün sıcaklığı 550 °C’ye çıkar ve reaktöre BCl<sub>3</sub> akışı 1 saat

devam eder. Reaktörden çıkan gazlar, paslanmaz çelik borularla taşınarak rotametreden geçer ve kuru buz-aseton kondansatörüne gönderilir. Belli zaman aralıkları ile reaktöre giren ve reaktörden çıkan akımların numuneleri alınır ve IR spektrometre ile analiz edilir.  $\text{BCl}_3$  içinde bulunan  $\text{COCl}_2$ 'nin  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık % 70'i parçalanırken,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 80'i parçalanmaktadır. Kondansatör, 460 ml sarı kondensat içermektedir ki bu da karbon yatağın  $\text{Cl}_2$  adsorplama kapasitesini aştığını gösterir. Karbon yatak, reaktörden ayrılır ve 22.7 g olarak tartılır. İkinci denemede, katalizörün şarjından sonra paslanmaz çelik borular ile  $\text{H}_2$  gazı sisteme verilir. Sistem  $\text{N}_2$  ile temizlendikten sonra, ağırlıkça % 2.6  $\text{COCl}_2$  içeren  $\text{BCl}_3$  2 saat süreyle;  $\text{H}_2$  ise 1 saat süreyle reaktöre beslenir.  $\text{H}_2$  ilavesi sırasında karbonun sıcaklığı yaklaşık  $22\text{ }^\circ\text{C}$  yükselir, bu sebeple yatak sıcaklığının  $385\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşmesine izin verilir ve reaksiyon 45 dakika bu sıcaklık aralığında ilerler. IR spektrometre ile yapılan analizler sonucunda, reaksiyon başlangıcında  $\text{BCl}_3$  içinde bulunan  $\text{COCl}_2$ 'nin hemen hemen tamamının parçalandığı fakat 2 saat sonra C'nin azalması ile  $\text{COCl}_2$  parçalanma oranının % 93'e düştüğü ve kondensatın ise sarı renge dönüştüğü görülür. Reaktöre  $\text{H}_2$  ilavesiyle  $\text{COCl}_2$  parçalanma oranı % 100'e çıkar ve bu oran sıcaklık  $385\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşene kadar aynı seviyede kalır, daha sonra ise yaklaşık % 96'ya düşer. Üçüncü denemede, reaktör  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak sistem 1 saat süreyle  $\text{N}_2$  ile temizlenir.  $\text{COCl}_2$ 'ye göre molar olarak % 25 fazla  $\text{H}_2$  ve ağırlıkça % 2.6  $\text{COCl}_2$  içeren  $\text{BCl}_3$  akımları sırayla reaktöre beslenir ve reaksiyon 2 saat sürer.  $\text{H}_2$ , % 83 molar fazlalığa arttırıldıktan sonra ise reaksiyon 3 saat daha devam ettirilir. Analizler, beslemeden hemen sonra  $\text{COCl}_2$ 'nin % 91'inin parçalandığını, 2 saatlik reaksiyon sonunda bu oranın % 86'ya ve  $\text{H}_2$  akış hızının artması ile de % 84'e düştüğünü gösterir. Reaksiyon boyunca kondensatın renksiz olması, reaktörde üretilen  $\text{Cl}_2$ 'nin tamamının uzaklaştırıldığının bir göstergesidir. C yatak, reaktörden ayrılır ve 19.5 g olarak tartılır. Dördüncü denemede,  $\text{BCl}_3$  akımı için daha uzun akış yolu ve alıkonma süresi elde etmek üzere reaktörün çapı ve uzunluğu değiştirilir. 30 gr aktifleşmiş C granülleri reaktöre yerleştirilir. Karbon yatağı nikel yerine paslanmaz çelik kafes ile desteklenir. 1 saat  $\text{N}_2$  ile temizlenen reaktör  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılır, % 25 fazla  $\text{H}_2$  ile ağırlıkça % 2.6  $\text{COCl}_2$  içeren  $\text{BCl}_3$  akımları reaktöre beslenir. Düşük azot akışı altında devam eden 7 saatlik reaksiyon sonunda yapılan analizler  $\text{COCl}_2$ 'nin tamamının uzaklaştırıldığını gösterir ve kondensat da renksiz hale gelir. Daha sonra reaksiyon aynı koşullar altında fakat  $\text{N}_2$  akışı kesilerek 8 saat devam ettirilir ve  $\text{COCl}_2$ 'nin % 99'unun parçalandığı ve kondensatın renksiz olduğu

görülür. Kondensatın soğuk  $\text{CCl}_4$  içerisine alındıktan sonraki analizinde, IR spektrumu karakteristik  $\text{BCl}_3$  piklerini gösterir. Karbon yatağı ise 28.8 g olarak tartılır. Beşinci denemede ise, bir önceki reaksiyon koşulları altında, aktifleşmiş karbon granülleri kullanılarak  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2$  ve  $\text{COCl}_2$  sırayla reaktöre beslenir. Reaktör  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat çalıştıktan sonra sıcaklık  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürülür, sonra tekrar  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılır. Kondensatın tüm reaksiyon boyunca renksiz olduğu görülür.  $350$  ve  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{COCl}_2$ 'nin hemen hemen tamamı parçalanırken,  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 65-70'i parçalanır. Reaktörden uzaklaştırılan karbon ise 28.9 g olarak tartılır [65].

Bu yöntem, yumuşak reaksiyon koşullarında, ara basamaklara ihtiyaç duymadan  $\text{BCl}_3$  akımından  $\text{COCl}_2$  empüritesinin sürekli olarak uzaklaştırılmasını ve ayrıca kirliliğe sebep olan  $\text{Cl}_2$ 'nin de ayrılmasını sağlar.

## 5. BOR KARBÜRDEN BOR TRİKLORÜR ÜRETİM SİMÜLASYONU

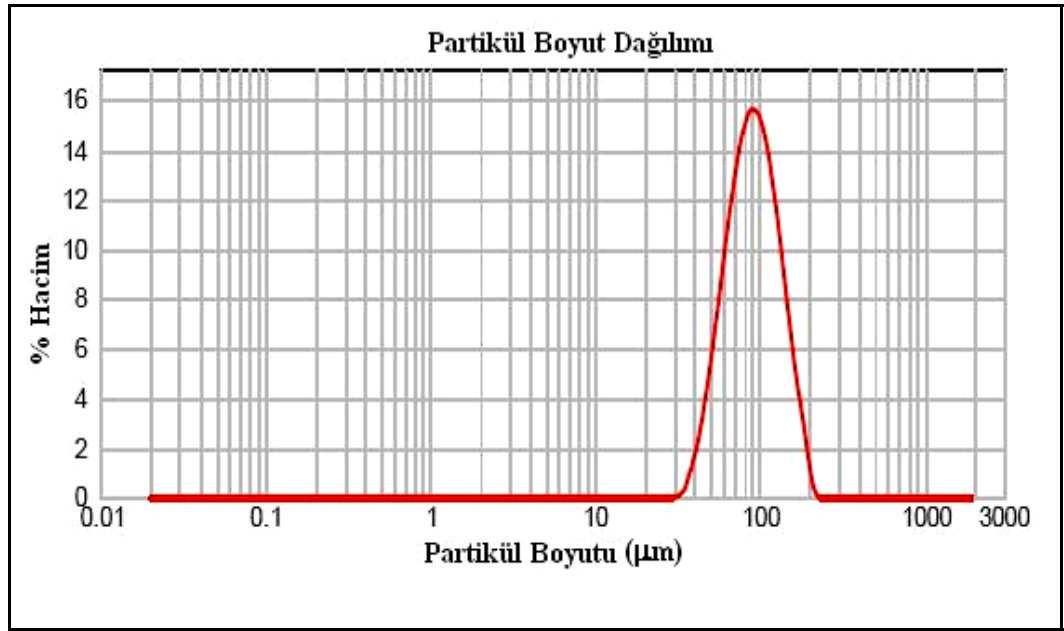
$\text{BCl}_3$  gazının bor oksiten, boritlerden, bor tuzlarından, borat esterden üretim prosesleri göz önünde bulundurulduğunda, içerdiği  $\text{COCl}_2$  empüritesinin “minimum” orana düşürüldüğü tek yöntemin  $\text{B}_4\text{C}$ ’den üretim olduğu anlaşılmaktadır ve endüstriyel uygulamalarda da en çok tercih edilen yöntemdir.

Fosgen empüritesinin  $\text{BCl}_3$  gazı kullanım alanlarını, özellikle elektronik sanayinde, sınırlandırması,  $\text{BCl}_3$  gazının  $\text{O}_2$  içermeyen hammaddelerden veya  $\text{O}_2$  ve nem ihtiva etmeyen ortamlarda oksijenli hammaddelerden üretilmesini gerektirmektedir.  $\text{O}_2$  içermeyen bir hammadde olan  $\text{B}_4\text{C}$ ’den yapılan üretimde en yüksek  $\text{BCl}_3$  verimi elde edilmesine rağmen,  $\text{BCl}_3$  bünyesini  $\text{COCl}_2$  empüritesinden tamamen arındırmak mümkün değildir. Bu sebeple, ilave saflaştırma işlemleri kullanılmaktadır. Deneysel çalışmaların asıl amacı olan  $\text{BCl}_3$  gazından  $\text{COCl}_2$  empüritesinin giderilmesi işlemine ek olarak, sistemi tamamen kavramak amacıyla  $\text{B}_4\text{C}$ ’den  $\text{BCl}_3$  üretim simülasyonu da yapılmıştır.

### 5.1. Bor Karbür Tozunun Özelliklerinin Belirlenmesi

$\text{B}_4\text{C}$ ’den  $\text{BCl}_3$  üretimi için yapılan sistem tasarımında ilk adım olarak, kullanılan  $\text{B}_4\text{C}$  tozunun partikül boyutunun, safiyetinin, içerdiği empüritelerin ve empürite miktarlarının tanımlanması gerekmektedir. Simülasyona gerçeklik katmak amacıyla, daha önce laboratuvarlarımızda üretilmiş olan  $\text{B}_4\text{C}$  tozu incelenmiştir.

$\text{B}_4\text{C}$  tozunun partikül boyut analizi, Molvern Mastersizer marka yaş üniteli lazer partikül boyut ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Şekil 5.1 (a) ve (b) ile verilen partikül boyutu dağılım grafiği ve tablosundan  $\text{B}_4\text{C}$  toz boyutunun ortalama  $89.364 \mu\text{m}$  olduğu bulunmuştur.  $\text{BCl}_3$  üretiminde kullanılan ideal toz boyutu ise yaklaşık  $100 \mu\text{m}$ ’dir.



(a)

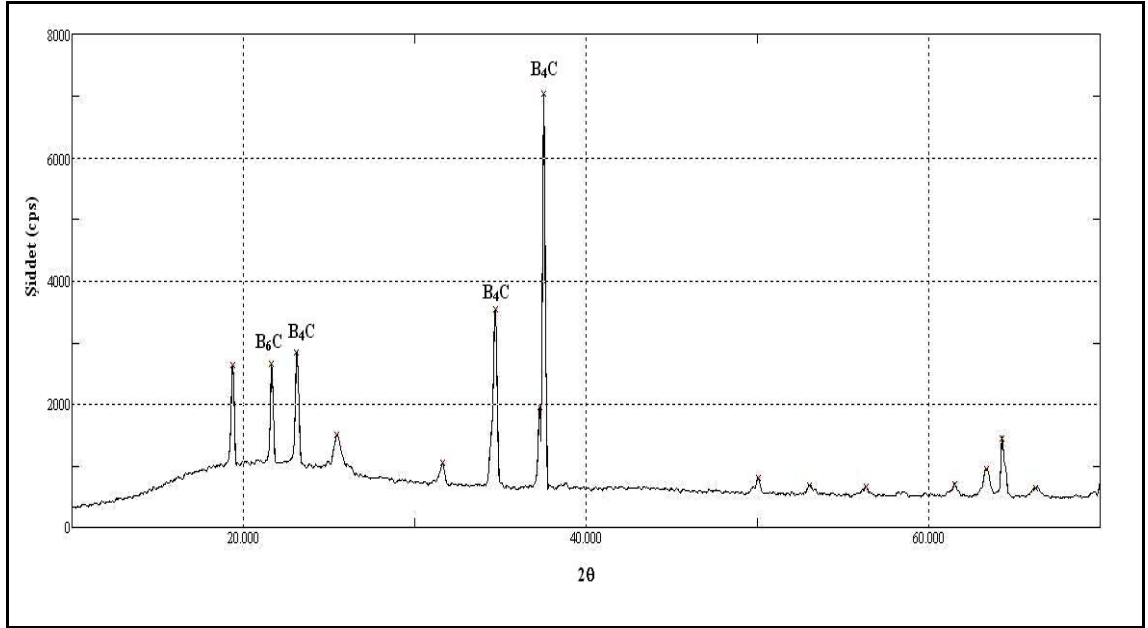
| Boyut (µm) | % Hacim | Boyut (µm) | % Hacim |
|------------|---------|------------|---------|
| 11.482     | 0.00    | 120.226    | 9.76    |
| 13.183     | 0.00    | 138.038    | 6.61    |
| 15.136     | 0.00    | 158.489    | 3.82    |
| 17.378     | 0.00    | 181.970    | 1.42    |
| 19.953     | 0.00    | 208.930    | 0.00    |
| 22.909     | 0.00    | 239.883    | 0.00    |
| 26.303     | 0.00    | 275.423    | 0.00    |
| 30.200     | 0.04    | 316.228    | 0.00    |
| 34.674     | 0.86    | 363.078    | 0.00    |
| 39.811     | 2.33    | 416.869    | 0.00    |
| 45.709     | 4.58    | 478.630    | 0.00    |
| 52.481     | 7.36    | 549.541    | 0.00    |
| 60.256     | 10.26   | 630.957    | 0.00    |
| 69.183     | 12.66   | 724.436    | 0.00    |
| 79.433     | 14.01   | 831.764    | 0.00    |
| 91.201     | 13.92   | 954.993    | 0.00    |
| 104.713    | 12.37   | 1096.478   | 0.00    |
| 120.226    |         | 1258.925   |         |

(b)

**Şekil 5.1:** B<sub>4</sub>C tozunun partikül boyut analizi

B<sub>4</sub>C tozunun içerdiği fazların analizi XRD cihazı ile yapılmıştır. XRD cihazı ile yapılan analiz sonucunda B<sub>4</sub>C pikleri elde edilmiştir. Bunların yanı sıra elde edilen diğer pikler XRD ile tanımlanamadığı için Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eritisiyle çözeltiye alınarak

AAS’de yaş analiz yapılmıştır. XRD analiz sonucu Şekil 5.2’de, AAS analiz sonucu ise Tablo 5.1’de verilmiştir.



**Şekil 5.2:** B<sub>4</sub>C tozunun XRD analizi

**Tablo 5.1:** B<sub>4</sub>C tozunun AAS analizi

| Elementler | % Miktarları |
|------------|--------------|
| Cu         | 0.0031       |
| Ni         | 0.012        |
| Fe         | 0.082        |
| Mn         | 0.0033       |
| Cr         | 0.0034       |
| Co         | 0.015        |
| Zn         | 0.0043       |
| Pb         | 0.016        |
| Ag         | 0.0034       |
| Al         | 0.025        |
| Mg         | 0.0033       |
| Cd         | 0.0021       |

AAS analizi ile elde edilen sonuçlar, B<sub>4</sub>C tozunun safiyetinin % 99.82 olduğunu göstermektedir. B<sub>4</sub>C tozu, yüksek saflıkta olmasına rağmen empürite olarak çok sayıda değişik element içermesi dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sebeple, empüritelerin BCl<sub>3</sub> üretimi esnasında Cl<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girmesi engellenmeli ya da üretimin hemen sonrasında gaz bünyesinden veya sistemden arıtılmalıdır.



torbalarında toplanır. Bu soğutma aşamasında hem gaz torbalarına zarar vermemek, hem de sıvılaştırma yoluyla  $\text{CCl}_4$  gazından kurtulmak için 13-16 °C sıcaklıklara düşmek uygun görülmektedir.  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$  ve  $\text{Cl}_2$  gazları, ilk sıvılaşan ürün olan  $\text{CCl}_4$  içerisinde geçirilerek gaz torbasında toplanır.  $\text{Cl}_2$  gazının  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  karışımından ayrılmasını sağlamak için sıcaklık 8 °C'nin altında tutulmalıdır. Sıvı  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  karışımından ayrılan  $\text{Cl}_2$  gazı sisteme tekrar beslenebilmektedir. Elde edilen  $\text{CCl}_4$  sıvısının değerlendirilmesi için üç yöntem önerilebilir; birincisi  $\text{H}_2$  ile reaksiyona sokarak C,  $\text{CH}_4$  ve  $\text{HCl}$  ürünlerini oluşturmak, ikincisi Pb katalizör ilavesi ile  $\text{CHCl}_3$ 'e dönüştürmek, üçüncüsü ise dimerizasyon reaksiyonu ile alüminyumdan  $\text{H}_2$  gidermek için kullanılan  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  tabletine üretmektir.

### 5.3. Proses Parametrelerinin Belirlenmesi

$\text{B}_4\text{C}$  tozundan  $\text{BCl}_3$  üretimi, (5.1) ile verilen reaksiyon uyarınca gerçekleşmektedir.  $\text{BCl}_3$  üretimi için tasarlanan Şekil 5.3'deki sistemde kullanılması düşünülen parametreler (5.2)-(5.13) eşitlikleri arasında verilmektedir.



$$\text{Frit çapı} = 8.4 \text{ cm} \quad (5.2)$$

$$\text{Frit yüzey alanı} = 55 \text{ cm}^2 \quad (5.3)$$

$$\text{B}_4\text{C yığılma yoğunluğu} = 1.25 \text{ g/cm}^3 \quad (5.4)$$

$$\text{Reaksiyona giren B}_4\text{C tozu ağırlığı} = 100 \text{ g} \quad (5.5)$$

$$\text{Reaksiyona giren Cl}_2 \text{ gazı ağırlığı} = 514.12 \text{ g} \quad (5.6)$$

$$\text{Reaksiyondan çıkan BCl}_3 \text{ gazı ağırlığı} = 844.56 \text{ g} \quad (5.7)$$

$$\text{Reaksiyondan çıkan CCl}_4 \text{ gazı ağırlığı} = 277.2 \text{ g} \quad (5.8)$$

$$\text{Maksimum MFC debisi} = 1 \text{ lt/dk} \quad (5.9)$$

$$\text{MFC ile beslenecek Cl}_2 \text{ miktarı} = 324 \text{ lt} \quad (5.10)$$

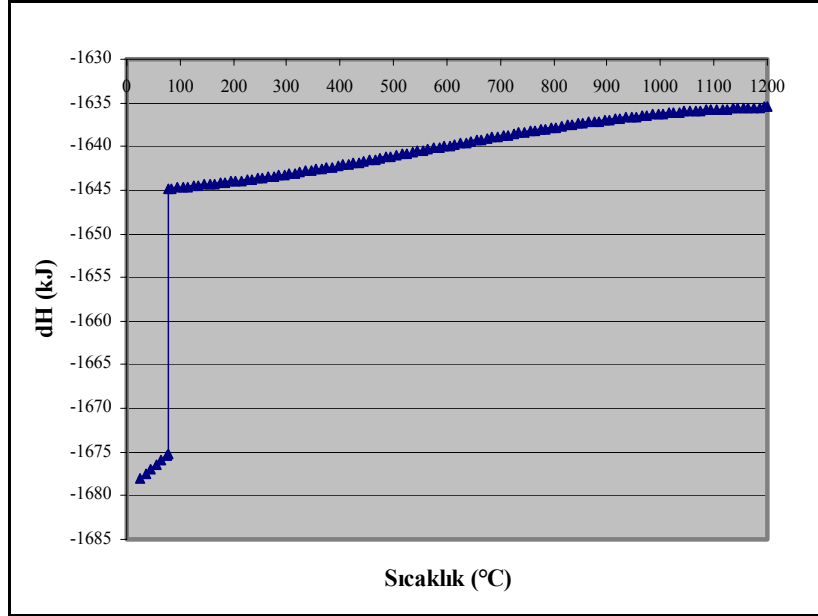
$$\text{Cl}_2 \text{ besleme süresi} = 5.5 \text{ saat} \quad (5.11)$$

$$\text{Gaz torbasına alınan BCl}_3 \text{ hacmi} = 625 \text{ ml} \quad (5.12)$$

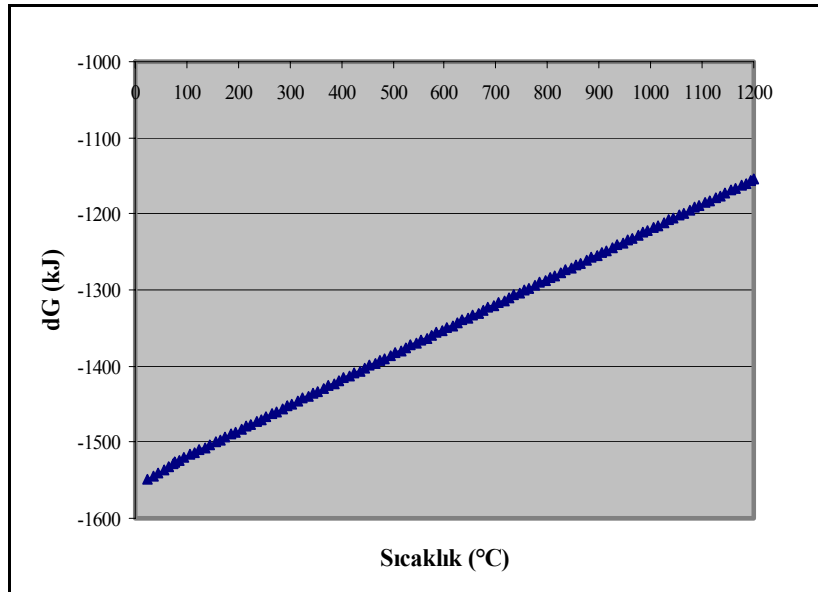
$$\text{Gaz torbasına alınan CCl}_4 \text{ hacmi} = 174 \text{ ml} \quad (5.13)$$

#### 5.4. Reaksiyonun FactSage Programı ile Simülasyonu

(5.1) reaksiyonunun, 1 atm basınç ve 25-1200 °C sıcaklık aralığı için hesap edilen  $\Delta H$  değerleri Şekil 5.4’de;  $\Delta G$  değerleri ise Şekil 5.5’de verilmektedir.



Şekil 5.4:  $B_4C$ ’den  $BCl_3$  üretimi reaksiyonunun  $\Delta H(kJ)$ - $T(^{\circ}C)$  ilişkisi



Şekil 5.5:  $B_4C$ ’den  $BCl_3$  üretimi reaksiyonunun  $\Delta G(kJ)$ - $T(^{\circ}C)$  ilişkisi

Şekil 5.4 ile verilen grafikten,  $B_4C$  tozundan  $Cl_2$  gazı geçirilmesi ile meydana gelen reaksiyonun ekzotermik olduğu anlaşılmaktadır.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda,  $\text{BCl}_3$  gazının IR lazer ışınlarından kaynaklanan uyarma (excitation) ve moleküler düzeyde ısı parçalanma (thermal decomposition) etkisi yardımıyla,  $\text{COCl}_2$  gazından arındırılmasını, sürekli çalışan bir sistemde akış simülasyonu altında gerçekleştirmek için saf halde ve çelik dış gövdeli tüpler içinde temin edilmiş gazlardan elde edilen değişik oranlardaki gaz karışımları kullanılmıştır.  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gaz karışımlarının 60 W gücündeki  $\text{CO}_2$  lazere maruz kalması ile elde edilen  $\text{COCl}_2$  parçalanma verimleri, gaz karışımının  $\text{COCl}_2$  miktarına ve gaz karışımını dekompozisyon kamarasına besleme debisine bağlı olarak incelenmiştir.

### 6.1. Deneysel Tasarım

Deneysel çalışmalarda kullanılan gazların, özellikle de  $\text{COCl}_2$ 'nin aşırı toksik olması ve iletim hatlarında cam borular kullanma zorunluluğu nedeniyle, olası bir kazanın yaşamsal risk anlamına geleceği göz önünde bulundurularak, çalışma ortamı lamine camdan bir kabin haline getirilmiş ve bu kabine sızdırmazlık testi yapılmıştır. Lamine cam kabin, bina çatısındaki yüksek debi ve basınçlı bir emiş fanıyla bağlantılı PVC havalandırma kanalları ile donatılmıştır.

Toksik gazların bina ortamına yayılmasını önlemek, deneylerde çalışanları korumaya yetmeyeceğinden, kabine giren iki araştırmacı ve gerektiğinde müdahale etmek üzere kabin dışında bekleyen üçüncü araştırmacı gaz geçirimsiz elbiseler ve aynı özellikte kasklar giyerek çalışmışlardır. Bu çalışmalar sırasında, solunum havası bina dışında bulunan bir kompresörden sağlanmıştır. Kompresörden gelen 12 bar basınçlı hava, filtrelerden geçirilip üç çıkışlı bir distribütöre ulaştırılmıştır. Böylece, solunabilir kaliteye gelen hava, hortumlar vasıtasıyla kemer olarak bele asılan regülatöre ve daha sonra kaska iletilmiştir.

$\text{BCl}_3$  gazının  $\text{B}_4\text{C}$ 'den üretimi esnasında ürün içinde kaçınılmaz olarak yer alan  $\text{COCl}_2$  gazının giderilmesi için tasarlanan deney düzeneği tamamen özgün olup, gaz tüplerinin, gaz torbalarının, kütleli akış kontrol cihazlarının (MFC), spiralli

soğutucuların, kriyostatların, raylı alüminyum masa üzerindeki lazer cihazı ve dekompozisyon kamarasının çok sayıda ve çeşitli cam malzeme kullanılarak irtibatlandırılması esasına dayanmaktadır. Deney düzeneğinin genel görünümü Şekil 6.1 (a)'da ve yandan görünümü Şekil 6.1 (b)'de verilmektedir.



(a)

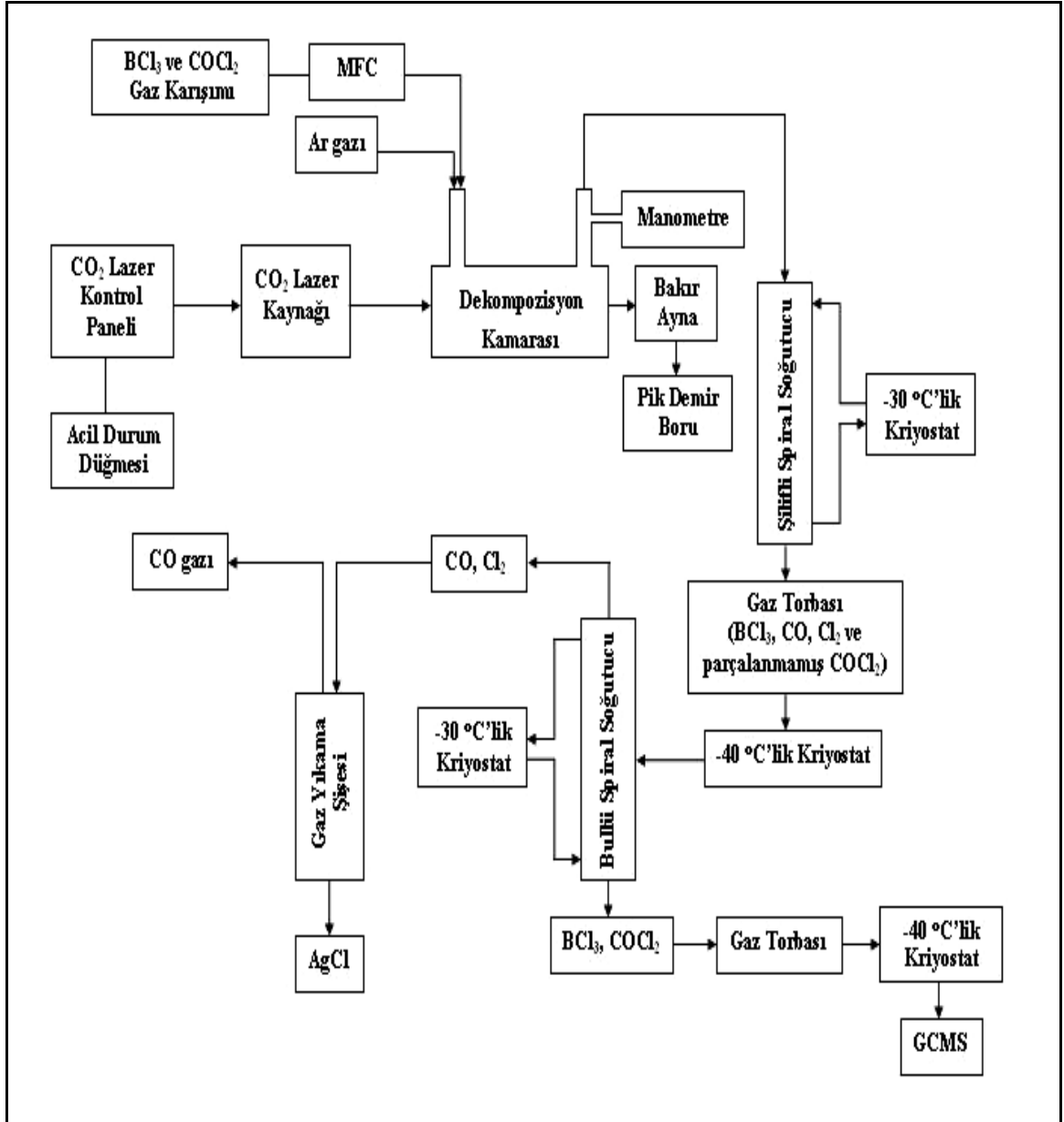


(b)

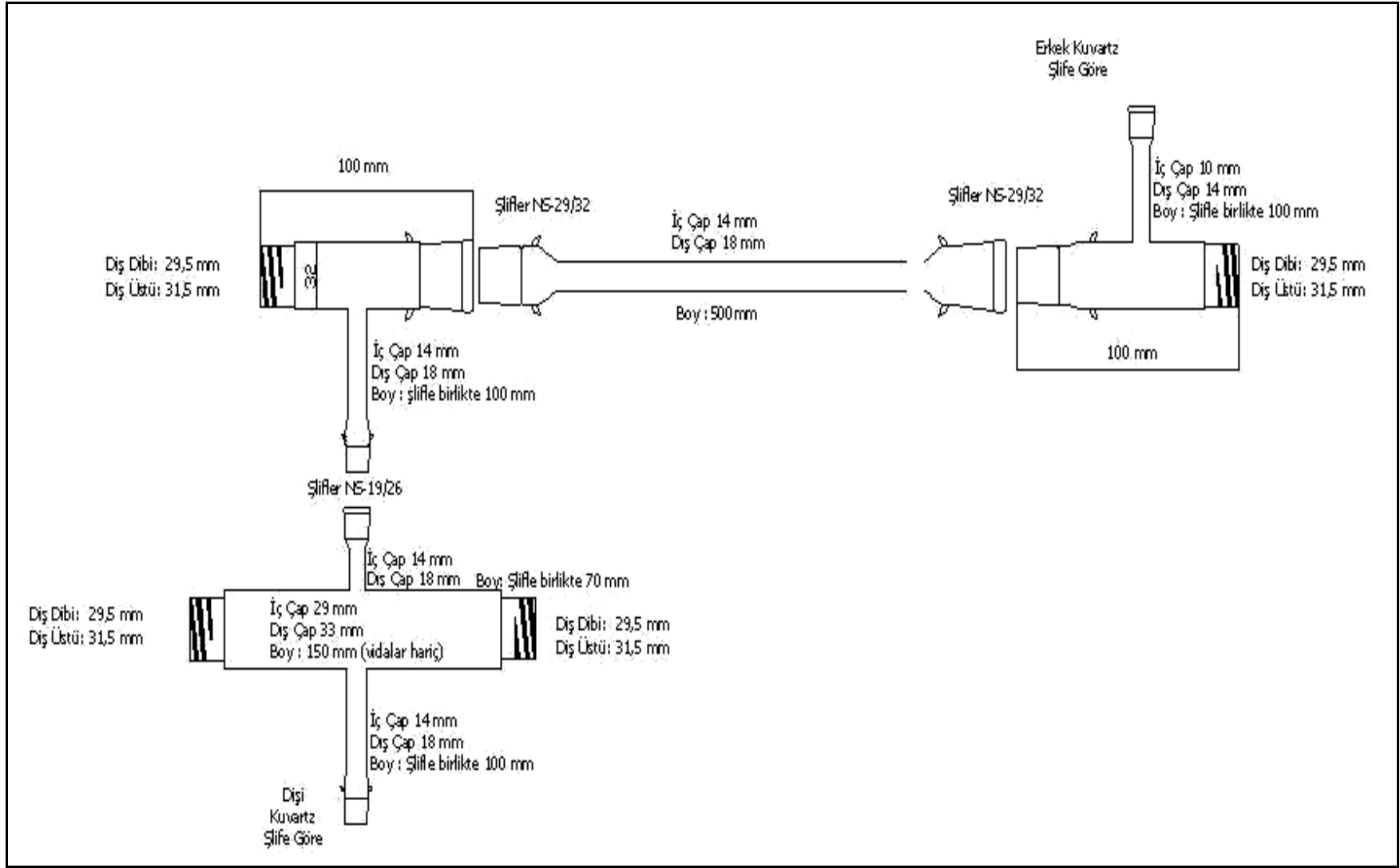
**Şekil 6.1:** Deney düzeneğinin genel görünümü (a), yandan görünümü (b)

Deney düzeneğine ait blok diyagram, Şekil 6.2'de verilmektedir. Dekompozisyon kamarası çıkışı ile CO<sub>2</sub> lazer ışınının yansımaları sağlayan 45 °'lik bakır ayna

arasındaki mesafe 28 cm'dir. Bakır aynadan yansıyan lazer ışını, 57 cm mesafede bulunan pik demir boru içerisinde sönmektedir. CO<sub>2</sub> lazer kaynağı ile 17 cm mesafe ile yerleştirilmiş olan Şekil 6.1 (b)'deki dekompozisyon kamarasının boyutları ve ayrıntılı görünümü Şekil 6.3'de verilmektedir. Dekompozisyon kamarası ve bağlantı parçaları kuvars ve borosilikat camdan özel imal edilmiştir. Cam parçaların boynuzlarına yay ve halkalar takılarak, birbirlerine sıkıca geçmesi sağlanmıştır; ani basınç, sıcaklık ve gaz debisi artışlarında gaz kaçakları önlenmiştir.



Şekil 6.2: Deney düzeneğine ait blok diyagramı



Şekil 6.3: Dekompozisyon kamerasının ayrıntılı görünümü

## 6.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

### 6.2.1. Solunum Sistemini ve Vücudu Korumada Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

$\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazlarına veya gaz karışımlarına uzun süre maruz kalma durumunda solunum ve vücut üzerinde yaratacağı olumsuz etkilerden korunmak üzere laboratuara pozitif basınçlı suni solunum sistemi kurulmuş ve bu sistem ile bütünleştirilen gaz geçirimsiz elbiseler kullanılmıştır.

#### 6.2.1.1. Suni Solunum Sistemini Oluşturan Cihaz ve Malzemeler

12 bar basınçlı ve 45 lt tank kapasiteli kompresörden, maksimum 10 bar basınca dayanıklı hortum ile alınan hava, ilk önce yağ, daha sonra nem filtresinde tutulduktan sonra hava filtresine girer. Mikropor marka, G50MY model yağ fitresinin, geçirdiği hava debisi  $50 \text{ m}^3/\text{h}$ , maksimum çalışma basıncı 16 bar, maksimum çalışma sıcaklığı  $80^\circ\text{C}$ , maksimum yağ tutma kapasitesi  $21^\circ\text{C}$ 'de  $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ , partikül tutma boyutu ise  $5 \mu\text{m}$ 'dir. MAG marka MFR-1/2" model polikarbonat nem filtresinin, maksimum giriş basıncı 16 bar, çıkış basıncı 10 bar ve çalışma sıcaklığı  $60^\circ\text{C}$ 'dir. Yağ ve nem filtrelerinin servis ömrü 6 aydır. 3M marka 300-06-21 P model hava filtresinin (Aircare) servis ömrü 400-500 saat, normal çalışma sıcaklığı  $-10$ - $50^\circ\text{C}$ , maksimum çalışma sıcaklığı  $50$ - $80^\circ\text{C}$  ve maksimum çalışma basıncı 10 bar'dır. Hava filtresi, üç aşamalı filtrasyondan oluşmaktadır; ön filtrede  $5 \mu\text{m}$  boyutuna kadar olan su damlaları ve katı partiküller, ikinci filtrede  $0.01 \mu\text{m}$  boyutuna kadar olan partiküller, karbon filtresinde ise  $0.003 \text{ ppm}$ 'e kadar olan buhar ve kötü kokular tutulur.



Şekil 6.4: Kompresörden gelen havayı temizleyen filtreler

Şekil 6.4’de gösterilen filtre sisteminden 3M marka 312-03-00P model 3’lü çıkış kullanılarak alınan yağsız ve nemsiz temiz hava, 3M marka 308-00-30P model 10 m’lik yüksek basınç hortumu ile akış regülatörüne gönderilir. Üçlü çıkış ve akış regülatörüne giriş bölgelerindeki sızdırmazlığı sağlamak amacıyla 3M marka 530-12-82P model soketler kullanılmıştır. Akış regülatöründe debisi ayarlanan hava, 3M marka 008-00-42P model poliüretan hortum vasıtasıyla başlık ünitesine aktarılır. 3M marka 023-05-50P model akış regülatörü (Flowstream), bel ünitesi şeklindedir; normal çalışma basıncı 2.5-8 bar, maksimum çalışma basıncı 10 bar, maksimum akış debisi 350 l/dk, çalışma sıcaklığı -5-40 °C ve servis ömrü 5 yıldır. 3M marka HT-401 049-00-57P model başlık ünitesi, solunum ve göz korunumu için hava akışını sağlayan kitten, vizörden ve sızdırmaz maskeden oluşmaktadır; çalışma sıcaklığı -5-40 °C arasında olup minimum akış debisi 150 l/dk olarak ayarlanmıştır, ağırlığı 500 g ve servis ömrü 5 yıldır. Filtreden alınan temiz havanın başlık ünitesine ulaşana kadar aktarıldığı ekipmanlar Şekil 6.5’de verilmektedir.



**Şekil 6.5:** Filtreden çıkan temiz havanın aktarıldığı solunum ekipmanları

#### **6.2.1.2. Vücut Korunumunda Kullanılan Malzemeler**

Deneyler sırasında  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazlarının olumsuz etkilerinden korunmak için gaz geçirimsiz elbise, eldiven ve bot kullanılmıştır. DuPont marka Tychem F model, 235  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki gaz geçirimsiz elbise, polimer kaplamalı olup, 2.5 atm basınca ve 98 °C sıcaklığa ve 22.4 N’a kadar uygulanan kuvvetlere dayanıklıdır, aşınma dayanımı yüksektir, -73 °C’de esnekliğini kaybeder. Patlayıcı organik ve inorganik gazların varlığında kullanımı mümkündür. Gazlara sürekli maruz kalma limitleri geçilmediği takdirde tam korumayı sağlamaktadır;  $\text{COCl}_2$  ve  $\text{Cl}_2$  için 480 dk,  $\text{CCl}_4$

için 4 dk,  $\text{CHCl}_3$  için 7dk'dır. Kullanım ömürleri, gazlara maruz kalma limitleri ile sınırlıdır.

Gaz geçirimsiz elbisenin çorapsız modeli kullanılmış ve etkin korumayı sağlamak üzere elbise, Şekil 6.6'da gösterilen neopren malzeme esaslı, Ansell marka Neotop ve Neotouch model eldiven ve Şekil 6.7'de verilen Auda marka bot ile tamamlanmıştır. Botlar, 200 J'luk darbe kuvvetlerine dayanıklıdır, absorpsiyon ve penetrasyon özellikleri yoktur.



**Şekil 6.6:** Gaz geçirimsiz elbiseyi tamamlayan Neopren esaslı eldivenler



**Şekil 6.7:** Gaz geçirimsiz elbiseyi tamamlayan botlar

Gaz geçirimsiz elbise, başlıklı olup, çene ve ağız bölgesini tamamen kapatmaktadır, fermuar üzerinden geçen çift katlı koruma bandı, lastikli ayak ve el bilekleri sayesinde elbisenin içerisine gaz sızması mümkün olmamaktadır. Eldiven ve botlar ile tamamlanan gaz geçirimsiz elbisenin suni solunum sistemi ile bütünleştirilmiş hali, Şekil 6.8'de verilmektedir.



**Şekil 6.8:** Suni solunum sistemi ile bütünleştirilmiş gaz geçirimsiz elbise

#### **6.2.2. Deney Düzenğinde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler**

Deneyisel çalışmalarda kullanılan % 99.99 safiyetteki  $\text{BCl}_3$  gazı, BOC'den temin edilmiş olup, 15 °C ve 150 bar koşullarında tüpe doldurulmuştur ve 20 kg ağırlığındadır. % 99.7 safiyetteki  $\text{COCl}_2$  gazı, Federal Alman Ordu malı olup, 52 °C ve 5.86 bar tüp dolum koşullarına sahiptir, 6 kg ağırlığındadır. BOS marka Ar gazı, % 99.998 safiyettedir ve 230 bar ve 15 °C'de tüp dolum koşullarına sahiptir.  $\text{BCl}_3$ , Tanaka marka regülatör,  $\text{COCl}_2$  Gentec marka regülatör ve Ar BOC marka regülatör ile tüpten alınmıştır.  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazlarının tüplerine ait görüntüler Şekil 6.9'da verilmektedir.



**Şekil 6.9:**  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gaz tüpleri ve regülatörleri

Tüpten çıkan  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazları, 75 cm uzunluğundaki iki ucu bullü cam borular ile diyafram valfe iletilmiştir.  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazları, Swagelok marka 6LW-DPFR4-P1-C model diyafram valf kullanılarak Şekil 6.10'daki Kofloc marka 3440 model MFC'den geçirilmiş ve Şekil 6.11'deki MR-5000 marka MFC görüntüleme sistemi ile akışlar izlenmiştir. Debi değerleri SCCM ve SLM birimleri cinsinden ayarlanan MFC, maksimum 10.65 atm basınca ve 50 °C sıcaklığa dayanıklıdır. MFC ve diyafram valf arasındaki bağlantıyı ve sızdırmazlığı sağlamak için paslanmaz çelik borular ve alüminyum pullar özel imal edilmiştir.



Şekil 6.10: Kütlesel akış kontrol cihazı



Şekil 6.11: MFC görüntüleme sistemi

Supelco marka 24633 model 1 lt'lik ve 24655 model 5 lt'lik gaz torbaları kullanılmıştır, gaz torbaları, Şekil 6.12'de gösterilmektedir. Gaz torbaları, polivinil florür (PVF) esaslı olup, -73-107 °C sıcaklık aralığında kimyasallara ve gazlara karşı direnç göstermektedir.

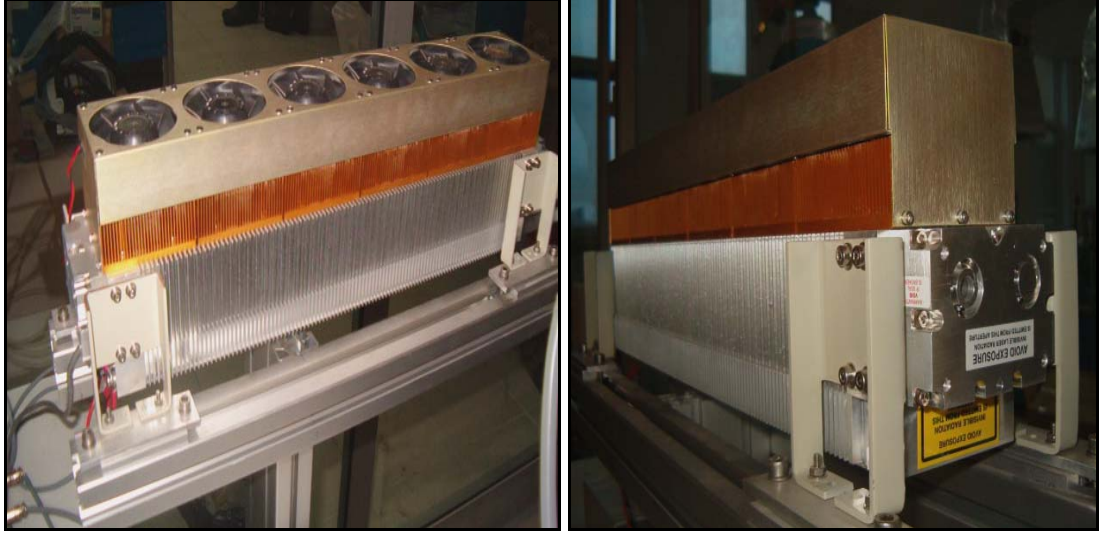


Şekil 6.12: 1 ve 5 lt hacmindeki Tedlar gaz torbaları



Gaz torbasından sisteme verilen  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gaz karışımındaki  $\text{COCl}_2$ 'yi parçalamak için, Mean Well marka RSP-1500-48 model 60 W gücündeki, 10640 nm dalga boyundaki,  $1.8 \pm 0.2$  mm ışın çaplı  $\text{CO}_2$  lazer kullanılmıştır. Lazer ve dekompozisyon kamarası özel imal edilmiş raylı alüminyum masa üzerine oturtulmuştur, lazer ve kontrol paneli Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'de gösterilmektedir.

CO<sub>2</sub> lazer, alternatif akım ile çalışmaktadır, giriş değerleri 100-240 V ve 20 A, çıkış değerleri ise 48 V ve 32 A'dır. Kontrol panelinde, radyasyona maruz kalma süresi ve lazer gücü gibi parametreler ayarlanmaktadır. Süre, (1-99)×(1 ms, 10 ms, 100 ms, 1 s, 10 s), güç ise 0-72 W aralığında değiştirilebilmektedir. Lazerden çıkan ışın, dekompozisyon kamarasından geçtikten sonra, özel imal edilen 45° açılı Şekil 6.15'deki bakır yüzeye çarptırılır ve pik demir boru içerisinde söndürülür.



**Şekil 6.13:** CO<sub>2</sub> lazerinin yandan ve önden görünüşü

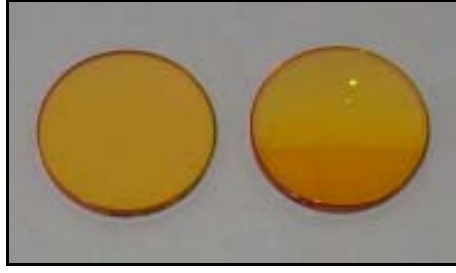


**Şekil 6.14:** CO<sub>2</sub> Lazer Kontrol Paneli



**Şekil 6.15:** Lazer söndürme yüzeyi

Lazer verilen dekompozisyon kamarasının her iki ucuna Şekil 6.16'da verilen, Design Research Optics marka WZ-1012-AR model, 10.6  $\mu$ m ZnSe kaplamalı, 2.54 cm çapında ve 3.048 mm kalınlığında pencereler yerleştirilmiştir. ZnSe kaplamalı pencereler, dekompozisyon kamarasının şiliflerine teflon salmastra ile sıkıştırılmıştır.



**Şekil 6.16:** Dekompozisyon kamarasına ait ZnSe kaplamalı pencereler

Deney düzeneğinde kullanılan tüm cam parçalar, (dekompozisyon kamarası ve bağlantı parçaları, şilifli spiral soğutucu, büllü spiral soğutucu) kuvars veya borosilikat esaslı olup özel imal edilmişlerdir. Dekompozisyon kamarasının çıkış basıncını ölçmek için, U borudan yapmış olduğumuz Şekil 6.17 ile gösterilen manometre raylı alüminyum masaya civata ile bağlanmıştır.



**Şekil 6.17:** Dekompozisyon kamarasının çıkışına bağlanan manometre

Gaz torbalarını soğutmak için, 2 adet, Polyscience marka 9006 model, -30 °C'lik masa tipi ve 1 adet, 9506 model, -40 °C'lik yer tipi kriyostat kullanılmıştır, kriyostatlar Şekil 6.18'de verilmektedir. Kriyostatlara soğutma sıvısı olarak % 100 safiyette teknik etanol ilave edilmiştir.



**Şekil 6.18:** -30 °C'lik masa tipi ve -40 °C'lik yer tipi kriyostatlar

Gaz analizleri için, Şekil 6.19'daki Shimadzu marka QP5050 model GCMS içerisine, Supel-Q™ Plot marka kapiler kolon (30 m×0.53 mm) yerleştirilmiş ve sıvılar Hamilton marka C225-09421 model 10 µl'lik iğne ile GCMS'e enjekte edilmiştir.

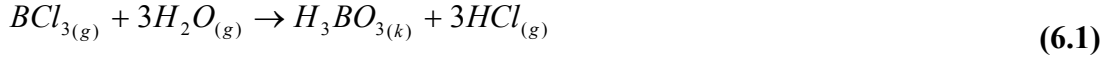


**Şekil 6.19:** Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre Cihazı

COCl<sub>2</sub> parçalama ürünü olan Cl<sub>2</sub> gazının gravimetrik analizi için, Fluka marka % 99.5 safiyette AgNO<sub>3</sub> kullanılmış ve AgNO<sub>3</sub> çözeltileri saf su ile hazırlanmıştır. Tüm tartımlar, Precisa marka XB 320 Model hassas terazi ile yapılmıştır.

### 6.3. Deneylerin Yapılışı

BCl<sub>3</sub> ve COCl<sub>2</sub> tüplerinden cam borular vasıtasıyla 1 ve 5 lt'lik gaz torbalarına istenen oranda karışım yapacak ölçüde gaz çekilmiştir. Gaz torbalarının dolumunda iki ayrı yöntem izlenmiştir. Birincisinde, tüp ile gaz torbası arasına bağlanan MFC yardımıyla hangi debi ve sürede ne kadar gaz geçirildiği ölçülmüş; ikincisinde ise tüpten gaz torbasına doğrudan bağlantı yapılmış ve torbanın şişkinliğine göre işleme ara verilerek, daha önce darası alınmış torba hassas terazide tartılmıştır. BCl<sub>3</sub> üzerine belirsiz miktarda COCl<sub>2</sub> beslenerek yeniden yapılan tartım alınmış ve gerektiğinde aynı işlem tekrarlanarak istenen karışım oranları sağlanmıştır ( % 1.315 COCl<sub>2</sub> + % 98.685 BCl<sub>3</sub>; % 5.745 COCl<sub>2</sub> + % 94.255 BCl<sub>3</sub>; % 11.276 COCl<sub>2</sub> + % 88.724 BCl<sub>3</sub>). BCl<sub>3</sub> tüpü ile MFC arasındaki hatlarda ve MFC cihazının filamanı üzerinde hava nemine bağlı olarak, (6.1) reaksiyonu uyarınca borik asit kristalleri çökmüştür. Bu sebeple, özellikle BCl<sub>3</sub> gazı söz konusu olduğunda ikinci yöntem daha doğru sonuç vermiştir.



Gaz torbasındaki karışımın GCMS cihazındaki analizi için, sıvı numune gerektiğinden, dolu gaz torbası -30 °C'deki etanole batırılarak soğutulmuştur. Sıvılaştıran karışımdan Hamilton iğnesi ile numune (maksimum 10 µl) çekilip GCMS cihazına enjekte edilmiştir. Daha sonra, içeriği oda sıcaklığında buharlaşmaya terk edilen gaz torbası, lazer cihazının ışın yolu üzerine monte edilmiş dekompozisyon kamarasıyla bağlantılandırılmıştır. Işın giriş ve çıkış uçları ZnSe kaplamalı 2.54 cm çapındaki pencereler ile kapatılmış borosilikat camdan imal edilmiş 14 mm iç çaplı bir borudan oluşan dekompozisyon kamarasının gaz giriş ağzı, MFC üzerinden 50 ve 100 ml/dk debiler ile boşaltılan gaz torbasına bağlanmıştır. Çıkış ağzı ise, 1 mm çaplı cam kapiler ile daraltılmış olup, egzost gazı buradan kuvars spiral soğutucuya iletilmiştir. Spiral soğutucunun dış çeperinde dolaştırılan etanolün sıcaklığı -40 °C'lik kriyostat kullanılarak -32 °C'ye kadar düşürülebilmektedir. Spiral soğutucudan çıkan sıvılaştırılmış gaz karışımı veya saflaştırılmış sıvı BCl<sub>3</sub> gazı, daha önce spirali terk eden CO ve Cl<sub>2</sub> gazları ile birlikte ikinci bir gaz torbasına doldurulmuştur. Torba, soğuk muhafaza edilerek içinden Hamilton enjektörü ile sıvı faz örnekleri alınmıştır. Sıcaklığın -5 °C üzerine çıkmasına izin verilmeksizin buz akülerinden oluşan bir zeminde, üzerine basınç uygulanarak, sadece gaz kısmı ikinci bir spiral soğutucuya itilen torba, tümüyle sönene kadar bu işleme devam edilmiştir. Görevi, olası BCl<sub>3</sub> kaçaqlarını geri sıvılaştırmak olan ikinci spiral soğutucunun çıkışı, gaz yıkama şişesine bağlanmıştır. Yıkama şişesinden içeriye giren Cl<sub>2</sub> gazı, şişeyi dolduran AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile saniyenin kesirleri içinde reaksiyona girmiş, CO gazı ise şişeyi terk ederek son gaz torbasında toplanmıştır. Bu son torbada biriktirilen gazda, CO ve kaçak Cl<sub>2</sub> analizi yapılmıştır.

#### 6.4. Analitik Prosedür

Analiz yöntemlerini denemek ve deneyim kazanmak için genellikle 1 lt'lik gaz torbaları kullanılmıştır. Gaz torbalarına giriş-çıkışı sağlayan kilitlenebilir nozulun yanında yer alan kırmızı benek, Hamilton enjektörü ile 2-3 defaya kadar delinse bile gaz sızdırmamaktadır. BCl<sub>3</sub> ve COCl<sub>2</sub> gazlarının soğuk etkisiyle hemen (-10 °C ile ortalama 20 saniye içinde temas sonunda) sıvılaştıkları gözlenmiştir. BCl<sub>3</sub> ve COCl<sub>2</sub>, sıvı veya gaz haldeyken GCMS tarafından tanınmamaktadır. Cihaza enjekte etmeden

önce, kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) içerisinde çözümleri gerekmektedir.  $\text{CHCl}_3$  içerisinde çözülmüş sıvı  $\text{BCl}_3$ 'ün GCMS cihazında analizi sonucu elde edilen pikler, doğrudan  $\text{BCl}_3$ 'e ait olmayıp monometoksiboran ( $\text{CH}_3\text{BO}$ ), dimetilboran ( $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_2$ ), dimetildiboran ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{B}_2$ ), dietildiboran ( $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_2$ ) ve trietilboran ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}$ ) bileşiklerine aittir. GCMS'deki  $\text{BCl}_3$  analizi bu bileşikler üzerinden dolaylı olarak yapılabilir. Ancak,  $\text{BCl}_3$  ister gaz isterse sıvı halde olsun, en kesin miktar ve oran tayini gaz torbaları içinde tartım yoluyla elde edilebilmektedir.  $\text{CHCl}_3$  içerisinde çözülmüş olan sıvı  $\text{COCl}_2$  ise, GCMS cihazında net olarak (% 75 üzerinde kesinlikle) tanımlanabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı olan  $\text{COCl}_2$  parçalama işleminin başarı oranını en yüksek kesinlikle gösteren analitik yöntem ise, parçalanma ürünlerinin içerisinde  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi bulunan gaz yıkama şişesine gönderilmesidir. Çöken  $\text{AgCl}$ , 3 kere saf su ile yıkandıktan sonra nuçe erleninde süzülür ve  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat etüvde kurutulduktan sonra tartılır. Sitokiyometrik olarak  $\text{Cl}_2$  gazı miktarı ve bu miktara karşılık gelen parçalanmış  $\text{COCl}_2$  gazının miktar ve oranı hesaplanmaktadır. Bu yöntemde en çok titizlik gerektiren konu,  $\text{AgNO}_3$  çözeltisine sadece  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{CO}$  gazlarının gitmesinin sağlanması, gaz halde veya gazlarla taşınan sıvı zerrecikler halinde  $\text{BCl}_3$ 'ün gitmesinin önlenmesidir.  $\text{COCl}_2$  gazının ise  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi içerisinde hiç çözünürlüğü yoktur. Aksi takdirde, basınç uygulanarak torbadan dışarıya atılan gaz içerisinde  $\text{COCl}_2$  bulunması halinde,  $\text{COCl}_2$  parçalanma verimi fazladan hesaplanacağı için analitik prosedür doğru sonuç vermeyecektir.

## 7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

$\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gaz karışımlarını hazırlamak için 5 lt'lik gaz torbaları kullanılmıştır. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan gaz karışımlarının, dekompozisyon kamerasına beslenme debileri değiştirilerek  $\text{CO}_2$  lazerin etki ile  $\text{COCl}_2$  parçalanma verimi incelenmiştir.

### 7.1. $\text{BCl}_3$ ve $\text{COCl}_2$ Gaz Karışımlarının Hazırlanması

Değişik konsantrasyonlarda üç adet  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gaz karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan ilk karışıma ait hesaplamalar, (7.1)-(7.6) eşitlikleri ile verilmektedir.

$$5 \text{ lt'lik Gaz torbasının darası} = 16.389 \text{ g} \quad (7.1)$$

$$\text{Gaz torbası içindeki } \text{BCl}_3 \text{ gazı ağırlığı} = 29.824 - 16.389 = 13.435 \text{ g} \quad (7.2)$$

$$\text{Gaz torbası içindeki } \text{COCl}_2 \text{ gazı ağırlığı} = 30.003 - 29.824 = 0.179 \text{ g} \quad (7.3)$$

$$\text{Toplam gaz ağırlığı} = 13.614 \text{ g} \quad (7.4)$$

$$\% \text{BCl}_3 = \frac{13.435}{13.614} = 98.685 \quad (7.5)$$

$$\% \text{COCl}_2 = \frac{0.179}{13.614} = 1.315 \quad (7.6)$$

Hazırlanan ikinci karışıma ait hesaplamalar, (7.7)-(7.12) eşitlikleri ile verilmektedir.

$$5 \text{ lt'lik Gaz torbasının darası} = 16.375 \text{ g} \quad (7.7)$$

$$\text{Gaz torbası içindeki } \text{BCl}_3 \text{ gazı ağırlığı} = 28.877 - 16.375 = 12.502 \text{ g} \quad (7.8)$$

$$\text{Gaz torbası içindeki } \text{COCl}_2 \text{ gazı ağırlığı} = 29.639 - 28.877 = 0.762 \text{ g} \quad (7.9)$$

$$\text{Toplam gaz ağırlığı} = 13.264 \text{ g} \quad (7.10)$$

$$\% \text{BCl}_3 = \frac{12.502}{13.264} = 94.255 \quad (7.11)$$

$$\% \text{COCl}_2 = \frac{0.762}{13.264} = 5.745 \quad (7.12)$$

Hazırlanan üçüncü karışıma ait hesaplamalar, (7.13)-(7.18) eşitlikleri ile verilmektedir.

$$5 \text{ lt'lik Gaz torbasının darası} = 16.382 \text{ g} \quad (7.13)$$

$$\text{Gaz torbası içindeki } BCl_3 \text{ gazı ağırlığı} = 28.271 - 16.382 = 11.889 \text{ g} \quad (7.14)$$

$$\text{Gaz torbası içindeki } COCl_2 \text{ gazı ağırlığı} = 29.782 - 28.271 = 1.511 \text{ g} \quad (7.15)$$

$$\text{Toplam gaz ağırlığı} = 13.4 \text{ g} \quad (7.16)$$

$$\% BCl_3 = \frac{11.889}{13.4} = 88.724 \quad (7.17)$$

$$\% COCl_2 = \frac{1.511}{13.4} = 11.276 \quad (7.18)$$

## 7.2. Gaz Karışımlarının IR Lazer Cihazında Parçalanma Koşulları

Hazırlanan  $BCl_3$  ve  $COCl_2$  gaz karışımlarının  $CO_2$  lazer cihazı ile parçalanma koşulları Tablo 7.1'de verilmektedir.

**Tablo 7.1:** Gaz karışımlarının IR lazer ile parçalanma koşulları

|                                    |                               |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Lazer Gücü                         | 60 W                          |
| Besleme Debisi                     | 50 ml/dk, 100 ml/dk           |
| Lazer ışını boyunca gaz akış hızı  | 5.4 mm/saniye, 10.8 mm/saniye |
| Dekompozisyon kamarasındaki basınç | 1-2.5 mmHg                    |

## 7.3. Gaz Karışımlarının Dekompozisyon Kamarasına Beslenmesi

Hazırlanan  $BCl_3$  ve  $COCl_2$  gaz karışımlarından dekompozisyon kamarasına beslenen gaz ağırlıkları (7.19)-(7.27) eşitlikleri arasında verilmektedir.

İlk gaz karışımından;

$$50 \text{ ml/dk debi ile beslenen gaz ağırlığı} = 5.51 \text{ g} \quad (7.19)$$

$$100 \text{ ml/dk debi ile beslenen gaz ağırlığı} = 6.22 \text{ g} \quad (7.20)$$

$$\text{Gaz torbasında kalan ağırlık} = 13.614 - 11.73 = 1.884 \text{ g} \quad (7.21)$$

İkinci gaz karışımından;

$$50 \text{ ml/dk debi ile beslenen gaz ağırlığı} = 6.12 \text{ g} \quad (7.22)$$

$$100 \text{ ml/dk debi ile beslenen gaz ağırlığı} = 5.07 \text{ g} \quad (7.23)$$

$$\text{Gaz torbasında kalan ağırlık} = 13.264 - 11.19 = 2.074 \text{ g} \quad (7.24)$$

Üçüncü gaz karışımından;

$$50 \text{ ml/dk debi ile beslenen gaz ağırlığı} = 5.9 \text{ g} \quad (7.25)$$

$$100 \text{ ml/dk debi ile beslenen gaz ağırlığı} = 5.2 \text{ g} \quad (7.26)$$

$$\text{Gaz torbasında kalan ağırlık} = 13.4 - 11.1 = 2.3 \text{ g} \quad (7.27)$$

#### 7.4. Gaz karışımlarının IR Lazer Işını ile Dövülme Süresi

$\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gaz karışımlarının, dekompozisyon kamerasında  $\text{CO}_2$  lazer ışınına maruz kalma süreleri, (7.28)-(7.33) eşitlikleri arasında verilmektedir.

İlk gaz karışımının;

$$50 \text{ ml/dk debide lazer ışını ile dövülme süresi} = 27 \text{ dk} \quad (7.28)$$

$$100 \text{ ml/dk debide lazer ışını ile dövülme süresi} = 15 \text{ dk} \quad (7.29)$$

İkinci gaz karışımının;

$$50 \text{ ml/dk debide lazer ışını ile dövülme süresi} = 30 \text{ dk} \quad (7.30)$$

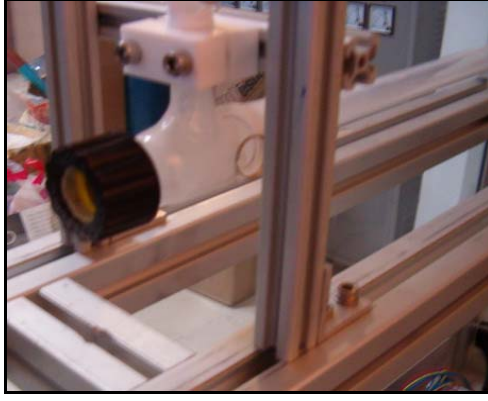
$$100 \text{ ml/dk debide lazer ışını ile dövülme süresi} = 12 \text{ dk} \quad (7.31)$$

Üçüncü gaz karışımının;

$$50 \text{ ml/dk debide lazer ışını ile dövülme süresi} = 29.5 \text{ dk} \quad (7.32)$$

$$100 \text{ ml/dk debide lazer ışını ile dövülme süresi} = 13 \text{ dk} \quad (7.33)$$

Gaz karışımlarının  $\text{CO}_2$  lazer ile dövülmesine ait görüntü Şekil 7.1 (a)'da verilmektedir. Borosilkat camdan oluşan dekompozisyon kamerasının her iki ucunda bulunan ZnSe kaplamalı pencereler ilk önce teflon conta ile şiliflere sıkıştırılmıştır. Ancak, uzun süreli lazer maruziyetlerinde ZnSe pencereler aşırı ısınarak teflon contaların yanmasına sebep olmuştur; bu olaya ait görüntü Şekil 7.1 (b)'de verilmektedir. Daha sonra, ZnSe pencereler teflon salmastra ile sıkıştırılmış ve bu malzemenin çalışma esnasında daha dayanıklı olduğu gözlenmiştir.



(a)



(b)

**Şekil 7.1:** Gaz karışımlarının CO<sub>2</sub> lazer ile dövülmesi (a), teflon contaların yanması (b)

### 7.5. Karışımların Sıvılaşmayan Fraksiyonlarının Çöktürdüğü AgCl Ağırlıkları

Gaz karışımlarının dekompozisyon kamarasında CO<sub>2</sub> lazer ışınına maruz kalmasının ardından spiralli soğutuculardan geçirilerek sıvılaştırılır ve gaz torbasına doldurulur. Sıvılaşmayan parçalanma ürünleri olan Cl<sub>2</sub> ve CO, AgNO<sub>3</sub> içeren gaz yıkama şişesine gönderilir ve (7.34) reaksiyonu uyarınca Cl<sub>2</sub> gazının AgCl tuzu olarak çökmesi gözlenir, AgCl tuzunun çökme evreleri Şekil 7.2’de verilmektedir.



**Şekil 7.2:** Cl<sub>2</sub> gazının AgNO<sub>3</sub> içeren gaz yıkama şişesinde AgCl tuzu oluşturma evreleri

Gaz karışımlarının soğutucularda sıvılaşmayan fraksiyonlarının çöktürdüğü AgCl ağırlıkları, (7.35)-(7.38) eşitlikleri arasında verilmektedir.

İlk gaz karışımının;

$$50 \text{ ml/dk debide } \text{çöktürdüğü AgCl tuzu ağırlığı} = 136.4 \text{ mg} \quad (7.35)$$

$$100 \text{ ml/dk debide } \text{çöktürdüğü AgCl ağırlığı} = 137.4 \text{ mg} \quad (7.36)$$

İkinci gaz karışımının;

$$50 \text{ ml/dk debide } \text{çöktürdüğü AgCl tuzu ağırlığı} = 893 \text{ mg} \quad (7.37)$$

$$100 \text{ ml/dk debide } \text{çöktürdüğü AgCl ağırlığı} = 592 \text{ mg} \quad (7.38)$$

Üçüncü gaz karışımının;

$$50 \text{ ml/dk debide } \text{çöktürdüğü AgCl tuzu ağırlığı} = 1773 \text{ mg} \quad (7.39)$$

$$100 \text{ ml/dk debide } \text{çöktürdüğü AgCl ağırlığı} = 1290 \text{ mg} \quad (7.40)$$

## 7.6. Çöktürülen AgCl Tuzlarından COCl<sub>2</sub> Parçalanma Verimlerinin Hesaplanması

Gaz karışımlarının soğutucularda sıvılaşmayan fraksiyonlarının çöktürdüğü AgCl tuzlarının ağırlıklarından, reaksiyona giren Cl<sub>2</sub> ve parçalanmış COCl<sub>2</sub> miktarları bulunur ve COCl<sub>2</sub> parçalanma verimleri hesaplanır. Gaz karışımlarının, Cl<sub>2</sub> ve COCl<sub>2</sub> miktarları ve parçalanma verimleri (7.41)-(7.64) eşitlikleri arasında verilmiştir.

İlk gaz karışımının 50 ml/dk debide çöktürdüğü AgCl tuzundan elde edilen;

$$\text{Cl}_2 \text{ miktarı} = \frac{136.4 \times 35.45}{143.32} = 33.74 \text{ mg} \quad (7.41)$$

$$\text{COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{33.74 \times 98.9}{70.9} = 47.065 \text{ mg} \quad (7.42)$$

$$\text{Karışımın başlangıç COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{5.51 \times 1.315}{100} = 72.456 \text{ mg} \quad (7.43)$$

$$\% \text{ COCl}_2 \text{ parçalanma verimi} = \frac{47.065 \times 100}{72.456} = 65 \quad (7.44)$$

İlk gaz karışımının 100 ml/dk debide çöktürdüğü AgCl tuzundan elde edilen;

$$\text{Cl}_2 \text{ miktarı} = \frac{137.4 \times 35.45}{143.32} = 33.98 \text{ mg} \quad (7.45)$$

$$\text{COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{33.98 \times 98.9}{70.9} = 47.4 \text{ mg} \quad (7.46)$$

$$\text{Karışımın başlangıç COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{6.22 \times 1.315}{100} = 81.793 \text{ mg} \quad (7.47)$$

$$\% \text{COCl}_2 \text{ parçalanma verimi} = \frac{47.4 \times 100}{81.793} = 58 \quad (7.48)$$

İkinci gaz karışımının 50 ml/dk debide çöktürdüğü AgCl tuzundan elde edilen;

$$\text{Cl}_2 \text{ miktarı} = \frac{893 \times 35.45}{143.32} = 220.88 \text{ mg} \quad (7.49)$$

$$\text{COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{220.88 \times 98.9}{70.9} = 308.11 \text{ mg} \quad (7.50)$$

$$\text{Karışımın başlangıç COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{6.12 \times 5.745}{100} = 351.594 \text{ mg} \quad (7.51)$$

$$\% \text{COCl}_2 \text{ parçalanma verimi} = \frac{308.11 \times 100}{351.594} = 88 \quad (7.52)$$

İkinci gaz karışımının 100 ml/dk debide çöktürdüğü AgCl tuzundan elde edilen;

$$\text{Cl}_2 \text{ miktarı} = \frac{592 \times 35.45}{143.32} = 146.5 \text{ mg} \quad (7.53)$$

$$\text{COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{146.5 \times 98.9}{70.9} = 204.4 \text{ mg} \quad (7.54)$$

$$\text{Karışımın başlangıç COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{5.07 \times 5.745}{100} = 292 \text{ mg} \quad (7.55)$$

$$\% \text{COCl}_2 \text{ parçalanma verimi} = \frac{204.4 \times 100}{292} = 70 \quad (7.56)$$

Üçüncü gaz karışımının 50 ml/dk debide çöktürdüğü AgCl tuzundan elde edilen;

$$\text{Cl}_2 \text{ miktarı} = \frac{1773 \times 35.45}{143.32} = 438.6 \text{ mg} \quad (7.57)$$

$$\text{COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{438.6 \times 98.9}{70.9} = 611.8 \text{ mg} \quad (7.58)$$

$$\text{Karışımın başlangıç COCl}_2 \text{ miktarı} = \frac{5.9 \times 11.276}{100} = 665.3 \text{ mg} \quad (7.59)$$

$$\% \text{COCl}_2 \text{ parçalanma verimi} = \frac{611.8 \times 100}{665.3} = 92 \quad (7.60)$$

Üçüncü gaz karışımının 100 ml/dk debide çöktürdüğü AgCl tuzundan elde edilen;

$$\text{Cl}_2 \text{ miktarı} = \frac{1290 \times 35.45}{143.32} = 319.08 \text{ mg} \quad (7.61)$$

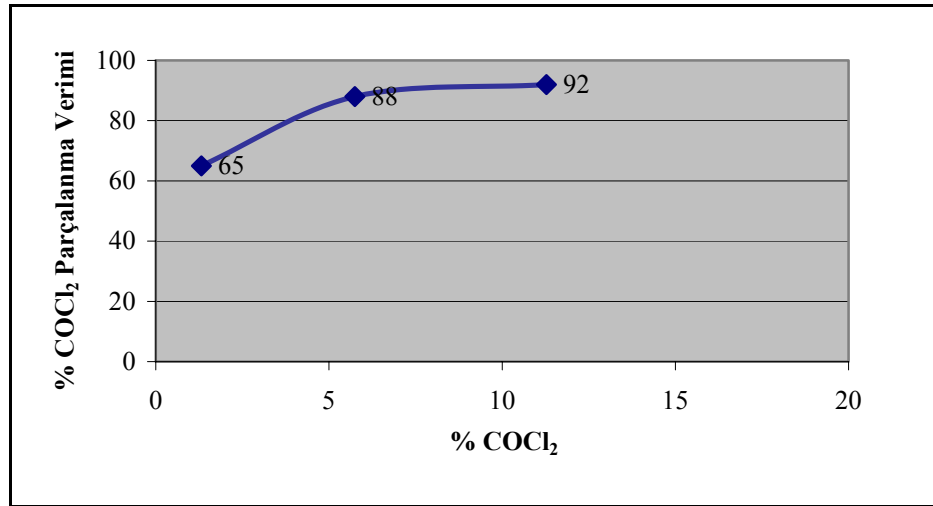
$$COCl_2 \text{ miktarı} = \frac{319.08 \times 98.9}{70.9} = 445.1 \text{ mg} \quad (7.62)$$

$$\text{Karışımın başlangıç } COCl_2 \text{ miktarı} = \frac{5.2 \times 11.276}{100} = 586.352 \text{ mg} \quad (7.63)$$

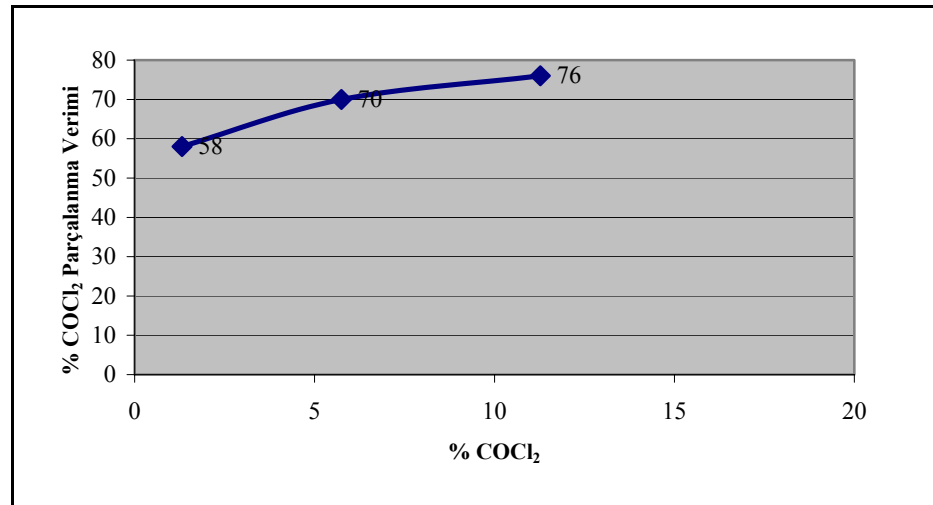
$$\% COCl_2 \text{ parçalanma verimi} = \frac{445.1 \times 100}{586.352} = 76 \quad (7.64)$$

### 7.7. Gaz Karışımındaki $COCl_2$ Yüzdesinin Parçalanma Verimine Etkisi

%  $COCl_2$  miktarları sırasıyla % 1.315, % 5.745 ve % 11.276 olan gaz karışımlarına ait  $COCl_2$  parçalanma verimleri, 50 ml/dk besleme debisi için Şekil 7.3’de ve 100 ml/dk besleme debisi için Şekil 7.4’de verilmektedir.



Şekil 7.3: 50 ml/dk debi ile beslenen karışımlardaki  $COCl_2$  yüzdesinin parçalanma verimine olan etkisi

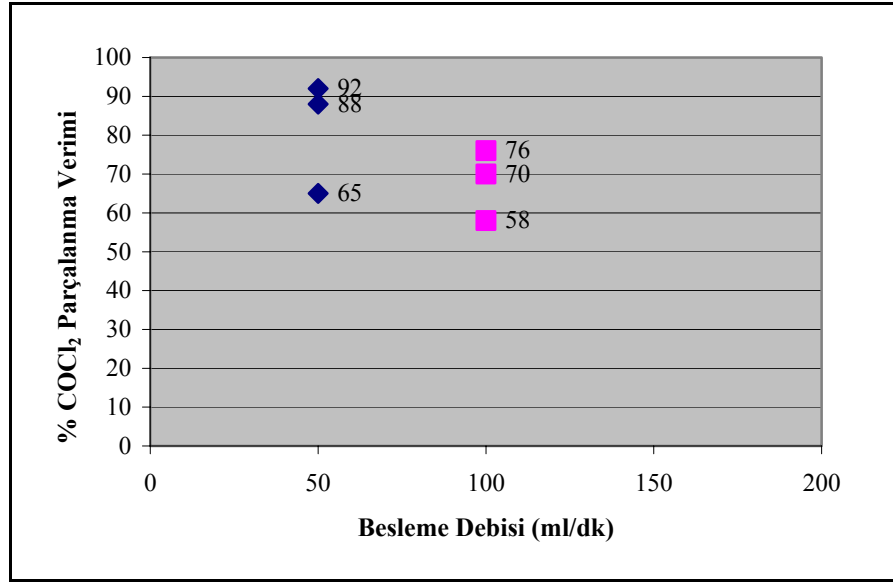


Şekil 7.4: 100 ml/dk debi ile beslenen karışımlardaki  $COCl_2$  yüzdesinin parçalanma verimine olan etkisi

Gaz karışımı içerisindeki  $\text{COCl}_2$  miktarının belli bir değere kadar artması,  $\text{CO}_2$  lazer ışını ile  $\text{COCl}_2$  parçalanma verimini arttırmaktadır. Parçalanma olayının,  $\text{BCl}_3$  gazının lazer ışını ile uyarılması ve enerjisini  $\text{COCl}_2$ 'ye aktarması temeline dayandığı ve Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'deki eğri göz önünde bulundurulursa,  $\text{COCl}_2$  miktar artışının parçalanma üzerinde olumlu bir etki yaratmayacağı anlaşılr. Çünkü  $\text{COCl}_2$ , IR lazer ışını ile tek başına parçalanamamaktadır, parçalanma mekanizmasının gerçekleşmesi için 10640 nm dalga boyunda enerjisini  $\text{COCl}_2$ 'ye aktaracak bir bileşiğin dekompozisyon kamarasında karışım halinde bulunması gerekmektedir.

### 7.8. Gaz Karışımı Besleme Debilerinin $\text{COCl}_2$ Parçalanma Verimine Etkisi

Gaz karışımları 2 farklı debi değeri ile dekompozisyon hücrelerine beslenmektedir. 50 ve 100 ml/dk'lık debilerin  $\text{COCl}_2$  parçalanma verimi üzerinde yarattığı etkiler, Şekil 7.5'de görülmektedir.



**Şekil 7.5:** Gaz besleme debilerinin  $\text{COCl}_2$  parçalanma verimine olan etkisi (1.karışım: 65, 58; 2. karışım 88,70; 3.karışım 92,76)

Dekompozisyon kamarası içinden dakikadaki geçiş hacminin arttırılması,  $\text{CO}_2$  lazerinin daha az sürede daha çok molekül ile temas halinde olması anlamına gelse bile, etkin bir parçalanmanın meydana gelmesi mümkün değildir. Dolayısıyla, debi artışı ile parçalanma verimi düşmektedir. Fakat, gaz besleme debisinin iki katına çıkarılması, parçalanma veriminde % 50 oranında bir azalma meydana getirmemektedir. Bunun sebebi, dekompozisyon kamarasının çıkış ucuna yerleştirilen kapilerin toplam basıncı arttırarak kamarada basınç biriktirmesidir.

## 7.9. GCMS Analizleri

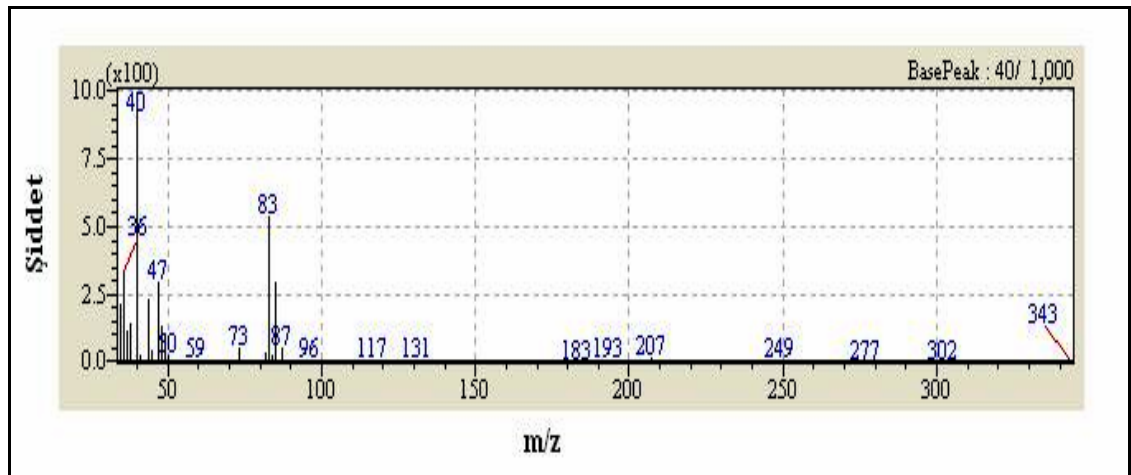
### 7.9.1. Bor Triklorür Sıvısının Tanıtılması

Gaz karışımlarının içeriğinin GCMS cihazında doğru bir şekilde analiz edilebilmesi için, öncelikle 1lt'lik gaz torbalarına saf olarak doldurulan  $\text{BCl}_3$  gazından Hamilton iğnesi ile alınan bir miktar sıvı  $\text{CHCl}_3$  içerisinde çözünerek cihaza enjekte edilmiştir. GCMS cihazının analizlerde çözücü gerektirmesi sebebiyle  $\text{CHCl}_3$  kullanılmıştır.  $\text{CHCl}_3$  çözücüsü ile birlikte enjekte edilen  $\text{BCl}_3$  sıvısına ait GCMS analiz grafikleri Şekil 7.6'da ve Şekil 7.7'de verilmektedir.



Şekil 7.6:  $\text{CHCl}_3$  içinde çözünen  $\text{BCl}_3$  sıvısının şiddet-zaman grafiği

Analiz, 180 °C enjeksiyon sıcaklığı ve kolon sıcaklığında izotermal olarak yapılmıştır, enjekte edilen sıvının kolonda tutulma süresi 16 dk olarak ayarlanmıştır, ancak çözeltiyi oluşturan bileşiklerin pikleri 1.5 dk içinde elde edilmiştir.

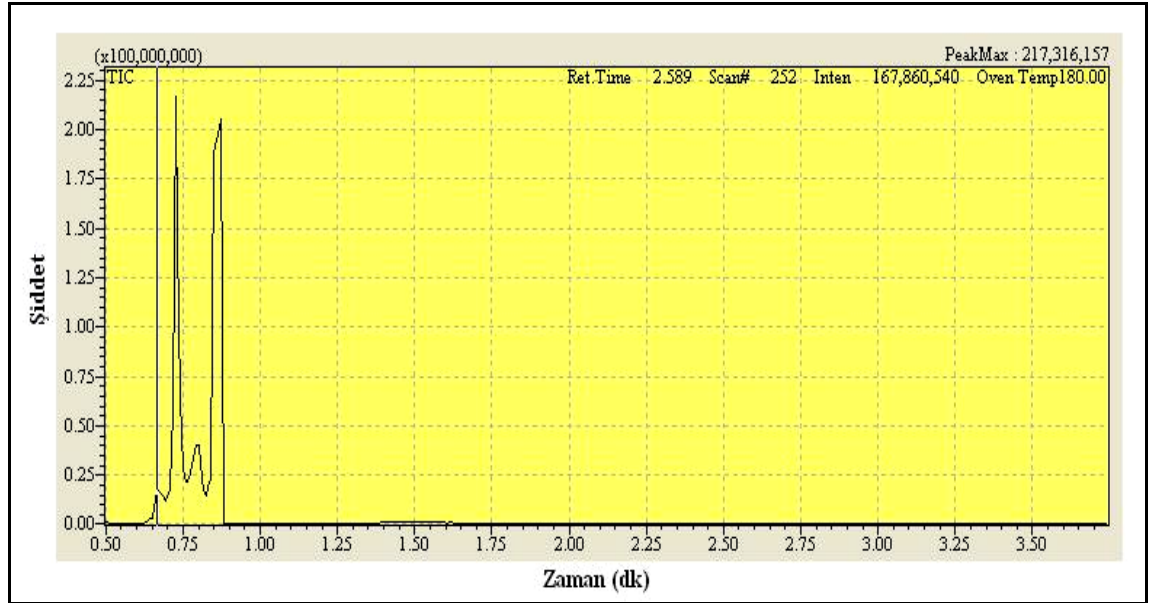


Şekil 7.7:  $\text{CHCl}_3$  içinde çözünen  $\text{BCl}_3$  sıvısının şiddet-(m/z) grafiği

Kütle/yük ( $m/z$ ) oranı 35, 81, 116 olan  $\text{BCl}_3$ , Şekil 7.7’de verilen grafikte gözlenmemektedir. Bunun sebebi,  $\text{BCl}_3$  gazının GCMS’de doğrudan analiz edilememesidir. 35, 47 ve 83  $m/z$  oranlarına sahip olan  $\text{CHCl}_3$ , % 92 uyumlulukla analiz edilmektedir. 40  $m/z$  oranına sahip olan bor bileşikleri üzerinden  $\text{BCl}_3$  analizi yapılmaktadır; elde edilen pikler % 63 oranında  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_2$ , % 61 oranında  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_2$ , % 69 oranında  $\text{CH}_3\text{BO}$  ve % 71 oranında  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}$  ile uyum göstermektedir.

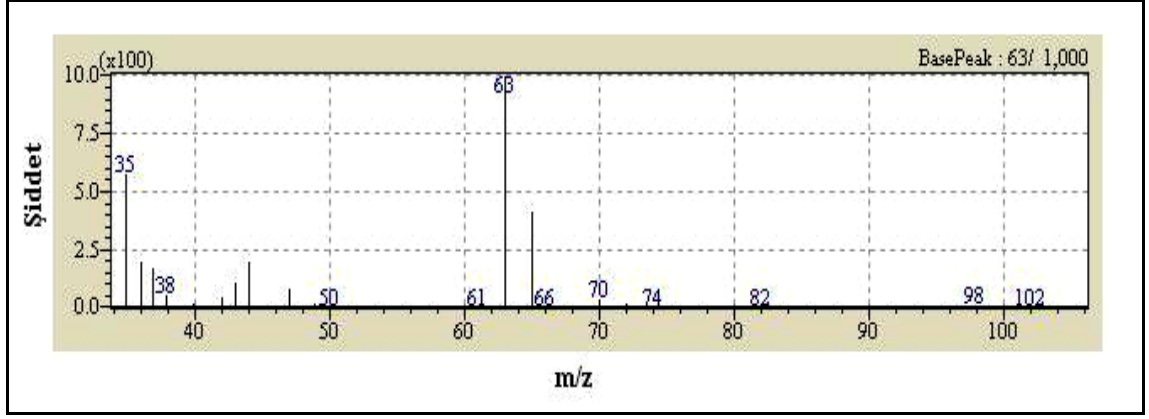
### 7.9.2 $\text{COCl}_2$ Sıvısının Tanıtılması

GCMS cihazının  $\text{COCl}_2$  sıvısını analiz etmesi için,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  içerisinde çözünerek cihaza enjekte edilmiştir. Enjeksiyon ve kolon sıcaklığı  $180^\circ\text{C}$ ’dir, sıvının kolonda tutulma süresi ise 15 dk’dır.  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazlarının benzer özellikler taşıması sebebiyle analiz parametreleri de hemen hemen aynı seçilmiştir.  $\text{CHCl}_3$  çözücüsü ile birlikte enjekte edilen  $\text{COCl}_2$  sıvısına ait GCMS analiz grafikleri Şekil 7.8’de ve Şekil 7.9’da verilmektedir.

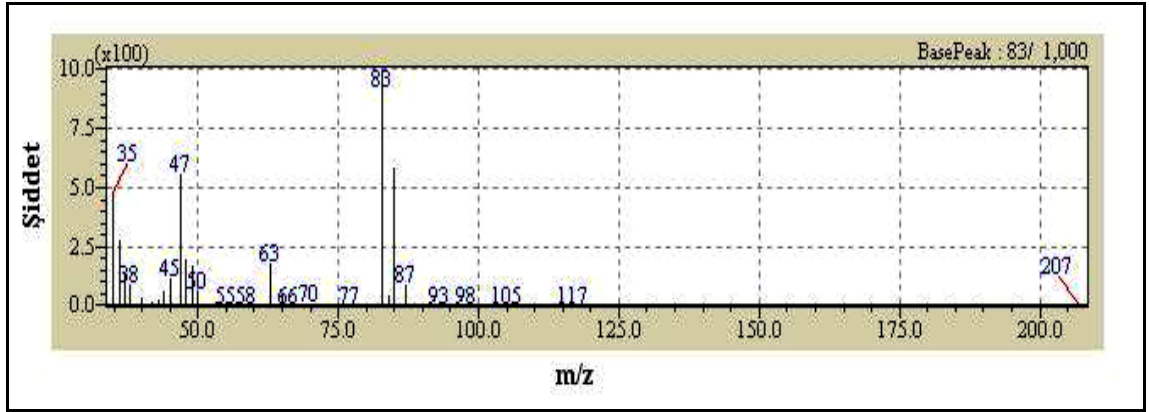


Şekil 7.8:  $\text{CHCl}_3$  içinde çözünen  $\text{COCl}_2$  sıvısının şiddet-zaman grafiği

Gaz karışımının GCMS kolonunda tutulma süresi 15 dk olarak ayarlanmasına rağmen, bileşiklere ait pikler 1 dk içinde elde edilmiştir. Gazların kolonda tutulma süresinin uzun olması, kolonda kalan herhangi bir kirliliğin de bileşiklerin ardından buharlaştırılarak kolondan dışarı atılmasını sağlar, dolayısıyla daha güvenilir bir analiz gerçekleştirilmiş olur.



(a)



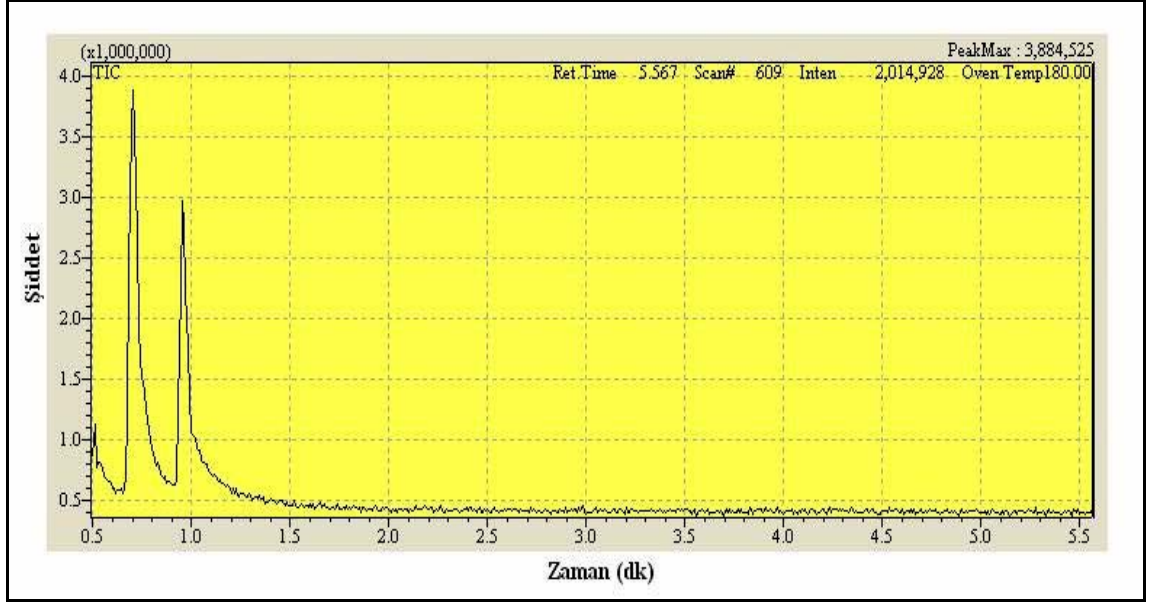
(b)

**Şekil 7.9:** CHCl<sub>3</sub> içinde çözünen COCl<sub>2</sub> sıvısının şiddet-(m/z) grafiği; COCl<sub>2</sub> pikleri (a), CHCl<sub>3</sub> pikleri (b).

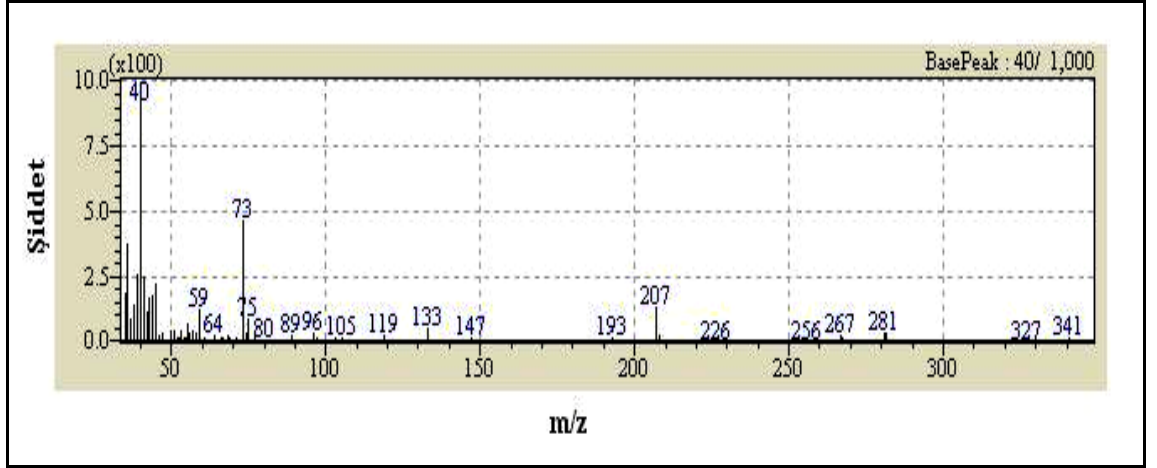
GCMS cihazına enjekte edilen çözelti içerisinde, m/z oranları 35 ve 63 olan COCl<sub>2</sub>, % 85; m/z oranları 35, 47 ve 83 olan CHCl<sub>3</sub> ise % 88 uyumluluk ile analiz edilmektedir. GCMS cihazında COCl<sub>2</sub> analizi BCl<sub>3</sub> gibi dolaylı olmayıp, doğrudan net bir şekilde analiz edilmektedir.

### 7.9.3. BCl<sub>3</sub> ve COCl<sub>2</sub> Karışımlarının Analizi

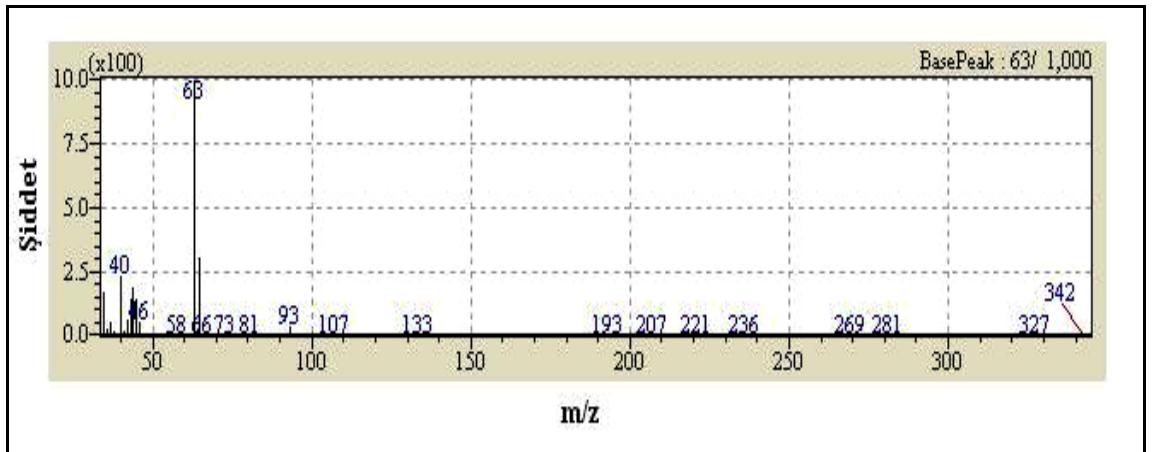
5 lt'lik gaz torbalarına hazırlanan BCl<sub>3</sub> ve COCl<sub>2</sub> karışımlarının GCMS'de analiz edilmesi için, enjeksiyon ve kolon sıcaklığı 180 °C, kolonda kalma süresi ise 20 dk olarak seçilmiştir. Enjekte edilen BCl<sub>3</sub> ve COCl<sub>2</sub> karışımına ait GCMS analiz grafikleri Şekil 7.10'da ve Şekil 7.11'de verilmektedir. Kullanılan GCMS parametrelerinin uygun olması sebebiyle bileşiklere ait pikler maksimum 1.5 dk içinde elde edilebilmektedir.



Şekil 7.10:  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  karışımının şiddet-zaman grafiği



(a)



(b)

Şekil 7.11:  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  karışımının şiddet-(m/z) grafiği; bor bileşikler pikleri (a),  $\text{COCl}_2$  pikleri (b).

Şekil 7.11 (a) ve (b)'de,  $\text{BCl}_3$  bileşiğine ait olan 35, 81, 116 m/z değerleri görülmemektedir. Bunun yerine, temel 35 ve 63 m/z değerli  $\text{COCl}_2$  bileşiği, 63 m/z değerinde ortaya çıkmaktadır. GCMS cihazına enjekte edilen karışım içinde  $\text{COCl}_2$  % 77,  $\text{CH}_3\text{BO}$  % 68,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}$  % 71 ve  $\text{C}_2\text{H}_6\text{B}_2$  % 68 uyumlulukla analiz edilmektedir.

$\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  karışımlarının GCMS cihazı ile analizi sırasında farklı parametreler ve yöntemler kullanılmıştır; alternatif olarak kullanılan bu yöntemler, Tablo 7.2'de verilmektedir.

**Tablo 7.2:**  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  karışımlarının GCMS cihazında analizi için kullanılan alternatif yöntemler

|                  | Enjeksiyon Sıcaklığı (°C) | Sıcaklık Artışı (°C) | Kolon Sıcaklığı (°C) | Kolonda Tutulma Süresi (dk) |
|------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| <b>1.Yöntem</b>  | 180                       | -                    | 40                   | 2                           |
|                  |                           | 10                   | 180                  | 16.5                        |
|                  |                           | 10                   | 250                  | 10                          |
| <b>2. Yöntem</b> | 180                       | -                    | 180                  | 15                          |
|                  |                           | 10                   | 250                  | 5                           |

40 °C kolon sıcaklığı ile başlanması ve kolon sıcaklığının 180 °C'den 250 °C'ye çıkarılması halinde, pikler gözlenmemektedir. 180 °C enjeksiyon ve kolon sıcaklığı ile 15-20 dk kolonda tutma süresi gibi parametreler ile çalışılan GCMS analiz yöntemi, gaz karışımları için en iyi sonucu vermektedir.

## 8. GENEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tezinde,  $B_4C$  orijinli  $BCl_3$  gazından,  $COCl_2$  empüritesinin giderilmesi için bir yöntem geliştirilmiş ve bu bağlamda farklı konsantrasyonlardaki ve farklı besleme debilerindeki  $BCl_3$  ve  $COCl_2$  gaz karışımları, kuvars ve borosilikat camlardan özel olarak dizayn edilmiş dekompozisyon kamerasında IR lazer ile termal parçalanmaya maruz bırakılmıştır. Deneysel çalışmalardan aşağıdaki genel sonuçlar çıkarılmıştır.

1. Gaz karışımları, % 1.315  $COCl_2$  ve % 98.685  $BCl_3$ ; % 5.745  $COCl_2$  ve % 94.255  $BCl_3$ ; % 11.276  $COCl_2$  ve % 88.724  $BCl_3$  içermektedir.
2.  $BCl_3$  ve  $COCl_2$  gaz karışımlarının 50 ml/dk besleme debisinde  $CO_2$  lazer ışınına maruz kalması sonucunda elde edilen  $COCl_2$  parçalanma verimleri, sırasıyla % 65, % 88 ve % 92'dir.
3.  $BCl_3$  ve  $COCl_2$  gaz karışımlarının 100 ml/dk besleme debisinde  $CO_2$  lazer ışınına maruz kalması sonucunda elde edilen  $COCl_2$  parçalanma verimleri, sırasıyla % 58, % 70 ve % 76'dır.
4. Gaz besleme debisinin artması,  $CO_2$  lazer ışınının dakikada uyaracağı hacmin de artması demek olup, ışının etkin uyarımı sağlanamadığı için parçalanma verimi düşmektedir.
5.  $BCl_3$  ve  $COCl_3$  gaz karışımlarının 50 ml/dk veya 100 ml/dk besleme debilerinde, kapiler açıklığının 1 mm'den 0.5 mm'ye düşürülmesi durumunda, sabit debideki toplam iç basınç artacağından  $COCl_2$  parçalanma verimi yükselecektir.
6. Dekompozisyon kamerası içinde ve bağlantı borularında bulunan nem tümüyle engellenemediği için  $BCl_3$ 'ün ihmal edilebilir orandaki bir miktarı işlemin hemen başlangıcında  $H_3BO_3$  çökelmesine neden olmaktadır. Bu çok küçük miktardaki  $H_3BO_3$  kristalizasyonu bile ZnSe kaplamalı pencerelerin lazer geçirgenliğinin düşmesine ve dolayısıyla aşırı ısınıp contaları yakmasına neden olmaktadır.

7.  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gazlarının çok korozyif olması, deney düzeneğinde kuvars veya borosilikat cam parçaların kullanımını zorunlu hale getirmiştir.
8. Nem gidermek amacıyla sistemin tümünü vakum altına almak ince cidarlı kuvars camlar kullanıldığı için riskli görülmüştür.
9. Sistem içinde bulunan nemi tümüyle engellemek amacıyla  $\text{CaCl}_2$ 'den geçirilmiş inert gazlarla süpürme yapmak gereklidir.
10. GCMS analizlerinde  $\text{BCl}_3$  gazının varlığı doğrudan ispat edilememektedir,  $\text{CH}_3\text{BO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_2$  veya  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}$  bileşikleri üzerinden dolaylı olarak okuma yapılabilmektedir.
11. GCMS analizleri esnasında,  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  sıvıları Hamilton iğnesini korozyona uğratarak kitlemektedir, bu sebeple Hamilton iğnesi günlük kullanım sonrasında  $\text{CHCl}_3$  içerisinde çözündürülerek, tekrar kullanıma hazır hale getirilmelidir.
12.  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{COCl}_2$  gaz karışımlarının GCMS analizlerinde en iyi sonuç veren yöntem,  $180^\circ\text{C}$  enjeksiyon ve kolon sıcaklığı, 15-20 dk kolonda tutma süresi parametrelerine sahip olandır.
13. Kriyostatlarda tutulan gaz torbalarından en fazla 3-4 defa analiz alınabilmektedir, hamilton iğnesi girişi için torbanın üzerinde bulunan kırmızı benek zamanla açılmakta ve tüm içerik etanol ile dolmaktadır.
14. 50 ml/dk'lık besleme debisinde 24 saat çalışıldığında, % 10 civarında  $\text{COCl}_2$  içeren  $\text{BCl}_3$  gazından 64800 ml saf  $\text{BCl}_3$  elde edilebilmektedir. 1 atm basınçta bu miktardaki  $\text{BCl}_3$  gazının ağırlığı yaklaşık 260 g'dır. Bu miktardaki  $\text{BCl}_3$  gazıyla (% 50 oranında CVD ile kaplama veriminde) 7 km bor fiberi üretilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **II. Bor Çalıştayı Sonuç Raporu**, 2004. *II. Ulusal Bor Çalıştayı*, Zonguldak, Karaelmas Üniversitesi.
- [2] **Çalık, A.**, 2002. Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri, *Mühendis ve Makina*, **508**, 23-28.
- [3] **Baykal, E.D.**, 2003. Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle Lityum içeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [4] **Bor Hakkında**, 2004. *BOREN Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü*, Ankara.
- [5] **Görgülü, O.A. ve Arslan, M.**, 2003. Alternatif Bor Bileşikleri, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **5**, 42-50.
- [6] **Bayar, G.**, 2002. Bor Madeni ve Türkiye için Önemi, *T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı Türkiye Ekonomisi ve Dış Ticareti Raporları*, Ankara.
- [7] **Habashi, F.**, 1997. Boron, in *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. IV, pp. 1986-2021, WILEY-VCH, Germany.
- [8] **Kavuşan, G.**, 2006. Türkiye Bor Yatakları ve Dünya'daki Durumu, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [9] **Bor Raporu**, 2003. *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası*, Ankara.
- [10] **Material Safety Data Sheet: G-15**, 1996. Boron Trichloride, *BOC Gases Division of The BOC Group, Inc.*, Murray Hill.
- [11] **Material Safety Data Sheet: B-5001**, 1997. Boron Trichloride, *Kerr-McGee Chemical LLC*, Oklahoma City.
- [12] **Mellor, J.W.**, 1946. Boron Trichloride, in *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. V, pp. 129-133, Longmans, Green and Co., London.
- [13] **Housecroft, C.E. and Sharpe, A.G.**, 2001. Halides and Complex Halides, in *Inorganic Chemistry*, pp. 257-260, Ashford Colour Press Ltd., Gosport.
- [14] **Bessac, F. and Frenking, G.**, 2003. Why is BCl<sub>3</sub> a Stronger Lewis Acid with Respect to Strong Bases than BF<sub>3</sub>?, *Inorganic Chemistry*, **42**, 7990-7994.
- [15] **Othmer, K.**, 1978. Boron Halides, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. IV, pp. 129-132, Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, New York.
- [16] **Thorpe, J.F. and Whiteley, M.A.**, 1969, Boron, in *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. II, pp. 34-53, Logmans, London.
- [17] [http://www.scottsemicon.com/Ref\\_Chart.html](http://www.scottsemicon.com/Ref_Chart.html)
- [18] **Bayça, S.U. ve Şahin, S.**, 2004, Borlama, *Mühendis ve Makina*, **532**, 51-59.
- [19] **Moeller, T.**, 1952. Periodic Group IIb, The Boron Family, in *Inorganic Chemistry An Advanced Book*, pp. 734-817, John Wiley&Sons, Inc., New York.

- [20] **Ward, T.J.**, 1969. Density, Viscosity and Thermal Conductivity of Liquid Boron Trichloride, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **14**, 167-169.
- [21] **Hansen, K.C., Tsao, L. H. and Aminabhavi, T. M.**, 1995. Gaseous Thermal Conductivity of Hydrogen Chloride, Hydrogen Bromide, Boron Trichloride and Boron Trifluoride in the Temperature Range from 55 to 380 °C, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **40**, 18-20.
- [22] <http://www.airliquide.com/en/business/products/gases/gasdata/index.asp?GasID=63>.
- [23] **Hurd, D.A.**, 1948. The Synthesis of Boron Trichloride, *General Electric Research Laboratory Technical Report*, Schenectady, New York.
- [24] **Material Safety Data Sheet: G-67**, 1999. Phosgene, *BOC Gases Division of The BOC Group, Inc.*, Murray Hill.
- [25] **Strickland, J.A. and Guth, D.J.**, 2002. Quantitative Exposure-Response Assessment Approaches to Evaluate Acute Inhalation Toxicity of Phosgene, *Human and Ecological Risk Assessment*, **8**, 511-536.
- [26] **Othmer, K.**, 1978. Phosgene, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. XII, Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, New York.
- [27] **Lord, A. and Pritchard, H.O.**, 1970. Thermodynamics of phosgene formation from carbon monoxide and chlorine, *Journal of Chemistry Thermodynamics*, **2**, 187-191.
- [28] **Hayer, R.C., Freund, S.M., Hartford, A. and Atencio, J.H.**, 1981. Selective removal of phosgene impurity from boron trichloride by photochemical dissociation, *Journal of Applied Physics*, **52**, 6944-6948.
- [29] **Güvenlik Bilgi Formu: 200-004**, 1998. Klor, *Ak-kim Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş.*, İstanbul.
- [30] **Material Safety Data Sheet: 354**, 2004. Chlorine, *BOC Gases Division of The BOC Group, Inc.*, Murray Hill.
- [31] **Material Safety Data Sheet: 445**, 2000. Carbon monoxide, *BOC Gases Division of The BOC Group, Inc.*, Murray Hill.
- [32] **International Chemical Safety Cards: 0024**, 1993. Carbon tetrachloride, *International Programme on Chemical Safety and The Commission of the European Communities*.
- [33] **Weber, H.C. and Guyer, A.**, 1937. Process for the production of boron trichloride, *United States Patent*, No: 2097482 dated 2.11.1937.
- [34] **Cooper, H.S. and Wilson, F.H.**, 1945. Method of manufacturing boron trichloride, *United States Patent*, No: 2369212 dated 13.2.1945.
- [35] **Kumagai, R., Robinson, W.F. and Slaughter, J.C.**, 1959. Production of boron compounds, *United Kingdom Patent*, No: 892130 dated 17.4.1959.
- [36] **Miller, C.O. and Weilmuenster, E. A.**, 1959. Process for the production of boron compounds, *United Kingdom Patent*, No: 863503 dated 17.4.1959.
- [37] **Hollins, C.**, 1958. Production and isolation of boron trichloride, *United Kingdom Patent*, No: 855024 dated 14.8.1958.
- [38] **O'Hara, J.B. and Kenmore, N.Y.**, 1962. Production of boron trichloride, *United States Patent*, No: 3019089 dated 30.1.1962.
- [39] **Wood, A.R. and Ball, G.B.**, 1961. A process for the production of boron trihalides, *United Kingdom Patent*, No: 863507 dated 30.5.1961.

- [40] **Wood, J.H and Troy, N.Y.**, 1957. Process of producing boron halides, *United States Patent*, No: 2805130 dated 3.8.1957.
- [41] **Schechter, W. H.**, 1961. Method of preparing boron trichloride from boric oxide and silicon tetrachloride, *United States Patent*, No: 2983583 dated 9.5.1961.
- [42] **Potter, E.**, 1960. Process for the preparation of boron trichloride, *United Kingdom Patent*, No: 887400 dated 25.7.1960.
- [43] **Becker, A.J. and Careatti, D.R.**, 1977. Low temperature method of producing boron trichloride in a molten bath, *United States Patent*, No: 4024221 dated 17.5.1977.
- [44] **Kratel, G., Stohr, G., Vogt, G. and Wiebke, G.**, 1974. Process for the manufacture of boron halides, *United States Patent*, No: 3839538 dated 1.1.1974.
- [45] **May, F.H. and Bradford, J.L.**, 1964. Production of boron trichloride by hydrochlorination of titanium diboride, *United States Patent*, No: 3144306 dated 11.8.1964.
- [46] **Irani, M.C.**, 1961. Methods of manufacturing boron trichloride, *United States Patent*, No: 2997370 dated 22.8.1961.
- [47] **Schmoyer, L.F.**, 1978. Method for manufacturing boron trichloride, *United States Patent*, No: 4125590 dated 14.11.1978.
- [48] **McElroy, A.D.**, 1960. Preparation of boron trichloride, *United States Patent*, No: 2943916 dated 5.7.1960.
- [49] **Delue, N.R. and Crano, J.C.**, 1980. Preparation of boron trichloride, *United Kingdom Patent*, No: 2045223 dated 29.1.1980.
- [50] **Edwards, L.J.**, 1964. Preparation of trimethylborate, *United States Patent*, No: 3128299 dated 7.4.1964.
- [51] **Potter, E.**, 1962. Process for the preparation of trimethylborate, *United Kingdom Patent*, No: 895925 dated 9.5.1962.
- [52] **Davis, R.C., Haimsohn, J.N. and Bashour, J.T.**, 1962. Manufacture of boron trichloride, *United States Patent*, No: 3025138 dated 13.3.1962.
- [53] **Jones, A.C., Williams, G. and Leese A.B.**, 1997. Process for producing boron trichloride, *United Kingdom Patent*, No: 2304104 dated 12.3.1997.
- [54] **Anmelder, G.**, 1980. Verfahren zur kontinuierlichen darstellung von borhalogeniden, *German Patent*, No: 2826747 dated 3.1.1980.
- [55] **Marks, C.**, 1954. Process for the manufacture of boron nitride, *United Kingdom Patent*, No: 711254 dated 30.6.1954.
- [56] **Thompson, W.P.**, 1964. Improvements in and relating to mineral active carbons and to a process for their preparation, *United Kingdom Patent*, No: 971943 dated 7.1.1964.
- [57] **Kratel, G. and Vogt, G.**, 1973. Process for manufacturing boron halides, *United States Patent*, No: 3743698 dated 3.7.1973.
- [58] **Gardner, D.M. and Dover, N.J.**, 1962. Purification of boron trichloride, *United States Patent*, No: 3037337 dated 5.6.1962.
- [59] **Bratt, L.C. and Louis, G.A.**, 1960. Purification of  $\text{BCl}_3$  with aluminum chloride, *United States Patent*, No: 2920942 dated 12.1.1960.
- [60] **Bachmann, H.R., Nöth, H. and Rinck, R.**, 1979. Infrared laser-specific reactions involving boron compounds III: decomposition of phosgene sensitized by boron trichloride, *Journal of Photochemistry*, **10**, 433-437.

- [61] **Merritt, J.A. and Robertson, L.C.**, 1977. Removal of phosgene impurity from boron trichloride by laser radiation, *United States Patent*, No: 4063896 dated 20.12.1977.
- [62] **Meyer, H.C., Tanton, G.A., Greenberg, R.I. and Williams, J.E.**, 1980. Method for the removal of phosgene impurities from boron trichloride, *United States Patent*, No: 4204926 dated 27.5.1980.
- [63] **Tang, E.D. and Whitlock, W.H.**, 2000. Apparatus and method for purifying boron trichloride by removal of phosgene, *United States Patent*, No: 6019948 dated 1.2.2000.
- [64] **Freund, S.M.**, 1983. Method for removal of phosgene from boron trichloride, *United States Patent*, No: 4405423 dated 20.9.1983.
- [65] **Chun, D. S.**, 1981. Method of purifying boron trichloride, *United Kingdom Patent*, No: 2054544 dated 18.2.1981.

## ÖZGEÇMİŞ

29 Ekim 1982 yılında İstanbul'da doğan Duygu BOZKURT, 2000 yılında Özel Tercüman Koleji'nde lise öğrenimini tamamlamıştır ve İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü kazanmıştır. 2002 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü ile Çift Anadal Programı'na başlamıştır. 2004 yılında lisans öğrenimini bölüm ikinciliği ile tamamladıktan sonra İstanbul Teknik Üniversitesi, Mühendislikte İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı'nda yüksek lisans yapmaya hak kazanmıştır. 2006 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun olmuştur. Halen, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.