

94 86

Bu yüksek lisans çalışması, ANKARA UNİVERSİTESİ
ARAřTIRMA FONU MÜDÜRLÜĐÜ (Proje No:86 25 00 30) tara-
fından mali destek saęlanarak yürütölmüřtür.

2-ETİL-ANTRAKİNÖN'ÜN HİDROJENASYONU

Yahya SUYADAL

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

1990

ANKARA UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2- ETİL-ANTRAKİNON'UN HİDROJENASYONU

Yahya SUYADAL

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

1990
ANKARA

ANKARA UNIVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2- ETİL-ANTRAKİNON'UN HİDROJENASYONU

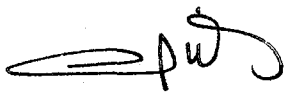
Yahya SUYADAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

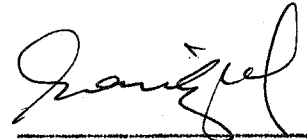
Bu Tez 19.04.1990 Tarihinde Aşağıdaki Jüri
Tarafından 90/100 Not Takdir Edilerek
Dybirliği ile Kabul Edilmiştir.



Doç.Dr. Hasip
YENİOVA



Prof.Dr. Erhan
PİSKİN



Doç.Dr. Taner
TOĞRUL

Danışman



III

BZET

Yüksek Lisans Tezi

2- ETİL-ANTRAKİNON'UN HİDROJENASYONU

Yahya SUYADAL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr. Hasip YENİOVA

1990 , Sayfa: 95

Jüri : Prof.Dr. Erhan FİSKİN

Doç.Dr. Taner TOBRUL

Doç.Dr. Hasip YENİOVA

Bu çalışmanın amacı, kimyasal yöntem ile Hidrojen Peroksit üretiminde kullanılan Antrakınon prosesinin ilk basamağı olan hidrojenasyon basamağını incelemektir.

Kimyasal yöntemle hidrojen peroksit üretimi bir gevrim prosesidir. Uygun proses koşullarında, çalışma materyali olarak Alkilantrakinonlar yüzlerce kere kullanılabilirler.

Çalışmalarda, çalışma materyali olarak 2-Etil-antrakınon(EAK) seçilmiş ve katalizörün süspansiyon halde bulunduğu yarı-kesikli bir reaktörde EAK hidrojenlenmiştir. Deneyler, gaz-sıvı-katı/ katalitik bir tepkime sisteminde, sabit hidrojen basıncında ve izotermal koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Deneyssel çalışmalarda, EAK'nun C=O çift bağlarının hidrojenle doyurularak hidrokinon yapılarına dönüştürülmesi amaçlanmıştır.

Çalışma koşullarının, girdi derişiminin, katalizör cinsi ve miktarının, reaktör sıcaklığı ve basıncının tepkime hız parametrelerine etkisi incelenmiştir.

Çalışma çözücülerini olarak, Benzen/Oktanöl ve Dimetilformamid/Oktanöl ikili karışımları seçilmiştir. Benzen ve Dimetilformamid EAK'ı çözmek için ve Oktanöl ise hidrokinon tipi tepkime ürünlerini çözmek için kullanılmıştır.

Girdi derişimi, 0.1 ile 0.3 g/mol EAK/L. arasında değiştirilmiştir. Kinetik çalışmalar 25, 50, 75 °C sıcaklıkta ve 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 atm. hidrojen basıncında yapılmıştır. Belirtilen işletme koşullarında Pd/Al₂O₃ katalizörünün etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ayrıca Ni/Al₂O₃ ve Pd/C ticari katalizörleri de denenmiştir.

IV

Reaktörden belli zaman aralıkları ile alınan tepkime karışımı örnekleri EAK için gaz kromatografında analizlenmiştir. Her bir deney için zaman - derişim verileri üretilmiş ve basit bir hız denklemi elde etmek için integral analiz kullanılmıştır.

Tüm tepkime hızı, EAK'a göre tanımlanmış ve (1), (3/2), ve (2). mertebe hız denklemleri test edilmiştir. Doğrusallaştırma testleri ikinci mertebe hız deklemleri için uygunluk göstermiştir. İkinci mertebe hız modeline uygun olarak gözlenen tepkime hız sabitleri farklı sıcaklıkları için bulunmuş, Arrhenius bağıntısı kullanılarak gözlenen aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Gözlenen tepkime hızına hidrojen basıncının etkisi ayrıca tartışılmıştır. Gaz-sıvı arayüzeyinde kütle transfer dirençleri yok sayılmış, Henry yasası kullanılarak tepkime karışımındaki hidrojen derişimi hesaplanmıştır. Gözlenen tepkime hızının hidrojen derişimine yaklaşık birinci mertebe den bağımlı olduğu bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Hidrojen Peroksit, Hidrojenasyon, Hidrojenasyon katalizörleri, 2-Etil-Antrakınon'un hidrojenasyonu, Otoksidasyon, Antrakınon Türevlerinin analizi

ABSTRACT

Masters Thesis

THE HYDROJENATION OF 2-ETHYL-ANTHRAQUINONE

Yahya SUYADAL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc.Prof.Dr. Hasip YENIOVA

1990 , Page : 95

Jury : Prof.Dr. Erhan PIŞKIN

As.Prof.Dr. Taner TOĞRUL

As.Prof.Dr. Hasip YENIOVA

The aim of this study is to examine the hydrogenation step of the Anthraquinone process which is the first step for hydrogen peroxide production by chemical method.

Production of hydrogen peroxide by chemical method is a cyclic process. Working materials such as substituted anthraquinones in the feedstock can be used hundreds time under reasonable process conditions.

In this study, 2-Ethylanthraquinone(EAQ) was chosen as a working material and the hydrogenation of EAQ was studied experimentally with a semi-batch slurry reactor. Experiments were carried out in the gas-liquid-solid/catalytic reaction system at constant hydrogen pressure and isothermal conditions. In the experimental studies the saturation of C=O double bonds and conversion hydroquinone forms of EAQ were aimed with the hydrogenation reaction of EAQ.

The effect of the working solvents, feedstock concentration, catalyst type and loading, reactor temperature and pressure on the reaction rate parameters were investigated.

Binary solvents, Benzene/Octanol and Dimethylformamide/Octanol were chosen as working solvents. Benzene and Dimethylformamide were used to solve EAQ and Octanol was used to solve hydroquinone type reaction products.

Feedstock concentration was changed between 0.1 -0.3 g/mol EAQ/L. Kinetic studies were carried out at temperature of 25, 50, 75 °C and pressure of 1.0 to 2.5 atm. Detailed performance testing at these operating conditions was done for Pd/Al₂O₃ catalyst. Ni/Al₂O₃, Pd/C commercial catalysts were also tested.

Samples of reaction mixture from the reactor were taken at regular intervals and analysed for EAQ by a gas chromatography. Time versus concentration data were evaluated for each run and these information were used to search for a simple rate equation by integral analysis.

VI

Overall reaction rate was defined for EAQ and (1), (3/2), (2) order rate equations were tested. Linearity tests for the second order rate equation were satisfactory. Overall reaction rate constants for the second order rate models for different temperatures were calculated. Observed activation energy was calculated by Arrhenius equation. Overall reaction rate was found to be kinetic control.

Effect of hydrogen pressure on the observed rate was also discussed. Hydrogen concentration in the reaction mixture was calculated by using Henry law with neglecting mass transfer resistance at the gas-liquid interface. Observed reaction rate order based on hydrogen concentration was found to be first degree.

KEY WORDS : Hydrogen Peroxide, Hydrogenation Catalysts, Hydrogenation, The Hydrogenation of 2-Ethylanthraquinone, Autoxidation, Analyse of Anthraquinone Derivates.

VII

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	IX
TABLOLARIN LİSTESİ.....	X
SİMGELER.....	XI
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARASTIRMASI.....	8
2.1. Hidrojen Peroksit Üretim Yöntemleri.....	8
2.1.1. Elektrolitik Yöntemler.....	8
2.1.2. Elektrik Yükü Boşaltma Yöntemi.....	10
2.1.3. Kimyasal Yöntemler.....	10
2.2. Hidrojenasyon.....	11
2.2.1. Hidrojenasyon Tepkimeleri.....	12
2.2.2. Hidrojenoliz Tepkimeleri.....	12
2.3. Heterojen Katalitik Hidrojenasyon Tepkime Sistemleri.....	13
2.3.1. Katalizörün İşlevi ve Aktivasyon Enerjisi.....	21
2.3.2. Tepkiyenlerin Adsorpsiyonu.....	23
2.3.3. Kinetik ve Difüzyon Kontrollü Prosesler.....	26
2.4. Antrakinin Prosesi.....	28
2.4.1. Çalışma Materyalleri.....	28
2.4.2. Çalışma Materyali olarak ötektik Alkilantrakinin Karışımları.....	30
2.4.3. Çalışma Çözücüleri ve Çözücü Karışımları.....	32
2.4.4. Çalışma Güzelticileri.....	34
2.4.5. Antrakinin Prosesinde Hidrojenasyon Basamağı ve Katalizörler.....	34

VIII

2.4.6. Oksidasyon Basamağı.....	37
2.4.7. Ekstraksiyon ve Destilasyon Basamağı.....	37
2.5. 2-Etil-Antrakinon'un Hidrojenasyonu.....	38
2.5.1. EAK'un Hidrojenasyonunda Tepkime Mekanizması.....	41
2.5.2. Tepkime Yanürünleri.....	42
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
3.1. Deney Düzenağı.....	46
3.2. Deneyin Yapılışı.....	48
3.3. Analiz Yöntemi.....	49
3.4. Yapılan Deneyler.....	51
3.5. Analiz Sonuçları.....	53
4. DENEY SONUÇLARI.....	56
4.1. Deney Verilerinin Değerlendirilmesi.....	64
4.1.1. Sıcaklığın Etkisi.....	75
4.1.2. Hidrojen Basıncının Etkisi.....	77
4.1.3. Katalizör Derişiminin Etkisi.....	77
4.2. İşletme Koşulları ve Gözlenen Hız sabiti.....	80
4.3. Varsayılan Kinetik Modelin İrdelenmesi.....	80
4.4. Deney Sonuçlarının Tartışılması.....	84
5. ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR.....	88
EKLER.....	92

SEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Sekil 2.1. Slurry Reaktör.....	14
Sekil 2.2. Gaz Tepkiyenin Derişim Profili.....	15
Sekil 2.3. Sıvı Tepkiyenin Derişim Profili.....	16
Sekil 2.4. Aktivasyon Enerjisi.....	22
Sekil 2.5. Adsorpsiyon Potansiyel Eğrisi.....	24
Sekil 2.6. Adsorplanan H ₂ miktarının Sıcaklıkla Değişimi.....	25
Sekil 2.7. Tepkime Hız sabitinin Sıcaklıkla Değişimi.....	27
Sekil 2.8. Antrakınon Prosesinin Akım Şeması.....	29
Sekil 2.9. BAK-EAK ötektik karışımının TGF 'daki gözünürlüğü.....	31
Sekil 2.10. BAK'un TNBF-DMN 'deki gözünürlüğü.....	33
Sekil 3.1. Deney Düzenegi.....	47
Sekil 3.2. Ürün Karışımı Kromatogramı.....	50
Sekil 4.1. - Sekil 4.7. Zaman-Derişim Grafikleri.....	57 - 63
Sekil 4.8 - Sekil 4.14. Zaman-(1/Derişim) Grafikleri.....	68 - 74
Sekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda Zaman - Derişim Grafiği.....	76
Sekil 4.16. Farklı Hidrojen Basıncında Zaman - Derişim Grafiği.....	78
Sekil 4.17. Farklı Katalizör Derişiminde Zaman - Derişim Grafiği.....	79
Sekil 4.18. Gözlenen hız sabitinin Sıcaklık ile Değişimi.....	81
Sekil 4.19. Gözlenen Hız sabitinin Hidrojen Basıncı ile Değişimi.....	82

TABLOLARIN LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. H_2O_2 (1000 kg) üretimi için Gerekli maddeler ve maliyetteki payı.....	3
Tablo 1.2. Dünya H_2O_2 Üretiminin yıllara göre Dağılımı.....	5
Tablo 1.3. Dünya H_2O_2 Üreticisi Yabancı Kuruluş- ların kurulu kapasiteleri.....	6
Tablo 1.4. a. Türkiye'nin H_2O_2 ithalatının ülkelere göre Dağılımı.....	7
Tablo 1.4. b. Türkiye'nin H_2O_2 ithalatının yıllara göre Dağılımı.....	7
Tablo 2.1. Çalışma Materyalleri.....	30
Tablo 2.2. Ötektik Alkilantrakinon karışımları.....	31
Tablo 2.3. Çalışma Çözücülerini.....	33
Tablo 2.4. Kullanılan Katalizörler.....	35
Tablo 2.5. Katalizörlerin ön işlem koşulları ve seçimlilik değerleri.....	36
Tablo 3.1. Deneyler ve koşulları.....	51
Tablo 3.2. Gaz kromatografından alınan Analiz Sonuçları.....	53
Tablo 4.1. Tepkime merteye varsayımı ve kinetik parametrelerin uygunluğu.....	65

SİMGELER

A	: Alan, cm^2
a	: Yüzey/Hacim, cm^{-1}
C	: Derişim, gmol/L
E	: Aktivasyon Enerjisi, kcal/gmol
H	: Entalpi, kcal/gmol
He	: Henry Sabiti
K	: Adsorpsiyon Katsayısı
k	: Kütle Aktarım Katsayısı, cm/dk
$k_{\text{göz}}$	: Gözlenen Tepkime Hız Sabiti, L/gmol.dk
M	: Molekül Ağırlığı, g/gmol
m	: Kütle, g
P	: Basing, atm
R	: Gaz Sabiti, kcal/gmol.K
r	: Tepkime Hızı, gmol/L.dk
S	: Konum Kesri
T	: Sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$
t	: Tepkime Süresi, dk
V	: Hacim, L

Kısaltmalar

BAK	: 2-Sek-Bütülantrakinon
BEN	: Benzen
DMF	: Dimetilformamid
DMN	: Dimetilnaftalin
EAK	: 2-Etilantrakinon
EAKH ₂	: 2-Etilantrahidrokinon
Ent.	: Tepkime Entalpisi
Et.	: Etil
OKT	: Oktanol
TNBF	: Tri-N-Bütülfosfat
TOF	: Tri-Oktülfosfat

XII

İndisler

A	: EAK
ADS	: Adsorpsiyon
ÇÖZ	: Çözelti
DES	: Desorpsiyon
E	: Denge
F	: İleri
G	: Gaz
H	: Hidrojen
HAH	: EAKH ₂
HET	: Heterojen
HOM	: Homojen
IG	: Arayüzey Gaz
İL	: Arayüzey sıvı
Kat.	: Katalizör (C)
L	: Sıvı
M	: Katalizör Kütlesi
P	: Potansiyel
R	: Geri
S	: Katalizör Yüzeyi
V	: Boşluk
Ø	: Başlangıç

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Hidrojen Peroksit (H_2O_2), 1818 tarihinde bulunmuştur. Normal sıcaklıkta Hidrokarbonlarda çözünmediği halde eterlerde ve suda çözünebilen H_2O_2 , saf halde kararlı, viskoz ve saydam bir sıvıdır. Metalik safsızlıklar varlığında,



tepkime denklemine göre bozunan H_2O_2 , % 3 - 98 'lik derişim aralığında kullanım alanı bulur.

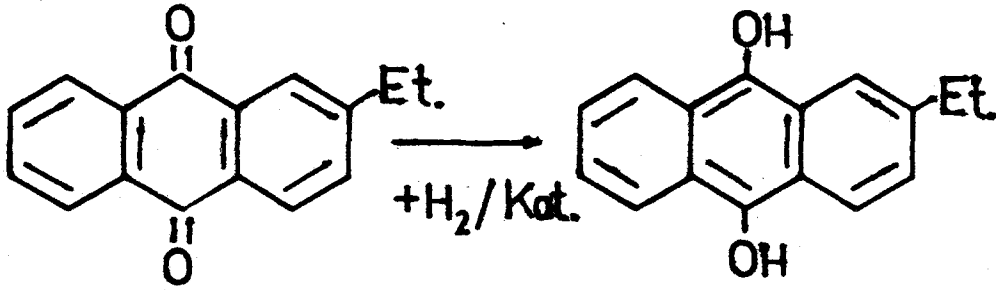
Endüstriyel olarak ilk H_2O_2 üretimi, Metal Peroksitlerle anorganik asitlerin, metal tuzlarına dönüştürülmesiyle yapılmıştır. Bunu, elektrolitik yöntemler ve Metal Peroksitlerle organik asitlerin etkileşmesi ile H_2O_2 üretimi izlemiştir. Elektriğin ucuz olduğu yerlerde ise elektrolitik yöntemler tercih edilmiş ancak kimyasal yöntemlerin maliyetlerinin daha düşük olması nedeniyle elektrolitik yöntemlerden vazgeçilmiştir. Halen H_2O_2 üretiminin büyük bir kısmı kimyasal yöntemle gerçekleştirilmektedir.

Günümüzde kimyasal yöntemle H_2O_2 üretimi için en uygun proses Antrakininon prosesidir. Bu proses ekonomik olması nedeniyle ticari öneme sahiptir. Bu nedenle proses hakkındaki bilgiler açık literatürde çok azdır. Bir gevrim prosesi olan Antrakininon prosesi iki ana basamak içerir.

İlk basamak, saf organik çözücülerde çözünmüş Alkilantrakininonların katalizör üzerinde hidrojenasyonu ve gözeltinin filtrasyonu ile katalizörün ayrılmasıdır. İkinci basamak ise hidrojenasyon tepkimesi ile oluşan Alkilantrahidrokinon'un otoksidasyonu ve gözeltinin ekstraksiyonu ile H_2O_2 'in ayrılmasıdır.

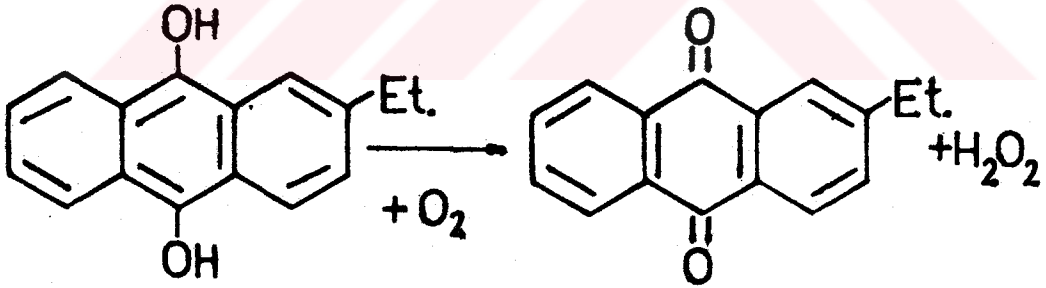
örneğin ; Çalışma materyali olarak 2- Etil Antrakinon kullanıldığında,

Ent.(25 °C) , $-\Delta H = 54 \text{ kcal/gmol}$



2-Etilantrakinon (EAK)

2-Etilantrahidrokinon (EAKH₂)



2-Etilantrahidrokinon (EAKH₂)

2-Etilantrakinon

Ürün

tepkiye denklemleri uyarınca H₂O₂ üretilir. Oluşan ürün karışımında bulunan H₂O₂, deiyonize su ile ekstrakte edilerek sulu faza alınır. Geri kalan organik fazdaki EAK, yeniden prosesin başına döndürülerek bir gevrim gerçekleştirilir. Ekstraksiyon ile ayrılmış sulu H₂O₂, destilasyon işlemi ile değiştirilerek istenen derişimde elde edilebilir.

Bu yöntemle H_2O_2 üretiminde, ana girdiler H_2 ve O_2 'dir. Bu işlemlerde kullanılan yardımcı kimyasal maddeler EAK, Ksilen, Ortofosforik asit, Amonyum Nitrat, Oktanol, Sodyum Hidroksit ve Katalizörlerdir. H_2O_2 üretiminde kullanılan maddelerin üretim maliyetindeki yaklaşık payları Tablo 1.1 'de verilmiştir.

Tablo 1.1 : 1000 kg H_2O_2 Üretimi için gerekli maddeler ve üretim maliyetindeki payları
(T.C. Başbakanlık D.P.T. 1986)

Girdiler	Birim	Miktar	Maliyet %
Hidrojen gazı (H_2)	m^3	245.5	32.4
Oksijen gazı (O_2)	m^3	233.6	25.3
Ksilen	kg	5.0	1.2
Oktanol	kg	2.5	0.6
2- Etil- Antrakinon	kg	1.6	7.5
Tetrahidrokinon	kg	0.3	2.8
Nikel-Aluminyum	kg	2.4	5.0
Potasyum Karbonat	kg	3.0	-
Aktif Aluminyum oksit	kg	5.0	7.1
Sodyum Hidroksit	kg	6.35	0.6
Diğerleri (ortofoşforik asit, Amonyum nitrat, Potasyum karbonat, Silika-jel)			
Silika-jel)	kg	6.37	0.5
Buhar	ton	2.0	
Elektrik	kwh	80.0	
Demineralize su	m^3	1.9	
Su	m^3	14.0	

Güçlü bir yükseltgen olması nedeniyle H_2O_2 , Endüstride ve bilimsel çalışmalarda pek çok amaçlar için kullanılmaktadır. Tekstil ve kağıt endüstrisinde ağartıcı olarak, askeri amaçlarla roket yakıtı ve patlayıcı üretiminde girdi olarak kullanılması bunlara birer örnektir. Bunun dışında organik bileşiklerin epoksidasyonu, bir çok organik peroksitlerin üretimi, polimerizasyon tepkimeleri için peroksi katalizörlerin üretimi, organik bileşiklerin oksidasyonu ve diğer bir çok amaçlar için kullanımı sayılabilir.

Kullanım alanı çok fazla olduğundan ticari önem kazanmış ve üretimine yönelik çalışmalar hızlanmıştır. Özellikle II. Dünya savaşı yıllarında askeri amaçlarla kullanılması önemini daha da arttırmıştır. Bu yıllarda toplam üretimi 23630 ton/yıl değerinde olan H_2O_2 , % 27'lik, II. Dünya savaşı sonlarında üretimi Almanya'da % 30-40'lık 7380 ton/ay ve Japonya'da % 80-90'lık 4700 ton/ay değerine ulaşmıştır.

Günümüzde ise H_2O_2 üretimi Dünya genelinde bir çok yabancı kuruluşlar tarafından yapılmaktadır.

Dünya H_2O_2 üretiminin yıllara göre dağılımı Tablo 1.2 'de verilmiştir.

Dünya H_2O_2 üreticisi yabancı kuruluşların kurulu kapasiteleri Tablo 1.3 'de verilmiştir.

Türkiye'nin son yıllara ait H_2O_2 ithalatının ülkelere ve yıllara göre dağılımı ve miktarları Tablo 1.4 'de verilmiştir.

Tablo 1.2 : Dünya H₂O₂ üretiminin yıllara göre dağılımı (1000 ton)
(T.C.Başbakanlık D.P.T. 1986)

ÜLKELER	1980	1981	1982	1983	1984
KUZEY AMERİKA	105.6	100.4	98.3	106.6	126.4
A.B.D.	105.6	100.4	98.3	106.6	126.4
GÜNEY AMERİKA	9.6	10.3	12.9	15.5	15.7
BREZİLYA	6.9	7.4	10.1	12.8	12.6
KOLOMBİYA	2.4	2.5	--	2.5	--
ASYA	82.6	87.6	89.0	88.7	99.8
HİNDİSTAN	4.7	5.6	4.1	3.6	--
JAPONYA	77.9	82.4	84.9	85.1	94.7
AVRUPA	489.8	512.5	476.2	484.0	551.1
A.E.T.	450.0	470.6	428.8	434.0	489.0
B.ALMANYA	148.2	157.2	104.8	99.0	143.9
****	19.0	19.3	22.4	25.9	34.9
PORTEKİZ	3.5	3.1	3.4	4.4	4.2
İSVEÇ	15.5	16.2	19.0	21.5	30.6
DOĞU AVRUPA	2.3	2.4	1.9	1.8	2.4
MACARİSTAN	2.3	2.4	1.9	1.8	2.4
DİĞER AV. ÜLK.	17.4	20.2	23.1	22.4	24.8

**Tablo 1.3 : Dünya H₂O₂ üreticisi yabancı kuruluşların
kurulu kapasiteleri.**

(T.C. Başbakanlık D.P.T. 1986)

AVRUPA	KURULU KAPASİTE (Ton/yıl)
Oxysynthese / FRANSA	90 000
Interax Grubu Laporte Chem. Ltd. / İNGİLTERE, BELÇİKA	150 000
Degussa / B. ALMANYA	90 000
Montedison / İTALYA	60 000
Foret / İSPANYA	12 000
Finnish Peroxide / FİNLANDIYA	6 000
Belinka / YUGOSLAVYA	2 100
MACARİSTAN	2 300
(Belirlenemeyenler)	106 000
AMERİKA	
F.M.C. / A.B.D.	78 000
Du Pont / A.B.D.	57 000
Interox America / A.B.D.	50 000
Degussa Corp. / A.B.D.	40 000
F.M.C. / KANADA	14 000
Atanar / ARJANTİN	3 200
ASYA	
Mitsubishi / JAPONYA	30 000
Toko Denka / JAPONYA	17 000
F.M.C. / JAPONYA	17 000
(Diğerleri)	39 800

Tablo 1.4.a : Türkiye'nin H_2O_2 ithalatının ülkelere göre dağılımı ve miktarları.
(T.C. Başbakanlık D.P.T. 1986)

ÜLKELER	1984 ithalatı (ton)	1985 ithalatı (ton)
B.Almanya	739.2	1322.5
Arjantin	10.0	—
Avusturya	626.0	1092.0
Belçika, Lüks.	164.1	515.0
Fransa	4413.2	9572.2
İspanya	921.1	481.3
İtalya	426.5	596.3
Japonya	20.0	—
TOPLAM	7320.1	13659.2

Tablo 1.4.b : Türkiye'nin H_2O_2 ithalatının yıllara göre dağılımı ve miktarları.
(T.C.Başbakanlık D.P.T. 1989 basımda)

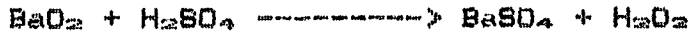
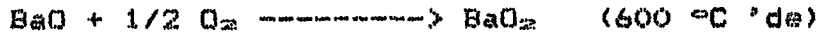
	1985	1986	1987	1988	1989
Miktar (ton)	13659	10250	16785	17443	14375
MİLYON \$	9.6	8.6	16.3	16.4	11.7

Türkiye'de halen üretimi yapılmayan ve yılda yaklaşık 10-15 bin ton ithal edilen H_2O_2 'in üretiminde 2-Etil- Antrakinon'u girdi olarak kullanan Antrakinon prosesinde ilk basamak olan hidrojenasyon tepkimesinin kinetiğinin incelenmesi bu çalışmanın amacıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARASTIRMASI

2.1. Hidrojen Peroksit Üretim Yöntemleri

XX. Yüzyılın başlarında H_2O_2 üretiminin hemen hemen tamamı, Baryum peroksit ile seyreltik Sülfürik asit'in etkileşmesi sonucu yapılmıştır. Bu amaçla;



tepkime denklemlerinin gerçekleştirildiği sistemler kullanılmış ve üretilen H_2O_2 'in derişiminin düşük olması nedeniyle vakum destilasyonu uygulanarak deriştirilmiştir (Faith vd 1966).

Genel olarak H_2O_2 üretim yöntemlerini elektrolitik yöntemler, elektrik yükü boşaltma yöntemi ve kimyasal yöntemler olmak üzere üç ana bölümde incelemek mümkündür.

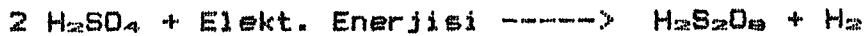
2.1.1. Elektrolitik yöntemler :

Elektrolitik yöntemler ilk olarak Almanya'da geliştirilmiş ve H_2O_2 , II. Dünya savaşı süresince bu yöntemle üretilmiştir (Bretschger vd 1946).

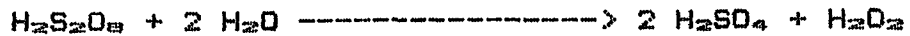
Özetle persülfat tuzlarının elektrolizini içeren bu yöntem Peroksidisülfürik asit ($H_2S_2O_8$), amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$) ve potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) gibi girdileri kullanan üç farklı proses olarak verilebilir.

a. Persülfürik asit prosesi

Bu proseste sülfürik asit elektrolizlenerek,



tepkime denklemine göre peroksidisülfürik asit elde edilir. Elektrolizden sonra peroksidisülfürik asit hidrolizlenerek,



tepkime denklemine göre H_2O_2 elde edilir. Elde edilen H_2O_2 destilasyon ile deriştirilir.

b. Amonyum persülfat prosesi

Bu proste Amonyum bisülfat'ın aşırı süfürük asitli ortamda elektrolizi ile,

$2 (NH_4)HSO_4 + \text{Elek. En.} \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + H_2$
tepkime denklemine göre Amonyum persülfat elde edilir.
Oluşan Amonyum persülfatın hidrolizlenmesi ile,

$(NH_4)_2S_2O_8 + 2 H_2O \longrightarrow 2 (NH_4)HSO_4 + H_2O_2$
tepkime denklemine göre H_2O_2 elde edilir.

c. Potasyum persülfat prosesi

Bu proste Amonyumbisülfat'ın aşırı süfürük asitli bir ortamda elektrolizi ile oluşan Amonyumper-sülfat potasyumbisülfat ile tepkime vererek,

$(NH_4)_2S_2O_8 + 2 KHSO_4 \longrightarrow K_2S_2O_8 + 2 (NH_4)HSO_4$
tepkime denklemine göre Potasyumpersülfat elde edilir.
Potasyumpersülfatın gözünürlüğü düşük olduğundan kristallenir. Bu kristaller gözeltiden ayrıldıktan sonra su buharıyla hidrolizlenerek,

$K_2S_2O_8 + 2 H_2O \longrightarrow 2 KHSO_4 + H_2O_2$
tepkime denklemine göre elde edilen H_2O_2 buharla sürüklenerek alınır. Fazladan bir ünite daha gerektiren bu prosten elde edilen H_2O_2 , ticari olup daha derişiktir.

Elektroliz tepkimeleri normal koşullar altında yapılır.

Elektrolitik H_2O_2 üretim yöntemlerinin her ügünde de oluşan tepkimelerin toplu stokiyometrik denklemleri,

$2 H_2O + \text{Elektrik Enerjisi} \longrightarrow H_2O_2 + H_2$
şeklinde verilebilir. Her üç proste de elektroliz-hidroliz tepkimeleri eş anlı olarak yürür. Elektroliz tepkimesinin girdisinin hidroliz tepkimesinin ürünü olması yöntemi ekonomik yapar. Ancak Elektrik enerjisi tüketimi yönünden ekonomik değildir.

2.1.2. Elektrik yükü boşaltma yöntemi

Bu yöntem ile H_2O_2 üretimi II. Dünya savaşı yıllarında Almanya'da yapılmıştır.

Seri bağlı, bir ısı değiştirici ve bir iyonlaşma kamerası içeren proseste 1 atm. basınç ve 60 °C sıcaklıkta su buharı ile doymuş Oksijen ve Hidrojen gaz karışımı elektrik yükünün boşaltıldığı bir bölge üzerine gönderilerek H_2O_2 elde edilir. bu yöntemle % 10 'luk H_2O_2 üretilmektedir (Bormley 1945).

Enerji verimi 25 g H_2O_2 / 1 kwh değerindedir.

2.1.3. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal Yöntemle H_2O_2 üretimini, Hidrojen ile Oksijenin doğrudan birleşmesi, hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ve otoksidasyon olmak üzere üç kısımda incelemek mümkündür.

a. Hidrojen ile oksijen'in doğrudan birleşmesi

Sıcaklığı -180 °C olan bir yüzey üzerinde 30 - 40 mm Hg basınçta Hidrojen ile Oksijen gaz karışımının bir alev ile yakılması sonucu,



tepkime denklemine göre H_2O_2 üretilir (Egerton ve Minkoff 1947).

b. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu

Metan'ın stokiyometrik olarak fazla oksijenle yakılması,



tepkime denklemine göre H_2O_2 verir. Benzer şekilde diğer alifatik hidrokarbonlarda aynı tepkimeyi patlamalı bir şekilde verirler (Kooijman 1947).

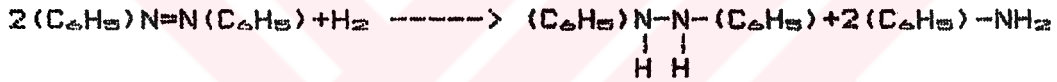
c. Otoksidasyon

Otoksidasyonla H_2O_2 üretimi hidrojenasyon ve oksidasyon basamaklarını içeren bir çevrim prosesi olup II. Dünya savaşı yıllarında Almanya'da geliştirilmiştir. Bu yöntemle H_2O_2 üretiminde, otoksidasyona tabi tutula-

cak maddelerinin seçiminde maddenin gözünürlüğünün, otoksidasyon hızının ve tepkime yan ürünlerinin göz önünde bulundurulması gerekir.

Bu tip proseslerde, otokside olabilen maddenin ve tepkime ürünlerinin gözücü içinde gözünebilir olması istenir.

Hidrazobenzen, Antrahidrokinon ve 2- Etil-Antra hidrokinon gibi otokside olabilen organik maddeler literatürde bu amaca yönelik olarak incelenmiş ve hidrazobenzenin otoksidasyon hızının, antrahidrokinon ve 2-Etil-antrahidrokinon'dan daha düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca azobenzenin hidrojenasyonu sırasında,



tepkime denkleminde göre yan ürün olarak Anilin'de oluşmaktadır. H_2O_2 üretiminde yan ürünlerin oluşması otoksidasyona tabi tutulan maddenin derişiminin azalmasına neden olacağından istenmez (Slatter vd 1945).

2.2. Hidrojenasyon

Hidrojenasyon prosesi (Genel bir terim olan indirgemenin farklı olarak) katalizör bulunan bir ortamda bir maddenin hidrojen ile tepkime vermesi anlamına gelir. Bu tip tepkimeler bir moleküle sadece hidrojen katılması şeklinde ise " HIDROJENASYON ", bir molekülün hidrojen ile önce parçalanması ve sonra doyurulması şeklinde ise bozunduruucu hidrojenasyon veya " HIDROJENOLİZ " olarak tanımlanır.

Katalitik hidrojenasyon laboratuvarlarda ve endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Laboratuvarlarda; pek çok kimyasal sentezler ve organik bileşiklerin yapılarının tayininde , endüstride; Amonyak, metanol, sıvı yakıtlar, margarin gibi pek çok organik

maddenin üretiminde kullanılır.

Hidrojenasyonun ilk endüstriyel uygulaması sıvı yağları katı yağlara dönüştürmek amacıyla iki karbon atomu arasındaki çift bağların azaltılması şeklinde olmuştur (Grau vd 1988).

2.2.1. Hidrojenasyon Tepkimeleri

Aromatik bileşiklerin hidrojenasyonu Nikel katalizörü üzerinde 180 °C'de gerçekleştirilebilir. Katalitik indirgeme buhar fazda 1 atm. , sıvı fazda 100 - 200 atm. hidrojen basıncında yürütülebilir. Bir aromatik bileşik olarak Naftalin veya bir naftalin türevinin sıvı faz hidrojenasyonunda tepkime ürünleri tetra veya dekahidro-Naftalin türevleri olabilir. Daha fazla fonksiyonlu grupların bulunması veya bütil ve amil'den daha uzun zincir bulunması halinde, zincirdeki karbon-karbon bağında kopma oluşur. Bu durumda daha düşük sıcaklığın, daha yüksek hidrojen basıncının ve daha aktif bir katalizörün kullanılması gerekir (Çataltaş 1980).

2.2.2. Hidrojenoliz Tepkimeleri

Hidrojenoliz tepkimeleri ısı ve katalizörün etkisi ile organik bileşiklerin parçalanması ve parçalanmış bu bağların hidrojenasyonu olarak bilinirler.

Parafinik ve Aromatik hidrokarbonlar (260 °C sıcaklık ve 8-34 atm. basınçta) zincir uzunluğuna, zincirdeki dallanmalara ve halka yapısına bağlı olarak, ısı ve Nikel katalizörünün birleştirilmiş etkisi altında hidrojenoliz tepkimesi verirler. Bu tip tepkimelerde halka yapısı açılarak daha küçük molekül parçaları oluşur. Oluşan ürünler orijinal molekülden daha sağlamdır ve daha fazla hidrojen içerirler. Örneğin; Naftalinin hidrojenolizinde ilk olarak halkanın doyması yapının hidroaromatik yapıya indirgenmesi ile başlar ve bunu bir zincir oluşumu izler (Çataltaş 1980).

Zincir yapılı bileşiklerin mol başına C=C çift bağ enerjisi 100 kcal ve C-C tek bağ enerjisi 58.6 kcal ' dir. Bu nedenle hidrojenoliz tepkimeleri fonksiyonlu grup içerigine ve zincir uzunluğuna bağlı olarak C-C tek bağın parçalanması ile olur.

Hidrojenoliz tepkimelerinde parçalanan C=O çift bağın mol başına enerjisi 150 kcal iken C-O tek bağın enerjisi 70 kcal ' dir. Bu nedenle parçalanma tek bağın kopması ile başlar (Fieser ve Fieser 1955).

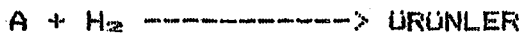
2.3. Heterojen Katalitik Hidrojenasyon tepkime sistemleri

Katalitik hidrojenasyon tepkime sistemlerinde tepkiyenler ile katalizör farklı fazlarda bulunur. Hidrojen gaz fazda, hidrojenlenecek yapı gaz veya sıvı fazda ve katalizör katı fazda olmak üzere toplam üç fazda fazlar arası kütle aktarımı gerçekleşir.

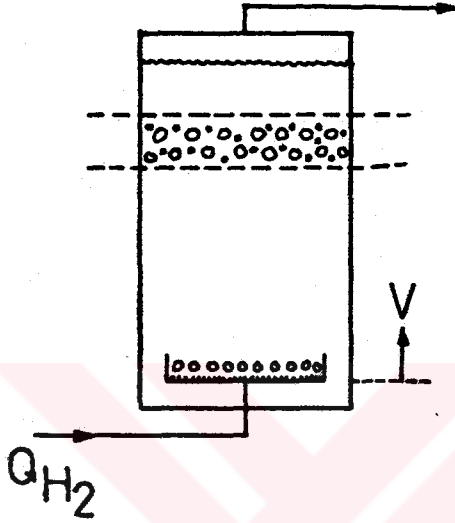
Tepkiyenler gaz veya sıvı fazdan katalizör aktif yüzeylerine difüzyon mekanizması ile taşınırlar ve burada yüzey tepkimesi vererek ürünlere dönüşürler. Bu tip hidrojenasyon tepkimeleri çok fazlı tepkime sistemlerinden biri olan kütle ve ısı aktarım dengelerinin küçük tutulmasını sağlayan süspansiyon tipi reaktörlerde gerçekleştirilebilirler.

A. Süspansiyon Tepkime sistemleri (SLURRY)

Gaz veya sıvı fazda bulunan tepkiyenler ile katı katalizör parçacıklarının bir arada asıltı halde bulundukları tepkime sistemleri, " SLURRY " olarak adlandırılırlar.



tepkime denklemi ile verilen bir hidrojenasyon tepkimesi slurry tip bir reaktörde yapılır (Şekil 2.1).

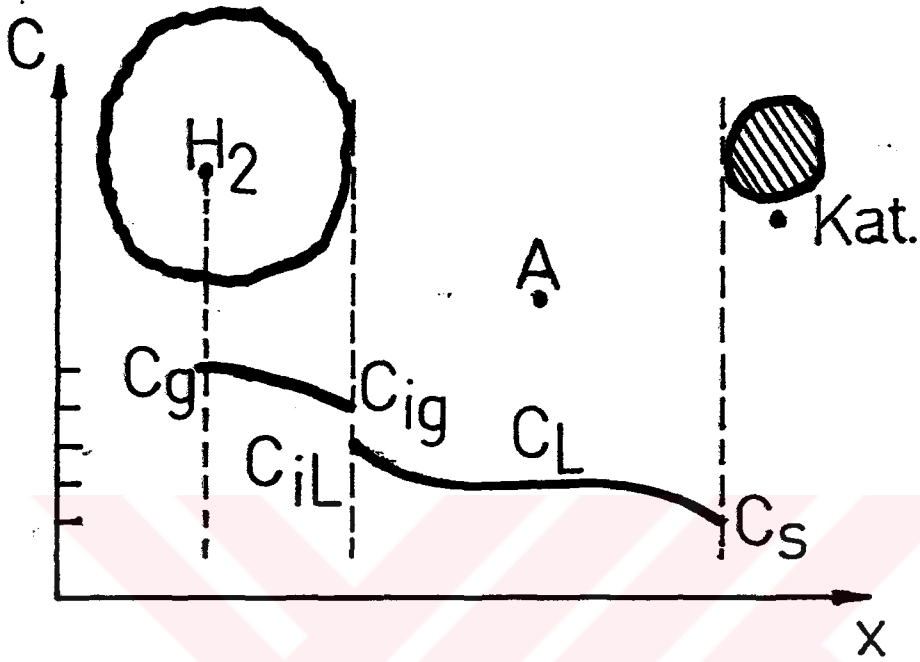


Şekil 2.1. Slurry reaktör

Burada bir gaz dağıtıcı ile hidrojen gazı, süspansiyon içerisinde dağıtılmaktadır. Pudra halinde katalizör partikülleriyle çalısma gözeltisi karıştırılarak elde edilen süspansiyon, kütle ve ısı aktarım dirençlerini düşük tutmaktadır. Tepkiyenler bulundukları faza göre fazlar arasında aktarılarak birbirleri ile temas etmektedir. Tepkime sonucu oluşan ürünler gaz veya sıvı faz içerisinde yer almaktadır.

Tepkiyenlerden biri gaz diğeri sıvı fazda ise her bir faz için farklı basamaklarla gerçekleşen kütle aktarımı farklı hızda olacaktır.

Şekil 2.2 'de verilen derişim profilinde hidrojenin katalizör yüzeyine aktarım basamakları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Slurry reaktörde gaz tepkiyenin derişim profili

Gaz tepkiyen için;

a. H_2 molekülleri gaz filmini geçerek gaz-sıvı ara yüzeyine taşınır.

$$r = k_{g0} \cdot a_g (C_g - C_{g0})$$

b. Seyreltik sistemler için gaz-sıvı arayüzeyinde Henry yasası geçerlidir.

$$C_{g0} = H_e \cdot C_{L0}$$

c. H_2 molekülleri gaz-sıvı arayüzeyinden sıvı yığınaına taşınır.

$$r = k_{L0} \cdot a_g (C_{L0} - C_L)$$

d. H_2 molekülleri katalizörü saran sıvı filmini aşarak, katalizör aktif yüzeyine taşınır.

$$r = k_{c0} \cdot a_c (C_L - C_s)$$

e. H_2 molekülleri katalizör aktif yüzeylerine daha önce taşınmış sıvı molekülleriyle (A) yüzey tepkimesi verir.

$$r = k \cdot a_c \cdot C_e$$

Tüm basamakları ifade eden eşitlikler birarada düzenlenirse,

$(1/k_o \cdot H_e) = (a_c/a_e) * [(1/k_o/H_e) + (1/k_L)] + [(1/k_c) + (1/k)]$ eşitliği elde edilir. Hidrojen gazının gözönürlüğü nedeniyle gaz tarafı film direnci ihmal edilerek ($C_e = C_{i0}$)

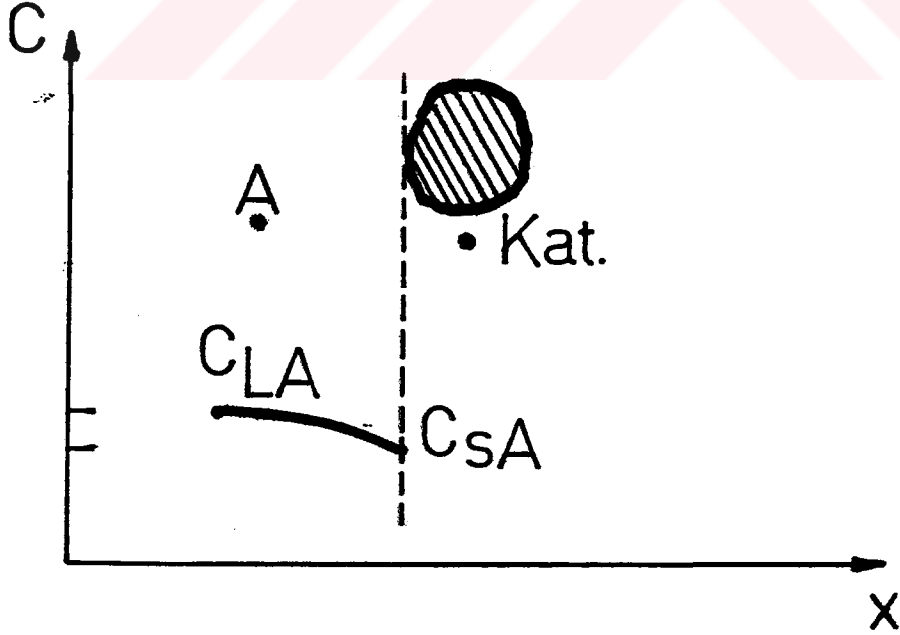
$$k_o \cdot H_e = 1 / [(a_c/a_e/k_L) + (1/k_c) + (1/k)]$$

eşitliği elde edilir. Diğer yandan gaz-sıvı arayüzeyinde gaz ile sıvı faz dengede olacağından ($C_e = H_e \cdot (C_L)_e$), hız ifadesi,

$$r = k_o \cdot a_c \cdot C_e = k_o \cdot H_e \cdot a_c \cdot (C_L)_e$$

şeklinde verilebilir (Smith 1981).

Sekil 2.3 'te verilen derişim profilinde sıvı tepkiyenin aktarım basamakları gösterilmiştir.



Sekil 2.3. Slurry reaktörde sıvı tepkiyenin derişim profili

Sıvı tepkiyen için;

a. Sıvı yığını içinde gözünmüş halde bulunan sıvı tepkiyen katalizör aktif yüzeyine taşınır.

$$r = k_m \cdot a_m (C_{La} - C_{sa})$$

b. Sıvı tepkiyen ile hidrojen molekülleri yüzey tepkimesi verir.

$$r = k_s \cdot C_{sa}$$

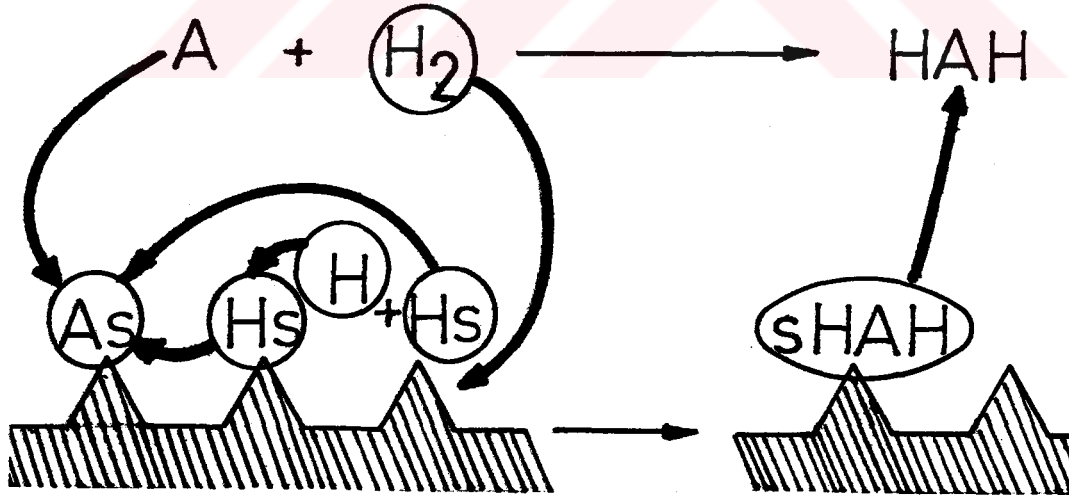
Eşitliklerin düzenlenmesiyle,

$$r = [1 / (1/k_s) + (1/k_m \cdot a_m)]^{-1} C_{La}$$

tepkime hız ifadesi elde edilir (Smith 1981).

B. Mekanizma ve Kinetik Modeller

Katalitik hidrojenasyon tepkimelerinde tepkiyenlerin yığın içinden difüzlenererek katalizör aktif yüzeylerine adsorpsiyonu ilk basamak, yüzey tepkimesi ikinci basamak ve oluşan ürünlerin desorpsiyonu ile tekrar yığın içine taşınması üçüncü basamaktır.



Yukarıda şematik olarak gösterilen tepkimede Hidrojen molekülleri katalizör aktif yüzeylerine taşınmakta, burada ayrılarak birbirine komşu iki aktif konumda aktiflenmiş ürün vermektedir.

Çözelti içindeki sıvı tepkiyenin ise uygun bir aktif konum ile aktiflenmiş ürün verdiği veya aktif konum üzerinde gaz fazı gibi davrandığı kabul edilmektedir.

a. Hidrojen ve sıvı tepkiyenin aktif konumlarla aktiflenmiş ürün oluşturarak yüzey tepkimesi verdiği düşünülürse aşağıdaki kinetik model ve tepkime denklemleri önerilebilir (Lemcoff 1977).

1. $H_2 + 2 S \rightleftharpoons 2 HS$ (H_2 adsorpsiyonu)
2. $A + S \rightleftharpoons AS$ (EAK'un adsorpsiyonu)
3. $AS + HS \rightleftharpoons ASH + S$ (1. yüzey tepkimesi)
4. $ASH + HS \rightleftharpoons HAHS + S$ (2. yüzey tepkimesi)
5. $HAHS \rightleftharpoons HAH + S$ (ürünün desorpsiyonu)

Her bir basamak elementer tepkime kabul edilerek tepkime hız ifadeleri yazılabilir.

$$r_1 = k_{1F} \cdot C_H \cdot S_V^2 - k_{1R} \cdot S_H^2$$

$$r_2 = k_{2F} \cdot C_A \cdot S_V - k_{2R} \cdot S_A$$

$$r_3 = k_{3F} \cdot S_A \cdot S_H - k_{3R} \cdot S_{AH} \cdot S_V$$

$$r_4 = k_{4F} \cdot S_{AH} \cdot S_H - k_{4R} \cdot S_{HAH} \cdot S_V$$

$$r_5 = k_{5F} \cdot S_{HAH} - k_{5R} \cdot C_{HAH} \cdot S_V$$

$$(\text{Toplam konum derişimi} = S_V + S_H + S_A + S_{AH} + S_{HAH} = 1)$$

1. Hidrojen adsorpsiyonu hız kısıtlayıcı olduğunda,

$$r_1 = \frac{k_{1F} \left(C_H - \frac{C_{HAH}/C_A}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \right)}{\left[1 + \left(\frac{C_{HAH}/C_A}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \right)^{1/2} + K_2 \cdot C_A + \left(\frac{K_2 \cdot K_3 \cdot C_A \cdot C_{HAH}}{K_4 \cdot K_5} \right)^{1/2} + \left(\frac{C_{HAH}}{K_5} \right) \right]^2}$$

2. EAK'un adsorpsiyonu hız kısıtlayıcı olduğunda,

$$r_2 = \frac{k_{2F} \left(C_A - \frac{C_{HAH}/C_H}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \right)}{\left[1 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} + \left(\frac{C_{HAH}/C_H}{K_1 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \right) + \left(\frac{C_{HAH}/C_H^{1/2}}{K_1^{1/2} \cdot K_4 \cdot K_5} \right) + \left(\frac{C_{HAH}}{K_5} \right) \right]}$$

3. Birinci yüzey tepkimesi hız kısıtlayıcı olduğunda,

$$r_3 = \frac{k_{3F} \cdot K_1^{1/2} \cdot K_2 (C_0 \cdot C_H^{1/2} - \frac{C_{HAH} / C_H^{1/2}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5})}{[1 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} + K_2 \cdot C_0 + (\frac{C_{HAH} / C_H^{1/2}}{K_1^{1/2} \cdot K_4 \cdot K_5}) + (\frac{C_{HAH}}{K_5})]^2}$$

4. İkinci yüzey tepkimesi hız kısıtlayıcı olduğunda,

$$r_4 = \frac{k_{4F} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 (C_0 \cdot C_H - \frac{C_{HAH}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5})}{[1 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} + K_2 \cdot C_0 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} \cdot (K_2 \cdot C_0) \cdot K_3 + (\frac{C_{HAH}}{K_5})]^2}$$

5. Ürünün desorpsiyonu hız kısıtlayıcı olduğunda,

$$r_5 = \frac{k_{5F} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 (C_0 \cdot C_H - \frac{C_{HAH}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5})}{[1 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} + K_2 \cdot C_0 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} (K_2 \cdot C_0) K_3 + K_1 K_2 K_3 K_4 C_0 C_H]}$$

hız ifadeleri elde edilir.

b. Sadece hidrojenin aktiflenmiş ürün verdiği varsayılırsa aşağıdaki kinetik model ve hız ifadeleri önerilebilir (Chaudhari vd 1985).

1. $H_2 + 2S \rightleftharpoons 2HS$ (H_2 adsorpsiyonu)
2. $A + HS \rightleftharpoons AHS$ (1. yüzey tepkimesi)
3. $AHS + HS \rightleftharpoons HAHS + S$ (2. yüzey tepkimesi)
4. $HAHS \rightleftharpoons HAH + S$ (Ürünün desorpsiyonu)

Her bir basamak elementer kabul edilerek tepki-
me hız ifadeleri yazılabilir.

$$r_1 = k_{1F} \cdot C_H \cdot S_0^2 - k_{1R} \cdot S_H^2$$

$$r_2 = k_{2F} \cdot C_0 \cdot S_H - k_{2R} \cdot S_{AH}$$

$$r_3 = k_{3F} \cdot S_{AH} \cdot S_H - k_{3R} \cdot S_{HAH} \cdot S_V$$

$$r_4 = k_{4F} \cdot S_{HAH} - k_{4R} \cdot C_{HAH} \cdot S_V$$

$$(Toplam\ konum\ derişimi = S_V + S_H + S_{AH} + S_{HAH} = 1)$$

1. Hidrojen adsorpsiyonu hız kısıtlayıcı olduğunda,

$$r_1 = \frac{k_{1F} \left(C_H - \frac{C_{HAH}/C_A}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \right)}{\left[1 + \left(\frac{C_{HAH}/C_A}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \right)^{1/2} + \left(\frac{K_2 \cdot C_A \cdot C_{HAH}}{K_3 \cdot K_4} \right)^{1/2} + \left(\frac{C_{HAH}}{K_4} \right) \right]^2}$$

2. Birinci yüzey tepkimesi hız kısıtlayıcı olduğunda,

$$r_2 = \frac{k_{2F} \cdot K_1^{1/2} \left(C_A \cdot C_H^{1/2} - \frac{C_{HAH}/C_H^{1/2}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \right)}{\left[1 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} + \left(\frac{C_{HAH}/C_H^{1/2}}{K_1^{1/2} \cdot K_3 \cdot K_4} \right) + \left(\frac{C_{HAH}}{K_4} \right) \right]}$$

3. İkinci yüzey tepkimesi hız kısıtlayıcı olduğunda,

$$r_3 = \frac{k_{3F} \cdot K_1 \cdot K_2 \left(C_A \cdot C_H - \frac{C_{HAH}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \right)}{\left[1 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} \cdot (K_2 \cdot C_A) + \left(\frac{C_{HAH}}{K_4} \right) \right]}$$

4. Ürün'ün desorpsiyonu hız kısıtlayıcı olduğunda,

$$r_4 = \frac{k_{4F} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \left(C_A \cdot C_H - \frac{C_{HAH}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \right)}{\left[1 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} \cdot (K_2 \cdot C_A) + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot C_A \cdot C_H \right]}$$

hız ifadeleri elde edilir.

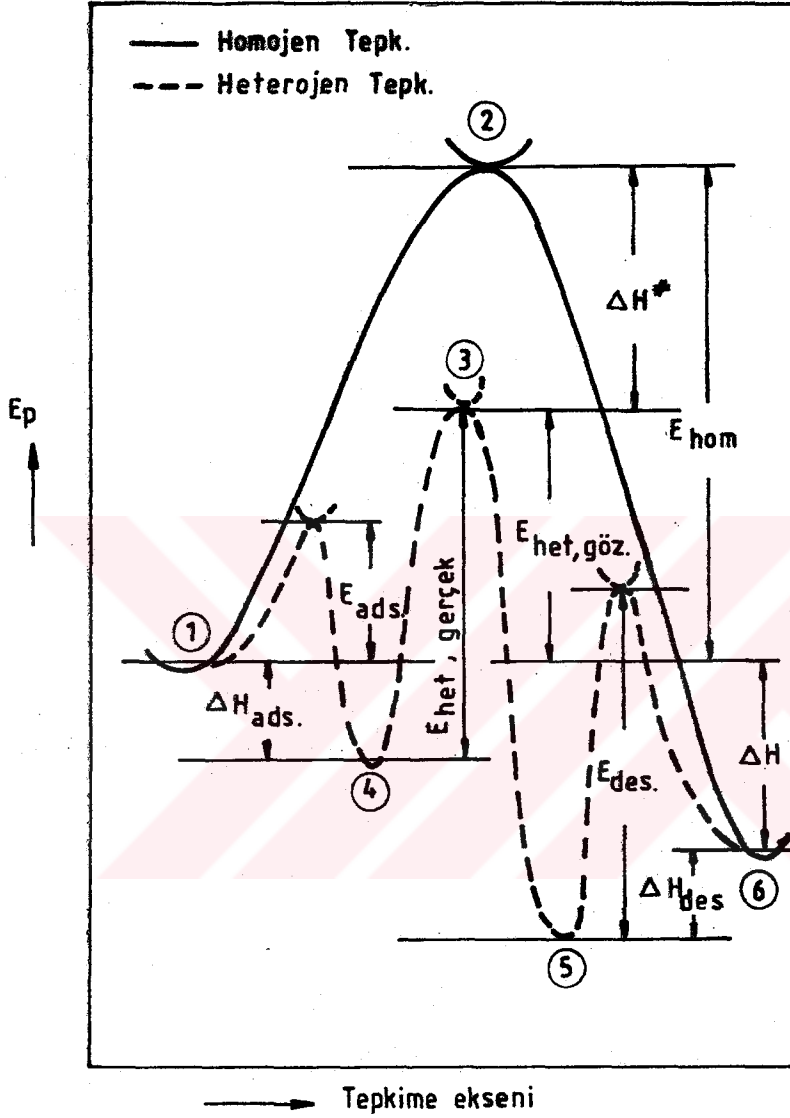
2.3.1. Katalizörün işlevi ve Aktivasyon Enerjisi

Katalizörler tepkime ortamında bulunan ve tepkime ile tüketilmeyen veya tüketildikleri halde tepkime sonunda yeniden elde edilen kimyasal maddeler olup tepkiyenleri tepkime verme açısından aktifleme işlevine sahiptirler.

Heterojen katalitik tepkime sistemlerinde tepkiyenler katalizör ile aktiflenmiş ürün oluşturarak enerji seviyelerini artırırılar. Örneğin; Hidrojenasyon ve dehidrojenasyon katalizörleri (Pt , Pd , Ni vd.) hidrojeni kolayca tutarak aktiflenmiş ürün (Pt-H , Pd-H , Ni-H vd.) oluştururlar. Bunlar arasında özellikle Pd katalizörü hidrojeni pargalayarak aktiflenmiş ürün vermesiyle yeteneklidir.

Ne tür fazda yürürse yürüsün, her tepkimenin gerçekleştiği belli bir enerji seviyesi vardır. Tepkiyenlerin bulunduğu bu nokta "AKTIFLENMİŞ KOMPLEKS" olarak adlandırılır. Aktiflenmiş kompleks noktasındaki tepkiyenlerin bulundukları enerji seviyesi ise "AKTİVASYON ENERJİSİ" olarak tanımlanır.

Heterojen tepkime sistemleri ile homojen tepkime sistemleri arasında aktivasyon enerjisi yönünden ilişki kurulabilir. Tepkiyenler ile katalizör farklı fazlarda bulunuyorlarsa deneysel verilerden Heterojen Aktivasyon Enerjisi (E_{het}) , aynı tepkimenin katalizör bulunmayan bir ortamda yapılması durumunda ise Homojen Aktivasyon Enerjisi (E_{hom}) hesaplanabilir. Aktivasyon enerjileri arasındaki fark, tepkiyenlerin bulundukları enerji seviyesinden tepkime verebilecekleri enerji seviyesine gelmelerini kesin olarak açıklar.



1. Tepkiyenler
2. Homojen aktiflenmiş kompleks
3. Adsorplanmış aktiflenmiş kompleks
4. Adsorplanmış tepkiyenler
5. Adsorplanmış ürünler
6. Ürünler

Sekil 2.4. Aktivasyon Enerjisi

Heterojen aktivasyon enerjisi, Homojen aktivasyon enerjisinden farklı olarak kesin bir düşüş gösterir. Bu fark adsorpsiyon ısıdır (ΔH_{ads}).

Heterojen tepkimelerde tekiyenlerin adsorplanma potansiyel engeli (E_{ads}) aşıldıktan sonra, adsorpsiyon gerçekleşir. Enerji seviyesi tekrar düşen tepkiyenler tepkime enerji seviyesini yeniden aşarak ($E_{het,gez}$), tepkime oluşur. Son olarak oluşan ürünlerin desorpsiyon potansiyel engeli (E_{des}) aşılarak proses tamamlanır.

Heterojen ve Homojen proseslerde başlangıç ve son enerji seviyeleri aynı kaldığından tepkime entalpisi (ΔH) aynı kalır.

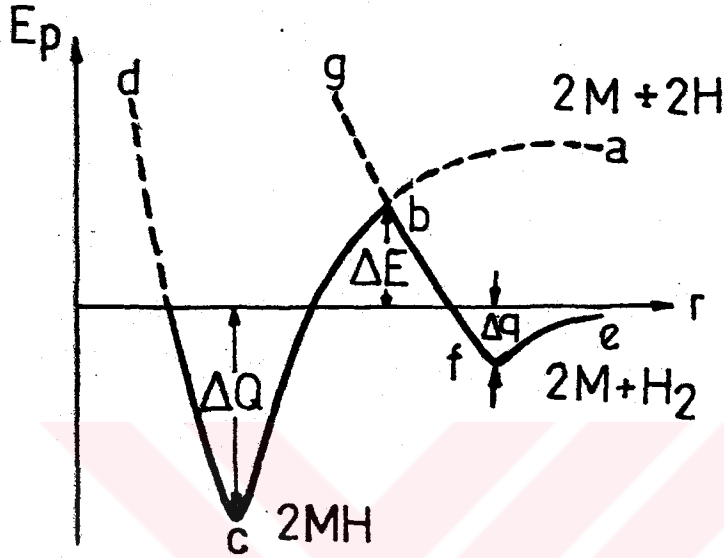
Arrhenius bağıntısı [$k=k_0 \cdot \exp(-E_a/R.T)$] kullanılarak deneysel verilerden hesaplanan aktivasyon enerjisi, gözlenen aktivasyon enerjisidir. Buna adsorpsiyon entalpisi eklenerek gerçek aktivasyon enerjisi, ($E_{het,gez} = E_{hom} - \Delta H^*$) bulunur (Panchenkov ve Lebedev 1976).

2.3.2. Tepkiyenlerin Adsorpsiyonu

Katı katalizör yüzeyine gaz tepkiyenlerin adsorpsiyonu iki şekilde olur. Bunlar Vander waals tipi adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Şekil 2.5 'te Hidrojenin moleküler ve atomik halde bir metal yüzeyine adsorpsiyonu verilmiştir.

Vander waals tipi adsorpsiyonda moleküller arasındaki çekim kuvvetleri nedeniyle hidrojen molekülleri metal yüzeyine zayıfca tutnurlar.

Bu durum şekil üzerinde e,f,b,g yolunun izlendiği $2M+H_2$ potansiyel eğrisi ile gösterilmiştir. Metal yüzeyinden belli bir uzaklıkta bulunan moleküllerin enerji seviyeleri yüzeye yaklaşımları ile düşmekte ve küçük bir minimumdan geçerek yeniden artmaktadır. Bu tip adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı çok küçüktür.



Şekil 2.5. Adsorpsiyon Potansiyel Eğrisi

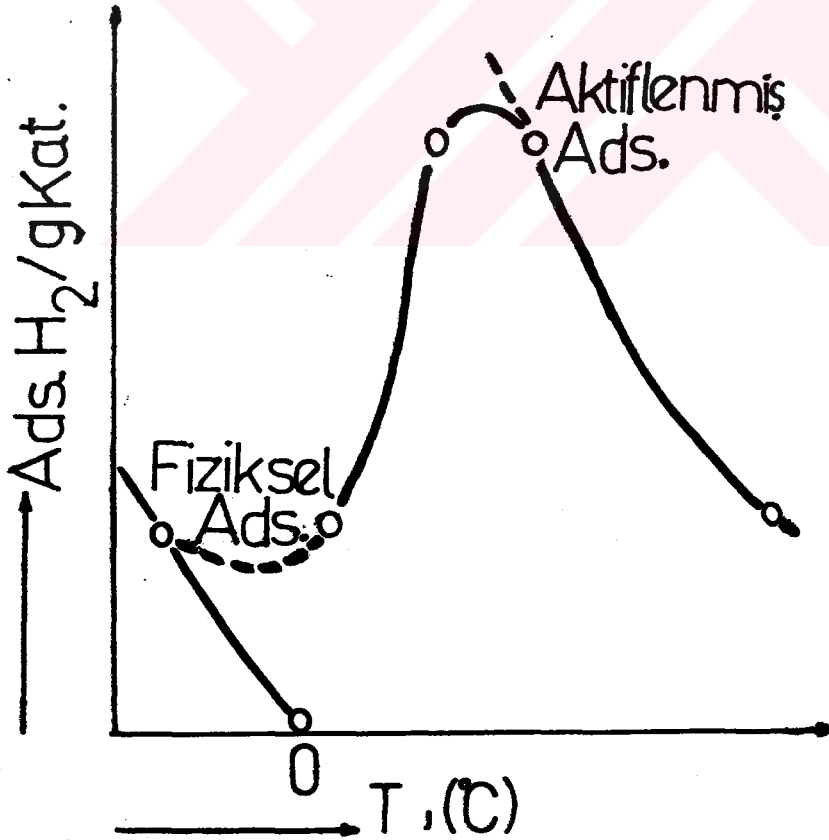
Kimyasal adsorpsiyonda ise moleküler hidrojen ayrışarak metal yüzeyi ile MH yapısını oluşturur. Bu durum a,b,c,d yolu ile verilen $2M+2H$ potansiyel eğrisi ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon ısısı yüksektir.

Gerçekte metalik bir katı olarak katalizörün kullanıldığı bir tepkime sisteminde her iki tip adsorpsiyonda aynı anda olur.

Başlangıçta Vander waals tipi adsorpsiyon ile yüzeye adsorplanan moleküller şekil üzerinde e,f,b,c,d yolunu izleyerek kimyasal olarak adsorplanırlar. Metal yüzeyinden belli bir mesafede bulunan Hidrojen molekülleri, $2M+H_2$ potansiyel eğrisinden $2M+2H$ potansiyel eğrisine geçişte Aktivasyon Enerjisi (E_a) kullanırlar. Daha sonra bir minimumdan geçen, bir karakteristik potansiyel eğrisi vererek enerji seviyelerini yeniden yükseltirler.

Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonla adsorplanmış hidrojenin enerji seviyesi arttığından tepkime vermesi açısından yeterince aktiflenmiştir denir ve bu nokta "AKTİFLENMİŞ ADSORPSİYON" olarak tanımlanır. Şekil 2.6 da aktiflenmiş adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi adsorplanan hidrojen miktarı ile karakterize edilmiştir.

Sıcaklığın artması genellikle adsorpsiyonu yavaşlatır. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğinden aktiflenmiş adsorpsiyon sıcaklığında adsorplanan hidrojen miktarı maksimum değerindedir. Sıcaklığı bu noktadan itibaren arttırmak kimyasal olarak adsorplanan hidrojen miktarını azaltacağından tepkime ile tüketilebilecek tepkiyen miktarını da azaltmış olacaktır.



Şekil 2.6. Adsorplanan H₂ 'nin sıcaklıkla değişimi

2.3.3. Kinetik ve Difüzyon kontrollü Prosesler

Heterojen katalitik tepkimeler tepkiyenlerin katalizör aktif yüzeylerine difüzyonu ile gerçekleşirler. Olusan tepkimenin hızı difüzyon hızından büyükse tüm tepkime hızı difüzyon kontrollüdür. Tepkime hızı difüzyon hızından küçük ise tüm tepkime hızı yüzey tepkimesinin hızı tarafından kontrol edilir ve kinetik kontrolü olarak adlandırılır.

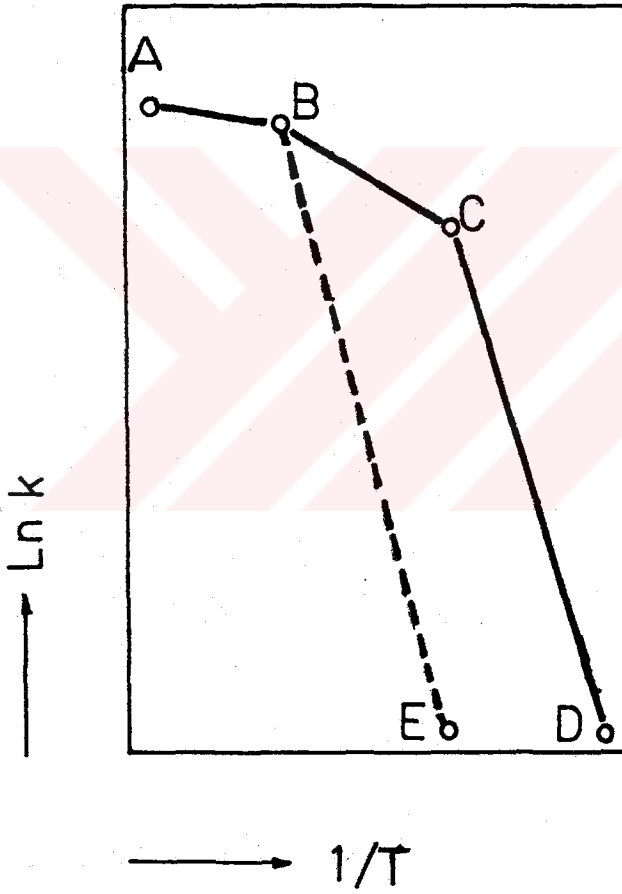
Difüzyon hızı sayısal olarak yüzey tepkimesi hızına yakın ise tüm tepkime hızı geçiş bölgesinde yer alır.

Heterojen tepkime sistemleri ortam sıcaklığından büyük ölçüde etkilenirler. Örneğin; Sıcaklığın 10 °C artması difüzyon hızını 1.2 kat arttırırken tepkime hızını 4.0 kat arttırır. Diğer bir deyişle sıcaklığın azalması tepkime hızını difüzyon hızından daha fazla düşürür. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda heterojen katalitik prosesler genellikle kinetik kontrollüdür.

Sıcaklıkla gözlenen hız sabiti arasındaki ilişki Şekil 2.6 'da verilmiştir. Şekilde AB doğrusu ile gösterilen bölgede hız sabiti sıcaklıktan çok az etkilenir. Bu aralık difüzyon kontrollü bölgedir.

BC ve CD doğrularının eğimi Aktivasyon enerjilerine karşılık gelir. Bu nedenle BC aralığında tüm tepkime hızı, tepkime ve difüzyon hızına eş anlı olarak bağlı ve CD aralığında ise sadece yüzey tepkimesinin hızına bağlıdır. BE aralığında ise tüm tepkime hızı aktivasyon enerjisinin büyük olması nedeniyle kinetik kontrollü olup, prosesi bir bütün olarak tanımlar (Panchenkov ve Lebedev 1976).

$$-\frac{E}{R} = \frac{\Delta(\ln k)}{\Delta(1/T)}$$



Sekil 2.7. Tepkime hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

2.4. Antrakinon Prosesi

Kimyasal yöntemle H_2O_2 üretiminin yapıldığı bir prosestir.

Bu Prosesin girdileri özgün tanımları ile bilinirler. Proseste Alkilantrakinonlar "ÇALIŞMA MATERYALI", organik çözücüler "ÇALIŞMA ÇÖZÜCÜLERİ" ve Alkilantrakinonların organik çözücülerde çözünmesi ile hazırlanan gözettiler ise "ÇALIŞMA ÇÖZELTİLERİ" olarak tanımlanırlar.

Prosesin maliyetine etki eden hususlar;

Hidrojenasyon katalizörlerinin hazırlanması ve rejenere edilme masrafları,

Çalışma gözettilisinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden gelen kayıplar,

H_2O_2 'in değiştirilmesi,

Hidrojen (H_2) ve Oksijen (O_2) tüketimi, şeklinde sıralanabilir.

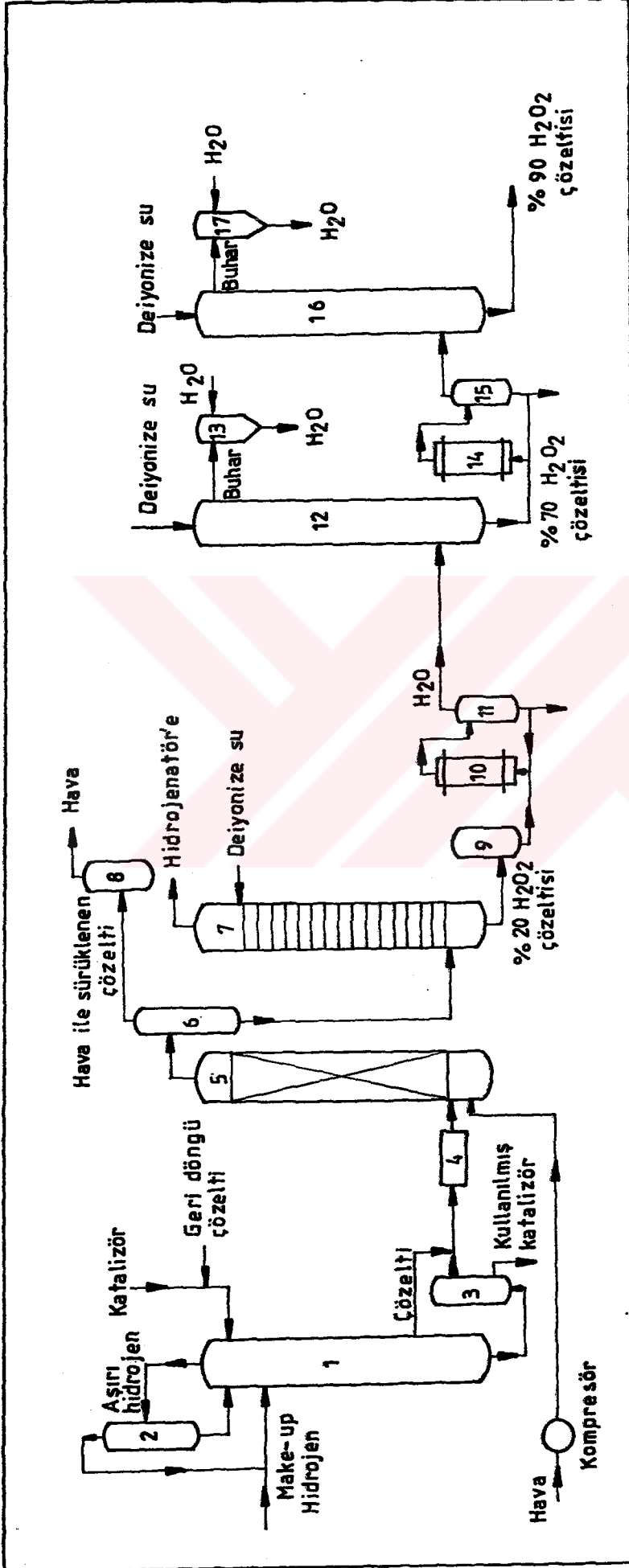
Antrakinon prosesi sürekli işletimle H_2O_2 üreten bir prosestir. Hidrojenasyon, Oksidasyon, Ekstraksiyon ve Destilasyon olmak üzere dört ana ünite ve yan üniteler içerir (Powell 1968).

Antrakinon prosesine ait bir akım şeması Şekil 2.8 'de verilmiştir.

2.4.1. Çalışma Materyalleri

Antrakinon prosesinde stokiyometrik olarak 1 gmol kinon yapısının hidrojenlenmesi için 1 gmol hidrojen harcanır ve 1 gmol hidrokinon yapısı elde edilir. Bu hidrokinon yapısının, prosesin oksidasyon basamağında otoksidasyona tabi tutulması ile H_2O_2 ve tekrar kinon yapısı elde edilir.

Üretilen H_2O_2 derişimi stokiyometrik olarak çalışma gözettilisindeki kinon derişimine bağlıdır. Bu nedenle Hidrojenasyon tepkimesinde girdi olarak kullanı-



- | | | | |
|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1- Hidrojenasyon ünitesi | 6- Ayrıcı | 11- Ayrıcı | 16- Destilasyon ünitesi II |
| 2- Ayrıcı | 7- Ekstraksiyon ünitesi | 12- Destilasyon ünitesi I | 17- Jet spray yoğuşturucu |
| 3- Filtre | 8- Aktif kömürlü absorblayıcı | 13- Jet spray yoğuşturucu | |
| 4- Soğutucu | 9- Organik artıklar | 14- Buharlaştırıcı | |
| 5- Oksidasyon ünitesi | 10- Buharlaştırıcı | 15- Ayrıcı | |

Şekil . 2.8 ANTRAKİNÖN PROSESİ Akım Şeması.

İlacak Alkilantrakinon'un gelişme gözücüsü içindeki gözünürlüğü çok önemlidir.

Endüstriyel amaçla kullanılabilecek gelişme materyalleri Tablo 2.1 'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Gelişme Materyalleri

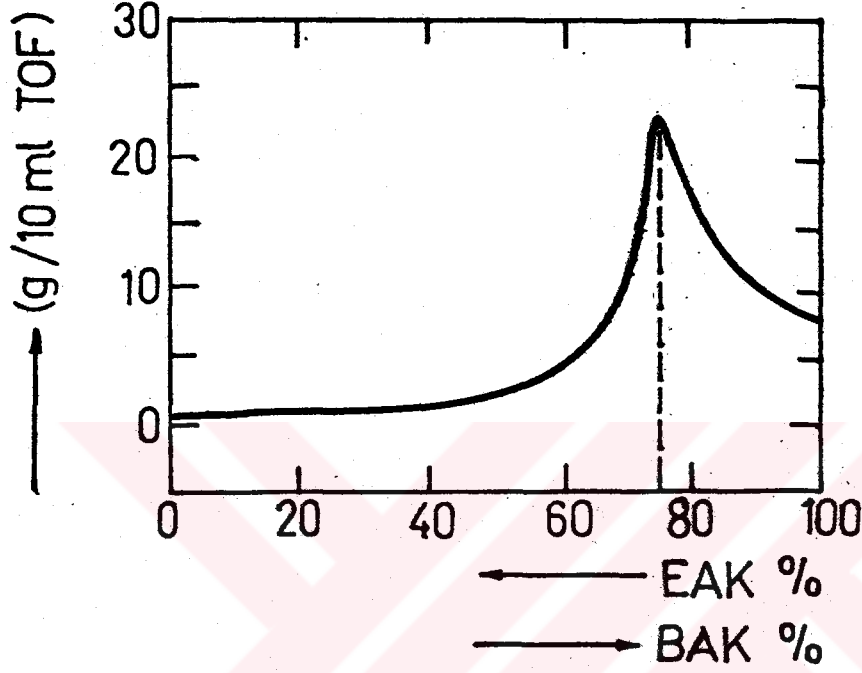
2-Etil- Antrakinon	2,3-dimetil-Antrakinon
2-izo-propil-Antrakinon	1,4-dimetil-Antrakinon
2-sek-bütıl-Antrakinon	2,7-dimetil-Antrakinon
2-ter-bütıl-Antrakinon	2-izo-sek-amıl-Antrakinon
1,3-dimetil-Antrakinon	2-ter-amıl-Antrakinon

2.4.2. Gelişme Materyali olarak Ötektik Alkilantrakinon karışımları

Antrakinon posesi ile H_2O_2 üretiminde gelişme gözücüsü içinde gözünen gelişme materyalinin miktarının yüksek tutulması amaçlanır. Bu nedenle gelişme materyali olarak Alkilantrakinonların yanı sıra bunların ötektik karışımları da kullanılır (Darbee ve Kreuz 1960).

Sekil 2.9 'da Bütilantrakinon (BAK)-Etilantrakinon ötektik karışımının Trioktilfosfat (TOF) 'taki gözünürlük eğrisi verilmiştir. Gözünürlük eğrisinden anlaşıldığı gibi en iyi gözünürlük değeri, eğrinin maksimum yaptığı noktadadır. Bu noktada % 73.5 BAK ve % 26.5 EAK bulunmaktadır. BAK-EAK ötektik karışımının erime noktası $42^{\circ}C$ 'dir. Genellikle kullanılan ikili ötektik karışımlar Tablo 2.2 'de verilmiştir.

Birim gelişme gözeltisi hacminde gözünebilen gelişme materyalinin artması, üretilen H_2O_2 miktarının artmasına neden olacağından, ötektik karışımların kullanılması prosesin verimini arttırmaktadır.



Sekil 2.9. BAK-EAK ötektik karışımının TOF 'daki çözünürlüğü (40 °C)

Tablo 2.2. Ötektik Alkilantrakinon karışımları

% 44.5	2-Etil- Antrakinon
% 55.5	2-Ter-Bütil- Antrakinon
Erime noktası : 69 °C	
% 31.5	2-Ter-Bütil- Antrakinon
% 68.5	2-Sek-Bütil- Antrakinon
Erime noktası : 43 °C	
% 26.5	2-Etil- Antrakinon
% 73.5	2-Sek-Bütil- Antrakinon
Erime noktası : 42 °C	

2.4.3. Çalışma gözücüleri ve gözücü karışımları

Antrakinon prosesinde kullanılan çalışma gözücüleri ve gözücü karışımlarının kinon ve hidrokinon yapısındaki bileşikleri yeterince gözebilecek güçte olması gerekir.

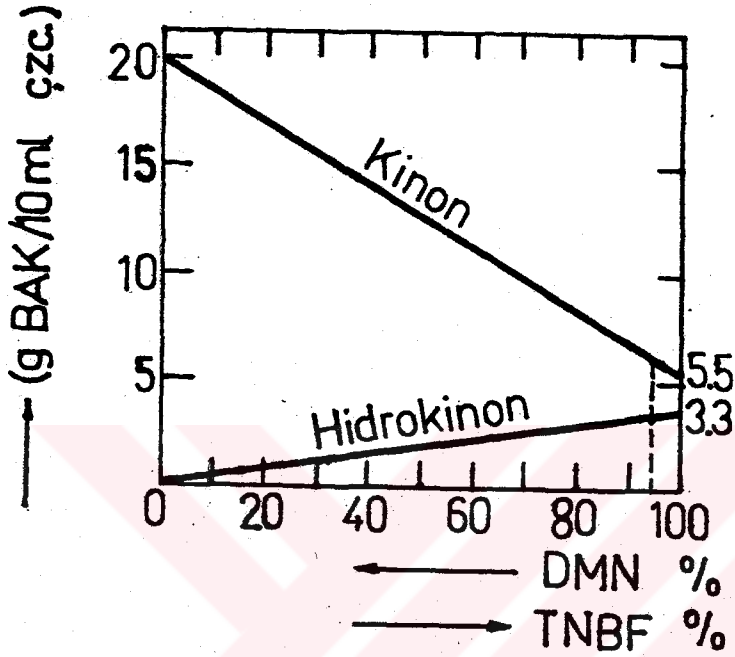
Çalışma gözettisinin hazırlanması sırasında kullanılan gözücü karışımı polar olmayan kinon yapılarını fazla gözen "KINON TİPİ" ve tepkime ile oluşan polar hidrokinon yapılarını fazla gözen "HİDROKINON TİPİ" gözücülerden oluşmalıdır (Darbee ve Conroy 1960).

Antrakinon prosesinde kullanılabilecek gözücülerin özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

- a. Alkilantrakinon yapılarını yeterince gözmelidir.
- b. Alkilantrahidrokinon yapılarını yeterince gözmelidir.
- c. Hidrojenasyon ve oksidasyon basamağında kimyasal tepkimeye karşı inert olmalıdır.
- d. Ucuz olmalı ve toksik olmamalıdır.
- e. Kaynama noktası yüksek olmalıdır.
- f. Suda çözünmemelidir.
- g. Ekstraksiyon basamağında su ile yüksek dağılma katsayısı vermelidir.

Hidrokinon yapılarının çözünürlüğü kinon yapılarına kıyasla daha küçüktür. Bu nedenle bir gözücü karışımındaki kinon tipi gözücünün hidrokinon tipi gözücüye oranının bilinmesi gerekir. Buna bir örnek olması bakımından Dimetilnaftalin(DMN) ile Tri-N-Bütilfosfat(TNBF) gözücü karışımındaki 2-Sek-Bütil- Antrakinon'un çözünürlüğü Şekil 2.9 'da verilmıştır. Burada en uygun çalışma gözücüsü % 5.2 DMN ve % 94.8 TNBF içerir.

Antrakinon prosesinde endüstriyel olarak kullanılabilecek gözücüler Tablo 2.3 'te verilmıştır.



Sekil 2.10. BAK'un TNBF-DMN 'deki gözünürlüğü (25 °C)

Tablo 2.3. Çalışma gözücüleri

Benzen	Aromatik Alkoller
Dimetilformamid	Aromatik Esterler
Ksilen	Di-izo-Bütil- Keton
Anisol	Etil-Benzoat
Heptil Alkol	Polialkil Benzen
Oktil Alkol	Tri-N-Bütil- Fosfat
Metilsiklohegzan	Di-Bütil- Ftalat
Metilsiklohegzan-ol-asetat	Tetralin
Dimetil-Naftalin	Bütil Alkol
Metil-Naftalin	izo-Bütil Alkol
Ter-Bütil- Toluen	Amil- Asetat
Ter-Bütil- Ksilen	izo-Amil- Asetat
Di-izo-Bütil- Karbinol	Fosforik Asit Esterleri

2.4.4. Galışma gözeltileri

Antrakininon prosesinde kullanılan galışma gözeltileri, Tablo 2.1 'de verilen galışma materyallerinden en az birini ve Tablo 2.3 'te verilen galışma gözücülerinden en az ikisini iğerirler. Bununla birlikte üç bileşenli bir gözücü karışımı iğerisinde gözünmüş bir alkilanttrakininonu galışma gözeltisi olarak kullanan antrakininon prosesi de bulunmaktadır. örneğın % 15 EAK % 20 Ksilen, % 40 Asetofenon ve % 25 Oktanol bileşenlerinden olusan bir galışma gözeltisinin endüstriyel kapasitede kullanımı mevcuttur (Farrell 1961).

Sürekli işlelimle H_2O_2 üreten Antrakininon prosesinde galışma gözeltilerinin gevrım sırasında yapılarının korunması çok önemlidir. Yaklaşık 250 hidrojenasyon - oksidasyon gevrimiyle galışma materyalleri proste kullarılmayan organik yapılara dönüşür. Bu nedenle galışma gözeltisi oksidasyondan sonra Alkali metal hidroksitleriyle rejenere edilirler. Galışma gözeltisinin yapısının korunmasında etkin yollardan bir tanesi de galışma gözeltisinin oksidasyondan sonra bir katalizör ile dehidrojenasyonudur. Bu yolla galışma gözeltisi iğindeki tetrahidrokinon yapıları kinon yapılarına dönüştürölür (Hiratsuka 1964).

2.4.5. Antrakininon prosesinde hidrojenasyon basamağı ve kullanılan katalizörler

Antrakininon prosesini kullanarak H_2O_2 üreten ticari işletmeler galışma gözeltisi iğerisinde asıltı haline gelmiş katalizörlerle galışırlar. Partiköl gapı 0.0254 mm. ile 2.54 mm. olan bu katalizörlerin hidrojenasyon reaktöründe galışma gözeltisi ve hidrojen gazı ile karışması sağlanır. Katalizör aktif yüzeylerine difüzyonla gelen tepkiyenler burada hidrojenasyon tepkimesi vererek kinon yapılarının hidrokinon yapılarına dönüşmesini sağlarlar (Le Feuvre ve Morgan 1960).

Antrakinon prosesinde kullanılan katalizörler ve taşıyıcıları Tablo 2.4 'te verilmiştir.

Tablo 2.4 Kullanılan katalizörler

Katalizörler	Katalizör Taşıyıcıları
Raney-Nikel	Aluminyum Oksit
Ruthenyum	Mağnezyum Oksit
Rubidyum	Titanyum Oksit
Platin	Silika-Alumina
Rodyum	Silika-jel
Palladyum	Çar Kömürü
Tungusten	Aktif Karbon
	Kalsiyum Fosfat
	Dolomit

Alaşım Katalizörler : Ni-Sn , Ni-Pb , Ni-Al₃ , Ni₂-Al₃

Kullanılan katalizörler gözenek büyüklüğü ve metal içeriği yönünden önemlidir. Kullanılan taşıyıcının tipine bağlı olarak değişen gözenek büyüklüğü tepkiyenlerin aktif yüzeylere taşınmasında, metal içeriği ise yan ürünlerin oluşumunda etkilidir. Antrakinon prosesinde kullanılan katalizörlerin gözenekliliği yüksek ve metal içeriği % 0.01 ile % 10 arasında olmalıdır (Laporte Chem. 1959).

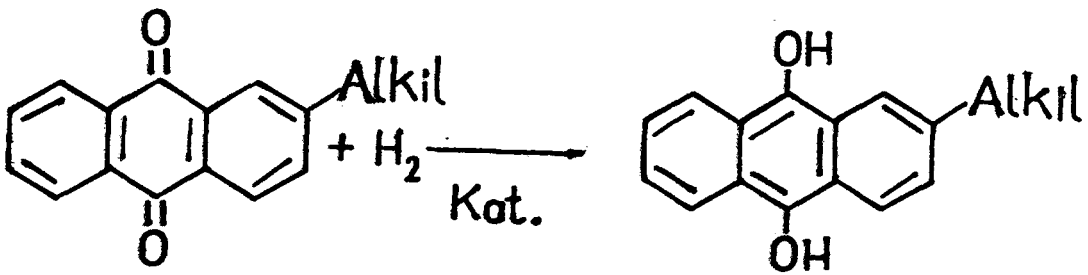
Alkilantrakinonların hidrojenasyonunda katalizörlerin kullanılmadan önce ısıtılma tabi tutulmaları katalizörün seçimliliği yönünden gereklidir. Bu amaçla kullanılan katalizörlerin üzerinden 150 - 650 °C 'de hidrojen gazı geçirilerek aktif hale gelmesi sağlanır. Ön işlem koşulları ve seçimlilik değerleri Tablo 2.5 'te verilmiştir.

Tablo 2.5. Katalizörlerin ön işlem koşulları ve seçimlilik değerleri

Katalizör	Palladyum siyahı	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CaO.Al ₂ O ₃	Raney Nikeli
Sıcaklık(°C)	150-350	150-650	150-650	200-300
Süre(dk)	10-60	10-240	10-240	10-120
İşlem görmüş katalizör	1/250	1/1300	1/1900	1/90
İşlem görmemiş katalizör	1/1000-1/2000	1/1300-1/2300	1/2000-1/2500	1/100-1/1600

Tablo 2.5 'te verilen seçimlilik değerleri hidrojenasyon tepkimesi ile oluşan ürünlerden Tetrahidro-antrakinon 'un kendisine karşılık gelen Antrahidrokinon 'a oranı olarak verilmiştir (Peterson 1977).

Antrakinon prosesinde ilk basamak Alkilantrakinonların hidrojenasyonunun gerçekleştirildiği basamaktır. Bu basamakta,



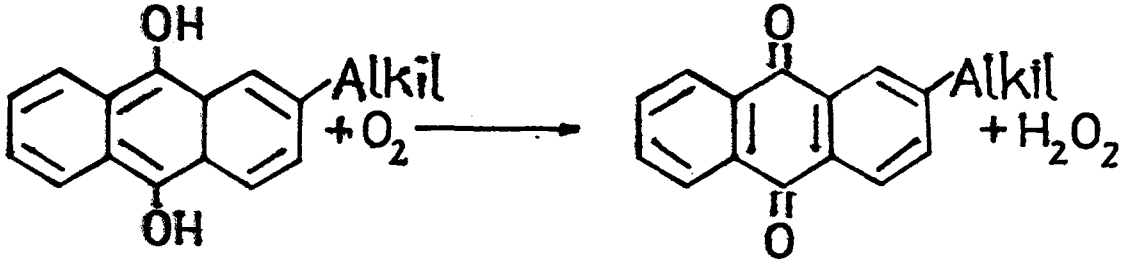
Alkil-Antrakinon

Alkil-Antrahidrokinon

tepkime denklemine göre Alkilantrakinonlardan, Alkilantrahidrokinonlar elde edilir. Çalışma materyali çalışma gözeltisinde asıltı haline gelmiş katalizör üzerinde hidrojenasyon tepkimesi verir.

2.4.6. Oksidasyon basamağı

Alkil-antrakinonların hidrojenasyonu ile elde edilen Alkil-antrahidrokinonlar hava oksijeni ile ,



Alkil-Antrahidrokinon Alkil-Antrakinon Ürün

tepkime denklemine göre otoksidasyon tepkimesi vererek yeniden Alkil-antrakinonlara dönüşürler. Ürün karışımı ek olarak H_2O_2 içerir.

Otoksidasyon tepkimesi oksijen varlığında kendi kendine yürür. Fakat oluşabilecek yan ürünler etkin oksidasyon katalizörleri kullanılarak [NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 ve NH_4OH] azaltılabilir. Bu katalizörler oksidasyon ortamını bazikleştirerek oksidasyonun daha hızlı olmasını sağlarlar. Ancak oksidasyon basamağından alınan gözeltiden bu katalizörlerin ayrılması ek bir işlem gerektirir (Schumb 1955).

Antrakinon prosesinin verimi hidrojenasyon ürünlerinin çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle tamamen hidrojenasyon verimine bağlıdır. Diğer bir deyişle oksidasyon basamağı, verim yönünden hidrojenasyon tarafından kontrol edilir.

2.4.7. Ekstraksiyon ve Destilasyon basamağı

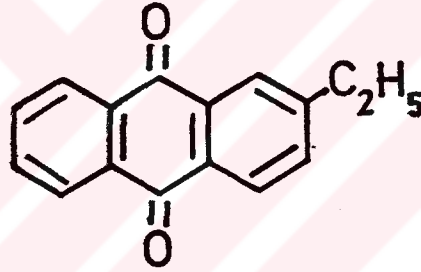
Oksidasyon basamağından alınan gözeltinin su ile ekstraksiyonu sonucunda, H_2O_2 , organik fazdan su fazına alınır. Geri kalan organik faz yeniden hidrojenasyon basamağına gönderilerek bir gevrim oluşturulur.

Seyreltik H_2O_2 gözeltisi olan sulu faz destilasyon basamağına gönderilerek deriştirilir.

Ekstraksiyon ile elde edilen seyreltik H_2O_2 destilasyonla % 70 'lık ve ikinci bir destilasyonla da % 90 'lık olarak deriştirilir. Seyreltik H_2O_2 gözeltisinin deriştirilmesi % 5 , % 10 , % 25 , % 60 ve % 90 'lık gibi çeşitli ticari spesifikasyonlara göre yapılır (Powell 1968).

2.5. 2-Etil-Antrakinin 'un hidrojenasyonu

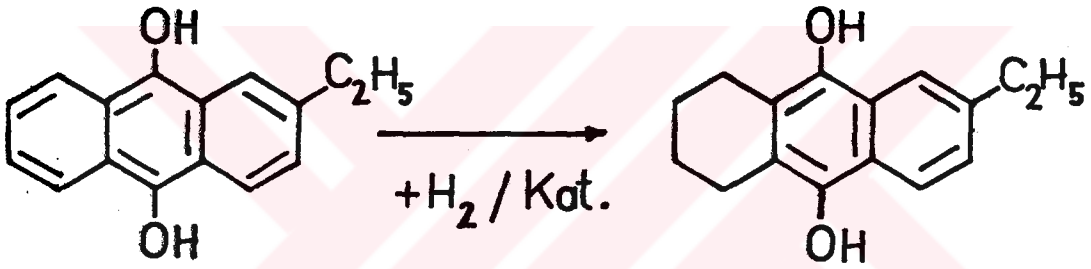
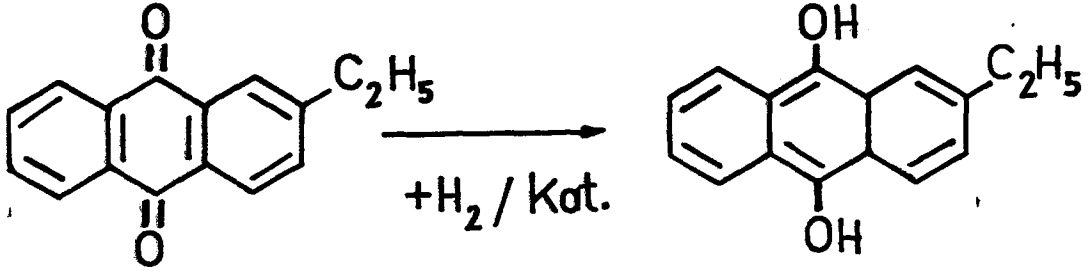
Antrakinin prosesinde hidrojenasyona girdi olarak kullanılan temel gelişme materyali 2-Etilantrakinin dir (EAK).



2-Etil-9,10-Antrasen-dion

EAK birbirine bitişik üç aromatik halkadan oluşmuş bir Antrasen türevi olup 2-Etil-9,10-Antrasen-dion şeklinde de adlandırılabilir. Aromatik yapının ortasındaki halka üzerinde yapıya konjuge diketon olma özelliği kazandıran iki adet $C=O$ çift bağı ve yanındaki halka üzerinde yapıya alkilantrakinin olma özelliği kazandıran bir adet CH_3-CH_2- (etil) grubu bulunmaktadır.

EAK 'un hidrojenasyonu oda koşullarında ve 1-2 atm. hidrojen basıncında katalizör üzerinde yapılır. Tepkime iki basamakta ardışık olarak gerçekleşir ve iki tip ürün oluşur. Birinci ürün $EAKH_2$ ve ikinci ürün ise H_4EAKH_2 'dir.



Tepkime denklemine göre, birinci basamakta 1 g/mol H_2 harcanarak $C=O$ çift bağları ve ikinci basamakta ise 2 g/mol H_2 harcanarak yan aromatik halka üzerindeki $C=C$ çift bağları doyurulur.

Tepkime denkleminde anlaşılabileceği gibi hidrojenasyon tepkimesi 1 g/mol EAK başına 3 g/mol H_2 harcanması ile durma eğilimi gösterir. Son tepkime ürünü 2-Etil-5,6,7,8-tetrahidro-Antrahidrokinon'dur (Loşonczı vd 1978).

İki basamakta gerçekleşen ardışık hidrojenasyon tepkimesini ara basamakta kontrol etmek amacıyla katalizörün seçiciliğinin arttırılmasına ilişkin çalışmalar literatürde yer almaktadır.

Katalizörün fiziksel veya kimyasal bir yöntem kullanılarak özelliklerinin değiştirilmesi seçiciliği-

nin artmasında etkin bir yoldur. Kullanılan katalizörün cinsine bağlı olarak tepkime sırasında açığa çıkan hidrojen adsorpsiyon ısısının artışı katalizörün seçiciliğinin artması anlamına gelir (Fasman vd 1982).

Kinetik parametreleri temel alan simülasyon yöntemlerinde ise ardışık hidrojenasyon tepkimelerinin seçimliliğine hidrojen basıncının etkisi yer alır (Niklasson vd 1987).

EAK 'un hidrojenasyonu tepkimesinde kullanılan katalizörlerin seçiciliğinin tepkime ürün dağılımına etkisi düşünüldüğünde konu daha da önem kazanır. Bu amaçla;

Katalizörün 80-200 °C 'de su buharı ile rejenerasyonu sonucu seçimliliğinin artması (Theodore vd 1963)

Soymetalik katalizörlere destek katısı olarak kullanılan maddelerin ardışık hidrojenasyon tepkimelerinde seçimliliği etkilemesi (Foret 1967)

Alaşım katalizörlerin bazik ortamda katı-sıvı ekstraksiyonuyla seçiciliğinin artması (Franchuk vd 1973 gibi özellikler çeşitli araştırmalara konu olmuştur.

Literatürde yer alan EAK 'un hidrojenasyonu çalışmalarında ise çalışma gözeltisinin özellikleri üzerinde ısrarla durulmaktadır (Csuros vd 1971).

Ardışık hidrojenasyon tepkimesinin bir açıklaması Losonczi vd tarafından şu şekilde yapılmıştır;

Katalizör aktif yüzeylerine EAK 'un adsorpsiyonu sırasında etil grubuyla aromatik halka arasındaki bağ uzar. Bunun nedeni katalizör yüzeyine yakın bölgelere alkil gruplarının taşınmasının aromatik halka tarafından engellenmesidir. Hidrojenasyonun etil grubu içermeyen halka üzerinde gerçekleşmesi etil grubunun yüzeyden uzak olduğunu açıklar. Ayrıca Antrasenik yapı, Naftalinik yapıya dönüşerek delokalizasyon enerjisini küçük tutmak ve daha sağlam bir yapı oluşturmak ister.

Antrasenin delokalizasyon enerjisi = 5.314 BETA

Naftalinin delokalizasyon enerjisi = 3.683 BETA

Fark enerji = 1.631 BETA

Aromatik bileşikler için BETA = -16 , -20 kcal / g mol
'dür (Losonczi vd 1978).

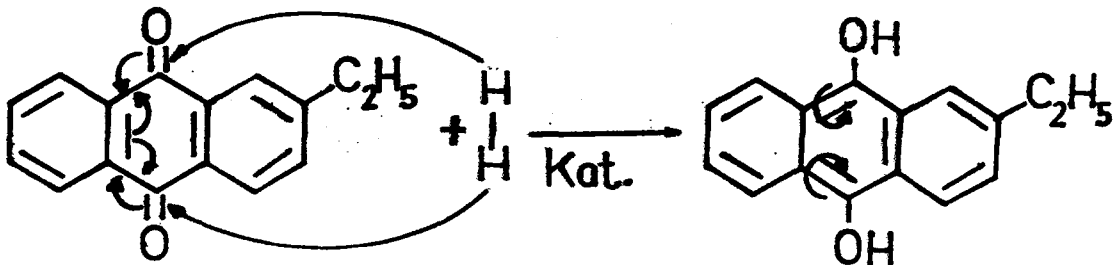
Belirtilen koşullar altında etil grubu içeren halka hidrojenlenemez. Ancak daha ağır tepkime koşulları altında , etil grubu içeren halkada hidrojenlenebilir. Hatta Antrakınon prosesinin tamamı göz önüne alındığında çok karmaşık tepkimeler ve bunların yan ürünleri oluşabilir (Thornburn vd 1978).

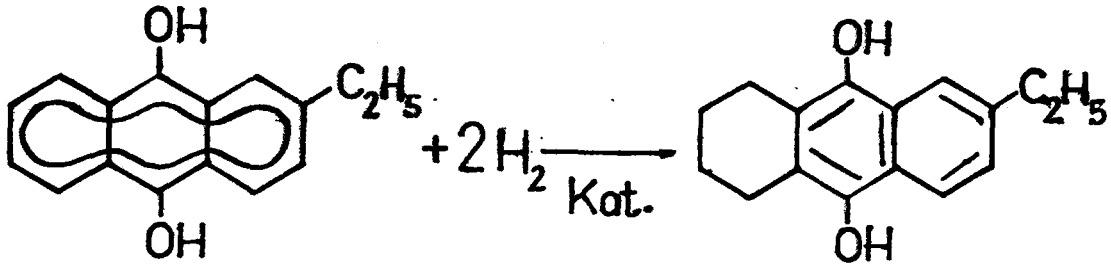
2.5.1. EAK 'un hidrojenasyonunda Tepkime mekanizması

Katalizör aktif yüzeylerine gelen hidrojen molekülleri (gözettilerine proton veren Brönsted asitlerine analog olarak) ayrışarak katalizör ile aktiflenmiş ürün (M-H) verdikten sonra hidrojenlenecek kinon yapısının en zayıf çift bağını açarak buraya bağlanırlar.

Konjuge diketon olan kinon yapılarında C=O bağlarının açılması ve buraya hidrojenin bağlanmasıyla C-O-H yapısı oluşur.Çünkü konjuge yapılar proton geçmek suretiyle doymun hale gelirler.

EAK 'un hidrojenasyonunda da aynı olay gerçekleşir. Buna göre yapının ortasındaki halka üzerinde C=O çift bağlarının açılması ve buraya birer hidrojen bağlanması ile aynı halka üzerinde C=C çift bağ yer değiştirmesi oluşur. Bu sırada etil grubu içermeyen halka üzerine protonların taşınması ve buradaki çift bağların açılarak hidrojenlerin bağlanması ile diğer bir tip yapı oluşur. Bu tepkime mekanizmasına göre ;



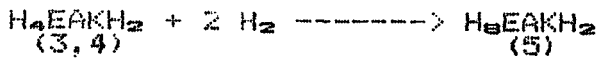
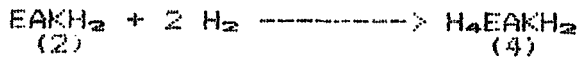
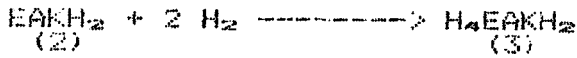
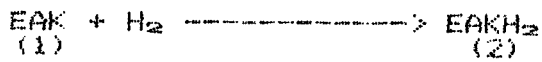


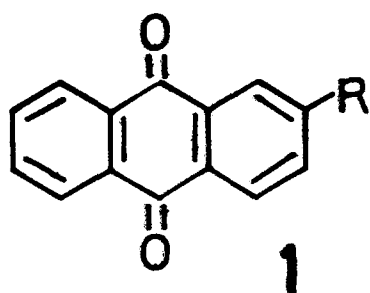
önce hidrokinon yapısı ve sonra tetrahidrokinon yapısı oluşur (Karl 1969).

2.5.2. Tepkime yan ürünleri

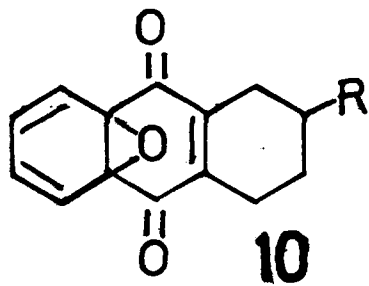
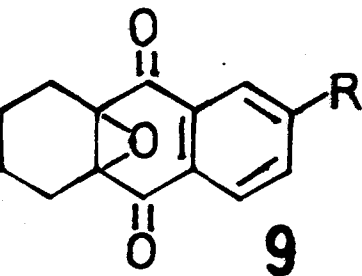
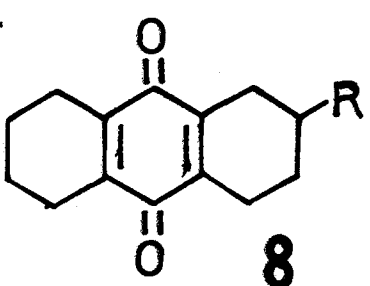
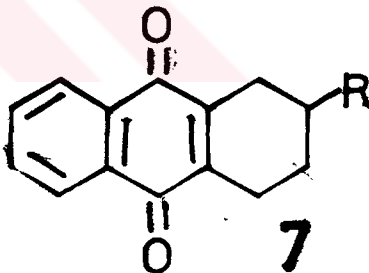
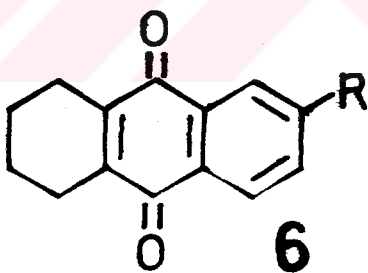
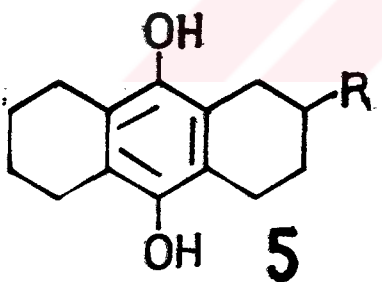
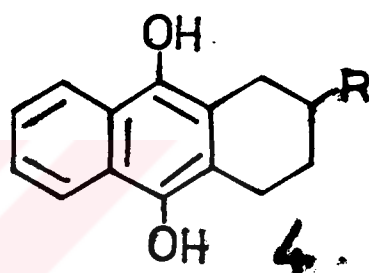
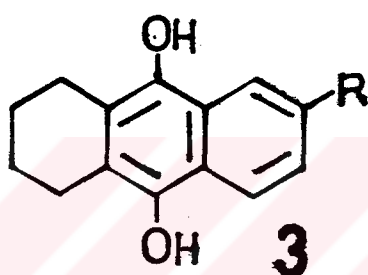
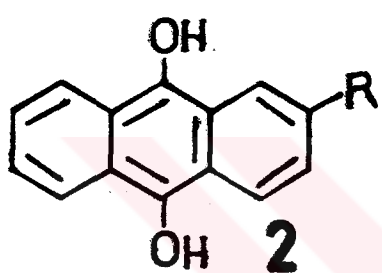
EAK 'u gelişme materyali olarak kullanan Antra-kinon prosesinde tüm proses göz önüne alındığında hid-rojenasyon ve oksidasyon basamağında oluşabilecek kar-masık tepkime ve tepkime yan ürünleri aşağıda özetlen-miştir.

A. Hidrojenasyon





$R : C_2H_5-$



3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, çalışma gözeltisi içerisinde süspansiyon halde katı katalizör içeren bir reaktörde (SLURRY), sabit hidrojen basıncı ve izotermal koşullarda, yarı kesikli işletimle gerçekleştirilmiştir.

Slurry içerisinde gaz dispersiyonunu gözlemlemek amacıyla yapılan ödenemelerde su ile tebeşir tozu süspansiyonu ve hidrojen gazı kullanılmıştır. Cam malzemeden yapılmış reaktör içerisinde gaz dispersiyonunun çok iyi olduğu ve bir manyetik karıştırıcı kullanılarak çok iyi karışma sağlandığı gözlenmiştir. Çalışmalarda süspansiyon tipi bir reaktör kullanılarak kütle ve ısı aktarımını yavaşlatan dirençler küçük tutulmaya çalışılmıştır.

Deneylerde başlangıçta,

Dimetilformamid (Merck) / Oktanol (Merck)

gözücü karışımı, daha sonra

Benzen (Merck) / Oktanol (Merck)

gözücü karışımı kullanılmıştır. Benzen (BEN) ve Dimetilformamid(DMF) kinon yapısındaki çalışma materyalini, Oktanol (OKT) ise hidrokinon yapısındaki tepkime ürünlerinin gözünmesini sağlamak amacıyla ortamda yer almıştır.

Çalışma materyali olarak ;

2-Etil- Antrakinon (Aldrich, 1986, E 1220-6) ve Katalizör olarak ;

% 5 Pd içeren Pd/Al₂O₃ (Matheson Coleman & Bell , 9087)

% 5 Pd içeren Pd/C

% 6 Ni içeren Ni-W/Al₂O₃ (Harshaw , 4301) kullanılmıştır.

Hidrojenasyon tepkimesi hidrojen gazının reaktöre alttan beslenmesi ve çalışma gözeltisi içinde da-

ğıtılması ile yapılmıştır. Belli zaman aralıkları ile alınan numuneler gaz kromatografında analizlenerek sıvı tepkiyen derişiminin zamanla değişimi saptanmıştır.

Deneysel çalışmalarında incelenen hidrojenasyon tepkimesi için reaktör 25, 50, 75 °C sıcaklık, 1.5, 2.0, 2.5 atm. hidrojen basıncı ve 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 gkat/L göz. katalizör derişimi değerlerinde işletilmiş ve farklı işletme koşullarının tepkime parametrelerine etkisi ortaya konmuştur.

3.1. Deney Düzenegi

Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzenegi Şekil 3.1'de verilmiştir.

Tüm düzenek aşağıdaki parçalardan oluşmaktadır.

Hidrojen Tüpü

Basınç Regülatörü (Matheson Model 14 M 630)

Rotametre (0 - 100 , ml/dk)

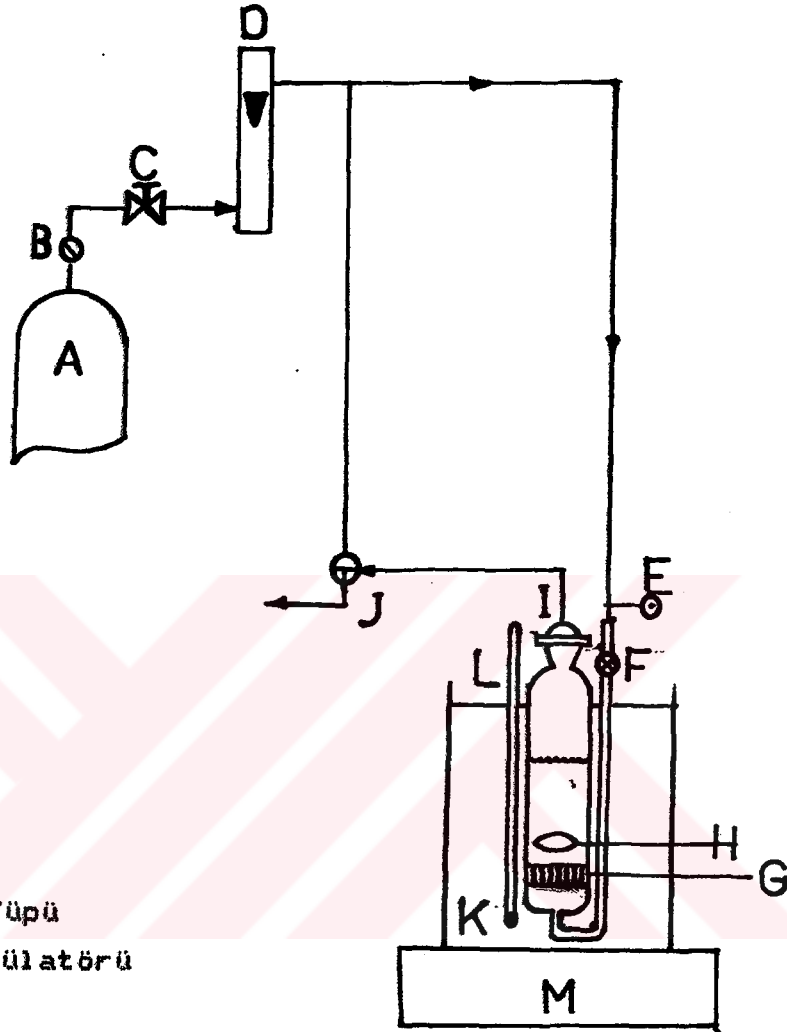
Manometre (0 - 4 , kg/cm²)

Reaktör : Boyutları (4X16 cm.) olan cam malzemedен imal edilmiş reaktör, alt kısmında sinterlenmiş cam tozlarından yapılmış poröz (gözenek gapı=0.1 mm.) bir gaz dağıtıcı içeren silindirik bir sistemdir. Toplam reaktör hacmi 200 cm³ olup 100 cm³ sıvı hacminde işletilmiştir. Periyodik aralıklarla gözeltiden numune almak için reaktörün üst kısmında rodajlı bir kapak bulunmaktadır.

Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Fisher RMH Type ,Serie 77)

Sabit sıcaklık banyosu (izotermal çalışma)

Vanalar (iğne vana, üç yollu vana, normal vana) , paslanmaz çelik borular ve dirsekler (3/8 in.).



- A. Hidrojen Tüpü
- B. Basing Regülatörü
- C. İğne Vana
- D. Rotametre
- E. Manometre
- F. Normal Vana
- G. Gaz Dağıtıcı
- H. Karıştırıcı
- I. Reaktör Kapağı
- J. Üç Yollu Vana
- K. Sabit Sıcaklık Banyosu
- L. Termometre
- M. Manyetik Karıştırıcı-Isıtıcı

Sekil 3.1. Deney Düzenegi

3.2. Deneyin yapılışı

Şekil 3.1 de verilen deney düzeneğinin kullanılmasıyla yapılan deneylerde işlem sırası aşağıda özetlenmiştir.

Çalışma gözeltisi, çalışma materyalinin çalışma gözücüsü içinde istenen derişimde gözölmesiyle hazırlanır.

Katalizör kullanılmadan önce 160 °C 'de, 4 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulur.

Çalışma gözeltisi ve pudra katalizör reaktöre doldurularak süspansiyon elde edilir.

Su banyosu(K) içine yerleştirilen reaktörde izotermal koşulların sağlanması için, ısıtıcı geliştirilerek sistemin yatışkın hale gelmesi beklenir.

Hidrojen tüpü(A) ana başlıktan açılır. Basıncı regülatörü(B) ile gaz basıncı istenen seviyede tutulur.

İçine vana(C) yardımıyla gaz akış hızı ayarlanır

Hidrojen gazı Poröz gaz dağıtıcı(G) üzerinden süspansiyon içerisine dağıtılarak hidrojenasyon tepkimesi başlatılır. Gaz basıncı tepkime süresince sabit tutulur.

Periyodik aralıklarla numune almak için vana(F) kapatılır ve üç yollu vana(J) açılarak reaktör basıncı atmosferik basınca düşürülür. Karıştırıcı(H) durdurularak katalizörün gökmesi beklenir. Reaktör kapağı(I) açılarak bir enjektörle çok az sıvı numune çekilir. Kapak tekrar kapatılarak vanalar eski konumuna getirilir. Bu işlem yinelenerek istenen sayıda numune alınır.

Deney bitiminde tüp ana başlıktan kapatılarak hidrojen akışı durdurulur. Üç yollu vana ile sistemdeki gaz boşaltılır.

3.3. Analiz yöntemi

Birdi ve ürün karışımı gaz kromatografisi ile analizlenmiştir. Standart çalışma gözeltisi olarak, EAK 'un uygun gözücüler içerisinde 0.3 - 0.1 g/mol EAK/ L derişim aralığındaki gözeltileri kullanılmıştır. Analiz sıcaklık programı Ek A da ve programın yürüyüşü Ek C de verilmiştir. Bu program kullanılarak standart çalışma gözeltisi içerisindeki bileşenlerin kolonda kalma süreleri saptanmıştır.

Analizler Varian Model 3300/3400 gaz kromatograf cihazı ve buna bağlı Varian 4290 Model Integratör ile Alev İyon Dedektörü kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla uzunluğu 2 m. ve çapı 3 mm olan Gas-Chrom. W üzerine % 5 SE-30 ile doldurulmuş kolon kullanılarak karışımındaki bileşenlerin ayrılmasına çalışılmıştır.

Farklı EAK derişimlerinde hazırlanan çalışma materyalleri gaz kromatografına injekte edilmiş, elde edilen pik alanlarına karşı EAK derişimleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Ek B 'de verilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla tepkime ortamından alınan numuneler içerisindeki EAK derişiminin zamanla değişimi belirlenmiştir.

Karakteristik bir kromatogram Şekil 3.2 'de verilmiştir.

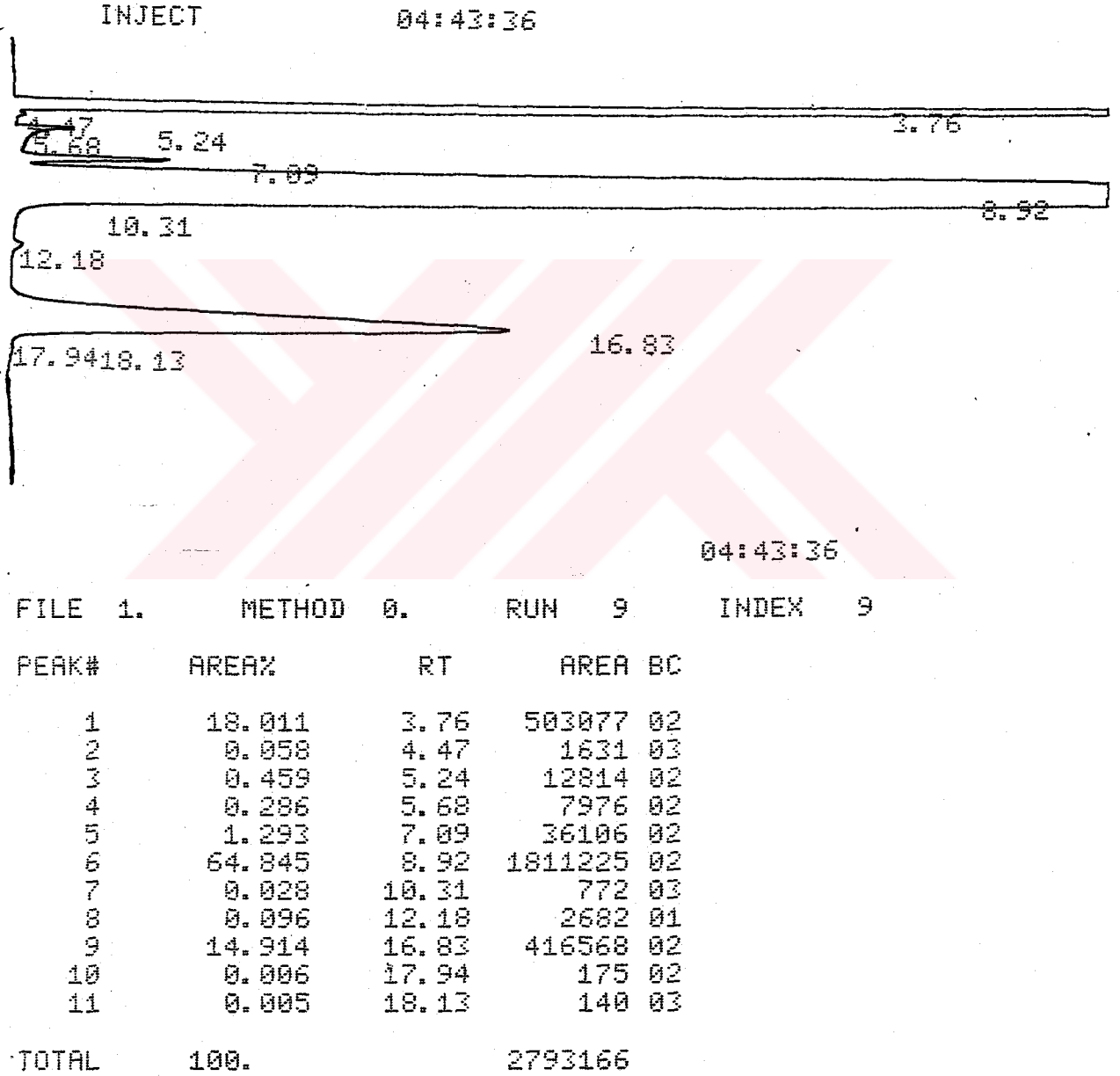
Literatürde, Antrakınon prosesiyle H_2O_2 üretiminde oluşabilecek ürünlerin analizi, ince tabaka kromatografisi başta olmak üzere potansiyometrik yöntemler ve kromatografik yöntemlerle yapılmaktadır. Bunlar;

Potansiyometrik olarak kinon yapılarının (Fraiman ve Ivanova 1964),

Spektrofotometrik olarak silika-jel üzerinde Antrakınon türevlerinin (Vasilikiotis vd 1972),

Sıvı kromatografisiyle Corasil II dolgu ve sikloheksan kullanılarak Antrakınonların (Rai vd 1975),

Gaz kromatografisiyle Antrakinon türevlerinin ayrılmaları (Van Eijk ve Roeyman 1976), sayılabilir.



Sekil 3.2. Tipik bir ürün karışımının kromatogramı

3.4. Yapılan deneyler

EAK 'un hidrojenasyonu tepkimesi için girdi derişiminin, gelişme gözücüsü tipinin, katalizör tipi ve miktarının, tepkime sıcaklığı ve basıncının EAK dönüşümü üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan deneyler ve deney koşulları Tablo 3.1 'de özetlenmiştir.

Deneylerden elde edilen sonuçlar ve değerlendirilmesi ise 4. bölümde verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneyler ve koşulları

Deney No	Çalışma Çözel.	Girdi Ders. g/mol/L	Reak. Bas. atm.	Reak. Sıc. °C	Kat. Ders. g/L	Kat. Cinsi
1	DMF, OKT, EAK	0.125	1.0	25	0.0	---
2	DMF, OKT, EAK	0.125	1.0	25	10.0	Ni-W/Al ₂ O ₃
3	DMF, OKT, EAK	0.125	1.0	50	10.0	Ni-W/Al ₂ O ₃
4	DMF, OKT, EAK	0.125	1.0	75	10.0	Ni-W/Al ₂ O ₃
5	DMF, OKT, EAK	0.125	1.0	25	50.0	Pd/Al ₂ O ₃
6	BEN, OKT, EAK	0.300	1.5	50	10.0	Pd/C
7	BEN, OKT, EAK	0.300	2.0	50	10.0	Ni-W/Al ₂ O ₃
8	BEN, OKT, EAK	0.300	2.0	50	10.0	Pd/Al ₂ O ₃
9	BEN, OKT, EAK	0.300	2.0	50	10.0	Pd/C
10	BEN, OKT, ---	0.000	2.0	50	10.0	Pd/Al ₂ O ₃
11	BEN, OKT, EAK	0.200	2.0	50	10.0	Pd/Al ₂ O ₃
12	BEN, OKT, EAK	0.100	2.0	25	10.0	Pd/Al ₂ O ₃
13	BEN, OKT, EAK	0.100	2.0	50	10.0	Pd/Al ₂ O ₃
14	BEN, OKT, EAK	0.100	2.0	75	10.0	Pd/Al ₂ O ₃
15	BEN, OKT, EAK	0.100	2.0	50	10.0	Pd/Al ₂ O ₃
16	BEN, OKT, EAK	0.100	2.0	50	15.0	Pd/Al ₂ O ₃
17	BEN, OKT, EAK	0.100	2.0	50	5.0	Pd/Al ₂ O ₃
18	BEN, OKT, EAK	0.100	2.0	50	2.5	Pd/Al ₂ O ₃
19	BEN, OKT, EAK	0.100	2.5	50	10.0	Pd/Al ₂ O ₃
20	BEN, OKT, EAK	0.100	1.5	50	10.0	Pd/Al ₂ O ₃

Tablo 3.1 'de sistematik bir sıra içinde verilen deneylerde EAK 'un hidrojenasyon tepkimesi incelenmiştir.

Bir no'lu deney DMF/DKT (hacimce 1/1 oranında) gözücü karışımında 0.125 gmol EAK/ L derişiminde girdi kullanılarak 25 °C sabit sıcaklık ve 1.0 atm. hidrojen basıncı altında yapılmıştır. Bu deney homojen tepkime hızının tüm tepkime hızına olan katkısını hesaplamak amacıyla katalizör kullanılmadan yapılmıştır.

İki, üç, dört no'lu deneyler Ni-W katalizör kullanılarak ve diğer koşullar sabit tutularak sırası ile 25, 50, 75 °C sıcaklıklarda yapılmıştır.

Beş no'lu deney, Pd/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak 25 °C sıcaklık ve 1 atm. hidrojen basıncında yapılmıştır. Bu deneyden sonra yapılan tüm deneysel çalışmalarda çalışma gözücüsü olarak BEN/DKT (hacimce 1/1 oranında) karışımı kullanılmıştır.

Yedi, sekiz, dokuz no'lu deneylerde girdi derişimi 0.3 gmol EAK/ L olarak hazırlanmıştır. Bu deneyler 50 °C sabit sıcaklıkta, 2 atm. hidrojen basıncı altında sırasıyla Ni-W/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pd/C katalizörleri kullanılarak yapılmıştır.

On no'lu deney, çalışma gözücüsünün tepkime vererek yan ürünler oluşturup oluşturmadığını daha açık bir şekilde saptamak amacıyla, çalışma materyali içermeyen girdi karışımı kullanılarak yapılmıştır.

Altı ve dokuz no'lu deneyler Pd/C katalizörü kullanılarak diğer koşullar sabit kalmak üzere sırası ile 1.5 , 2.0 atm. hidrojen basıncı altında yapılmıştır.

Onbir no'lu deneyde girdi karışımı 0.2 gmol EAK/L olarak, Oniki-yirmi no'lu deneylerde ise 0.1 gmol EAK/L olarak hazırlanmıştır.

Oniki, onüç, ondört no'lu deneylerde diğer koşullar sabit kalmak üzere sadece sıcaklık değiştiril-

miştir.

Onbeş no'lu deney koşulları ile onüç nolu deney koşulları birbirinin aynı olup deneylerin tekrarlanabilirliğini kanıtlamak amacıyla yapılmıştır.

Onaltı, onyedı, onsekiz no'lu deneylerde diğer deneysel koşullar sabit tutularak katalizör derişimi azaltılmıştır.

Öndokuz ve yirmi no'lu deneylerde diğer koşullar aynı tutulmak üzere sadece hidrojen basıncı değıştirilmiştir.

3.5. Analiz sonuçları

Düşük EAK derişimi ve Fd/Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deneyler sırasında, tepkime ortamından alınan numunelerin gaz kromatografisi ile yapılan analiz sonuçları Tablo 3.2 'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Gaz kromatografından alınan analiz sonuçları

Deney No:12	Deney koşulları				
	T=25 °C , P=2.0 atm. , C _{kat.} =10 g/L				
Tepkime Süresi,dk.	0	5	10	30	45
Pik alanı	444950	426707	417808	389331	357740
Derişim, g/mol EAK/L	0.1000	0.0959	0.0939	0.0875	0.0804

Deney No:13	Deney koşulları T=50 °C , P=2.0 atm. , C _{kat.} =10 g/L					
Tepkime Süresi,dk.	0	5	10	20	25	35
Pik alanı	444950	433826	412469	389230	362634	340387
Derişim, g/mol EAK/L	0.1000	0.0975	0.0927	0.0875	0.0815	0.0765

Tablo 3.2 'nin devamı

Deney No:14	Deney koşulları T=75 °C , P=2.0 atm. , C _{kat.} =10 g/L				
Tepkime Süresi,dk.	0	5	10	20	30
Pik alanı	444950	380877	375093	343056	388606
Derişim, gmol EAK/L	0.1000	0.0856	0.0843	0.0771	0.0761

Deney No:19	Deney koşulları T=50 °C , P=2.5 atm. , C _{kat.} =10 g/L			
Tepkime Süresi,dk.	0	10	20	30
Pik alanı	444950	415139	377763	325259
Derişim, gmol EAK/L	0.1000	0.0933	0.0849	0.0731

Deney No:20	Deney koşulları T=50 °C , P=1.5 atm. , C _{kat.} =10 g/L			
Tepkime Süresi,dk.	0	10	25	35
Pik alanı	444950	418254	413803	364414
Derişim, gmol EAK/L	0.1000	0.0940	0.0930	0.0819

Tablo 3.2 'nin devamı

Deney No:17	Deney koşulları			
	T=50 °C , P=2.0 atm. , C _{kat.} = 5 g/L			
Tepkime Süresi,dk.	0	20	30	40
Pik alanı	444950	432047	390221	371088
Derişim, gmol EAK/L	0.1000	0.0971	0.0877	0.0834

Deney No:15	Deney koşulları				
	T=50 °C , P=2.0 atm. , C _{kat.} =10 g/L				
Tepkime Süresi,dk.	0	5	10	20	35
Pik alanı	444950	416473	406684	381322	343946
Derişim, gmol EAK/L	0.1000	0.0936	0.0914	0.0857	0.0773

4. DENEY SONUÇLARI

Bu bölümde, işletme koşullarının tepkime parametrelerine olan etkisi incelenerek basit ve uygun bir tepkime hız modeli ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Öncelikle, yarı-kesikli reaktör sistemi kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen ve Tablo 3.2'de verilen analiz sonuçları göz önünde bulundurularak, her deney için zaman-derişim grafikleri verilmiştir.

$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar için çizilen zaman-derişim grafikleri Şekil 4.1 - Şekil 4.7 'de görülebilir.

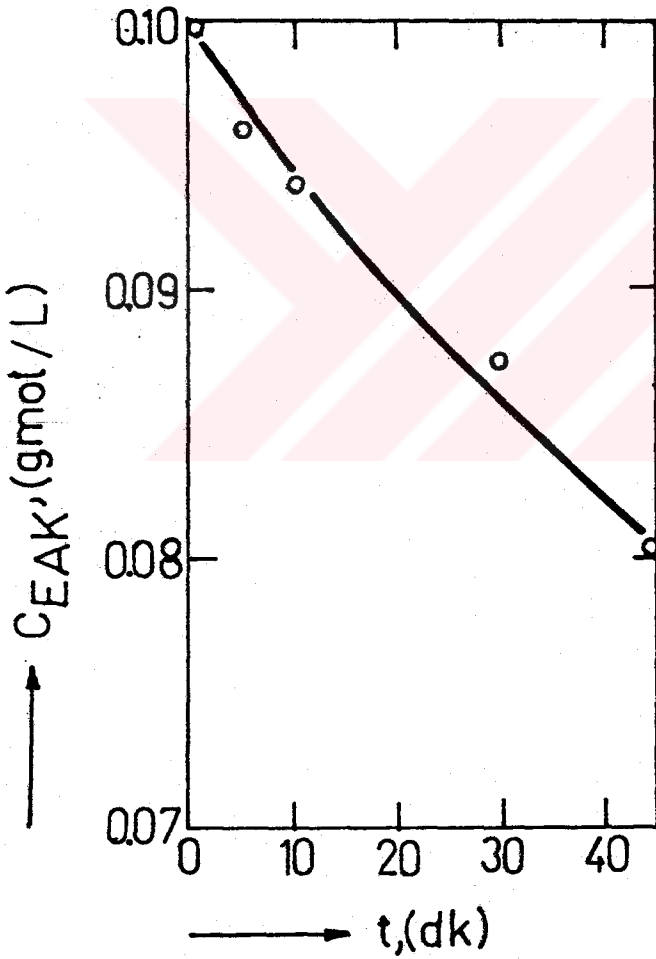
Diğer deneylerden elde edilen sonuçlar ise hidrojenasyon tepkimesinin katalizör bulunmayan bir ortamda gerçekleşmediği, girdi derişimi 0.3 ve 0.2 g/mol EAK/L olduğunda tepkime ürünü oluşur oluşmaz çalışma gözeltisi içerisinde katılaşma olduğu ve tepkimenin 1.0 atm. hidrojen basıncından daha yüksek basınçlarda yürüdüğü şeklinde özellenebilir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen tüm tepkime hız sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan Aktivasyon Enerjisi (12 kJ/gmol) değerindedir. Aktivasyon Enerjisi kriterine göre tüm tepkime hızının kinetik kontrolü olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak 50 °C'ın üzerinde tüm tepkime hızının difüzyon kontrolü bölgeye daydığı saptanmıştır. Diğer taraftan tüm tepkime hız sabitinin Hidrojen derişimine bağıllığını test etmek için deneyler farklı basınçlarda yinelenmiş Hidrojen basıncının artmasıyla tepkimenin hızlandığı kanıtlanmıştır.

Tepkime hız parametrelerine işletme koşullarının etkisi bu bölüm içerisinde alt başlıklar halinde sıralanmış ve tartışılmıştır.

$P=2.0 \text{ atm}$ $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kot}}=10 \text{ g/L}$

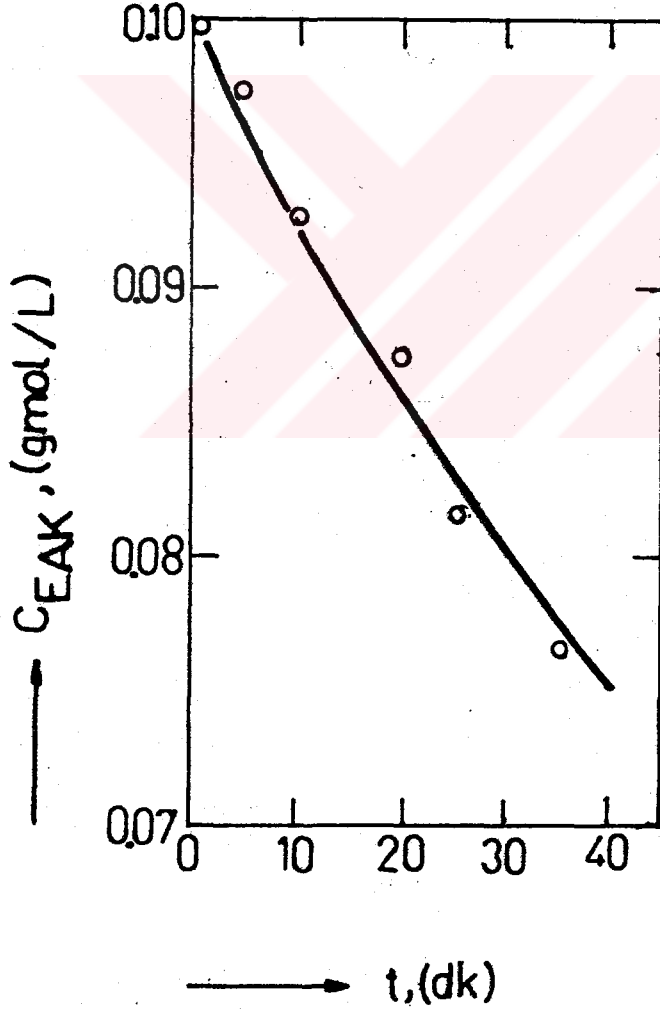
Deney No:12



Şekil 4.1. Zaman - Değişim Grafiği

$P=2.0 \text{ atm}$ $T=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kat}}=10 \text{ g/L}$

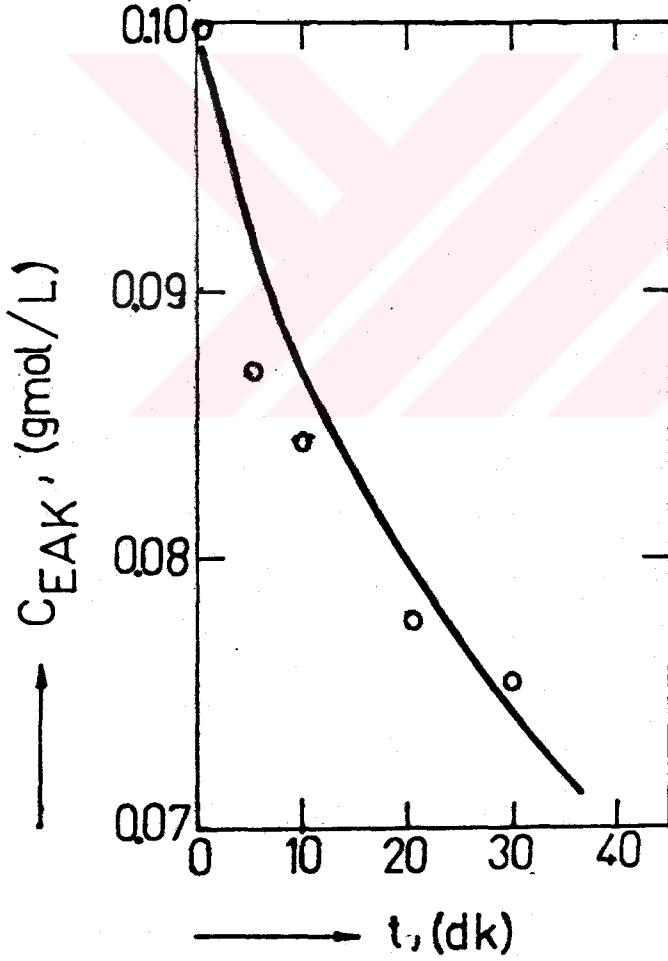
Deney No:13



Sekil 4.2. Zaman - Derişim Grafiğı

$P=2.0 \text{ atm}$ $T=75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kat}}=10 \text{ g/L}$

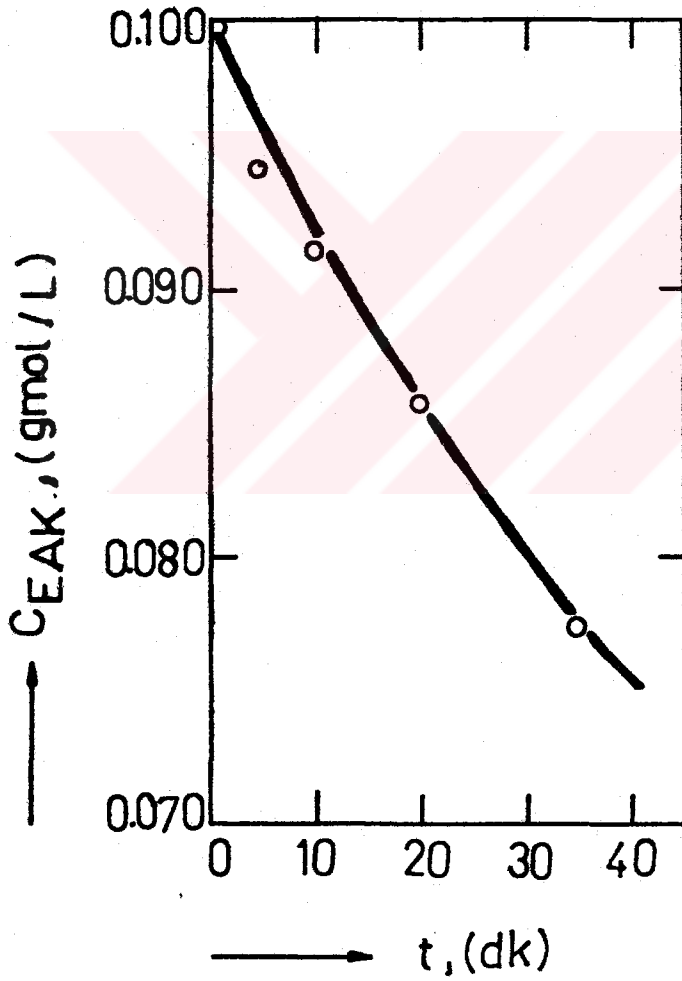
Deney No:14



Sekil 4.3. Zaman - Derişim Grafiği

$P=20\text{ atm}$ $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kat}}=10\text{ g/L}$

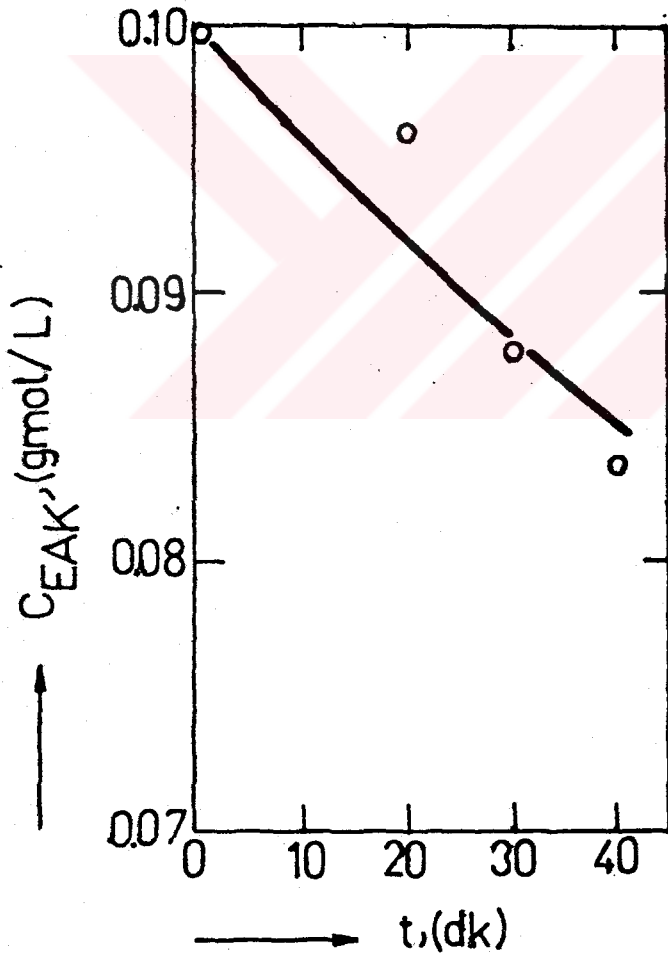
Deney No:15



Şekil 4.4. Zaman - Derişim Grafiğı

$P=2.0 \text{ atm}$ $T=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kat}}=5 \text{ g/L}$

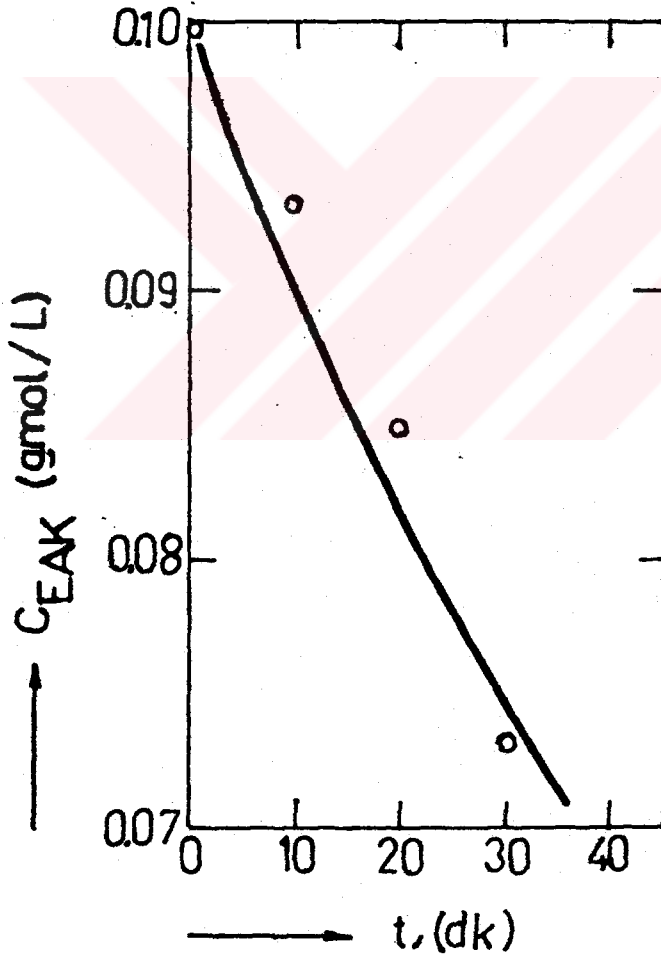
Deney No:17



Şekil 4.5. Zaman - Derişim Grafiğı

$P=2.5 \text{ atm}$ $T=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kat}}=10 \text{ g/L}$

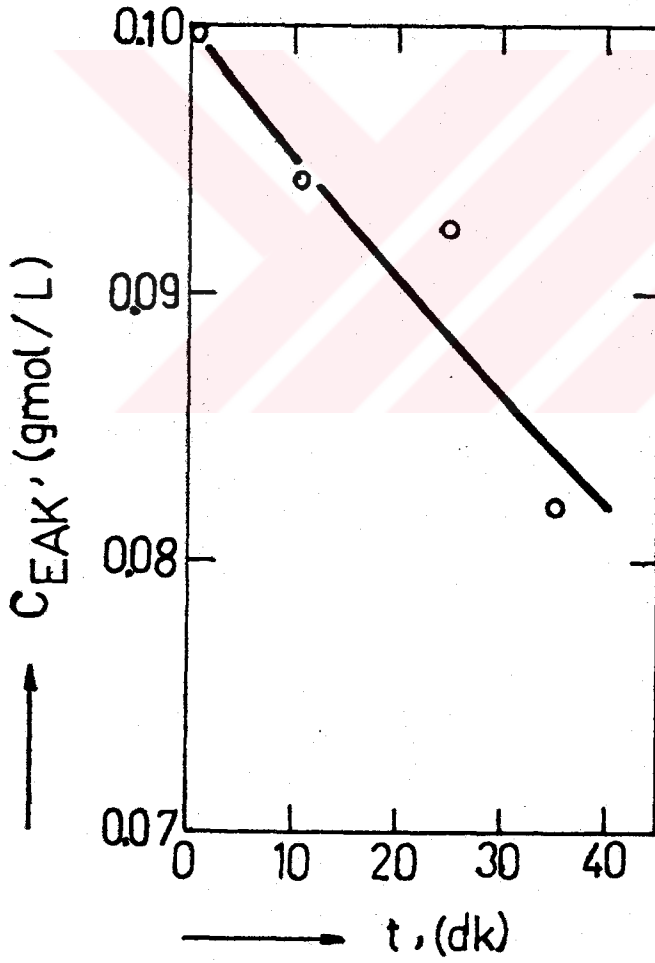
Deney No:19



Şekil 4.6. Zaman - Derişim Grafiği

$$P=1.5 \text{ atm} \quad T=50 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{\text{kat}}=10 \text{ g/L}$$

Deney No: 20



Sekil 4.7. Zaman - Değişim Grafiği

4.1. Deney Verilerinin değerlendirilmesi

Belli işletme koşullarında yapılan deneylerde, tepkime ortamındaki EAK derişiminin zamanla değişimini gösteren eğriler temel alınarak, kinetik parametrelerin belirlenmesine ęalışılmıştır.

Tepkimenin sabit hidrojen basıncında yürüdüğü göz önüne alınarak, ęalışma gözeltisi içindeki hidrojen derişiminin tepkime süresince sabit kaldığı kabul edilmiş ve tepkime hız ifadesi EAK derişimine göre tanımlanmıştır.

Uygun bir tepkime hız modeli oluşturmak amacı ile deney verilerine integral analiz uygulanmıştır (Levenspiel 1962).

Üç farklı merteye varsayımı yapılarak her bir tepkime modeli için zamanla doğrusal bir değişim gösterebilecek uygun derişim fonksiyonları türetilmiştir.

Yapılan merteye varsayımları ve bunlara uygun zaman derişim fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

a. Tepkime (1). merteye varsayılarak,

$$\ln C = \ln C_0 - k.t$$

b. Tepkime (3/2). merteye varsayılarak,

$$(C)^{-1/2} = (C_0)^{-1/2} + k.t/2$$

c. Tepkime (2). merteye varsayılarak,

$$(C)^{-1} = (C_0)^{-1} + k.t$$

Zaman-derişim fonksiyonlarının türetilmesi

EK D de verilmiştir.

Merteye varsayımlarının doğruluğunu kontrol etmek amacı ile ;

$$n = 3/2 \quad \text{ için } \quad 1/(C)^{1/2} ; t$$

$$n = 1 \quad \text{ için } \quad \ln C ; t$$

$$n = 2 \quad \text{ için } \quad 1/C ; t$$

grafikleri çizilmiştir.

Zaman-derişim fonksiyonlarını gösteren bu grafiklere doğrusal regresyon analizi uygulanmıştır. Doğ-

rusal regresyon katsayıları ve uygunluk indeksi değerleri Tablo 4.1 'de verilmiştir. Ayrıca yapılan herbir merteye varsayımı için gözlenen tepkime hız sabitleri hesaplanarak Tablo 4.1 'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Tepkime merteye varsayımı ve kinetik parametrelerin uygunluğu

Deney No :12		Mertebe varsayımı,n		
		1	3/2	2
Gözlenen Hız sbt.	$10^3.k_1$	4.950	16.500	54.875
Regresyon katsayıları	a_{01}	-2.305	3.163	9.994
	$10^3.a_{11}$	-4.950	8.260	54.920
Uygunluk indeksi	r^2	1.033	0.905	1.000
Mutlak Fark indeksi	$1-r^2$	0.033	0.095	0.000
Deney No:13		Mertebe varsayımı,n		
		1	3/2	2
Gözlenen Hız sbt.	$10^3.k_1$	7.170	24.450	83.325
Regresyon katsayıları	a_{01}	-2.308	3.165	10.000
	$10^3.a_{11}$	-7.160	12.270	82.970
Uygunluk indeksi	r^2	1.025	1.017	1.012
Mutlak Fark indeksi	$1-r^2$	0.025	0.017	0.012
Deney No:14		Mertebe varsayımı,n		
		1	3/2	2
Gözlenen Hız sbt.	$10^3.k_1$	9.730	28.000	101.125
Regresyon katsayıları	a_{01}	-2.325	3.194	10.169
	$10^3.a_{11}$	-8.820	15.300	106.470
Uygunluk indeksi	r^2	1.010	0.992	0.993
Mutlak Fark indeksi	$1-r^2$	0.010	0.008	0.007

Tablo 4.1 'in devamı

Deney No:19

		Mertebe varsayımı, n		
		1	3/2	2
Gözlenen Hız sbt.	$10^3.k:$	9.900	32.200	112.300
Regresyon katsayıları	$a_0:$	-2.310	3.165	9.985
Uygunluk İndeksi	$10^3.a_1:$	-9.250	16.140	110.300
Mutlak Fark İndeksi	$r^2:$	1.020	0.913	1.016
	$1-r^2:$	0.020	0.087	0.016

Deney No:20

		Mertebe varsayımı, n		
		1	3/2	2
Gözlenen Hız sbt.	$10^3.k:$	4.930	16.500	54.875
Regresyon katsayıları	$a_0:$	-2.301	3.159	9.969
Uygunluk İndeksi	$10^3.a_1:$	-4.980	8.270	50.990
Mutlak Fark İndeksi	$r^2:$	1.079	0.910	1.007
	$1-r^2:$	0.079	0.090	0.007

Deney No:17

		Mertebe varsayımı, n		
		1	3/2	2
Gözlenen Hız sbt.	$10^3.k:$	3.980	13.150	43.425
Regresyon katsayıları	$a_0:$	-2.303	3.162	9.993
Uygunluk İndeksi	$10^3.a_1:$	-4.010	6.600	43.570
Mutlak Fark İndeksi	$r^2:$	1.059	1.008	1.000
	$1-r^2:$	0.059	0.008	0.000

Tablo 4.1 'in devamı

Deney No:15

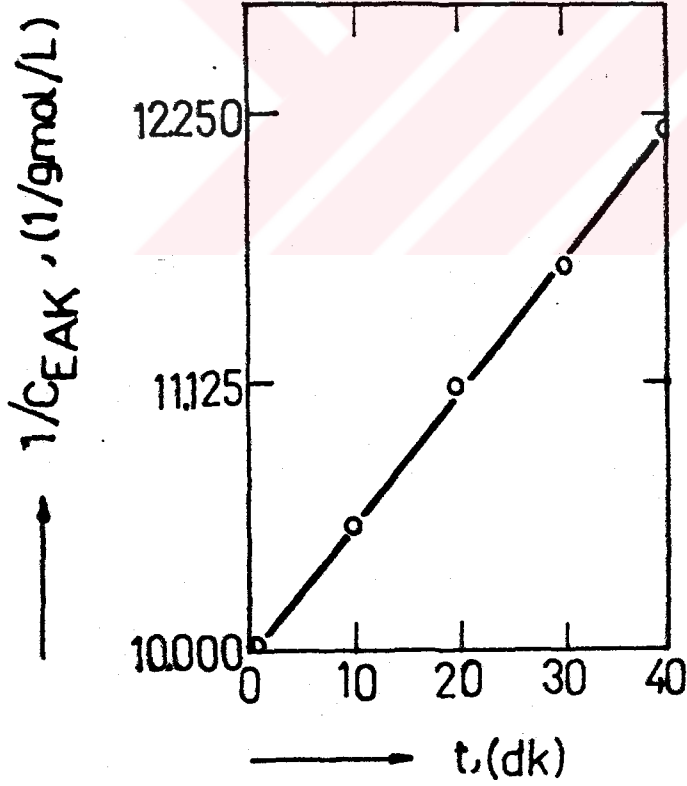
		Mertebe varsayımı, n		
		1	3/2	2
Gözlenen Hız sbt.	$10^3.k_1$	7.070	24.120	82.260
Regresyon katsayıları	a_0	-2.311	3.172	10.043
	$10^3.a_1$	7.070	12.060	82.260
Uygunluk İndeksi	r^2	1.021	0.981	1.015
Mutlak Fark İndeksi	$1-r^2$	0.021	0.019	0.015

Tablo 4.1 'de verilen uygunluk indeksi değerleri incelendiğinde Pd/Al₂O₃ katalizörüyle farklı koşullarda yapılan tepkimelerin tümü EAK 'ya göre 2. mertebeden olduğu varsayımının geçerli olduğu görülebilir.

İkinci mertebe varsayımı için oluşturulan uygun zaman-derişim grafikleri (1/C ; t) Şekil 4.8 - 4.14'de verilmiştir.

$P=2.0 \text{ atm}$ $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kat}}=10 \text{ g/L}$

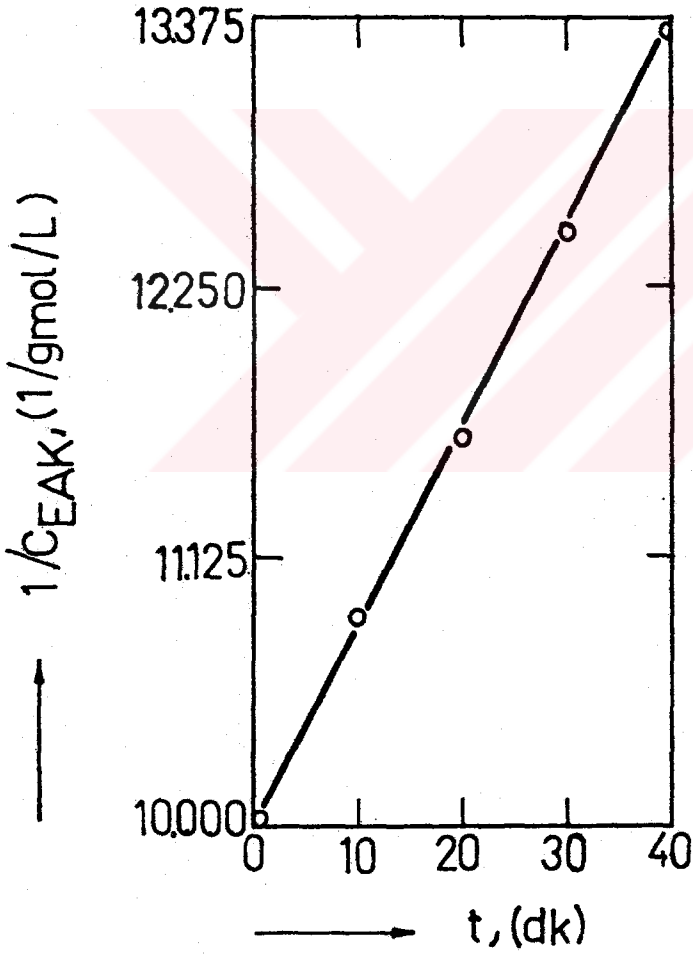
Deney No:12



Şekil 4.8. Zaman - (1/Değişim) Grafiği

$$P=2.0 \text{ atm} \quad T=50^\circ\text{C} \quad C_{\text{kot}}=10 \text{ g/L}$$

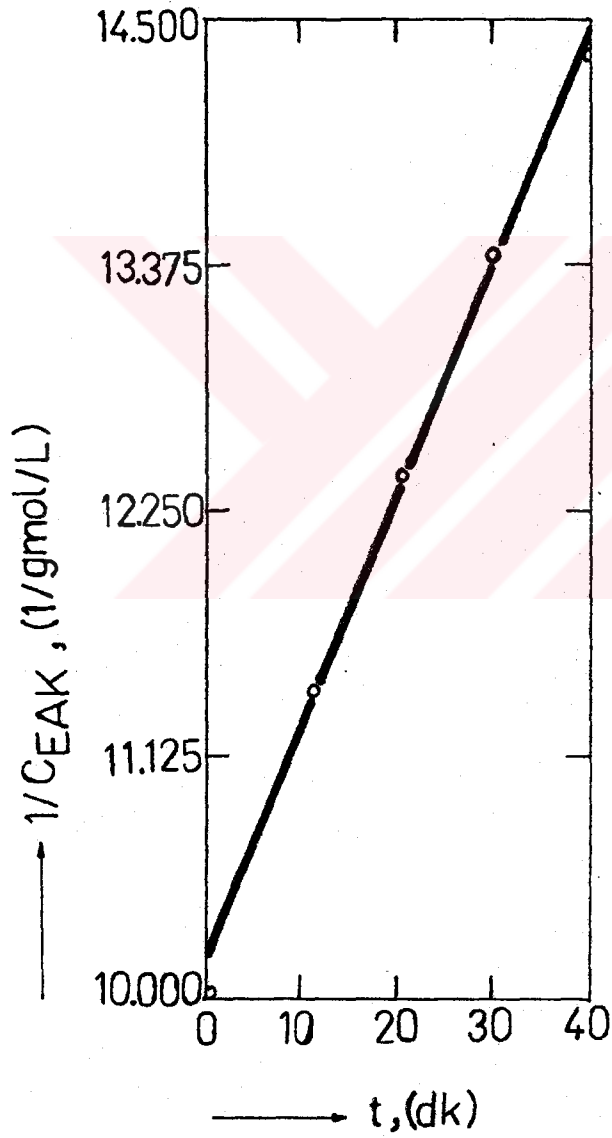
Deney No:13



Sekil 4.9. Zaman - (1/Değişim) Grafiği

$$P=2.0 \text{ atm} \quad T=75 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{\text{kat}}=10 \text{ g/L}$$

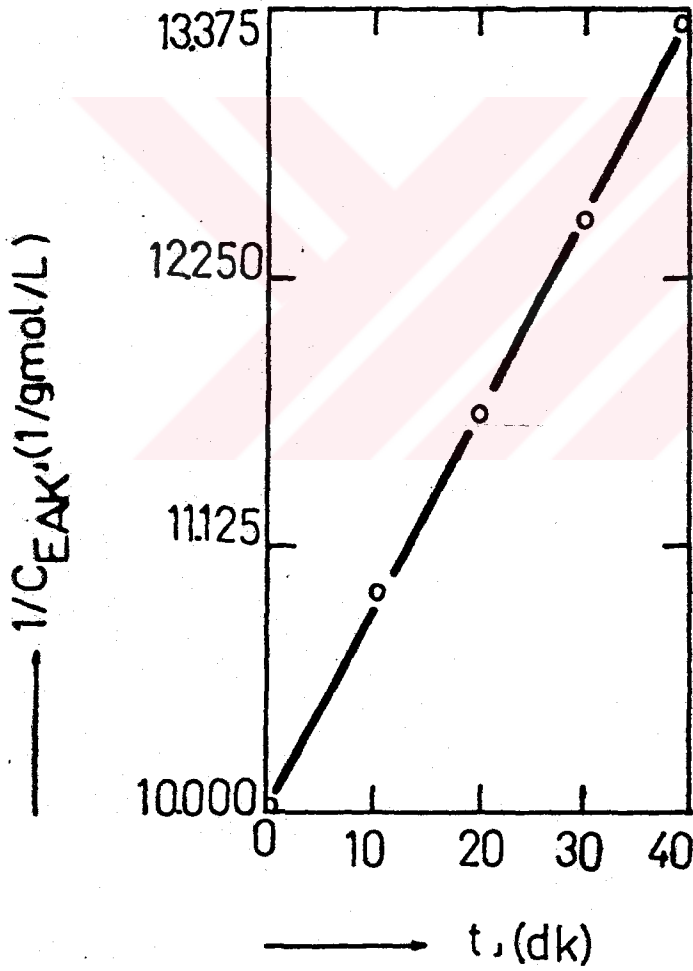
Deney No:14



Sekil 4.10. Zaman - (1/Derişim) Grafiğı

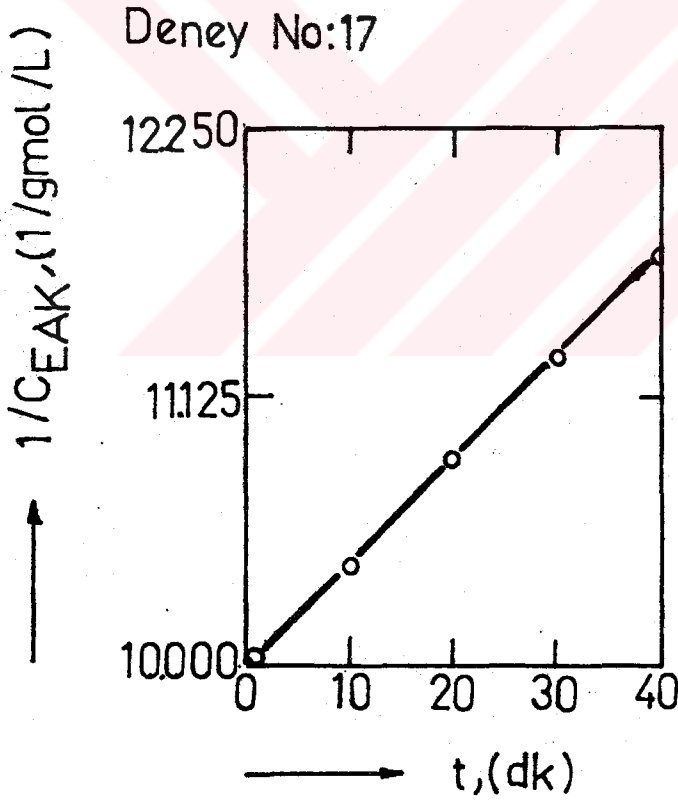
$P=2.0 \text{ atm}$ $T=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kot}}=10 \text{ g/L}$

Deney No:15



Sekil 4.11. Zaman - (1/Derişim) Grafiği

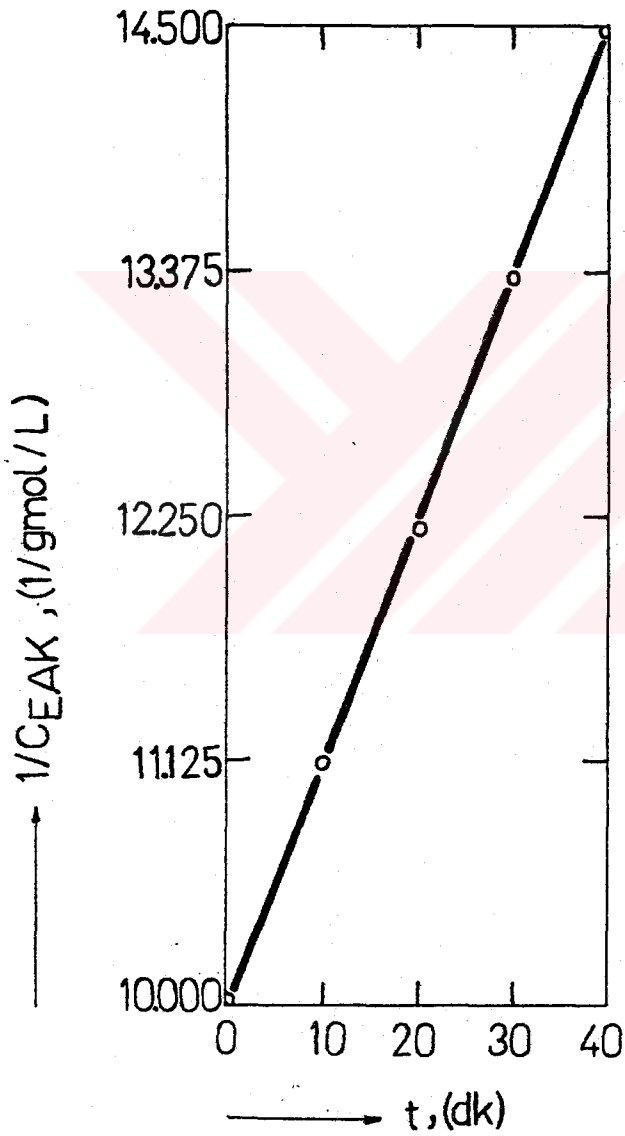
$P=2.0 \text{ atm}$ $T=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kat}}=5 \text{ g/L}$



Şekil 4.12. Zaman - (1/Değişim) Grafiği

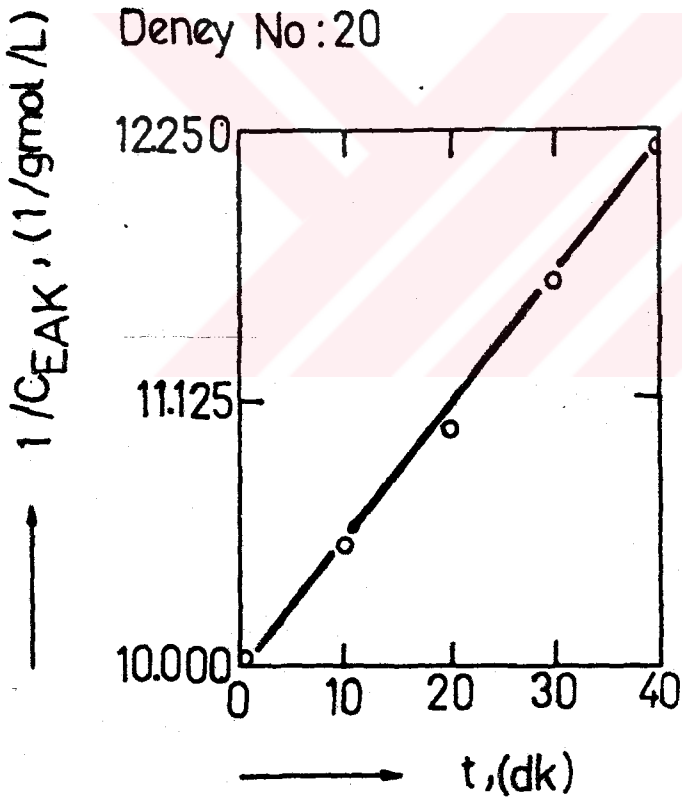
$P=2.5 \text{ atm}$ $T=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kat}}=10 \text{ g/L}$

Deney No:19



Sekil 4.13. Zaman - (1/Değişim) Grafiği

$P=1.5 \text{ atm}$ $T=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{kat}}=10 \text{ g/L}$



Sekil 4.14. Zaman - (1/Değişim) Grafiği

4.1.1. Sıcaklığın etkisi

Tepkime hızı üzerine sıcaklığın etkisini incelemek üzere $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak 2 atm. hidrojen basıncı altında 0.1 g/mol EAK/L girdi derişimi ile yapılan çalışmalar üç farklı sıcaklıkta (25, 50, 75°C) tekrarlanmıştır (Deney No : 12, 13, 14).

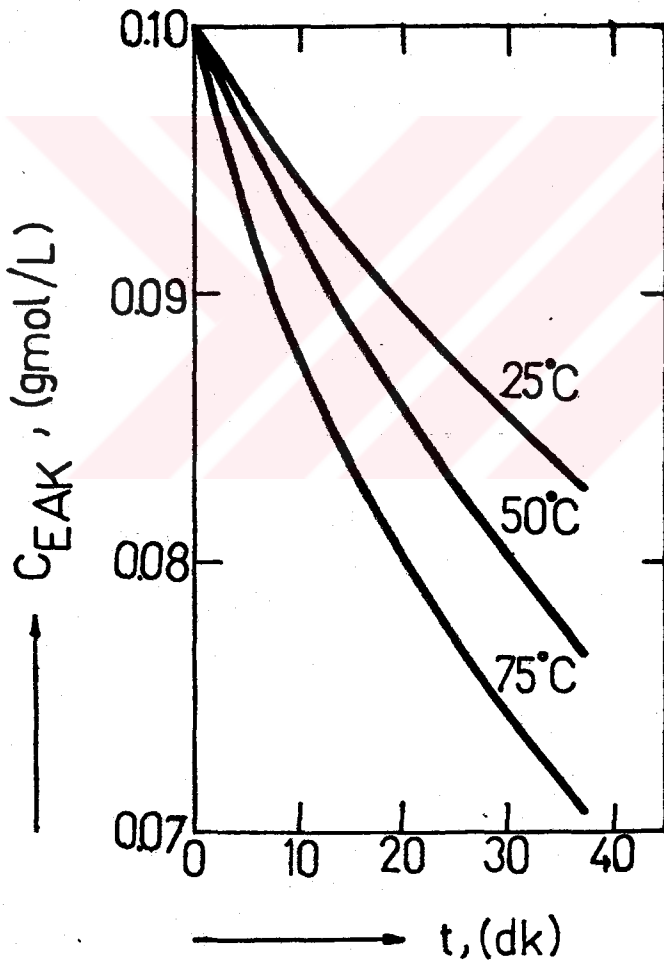
Deneylerden elde edilen sonuçlara göre EAK derişiminin zamanla derişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15 'te verilmiştir.

Sıcaklığın artması ile aynı tepkime süresinde tepkiyen dönüşümü artmıştır. Bu durum; tepkime hız sabitinin sıcaklıkla orantılı olması ile açıklanabilir. Tepkime süresi 30 dk. olarak alındığında sıcaklığın 25°C 'den 50 °C 'ye çıkarılmasıyla dönüşüm oranı % 34.1 artarken, 50 °C 'den 75 °C 'ye çıkarılmasıyla da % 17.6 artmıştır. Tepkiyen dönüşümündeki artış göz önüne alındığında, 50 °C ve daha düşük sıcaklıkta çalışmak daha uygun olabilir. Bu nedenle EAK 'un hidrojenasyonunda uygun tepkime sıcaklığı olarak 50 °C seçilmiştir.

Ayrıca sıcaklığın fazla artması, tepkime sistemine bağlı olarak tüm tepkime hızının difüzyon kontrolü olmasına, tepkime yanürünlerinin ve yanürün derişimlerinin artmasına neden olduğundan istenmez.

İki atmosfer basınçta 25, 50, 75 °C 'de, yapılan deneylerden elde edilen veriler yardımıyla, Arrhenius bağıntısı kullanılarak aktivasyon enerjisinin hesaplanması Bölüm 4.2 'de verilmiştir.

$$P=2.0 \text{ atm} \quad C_{\text{kot}}=10 \text{ g/L}$$



Sekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda Zaman-Derişim grafiğı

4.1.2. Hidrojen basıncının etkisi

Tepkime hızı üzerine hidrojen basıncının etkisini incelemek için 50 °C ve Pd/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak üç farklı hidrojen basıncında (1.5; 2.0; 2.5 atm.) deneyler yapılmıştır (Deney No. 13, 19, 20). EAK derişiminin zamanla değişimine hidrojen basıncının etkisi Şekil 4.16 'da verilmiştir.

Tepkime sisteminde hidrojen basıncının artması ile tepkiyen dönüşümü artmıştır.

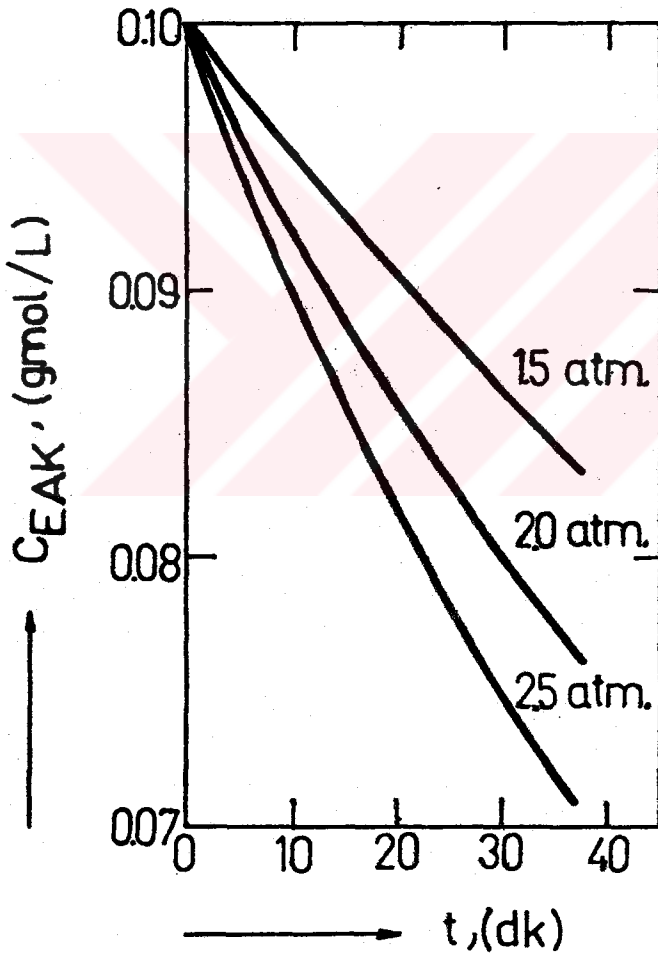
Bu çalışmada hidrojen basıncının tepkime hızı üzerine etkisi incelenirken tepkime hız modelinde yer alması düşünülen ve hidrojen derişimini gösteren terimin (C_H), tüm tepkime hızının sadece EAK derişimine bağlı olarak ifade edildiği hız modelindeki gözlenen tepkime hız sabiti içinde yer aldığı kabul edilmiştir. Hidrojen derişiminin gözlenen hız sabiti üzerine dolaşısıyla tepkime hızı üzerine etkisi Bölüm 4.2 'de irdelenmiştir.

4.1.3. Katalizör derişiminin etkisi

Pd/Al₂O₃ katalizörünün 50 °C sıcaklık ve 2.0 atm. basınçta farklı derişimlerdeki (5.0; 10.0 gkat./L) tepkime hızına etkisi incelenmiş ve Şekil 4.17 'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

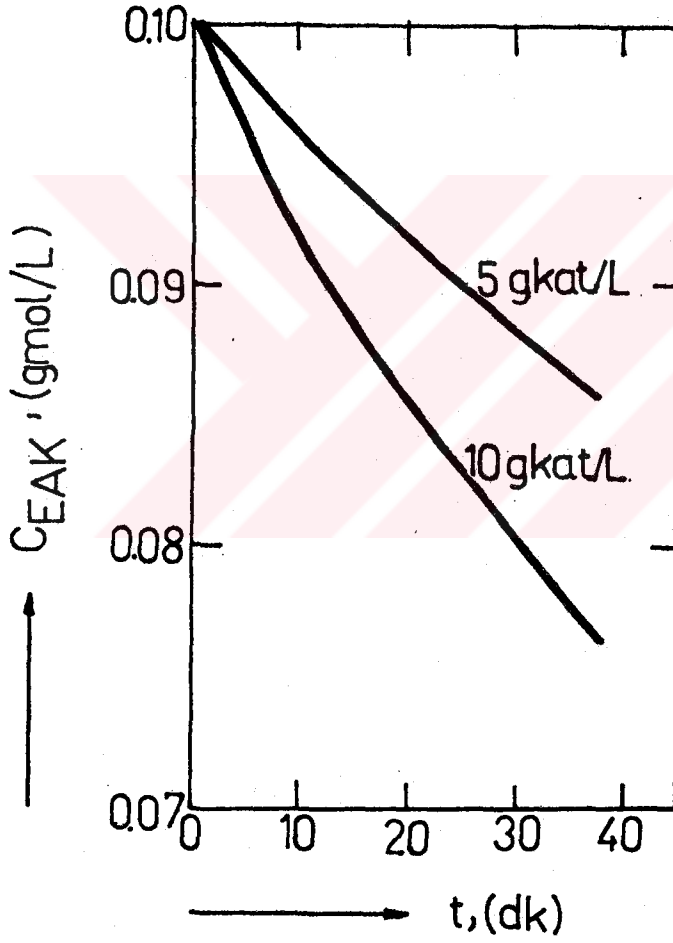
Katalizör derişiminin artmasıyla tepkime hızı artmıştır. Fakat, çalışma gözeltisi ve özellikle tepkime ürünlerinin tepkime ortamında belirtilen koşullardaki gözünürlüğünün düşük olması kullanılan katalizör miktarını sınırlamıştır.

$$T = 50\text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{\text{kot}} = 10\text{ g/L}$$



Sekil 4.16. Farklı hidrojen basınçlarında Zaman-Derişim grafiği

$P=2.0 \text{ atm}$ $T=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Sekil 4.17. Farklı katalizör miktarlarında Zaman-Değişim grafiği

4.2. İşletme koşulları ve gözlenen hız sabiti

Bölüm 4.1 'de işletme koşullarının, EAK derişiminin zaman ile değişimine etkisi incelenmişti. Buna göre,

$$(-r_{EAK}) = k_{EAK} \cdot (C_{EAK})^n$$

şeklinde varsayılan kinetik modele uygun olarak, üç farklı sıcaklıkta üç farklı gözlenen tepkime hız sabiti bulunmuş,

$$k_{EAK} = k_r \cdot \exp(-E_a/R.T)$$

Arrhenius bağıntısı uyarınca veriler işlenerek aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve bu ilişki Şekil 4.18 'de grafik olarak verilmiştir.

Gözlenen hız sabitine basıncın etkisini incelemek üzere üç farklı hidrojen basıncında üç farklı gözlenen tepkime hız sabiti bulunmuş,

$$k_{EAK} = k_p \cdot (C_H)^m$$

varsayımı yapılarak veriler işlenmiş ve Şekil 4.19 'da grafik olarak verilmiştir.

Hidrojen derişimini hesaplamak için,

$$C_H = [(P_H/He)/(1-P_H/He)] \cdot (m_{EAK}/M_{EAK})/V_{EAK}$$

esitliği kullanılarak, gaz-sıvı kütle aktarım katsayısının yeterince büyük olduğu varsayılmış ve 1.5;2.0;2.5 atm. Hidrojen basıncında sıvıdaki Hidrojen derişimi $(1.3;1.9;2.5) \cdot 10^{-4}$ g/mol/L olarak hesaplanmıştır.

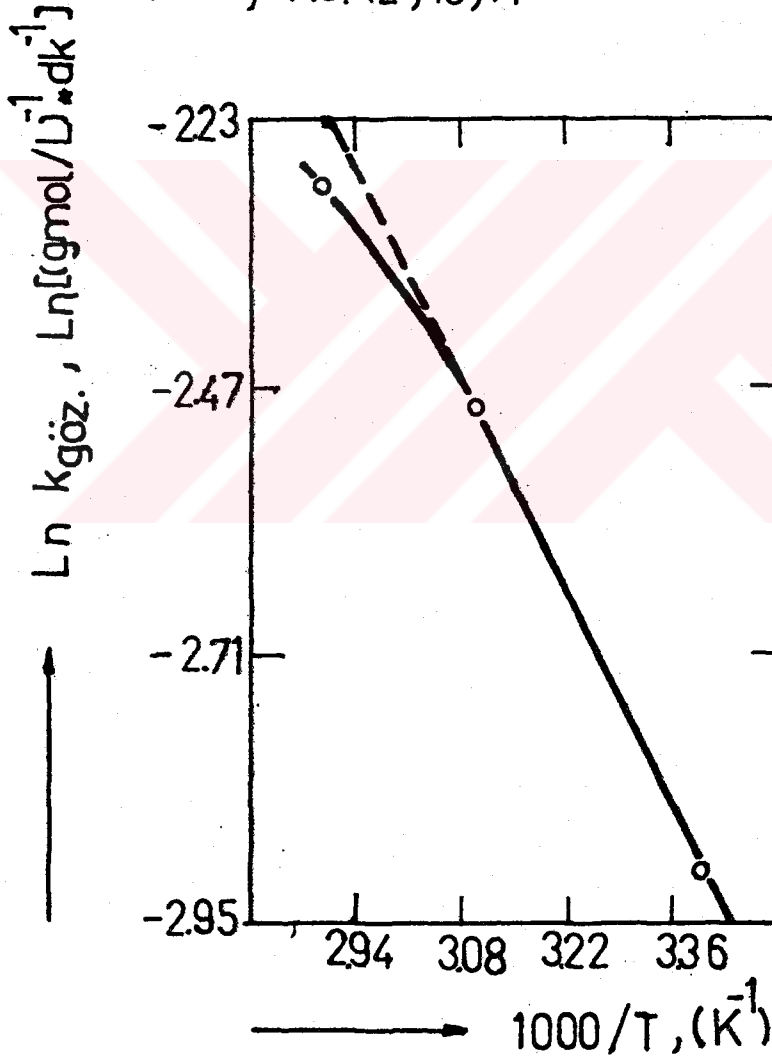
Diğer yandan katalizör derişiminin EAK dönüşümüne etkisini incelemek için, farklı katalizör derişimlerinde geliştirilmiş ve % 100 arttırılan katalizör derişimi, EAK dönüşümünü % 67 oranında arttırmıştır.

4.3. Varsayılan kinetik modellerin irdelenmesi

EAK 'un hidrojenasyonu heterojen katalitik bir tepkimedir. Tepkiyenler katalizör yüzeyinde biraraya gelerek yüzey tepkimesi verirler. Bölüm 2.3 'te önerilen mekanizma göz önünde bulundurularak, yüzey tepkimesinin hızı en yavaş (kısıtlayıcı) basamak kabul edilirse

$$P=20 \text{ atm} \quad C_{\text{kat}}=10 \text{ g/L}$$

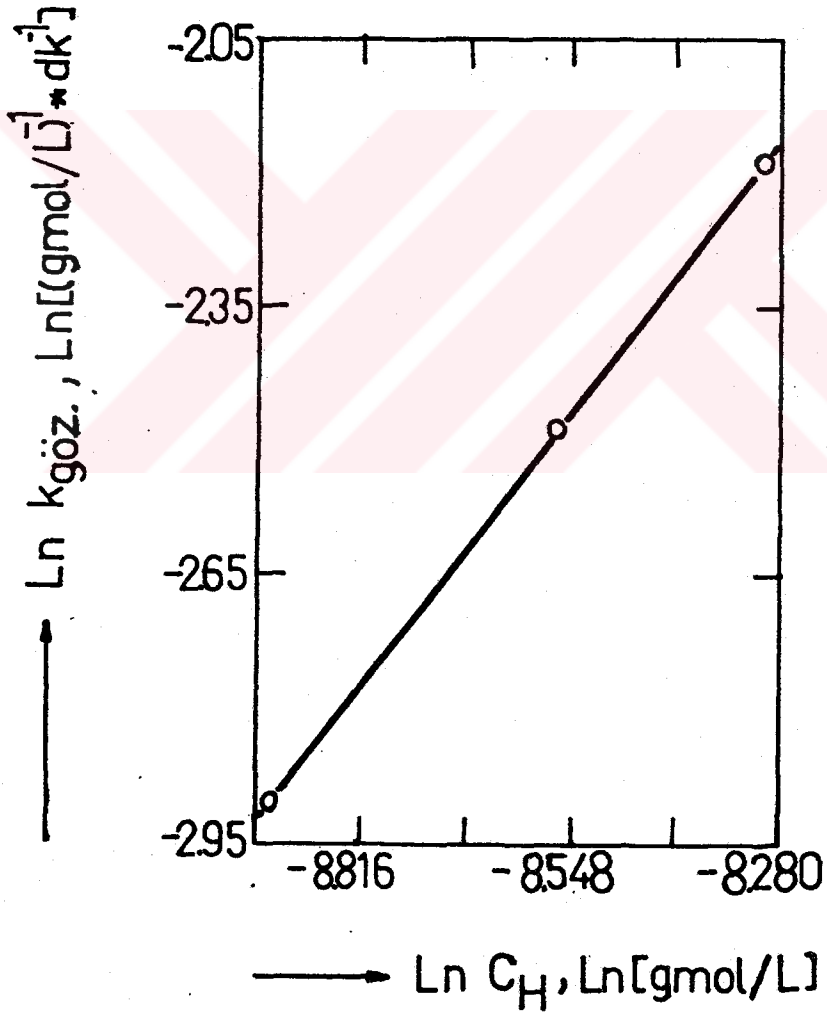
Deney No: 12, 13, 14



Şekil 4.18. Gözlenen hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

$$T=50\text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{\text{kat}}=10\text{ g/L}$$

Deney No: 13, 19, 20



Şekil 4.19. Gözlenen hız sabitinin hidrojen basıncı ile değişimi

a. Hem gaz, hemde sıvı tepkiyen katalizör yüzeyine adsorplandığında, ikinci yüzey tepkimesi,

$$r_4 = \frac{k_{4F} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \left(C_A \cdot C_H - \frac{C_{HAH}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \right)}{\left[1 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} + K_2 \cdot C_A + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} \cdot (K_2 \cdot C_A) \cdot K_3 + \frac{C_{HAH}}{K_5} \right]^2}$$

b. Sadece gaz tepkiyen katalizör yüzeyine adsorplandığında, ikinci yüzey tepkimesi,

$$r_3 = \frac{k_{3F} \cdot K_1 \cdot K_2 \left(C_A \cdot C_H - \frac{C_{HAH}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \right)}{\left[1 + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} + (K_1 \cdot C_H)^{1/2} \cdot (K_2 \cdot C_A) + \frac{C_{HAH}}{K_4} \right]}$$

denklemleriyle ifade edilmisti.

Tepkime hız ifadelerinde, ürün derişimi çok küçük ve adsorpsiyon katsayıları ihmal edilebilecek büyüklükte olduğunda, hız denklemleri aşağıdaki şekli alır.

$$r = k_0 \cdot C_{EAK} \cdot C_H$$

Yukarıdaki hız denklemleri türetilirken her bir basamağın elemanter olduğu varsayılmıştı. Buna karşılık gözlenen tepkime hızının EAK derişimine n. mertebeden ve H₂ derişimine m. mertebeden bağımlı olduğu düşünülürse kullanılacak hız denkleminin,

$$r = k_0' \cdot (C_{EAK})^n \cdot (C_H)^m$$

genel hız ifadesi ile verilmesi daha uygundur.

Hidrojen derişiminin tepkime ortamında sürekli aynı kaldığı göz önüne alındığında tepkime hız ifadesinin,

$$(-r_{EAK}) = k_{0B2} \cdot (C_{EAK})^n$$

denkleminde dönüştürülmesi mümkündür.

4.4. Deney sonuçlarının tartışılması

Kimyasal yöntemle hidrojen peroksit üretimi için 2-Etilantrakinon'un hidrojenasyonu basamağının incelendiği bu çalışmada yapılan kaynak araştırmasının ve elde edilen deney sonuçlarının yorumu aşağıda verilmiştir.

1. Kimyasal yöntemle hidrojen peroksit üretimi bir gevrim prosesi olması nedeniyle diğer üretim yöntemlerine kıyasla daha ekonomiktir (Powell 1968).

2. Katalizör kullanılmadan yapılan deney çalışmasında (Deney No.1), girdide bulunan EAK'un tepkime ortamındaki derişiminin zamanla değişmediği gözlenmiş, diğer bir deyişle tepkimenin katalizörsüz yürümediği saptanmıştır.

3. Ni-W/ Al_2O_3 katalizörünün yapılan deney koşullarında, 1 atm. hidrojen basıncı ve 25, 50, 75 °C sıcaklıklarda tepkimeyi katalizlemediği görülmüştür.

Ni katalizörlerin, bu çalışmadaki deney koşullarına kıyasla daha yüksek sıcaklık ve basınç altında kullanıldıklarında hidrojenasyon tepkimelerini hızlandırdığı bilinmektedir. Diğer taraftan Ni katalizörlerin yüksek sıcaklık ve basınçta kullanıldıklarında girdideki Antrakinon yapısında bulunan aromatik halkaları da doyurarak istenmeyen yan ürünler oluşturduğu bilinen bir gerçektir. Bu nedenle bu çalışma sırasında Ni katalizörlerin daha yüksek basınçta test edilmesine gerek görülmemiştir.

4. Girdi derişiminin tepkime hızı üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda girdi iğeriisindeki EAK derişiminin yüksek tutulduğu (0.2-0.3 g/mol EAK/L) tüm deneylerde tepkime başladıktan sonra tepkime ortamında katı ürünler oluştuğu gözlenmiştir. Girdi derişimi yüksek tutularak yapılan çalışmalarda ortamda katı ürünlerin oluşması; tepkime başladıktan

sonra tepkimeyle oluşan hidrokinon yapısındaki bileşiklerin, kinon yapısındaki bileşiklerin gözünürlüğünü azaltması şeklinde yorumlanmıştır.

Bu bulgu, ilerideki çalışmalarda çeşitli bileşimlerdeki hidrokinon + kinon karışımlarının çeşitli gözücü karışımları içerisindeki gözünürlüklerinin araştırılmasının önemli ve gerekli olduğunu vurgulamaktadır.

5. Soy metalik katalizörlerin ılımlı koşullarda hidrojenasyon tepkimelerini seçici olarak katalizlediği göz önüne alınarak EAK 'un hidrojenasyonu için yapılan deneysel çalışmaların çoğunda Pd/Al_2O_3 ticari katalizörü kullanılmıştır. Pd/Al_2O_3 katalizörü üç farklı sıcaklık (25, 50, 75 °C) ve üç farklı hidrojen basıncı altında (1.5, 2.0, 2.5 atm.) test edilmiştir. Bu çalışmalar için girdi derişimi 0.1 gmol EAK/L olarak hazırlanmıştır.

Pd/Al_2O_3 katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

a. Her bir deneyden elde edilen zaman-derişim tablolarından yararlanılarak tepkime hız modelinin ortaya konması için integral analiz kullanılmıştır.

b. Sadece EAK derişimine bağlı olarak ifade edilen basit tepkime hız modelinde tepkime hızının EAK derişimine göre ikinci mertebeden olduğu kanıtlanmıştır.

Gözlenen tepkime hız sabitinin sıcaklığa bağlı olarak 0.05488 ile 0.10113 L/gmol.dk arasında değiştiği hesaplanmıştır. Tepkimenin gözlenen aktivasyon enerjisi 12 kJ/gmol 'dür.

c. EAK 'a göre ikinci mertebeden tepkime hız ifadesi için hesaplanan aktivasyon enerjisinin büyüklüğü tüm tepkimenin kinetik kontrollü olarak yürüdüğünü ortaya koymuştur. Ancak 50 °C üzerindeki sıcaklıklarda tüm tepkime hızının difüzyon kontrollü bölgeye kaydığı

görülmüştür.

Düşük sıcaklıklarda işletim, iyi bir karıştırmanın yapıldığı ve çok küçük katalizör partiküllerinin kullanıldığı süspansiyon reaktörlerde dış yayılım ve iç yayılım kısıtlamalarının olmaması beklenen bir sonuçtur (Kenney ve Sedriks 1972).

d. EAK 'a göre ikinci mertebeden tepkime için hesaplanan gözlenen hız sabitinin sıvı faz içinde gözünmüş hidrojen derişimine yaklaşık birinci mertebeden bağlı olduğu saptanmıştır.

6. Pd/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak 50 °C sıcaklık ve 2.0 atm. hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon tepkimesi aynı koşullarda iki kez tekrarlanmıştır (Deney No. 13, 15). İki deneyde ulaşılan EAK dönüşümlerinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur.

örneğin; yirmi dakikalık tepkime süresi için EAK dönüşümü 13 no'lu deneyde % 14.0 , 15 no'lu deneyde % 14.2 dir. Bu sonuçlar, yapılan deneysel çalışmaların tekrarlanabilir olduğu konusunda güvence vermiştir.

5. ÖNERİLER

Kimyasal yöntemle H_2O_2 üretiminde kullanılan Antrakinon prosesinin iki ana basamağından birincisi Hidrojenasyon tepkimesidir. Hidrojenasyon tepkimesinin kinetiğinin incelenmesini amaçlayan bu çalışmada, 2-Etil-Antrakinon Palladyum katalizörü üzerinde hidrojenlenmiştir. Deneysel çalışmalar, laboratuvar ölçekli gaz-sıvı-katı/katalitik bir tepkime sisteminde yürütülerek işletme koşullarının tepkimenin gözlenen kinetiği üzerindeki etkileri incelenmiştir.

İşletme parametrelerinin tepkimenin kinetiği üzerindeki etkileri araştırılırken, çalışma materyalinin ve tepkime ürünlerinin, çalışma çözeltisindeki çözünürlüğü önemli problemlere neden olmuştur.

Bu yüksek lisans çalışması çerçevesinde programlanan ve tezde verilen sonuçlar ışığında, araştırmanın bundan sonraki aşamasında yapılabilecek çalışmalar :

1. 2-Etil-Antrakinon ve ötektik karışımlarının organik çözücülerdeki çözünürlüğünün araştırılması,
2. Antrakinon prosesinin ikinci basamağı olan oksidasyon tepkimesinin kinetiğinin araştırılması,
3. Ölçek büyütme yöntemi uygulanarak endüstride kullanılabilecek bir prosesin tasarlanması, olarak öngörülmüştür.

KAYNAKLAR

Bretschger, M.E., Crewson, G.G., Cushing, R.E., 1946.
German Hydrogen Peroxide Industry, Office Tech.Services
Rept., PB-17331

Chaudhari, R.U., Parande, M.G., Rawachandran, P.A.
Brahma, R.M. Vadgaonkar, H.G., Jaganathan, R., 1985,
Hydrogenation of Butynediol to Cis-Butenediol Catalysed
by Pd-Zn-CaCO₃ : Reaction Kinetics and Modeling a Batch
Slurry Reactor, A.I.Ch.E.J. , Vol.3 , 11, pp.1891

Csuros, Z., Jozsef, P., Jena, M., Bela, L., 1971.
Hydrogen Peroxide Production using 2-Ethylanthraquinone
I. Raney Nickel catalyst, Magy. Kem. Lapja, 26(5), 209.

Csuros, Z., Jozsef, P., Jena, M., Bela, L., 1971.
Laboratory Study of the Preparation in Hydrogen
Peroxide using 2-Ethylanthraquinone. II. Studies with
unpromoted and Molybdenum-promoted Nickel-Boride
catalysts, Magy. Kem. Lapja, 26(10), 497-501.

Çataltas, İ., 1980, Kimya Endüstrisinde Organik Proses-
ler, cilt No.2, İnkilap ve Aka, İstanbul

Darbee, L.R., Kreuz, D.F., 1960. U.S. Patent 2,966,397
December 27.

Darbee, L.R., Conray, P.G., 1960. U.S. Patent 2,935,389
May 3.

Egerton, A.C., Minkoff, G.J., 1947. Proc. Roy. Soc.
A 191,145.

Faith, W.L., Keyes, D.B., Clark, R.L., 1966. Industrial
Chemicals, 3th. Edition, J. Wiley, New York.

Farrell, J.K., 1961. Allied Chemical, U.S. Patent
9,995,424, August 8.

Fasman, A.B., Mikhailenkov, S.D., Maksimova, N.A., Ikhsanov, Zh.A., Kitaigorodskaya, V.Ya., Pavlyukevich, L.V., 1982. Raney Catalyst for the Hydrogenation of substituted Anthraquinones, *Applied Catalysis*, 6, 1-9.

Fieser, L.F., Fieser, M., 1955. *Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Co., New York.

Foret, S.A., 1967. Production of a Catalyst, *Span*. 334-081, Oct. 16, *Appl.* Nov.2, 1966, 19 pp.

Fraiman, R.S., Ivanova, N.A., 1964. Determination of the Hydrogenated form of Quinones in the Production of Hydrogen Peroxide, *Zavodsk Lab.*, 30(11), 1323-1325.

Franchuk, V.I., Skvortsov, P.G., Filimonov, P.I., Gorbunov, A.I., Derbentsev, Yu.I., 1973. Accelerating Action of Some Salts on the rate of Oxidation of Alkyl-Anthrahydroquinone, *Khim. Neorg. Perekisnykh Soedin*, 43

Gormley, W.G., 1945. Hydrogen Peroxide, *Office Tech. Services Rept.*, PB-215.

Gram, R.J., Cassano, A.E., Baltanas, M.A., 1988. Catalyst and Network Modeling Vegetable Oil Hydrogenation Processes, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30(1), 1-48.

Hiratsuka, K., Yonemitsu, E., Sugio, A., 1964. U.S. Patent 3,150,930 September 29.

Karl, B., Friederich, S., Micheal, D., 1969. Anthraquinones and their Reduction Products. Tautomerization of 2-substituted 9,10 Anthracene-diols, *Chem. Ber.*, 102(3), 1053-70.

Karl, B., Friederich, S., Micheal, D., 1970. II. The Tautomerization of 2-substituted Anthrahydroquinone, *Chem. Ber.*, 103, 1748-1758.

- Kenney, C.N., Sedriks, W., 1972. Effectiveness factors in a three-Phase Slurry Reactor: The Reduction of Crotonaldehyde over a Palladium Catalyst, Chem. Eng. Sci., vol. 27, 2029-2040.
- Kooijman, P.L., 1947. Rec. Trav. Chim., 66, 217.
- Laporte Chemical Ltd., 1959. A new Process for Hydrogen Peroxide, The Industrial Chemist, January, 9-15.
- Le Feuvre, C.W., Morgan, C.A., 1960. U.S. Patent 2,940,833 June 14.
- Lemcoff, N.D., 1977. Liquid Phase Catalytic Hydrogenation of acetone, J. Catal., 46, 356-364.
- Levenspiel, O., 1962. Chem. Reac. Eng., J.Wiley, U.S.A.
- Losonczai, B., Lengyel-Mezaros, A., Novak-Kiss, M., Morgos, J., Petro, J., 1978. Problems of 2-Ethyl-Anthraquinone Hydrogenation, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung, 97(1), 85-89.
- Niklasson, C., Anderson, B., Schöön, N.H., 1987. Influence of Hydrogen Pressure on Selectivity in Consecutive Hydrogenation Reactions, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1459-1463.
- Panchenkov, G.M., Lebedev, V.P., 1976. Chemical Kinetics and Catalysis, Mir Publishers, Moscow.
- Peterson, R.J., 1977. Hydrogenating Catalyst, Chemical Technology Review, Noyes Data Corporation
- Powell, R., 1968. Chemical Process Review No. 20, Noyes Development Co., Park Ridge, New Jersey, U.S.A.

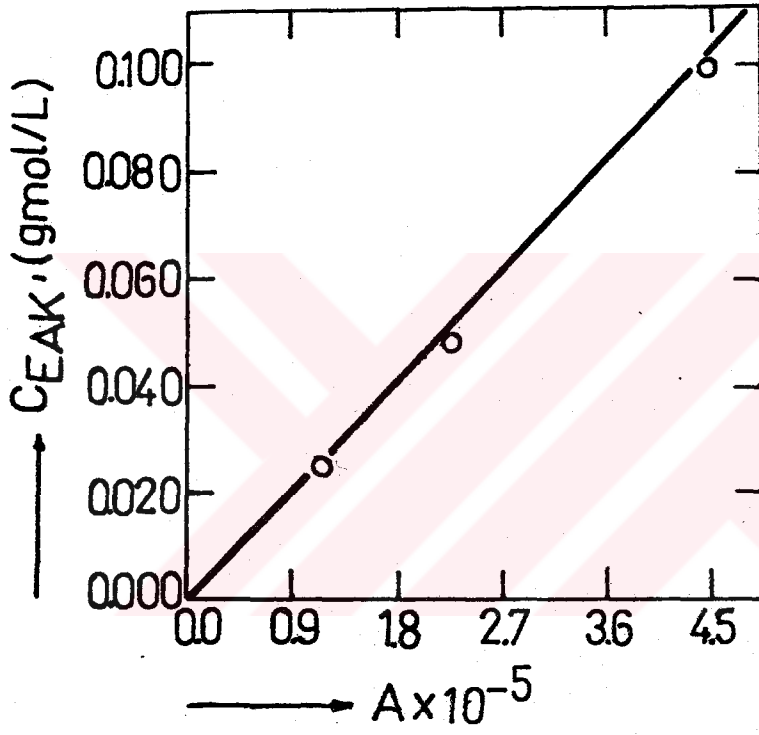
EK A

Gaz kromatografisi sıcaklık programı

Başlangıç kolon sıcaklığı.....	100 °C
Başlangıç kolon sic. tutma süresi.....	2.00 dk.
Sıcaklık artış hızı.....	30.0 °C/dk.
Kolon son sic. tutma süresi.....	22.0 dk.
İnjektör sıcaklığı.....	260 °C
Limit kolon sıcaklığı.....	280 °C
Dedektör sıcaklığı.....	280 °C
Alev iyon Dedektör duyarlılığı.....	8
Programın tamamlanma süresi.....	30.0 dk.
(AZOT) taşıyıcı gaz akış hızı.....	30 ml/dk.
(HİDROJEN) yanıcı gaz akış hızı.....	30 ml/dk.
(HAVA) yakıcı gaz akış hızı.....	300 ml/dk.

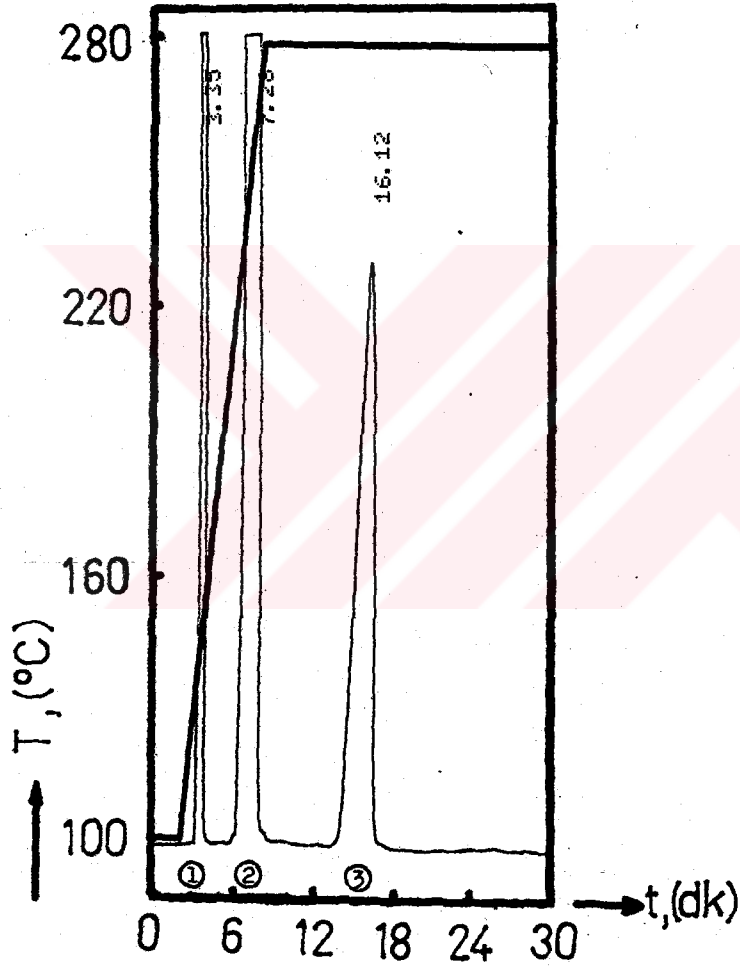
EK B

Kalibrasyon Eğrisi



EK C

Standart alışma çözeltisi kromatogramı ve
Analiz sıcaklık programı.



1. Benzen (3.5 + 0.5 dk.)
2. Oktanol (7.5 + 0.5 dk.)
3. EAK (16.5 + 0.5 dk.)

% 5 SE-30 on Chrom. W dolgu maddesi ile
Paslanmaz elik kolon (2 m. X 3 mm.) kullanılmıştır.

Ek D

Zaman-Derişim Fonksiyonlarının Türetilmesi

 $n = 1$ ise,

$$dC/dt = -k.C \quad , \quad \ln C = \ln C_0 - k.t$$

 $n = 3/2$ ise,

$$dC/dt = -k.C^{3/2} \quad , \quad C^{-1/2} = C_0^{-1/2} + k.t/2$$

 $n = 2$ ise,

$$dC/dt = -k.C^2 \quad , \quad C^{-1} = C_0^{-1} + k.t$$

Mertebe varsayımına göre integral alınarak bulunan Zaman-Derişim fonksiyonlarının her biri doğrusallaştırma testlerinde kullanılmıştır.

Y. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi