

**TRİMETİL BORAT
İLE
SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİMİ**

Fethiye BİDECİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2008
ANKARA**

Fethiye BİDECİ tarafından hazırlanan TRİMETİL BORAT İLE SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİMİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ayla ÇALIMLI

.....

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniv.

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

.....

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniv.

Prof. Dr. Canan CABBAR

.....

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniv.

Prof. Dr. Ufuk Gündüz ZAFER

.....

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniv.

Prof. Dr. Baki ERDOĞAN

.....

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniv.

Tarih: 30/06/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fethiye BİDECİ

TRİMETİL BORAT İLE SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Fethiye BİDECI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2008

ÖZET

Alternatif enerji kaynaklarından hidrojenin depolanmasında avantaj sağlayan sodyum borhidrürün üretimi için yapılan bu çalışma, iki aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada trimetil borat üretimi; ikinci aşamada ise üretilen trimetil borat ile sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada yürütülen trimetil borat üretiminde, borik asit ve kalsiyum klorür miktarı sabit tutulmuş, metanol ise farklı miktarlarda (160-360 ml) kullanılmıştır. Çalışılan sıcaklık aralığı dört kısımda ele alınmış (44-53,5°C, 53,5-56°C, 56-62°C ve 62-65°C), her bir sıcaklık aralığında elde edilen numunenin trimetil borat içeriği hidroklorik asit kullanılarak B₂O₃ analiz yöntemiyle (yaş analiz yöntemi), içerdiği fonksiyonel gruplar ise FTIR spektrofotometresiyle belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen trimetil borat-metanol azeotropu kalsiyum klorür kullanılarak saflaştırılmış, saflaştırılan numunenin % 98,8 saf olduğu gaz kromatogramından, kütlece % 99,99 trimetil borat içerdiği UV-GB spektrumundan, büyük miktarda trialkil borat ya da bor-oksijen grubu içerdiği ise FTIR spektrumundan belirlenmiştir. Son aşamada ise, farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerden geriye kalan ve su tutmak için kullanılmış olan kalsiyum klorürün geri kazanımı incelenmiş ve kütlece % 23,77'sinin geri dönüşümü sağlanmıştır.

İkinci aşamada ise, sodyum hidrür ve trimetil boratın otoklav sisteminde değişik sıcaklıklarda (206-274°C) ve argon basıncı altında (330-690 psi), parafinik yağ ortamında reaksiyona girmesi sağlanarak sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün sodyum borhidrür içeriği hidroklorik asit ile B₂O₃ analiz yöntemi (katı analizi) ve elektrokimyasal analiz yöntemiyle tayin edilmiş ve sodyum borhidrür üretim veriminin % 49,9-83,5 aralığında değiştiği görülmüştür. Bu çalışmalar gözönünde bulundurularak sodyum borhidrür üretimi için belirlenen optimum çalışma koşulları şunlardır; reaksiyon sıcaklığı 240°C, reaksiyon basıncı 483 psi, reaksiyon süresi 120 dk ve süspansiyon ortamı içindeki sodyum hidrür miktarı % 20. Son olarak, saf trimetil borat yerine trimetil borat-metanol azeotropu kullanıldığında reaksiyon basıncının tehlikeli şekilde arttığı ve sodyum borhidrür üretim veriminin % 57 olduğu belirlenmiş; dolayısıyla saf trimetil borat yerine trimetil borat-metanol azeotropunun kullanımının avantajlı olmadığı gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.038

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, trimetil borat, hidrojen

Sayfa Sayısı : 246

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

SODIUM BOROHYDRIDE PRODUCTION WITH TRIMETHYL BORATE
(M. Sc. Thesis)

Fethiye BİDECI

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

June 2008

ABSTRACT

The aim of this study is to produce sodium borohydride which is an advantageous alkali metal borohydride for storage of hydrogen. The study was carried out in two parts: The first part includes trimethyl borate production and the second part includes sodium borohydride production with trimethyl borate produced in the first part.

In the first part, trimethyl borate was produced by using constant amounts of boric acid and calcium chloride in all experiments, but methanol amount was changed between 160-360 ml. The operation temperatures were investigated in four ranges (44-53,5°C, 53,5-56°C, 56-62°C and 62-65°C) and the samples produced at the different temperature ranges were analyzed to determine trimethyl borate contents by using the method of B₂O₃ analysis with hydrochloric acid (wet analysis). The same samples were analyzed to determine the functional groups by using FTIR spectrophotometer. Furthermore, the trimethyl borate-methanol azeotrope was purified using calcium chloride and the purified trimethyl borate was obtained. This sample was analyzed by using a gas chromatograph, UV spectrophotometer and FTIR spectrophotometer. According to these methods, trimethyl borate purity was determined as 99,8 % by gas chromatography and 99,99 wt % by UV spectrophotometer. In the last step of trimethyl borate production, recycling of calcium chloride used in the

trimethyl borate production experiments for removal of water was investigated. According to this experiment, 23,77 wt % of calcium chloride could be recycled.

In the second section, the sodium borohydride was produced by sodium hydride and trimethyl borate in paraffinic oil at different temperatures (206-274°C) and at high argon pressures (330-690 psi). The samples produced at different operating conditions were analyzed to determine the sodium borohydride contents by using the methods of B_2O_3 analysis with hydrochloric acid (solid analysis) and electrochemical analysis. According to these methods, the efficiency of the sodium borohydride production changed between 49,9-83,5 %. The optimum sodium borohydride production conditions were determined as 240°C, 483 psi, 120 minute and 20 % sodium hydride concentration. Finally, trimethyl borate-methanol azeotrope was used instead of purified trimethyl borate and it is observed that the pressure of the reaction increased in dangerous way with great difficulty to control. Besides, the efficiency of sodium borohydride production was 57 % with trimethyl borate-methanol azeotrope. According to these results, it was concluded that there was no advantage of using trimethyl borate-methanol azeotrope instead of pure sodium borohydride.

Science Code : 912.1.038

Key Words : Sodium borohydride, trimethyl borate, hydrogen

Page Number: 246

Adviser : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, her türlü bilgi birikimini benimle paylaşan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen değerli tez danışmanım Sn. Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a teşekkür ederim.

Ayrıca, sodyum borhidrürün elektrokimyasal analiz yönteminde kullandığım kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasında katkılarından dolayı özellikle Sn. Araş. Gör. İlnur KAYACAN'a, Sn. Kimya Yüksek Mühendisi Özlem Ö. GÖGCE'ye ve Sn. Kimya Mühendisi Ece OLGUN'a; deneysel çalışmalarımda kullandığım borik asidin teminini sağlayan ETİ MADEN İŞLETMELERİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ'ne teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen ve çalışmalarımda yardımcı olan Sn. Kimya Mühendisi Engin KONU'ya; manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarım Sn. Gülsün SELİMOĞLU, Sn. A. Rıza AKTAŞ ve Sn. Erol TERLEMEZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her alanında bana yardımcı olan ve maddi manevi desteğini esirgemeyen kıymetli AİLEME ve bana eğitim fırsatını veren Türkiye Cumhuriyeti Devleti'ne şükranlarımı sunarım.

Son olarak, bu çalışma GAZİ ÜNİVERSİTESİ TEMİZ ENERJİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA MERKEZİ'nde (TEMENAR) DPT-Proje No: 2003K120470-33 tarafından verilen destek ile gerçekleştirilmiştir. Bu desteğinden dolayı, DPT'ye ve TEMENAR grubuna teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xvi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	6
2.1. Sodyum Borhidrür Hakkında Genel Bilgi.....	6
2.2. Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri.....	9
2.2.1. Katı-katı reaksiyonlarının gerçekleştiği üretim yöntemleri.....	9
2.2.2. Katı-gaz reaksiyonlarının gerçekleştiği üretim yöntemleri.....	12
2.2.3. Katı-sıvı reaksiyonlarının gerçekleştiği üretim yöntemleri.....	13
2.2.4. Sodyum borhidrür üretim yöntemleri ve sistemlerinin kıyaslanması...19	
2.3. Trimetil Borat Hakkında Genel Bilgi.....	20
2.4. Trimetil Boratın Üretim Yöntemleri.....	21
2.4.1. Borik asitten trimetil borat üretimi.....	23
2.4.2. Bor oksitten trimetil borat üretimi.....	28
2.4.3. Trimetil borat üretimi için kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması.....	31

Sayfa

3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER, CİHAZLAR VE MALZEMELER.....	33
3.1. Kimyasal Maddeler.....	33
3.1.1. Trimetil borat üretimi için kullanılan kimyasal maddeler.....	33
3.1.2. Sodyum borhidrür üretimi için kullanılan kimyasal maddeler.....	33
3.1.3. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler.....	34
3.2. Cihazlar ve Malzemeler.....	34
3.2.1. Trimetil borat üretimi için kullanılan cihazlar ve malzemeler.....	34
3.2.2. Trimetil borat analizi için kullanılan cihazlar ve malzemeler.....	35
3.2.3. Sodyum borhidrür üretimi için kullanılan cihazlar ve malzemeler.....	36
3.2.4. Sodyum borhidrür analizi için kullanılan cihazlar ve malzemeler.....	39
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	40
4.1. Trimetil Borat Üretimi İçin Uygulanan Deneysel Yöntem.....	40
4.1.1. Deneysel çalışma için uygun koşulların belirlenmesi.....	40
4.1.2. İzlenen deneysel çalışma.....	40
4.2. Trimetil Borat-Metanol Azeotropunun Saflaştırılması.....	42
4.3. Trimetil Borat Üretiminde Kullanılan Kalsiyum Klorürün Geri Kazanılması.....	43
4.4. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Yapılan Ön Deneyler.....	44
4.4.1. Deneysel çalışmalarda düzenek-1'in (otoklav sisteminin) kullanılması.....	46
4.4.2. Deneysel çalışmalarda düzenek-2 ve düzenek-3'ün kullanılması.....	46
4.4.3. İpa ile yapılan deneysel çalışmalar.....	47
4.4.4. Amonyak çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmalar.....	50

Sayfa

4.5. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Belirlenen Deneysel Yöntem.....	54
4.6. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Yapılan Deneysel Tasarım ve Sistematik Deneyler.....	55
4.6.1. Deneysel tasarım.....	55
4.6.2. Sistematik deneyler.....	57
4.7. Trimetil Borat Metanol Azeotopu İle Sodyum Borhidrür Üretimi.....	57
5. ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	58
5.1. Trimetil Boratın Analiz Yöntemleri.....	58
5.1.1. Hidroklorik asit ile B_2O_3 analizi (yaş analiz yöntemi).....	58
5.1.2. FTIR spektrofotometre ile tmb analizi.....	59
5.1.3. Gaz kromatografi (GC) ile tmb analizi.....	60
5.1.4. UV-GB spektrofotometresi ile tmb analizi.....	63
5.2. Sodyum Borhidrür Analiz Yöntemleri.....	69
5.2.1. Hidroklorik asit ile B_2O_3 analizi (katı analizi).....	69
5.2.2. Elektrokimyasal analiz yöntemi.....	71
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	82
6.1. Trimetil Borat Üretimi İçin Yapılan Deneylerde Elde Edilen Bulgular ve Bulguların Değerlendirilmesi.....	82
6.1.1. Farklı metanol miktarının deneyler üzerindeki etkisinin incelenmesi..	82
6.1.2. Farklı metanol mol miktarları kullanılarak elde edilen numunelerin FTIR spektrumlarının incelenmesi.....	91
6.1.3. Trimetil borat metanol azeotropunun saflaştırılması.....	100
6.1.4. Kalsiyum klorürün geri kazanılmasının verimliliğinin incelenmesi...	103
6.2. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Yapılan Deneylerde Elde Edilen Bulgular ve Bulguların Değerlendirilmesi.....	104

Sayfa

6.2.1. Ön deneysel çalışmalarda belirlenen çalışma koşullarının incelenmesi.....	104
6.2.2. Sistematik deneylerdeki çalışma koşullarının (sıcaklık ve basınç), ürün miktarlarının ve analiz sonuçlarının incelenmesi.....	107
6.2.3. Sodyum borhidrür üretiminde saf tmb yerine tmb-m azeotropunun kullanılmasının getirdiği sonuçların incelenmesi.....	119
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	122
7.1. Trimetil Borat Üretimi İçin Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen Sonuçlar ve Öneriler.....	122
7.2. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen Sonuçlar ve Öneriler.....	125
KAYNAKLAR.....	129
EKLER.....	133
EK.1 Farklı miktarlarda metanol ile yapılan deneysel çalışmalarda kaydedilen veriler.....	134
EK-2 Yoğunluk belirlemede kullanılan piknometrelerin gerçek yoğunluklarının belirlenmesi.....	137
EK-3 Trimetil borat numunelerinin yoğunluklarının belirlenmesi.....	139
EK-4 Tmb-m azeotropunun saflaştırılmasında kullanılan gerekli bilgiler.....	141
EK-5 Sodyum borhidrür üretiminde gerekli trimetil borat için yapılan ek çalışmalar.....	143
EK-6 Sodyum borhidrür üretiminde kullanılan trimetil boratın saflaştırılması.....	144
EK-7 Mineral yağın toluen içerisindeki çözünürlüğünün belirlenmesi.....	145
EK-8 Sodyum borhidrürün toluendeki çözünürlüğünün belirlenmesi.....	146
EK-9 Toluene ve izopropilamin karışımının incelenmesi.....	147
EK-10 İpa ile yapılan ön deneyler.....	148
EK-11 Sodyum borhidrürün amonyak çözeltisi içerisindeki çözünürlüğü.....	151
EK-12 Sodyum hidrürün ve mineral yağın amonyak çözeltisi içerisindeki davranışının incelenmesi.....	152
EK-13 Vazelin likit (yağ) ile yapılan çalışmalar.....	153
EK-14 Düzenek-2 ile atmosfer basıncında yapılan deneysel çalışmanın verileri.....	154
EK-15 Sodyum borhidrür üretiminde gerekli argon gazının başlangıç basıncının belirlenmesi.....	155
EK-16 Süspansiyon ortamı içindeki sodyum hidrür miktarının kütlece yüzde değerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar.....	158
EK-17 Uygun sodyum hidrür miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar.....	161
EK-18 Box-Wilson deneysel tasarım metodu.....	164

Sayfa

EK-19 Sistematiik deneyler.....	168
EK-20 Tmb-m azeotropu ile gerçekleştirilen sbh retimi.....	181
EK-21 Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları.....	182
EK-22 Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar.....	196
EK-23 Tmb-m azeotropu ve metanol için FTIR spekturumları.....	221
EK-24 Sbh retimi için yapılan sistematiik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklı ve zaman-basınç grafikleri.....	223
EK-25 Yağın reaksiyon basıncı üzerindeki etkisinin belirlenmesi.....	242
EK-26 Otoklav sistemindeki basıncın yükselmesinin ortamdaki argon gazıyla ilgisinin incelenmesi.....	244
ZGEMİř.....	245

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler.....	1
Çizelge 1.2. Dünya bor rezervleri (bin ton B ₂ O ₃).....	2
Çizelge 1.3. Borun tüketim alanları.....	3
Çizelge 1.4. Türkiye ve dünyada bor ve bor ürünleri satışı.....	4
Çizelge 2.1. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	6
Çizelge 2.2. Trimetil borat ve trimetil borat-metanol azeotropunun bazı fiziksel özellikleri.....	20
Çizelge 2.3. Borik asidin fiziksel özellikleri.....	23
Çizelge 4.1. Dört mol metanolle çalışılan deneyde kaydedilen veriler.....	42
Çizelge 4.2. Tmb-m azeotropunun saflaştırılması işleminde kaydedilen veriler	43
Çizelge 4.3. Kalsiyum klorürün geri kazanılması için yapılan deneyde kaydedilen veriler.....	44
Çizelge 4.4. Kütlece % 20 NaH miktarı kullanılarak yürütülen deneysel çalışmanın hammadde miktarları.....	53
Çizelge 4.5. Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre belirlenen kodlanmış ve gerçek değerler.....	56
Çizelge 5.4. UV-GB spektrofotometre yöntemi için kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında belirlenen absorbens değerleri.....	66
Çizelge 5.5. Saflaştırma işlemi uygulanan tmb numunesinin UV-GB spektrofotometresi ile belirlenen absorbens değerleri.....	69
Çizelge 6.1. Altı mol metanol ile elde edilen numunenin FTIR spektrumunda bulunan piklerin açıklamaları.....	92
Çizelge 6.2. Literatürden bulunan FTIR spektrumu ile çekilen numunenin spektrumlarının kıyaslanması.....	93
Çizelge 6.3. Saflaştırılan numune için FTIR sonuçları.....	103

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.4. İpa ve sıvı amonyak ile yapılan ön deneysel çalışmalarda elde edilen bulgular.....	105

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Dünya bor üreticileri.....	4
Şekil 2.1. Kimyasal hidrürlerin karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.2. Çeşitli miktarlarda H ₂ depolamak için gerekli sbh yakıt çözeltisinin hacmi.....	8
Şekil 2.3. Sodyum borhidrür üretimi için oluşturulan akım şeması (kesikli sistem)..	15
Şekil 2.4. Sodyum borhidrür üretimi akım şeması (sürekli sistem).....	17
Şekil 2.5. Borik asit ve metanolden tmb üretimini gösteren genel akım şeması.....	25
Şekil 2.6. Borik asit, metanol ve kalsiyum klorür kullanılarak tmb üretimini gösteren akım şeması.....	27
Şekil 2.7. Bor oksit ve metanolden tmb üretimini gösteren akım şeması.....	29
Şekil 2.8. Bor oksit ve metanolden tmb üretimi için yenilenen akım şeması.....	31
Şekil 4.1. Sbh üretimi için deneysel çalışmalarda kullanılan genel akım şeması.....	45
Şekil 5.1. Metanol için elde edilen GC kromatografi.....	61
Şekil 5.2. Saflaştırılan numune için elde edilen GC kromatografi.....	62
Şekil 5.3. Tmb için absorpsiyon spektrumu.....	64
Şekil 5.4. Tmb için kalibrasyon grafiği ($\lambda = 274$ nm).....	67
Şekil 5.5. Tmb için kalibrasyon grafiği (absorbans ile konsantrasyon arasındaki lineer ilişki).....	68
Şekil 5.6. $1 \times 10^{-2} - 9 \times 10^{-2}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için LSV grafiği.....	73
Şekil 5.7. $1 \times 10^{-3} - 9 \times 10^{-3}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için LSV grafiği.....	73
Şekil 5.8. $1 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-4}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için LSV grafiği.....	74
Şekil 5.9. $1 \times 10^{-3} - 9 \times 10^{-3}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	75

Şekil	Sayfa
Şekil 5.10. $1 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-4}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	76
Şekil 5.11. Sabit sbh konsantrasyonu için hazırlanan LSV grafiği.....	77
Şekil 5.12. Sabit konsantrasyondaki sbh'ün farklı konsantrasyonlardaki NaOH çözeltilerindeki elektrokimyasal analiz sonuçları.....	78
Şekil 5.13. 0,7 M NaOH çözeltisindeki sbh için hazırlanan LSV grafiği.....	79
Şekil 5.14. Analizlerde kullanılan kalibrasyon grafiği (0,7 M NaOH için).....	80
Şekil 6.1. Farklı metanol miktarıyla yapılan deneylerde ilk sıcaklık aralığında alınan numunelerin hacimlerine karşı metanol mol sayısı ve zaman.....	83
Şekil 6.2. Farklı metanol miktarıyla yapılan deneylerde ikinci sıcaklık aralığında alınan numunelerin hacimlerine karşı metanol mol sayısı ve zaman.....	84
Şekil 6.3. Farklı metanol miktarıyla yapılan deneylerde üçüncü sıcaklık aralığında alınan numunelerin hacimlerine karşı metanol mol sayısı ve zaman.....	85
Şekil 6.4. Farklı metanol miktarıyla yapılan deneylerde dördüncü sıcaklık aralığında alınan numunelerin hacimlerine karşı metanol mol sayısı ve zaman.....	86
Şekil 6.5. İlk sıcaklık aralığı için farklı mol metanol miktarına karşı kütlece tmb yüzdesi.....	88
Şekil 6.6. İkinci sıcaklık aralığı için farklı mol metanol miktarına karşı kütlece tmb yüzdesi.....	89
Şekil 6.7. Üçüncü sıcaklık aralığı için farklı mol metanol miktarına karşı kütlece tmb yüzdesi.....	89
Şekil 6.8. Dördüncü sıcaklık aralığı için farklı mol metanol miktarına karşı kütlece tmb yüzdesi.....	90
Şekil 6.9. Tmb'ın kimyasal bağ yapısı.....	91
Şekil 6.10. İlk sıcaklık aralığında altı mol metanol ile elde edilen numunenin FTIR spektrumu.....	92
Şekil 6.11. Altı mol metanol ile çalışılan deneyde her sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları.....	94

Şekil	Sayfa
Şekil 6.12. Farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerde birinci sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları.....	96
Şekil 6.13. Farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerde ikinci sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları.....	97
Şekil 6.14. Farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerde üçüncü sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları.....	98
Şekil 6.15. Farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerde dördüncü sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları.....	99
Şekil 6.16. Saflaştırma işlemi sonucunda elde edilen numunenin FTIR spektrumu.....	102
Şekil 6.17. Uygun sodyum hidrür mol oranının belirlenmesi için yapılan deneylerin sonuçları.....	107
Şekil 6.18. S1 için sıcaklık-zaman grafiği.....	108
Şekil 6.19. S1 deneyi için basınç-zaman grafiği.....	108
Şekil 6.20. Sistematik deneyler sonucunda elde edilen ürün miktarları.....	110
Şekil 6.21. Sistematik deneyler için yapılan katı analiz yöntemi sonucunda elde edilen sbh miktarları.....	112
Şekil 6.22. Sistematik deneyler için katı analiz yöntemine göre belirlenen % sbh verim değerleri.....	113
Şekil 6.23. S1-S10 aralığındaki numunelerin LSV grafikleri.....	114
Şekil 6.24. S11-S20 aralığındaki numunelerin LSV grafikleri.....	115
Şekil 6.25. Sistematik deneyler için elektrokimyasal analiz yöntemiyle belirlenen sbh miktarları.....	116
Şekil 6.26. Elektrokimyasal analiz yöntemiyle belirlenen % sbh verim değerleri.....	118
Şekil 6.27. Tmb-m azeotropu ile yapılan sbh üretim deneyinin sıcaklık-zaman grafiği.....	119
Şekil 6.28. Tmb-m azeotropu ile yapılan sbh üretim deneyinin basınç-zaman grafiği.....	120

Şekil**Sayfa**

Şekil 6.29. S1 deneyi ile azeotrop deneyinin basınç değerlerinin kıyaslanması.....121

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Tmb üretiminde kullanılan deney düzeneği.....	35
Resim 3.2. Sbh üretiminde kullanılan deney düzeneği-1.....	37
Resim 3.3. Sbh üretiminde kullanılan deney düzeneği-2.....	38
Resim 3.4. SBH üretiminde kullanılan deney düzeneği-3.....	38
Resim 3.5. Elektrokimyasal analiz cihazı.....	39
Resim 4.1. Tmb'ın buharlaşarak ortamdan uzaklaşması ve sbh üretimi sonrasında oluşan karışım.....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tez çalışmasında kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamalarıyla birlikte aşağıda sıralanmıştır.

Simgeler	Açıklama
A	Absorbans
A	Akım için amper
atm	Atmosfer
A_fH°	Oluşum entalpisi
A_fG°	Oluşum Gibbs enerjisi
C	Isı kapasitesi
M	Molarite, mol/L
P	Basınç
R	İdeal gaz sabiti; 82,057 atm. cm ³ /mol .K
S°	Entropi
T	Sıcaklık
% transmitans	Yüzde geçirgenlik
% Verim_{EKA}	Elektrokimyasal analiz yöntemine göre yüzde verim
% Verim_{HAA}	HCl asit ile analiz yöntemine göre yüzde verim
% wt	Kütlece yüzde fraksiyon

Kısaltmalar	Açıklama
B	Bor
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
IPA	İzopropilamin
LSV	Lineer Sweep Voltammetry
MeOH	Metanol
SBH	Sodyum borhidrür

Kısaltmalar**Açıklama****SM**

Sodyum Metoksit

TMB

Trimetil Borat

TMB-M

Trimetil Borat-Metanol

UV-GB

Ultraviöle Görünür Bölge Spektrofotometre

1. GİRİŞ

Periyodik tablodaki simgesi *B* olan bor; siyah renkli, metalle ametal arasında yarı iletken özellik gösteren bir elementtir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 g/mol, erime noktası $2190 \pm 20^\circ\text{C}$, kaynama noktası 2250°C ve yoğunluğu $2,84 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Borun çeşitli metal ve ametallerle oluşturduğu bileşikleri farklı özellikler göstermekte, bu durum ise bor elementinin endüstride kullanılmasını sağlamaktadır [1-3].

Doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmayan borun yaklaşık olarak 230 çeşit minerali olduğu bilinmektedir. Bu mineraller değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içermekte ve mineralin bor oksit miktarındaki artış, değerini yükseltmektedir [1-3]. Bor minerallerinden ticari öneme sahip olanları Çizelge 1.1'de verilmiştir [3-4]. Bu minerallerden tinkal, kolemanit ve üleksitin büyük bir kısmı Türkiye'de bulunmaktadır.

Çizelge 1.1. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler [3-4]

Mineral	Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu Yer
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36,5	Türkiye (Kırka/Eskişehir), ABD (Boron/Kaliforniya), Arjantin
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	51,0	Türkiye (Kırka), ABD, Arjantin
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50,8	Türkiye (Emet, Bigadiç, Küçükler), ABD, Meksika
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	43,0	Türkiye (Bigadiç, Kırka, Emet), ABD, Arjantin
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	49,6	Türkiye (Kestelek, Emet), ABD
Szaybelit	MgBO_2OH	41,4	Kazakistan, Çin
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	50,5	Türkiye (Emet)
Pandermit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49,8	Türkiye (Sultançayır, Bigdiç)
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{17}\text{Cl}$	62,2	Almanya
Datolit	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,7	Kazakistan-Rusya
Sasolit	H_3BO_3	56,3	İtalya
Göl suları	Erimiş tuzlar	-	ABD-Şili-Bolivya

Bor minerallerinin içerdği bor oksit miktarları göz önünde bulundurularak, yeryüzündeki bor rezerv dağılımları ve rezerv ömürleri belirlenmiştir (Çizelge 1.2) [5]. Çizelge 1.2 incelendiğinde, en büyük bor rezervlerinin Türkiye’de bulunduğu açıkça görülmektedir (% 72,2). Ayrıca, bu rezervlerin tenörünün oldukça yüksek olması madenlerden elde edilen bor cevherinin işlenmeden doğrudan ya da işlenerek direk kullanılabilmesini sağlamaktadır.

Çizelge 1.2. Dünya bor rezervleri (bin ton B₂O₃) [5]

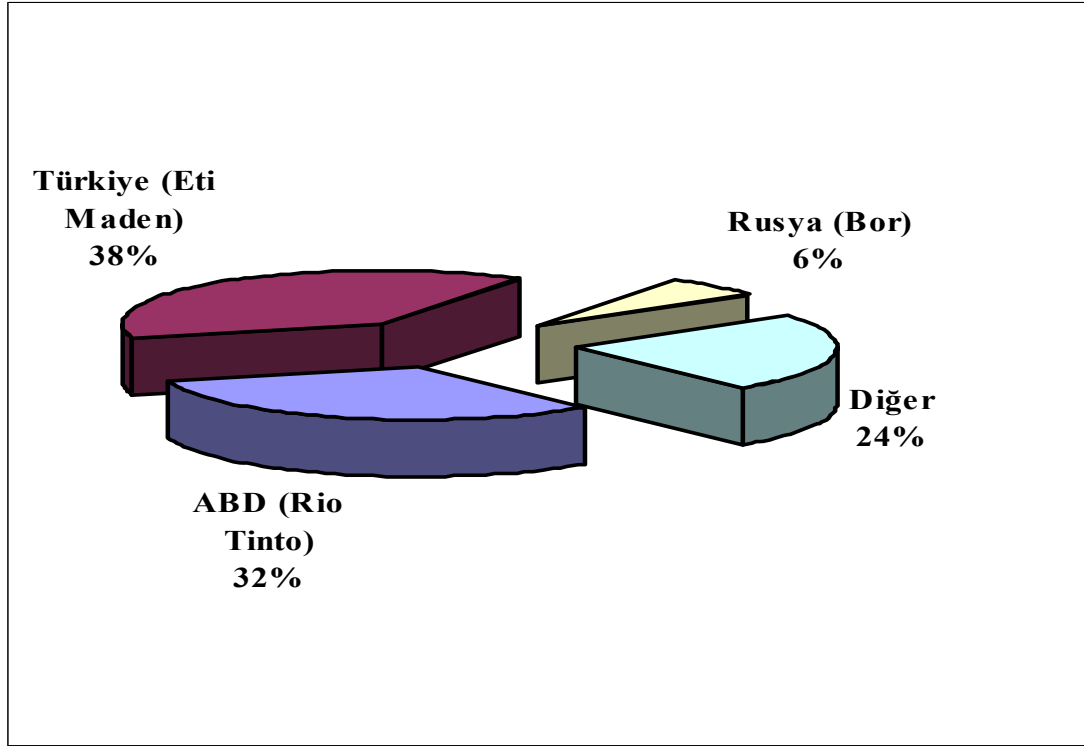
Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay, %
Türkiye	227 000	624 000	851 000	72,20
ABD	40 000	40 000	80 000	6,80
Rusya	40 000	60 000	100 000	8,50
Çin	27 000	9 000	36 000	3,10
Arjantin	2 000	7 000	9 000	0,80
Bolivya	4 000	15 000	19 000	1,60
Şili	8 000	33 000	41 000	3,50
Peru	4 000	18 000	22 000	1,90
Kazakistan	14 000	1 000	15 000	1,30
Sırbistan	3 000	0	3 000	0,30
Toplam (Bin Ton)	369 000	807 000	1 176 000	100,00

Genel olarak bor ürünlerinin tüketim alanları Çizelge 1.3’te verilmiştir. Bu çizelgeye göre, ABD’de ve diğer Avrupa ülkelerindeki bor tüketiminin oldukça fazla olduğu; ancak dünya bor rezervlerinin % 72,2’sine sahip olan Türkiye’nin bor tüketiminin cam ve sabun sanayi hariç diğer sanayilerdeki kullanımının neredeyse hiç olmadığı görülmektedir. Bu durum, Türkiye’deki iç tüketimin diğer ülkelere göre çok az olduğunun ve dolayısıyla, Türkiye’deki bor sanayisinin diğer ülkelere göre gelişmediğinin göstergesidir [3].

Çizelge 1.3. Borun tüketim alanları [3]

Kullanım Alanı (%)	ABD	Türkiye	AB Ülkeleri	Japonya
İzolasyon Fiberglas	46	-	14	15
Tekstil Fiberglas	18	-	20	31
Cam	7	30	7	24
Sabun, Deterjan	7	26	12	-
Tarım	4	-	-	-
Emaye, Frit	4	16	23	10
Alev Geciktirici	4	-	-	-
Diğer	10	28	24	20
Toplam	100	100	100	100

Borun dünya pazarındaki üreticileri incelendiğinde, en büyük iki üretici devletin Türkiye ve ABD olduğu Şekil 1.1’de görülmektedir. ABD’de bor üretimini büyük ölçüde Rio Tinto şirketi gerçekleştirirken, Türkiye’de Eti Maden bor üretimini tekel olarak gerçekleştirmektedir [5]. Bu iki büyük üreticiden ABD hem bor cevheri hem de rafine bor ürünleri ihracatında bulunduğu için bor dünya pazar payı olan 1,2 milyar doların yaklaşık olarak % 60-65’ini almakta; en büyük rezervlere sahip Türkiye ise bu paydan % 21,7’lik bölümü elde edebilmektedir [6]. Bunun en büyük nedenlerinden biri, Çizelge 1.4’ten de görülebileceği üzere, Türkiye’nin büyük miktarda ham bor ihracatı yapmasından kaynaklıdır.



Şekil 1.1. Dünya bor üreticileri [5]

Çizelge 1.4. Türkiye ve dünyada bor ve bor ürünleri satışı [6]

Ürün Adı	Satış Miktarı			Satış Değeri		
	B ₂ O ₃ (Bin Ton)			Milyon (\$)		
	Dünya İhtiyacı	Eti Holding	%	Dünya İhtiyacı	Eti Holding	%
Tinkal	61	61	100	26	26	100
Üleksit	141	69	49	49	24	49
Kolemanit	185	175	95	92	82	89
Boraks penta	503	120	24	325	78	24
Boraks deka	74	14	19	69	9	13
Boraks susuz	57	0	0	65	0	0
Borik asit	268	28	1,0	257	17	7
Toplam	1 289	467	36	883	236	27

Yani, Türkiye'nin yaptığı bor satışının % 84'ünü ham bor ürünleri içerirken, % 16'sını rafine bor ürünleri içermektedir. Dolayısıyla ülkemiz, bor ve bor ürünleri satışlarından yıllık 400-450 milyon \$ zarar etmektedir [6]. Ayrıca, iç tüketimin az olması, bor teknolojisinin geçmişte gelişmemesi ve dış ülkelerden bor teknolojisinin Türkiye'ye transferinin mümkün olmamasından dolayı, rafine bor pazarında istenilen noktaya henüz gelinememiştir. Dolayısıyla, Türkiye'deki bor rezervlerinden daha fazla yararlanabilmek, bor pazarında daha büyük bir paya sahip olabilmek; ayrıca teknolojisi elimizde bulunmayan ve geleceğin temiz enerji kaynaklarından olan hidrojenin depolanmasında büyük avantaj sağlayan sodyum borhidrürün (SBH) üretiminin ve teknolojisinin geliştirilebilmesi için bu tez çalışması yürütülmüştür.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Sodyum Borhidrür Hakkında Genel Bilgi

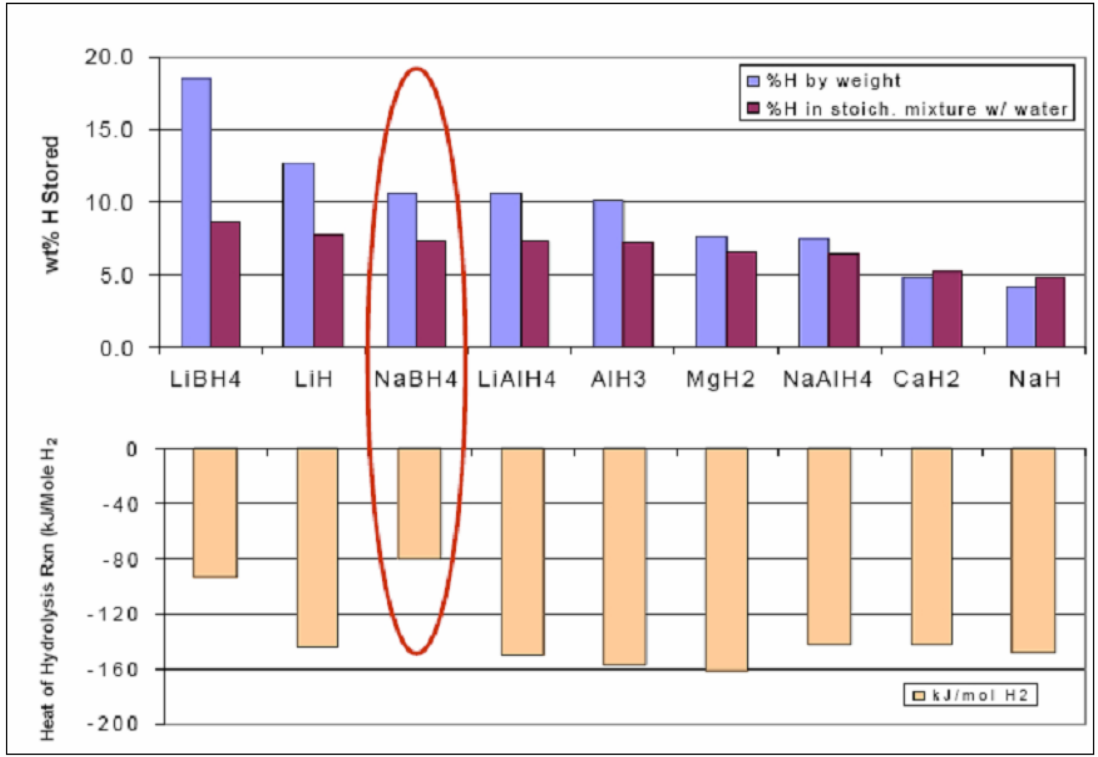
Sodyum tetrahidroborat olarak da bilinen sodyum borhidrür, kimya ve ilaç sanayinde kullanılan birçok organik kimyasal grubun (keton, aldehitler vb.) ve metal tuzlarının indirgenmesinde kullanılan çok seçici bir indirgendir. Endüstride kullanılan indirgeyici madde pazarının % 50'sinden fazlasını oluşturan SBH'nin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [7-9].

Çizelge 2.1. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri [7, 9]

Kimyasal formülü	NaBH ₄
Moleküler ağırlığı	37,84 (g/mol)
Teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça)	(%) 10,60
Ergime noktası (2-6 atm H ₂ basıncında)	500 (°C)
Bozunma sıcaklığı (vakum altında)	400 (°C)
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik (a = 6,15 Å)
Oluşum entalpisi (A _f H°), (25°C)	-188,6 (kJ/mol)
Oluşum Gibbs enerjisi (A _f G°), (25°C)	-123,9 (kJ/mol)
Entropi (S°)	101,3 (J/mol. K)
Isı kapasitesi (C), (25°C)	86,8 (J/mol. K)

Nemsiz havada kararlı yapısını koruyan SBH, nemli havayla teması sırasında havadaki su ile çok yavaş şekilde reaksiyona girmektedir. Vakum altında 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtılabilmekte ve herhangi bir bozunma göstermemektedir [10]. Endüstride; geri kazanılan kağıtların beyazlaştırılmasında, atık sulardan safsızlıkların arındırılmasında, cilt bakım ve ev ürünlerinde istenmeyen kokulara ve renk değişimlerine yol açan organik kimyasallardan safsızlıkların giderilmesinde, alkol üretiminde ve yakıt hücrelerinde kullanılan SBH, özellikle yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olmasından dolayı hidrojen depolama ortamı olarak da kullanılmaktadır [7, 11-13].

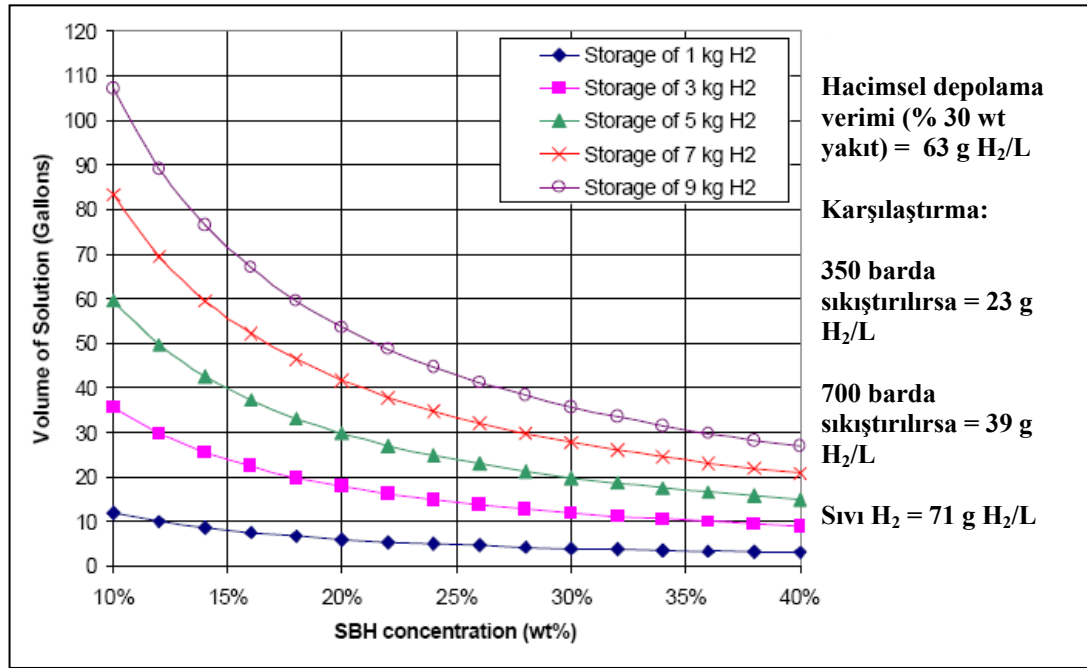
Günümüzde önemli bir konuma gelmiş olan temiz enerji kaynaklarından hidrojenin depolanmasında SBH dışında Şekil 2.1’de verilen kimyasal hidrürler de kullanılabilir. Sodyum borhidrürün hidrojen depolama kapasitesi diğer hidrürlerle karşılaştırıldığında üçüncü sırada yer almasına rağmen (Bkz. Şekil 2.1), hidroliz reaksiyonu sırasında açığa çıkan enerjisinin düşük olmasından dolayı, sistemin sıcaklık kontrolü rahatlıkla yapılabilir; bu durum ise SBH’ü diğer kimyasal hidrürlerden daha avantajlı hale getirmektedir [14].



Şekil 2.1. Kimyasal hidrürlerin karşılaştırılması [14]

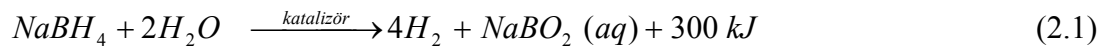
Ayrıca hidrojen, sıkıştırılmış ya da sıvılaştırılmış şekilde de depolanabilmekte; ancak sıkıştırma işlemi için 204 atm’den daha yüksek basınca, sıvılaştırma işlemi içinse -253°C sıcaklığa gereksinim vardır [15]. Buna karşın, SBH içeren çözeltilerde hidrojenin hacimsel depolanma verimleri incelendiğinde (Şekil 2.2), örneğin; kütlece % 30’luk SBH içeren çözeltinin litresinin 63 g hidrojen içerdiği, oysa 350 ve 700 bar basıncında sıkıştırılmış hidrojenin litresinin sırasıyla 23 ve 39 g; sıvılaştırılan hidrojenin ise litresinin 71 g olduğu görülmektedir [14]. Bu durumda, yüksek basınç

uygulanarak ve yüksek enerji harcanarak hidrojenin sıkıştırılmasının ya da sıvılaştırılmasının yerine, SBH içeren çözeltilerde depolanmasının hem daha güvenli hem de daha ekonomik olacağı açıkça görülmektedir.



Şekil 2.2. Çeşitli miktarlarda H₂ depolamak için gerekli sbh yakıt çözeltisinin hacmi [14]

Yakıt olarak kullanılan SBH çözeltisi (Bkz. Şekil 2.2) çözücü olarak su içermekte, bu durumda ise SBH hidrolize uğramaktadır. SBH'ün hidroliz reaksiyonu (Eş. 2.1) sonucunda bünyesinde bulunan hidrojen, uygun bir katalizör (rutenyum metali ya da rutenyum tuzları olabilir) yardımıyla kontrollü olarak alınabilmektedir (2,38 L H₂/g SBH). Bu durum ise, SBH ile oda sıcaklığında ve basıncında çalışılmasına olanak sağlamaktadır [10, 14, 16].



Eş. 2.1'de verilen hidroliz reaksiyonuna göre su ve SBH'den oluşan yakıtın oda sıcaklığında alev almayan bir yapıya sahip olması, hidroliz reaksiyonu sonucunda herhangi bir yan reaksiyon ya da uçucu yan ürün oluşumunun olmaması ve açığa

çıkan hidrojenin yüksek saflıkta olması (karbon monoksit ve kükürt içermez) hidrojen depolanmasında SBH'ü avantajlı hale getiren bir diğer unsurdur [14]. Ayrıca, son yapılan çalışmalarda, SBH'ün hidroliz reaksiyonu sonucunda -300 kJ/mol yerine -210 kJ/mol enerji açığa çıkardığı belirlenmiş [16]; bu durum ise, hidroliz reaksiyonun kontrolünün daha rahat bir şekilde yapılabileceğini göstermiştir.

Bütün bu gözlemler ışığında, hidrojenin depolanmasında en avantajlı, en güvenli ve en ekonomik sistemin, SBH'ün kullanıldığı sistemler olduğu belirlenmiştir.

2.2. Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri

Çeşitli yöntemlerle üretimi gerçekleştirilebilen sodyum borhidrürün üretim reaksiyonları katı-katı, katı-gaz ve katı-sıvı olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilmektedir.

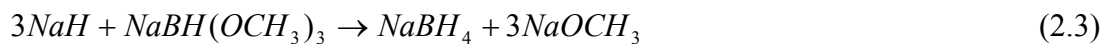
2.2.1. Katı-katı reaksiyonlarının gerçekleştiği üretim yöntemleri

Sodyum borhidrür üretiminde katı-katı reaksiyonlarının gerçekleştiği yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

- Sodyum hidrür ile bor oksidin 300-375°C aralığında, 46 saat veya daha fazla süre boyunca ısıtılması sonucunda Eş. 2.2'de verilen reaksiyona göre % 60 verimle SBH üretimi gerçekleştirilmektedir [9, 10].



- Sodyum hidrür ve sodyum trimetoksi borhidrürün önceden karıştırılıp, yüksek sıcaklıklara ısıtılması sonucunda Eş. 2.3'te verilen reaksiyona göre SBH üretimi gerçekleştirilmektedir [10].



- Hammadde olarak sodyum hidrürün kullanıldığı bir diğer reaksiyonda ise, bor fosfat kullanılmaktadır. Gerçekleşen SBH üretim reaksiyonu ise, Eş. 2.4'te verilmiştir [9].



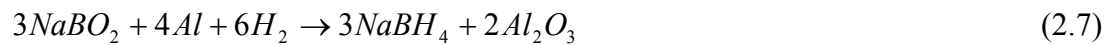
- Kalsiyum hidrür ve sodyum metaboratın bilyalı değirmende mekanik-kimyasal reaksiyonu ile sodyum borhidrür üretimi Eş. 2.5'te verilen reaksiyona göre gerçekleştirilmektedir [17].



- Metaborat ve magnezyum hidrürün yüksek sıcaklık ve basınç şartları altında otoklav sisteminde gerçekleştirilen reaksiyonu (Eş. 2.6) sonucunda % 98 verimle SBH üretimi yapılabilir [18].



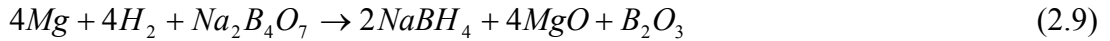
- Sodyum metaboratın hammadde olarak kullanıldığı bir diğer reaksiyonda (Eş. 2.7), 100 atm hidrojen basıncı altında alüminyum kullanılarak SBH üretimi gerçekleştirilmektedir [9].



- Sodyum tetrametoksiboratın kullanıldığı çalışmada gerçekleşen reaksiyon Eş. 2.8'de verilmiştir. Bu reaksiyona göre sodyum tetrametoksiboratın, hidrojen atmosferi altında aktif alüminyum ile indirgenmesi sonucunda SBH üretimi gerçekleştirilmektedir [9].



- Susuz boraks ve magnezyum kullanılarak gerçekleştirilen SBH üretim reaksiyonu Eş. 2.9’da verilmiştir. Bu reaksiyon 25 bar basınç altında ve 550°C’de 4 saat boyunca gerçekleştirilmekte ve % 50 verimle SBH üretimi gerçekleştirilmektedir [19].

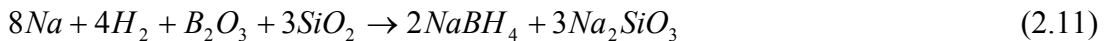


- Susuz boraksın ve magnezyumun kullanıldığı bir diğer çalışmada ise, magnezyum kütlege fazla kullanılmakta ve 25 bar basınç altında, 550°C’de 4 saat boyunca reaksiyon (Eş. 2.9) devam ettirilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda % 70 verimle SBH elde edilmektedir [19].

- Susuz boraks, sodyum metali, hidrojen ve silisyumdioksitin kullanıldığı reaksiyon (Eş. 2.10) yaklaşık olarak 700°C’de gerçekleştirilmektedir. Bu reaksiyonda, çalışma sıcaklığına ulaşıldığında sodyum metali eriyerek sıvılaşmakta ve susuz boraks ile reaksiyona girmesi kolaylaşmaktadır [20].



- Yüksek sıcaklık (350-450°C) ve hidrojen basıncı (4-100 atm) altında gerçekleştirilen bir diğer reaksiyonda (Eş. 2.11) ise sodyum, boroksit ve silisyumdioksit hammaddeleri kullanılarak SBH üretimi gerçekleştirilmektedir [9].



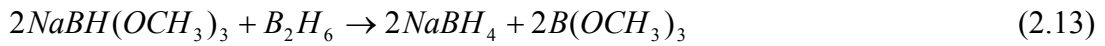
- SBH üretiminde susuz boraks ve silisyumdioksit ile sodyumun kullanıldığı reaksiyonda (Eş. 2.12), ilk olarak susuz boraks ve silisyumdioksit 1000-1100°C sıcaklığındaki refrakter pota içerisinde 6 saat boyunca reaksiyona sokularak borosilikat cam üretimi gerçekleştirilmektedir. Daha sonra, üretilen borosilikat cam ile sodyum 450-500°C’de, 4 atm hidrojen basıncında 4 saat boyunca reaksiyona sokularak, SBH üretimi gerçekleştirilmektedir [9].



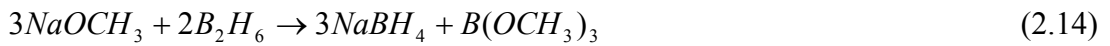
2.2.2. Katı-gaz reaksiyonlarının gerçekleştiği üretim yöntemleri

Sodyum borhidrür üretiminde katı-gaz reaksiyonlarının gerçekleştiği yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

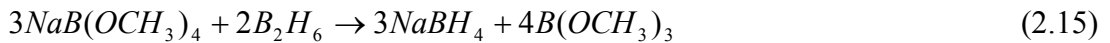
- Sodyum trimetoksi borhidrür ve diboranın kullanıldığı bu yöntemde, reaksiyon (Eş. 2.13) -80°C 'de başlamakta ve 15 dakika sonunda sıcaklık 25°C 'ye ulaştığında tamamlanmaktadır. Bu yöntemle % 80 verim ile SBH üretilebilmektedir [21].



- Diboranın kullanıldığı başka bir yöntemde sodyum metoksit kullanılmaktadır. Bu iki hammadde arasında -80°C 'de gerçekleşen reaksiyon (Eş. 2.14) sonucunda % 83 verimle SBH elde edilmektedir [22].



- Sodyum tetrametoksiborat ile diboran arasında gerçekleşen reaksiyonda da (Eş. 2.15) yine oda sıcaklığının altında çalışılmakta ve % 85 verimle SBH elde edilmektedir [23].



- Diboran ve sodyum amalgamın, dietil eter içinde gerçekleşen reaksiyonu sonucunda (Eş. 2.16) SBH üretimi gerçekleştirilmektedir [9].



- Sodyum hidrür ve gaz halindeki bor triflorürün inert gaz atmosferi altında (azot vb.) yüksek sıcaklıkta (250-300°C) reaksiyona girmesi sonucunda (Eş. 2.17) SBH üretimi gerçekleştirilmektedir [9, 24].



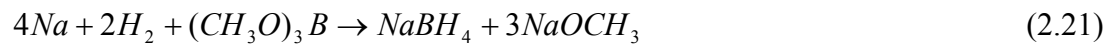
- Sodyum metaboratın metan gazı ya da karbon ile indirgenmesi sonucunda SBH üretimi gerçekleştirilmektedir (Eş.2.18, Eş.2.19 ve Eş.2.20) [20].



2.2.3. Katı-sıvı reaksiyonlarının gerçekleştiği üretim yöntemleri

SBH üretiminde kullanılan katı-sıvı reaksiyonları aşağıda sıralanmıştır.

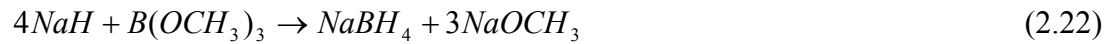
- SBH üretiminde yer alan katı-sıvı reaksiyonlarından ticari değere sahip olan ve *Brown-Schlesinger* prosesi olarak adlandırılan üretim yönteminde, hammadde olarak trimetil borat (TMB) ve sodyum hidrür kullanılmaktadır [10, 20, 25]. Bu üretim yöntemi hakkındaki detaylı bilgiler ilerleyen kısımlarda verilmiştir.
- SBH üretimi için yapılan bir diğer çalışmada hammadde olarak sodyum ve hidrojen kullanılmakta (Eş. 2.21), yaklaşık olarak 68 atm basınç altında ve 200-275°C sıcaklığında gerçekleşen reaksiyon sonucunda SBH üretilmektedir [7, 9, 10].



- Katı-sıvı reaksiyonlarında kullanılan TMB'nin yerine sıvı olarak etil borat da kullanılmaktadır. Sodyum hidrür 20 dakika boyunca etil borat eklenmekte ve 220°C'de reaksiyonun tamamlanması için 120 dakika boyunca ısıtma yapılmaktadır. Sonuçta % 86 saflıkta ve % 87 verimle SBH elde edilmektedir [7, 10].

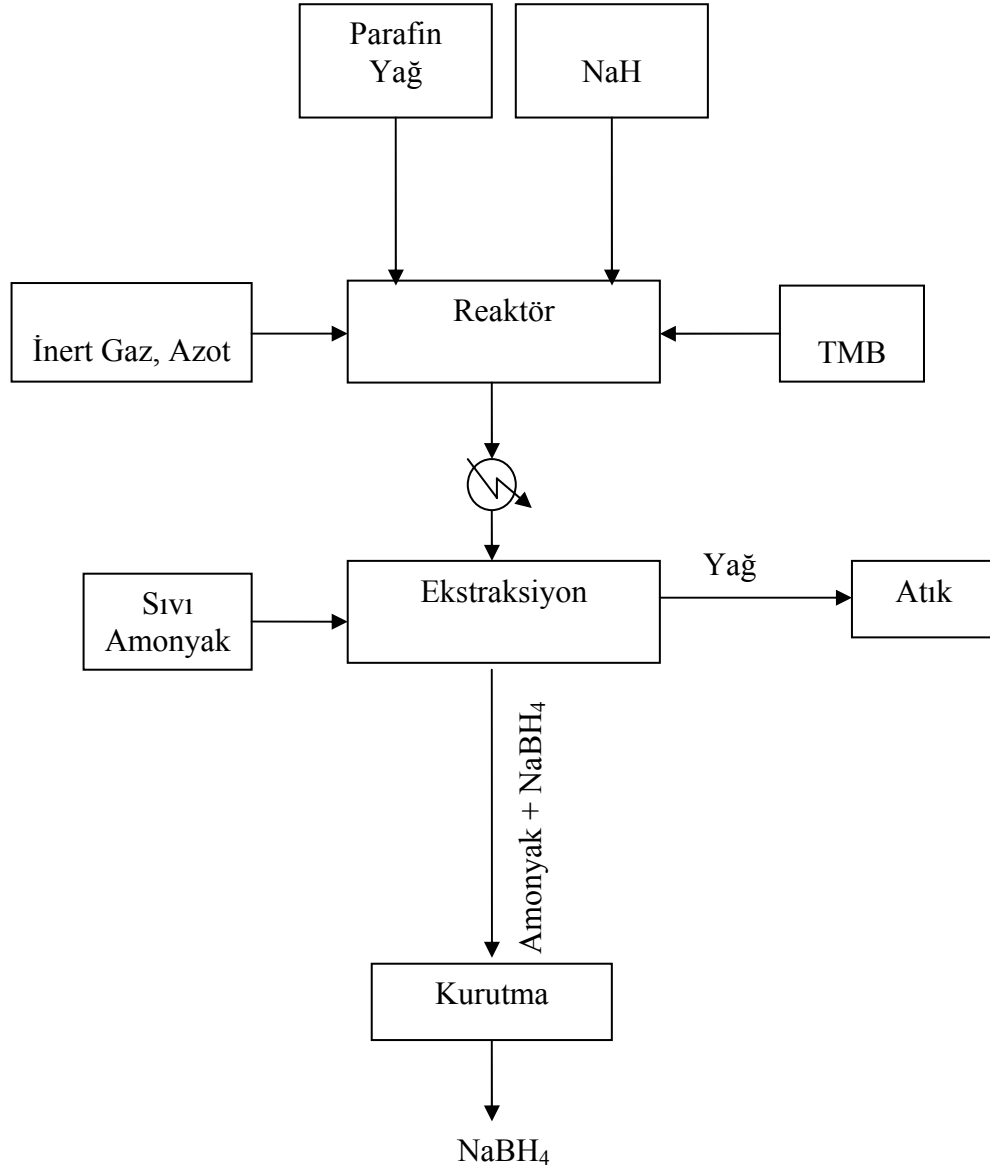
Brown-Schlesinger prosesi

Brown-Schlesinger prosesi, kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Her iki proseste de gerçekleşen reaksiyon Eş. 2.22'de verilmiştir.



Kesikli sistem

Bu üretim yönteminde hava ile teması engellenen sodyum hidrür reaktöre yerleştirilerek, ortamdan inert gaz (azot vb.) geçirilmektedir. Daha sonra sodyum hidrür yavaş yavaş 200-275°C sıcaklığına ısıtılmakta ve 40-60 dakika boyunca belirli periyotlarla TMB ortama eklenmektedir. TMB ekleme işlemi bittikten sonra, reaksiyonun tamamlanması için gerekli olan süre 10 dakika ile 2 saat aralığında değişmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünler hemen soğutulup, uygun bir çözücü ile ekstrakte edilerek % 93,3-96 saflıkta ve % 86-94 verimle SBH elde edilmektedir. Ekstraksiyon için kullanılan çözücüler sıvı amonyak, metilamin, etilamin, izopropilamin, dietilamin, etilendiamin ve pridin olabilmektedir. Ancak, çözücü olarak genellikle sıvı amonyak ve birincil aminler tercih edilmektedir [7, 10]. Kesikli sistem için yukarıda anlatılan bilgiler sonucunda oluşturulan akım şeması Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Sodyum borhidrür üretimi için oluşturulan akım şeması (kesikli sistem)

Sürekli sistem

Kesikli sistemde NaH ve TMB arasında gerçekleşen reaksiyonda, reaktifler yığın halinde bir süspansiyon karışımı oluşturmaktadır. Bu karışım, 220-300°C sıcaklığına ısıtıldığında, reaksiyona girmeden kalan reaktifler de reaksiyona girmekte ve oluşan yan ürünler (Eş. 2.23) SBH'ü kirlenmektedir. Dolayısıyla reaksiyon verimi düşük kalmaktadır. Kesikli sistemde kullanılan hammaddelerin ucuz olması, bu sistemin

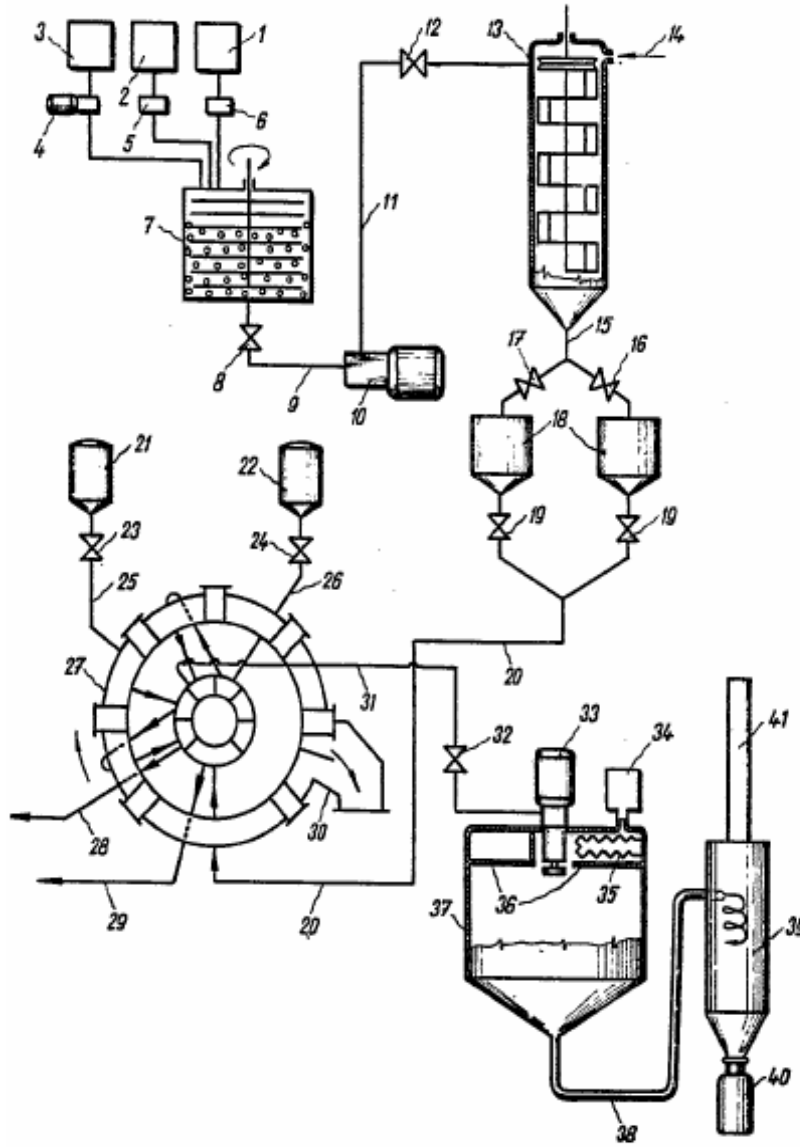
avantajlı olduğunu düşündürse de; SBH'ün saflaştırılması için ek işlemler uygulanmakta, bu durum ise ek bir maliyet getirmektedir. Bunun sonucunda ise, kesikli sistemin ticari yönü ortadan kalmaktadır.



Bu nedenlerden dolayı, SBH üretiminde sürekli bir sistemin kullanılması düşünülmüş ve ince film tabakası geliştirilmiştir. Burada, reaktifler 0-50°C aralığında karıştırılmakta ve mineral yağın ortama eklenmesiyle newtonian olmayan bir akışkan elde edilmektedir. Bu karışım, 250-300°C aralığındaki reaktöre yaklaşık olarak 1,4 m²/g yüzey alanına sahip olacak şekilde beslendiğinde reaksiyon gerçekleşmekte ve oluşan ürün aşağı yönde akarak alınmaktadır. Böylelikle, reaksiyon ürünü reaksiyona girmeden kalan reaktifler ile kirlenmemektedir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünler yağdan ayrılarak, sıvı amonyak veya amin ile ekstrakte edilmekte ve SBH elde edilmektedir. İstenirse, yağ ortamdan uzaklaştırılmadan ortama, mineral yağ ile karışmayan bir çözücü ilave edilerek SBH ekstrakte edilebilmektedir. Mineral yağ ile karışmayan çözücü olarak sıvı amonyak, izopropilamin veya etilendiamin kullanılabilir. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen amonyak veya amin fazı, kurutma ortamı olarak havanın kullanıldığı püskürtmeli kurutucuya beslenmekte ve katı SBH elde edilmektedir.

Bu yöntemdeki en önemli nokta, kullanılan reaktiflerin konsantrasyonunun ayarlanmasıdır. Reaktiflerin optimum konsantrasyonu kütlece % 20-25 katı/süspansiyon aralığında olmalıdır. Katı konsantrasyonun bu orandan daha fazla olması viskoziteyi artırarak sıvı davranışının ortadan kalkmasına; % 20'den az olması ise, sistemin kapasitesini düşürerek ekonomik olmamasına neden olmaktadır. Konsantrasyonun % 5'ten az olması durumunda ise, reaksiyon tam olarak gerçekleşmemekte ve verim düşmektedir. Bir diğer önemli nokta ise, sodyum hidrürün hangi oranda kullanılacağıdır. Sodyum hidrürün stokiometrik oranından (4 mol NaH ve 1 mol TMB) fazla kullanılması, ürünlerin bozunmasını ve istenmeyen yan reaksiyonların (Eş. 2.23) gerçekleşmesini engellemektedir. Dolayısıyla NaH,

teorik miktarının molce % 10 fazlası ile kullanılmalıdır. Sürekli sistemin daha iyi anlaşılabilmesi için kullanılan akım şeması Şekil 2.4'te verilmiştir [26].



Şekil 2.4. Sodyum borhidrür üretimi akım şeması (sürekli sistem) [26]

Şekil 2.4'ün açıklaması

Reaktifler (NaH-1 numaralı konteynırda ve TMB-2 numaralı konteynırda) miktar ayarlama aparatı (5 ve 6 ile gösterilmiştir) ile ve parafin yağı (3 numaralı konteynırda) pompa (4 no.lu) yardımı ile öğütücüye beslenmektedir. 7 ile gösterilen öğütücü boş bir kap, çelik bilyeler ve bir karıştırıcıdan oluşmaktadır. Reaktifler ve yağ, aynı akış hızı ile öğütücüye beslenerek homojen bir süspansiyon elde edilmektedir. Hazırlanan bu karışımın yüksekliği, bütün çelik bilyeleri kapatacak seviyede olmalıdır. Ayrıca öğütücü, atmosfer basıncı altında çalışmaktadır. Öğütücünün altında bulunan ve 9 ile belirtilen boru hattı ile alınan karışım, 10 numaralı enjektörde basınçlandırılarak reaktöre beslenmektedir. 11 numaralı hat ile reaktörün tepesine enjekte edilen karışım, reaktörün tepesinde bulunan distiribitör (dağıtıcı) yardımı ile reaktör içine püskürtülmekte ve merkez kaç kuvvetinin etkisiyle reaktörün duvarlarına yayılmaktadır. Duvarlara yayılan karışım aşağı yönde ince bir film halinde hareket etmektedir. Reaktörün çeperlerinde bulunan elektrikli ısıtıcılar yardımıyla 250-300°C aralığına ısıtılan karışımın reaksiyona girmesi sağlanmaktadır. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışım, 15 numaralı hat ile alınmakta ve ikiye ayrılmaktadır. İlk kısım atmosferik basınçta birinci toplama kabına; ikinci kısım ise vana yardımıyla basınçlandırılarak ikinci toplama kabına alınmaktadır. Bu kaplara gelen akımların basınçları, 17 ve 16 numaralı vanalar ile ayarlanmaktadır. Toplama kaplarında biriktirilen karışım, 19 numaralı boru hatları ile bir araya getirilerek, 20 numaralı hat ile iki kısımdan oluşan basınçlı dairesel filtreye beslenmektedir. Filtrenin iç kısmında parafin yağı 29 numaralı hat ile dışarı atılmakta; geriye kalan karışım ise, toluen ile yıkanmaktadır. Karışımda kalan yağ ve toluen, 28 numaralı hat yardımı ile dışarı atılmaktadır. Daha sonra, filtrenin iç kısmına sıvı amonyak beslenmekte ve karışım ekstrakte edilmektedir. Amonyak ve içerisinde bulunan ekstrakte kısım 31 numaralı hat ile püskürtmeli kurutucuya beslenirken 30 numaralı tahliye borusundan atıklar dışarı atılmaktadır. Amonyak içerisinde sadece SBH çözünmekte ve dolayısıyla püskürtmeli kurutucuya beslenen amonyak fazı içerisinde sadece SBH bulunmaktadır. Püskürtmeli kurutucuda kurutulan SBH 40 numaralı toplama kabında toplanırken ortamda bulunan kurutma havası ve amonyak, buhar fazında 41 numaralı kısımdan dışarı atılmaktadır [26].

2.2.4. Sodyum borhidrür üretim yöntemleri ve sistemlerinin kıyaslanması

SBH üretiminde genel olarak üç farklı reaksiyon yöntemi (katı-katı, katı-gaz ve katı-sıvı) ve iki farklı sistem (sürekli ve kesikli) kullanılmaktadır. Bu üretim yöntemleri ve sistemlerinin olumlu ve olumsuz yönleri aşağıda sıralanmıştır.

- SBH üretimi için kullanılan katı-katı reaksiyonlarında, reaksiyon sıcaklığının ve süresinin yüksek olması, hem sistemin kontrolünü hem de hammaddelerin nemle temasının kesilmesi için gerekli inert ortamın sağlanmasını zorlaştırmaktadır. Bu durum, katı-katı reaksiyonlarının büyük ölçekli üretilere uygunluğunu ortadan kaldırmakta ve ticari olarak bir değere sahip olmamasına neden olmaktadır.
- Katı-gaz reaksiyonlarında ise, reaksiyon için gerekli reaktör hacminin yüksek ve reaksiyon sıcaklığının genel olarak düşük olması, sistemin kontrolünü zorlaştırmaktadır. Ayrıca, büyük ölçekli üretilere uygun olmayan katı-gaz reaksiyonlarında verimin de düşük olması, bu yöntemin ticari olmadığını göstermektedir.
- Katı-sıvı reaksiyonlarında ise, reaksiyon sıcaklığının yüksek olması dezavantaj gibi gözükse de reaksiyon süresinin kısa ve gerekli inert ortamın sağlanmasının kolay olması avantajdır. Ayrıca, büyük ölçekli üretime uygun olması ve yüksek verim elde edilmesi, bu yöntemi ticari bakımdan uygun hale getirmektedir. Katı-sıvı reaksiyonlarının hem uygulanabilirliğinin kolay olması hem de ticari öneme sahip olmasından dolayı, yürütülen deneysel çalışmalarda bu reaksiyonların yer aldığı üretim yönteminin uygulanmasına karar verilmiştir.
- Sürekli ve kesikli sistemler incelendiğinde, sürekli sistem avantajlı gibi görünse de kesikli sistem ile yapılan üretimlerde daha yüksek verimle SBH elde edilmesi ve yapılacak deneysel çalışmaların laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirileceği için, SBH üretiminde kesikli sistemin kullanımı tercih edilmiştir.

Sonuç olarak yürütülecek bu tez çalışmasında, katı-sıvı reaksiyonunun gerçekleştirileceği kesikli sistem kullanımına karar verilmiş; sıvı hammadde olarak ise ticari öneme ve farklı kullanım alanlarına sahip olmasından dolayı TMB kullanımına karar verilmiştir.

2.3. Trimetil Borat Hakkında Genel Bilgi

Endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılan metil borat esteri, trimetil borat ($B(OCH_3)_3$) ya da metanol azeotropu olan trimetil borat-metanol ($B(OCH_3)_3 \cdot CH_3OH$) halinde elde edilmektedir. Trimetil borat (TMB) ve trimetil borat-metanol azeotropunun (TMB-M) fiziksel özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmektedir [27, 28].

Çizelge 2.2. Trimetil borat ve trimetil borat-metanol azeotropunun bazı fiziksel özellikleri [27]

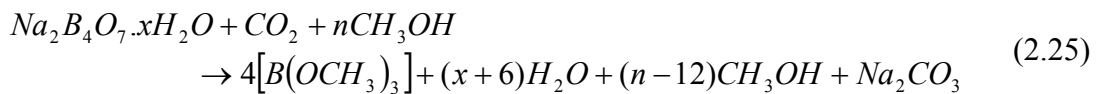
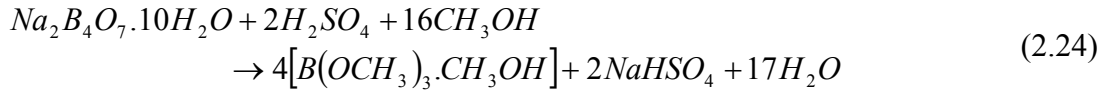
	TMB	TMB-M Azeotropu
Kimyasal Formül	$B(OCH_3)_3$	$\approx \%70 B(OCH_3)_3 -$ $\approx \%30 CH_3OH$
Molekül Ağırlığı, (g/mol)	103,92	-
Özgül Ağırlık	0,915 ^{20°C}	0,8804 ^{25°C}
Kaynama Noktası (101,3 kPa'da), (°C)	68,0-68,5	54,3
Erime Noktası, (°C)	-29	-32

Trimetil borat özellikle yüksek hidrojen depolama özelliği olan ve yakıt hücrelerinde kullanılan alkali metal borhidrür bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanlarından bazıları ise polimer katkı maddesi; hidrolik sıvı ve yağlayıcı maddelerde katkı; ağaç ve ahşap malzemelerin korunması; reçine, boya ve vernik üretiminde kataliz veya çözücü olarak; alev geciktirici ve hidrokarbon oksidantı olarak sıralanabilmektedir [27, 29].

2.4. Trimetil Boratın Üretim Yöntemleri

Trimetil borat üretimi, metanolün kullanıldığı ve kullanılmadığı yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu iki yöneme göre gerçekleşen olası prosesler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

- Trimetil borat üretiminde yaygın olarak iki proses kullanılmaktadır. Bu proseslerden birinde bor kaynağı olarak borik asit, diğerinde ise bor oksit kullanılmaktadır. Trimetil borat üretiminde önemli bir yere sahip olan bu prosesler, sonraki bölümlerde detaylı olarak incelenmiştir.
- Trimetil borat üretiminde hammadde olarak tinkal ve metanol kullanıldığında, anorganik bir asit ya da asitlik özelliği gösteren bir bileşiğin daha kullanılması gerekmektedir. Asit olarak sülfürik asit kullanıldığında Eş. 2.24'te verilen reaksiyon, sülfürik asit yerine asitlendirici olarak karbondioksit gazı kullanıldığında ise Eş. 2.25'te verilen reaksiyon gerçekleşmektedir [27, 28].

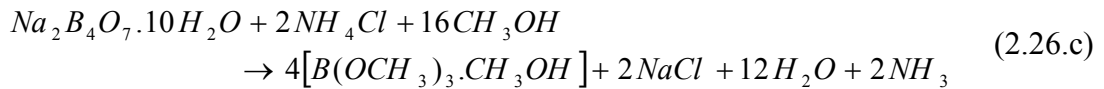
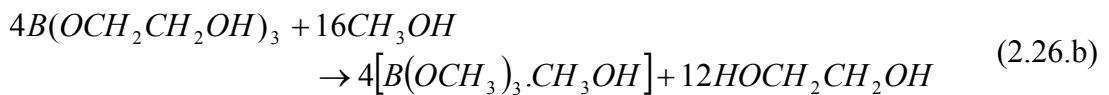
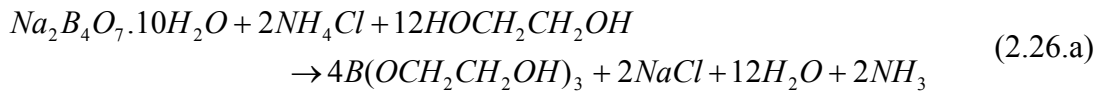


İlk reaksiyon sonucunda (Eş. 2.24) % 92-93 verimle TMB-M azeotropu oluşurken, diğer reaksiyonda (Eş. 2.25) % 61-75 arasında verimle TMB elde edilmektedir [27, 28].

Eş. 2.24'te verilen reaksiyona göre oluşan TMB-M azeotropu sülfürik asit ile reaksiyona sokulduğunda, metanol asit içerisinde kalırken, TMB distilasyon ile ayrılarak, % 89 saflıkta TMB elde edilmesi mümkün olmaktadır. TMB-M azeotropunun saflaştırılmasında kullanılan bir diğer metot ise, tuz yöntemidir. Bu

yöntemde TBM-M azeotropu ile lityum klorür (LiCl), sodyum klorür (NaCl), demir II klorür (FeCl₂), kalsiyum klorür (CaCl₂), kalsiyum II nitrat (Ca(NO₃)₂), magnezyum klorür (MgCl₂), alüminyum klorür (AlCl₃) ve çinko klorür (ZnCl₂) gibi tuzlar reaksiyona sokulduğunda, tuz metanolde çok fazla çözünerek iki ayrı faz oluşumuna neden olmaktadır. Bu fazlardan biri metanolce, diğeri ise TMB bakımından zengindir. Daha sonra bu karışım buharlaştırılarak metanol ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntemde LiCl kullanıldığında % 99,6 saflıkta ve % 96 verimle TMB elde edilmektedir [27, 28].

- Metanolün kullanıldığı bir diğer yöntem ise polihidrik alkol yöntemidir. Bu yöntemde polihidrik alkol, bor bileşiği ile reaksiyona girerek yüksek kaynama noktasına sahip bor-alkol bileşiğini oluşturmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan suyun distilasyon yoluyla uzaklaştırılması sonucunda, bor-alkol bileşiği metanol ile reaksiyona girerek trans-esterleme ile TMB-M azeotropunu meydana getirmektedir. İki aşamada oluşan bu yöntemde yer alan reaksiyonlar Eş. 2.26'da verilmiştir.



Bu reaksiyonların sonucunda % 84-90 verimle TMB-M azeotropu meydana gelmektedir [27, 28]. Oluşan bu azeotrop ya derişik sülfürik asit ya da tuz yöntemiyle saflaştırılarak TMB elde edilmektedir.

- TMB üretiminde metanolün kullanılmadığı yöntemde ise hammadde olarak kullanılan bor oksit, 1,1-dimetoksisiklohegzan veya 2,5-dimetoksi-2,5-dimetil-1,4-dioksan gibi CH₃O (metoksi radikali) grupları içeren organik bileşikler ile doğrudan

reaksiyona girmekte ve % 50-60 verimle TMB elde edilmektedir. Bu reaksiyonun istenilen verimde gerçekleşebilmesi için tepkime kabının sıcaklığının yaklaşık olarak 68°C’de ve bor oksidin organik bileşiğe oranının molce 1/1 ya da 1/1,5 olması gerekmektedir [27, 28].

2.4.1. Borik asitten trimetil borat üretimi

Borik asit hakkında genel bilgi

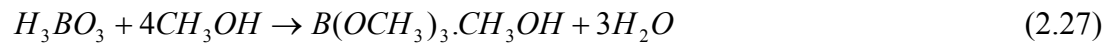
Bor bileşiklerinin hidrolizi sonucunda ve genelde boraksın sulu çözeltisinin asitlendirilmesiyle elde edilen borik asit (H_3BO_3 ya da $B(OH)_3$ ya da $B_2O_3 \cdot 3H_2O$); kristal yapılı, şeffaf ve kar tanesi görünümünde olan bir maddedir. Oda sıcaklığında düşük çözünürlüğe sahip olan borik asidin, sıcaklık artışıyla çözünürlüğü artmaktadır. Borik asidin fiziksel özellikleri Çizelge 2.3’te verilmektedir [28].

Çizelge 2.3. Borik asidin fiziksel özellikleri [28]

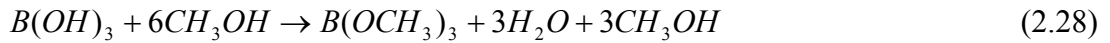
Bor İçeriği, (%)	56,30
Molekül Ağırlığı, (g/mol)	61,83
Erime Noktası, (°C)	169,0
Kaynama Noktası, (°C)	300,0
Özgül Ağırlığı	1,440
Oluşum Isısı, (kJ/mol)	-1089
Çözünme Isısı, (kJ/mol)	22,20

Trimetil borat üretimi

Bor kaynağı olarak borik asidin kullanıldığı TMB prosesinde, borik asit ile metanol arasında meydana gelen reaksiyon Eş. 2.27’de verilmektedir.



Ayrıca reaksiyonda oluşan suyun TMB-M azeotropunu hidrolize uğratmaması için ortamdan uzaklaştırılması amacıyla, su çekme özelliği olan bir tuzda kullanılmaktadır. Bu reaksiyon ekzotermik olup, reaksiyonun gerçekleşmesiyle sıcaklık 70°C'nin üzerine çıkmakta; dolayısıyla sıcaklık, reaksiyon veriminin düşmemesi için sürekli kontrol edilmelidir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı, kullanılan hammaddeler ile oluşan ürünlerin kaynama sıcaklıklarını geçmemelidir (TMB: 68°C, TMB-M: 54,3°C ve metanol: 64°C). Ayrıca, reaksiyon hızını artırmak ve reaksiyonun verimini azaltan trimetoksi boroksin $[B(OCH_3)_3.B_2O_3]$ oluşumunu engellemek için, metanol ile borik asidin mol oranları 6/1 yada 8/1 olacak şekilde ayarlanmalıdır [27]. Teorik olarak metanol ile borik asit arasındaki mol oranı 6/1 olacak şekilde ayarlandığı zaman Eş. 2.28'de verilen reaksiyon gerçekleşmektedir.

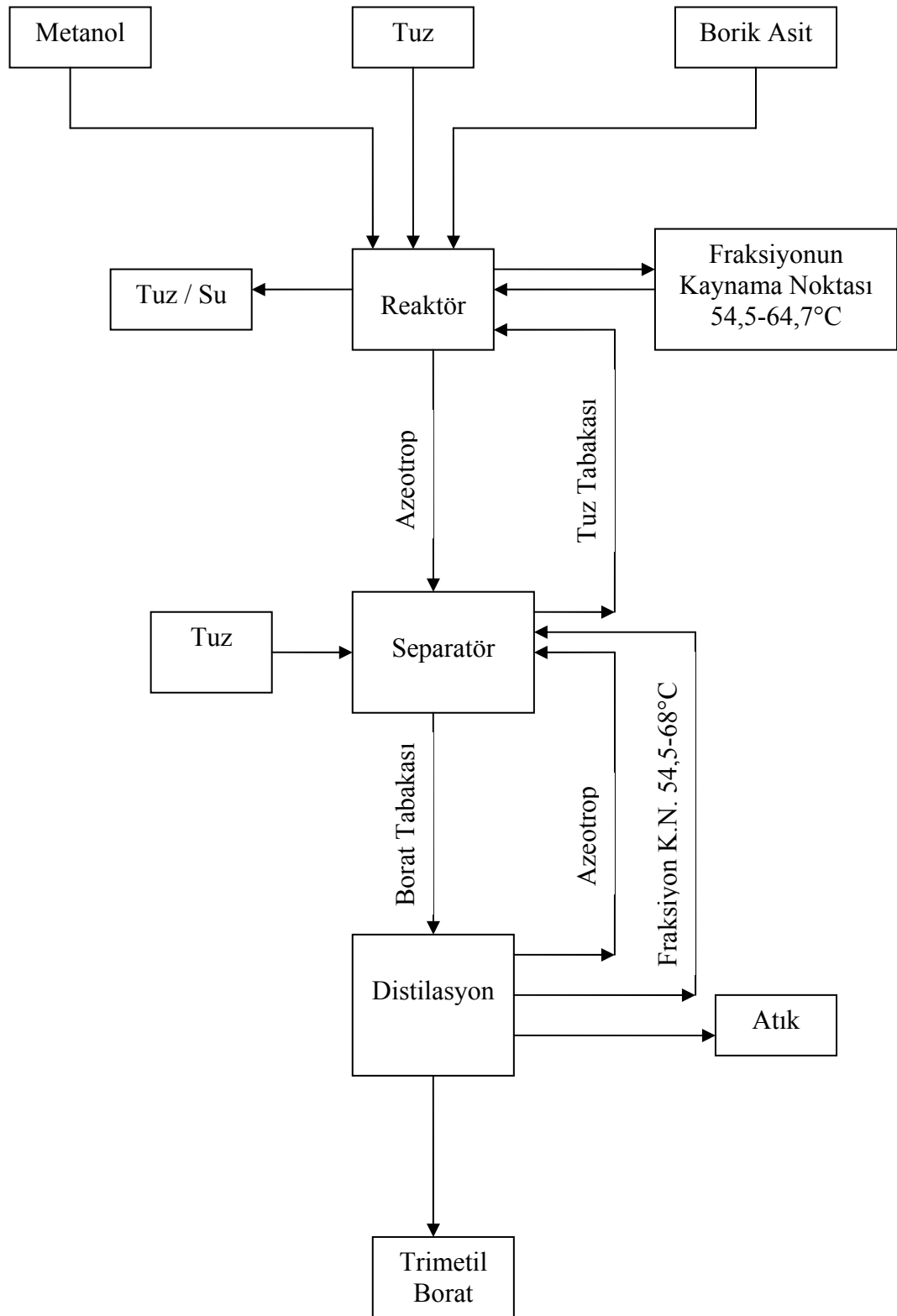


Gerçekte ise saf trimetil borat yerine, TMB-M azeotropu oluşmaktadır. Bu durum ise, Eş. 2.29'da gösterilmektedir [28].



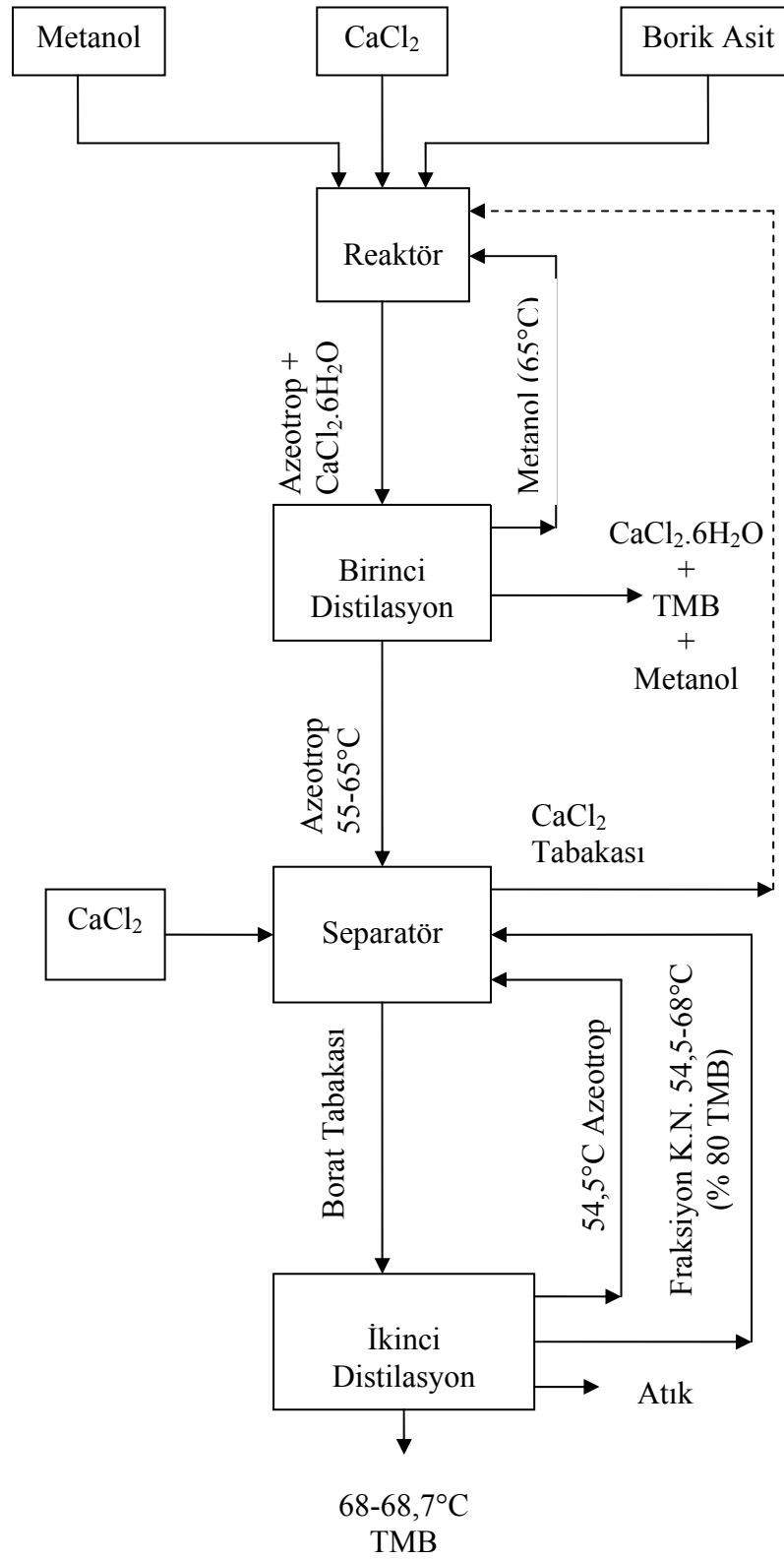
Reaksiyon sonucunda oluşan TMB-M azeotropu tuz yöntemiyle saflaştırılmaktadır. Saflaştırma işleminde lityum klorür ya da çinko klorür kullanımı, TMB oluşumunun verimini artırmakta, ancak lityum klorürün pahalı olmasından dolayı, kalsiyum klorür kullanımı da tercih edilmektedir [28].

Borik asit ve metanolün reaksiyonu sonucu oluşan TMB prosesinin genel akım şeması Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Borik asit ve metanolden tmb üretimini gösteren genel akım şeması [30]

Bu akım şemasına göre TMB üretimi kesikli ve basit bir prosestir. Proses iki kademede gerçekleşmektedir. Birinci kademede metanol, borik asit ve su çeken bir katıdan (tuz) oluşan karışım reaktörde ısıtılarak, Eş. 2.27’de verilen reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Bu reaksiyonun sonucunda oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması için kullanılan tuz, reaktörden sulu çözeltisi halinde alınmaktadır. Ayrıca oluşan bir miktar TMB ve TMB-M azeotrop karışımı da 54,5-64,7°C arasındaki sıcaklıkta reaktörden alınmakta; gerektiği zaman bu fraksiyon, kesikli olarak tekrar reaktöre beslenmektedir. İkinci kademede, reaktörün altından alınan TMB-M azeotropu separatöre verilmekte ve TMB içerisinde çözünmeyen ancak metanol içerisinde çözünürlüğü çok yüksek olan tuz, separatöre eklenmektedir. Eklenen tuz, separatör içerisinde biri TMB bakımından diğeri ise metanol bakımından zengin iki tabaka oluşumuna neden olmakta ve bu iki tabaka birbirinden ayrılmaktadır. TMB bakımından zengin olan borat tabakası ikinci bir distilasyondan geçirilerek, içerisinde bulunan TMB saf halde alınmakta; bir kısım atık madde dışarı atılırken, saflaştırılmadan kalan TMB-M azeotropu ve bir miktar fraksiyon (TMB-M içermektedir) separatöre geri verilmektedir. Separatörden alınan diğeri tabaka ise tuz tabakasıdır. Bu tabaka, reaktöre geri beslenmektedir. Tuz tabakası reaktöre ve distilasyondan alınan fraksiyon içerisindeki tuz tekrar separatöre beslendiği için, reaktöre ve separatöre dışardan verilmesi gereken tuz beslemesi kesikli olarak gerçekleştirilmektedir. Bu proseste kalsiyum klorür tuzu kullanıldığında % 95, lityum klorür kullanıldığında ise % 96 verimle TMB elde edilmektedir [30]. Proseste saflaştırma işleminde kalsiyum klorür tuzunun kullanılması durumunda oluşturulan akım şeması ise Şekil 2.6’da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Borik asit, metanol ve kalsiyum klorür kullanılarak tmb üretimini gösteren akım şeması

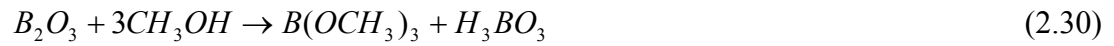
2.4.2. Bor oksitten trimetil borat üretimi

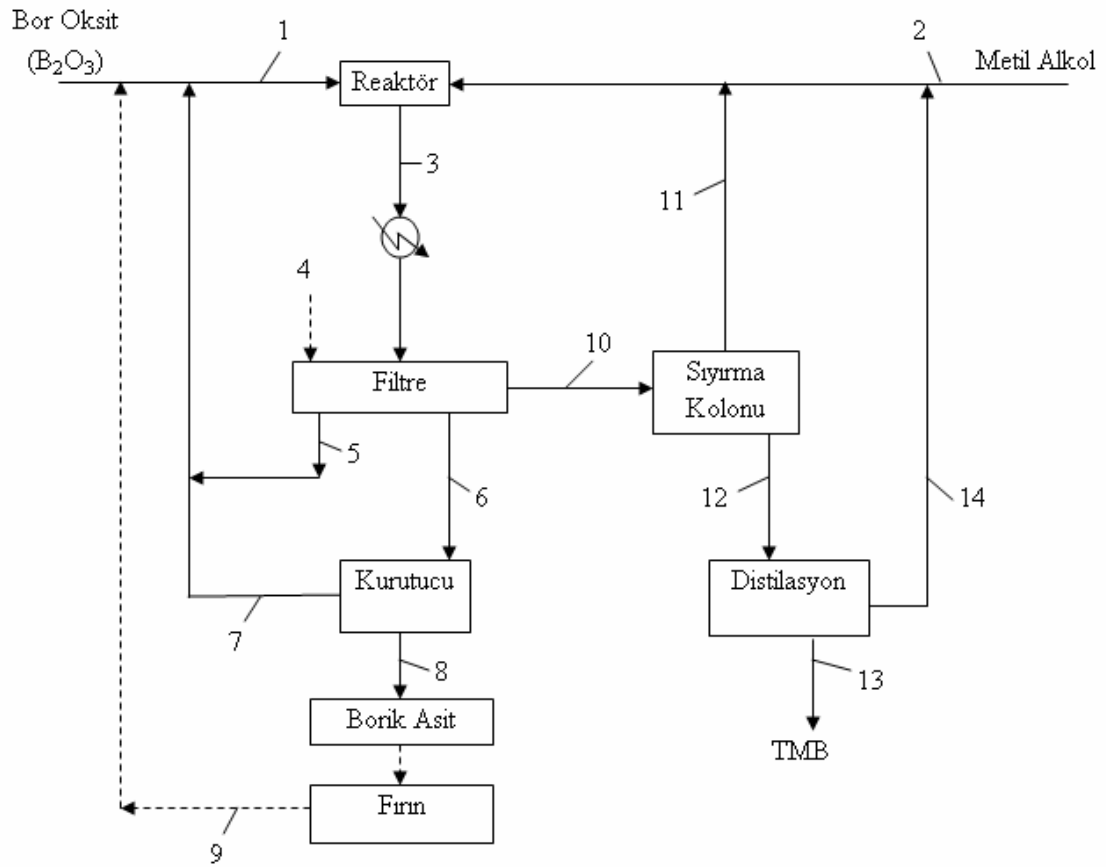
Bor oksit hakkında genel bilgi

Borik asit 150°C'nin üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldığı zaman, bünyesindeki suyu tamamen kaybederek susuz borik aside, yani bor okside dönüşmektedir. Bor oksit kristal yapılı, renksiz cam görünümlü ve amorfür. % 100 bor içermektedir. Yaklaşık olarak 325°C'de yumuşamaya başlamakta ve 450°C'de erimektedir [28].

Trimetil borat üretimi

Bu yöntemde nem tutma özelliği fazla olan bor oksit, bor kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bor oksit ile metanol arasında gerçekleşen reaksiyon Eş. 2.30'da gösterilmiştir. Ayrıca, reaksiyonun gerçekleştiği akım şeması Şekil 2.7'de gösterilmektedir.





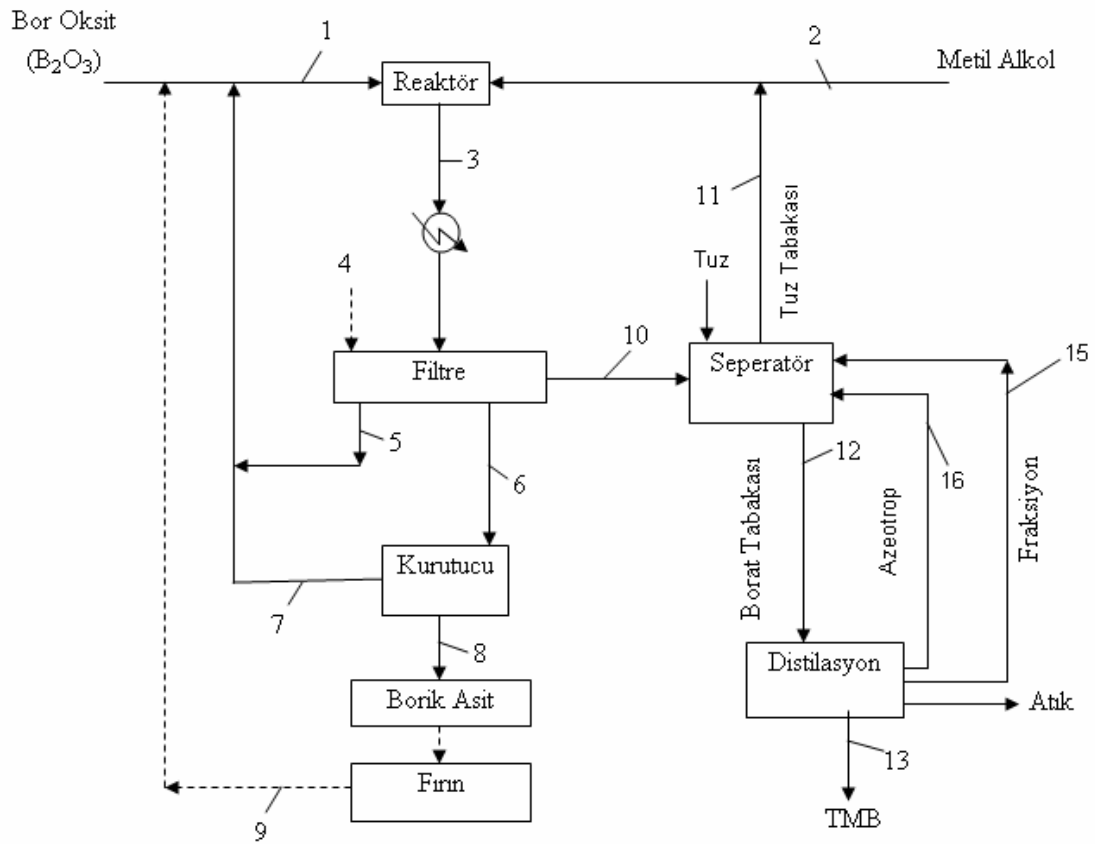
Şekil 2.7. Bor oksit ve metanolden tmb üretimini gösteren akım şeması [31]

Bu akım şemasına göre, 1 numaralı hat ile bor oksit, 2 numaralı hat ile de metanol reaktöre beslenmektedir. Reaktörden alınan karışım (TMB-M azeotropu ve borik asit içermektedir), 3 numaralı hat ile soğutucuya gönderilmektedir. Burada soğutulan karışım, filtreye gönderilmektedir. Filtrasyon işlemi sonucunda filtrede kalan katı borik asidin, filtreyi tıkamaması için 4 numaralı hat ile kesikli olarak metanol beslenmektedir. Metanol ile yıkanan borik asit 6 numaralı hat ile kurutucuya gönderilirken 5 numaralı hat ile fazla olan metanol reaktöre geri beslenmektedir. Kurutucuya gelen borik asit çözeltisi ise, içerisindeki metanol uçurulduktan sonra, bir fırında suyu tamamen buharlaştırılarak bor okside dönüştürülmekte ve 9 numaralı hat ile reaktöre geri beslenmektedir. Kurutucudan alınan metanol ise, 7 numaralı hat ile reaktöre geri beslenmektedir. Filtreden 10 numaralı hat ile çıkan karışım TMB-M azeotropu içermektedir. Bu karışım ısıtılarak sıyırma kolonuna gönderilmektedir.

Sıyırma kolonunda, daha uçucu olan TMB-M azeotropu ile daha yüksek sıcaklıklarda kaynayan esterler birbirinden ayrılmaktadır. 11 numaralı hat ile TMB-M azeotropu reaktöre geri beslenirken, 12 numaralı hat ile sıyırma kolonundan çıkan karışım distilasyon kolonuna gönderilmektedir. Burada saf TMB 13 numaralı hat ile alınırken, yan ürün olarak meydana gelen trimetoksi boroksin 14 numaralı hat ile reaktöre geri beslenmektedir [31].

Bor oksit ile metanolden TMB üretimine genel olarak bakıldığında, reaksiyon sonucunda su oluşmaması ve ayrıca bor oksidin su tutma özelliğinin fazla olması avantaj gibi görünmektedir. Oysa, reaktörden alınan karışım filtre edilirken metanol ile yıkanmakta ve borik asidin bir kısmı bu metanol ile reaksiyona girerek, su ve TMB-M azeotropu oluşturmaktadır. Oluşan suyun bir kısmı, 10 numaralı hatla TMB-M azeotropu ile sıyırma kolonuna geçmektedir. Burada, azeotrop 11 numaralı hat ile ortamdan uzaklaştırıldığı için, sıyırma kolonunda su miktarı zamanla artmakta ve bir süre sonra TMB-M azeotropunun oluşum hızı hidroliz hızına eşit olmaktadır. Bunun sonucunda ise, TMB üretilmemektedir.

Ayrıca, borik asidin kurutucuda kurutulması sırasında içerisinde bulunan bir miktar su da metanolla birlikte buharlaşarak reaktöre geri dönen akıma karışmaktadır. Bu su, reaksiyonun % 100 gerçekleşmesini engellemektedir. Bu suyu da uzaklaştırmak için reaktöre fazla miktarda bor oksit beslenmesi gerekmekte ve dolayısıyla hammadde maliyeti artmaktadır. Suyun uzaklaştırılmasının bir diğer yöntemi ise, sıyırma kolonuna su tutma özelliği bulunan bir tuz eklenmesidir. Bu tuzun eklenmesi ise bor oksitten TMB üretim prosesinin, borik asitten TMB üretim prosesinin aynısı olmasına neden olmaktadır. Bu durum ise, Şekil 2.7'ye borik asitten TMB üretim şeması yani Şekil 2.5 adapte edilerek oluşturulan Şekil 2.8 ile gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Bor oksit ve metanolden tmb üretimi için yenilenen akım şeması

2.4.3. Trimetil borat üretimi için kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması

TMB üretiminde bor kaynağı olarak borik asit ya da bor oksit kullanılmaktadır. Bu iki hammadde ile gerçekleştirilen prosesler karşılaştırıldığında şu sonuçlara ulaşılmıştır.

- Bu iki proses arasındaki en büyük farklılık, borik asidin kullanıldığı proste TMB-M azeotropunun yanı sıra suyun da oluşmasıdır. Açığa çıkan su, zamanla TMB-M azeotropunun oluşum hızının hidroliz hızına eşit olmasına neden olmakta ve azeotrop üretimini durdurduğu için, TMB üretilmemektedir. Dolayısıyla bor oksit prosesinden farklı olarak, ortama suyun uzaklaşmasını sağlayan tuz eklenmekte ve ek bir maliyet meydana gelmektedir.

- Bor oksidin kullanıldığı proste suyun oluşmadığı düşünölmektedir. Oysa, reaksiyon sonucu oluşan karışım filtre edilirken metanol ile yıkanmakta ve borik asidin bir kısmı metanol ile reaksiyona girerek, su ve TMB-M azeotropunu oluşturmaktadır. Oluşan su sıyırma kolonuna geçmekte ve burada zamanla TMB-M azeotropunun oluşum hızının hidroliz hızına eşit olmasına neden olarak, TMB üretimini engellemektedir.
- Bor oksidin kullanıldığı proste filtreden çıkan suyun bir kısmı da, geri dönüşümle reaktöre verilmektedir. İyi bir nem tutucu olan borik asidin bir kısmı suyu hapsederken, geriye kalan kısmı da metanol ile reaksiyona girmektedir. Dolayısıyla, bor oksidin tamamı kullanılmadığı için, reaksiyon eksik gerçekleşmekte ve ortamda fazladan kalan metanol ile reaksiyon sonucu oluşan borik asit tepkimeye girerek yine su ve TMB-M azeotropu oluşturmaktadır.
- Bor oksidin kullanıldığı proste suyun uzaklaştırılması için ya tuz ya da fazla miktarda bor oksit kullanılmalıdır. Tuz kullanımı bu prosesin borik asidin kullanıldığı prosesle aynı hale gelmesine neden olmaktadır. Fazla bor oksit kullanımı ise, maliyeti artırmaktadır.
- Ayrıca, borik asidin kullanıldığı proste metanol/borik asit oranı 6/1 ya da 8/1 olarak ayarlanmakta ve reaksiyon verimini azaltıcı etkisi olan trimetoksi boroksin oluşumu engellenmektedir. Ancak, bor oksidin kullanıldığı proste trimetoksi boroksin oluşumu engellenememekte ve reaksiyon verimi düşmektedir.

Sonuç olarak yukarıda sayılan gözlemler ışığında, TMB üretiminde borik asidin bor kaynağı olarak kullanılmasının daha ekonomik olduğu belirlenmiş ve dolayısıyla borik asit ile metanolden TMB üretim prosesinin en uygun proses olduğuna karar verilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER, CİHAZLAR VE MALZEMELER

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve malzemeler aşağıda sıralanmıştır

3.1. Kimyasal Maddeler

3.1.1. Trimetil borat üretimi için kullanılan kimyasal maddeler

- *Borik asit* (H_3BO_3): Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Granül halindedir ve saflığı minimum % 99,9'dur.
- *Metanol* (CH_4O): Emir Kimya'dan temin edilmiştir. Molekül ağırlığı 32,04 g/mol ve özgül yoğunluğu 0,79 g/ml (20°C)'dir.
- *Kalsiyum klorür* ($CaCl_2$): Emir Kimya'dan temin edilmiştir.

3.1.2. Sodyum borhidrür üretimi için kullanılan kimyasal maddeler

- *Sodyum hidrür* (NaH): Merck markadır. Parafin yağ içerisinde süspansiyon halinde bulunmaktadır ve NaH/süspansiyon oranı kütlece % 60'tır. Saflığı % 60 ve molekül ağırlığı 24,0 g/mol'dür.
- *Vazelin likit (yağ)*: Çağrı Medikal'den temin edilmiştir. Özgül yoğunluğu 0,88 g/ml (20°C), kaynama noktası 300-500°C ve alevlenme noktası ~ 230°C'dir.
- *Mineral yağ*: Sarı renkli ve viskoz bir yağdır. Yoğunluğu 0,8749 g/ml'dir.

3.1.3. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler

- *Sodyum hidroksit (NaOH)*: Carlo Erba marka, susuz pellettir. Saflığı % 97 ve molekül ağırlığı 39,997 g/mol'dür.
- *Hidroklorik asit (HCl)*: Merck marka derişik (% 37'lik) asittir. Yoğunluğu 1,19 g/ml ve saflığı % 37-38 aralığındadır.
- *D (-) mannitol (C₆H₁₄O₆)*: Merck markadır. Molekül ağırlığı 182,17 g/mol'dür.
- *Sodyum borhidrür (NaBH₄)*: Merck markadır ve granüler yapıya sahiptir. Saflığı % 96 ve molekül ağırlığı 37,83 g/mol'dür.
- *Amonyak çözeltisi*: Merck markadır. Hacimce % 25'lidir (amonyak/çözelti oranı hacimce % 25). Saflığı minimum % 25 ve yoğunluğu 0,91 g/ml'dir.
- *Toluen (C₆H₅CH₃)*: Carlo Erba markadır. Saflığı minimum % 99,5, yoğunluğu 0,867 g/ml ve kaynama noktası 110,6°C'dir.
- *Izopropilamin (C₃H₉N)*: Merck markadır. Saflığı % 99, molekül ağırlığı 59,11 g/mol, yoğunluğu 0,69 g/ml ve kaynama noktası 36°C'dir.

3.2. Cihazlar ve Malzemeler

3.2.1. Trimetil borat üretimi için kullanılan cihazlar ve malzemeler

Deney düzeneği

TMB üretiminde kullanılan deney düzeneği aşağıdaki malzemeler kullanılarak oluşturulmuş ve Resim 3.1.a'da; aynı düzeneğin izolasyon yapılmış hali ise Resim 3.1.b'de verilmiştir.

- Cam balon; borosilikat cam, 500 ml hacimli, altı düz ve rodajlı (29/32),
- Vigreux tipi distilasyon kolonu; borosilikat cam,
- Düz soğutucu; borosilikat cam, rodajlı (14,5/23),
- Termometre; 110°C'lik;
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı; ARE marka.



(a)



(b)

Resim 3.1. Tmb üretiminde kullanılan deney düzeneği

3.2.2. Trimetil borat analizi için kullanılan cihazlar ve malzemeler

FTIR spektrometre

ATIUNICAM Mattson 1000 FTIR Spectrometer kullanılmıştır.

Gaz kromatografi (GC)

ATIUNICAM 610 GC kullanılmıştır. Kullanılan kolon 30 m uzunluğunda, 0,22 mm iç çapa sahip BP20 kapiler kolondur. Kullanılan dedektör ise TCD dedektördür.

UV-GB spektrofotometre

UNICAM UV2-100 UV/Visible Spektrophotometer kullanılmıştır.

3.2.3. Sodyum borhidrür üretimi için kullanılan cihazlar ve malzemeler

Deney düzeneği

SBH üretiminde üç ayrı deney düzeneği kullanılmıştır.

Düzenek-1

SBH üretiminde kullanılan birinci düzenek (otoklav sistemi), aşağıda belirtilen kısımlardan oluşmaktadır. Bu düzenek Resim 3.2’de verilmiştir.

- Reaktör sistemi; Parr Instrument Company 4590 Micro Bench Top Reactors,
- Reaktör; 316 paslanmaz çelik, 100 ml hacimli, maksimum çalışma sıcaklığı 350°C ve maksimum çalışma basıncı 3000 psig,
- Kontrol paneli; Parr Instrument Company 4843 Controllers.



Resim 3.2. Sbh üretiminde kullanılan deney düzeneği-1

Düzenek-2

SBH üretiminde kullanılan ikinci düzenek, aşağıda belirtilen malzemelerden oluşturulmuş ve düzenek Resim 3.3'te verilmiştir.

- Cam balon; borosilikat cam, 500 ml hacimli, altı düz, üç boyunlu ve rodajlıdır (boyunlar sırasıyla 14,5/23, 29/32 ve 14,5/23),
- Geri soğutucu; borosilikat cam, rodajlı (29/32),
- Enjektör; HSW Ultra-Asept marka, çelik uçlu ve cam gövdeli, 5 ml'lik hacme sahip,
- Termometre; 360°C'lik.



Resim 3.3. Sbh üretiminde kullanılan deney düzeneği-2

Düzenek-3

SBH üretiminde kullanılan üçüncü düzenekte kullanılan cam malzemeler, ikinci düzenekte kullanılan malzemeler ile aynıdır. İki düzeneğin arasındaki fark, ikinci düzenekte kullanılan enjektör yerine üçüncü düzeneğin pompa sisteminin (Masterflex Console Drive ve Masterflex Model 77390-00 PTFE Tubing Pump) kullanılmasıdır. Oluşturulan üçüncü düzeneğin Resim 3.4’te verilmiştir.



Resim 3.4. Sbh üretiminde kullanılan deney düzeneği-3

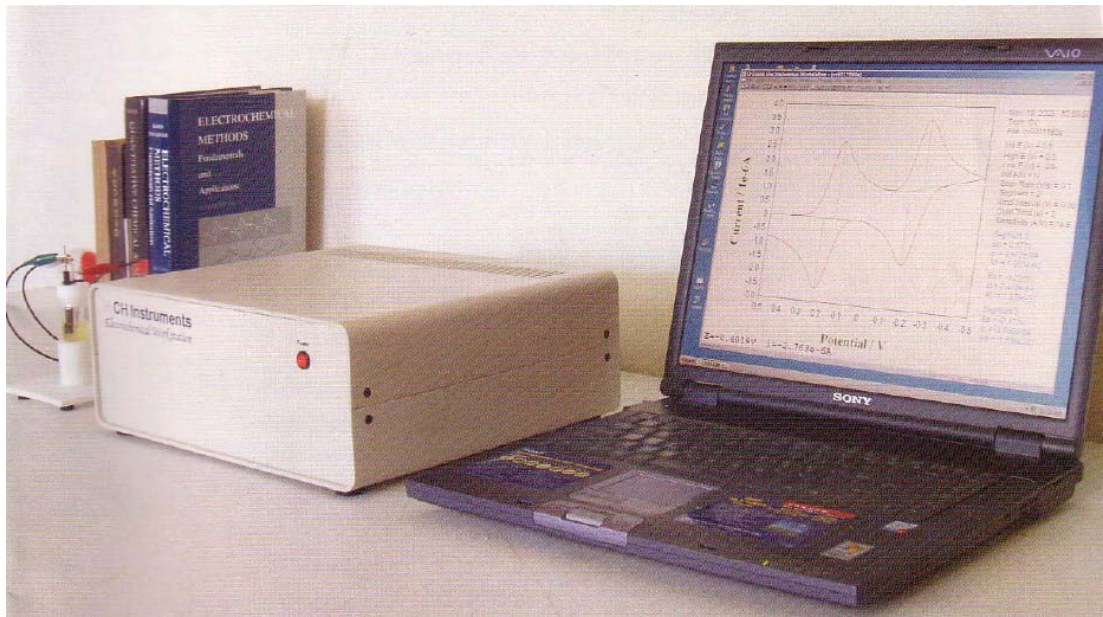
3.2.4. Sodyum borhidrür analizi için kullanılan cihazlar ve malzemeler

Santrifüj cihazı

Hettich EBA III marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Elektrokimyasal analiz cihazı

CH Instruments Model 600 C Series Potensiyostat/Galvanostat cihazı kullanılmıştır (Resim 3.5).



Resim 3.5. Elektrokimyasal analiz cihazı

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Trimetil Borat Üretimi İçin Uygulanan Deneysel Yöntem

4.1.1. Deneysel çalışma için uygun koşulların belirlenmesi

Deneysel çalışmada kullanılan düzenek (Bkz. Resim 3.1.a) ile uygun çalışma koşullarının (karıştırma hızı ve ısıtıcı sıcaklığı) belirlenebilmesi için altı mol (240 ml) metanol, bir mol borik asit (62,0 g) ve 0,5 mol kalsiyum klorür (55,0 g) cam balon içerisine konmuştur. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 50°C'ye ayarlanarak deney başlatılmış, ancak yaklaşık yirmi dakika geçmesine rağmen karışımın sıcaklığı yükselmemiştir. Bu nedenle, manyetik karıştırıcının sıcaklığı 150°C'ye yükseltilmiş, fakat ortam sıcaklığının (-10°C) çok düşük olmasından dolayı geri soğutucudan ürün alınamamıştır. Bu nedenle, cam balonun etrafından çevreye olan ısı kaçaklarının engellenebilmesi için, balonun etrafına izolasyon yapılmıştır (Bkz. Resim 3.1.b). İzolasyon sonucunda, buhar sıcaklığı 46°C'ye yükselmiş ve düz soğutucudan ilk damlalar alınmaya başlanmıştır. Bir süre sonra, buhar sıcaklığının 52°C'de sabitlenmesinden dolayı, karıştırıcının sıcaklığı 200°C'ye çıkarılmış ve sistemden 46-53,5°C aralığında alınan damlalar sadece TMB-M azeotropu olduğu düşünüldüğü için ölçekli bir mezurda toplanmıştır. Sıcaklık 53,5°C'yi geçtiğinde ise, ayrı bir mezurda 53,5-58°C aralığındaki numune (bu numunenin büyük bir kısmının TMB-M azeotropu olduğu düşünülmektedir), 58-62°C aralığındaki numune (bu numunenin büyük bir kısmının metanol olduğu düşünülmektedir) ayrı bir mezurda ve 62-65°C aralığındaki numune (bu numunenin tamamının metanol olduğu düşünülmektedir) ise ayrı bir mezurda toplanmıştır.

4.1.2. İzlenen deneysel çalışma

Altı mol metanol kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, deneysel çalışmalarda kullanılacak uygun koşullar belirlenmiş ve izlenecek yöntem aşağıda belirtilmiştir.

- Kullanılan hammaddelerden borik asidin ve kalsiyum klorürün miktarı sabit tutularak, metanolün mol miktarı değiştirilir (4 mol, 5 mol, 6 mol, 7 mol, 8mol, 9 mol).
- Hammaddeler cam balonda karıştırılır ve karıştırma zamanı kaydedilir.
- Resim 3.1.b'ye göre deney düzeneği kurulur.
- Isıtıcı manyetik karıştırıcının sıcaklığı 200°C'ye ve karıştırma hızı 5'e ayarlanır.
- İlk damlanın geldiği zaman ile sıcaklık kaydedilir ve karıştırma hızı 1,5'e düşürülür.
- İlk damlanın geldiği sıcaklık ile 53,5°C aralığındaki numune dereceli mezurda toplanır (bu sıcaklık aralığı ilk sıcaklık aralığıdır).
- Sıcaklık 53,5°C'yi geçtiği anda mezur değiştirilir ve 53,5-56°C aralığındaki numune toplanır (bu sıcaklık aralığı ikinci sıcaklık aralığıdır).
- Sıcaklık 56°C'yi geçtiği anda mezur değiştirilir ve 56-62°C aralığındaki numune toplanır (bu sıcaklık aralığı üçüncü sıcaklık aralığıdır).
- Sıcaklık 62°C'yi geçtiği anda mezur değiştirilir ve 62-65°C aralığındaki numune toplanır (bu sıcaklık aralığı dördüncü sıcaklık aralığıdır). Buhar sıcaklığı 65°C olduğu zaman ısıtıcı manyetik karıştırıcı kapatılarak, sistemden gelen son damlalar da bu numune içinde toplanır.
- Numunelerin yoğunlukları piknometre ile belirlenir ve kaydedilir (EK-3).
- Numunelerin içerisindeki TMB miktarları, Bölüm-5.1'de anlatılan analiz yöntemleriyle belirlenir.

Yukarıda anlatılan deneysel çalışma sonucunda kaydedilen verilerden dört mol metanol ile yapılan çalışmanın verileri örnek olması amacıyla Çizelge 4.1’de, diğer deneylerin verileri ise EK-1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Dört mol metanolle çalışılan deneyde kaydedilen veriler

Hammaddelerin karıştırılma zamanı : 11:12 Ortam sıcaklığı : 9°C İlk damlanın alındığı zaman : 11:46 İlk damlanın alındığı sıcaklık : 47°C Deneyin bitiş zamanı : 15:28				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, (dk)	Sıcaklık Aralığı, (°C)	Hacim, (ml)	Yoğunluk, (g/ml)
1	105	47-53,5	86	0,8980
2	54	53,5-56	24	0,8776
3	38,21	56-62	20	0,8283
4	25	62-63,5	12	0,9000

4.2. Trimetil Borat-Metanol Azeotropunun Saflaştırılması

- Farklı metanol miktarları kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonucunda, ilk sıcaklık aralığı (~ 46-53,5°C) için elde edilen numuneler eşit hacimlerde (4,8 ml) karıştırılmış ve elde edilen yeni çözeltinin yoğunluğu piknometre ile belirlenmiştir.
- Çözelti içerisine, stokiyometrik oranda CaCl_2 tuzu eklenmiş ve hiç katı partikül kalmayacak şekilde karıştırılmıştır (EK-4’te kullanılan kalsiyum klorürün miktarının nasıl belirlendiği anlatılmıştır).
- Borat ve tuz tabakalarının birbirinden ayrılması için çözelti santrifüj edilmiştir.

- İki tabaka (üstte kalan kısım borat, altta kalan kısım tuz tabakasıdır) birbirinden dikkatlice ayrılmış; borat tabakasının hacmi ve yoğunluğu belirlenerek kaydedilmiştir (EK-4'te yoğunlukların belirlenmesi için gerekli değerler verilmiştir).
- Borat tabakası içerisindeki TMB miktarının belirlenmesi için, Bölüm-5.1'de anlatılan analiz yöntemleri uygulanmıştır.

Çizelge 4.2. Tmb-m azeotropunun saflaştırılması işleminde kaydedilen veriler

Başlangıç Numunesinin Hacmi, (ml)	33,60
Başlangıç Numunesinin Yoğunluğu, (g/ml)	0,889
Saflaştırma İşleminde Kullanılan Numunenin Hacmi, (ml)	26,60
Kullanılan Kalsiyum Klorür Miktarı, (g)	2,200
Santrifüj Süresi, (dk)	15,00
Borat Tabakasının Hacmi, (ml)	10,80
Borat Tabakasının Yoğunluğu, (g/ml)	0,959

4.3. Trimetil Borat Üretiminde Kullanılan Kalsiyum Klorürün Geri Kazanılması

- Farklı mol oranlarıyla çalışılan deneyler sonucunda geriye kalan çözeltiler bir araya getirilmiş ve süzgeç kağıdıyla süzildükten sonra, süzgeç kağıdında kalan katının (içerisinde bir miktar metanol ve su bulunmaktadır) ağırlığı belirlenmiştir.
- Katı yaklaşık olarak 70°C'ye ısıtılmış ve 2-3 dakika bu sıcaklıkta tutulduktan sonra kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra tekrar tartılmıştır.
- Katı, tekrar 115°C'ye kadar ısıtılmış ve içerisinde kalan su uçurulduktan sonra, kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra tekrar tartılmıştır.
- Son olarak, elde edilen katı saat camına konularak etüvde yaklaşık 100°C'de kurutulmuş ve tartılmıştır.

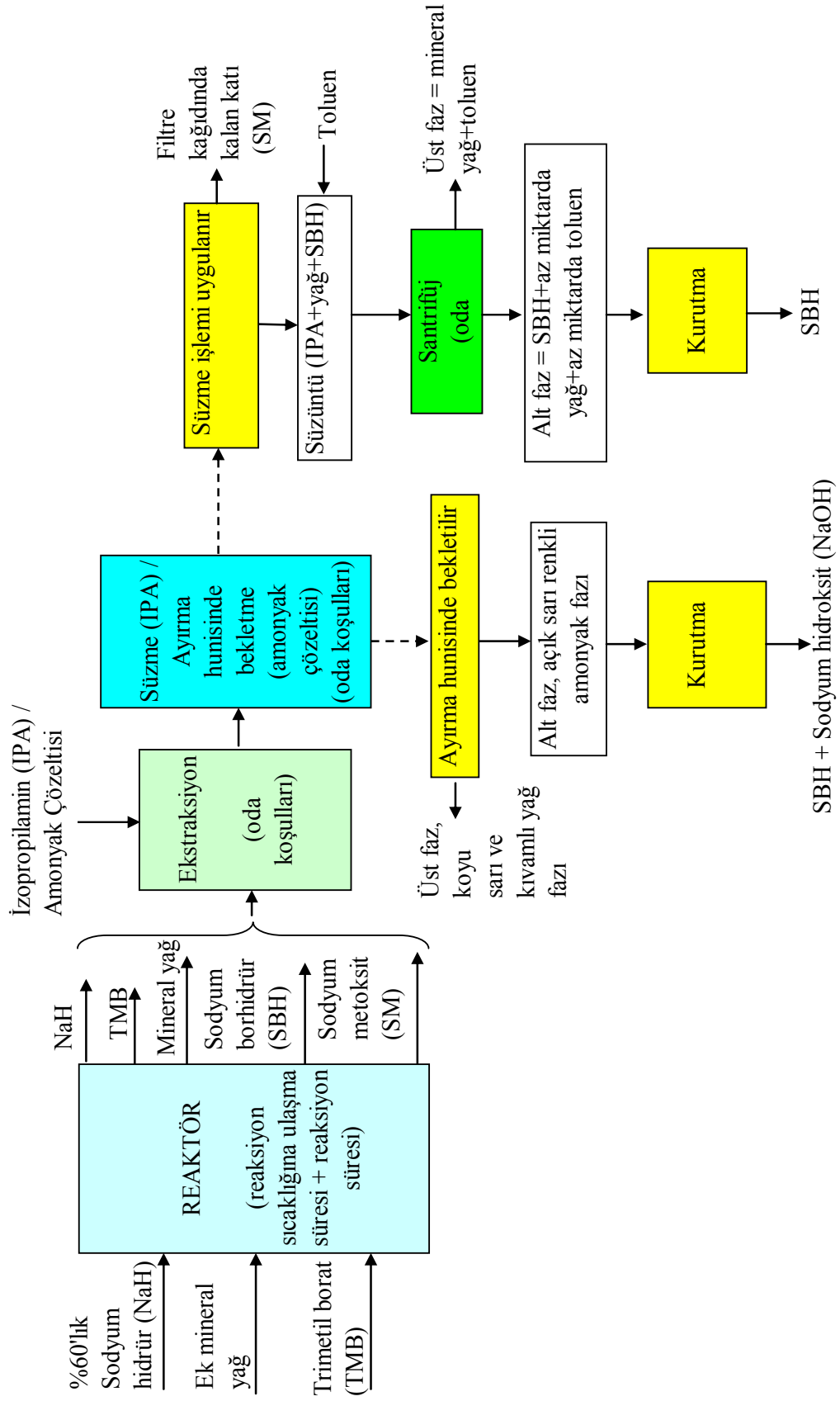
Yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kalsiyum klorürün geri kazanılması için yapılan deneyde kaydedilen veriler

Başlangıçta Deneyde Kullanılan Katı Ağırlığı, (m_1)	220,0 g
Süzme Sonrasında Sıvı ve Katının Toplam Ağırlığı, (m_2)	128,7 g
İlk Isıtma Sonucunda Katı ve Sıvının Toplam Ağırlığı, (m_3)	118,9 g
İkinci Isıtma Sonucu Katının Ağırlığı, (m_4)	73,30 g
Etüvde Kurutma Sonucu Katının Ağırlığı, (m_5)	52,30 g

4.4. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Yapılan Ön Deneyler

SBH üretimi için yapılan ön deneylerde düzenek-1 (Bkz. Resim 3.2), düzenek-2 (Bkz. Resim 3.3) ve düzenek-3 (Bkz. Resim 3.4) kullanılmıştır. Ön deneysel çalışmalar, çözücü olarak izopropilamin (IPA) ve amonyak çözeltisinin kullanıldığı çalışmalar olmak üzere iki kısımda yapılmıştır. Bu çalışmalar için kullanılan genel akım şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Sbh üretimi için deneysel çalışmalarda kullanılan genel akım şeması

4.4.1. Deneysel çalışmalarda düzenek-1'in (otoklav sisteminin) kullanılması

SBH üretiminde otoklav sistemiyle (Bkz. Resim 3.2) yapılan deneysel çalışmaların genel olarak işleyişi aşağıda belirtilmiştir.

- Belirlenen miktarlardaki NaH ve yağ reaktör içerisine konarak üzerine yavaş yavaş TMB eklenir.
- Eklenen TMB'ın buharlaşarak uzaklaşmaması için reaktörün ağzı sıkıca kapatılıp otoklav sistemine yerleştirilir.
- Isıtıcı ceket reaktörün etrafına yerleştirilerek sisteme uygun gaz verilir ve sıcaklık istenilen değere ayarlanır.
- Deney boyunca sürekli karıştırma yapılır.
- Sistem, ayarlanan sıcaklık değerine ulaştıktan sonra iki saat daha deneye devam edilir ve bu sürenin sonunda deneye son verilir.
- Reaksiyon ürünlerinin ekstraksiyonun yapılabilmesi için sistem oda sıcaklığına kadar soğutulur ve reaktör içerisindeki gaz, vana ile tahliye edilir.

4.4.2. Deneysel çalışmalarda düzenek-2 ve düzenek-3'ün kullanılması

SBH üretiminde düzenek-2 (Bkz. Resim 3.3) ve düzenek-3 (Bkz. Resim 3.4) ile yapılan deneysel çalışmaların genel olarak işleyişi aşağıda belirtilmiştir.

- Belirlenen miktarlardaki NaH ve yağ, cam balon içerisine konur ve balon deney sistemine yerleştirilir.
- Isıtmanın verimli olarak yapılabilmesi için balonun etrafına izolasyon yapılır.

- Deney boyunca sürekli karıştırma yapılır.
- Karışımın sıcaklığı istenilen değere ulaştığında, ortama TMB beslenir.
- Eklenen TMB'ın buharlaşarak uzaklaşmaması için geri soğutucu ile sürekli soğutma yapılır.
- TMB'ın tamamı ortama beslendikten sonra, sistem iki saat daha aynı sıcaklıkta tutulur.
- Bu sürenin sonunda sistem kapatılarak soğutulur ve ürünler uygun çözücü ile ekstrakte edilir.

4.4.3. İpa ile yapılan deneysel çalışmalar

IPA ile yapılan deneysel çalışmalarda düzenek-1 kullanılmış, gerekli hammadde miktarlarının belirlenebilmesi için 2 g SBH üretimi temel olarak alınmıştır. Kullanılan saf TMB 0,9302 g/ml yoğunluğa sahiptir (EK-6). Ayrıca, TMB'ın sıcaklıkla birlikte buharlaşmaması, yani reaktör içersinde sıvı halde kalabilmesi için 30 psi (2,04 atm) hidrojen (H₂) gazı kullanılmıştır. Deneysel çalışma koşullarının (süspansiyon ortamı içindeki kütlece % NaH miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi) belirlenmesinde ise, kaynak araştırması sonucunda elde edilen bilgiler göz önünde bulundurulmuştur.

Deneysel çalışmalar için yapılan hazırlıklar

SBH üretimi gerçekleştirilmeden önce, kullanılan kimyasalların birbirleri içerisindeki bazı özelliklerinin belirlenmesi gerekmiştir. Bunun için üç ayrı çalışma yapılmıştır.

İlk çalışmada, SBH üretimi sonucunda elde edilen ürünlerden, mineral yağın uzaklaştırılması için toluen ile yıkama yapılması gerektiği düşünülmüş ve bu nedenle mineral yağın toluen içerisinde çözünüp çözünmediği belirlenmiştir (EK-7). Yapılan bu çalışmaya göre, yağın toluende çözündüğü ve çözünürlüğünün hacimce 1/8 (yağ/toluen) olduğu tayin edilmiştir.

İkinci çalışmanın amacı, mineral yağın uzaklaştırılması için kullanılan toluenin, yıkama işlemi sırasında SBH'ü de çözerek ortamdan uzaklaştırıp uzaklaştırmadığının belirlenmesidir. Bu amaçla yapılan çalışma sonucunda, SBH'ün toluende çözünmediği (EK-8), dolayısıyla mineral yağın ortamdan uzaklaştırılmasında toluenin kullanılabileceği belirlenmiştir.

Son çalışmanın amacı ise, reaksiyon sonucu alınan ürünlere eklenen çözücülerin ortamdan uzaklaştırılması için süzme işleminin uygulanmasının mı yoksa ayırma hunisinde bekletilmesinin mi uygun olduğunun belirlenmesidir. Bu amaçla, IPA ile toluenin birbiri içerisindeki çözünürlüğü incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre bu iki çözücünün birbiri içerisinde tamamen karıştığı gözlemlenmiştir (EK-9). Bu nedenle, her iki çözücünün aynı anda kullanılamayacağı ve dolayısıyla ayırma hunisinde bekletmek yerine süzme işleminin uygun olduğuna karar verilmiştir.

Yapılan bu ön çalışmaların sonucunda, reaktörden alınan karışımdaki yağın uzaklaştırılması ve SBH'ün alınabilmesi için önce ortama IPA'nın eklenmesi, daha sonra ise toluenle yıkama yapılması gerektiği belirlenmiştir.

Deney-1

Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığı 240°C, reaksiyon süresi 2 saat ve süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarı kütlece % 20 olarak seçilmiş; hammadde olarak 4 mol (8,4817 g % 60'lık) NaH, 1 mol (5,9 ml) TMB ve 19,5 ml mineral yağ kullanılmıştır. Ortam basıncının sağlanması içinse 2,04 atm H₂ gazı kullanılmıştır.

Belirlenen miktarlardaki hammaddeler kullanılarak otoklav sistemi ile gerekli deneysel çalışma yürütülmüş (Bölüm 4.4.1); reaksiyon sonucunda, oluşan ürünün sarı-beyaz renkli katı olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışma boyunca kaydedilen sıcaklık ve basınç değerleri EK-10'da verilmiştir.

Reaksiyon sonucu oluşan katı karışımından SBH'ün alınabilmesi için, ortama 49 ml IPA eklenmiş ve reaktör sisteme tekrar bağlanarak 40 dk karıştırma işlemi uygulanmıştır. Böylelikle, ürünler ekstrakte edilerek ortamdaki SBH'ün IPA içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonunda reaktörden alınan karışım süzgeç kağıdıyla süzölmüştür. Süzme işlemi sırasında, filtre kağıdının üzerinde kalan katı-sıvı karışımı belli bir süre sonra köpüklenmiş, süzöntü huninin alt kısmında sarkıt şeklinde kristaller oluşturmuş ve süzme işleminin gerçekleşmesi zorlaşmıştır. Süzme işleminin sonucunda sarı-kahve renkli katı kısım (kalıntı) ve açık sarı renkli sıvı kısım (süzöntü) elde edilmiştir.

Bu aşamadan sonra, süzöntü içersindeki yağın ortamdan uzaklaştırılması için toluen ile yıkama yapılmıştır. Süzöntü 4 ayrı santrifüj tüpüne alınarak her bir tüpe 2 ml toluen eklenmiş ve 10 dk santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj işleminin sonucunda üstte sarı renkli sıvı, altta ise üsttekine göre biraz daha koyu sarı renkli katı olmak üzere iki faz oluşmuştur. Oluşan iki faz birbirinden ayrılmış ve katı fazın renginin beyazlaştırılması için toluenle 8 yıkama daha yapılmıştır. Santrifüj işlemi sırasında toplam 51 ml toluen kullanılmıştır. Santrifüj işleminin sonucunda alınan karışım (toluen + IPA + SBH) 50-75°C aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 25 dakika boyunca kurutulmuş ve beyaz renkli 0,1828 g katı elde edilmiştir.

Deney-1'de anlatılan deneysel çalışma, daha yüksek sıcaklıklarda yapılan üretimlerde hangi değişikliklerin olduğunun belirlenebilmesi için 275°C (deney-2) ve 300°C'de de (deney-3) tekrarlanmıştır. Bu çalışmalarla ilgili detaylar EK-10'da verilmiştir.

4.4.4. Amonyak çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmalar

Deneysel çalışmalar için yapılan hazırlıklar

SBH üretiminde kullanılan kimyasalların birbirleri içerisindeki bazı özelliklerinin belirlenmesi için dört ayrı çalışma yapılmıştır.

İlk çalışma, SBH'ün amonyak çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünün belirlenmesi için yapılmıştır (EK-11). Bu çalışmada, SBH'ün amonyak çözeltisinde tamamen çözündüğü, özelliklerini (renk, hidroliz özellikleri) kaybetmediği ve amonyak çözeltisinde hidrolize olmadığı belirlenmiştir.

İkinci çalışmanın amacı, SBH üretimi sonucunda ortamda reaksiyona girmeden kalan sodyum hidrürün, amonyak çözeltisiyle ekstraksiyon sırasında hangi değişimlere neden olacağının belirlenmesidir (EK-12). Bu çalışmada, sodyum hidrürün amonyak çözeltisinde çözündüğü, ancak çözünme sırasında hidrolize olduğu, dolayısıyla ortam sıcaklığını artırdığı, gaz çıkışına, köpürme ve taşmaya neden olduğu belirlenmiştir.

Üçüncü çalışma, reaksiyonda kullanılan mineral yağın amonyak çözeltisindeki davranışının incelenmesi için yapılmıştır (EK-12). Bu çalışma göstermiştir ki amonyak çözeltisi ile mineral yağ birbiri içerisinde karışmamakta ve santrifüj işlemi uygulanarak birbirinden kolaylıkla ayrılmaktadır. Dolayısıyla, mineral yağın ortamdaki uzaklaştırılması için ayrı bir çözücünün kullanılmasına gerek kalmamaktadır.

Son çalışmada ise, mineral yağın yerine alternatif olarak likit vazelinin kullanılmasının uygunluğu incelenmiştir (EK-13). Yapılan çalışmada, likit vazelinin mineral yağ ile aynı özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, amonyak ile likit vazelinin santrifüj işlemine gerek kalmadan birbirinden ayrılması, deneysel çalışmaları kolaylaştırmış ve santrifüj işlemi sırasında meydana gelen SBH kayıplarını ortadan kaldırmıştır.

Yapılan bu hazırlık çalışmalarının sonucunda, reaktörden alınan karışıma amonyak çözeltisinin eklenmesine ve faz ayrımının oluşumu için çözeltinin ayırma hunisinde bekletilmesine karar verilmiştir.

Atmosfer basıncında yapılan deneysel çalışma

Yapılan kaynak araştırmasında SBH üretiminin basınçlı ortamda gerçekleştirildiği belirlenmiş, aynı çalışmanın atmosfer basıncında da yapılabilirliğinin belirlenebilmesi için düzenek-2 (Bölüm 4.4.2) kullanılarak, deneysel çalışma yürütülmüştür.

Çalışmada reaksiyon sıcaklığı 275°C, reaksiyon süresi 2 saat ve süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarı kütlece % 20 olarak seçilmiş; hammadde miktarlarının belirlenmesinde 10 g SBH üretimi temel olarak alınmıştır. Buna göre, 42,0941 g % 60'lık NaH (4 mol), 0,9202 g/ml yoğunluğunda 30 ml saf TMB (1 mol) ve 95 ml mineral yağ kullanılmıştır. TMB'ın ortama beslenme hızı 1 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Sistem, ayarlanan sıcaklık değerine ulaştığında ortama TMB eklenmeye başlanmıştır. Ancak, TMB buharlaşarak ortamdan uzaklaşmış (Resim 4.1.a) ve sıcaklık hızla düşmeye başlamıştır. Dolayısıyla reaksiyona son verilmiş, başlangıçta beyaz renkli olan karışımın renginin siyaha döndüğü ve katılaştığı gözlemlenmiştir (Resim 4.1.b). Yapılan deneysel çalışma boyunca kaydedilen sıcaklık verileri ise EK-14'te verilmiştir.



(a)



(b)

Resim 4.1. Tmb'ın buharlaşarak ortamdan uzaklaşması ve sbh üretimi sonrasında oluşan karışım

Ortamdaki TMB'ın buharlaşarak uzaklaşması üretimin gerçekleşmediğini göstermesine rağmen, karışım amonyak çözeltisi ile ekstrakte edilmiştir. Başlangıçta 125 ml (yağ + TMB) sıvı hacmi olduğu için, bu miktarın 3 katı amonyak çözeltisi ekstraksiyonda kullanılmıştır [32]. Amonyak çözeltisi karışıma eklendiğinde sıcaklık yükselmiş ve karışım köpürmeye başlamıştır. Bu durum, ortamda reaksiyona girmeden kalan sodyum hidrürün varlığını göstermiştir. Köpürme bittikten sonra siyah renkli sıvı karışım elde edilmiştir. Bu karışım ayırma hunisinde 24 saat bekletilmesine rağmen faz oluşumu gözlemlenmemiş ve ürün elde edilememiştir.

Düzenek-2 kullanılarak yapılan deneysel çalışma, düzenek-3 (Bölüm 4.4.2) ile tekrarlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 240°C olarak seçilmiş ve mineral yağ yerine likit vazelin kullanılmıştır. Bu çalışmada 0,9432 g/ml yoğunluğundaki (EK-6) 30 ml TMB, 0,098 ml/s hızla pompa ile ortama beslenmeye çalışılmış, ancak yine TMB buharlaşarak ortamdan uzaklaşmış; dolayısıyla ürün elde edilememiştir.

Süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece yüzde değerinin belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda süspansiyon ortamı içindeki uygun NaH miktarının kütlece yüzde değerinin belirlenmesi için düzenek-1 kullanılarak üç ayrı deney yapılmıştır (% 20, 15 ve 10). NaH miktarının kütlece % 20 olduğu deneysel çalışmada kullanılan hammadde miktarları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kütlece % 20 NaH miktarı kullanılarak yürütülen deneysel çalışmanın hammadde miktarları

Temel: 2 g SBH üretmek		
Kullanılan hammadde miktarları	NaH (% 60'lık), g	8,4176
	Saf TMB (0,9202 g/ml), ml	5,9
	Mineral yağ, ml	19
Sıcaklık, °C		240
Kullanılan gaz türü (EK-15)		Argon

Belirlenen hammadde miktarları kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda, elde edilen sarı-turuncu renkli katıya 75 ml amonyak çözeltisi eklenmiş ve 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışım ayırma hunisine alınmış ve faz ayrımının oluşması için 4 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda, üst kısımda koyu sarı renkli sıvı faz ile alt kısımda açık sarı renkli sıvı fazın olduğu gözlemlenmiştir. İki faz birbirinden ayrılmış ve alt faz 148°C'deki etüvde 11 saat boyunca bekletilerek kurutulmuştur. Kurutma işleminin sonunda turuncu-beyaz renkli 8,3555 g katı elde edilmiştir. Deneysel çalışma boyunca kaydedilen veriler EK-16'da verilmiştir.

Diğer oranlar (% 15 ve 10) kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarla ilgi detaylar EK-16'da verilmiştir. Süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece yüzde değerinin belirlenmesi için yapılan üç çalışmanın sonucunda en fazla ürünün % 20 oranıyla yapılan deneyde elde edildiği belirlenmiştir.

Uygun sodyum hidrür miktarının belirlenmesi

SBH üretiminde istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşmemesi ve reaksiyonun istenilen dönüşümle tamamlanabilmesi için, sodyum hidrürün stokiometrik orana göre % 10 fazlası kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı ise, kullanılan sodyum hidrür miktarının SBH üretimini etkileyip etkilemediğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla 3,6 mol, 4 mol, 4,2 mol ve 4,4 mol sodyum hidrür kullanılarak düzenek-1 ile SBH üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerle ilgili detaylı bilgiler EK-17’de verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda mineral yağ yerine likit vazelin kullanılmıştır. Bunun nedeni, kullanılan mineral yağın elde edilen ürünün rengini bozması ve reaksiyon sonucunda süspansiyon halinde ürün alınamamasından kaynaklıdır.

3,6 mol, 4 mol, 4,2 mol ve 4,4 mol NaH ile yapılan üretimler sonucunda elde edilen ürün miktarları sırasıyla 7,0476 g, 7,3764 g, 7,6 g ve 8,1773 g’dır. En fazla ürünün 4,4 mol NaH (% 10 fazla) kullanıldığında elde edilmesine rağmen, sodyum hidrürün maliyeti göz önünde bulundurulduğunda % 5 fazlasının kullanılmasının yeterli olacağı düşünülmüştür.

4.5. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Belirlenen Deneysel Yöntem

SBH üretimi için yapılan ön deneylerin sonucunda belirlenen deneysel yöntem aşağıda verilmiştir.

- Belirlenen miktarlardaki NaH ve yağ reaktör içerisine konarak üzerine yavaş yavaş TMB eklenir (NaH’ün molce % 5 fazlası kullanılır).
- Eklenen TMB’ın buharlaşarak uzaklaşmaması için reaktörün ağzı sıkıca kapatılıp otoklav sistemine yerleştirilir.

- Isıtıcı ceket reaktörün etrafına yerleştirilerek sisteme uygun basınçtaki argon gazı verilir ve sıcaklık belirlenen değere ayarlanır.
- Deney boyunca sürekli karıştırma yapılır.
- Sistem ayarlanan sıcaklık değerine ulaştıktan sonra, belirlenen reaksiyon süresi boyunca deneye devam edilir ve bu sürenin sonunda deneye son verilir.
- Reaksiyon ürünlerinin ekstraksiyonunun yapılabilmesi için sistem oda sıcaklığına kadar soğutulur ve reaktör içerisindeki gaz, vana ile tahliye edilir.
- Soğutulan ürünler 75 ml amonyak çözeltisi ile 30 dk ekstrakte edilir ve bu işlem sonucunda oluşan karışım, faz ayrımı için 30 dk ayırma hunisinde bekletilir.
- Oluşan fazlar birbirinden ayrılarak (üst ve alt faz), alt faz 120°C'deki etüvde kuruyana kadar bekletilir.
- Kuruyan katı, ağzı kapaklı numune kabına alınır ve desikatörün içersinde muhafaza edilir.

4.6. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Yapılan Deneysel Tasarım ve Sistematik Deneyler

4.6.1. Deneysel tasarım

SBH üretiminde sıcaklık, süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece yüzde değeri ve reaksiyon süresi değişken olarak seçilmiştir. Bu değişkenlerin SBH üretiminin verimi üzerine olan etkilerinin incelenmesi için, Box-Wilson deneysel tasarım metodundan yararlanılmıştır (EK-18). Bu metot kullanılarak belirlenen deneysel çalışmaların özellikleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre belirlenen kodlanmış ve gerçek değerler

Deney No.	Kodlanmış Değerler			Gerçek Değerler		
	Sıcaklık	Süspansiyondaki NaH Miktarı	Reaksiyon Süresi	Sıcaklık, °C	Süspansiyondaki NaH Miktarı, %	Reaksiyon Süresi, dk
S1	1	1	1	260	23	160
S2	1	1	-1	260	23	80
S3	1	-1	1	260	17	160
S4	1	-1	-1	260	17	80
S5	-1	1	1	220	23	160
S6	-1	1	-1	220	23	80
S7	-1	-1	1	220	17	160
S8	-1	-1	-1	220	17	80
S9	+ α	0	0	274	20	120
S10	- α	0	0	206	20	120
S11	0	+ α	0	240	25,046	120
S12	0	- α	0	240	14,954	120
S13	0	0	+ α	240	20	187,28
S14	0	0	- α	240	20	52,72
S15	0	0	0	240	20	120
S16	0	0	0	240	20	120
S17	0	0	0	240	20	120
S18	0	0	0	240	20	120
S19	0	0	0	240	20	120
S20	0	0	0	240	20	120

4.6.2. Sistematik deneyler

Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre belirlenen 20 deney (Bkz. Çizelge 4.5), Bölüm-4.5'te belirlenen deneysel yöntemle göre gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan hammadde miktarları 2 g SBH üretim temeline göre belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan hammadde miktarları ve deneysel çalışmalar boyunca kaydedilen veriler EK-19'da verilmiştir.

4.7. Trimetil Borat Metanol Azeotopu İle Sodyum Borhidrür Üretimi

SBH üretimi için yapılan sistematik deneyler sonucunda optimum çalışma koşulları belirlenmiştir (Bölüm 6.2.2). Bu bölümde, belirlenen optimum koşullar ile saf TMB yerine TMB-M azeotropu kullanılarak SBH üretimi gerçekleştirilmiştir. TMB-M azeotropu ile yapılan çalışma, sistematik deneylerde uygulanan deneysel çalışma ile aynıdır. TMB-M azeotropu ile yapılan deneysel çalışmada kullanılan hammadde miktarları ve kaydedilen veriler EK-20'de verilmiştir.

5. ANALİZ YÖNTEMLERİ

TMB ve SBH üretimleri sonucunda elde edilen numunelerin analizleri için Bölüm 5.1 ve Bölüm 5.2’de belirtilen analiz yöntemleri uygulanmıştır.

5.1. Trimetil Boratın Analiz Yöntemleri

5.1.1. Hidroklorik asit ile B_2O_3 analizi (yaş analiz yöntemi) [33]

Kullanılan bu analiz yönteminde aşağıda verilen yol izlenmiştir.

- Analizi yapılacak numuneden 5 ml alınarak saf su ile 20 kat seyreltilir. Hazırlanan seyreltik çözeltiden 10 ml alınarak temiz bir erlene konur ve üzerine titrasyonu rahat gözlemleyebilmek için bir miktar saf su ilave edilir. Saf su içerisinde bor bulunmadığı için, eklenen su deney sonucunu değiştirmemektedir.
- Erlene alınan çözelti üzerine 3-4 damla metil kırmızısı ilave edilir ve birkaç damla 0,5 M HCl eklenerek asidik hale getirilir.
- Daha sonra, 1 damla 0,5 M NaOH ile renk dönümü sağlanarak dönüm noktası temin edilir. Eğer bu işlem sırasında renk dönümü 3 damladan fazla NaOH kullanılarak sağlanırsa, çözelti tekrar HCl çözeltisi ile asidik hale getirilir.
- Çözeltiye 2-3 damla fenolftalein ve 1-2 spatül mannit (borla kompleks oluşturarak, borun NaOH ile titrasyonunu kolaylaştırır) ilave edilerek, 0,5 M NaOH çözeltisi ile açık pembe renk görüne kadar titre edilir.
- Titre edilen çözeltiye 1 spatül daha mannit eklenir ve çözeltinin rengi değişmiyor ise, titrasyon tamamlanmıştır. Renk değişiyorsa, titrasyona açık pembe renk sabit kalana kadar devam edilir. Harcanan NaOH miktarı kaydedilir.

- B_2O_3 miktarının hesaplanması Eş. 5.1 yardımıyla yapılır.

$$B_2O_3 \text{ (g / L)} = \frac{0,017405 \times F \times S}{V_{\text{Ç}}} \times n \times 1000 \quad (5.1)$$

burada F, 0,5 M NaOH faktörü

S, 0,5 M NaOH sarfiyatı, ml

0,017405, sabit sayı (1 ml 0,5 M NaOH'e karşılık gelen B_2O_3 miktarıdır)

$V_{\text{Ç}}$, analizi yapılan numuneden çekilen miktar, ml

n, sıvılar için seyreltme faktörü

% B_2O_3 , borik asitte teorik olarak bulunan bor oksit miktarı, %56,3

Bu analiz yönteminde kullanılan reaktiflerin (0,5 M HCl ve 0,5 M NaOH) hazırlanmaları ile ilgili detaylar, Eş.5.1'de gerekli olan "F" faktörünün belirlenmesi için yapılan çalışmalar ve analizi yapılan numunelerle ilgili veriler EK-21'de verilmiştir.

5.1.2. FTIR spektrofotometre ile tmb analizi

Analiz yönteminde kullanılan FTIR spektrofotometre cihazının özellikleri Bölüm 3.2.2'de verilmiştir. Bu cihaz kullanılarak izlenen analiz yöntemi aşağıda sıralanmıştır.

- KBr (potasyum bromür) disk (iki adet), FTIR spektrofotometre cihazına boş olarak yerleştirilir ve FTIR spektrumları belirlenecek numuneler için referans (base-line) olarak kullanılır.
- KBr disk spektrofotometreden alınarak, iki disk arasına şırınga yardımı ile analizi yapılacak sıvı numune damlatılır ve cihaza tekrar yerleştirilerek numunenin absorpsiyon yaptığı dalga boyları belirlenir.
- Belirlenen dalga boyları, % geçirgenlik (transmitans) değerlerine karşı grafiğe geçirilerek FTIR spektrumları oluşturulur.

- FTIR spektrumlarında bulunan pikler yardımıyla, analizi yapılan numunenin içerisinde yer alan fonksiyonel gruplar belirlenir.

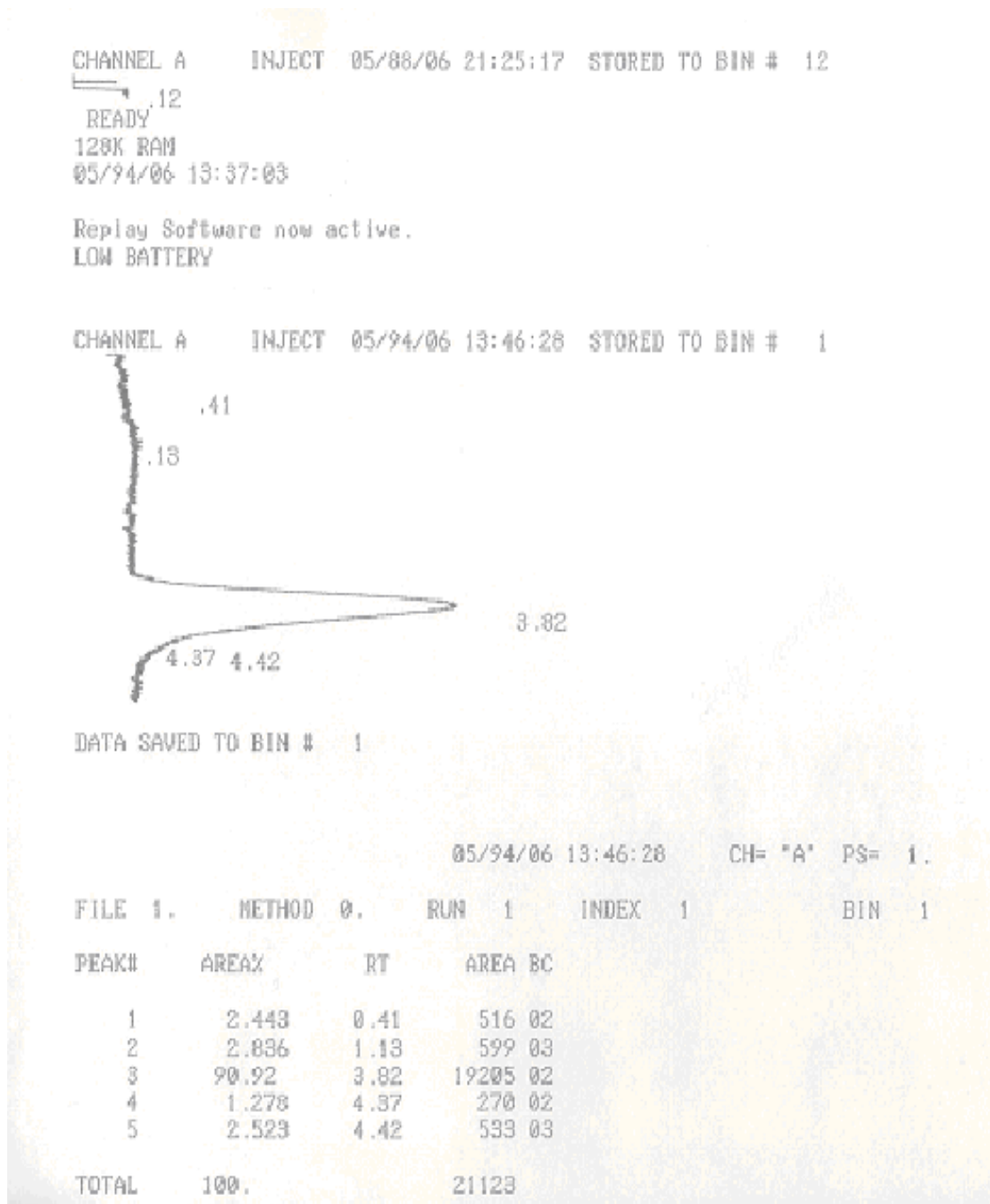
Farklı mol miktarında metanol ile çalışılan deneyler sonucunda elde edilen numunelerin FTIR spektrumları Bölüm-6.1.2’de verilmiştir. Ayrıca, saflaştırma işlemi uygulanan numunenin FTIR spektrumu da yine Bölüm-6.1.2’de verilmiştir.

5.1.3. Gaz kromatografı (GC) ile tmb analizi

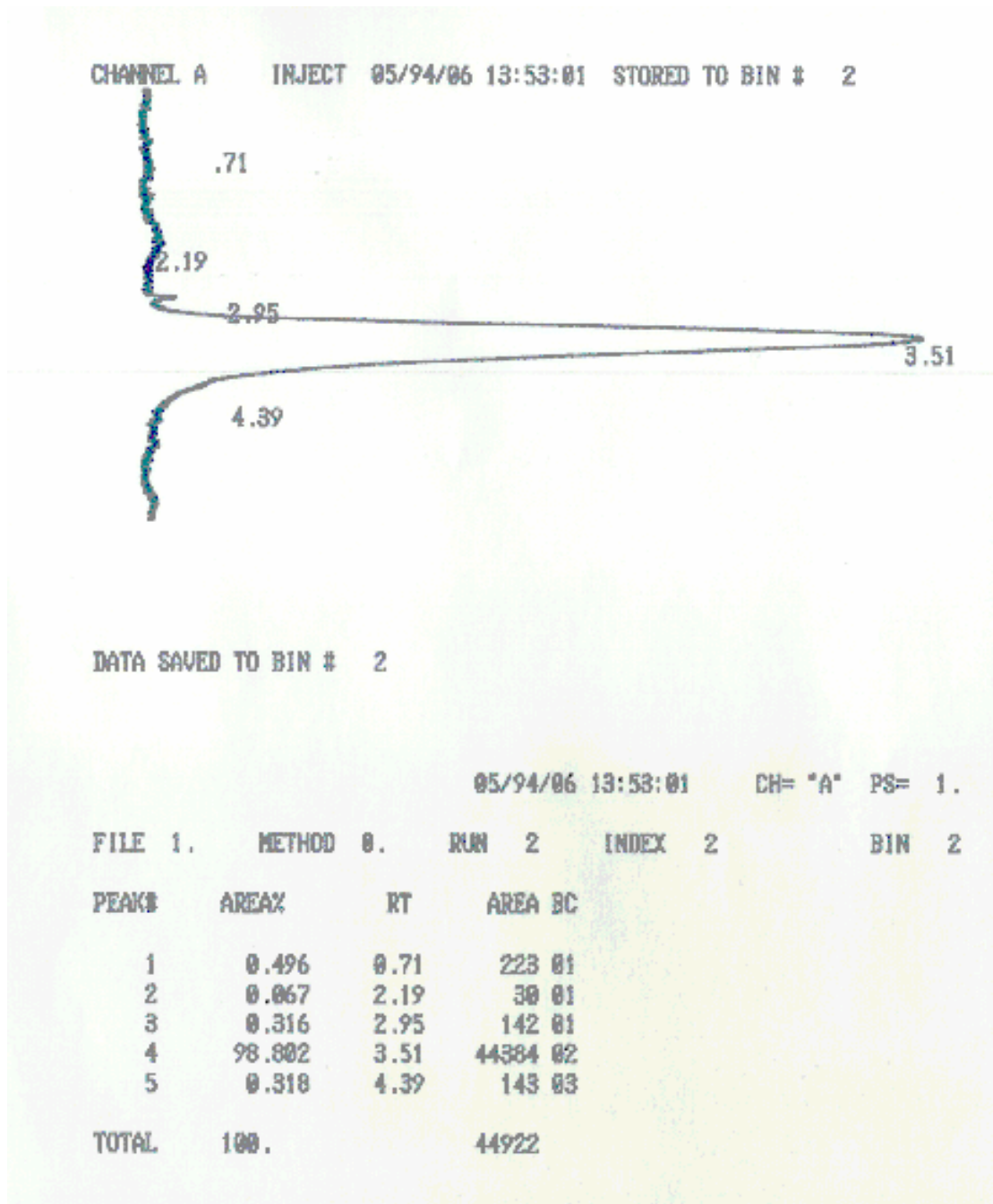
Analiz yönteminde kullanılan GC kromatograf cihazının özellikleri Bölüm 3.2.2’de verilmiştir. Bu cihaz kullanılarak izlenen analiz yöntemi aşağıda sıralanmıştır.

- GC cihazının dedektör, enjeksiyon ve kolon sıcaklıkları ayarlanır.
- 0,2 μ l metanol cihaza beslenir ve GC kromatografı çekilir.
- 0,2 μ l sıvı numune beslenir ve GC kromatografı çekilir.
- GC kromatografı kullanılarak, numunenin ne kadar saflıkta olduğu belirlenir.

Yukarıda belirtilen yönteme göre dedektör, enjeksiyon ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 200°C, 100°C ve 100°C olarak ayarlanmıştır. Cihaza önce metanol, daha sonra saflaştırma işlemi uygulanan numune beslenmiştir. Metanolün GC kromatografı Şekil 5.1’de, numunenin GC kromatografı ise Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Metanol için elde edilen GC kromotografı



Şekil 5.2. Saflaştırılan numune için elde edilen GC kromotografı

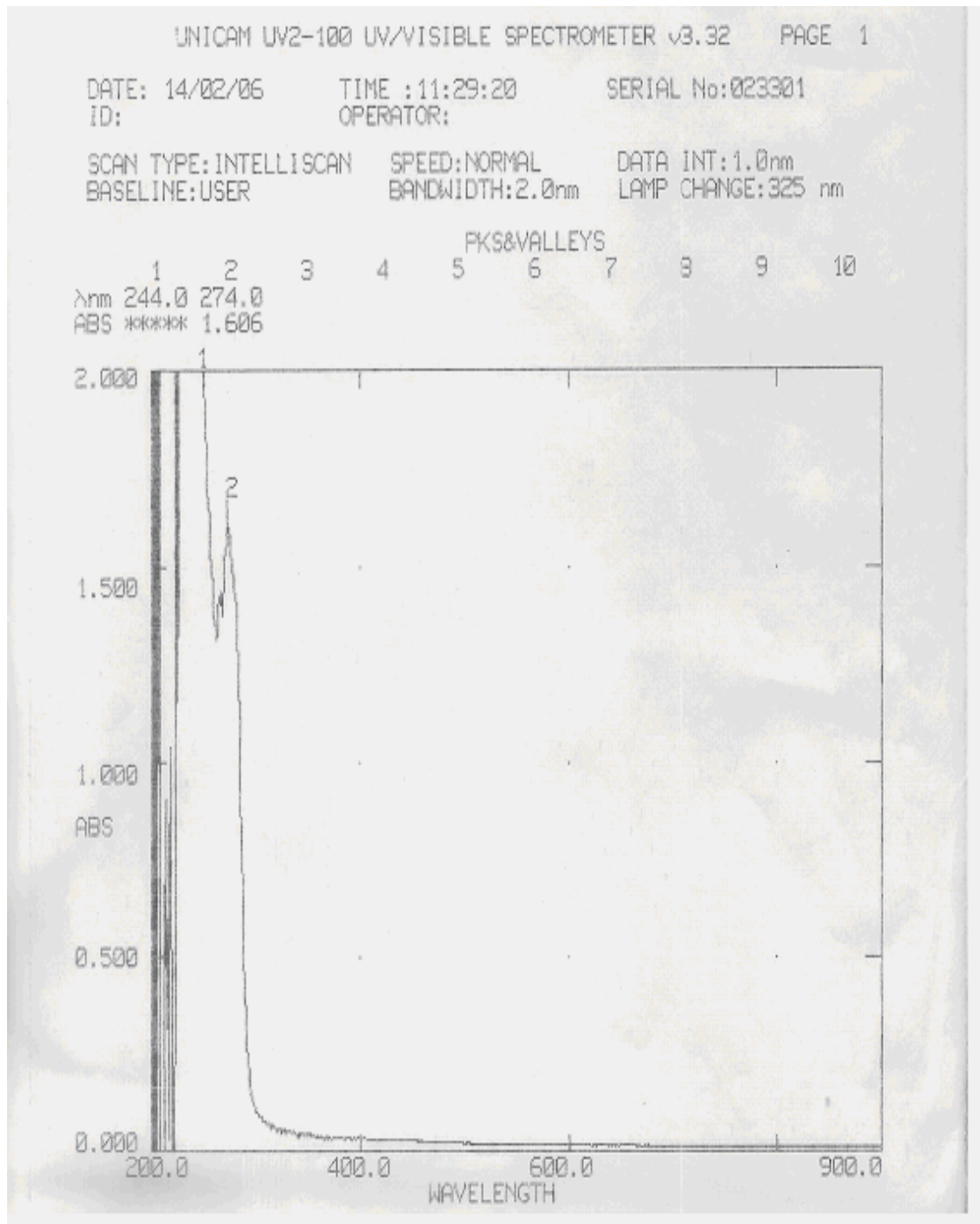
5.1.4. UV-GB spektrofotometresi ile tmb analizi

Analiz yönteminde kullanılan UV-GB spektrofotometre cihazının özellikleri Bölüm 3.2.2’de verilmiştir. Bu cihaz kullanılarak izlenen analiz yöntemi aşağıda sıralanmıştır.

Absorpsiyon dalga boyunun belirlenmesi [34]

- Numune hücresi ve referans madde hücresine deneyde kullanılan metanol konularak, UV-GB spektrofotometresine yerleştirilir. % 0 geçirgenlik ayarı yapılarak, 200-900 nm aralığında UV-GB taraması yapılır. Böylelikle metanolün absorpsiyon yapması engellenerek, sadece TMB’ın pik vermesi sağlanır.
- Numune hücresine deneyler sonucunda elde edilen TMB-M azeotrop numunesi konulur, spektrofotometreye yerleştirilmiş metanol referans olarak kullanılır ve 200-900 nm aralığında tarama yapılır.
- Tarama sonucu elde edilen absorbans değerlerine karşılık dalga sayısı grafiğe geçirilerek, absorpsiyon spektrumu çizilir.
- Absorpsiyon spektrumundan TMB için maksimum absorbans değerindeki dalga boyu, analizde kullanılacak dalga boyu olarak belirlenir.

Yukarıda belirtilen yöntem izlenerek elde edilen TMB absorpsiyon spektrumu Şekil 5.3’te verilmiştir. Bu spektruma göre TMB için maksimum absorbans değerindeki dalga boyu 274 nm olarak belirlenmiştir.



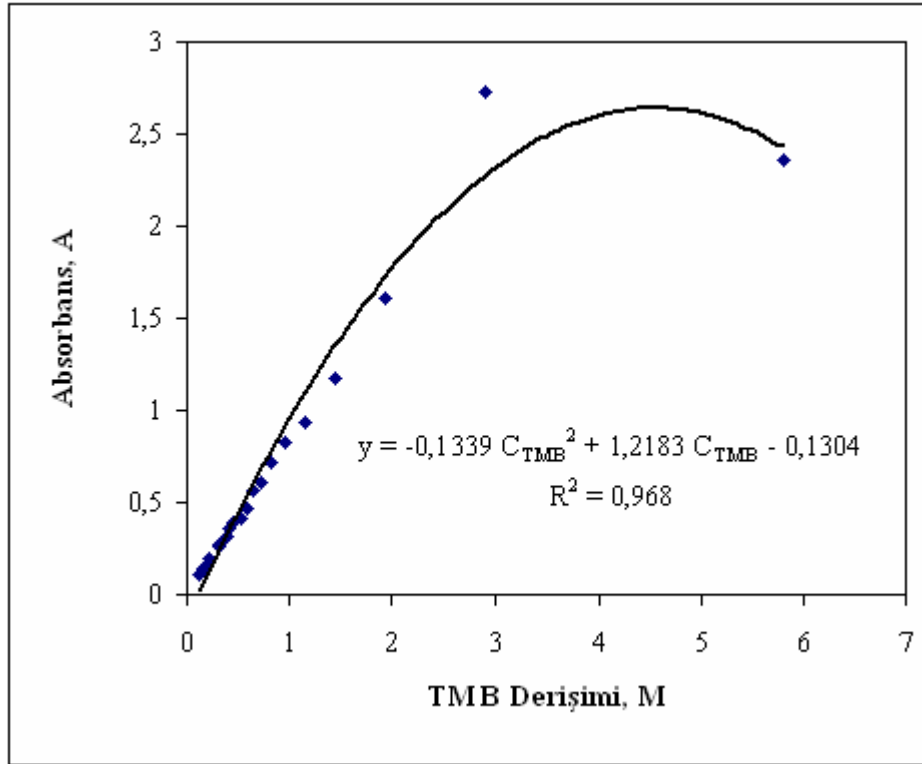
Şekil 5.3. Tmb için absorpsiyon spektrumu

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması [34]

- Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için, içerisindeki TMB konsantrasyonu (5,8 M) yaş analiz yöntemi ile belirlenen TMB-M azeotrop numunesinden 1 ml alınarak, farklı hacimlerde metanol kullanılmış ve böylelikle seyreltme yapılmıştır.
- UV-GB spektrometresi belirlenen maksimum dalga boyuna (274 nm) ayarlanarak, metanol ile bu dalga boyunda tekrar % 0 geçirgenlik ayarı yapılmıştır.
- Daha sonra, hazırlanan numunelerin absorbens değerleri belirlenmiştir. Belirlenen absorbens değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.
- Elde edilen absorbens değerleri, TMB konsantrasyonuna (C_{TMB}) karşı grafiğe geçirilerek elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 5.4'te verilmiştir.

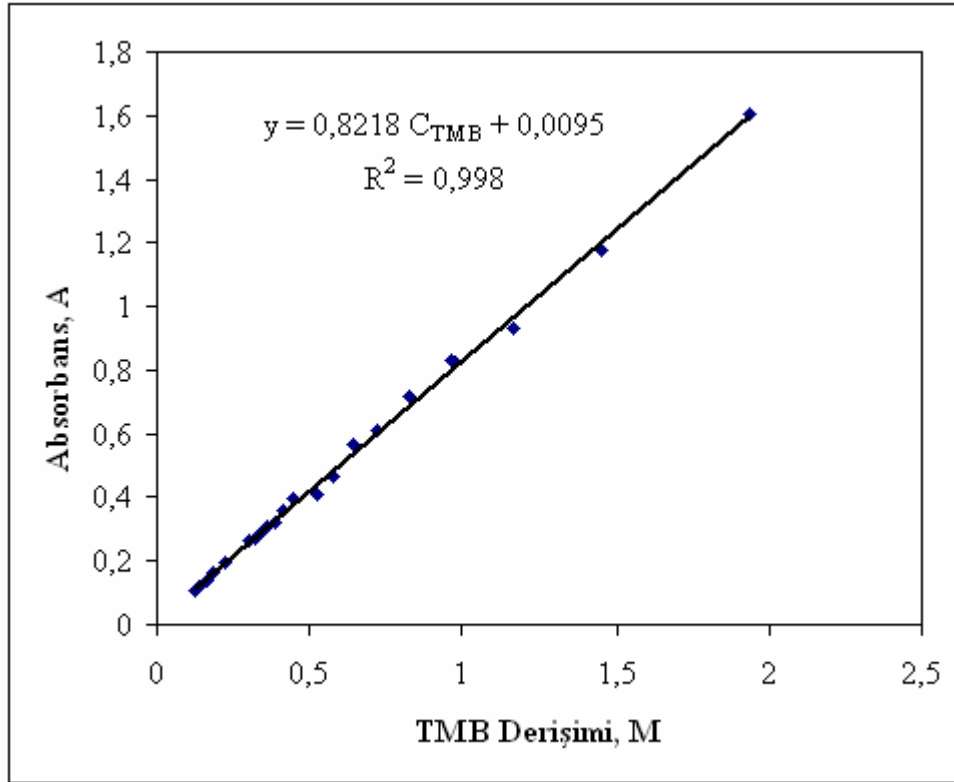
Çizelge 5.4. UV-GB spektrofotometre yöntemi için kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında belirlenen absorbans değerleri

Numune	Kullanılan Metanol ve TMB-M Azeotropu		Konsantrasyon, mol/L	Absorbans
	Metanol, ml	TMB-M Azeotropu, ml		
1	45	1	0,126	0,107
2	40	1	0,141	0,119
3	35	1	0,161	0,140
4	30	1	0,187	0,163
5	25	1	0,223	0,194
6	18	1	0,305	0,265
7	17	1	0,322	0,273
8	16	1	0,341	0,287
9	15	1	0,363	0,308
10	14	1	0,387	0,318
11	13	1	0,414	0,360
12	12	1	0,446	0,394
13	10	1	0,527	0,410
14	9	1	0,580	0,467
15	8	1	0,644	0,568
16	7	1	0,725	0,613
17	6	1	0,829	0,715
18	5	1	0,967	0,831
19	4	1	1,160	0,933
20	3	1	1,450	1,179
21	2	1	1,933	1,607
22	1	1	2,900	2,730
23	0	1	5,800	2,354



Şekil 5.4. Tmb için kalibrasyon grafiği ($\lambda = 274 \text{ nm}$)

L'ambert yasasına göre, absorbans değeri ikiden büyük olduğu zaman, absorbans ile konsantrasyon arasındaki doğrusal (lineer) ilişki bozulmaktadır. Eğer numune 22 ve numune 23 grafik çiziminde kullanılmaz ise, absorbans ile konsantrasyon arasındaki lineer ilişkiyi gösteren Şekil 5.5 elde edilir.



Şekil 5.5. Tmb için kalibrasyon grafiği (absorbans ile konsantrasyon arasındaki lineer ilişki)

Analizi yapılan numunedeki TMB miktarının belirlenmesi

- Analizi yapılacak numune, numune hücrelerine konur ve UV-GB spektrofotometresine yerleştirilerek absorbans değeri okunur.
- Belirlenen absorbans değeri kullanılarak, kalibrasyon grafiğinden (Bkz. Şekil 5.4) numunenin konsantrasyonu belirlenir.
- Numune içerisindeki TMB miktarı Eş. 5.3 ile hesaplanır.

$$TMB \left(\frac{g}{L} \right) = C_{TMB} \times n \times M_{TMB} \quad (5.3)$$

burada C_{TMB} , kalibrasyon grafiğinden belirlenen TMB konsantrasyon değeri, mol/L
 n , seyreltme faktörü
 M_{TMB} , TMB'nin molekül ağırlığı, g/mol

Yukarıda belirtilen yöntem sadece saflaştırma işlemi uygulanan numune için kullanılmıştır. Bu numune için kaydedilen veriler Çizelge 5.5'te, yapılan hesaplamalar ise EK-21'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Saflaştırma işlemi uygulanan tmb numunesinin UV-GB spektrofotometresi ile belirlenen absorbens değerleri

Deney	Kullanılan Numune Miktarı, ml	Seyreltme İçin Kullanılan Metanol Miktarı, ml	Seyreltme Faktörü, n	Absorbans
1	1	4	5	-
2	1	9	10	2,167
3	1	14	15	1,508
4	1	15	16	1,391

İlk deneyde kullanılan numunenin konsantrasyonu yüksek olduğundan, UV-GB spektrofotometresinde absorbens değeri belirlenememiştir.

5.2. Sodyum Borhidrür Analiz Yöntemleri

5.2.1. Hidroklorik asit ile B_2O_3 analizi (katı analizi) [33]

Kullanılan bu analiz yönteminde aşağıda verilen yol izlenmiştir.

- Analizi yapılacak numune 0,25 mm'ye öğütülür ve 0,0001 g hassasiyetle 1 g tartılır.

- Numunenin üzerine 50 ml kaynar saf su ve 5 ml derişik HCl asit eklenerek beher ısıtıcının üzerine konur ve 2-3 dk kaynatılır.
- Sıcak çözeltiye 3-4 damla metil kırmızısı eklenerek 6 M NaOH çözeltisi ile nötralleştirilir (çözeltinin renginin sarı olması, nötralleşme işleminin tamamlandığını göstermektedir).
- Nötralleştirilen çözelti tekrar kaynatılır ve sıcak olarak süzgeç kağıdından geçirilir.
- Süzgeç kağıdı 6-7 kez sıcak su ile yıkanır. Daha sonra süzgeç kağıdı atılır ve süzme işleminde kullanılan huni sıcak su ile süzütünün içine yıkanır. Süzüntü hacminin 200-250 ml kadar olmasına dikkat edilmelidir.
- Süzüntü üzerine 3-4 damla metil kırmızısı ilave edilir ve birkaç damla 0,5 M HCl asit eklenerek asidik hale getirilir. Meydana gelen çözelti kendi halinde soğumaya bırakılır.
- Soğuyan çözeltiye, 1 damla 0,5 M NaOH eklenerek renk dönümü sağlanır ve dönüm noktası temin edilir. Eğer bu işlem sırasında renk dönümü 3 damladan fazla NaOH kullanılarak sağlanırsa, çözelti tekrar HCl asit çözeltisi ile asidik hale getirilir.
- Çözeltiye 2-3 damla fenolftalein ve 1-2 spatül mannit ilave edilerek, 0,5 M NaOH çözeltisi ile açık pembe renk görünene kadar titre edilir.
- Titre edilen çözeltiye 1 spatül daha mannit eklenir ve çözeltinin rengi değişmiyor ise, titrasyonun tamamlandığı belirlenir. Renk değişiyorsa, titrasyona açık pembe renk sabit kalana kadar devam edilir. Harcanan NaOH miktarı kaydedilir.
- B_2O_3 miktarının hesaplanması Eş. 5.4 yardımıyla yapılır.

$$\% B_2O_3 = \frac{0,017405 \times F \times (S - S_0)}{T} \times 100 \quad (5.4)$$

burada F, 0,5 M NaOH faktörü

S, 0,5 M NaOH sarfiyatı, ml

S₀, numune hariç geriye kalan reaktiflerle yapılan analizin NaOH sarfiyatı, ml
0,017405, sabit sayı (1 ml 0,5 M NaOH'e karşılık gelen B₂O₃ miktarı)

T, analizi yapılan numune tartımı, g

% B₂O₃, borik asitte teorik olarak bulunan bor oksit miktarı, %56,3

Bu analiz yönteminde kullanılan reaktiflerin (0,5 M HCl, 0,5 M NaOH ve 6 M NaOH) hazırlanmaları ile ilgili detaylar, hesaplamalar için gerekli olan “F” faktörünün belirlenmesi için yapılan çalışmalar, analizi yapılan numunelerle ilgili veriler ve hesaplama sonuçları EK-22’de verilmiştir. Ayrıca, bu yöntem ile gelebilecek hata payının belirlenmesi için orjinal sodyum borhidrür numunesinin de analizi yapılmış ve gerekli bilgiler yine EK-22’de verilmiştir.

5.2.2. Elektrokimyasal analiz yöntemi

Elektrokimyasal deneysel çalışmalarda kullanılan analiz cihazının özellikleri Bölüm 3.2.4’te verilmiştir. Bu analiz yönteminde üç ayrı elektrot kullanılmaktadır. Kullanılan elektrotlar aşağıda sıralanmıştır.

- ❖ Karşıt elektrot platin (Pt),
- ❖ Referans elektrot gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl),
- ❖ Çalışma elektrodu ise altındır (Au).

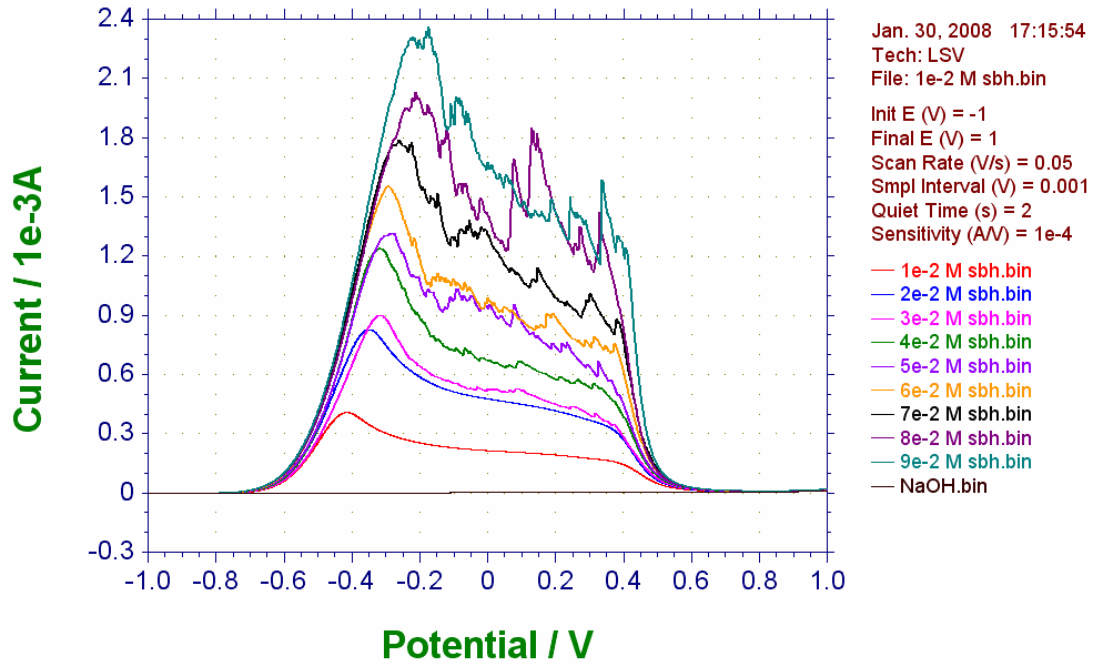
Elektrokimyasal analiz yöntemine göre genel çalışma prensibi

- Analizi yapılmak istenen numune, uygun destek elektrolit çözeltisi kullanılarak çözelti haline getirilir.

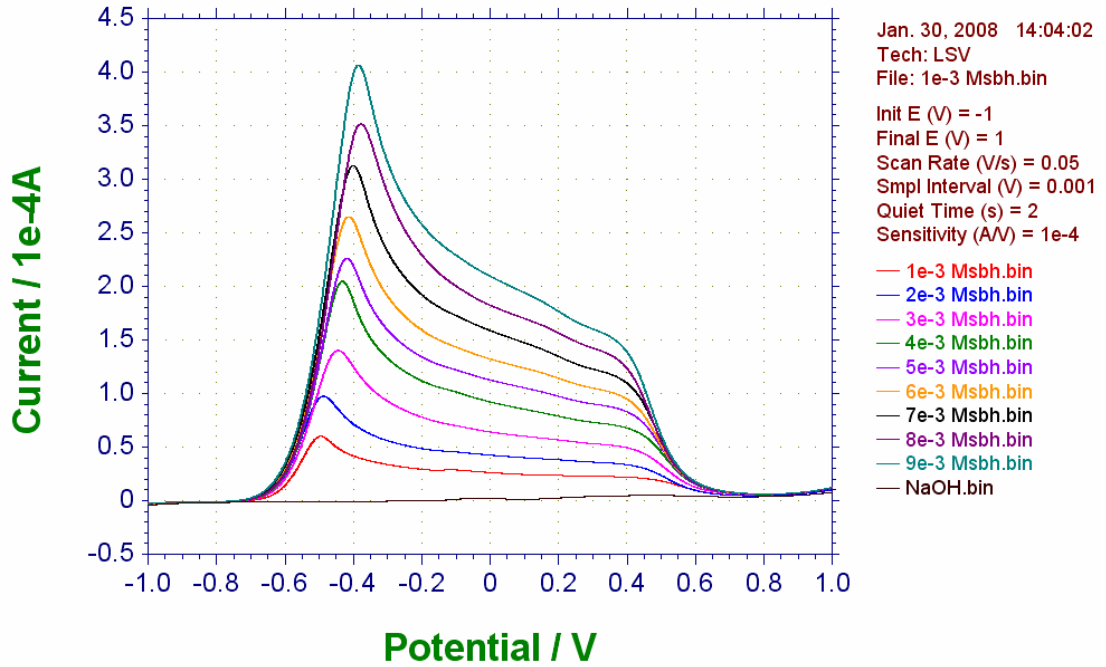
- Hazırlanan çözeltiden 10 ml alınarak numune hücreesine konur.
- Hücre, cihaza yerleştirilerek elektrotların bağlantıları yapılır.
- Bilgisayar programından “Linear Sweep Voltammetry (LSV)” tekniği seçilir.
- Tarama aralığı – 1 V, + 1 V; tarama hızı 0,05 V/s ve tarama hassasiyeti 10^{-4} A/V olarak ayarlanır.
- Program çalıştırılarak, numunenin LSV grafiği oluşturulur.
- Bu grafikte yer alan SBH akım değeri, hazırlanan kalibrasyon grafiğinde yerine konarak numunenin miktar tayini yapılır.

Sbh analizi için uygun çalışma konsantrasyonunun belirlenmesi

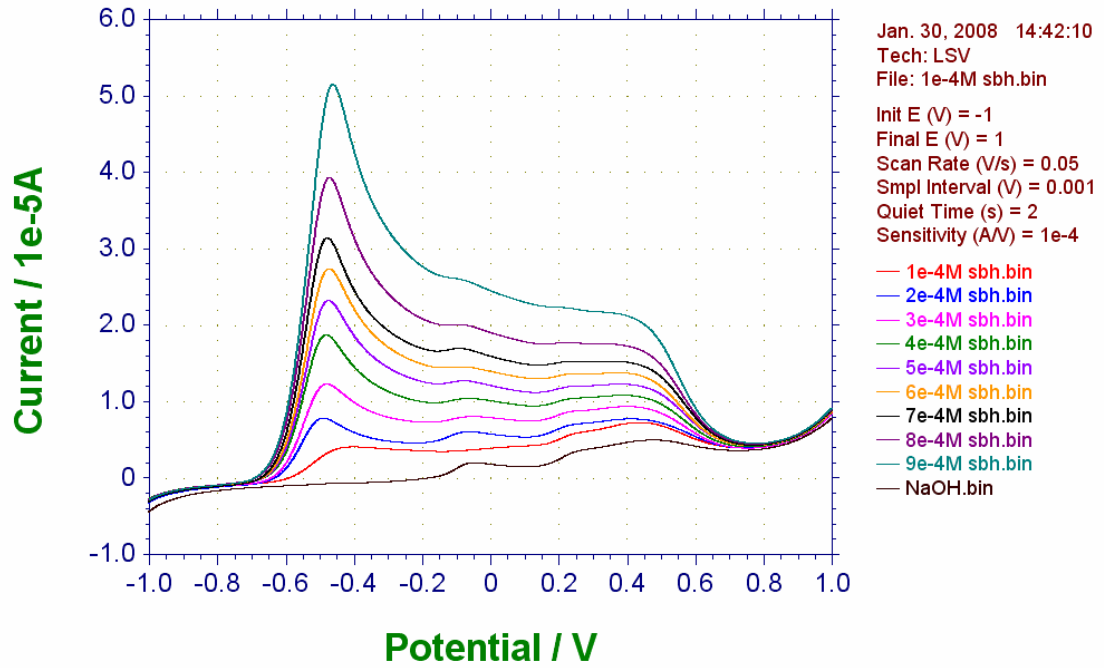
Elektrokimyasal analiz yönteminde numunelerin miktar tayinlerinin yapılabilmesi için ilk olarak uygun kalibrasyon grafiğinin hazırlanması gerekmektedir. Bu nedenle, 0,5 M NaOH çözeltisi kullanılarak 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M mertebesindeki SBH çözeltileri için standart ekleme metoduna (EK-22) göre, LSV grafikleri oluşturulmuştur. Hazırlanan grafikler Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.6. $1 \times 10^{-2} - 9 \times 10^{-2}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için LSV grafiği



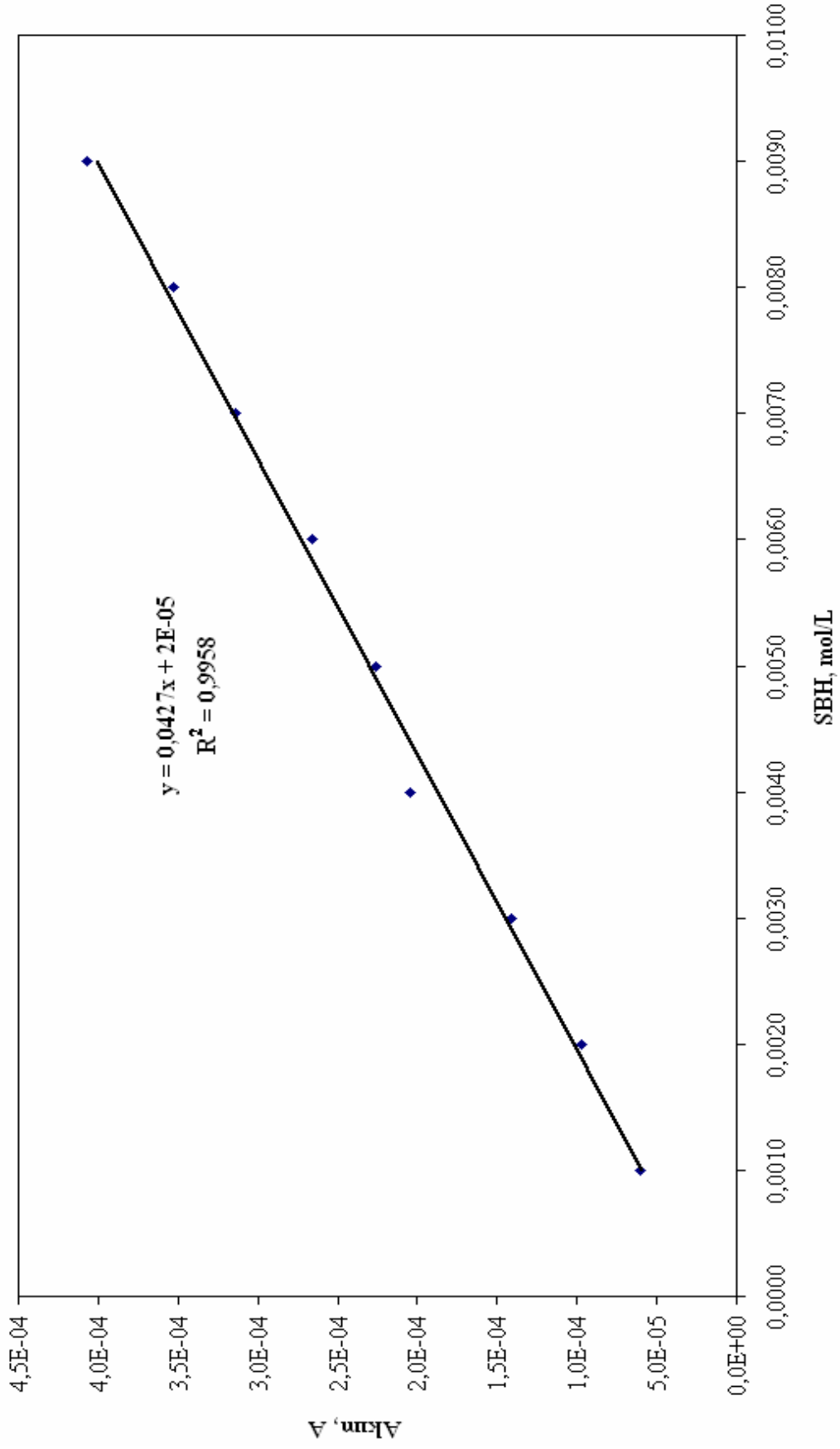
Şekil 5.7. $1 \times 10^{-3} - 9 \times 10^{-3}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için LSV grafiği



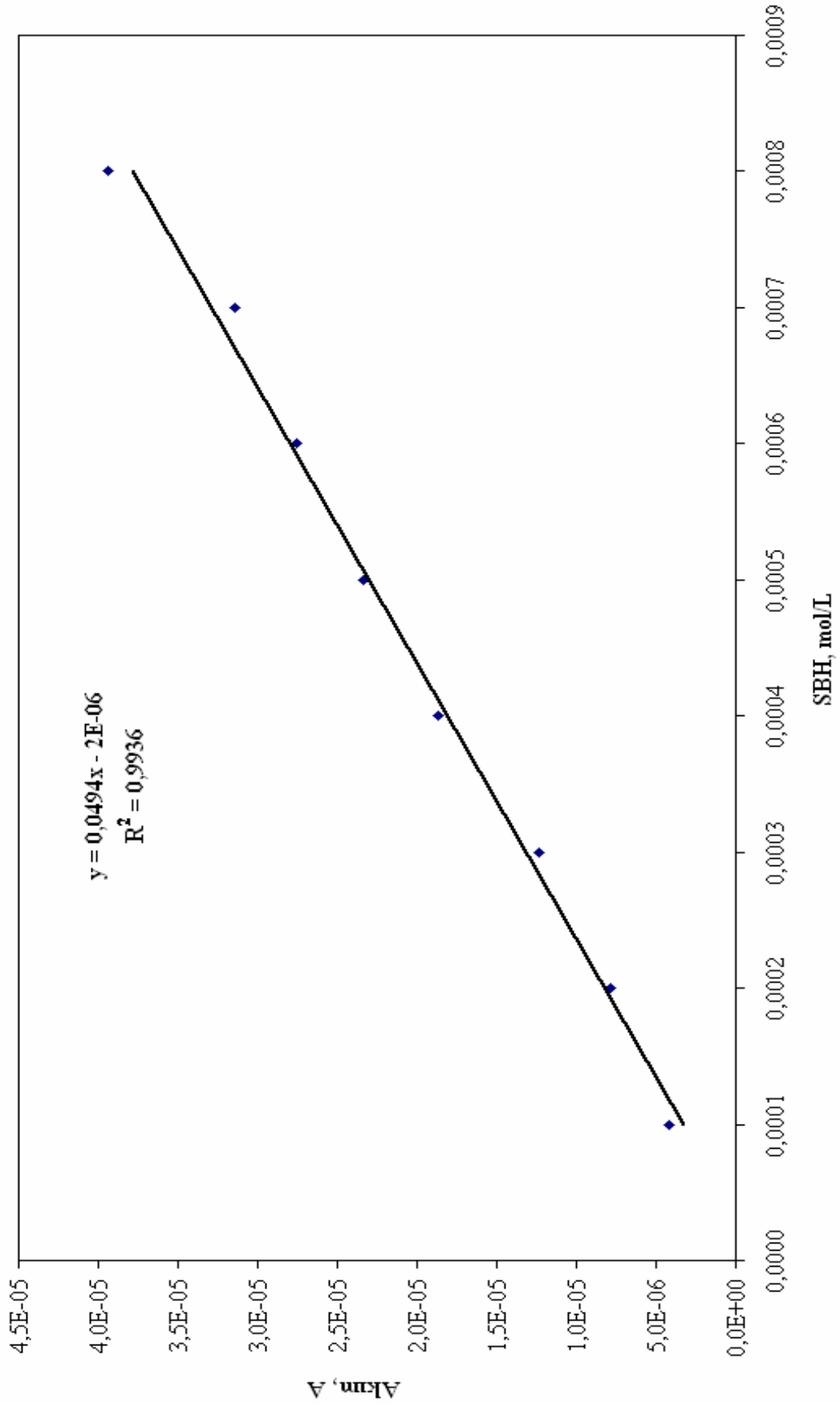
Şekil 5.8. $1 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-4}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için LSV grafiği

Şekil 5.6 incelendiğinde, SBH konsantrasyonunun 3×10^{-2} ve daha büyük olduğu değerlerde, piklerin yarılmalara göstererek bozulduğu açıkça görülmektedir. Bu durum, miktar tayininde gerekli olan kalibrasyon grafiğinin oluşturulamamasına, dolayısıyla analizi yapılan numune içerisindeki SBH'ün miktar tayininin yapılamamasına neden olmaktadır. Bu nedenle, 1×10^{-2} M SBH konsantrasyonunun elektrokimyasal analiz yöntemi için uygun olmadığına karar verilmiştir.

Şekil 5.7 ve Şekil 5.8 incelendiğinde ise, SBH piklerinin $(-0,6) - (-0,2)$ V aralığında olduğu rahatlıkla gözlemlenmektedir. Piklerde herhangi bir yarılmaya yoktur. Dolayısıyla, bu analiz yöntemi için uygun çalışma konsantrasyonun $1 \times 10^{-3} - 9 \times 10^{-3}$ M SBH yada $1 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-4}$ M SBH olduğu belirlenmiştir. Bu iki şekilde yer alan her bir SBH pikinin tepe noktasına denk gelen akım değerleri belirlenmiş (EK-22, Bkz. Çizelge 22.7); belirlenen akım değerleri konsantrasyon değerlerine karşı grafiğe geçirilerek, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilen kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.



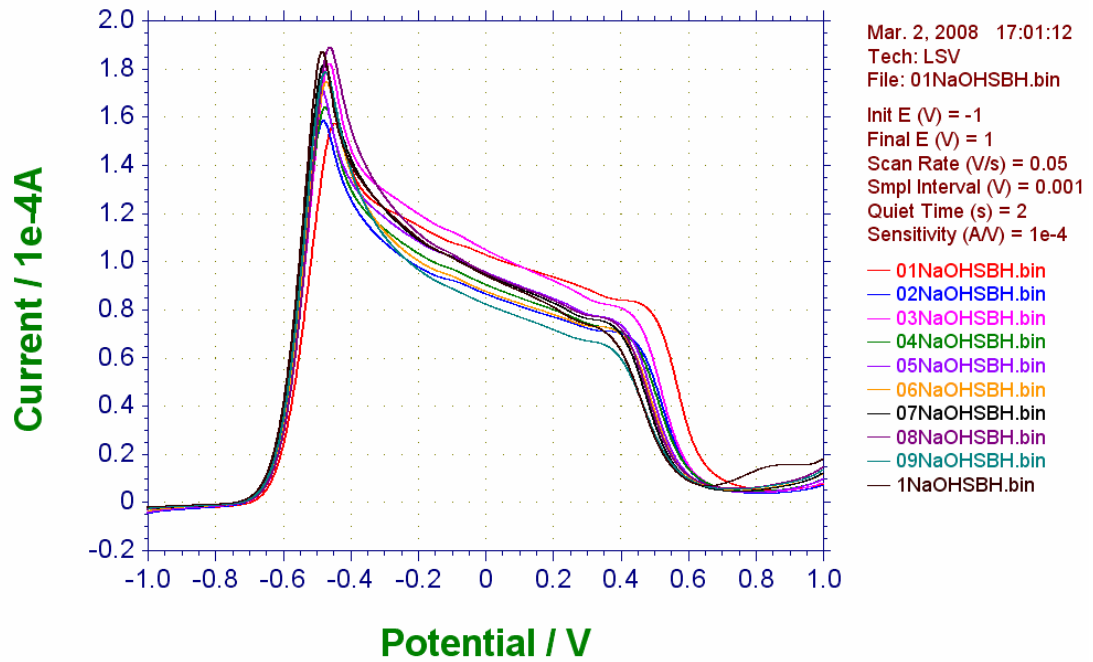
Şekil 5.9. $1 \times 10^{-3} - 9 \times 10^{-3}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için oluşturulan kalibrasyon grafiği



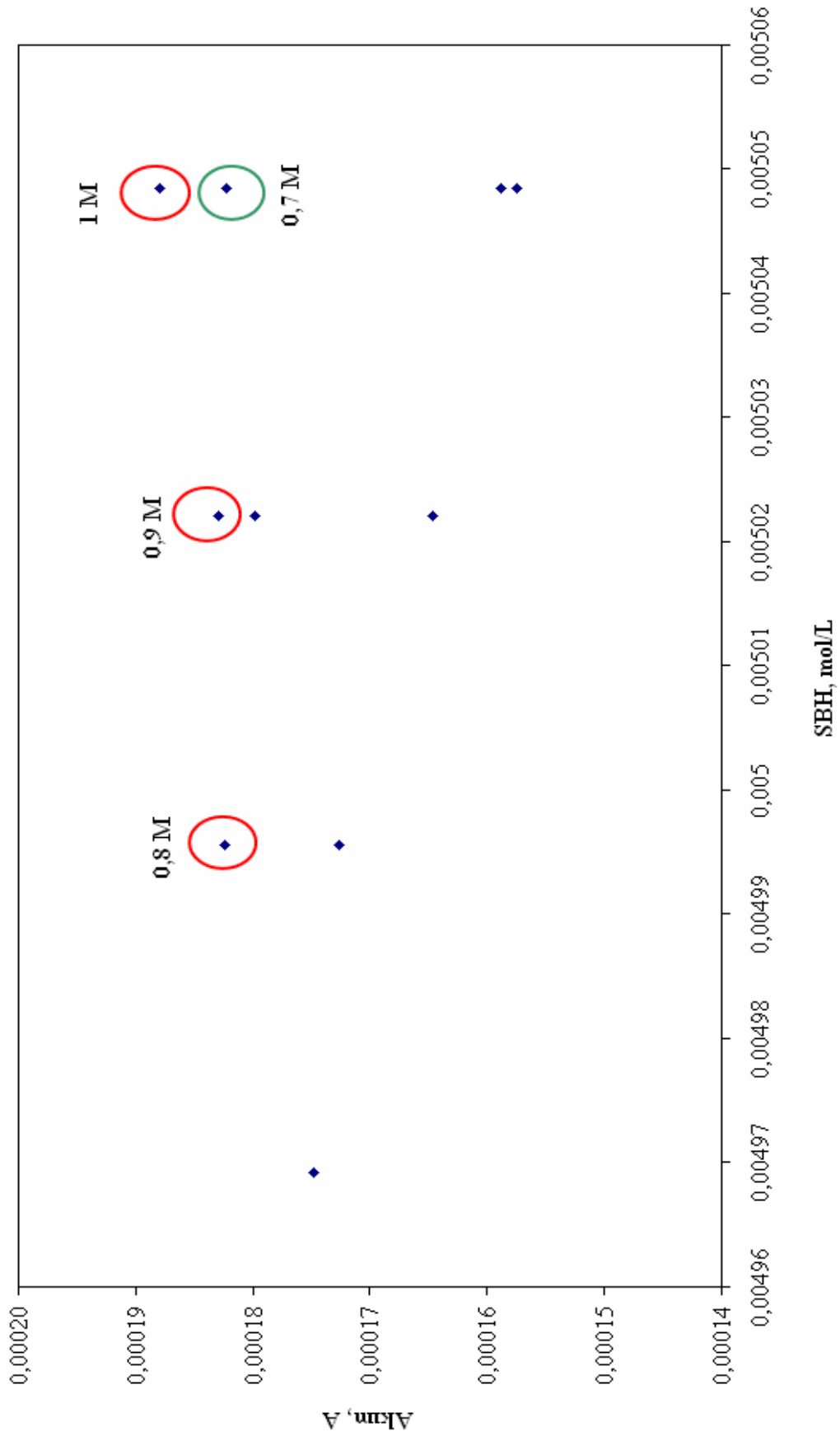
Şekil 5.10. $1 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-4}$ M aralığındaki sbh çözeltileri için oluşturulan kalibrasyon grafiği

Uygun NaOH konsantrasyon değerinin belirlenmesi

SBH üretimi için yapılan sistematik deneyler sonucunda (Bölüm 4.6.2) elde edilen ürünün büyük bir kısmının sodyum hidroksit olduğu belirlenmiştir (EK-22, Bkz. Çizelge 22.1). Dolayısıyla, numunelerin analizleri sırasında ortamda bulunan destek elektrolitin konsantrasyonu (NaOH), numuneden gelen NaOH ile değişmektedir. Bu değişimin SBH pikleri üzerindeki etkilerinin incelenebilmesi için, SBH'ün konsantrasyonu (5×10^{-3} M) sabit tutularak, NaOH çözeltisinin konsantrasyonu (0,1 M - 1 M) değiştirilmiş (EK-22, Bkz. Çizelge 22.8) ve hazırlanan çözeltilerin LSV grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen LSV grafiği Şekil 5.11'de verilmiştir. Ayrıca, bu grafikteki pik akımları kullanılarak, Şekil 5.12 elde edilmiştir.

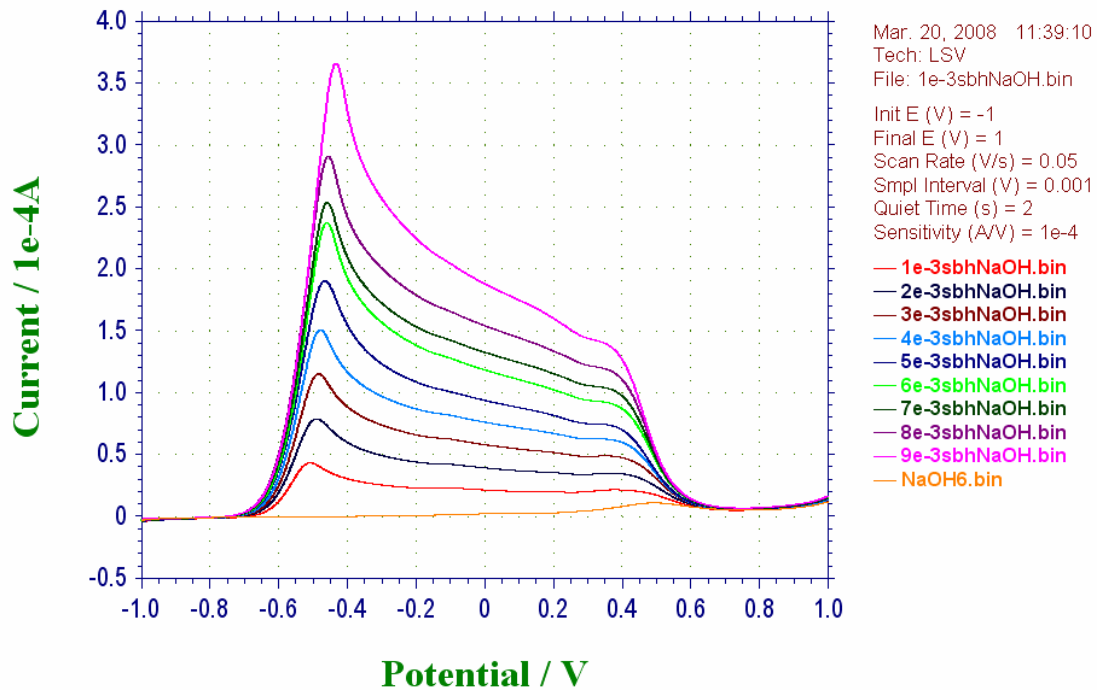


Şekil 5.11. Sabit sbh konsantrasyonu için hazırlanan LSV grafiği

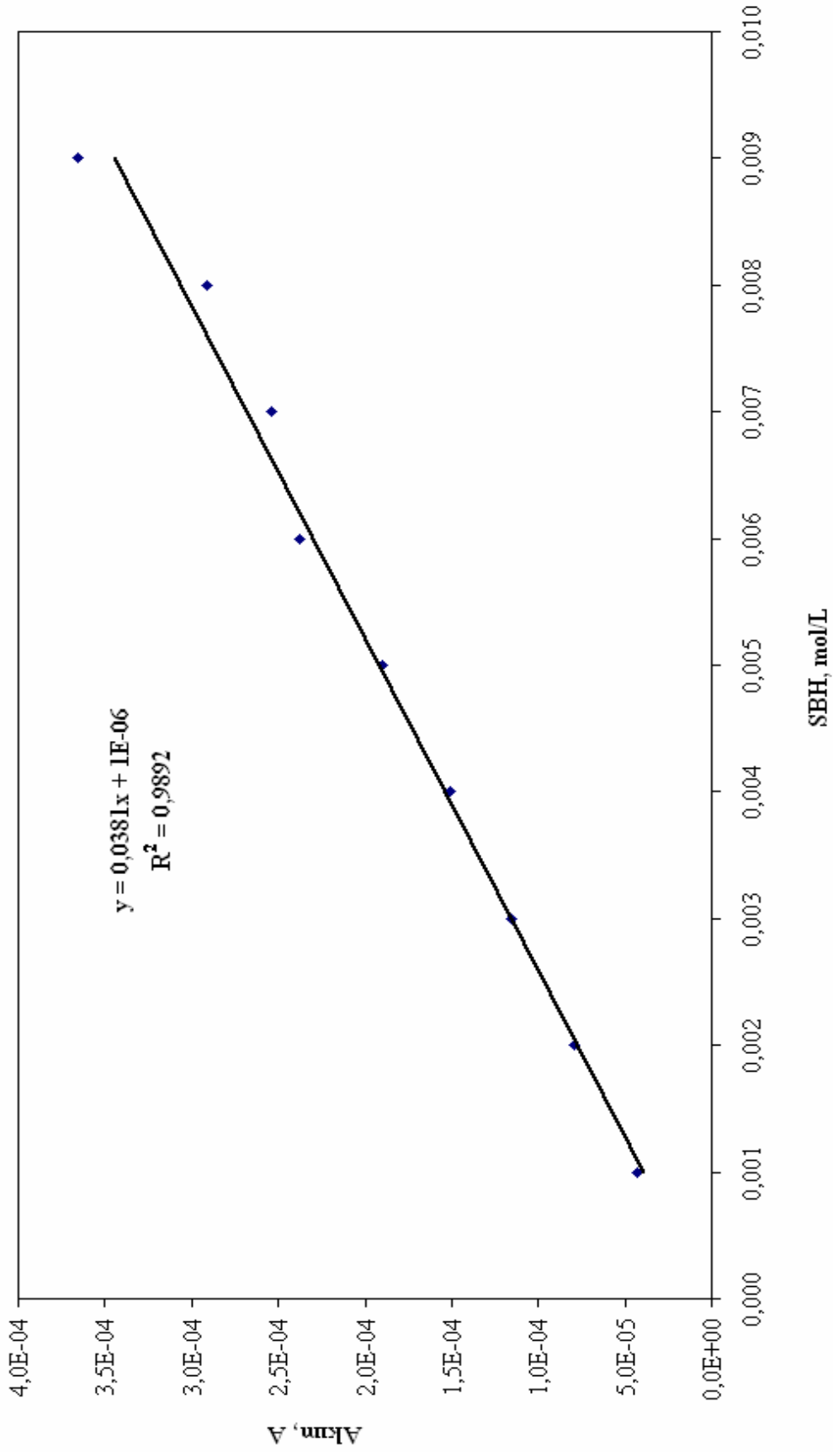


Şekil 5.12. Sabit konsantrasyondaki sbh'ün farklı konsantrasyonlardaki NaOH çözeltililerindeki elektrokimyasal analiz sonuçları

Şekil 5.12 incelendiğinde, sabit SBH konsantrasyonu ile farklı konsantrasyonlardaki destek elektrolit çözeltisi kullanıldığında, pik akım değerlerinin değiştiği açıkça görülmektedir. Ancak, NaOH konsantrasyonunun 0,7-1 M aralığında olması durumunda, SBH piklerinin akım değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, NaOH konsantrasyonu 0,7-1 M aralığında çalışıldığında, numuneden gelen NaOH'in elektrokimyasal analiz sonuçlarını etkilemeyeceği belirlenmiştir. Bu nedenle, sistematik deneyler sonucunda üretilen SBH numunelerinin analizlerinde 0,7 M NaOH çözeltisi ile çalışılmasının uygun olduğuna karar verilmiş ve bu konsantrasyon değeri için kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için kullanılan LSV grafiği Şekil 5.13'te, oluşturulan kalibrasyon grafiği ise Şekil 5.14'te verilmiştir (EK-22, Bkz. Çizelge 22.9).



Şekil 5.13. 0,7 M NaOH çözeltisindeki sbh için hazırlanan LSV grafiği



Şekil 5.14. Analizlerde kullanılan kalibrasyon grafiği (0,7 M NaOH için)

Analizi yapılan numunedeki sbh miktarının belirlenmesi

- Sistematik deneyler sonucunda elde edilen numunelerin analizleri “elektrokimyasal analiz yöntemine göre genel çalışma prensibi” metoduna göre yapılır.
- Numunelerin LSV grafiklerinden belirlenen pik akımları, Şekil 5.14’te verilen kalibrasyon grafiğinde yerine konularak, numune içerisindeki SBH konsantrasyonu belirlenir.
- Numunenin gram türünden miktarı, Eş. 5.6 kullanılarak hesaplanır.

$$m_{SBH} = C_{SBH} \times V_{SBH, \text{ÇÖZELTİ}} \times MA_{SBH} \quad (5.6)$$

burada m_{SBH} , analizi yapılan numunedeki SBH miktarı, g

C_{SBH} , kalibrasyon grafiğinden belirlenen SBH konsantrasyonu, mol/L

$V_{SBH, \text{ÇÖZELTİ}}$, analizi yapılan numunenin başlangıçta hazırlanan toplam hacmi, ml

MA_{SBH} , SBH’ün molekül ağırlığı, g/mol

Bu yönteme göre analizi yapılan numunelerle ilgili veriler ve hesaplama sonuçları EK-22’de verilmiştir.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalar iki aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada TMB-M azeotropunun üretimi ve saflaştırılması; ikinci aşamada ise ilk aşamada üretilen TMB ile SBH üretiminin gerçekleştirilmesi incelenmiştir.

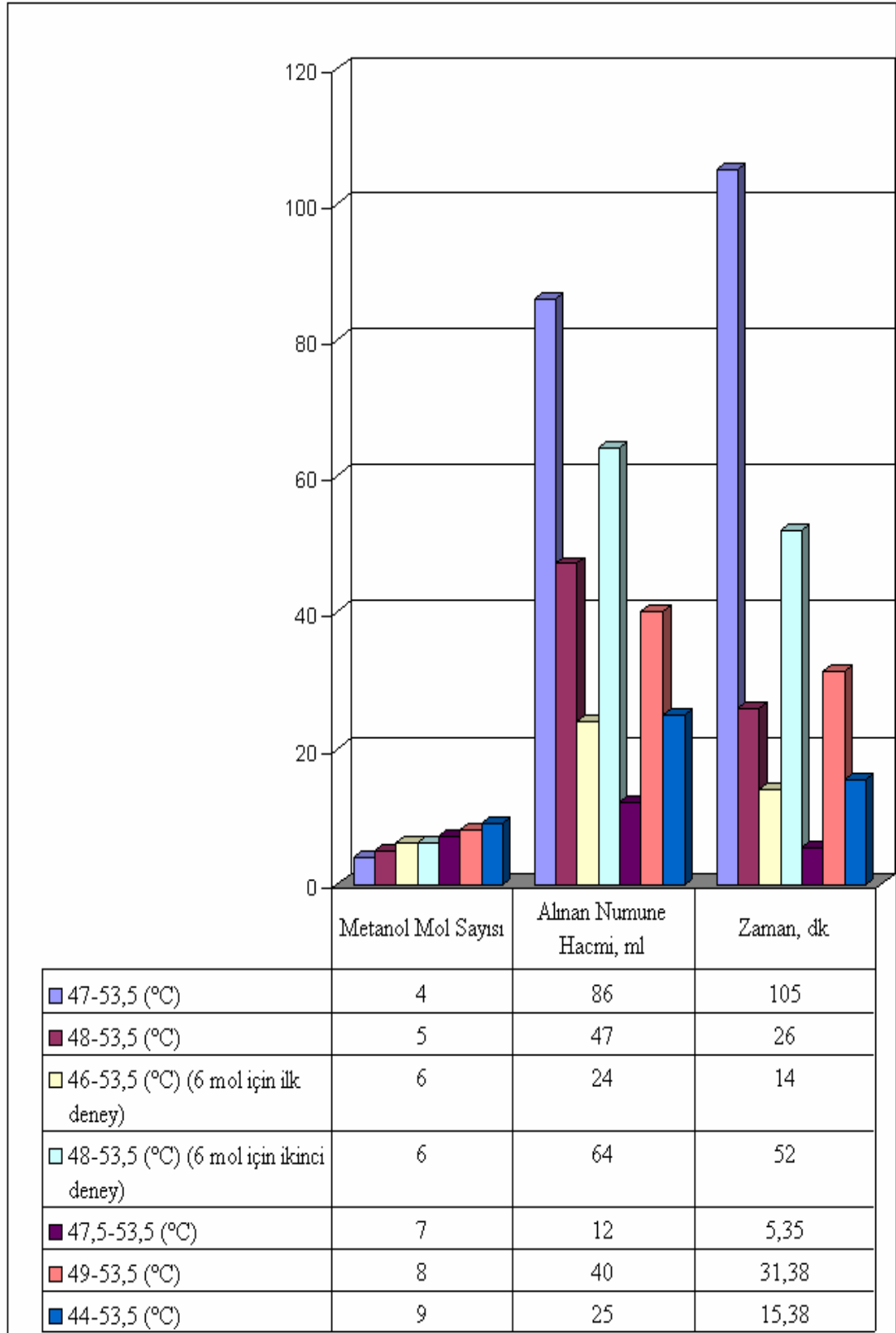
6.1. Trimetil Borat Üretimi İçin Yapılan Deneylerde Elde Edilen Bulgular ve Bulguların Değerlendirilmesi

6.1.1. Farklı metanol miktarının deneyler üzerindeki etkisinin incelenmesi

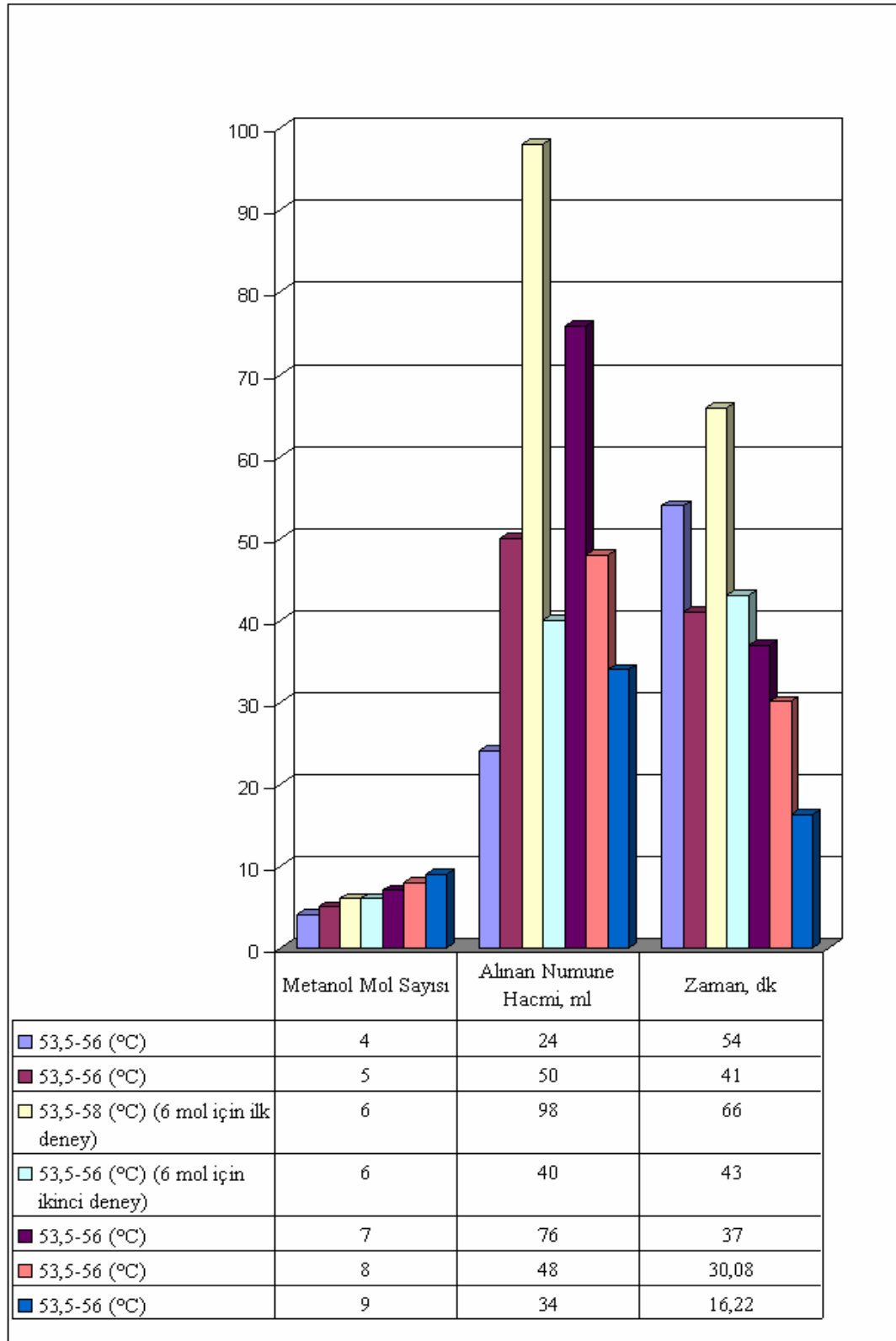
Farklı metanol miktarları (4 mol, 5 mol, 6 mol, 7 mol, 8mol, 9 mol) ile yapılan yedi ayrı deneyde borik asidin ve kalsiyum klorürün miktarı sabit tutulmuştur. Bu deneyler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak ulaşılan sonuçlar ilerleyen kısımlarda incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen numunelerin hangi sıcaklıklarda alındıklarının anlaşılır olması için şu ifadeler kullanılmıştır; ilk sıcaklık aralığı, ilk damlanın alındığı sıcaklık ile 53,5°C arası; ikinci sıcaklık aralığı, 53,5-56°C arası; üçüncü sıcaklık aralığı, 56-62°C arası; dördüncü sıcaklık aralığı, 62-65°C arasıdır.

Farklı metanol miktarının elde edilen numune hacmi ve numunenin alınma süresi üzerine etkisi

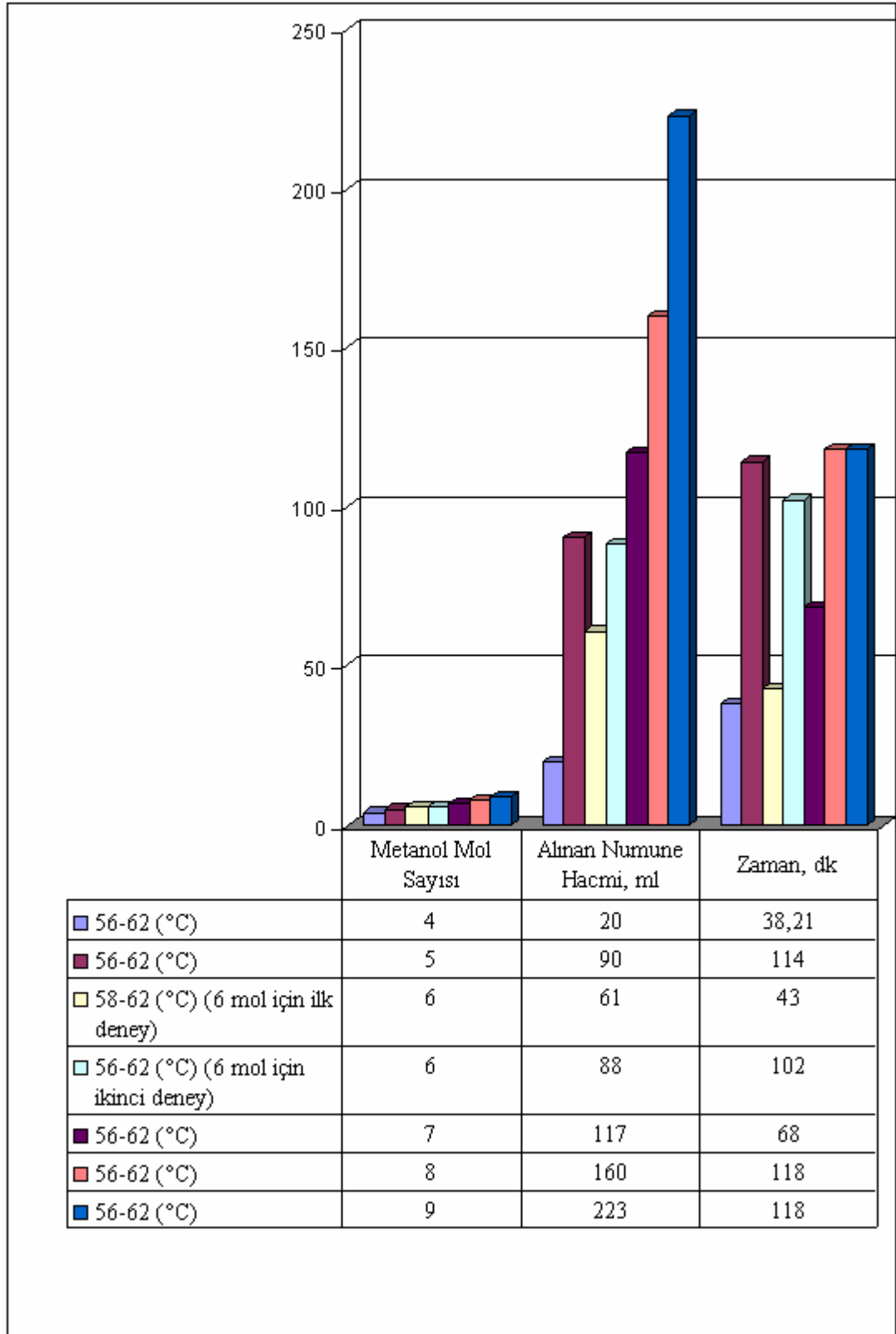
Farklı mol miktarındaki metanol ile yapılan deneysel çalışmaların sonucunda kaydedilen veriler, EK-1’de verilmiştir. Bu veriler kullanılarak elde edilen grafikler aşağıda gösterilmektedir.



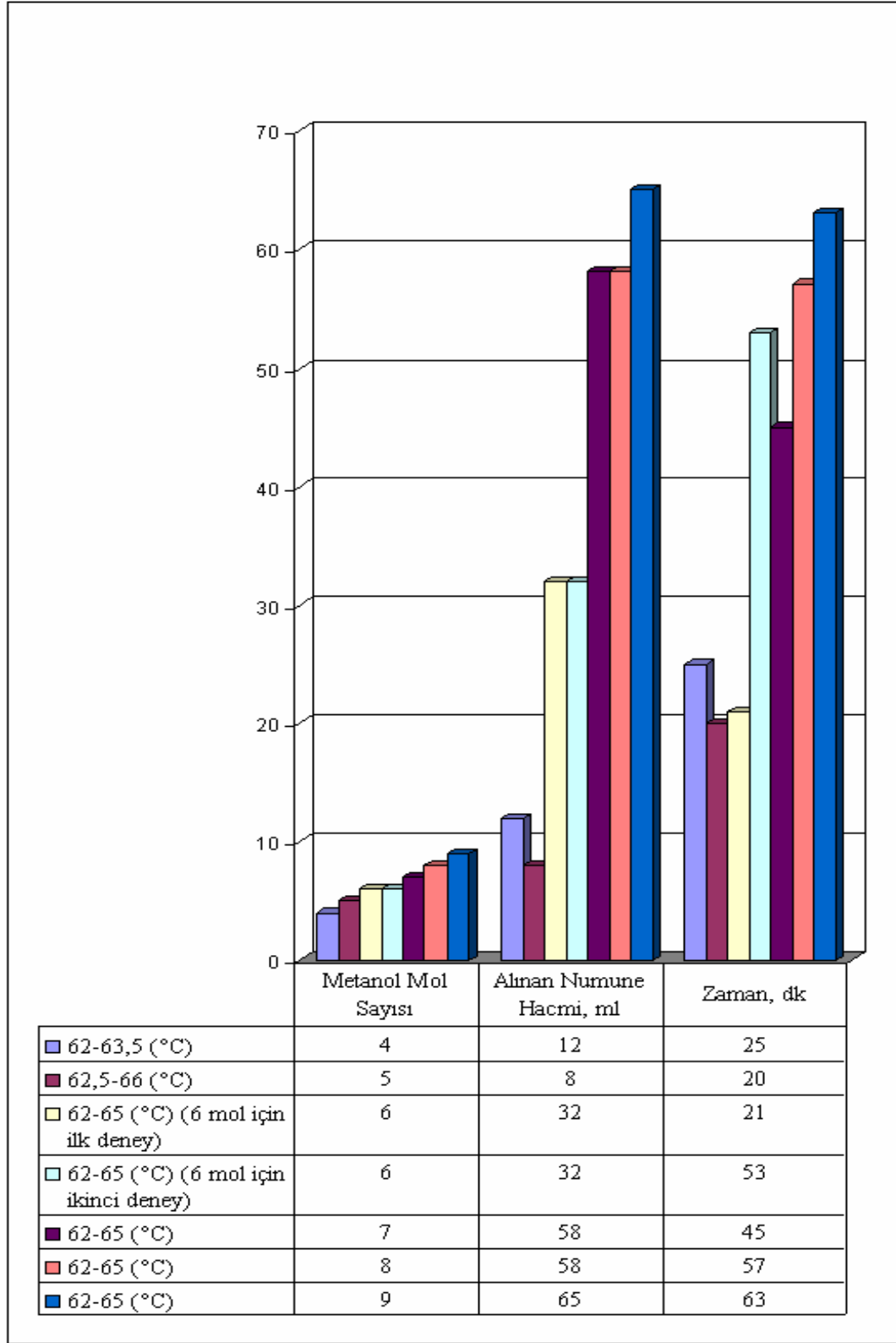
Şekil 6.1. Farklı metanol miktarıyla yapılan deneylerde ilk sıcaklık aralığında alınan numunelerin hacimlerine karşı metanol mol sayısı ve zaman



Şekil 6.2. Farklı metanol miktarıyla yapılan deneylerde ikinci sıcaklık aralığında alınan numunelerin hacimlerine karşı metanol mol sayısı ve zaman



Şekil 6.3. Farklı metanol miktarıyla yapılan deneylerde üçüncü sıcaklık aralığında alınan numunelerin hacimlerine karşı metanol mol sayısı ve zaman



Şekil 6.4. Farklı metanol miktarıyla yapılan deneylerde dördüncü sıcaklık aralığında alınan numunelerin hacimlerine karşı metanol mol sayısı ve zaman

Şekil 6.1 genel olarak incelendiğinde, ilk sıcaklık aralığında alınan numunelerin başlangıç sıcaklıkları 44-49°C aralığında değişmekte; metanolün mol sayısı arttıkça alınan numune hacmi ve numunenin alınma süresi azalmaktadır. Bu durum, metanolün mol miktarındaki artışın, TMB-M azeotropunun oluşumunu azalttığının göstergesidir.

Şekil 6.2'ye göre, ikinci sıcaklık aralığında en az numune dört mol ile çalışılan deneyde, en çok numune ise yedi mol metanol ile çalışılan deneyde elde edilmiştir. Ayrıca, metanol mol miktarı arttıkça, numunenin alınma süresi azalmaktadır.

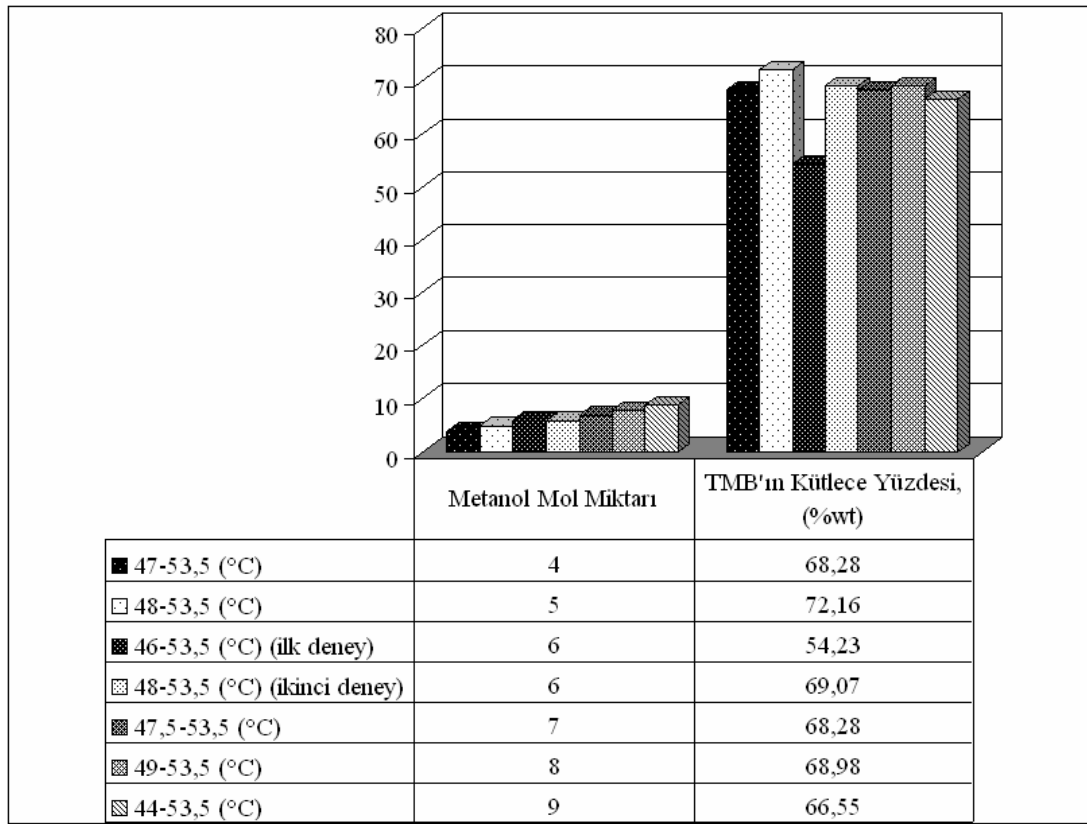
Şekil 6.3 genel olarak incelendiğinde, metanolün mol sayısı arttıkça bu sıcaklık aralığında alınan numune hacmi ve numunenin alınma süresi artmaktadır. Çünkü metanol mol sayısının artması, reaksiyona girmeden kalan metanol miktarını artırmakta ve bu sıcaklık aralığında elde edilen numunenin de büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Dolayısıyla, elde edilen numune hacmi arttığı için, numunenin alınma süresi de artmaktadır.

Şekil 6.4'e göre, yine metanol mol miktarı arttıkça, elde edilen numune hacmi ve numunenin alınma süresi artmaktadır. Çünkü metanol mol miktarı arttıkça, borik asit ile reaksiyona girmeden kalan metanol ortamda kalmaktadır. Bu sıcaklık aralığında ise metanolün kaynama noktasına (64°C) ulaşılmakta; dolayısıyla, metanol mol miktarı arttıkça elde edilen numune hacmi artmakta ve numune hacmi ile numunenin alınma süresi doğru orantılı olduğu için, numunenin alınma süresi de artmaktadır.

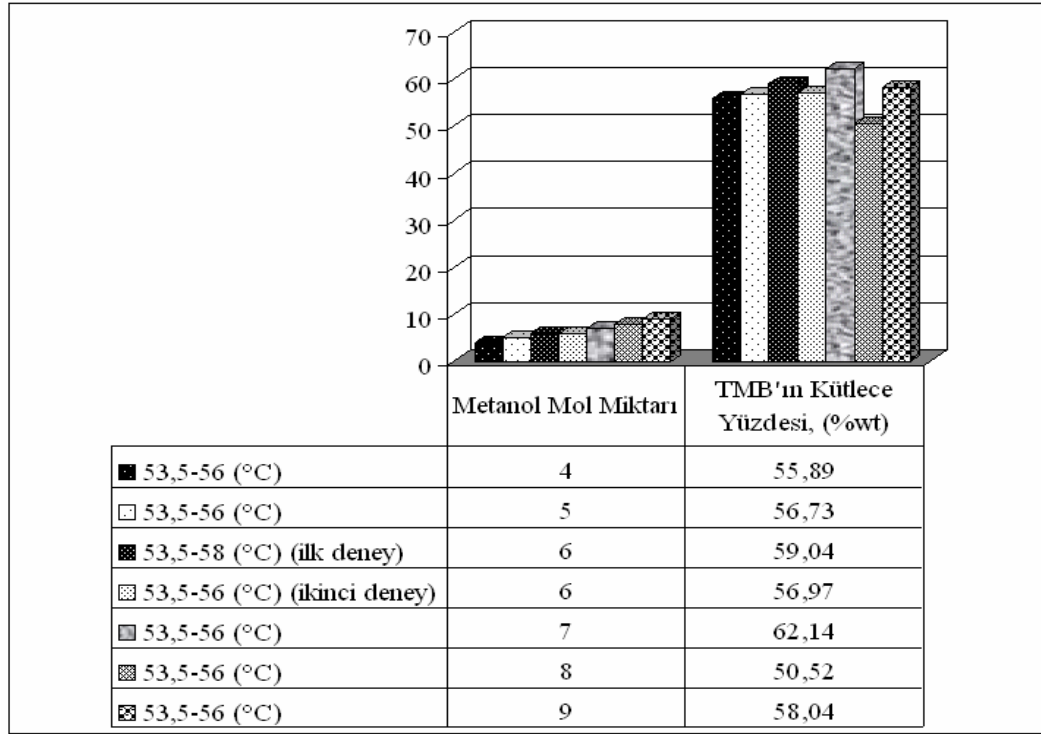
Ayrıca, dört mol metanol ile çalışıldığında teorik olarak ortamda reaksiyona girmeden kalan metanol olmadığı düşünülmektedir. Ancak, dördüncü sıcaklık aralığında, dört mol metanol ile çalışılan deneyde de numune alınmasından dolayı, bu mol oranı ile çalışılan deneylerde borik asit ile metanolün tamamının reaksiyona girmediği belirlenmiştir.

Farklı metanol miktarının tmb oluşumu üzerine etkisi

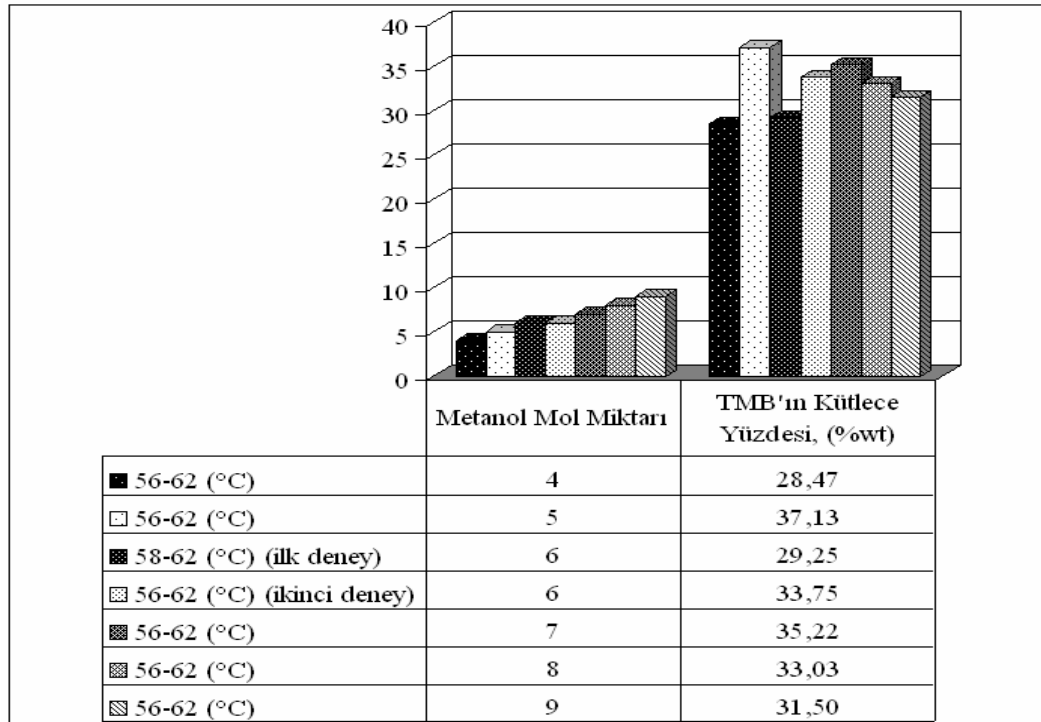
Farklı mol miktarındaki metanol ile yapılan deneysel çalışmaların sonunda, yaş analiz yöntemi kullanılarak belirlenen TMB'nin kütlece yüzde fraksiyonları, EK-21 Çizelge 21.5'te verilmiştir. Bu veriler kullanılarak elde edilen şekiller aşağıda gösterilmiştir.



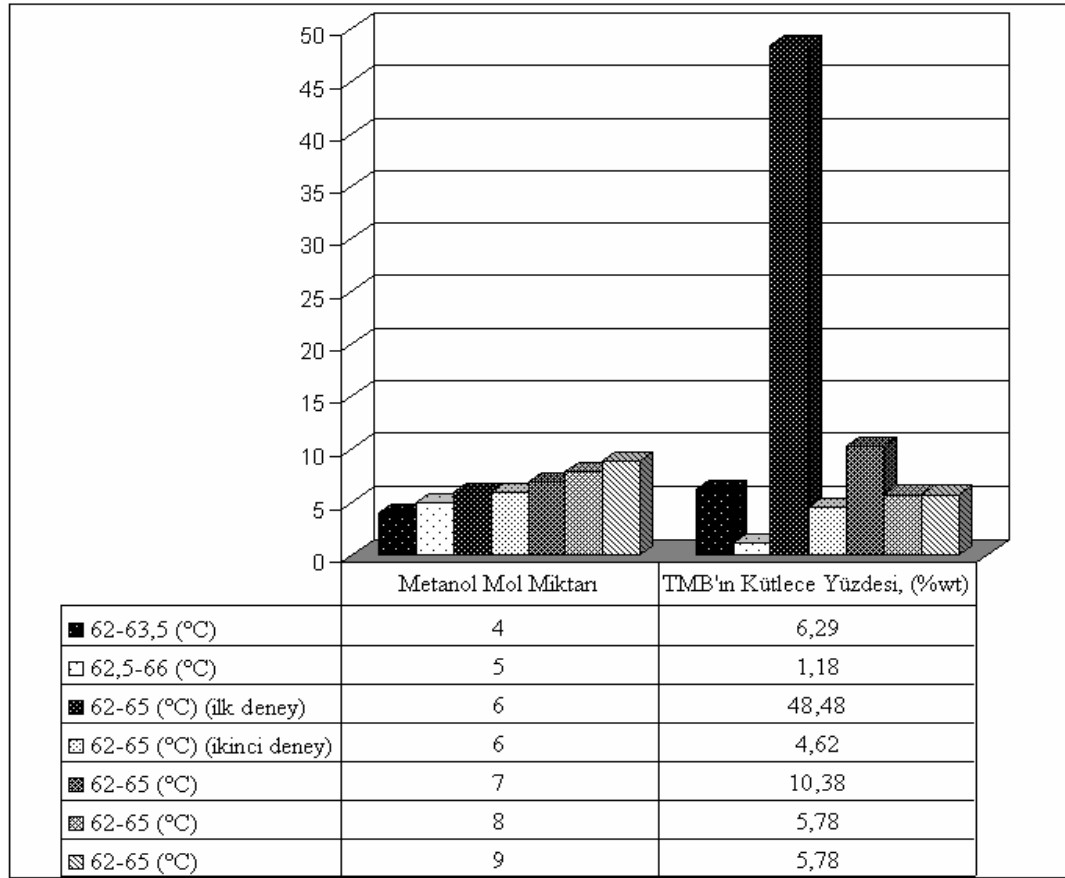
Şekil 6.5. İlk sıcaklık aralığı için farklı mol metanol miktarına karşı kütlece tmb yüzdesi



Şekil 6.6. İkinci sıcaklık aralığı için farklı mol metanol miktarına karşı kütlece tmb yüzdesi



Şekil 6.7. Üçüncü sıcaklık aralığı için farklı mol metanol miktarına karşı kütlece tmb yüzdesi



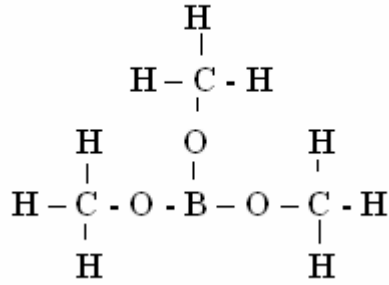
Şekil 6.8. Dördüncü sıcaklık aralığı için farklı mol metanol miktarına karşı kütlege tmb yüzdesi

Yukarıda verilen şekillere göre, ilk sıcaklık aralığından dördüncü sıcaklık aralığına doğru gidildikçe elde edilen TMB'nin kütlege yüzde fraksiyonu azalmakta, dolayısıyla numunedeki metanol miktarı artmaktadır. Ayrıca, dördüncü sıcaklık aralığında metanolün kaynama noktasına ulaşıldığı için elde edilen numunenin tamamının metanol olduğu düşünülmektedir. Oysa, yapılan hesaplamalar (EK-21) sonucunda bu numuneler içerisinde TMB da bulunduğu belirlenmiştir. Yine, dördüncü sıcaklık aralığında altı mol metanol ile çalışılan deneyin sonuçlarına bakıldığında (Bkz. Şekil 6.8), bu numune içerisindeki TMB'nin kütlege yüzde fraksiyonun yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni ise, altı mol metanol ile çalışılan deneyin yapılan ilk deney olmasından ve sıcaklık kontrolünün yapılamamasından kaynaklıdır.

Sonuç olarak, yapılan çalışmalarda elde edilen verilere göre, altı mol metanol kullanılarak TMB üretiminin gerçekleştirilmesinin uygun olduğu belirlenmiştir.

6.1.2. Farklı metanol mol miktarları kullanılarak elde edilen numunelerin FTIR spektrumlarının incelenmesi

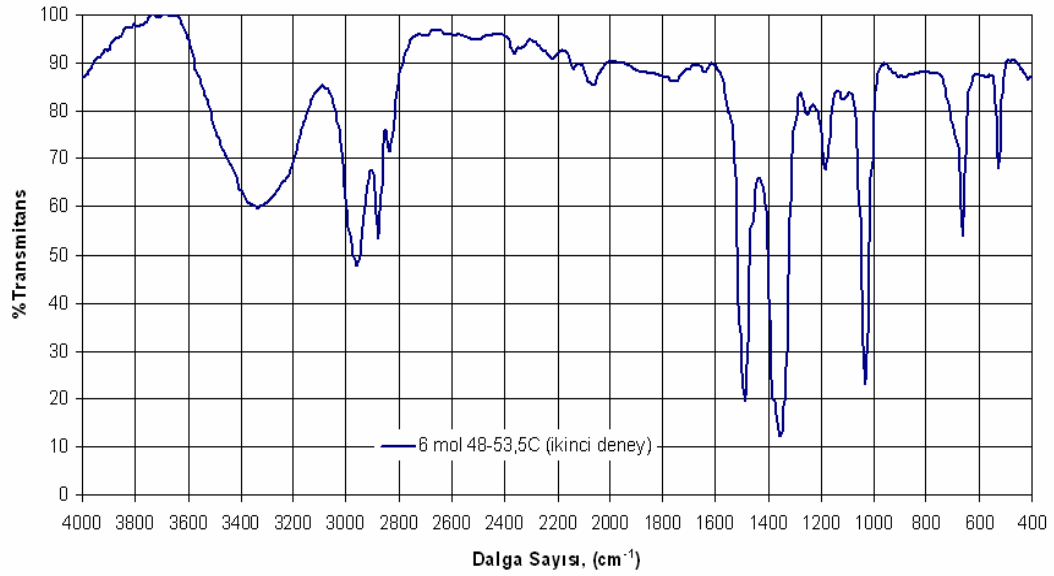
TMB'nin kimyasal bağ yapısı aşağıdaki gibidir.



Şekil 6.9. Tmb'nin kimyasal bağ yapısı

Şekil 6.9'a göre, TMB'ı karakterize eden en önemli yapı bor ile oksijen arasındaki bağ (B–O) ve trialkil borat $[\text{B}(\text{RO})_3]$ grubudur. Bu nedenle numunelerin FTIR spektrumları incelenirken, özellikle bu bağ ve grubun bulunup bulunmadığı araştırılmış, ayrıca diğer piklerin hangi fonksiyonel gruplara ait olduğu incelenmiştir. Örnek olarak altı mol metanol (ikinci deney) ile çalışılan deneyin FTIR spektrumu Şekil 6.10'da, kaynak araştırması sonucu elde edilen TMB-M azeotropunun ve deneylerde kullanılan metanolün FTIR spektrumları ise, EK-23'te verilmiştir.

Örnek (altı mol metanol kullanılan ikinci deney için):



Şekil 6.10. İlk sıcaklık aralığında altı mol metanol ile elde edilen numunenin FTIR spektrumu

Şekil 6.10’da bulunan piklerin neler olabileceği [36, 37] ve geçirgenlik yüzdeleri (% transmittans) Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Altı mol metanol ile elde edilen numunenin FTIR spektrumunda bulunan piklerin açıklamaları

Dalga Sayısı, (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Transmittans, (%)
3355	O-H ve primer (birincil) alkol	60
2969	C-H veya metil grubu (CH ₃)	47,69
2885	C-H veya metil grubu (CH ₃)	53,08
2831	C-H veya metil grubu (CH ₃)	71,54
1448	Metil grubu (CH ₃)	20
1349	Trialkil borat [B(RO) ₃] veya bor-oksijen grubu (B-O)	11,54
1187	Alkol (C-O) grubu	67,69
1025	Primer (birincil) alkol	23,08

Çizelge 6.1'e göre, bu numune içerisinde 1349 cm^{-1} dalga sayısında ya B-O bağı ya da $[\text{B}(\text{RO})_3]$ grubu bulunmaktadır. Bu durum ise, numune içerisinde TMB'nin var olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 3355 cm^{-1} dalga sayısında O-H grubunun bulunması, bu numunenin saf TMB değil TMB-M azeotropu olduğunu göstermektedir.

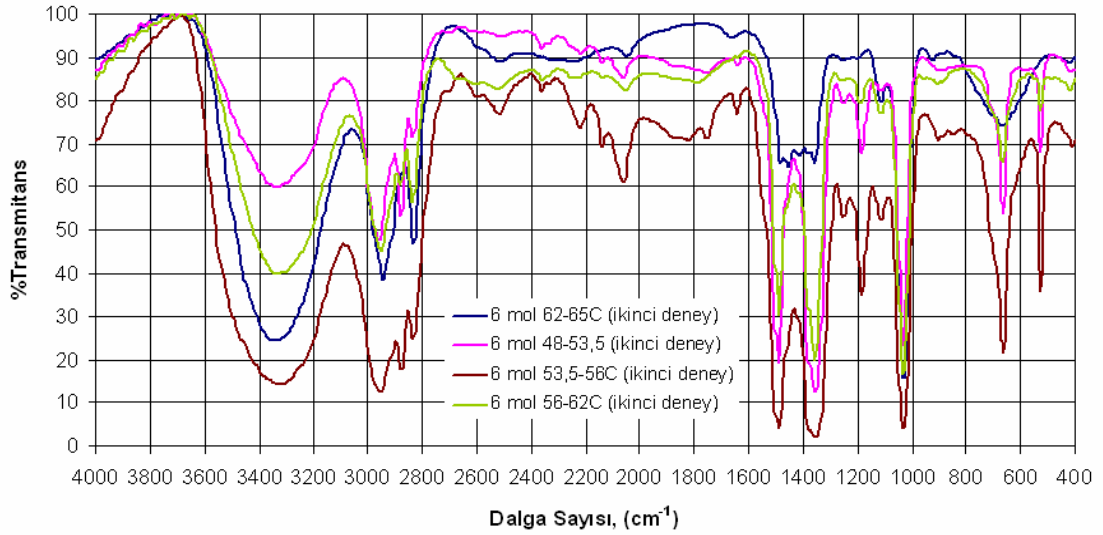
Çizelge 6.1'de verilen piklerin, literatürden elde edilen TMB-M azeotropunun FTIR spektrumu ile kıyaslanması sonucu ulaşılan bilgiler Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Literatürden bulunan FTIR spektrumu ile çekilen numunenin spektrumlarının kıyaslanması

Deneysel FTIR Spektrumu			Literatür FTIR Spektrumu [35]		
Dalga Sayısı, cm^{-1}	Fonksiyonel Grup	Transmitans, %	Dalga Sayısı, cm^{-1}	Fonksiyonel Grup	Transmitans, %
3355	O-H ve primer alkol	60	3214	O-H ve primer alkol	88,57
2969	C-H veya metil grubu (CH_3)	47,69	2957	C-H veya metil grubu (CH_3)	44,29
2885	C-H veya metil grubu (CH_3)	53,08	2886	C-H veya metil grubu (CH_3)	38,57
2831	C-H veya metil grubu (CH_3)	71,54	-	-	-
1448	Metil grubu (CH_3)	20	1491	Metil grubu (CH_3)	5,71
1349	Trialkil borat $[\text{B}(\text{RO})_3]$ veya bor-oksijen grubu (B-O)	11,54	1350	Trialkil borat $[\text{B}(\text{RO})_3]$ veya bor-oksijen grubu (B-O)	1,42
1187	Alkol (C-O) grubu	67,69	1191	Alkol (C-O) grubu	62,14
1025	Primer (birincil) alkol	23,08	1036	Primer (birincil) alkol	15

Çizelge 6.2'ye göre iki spektrum karşılaştırılmış, şu benzerlik ve farklılıklar gözlemlenmiştir. Literatürden elde edilen spektrum ile numunenin spektrumu dalga sayılarına bakıldığında neredeyse birebir örtüşmektedir. Bu durum ise, üretilen ürünün TMB-M azeotropu olduğunu göstermektedir. Bu iki spektrum arasındaki farklılıklar ise; metanolden kaynaklı O-H transmittansı numune spektrumunda daha azdır. Transmittans değeri azaldıkça, o transmittans değerine sahip fonksiyonel grubun miktarı artmaktadır. Dolayısıyla, metanol miktarı numune içerisinde daha fazladır. Ayrıca, B-O grubunun transmittans değeri numunede daha fazladır ve dolayısıyla numune içerisindeki TMB miktarı kaynak araştırmasında belirlenen değere göre daha azdır.

Altı mol metanolle çalışılan deney sonucunda elde edilen numunelerin FTIR spektrumları her sıcaklık aralığı için bir arada çizildiğinde, Şekil 6.11 elde edilmektedir.

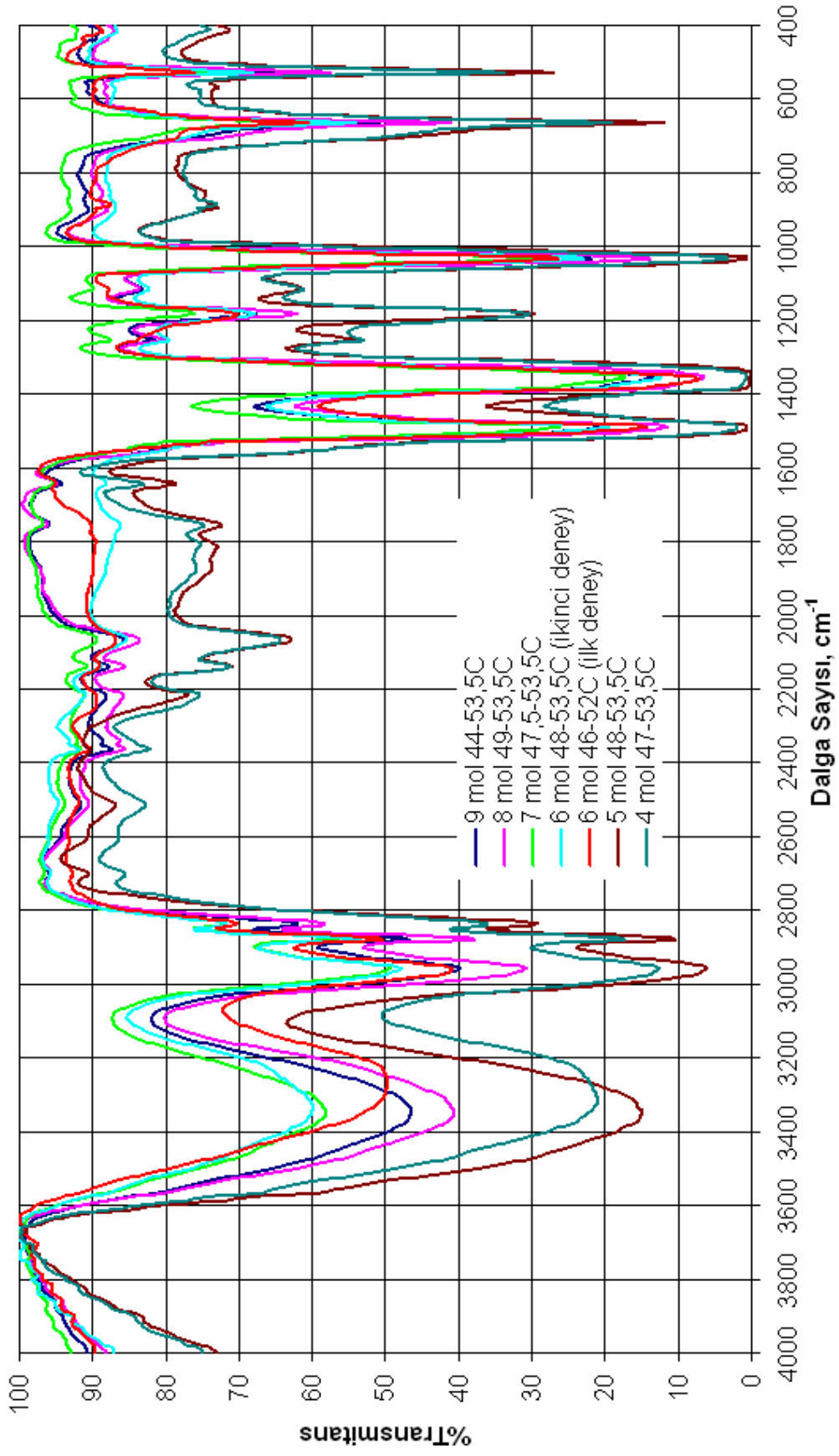


Şekil 6.11. Altı mol metanol ile çalışılan deneyde her sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları

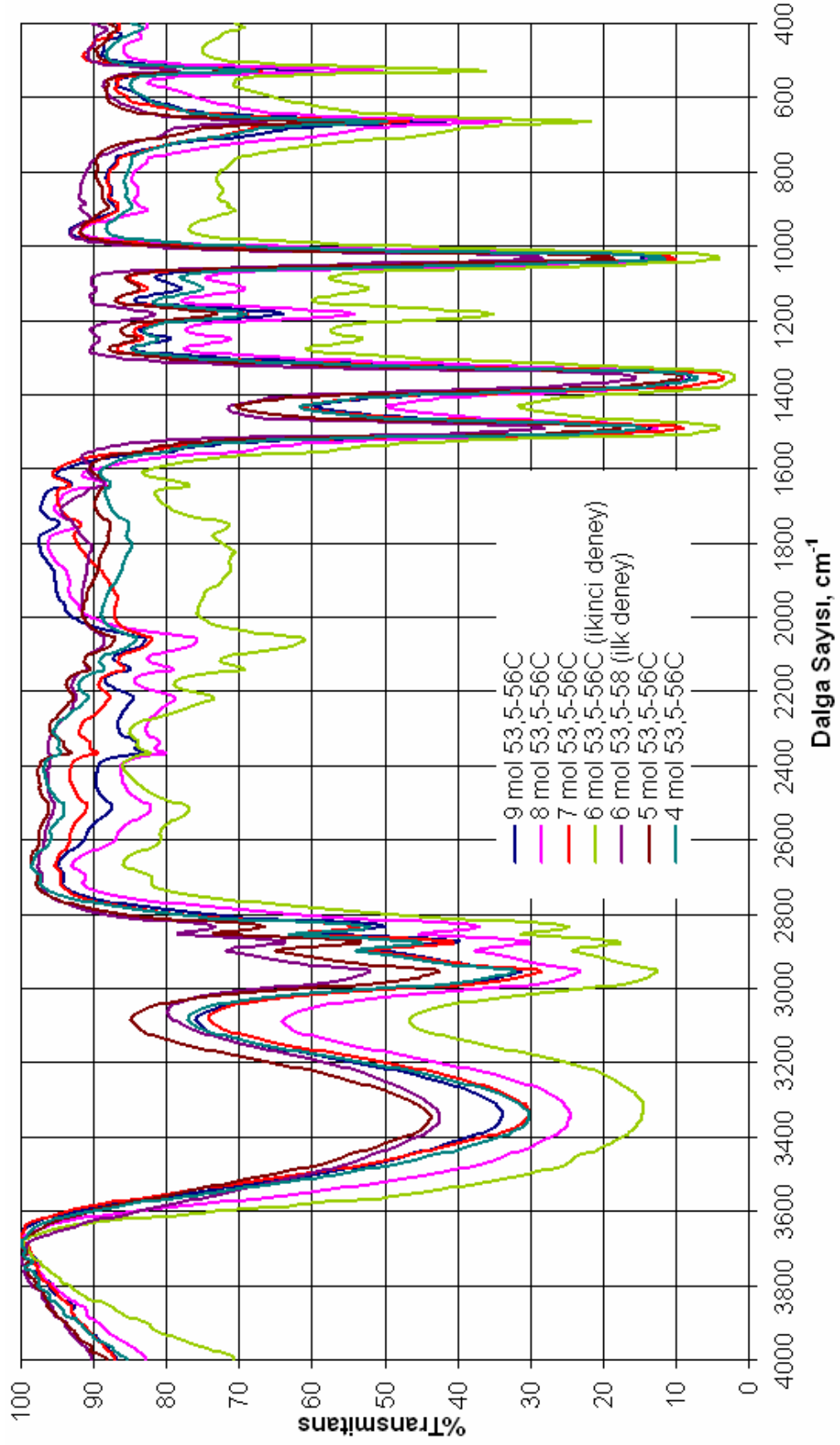
Şekil 6.11'e göre piklerin % geçirgenlik değerleri incelendiğinde, en çok metanolün 53,5-56°C aralığında yer alan numunede, en az metanolün ise 48-53,5°C aralığında yer alan numunede bulunduğu görülmektedir. Yine, en çok TMB miktarı ikinci

numunede (53,5-56°C), en az TMB miktarı ise dördüncü numunede (62-65°C) bulunmaktadır.

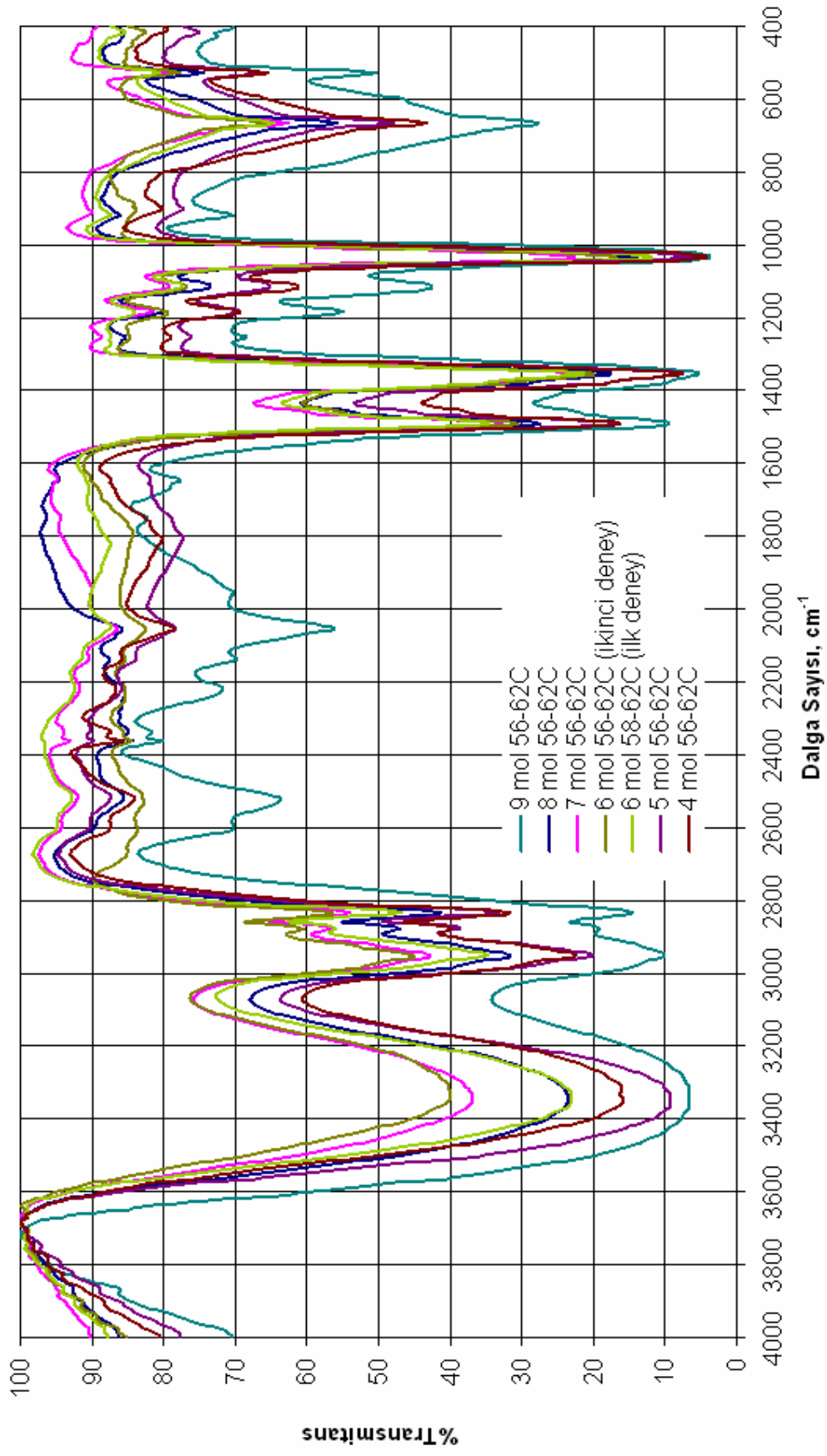
Farklı metanol mol miktarlarıyla çalışılan deneylerde elde edilen numunelerin her sıcaklık aralığındaki FTIR spektrumları bir arada çizilirse Şekil 6.12, Şekil 6.13, Şekil 6.14 ve Şekil 6.15 elde edilmektedir. Ayrıca, bu bölümde verilen FTIR spektrumları incelendiğinde, FTIR analiz yönteminin kantitatif olarak değil kalitatif olarak daha sağlıklı sonuçlar vereceği belirlenmiştir. Çünkü, bu spektrumlarda piklerin bulunduğu % geçirgenlik değerleri belirlenmiş ve bu değerler kıyaslanarak hangi numunede hangi bileşenin daha fazla olduğu tahmin edilmiştir. Ancak piklerin üzerlerinde kalan alanlar tayin edilememiştir. Oysa, piklerin üzerinde kalan alanlar, numune içerisinde bulunan bileşenlerin miktarlarını daha doğru şekilde belirtmektedir. Bu alanların belirlenememesi dolayısıyla, FTIR analiz yönteminin sadece numune içerisinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi için kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.



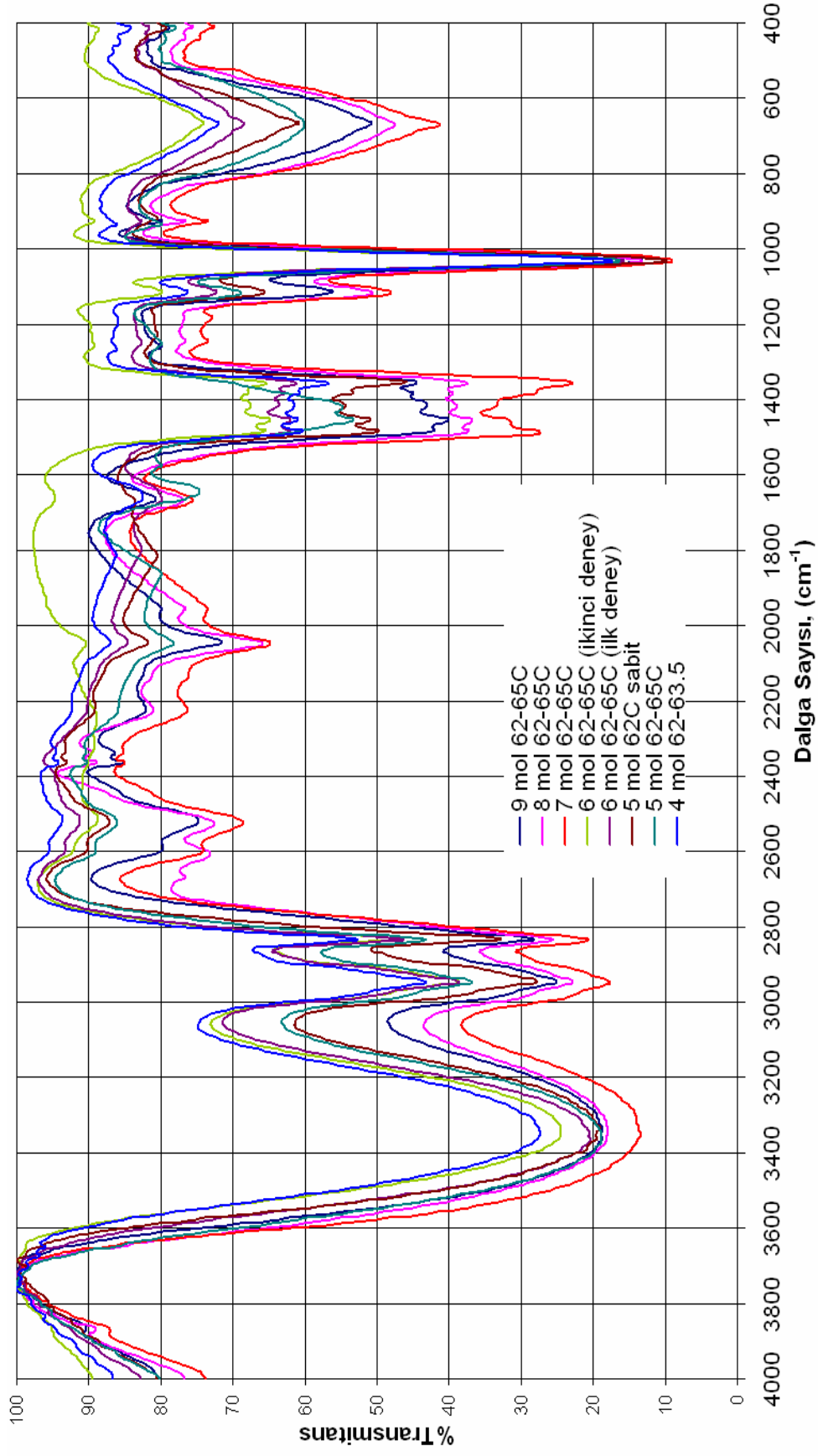
Şekil 6.12. Farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerde birinci sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları



Şekil 6.13. Farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerde ikinci sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları



Şekil 6.14. Farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerde üçüncü sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları



Şekil 6.15. Farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerde dördüncü sıcaklık aralığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları

6.1.3. Trimetil borat metanol azeotropunun saflaştırılması

Farklı metanol miktarları kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonucunda, ilk sıcaklık aralığı ($\sim 46-53,5^{\circ}\text{C}$) için elde edilen numuneler eşit hacimlerde (4,8 ml) karıştırılmış ve elde edilen yeni çözeltinin içerdiği TMB miktarı yaş analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Daha sonra, CaCl_2 katısı ile saflaştırma işlemi uygulanan bu çözeltinin içerdiği TMB miktarı; yaş analiz yöntemi uygulanarak, GC kromatografisi kullanılarak ve ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) spektroskopisi oluşturularak tayin edilmiş; ayrıca FTIR spektrumu çekilerek numunenin hangi fonksiyonel gruplara sahip olduğu belirlenmiştir.

Yaş analiz yöntemine göre saflaştırılan numunenin içerdiği tmb miktarı

EK-21 (Bkz. Çizelge 21.6)'de verilen verilere göre hazırlanan numune, saflaştırma işleminden önce kütlege % 70,03 TMB, saflaştırma işleminden sonra ise kütlege % 107,22 TMB içermektedir. Bilindiği üzere, yapılan çalışmalarda hiçbir koşulda % 100 verim elde edilemeyeceğinden dolayı, TMB miktarının tayin edilmesinde yaş analiz yönteminin uygun olmadığı belirlenmiştir.

GC kromatografisi kullanılarak belirlenen tmb miktarı

GC kromatografisinde beş ayrı pik incelenmektedir. Bu piklerin kütlege yüzde değerleri (area %), alınma süreleri (RT) ve piklerin altında bulunan alanlar belirlenmektedir (area). GC kromatografisi yöntemi kullanılarak önce metanolün, daha sonra da analizi yapılan numunenin GC kromatogramları çekilmiş ve şu sonuçlara ulaşılmıştır.

Şekil 5.1'e göre, metanol piki üçüncü pik, diğer pikler ise safsızlıklardan kaynaklı piklerdir. Metanol % 90,92 saflıktadır (ya da bir diğer ifadeyle metanolün kütlege yüzdesi % 90,92'dir) ve metanol pikinin alınma süresi 3,82 dakikadır. Şekil 5.2'ye göre TMB piki dördüncü piktir ve kütlege yüzdesi 98,802'dir. Ayrıca bu pikin alınma süresi 3,51 dakikadır.

GC kromatograf yöntemine göre, yapılan saflaştırma işlemi sonucunda kütlece % 98,802 TMB oranına ulaşılması, hem yapılan deneysel çalışmanın doğruluğunu hem de bu yöntemin TMB miktarının belirlenmesinde uygun olduğunu göstermektedir.

UV-GB spektrofotometresi kullanılarak belirlenen tmb miktarı

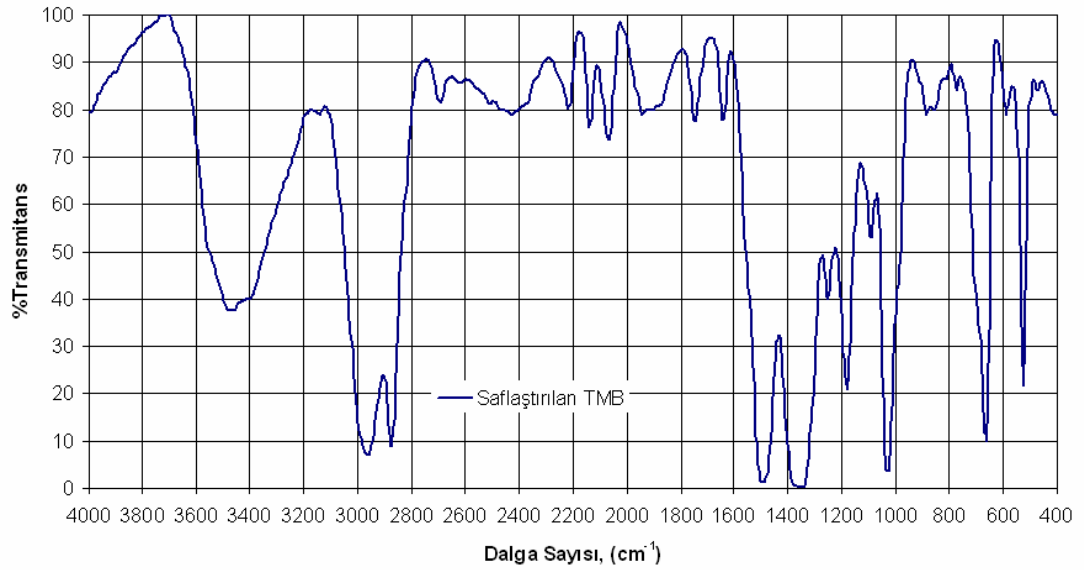
Çizelge 21.7 (EK-21)'ye göre, saflaştırma işlemi uygulanan numunenin UV-GB spektroskopisi kullanılarak absorbans değerleri belirlenmiş ve bu değerler ile kalibrasyon grafiği (Şekil 5.4) kullanılarak analizi yapılan numune içerisindeki TMB miktarı tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, numune içerisinde bulunan TMB miktarının kütlece % 100'den fazla olmasından dolayı, UV-GB spektrofotometresinin numunede bulunan TMB'ın belirlenmesi için uygun bir yöntem olmadığı belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, yaş analiz yönteminin TMB miktarının belirlenmesinde uygun bir metot olmadığı belirlenmiştir. UV-GB spektroskopisi için hazırlanan kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında kullanılan numunelerin içerdikleri TMB miktarlarının da yaş analiz yöntemi ile belirlenmesi, hazırlanan kalibrasyon grafiğinin yanlış olmasına, dolayısıyla analizleri yapılan numunelerin içerdikleri TMB miktarlarının hatalı bulunmasına neden olmuştur. Bu nedenle, UV-GB spektroskopisinin kullanılacağı durumlarda ya kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasında kullanılan numuneler içerisindeki TMB miktarları yaş analiz yöntemi yerine GC kromatografi kullanılarak belirlenmeli ya da yaş analiz yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiğinden elde edilen TMB derişimleri bir faktör kullanılarak düzeltilmelidir.

Bu gözlemler ışığında, yaş analiz yöntemine göre çizilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen TMB derişimleri, belirlenen faktörler ile düzeltilmiş ve yapılan hesaplamalar sonucunda saflaştırma yapılan numune içerisindeki TMB'ın kütlece yüzdesinin % 99,99 ve molce yüzdesinin % 99,98 olduğu bulunmuştur (EK-21, Bkz. Çizelge 21.8).

FTIR spektrumunun incelenmesi

Analizi yapılan numunenin son olarak FTIR spektrumu oluşturulmuş ve Şekil 6.16’da verilmiştir.



Şekil 6.16. Safleştirme işlemi sonucunda elde edilen numunenin FTIR spektrumu

Şekil 6.16’ya göre, safleştirilmiş numune içerisinde bulunan fonksiyonel gruplar belirlenmiş ve Çizelge 6.3’te verilmiştir. Literatürden saf TMB’nin FTIR spektrumu bulunamadığı için, sadece numune içerisindeki fonksiyonel gruplar belirlenebilmiştir. Buna göre, safleştirilmiş numune içerisinde büyük miktarda trialkil borat ya da bor-oksijen grubu bulunmaktadır. Ayrıca, numune içerisindeki metanol tamamen uzaklaştırılamamıştır.

Çizelge 6.3. Saflaştırılan numune için FTIR sonuçları

Dalga Sayısı, cm^{-1}	Fonksiyonel Grup	Transmitans, %
3471	O-H ve primer alkol	37,41
2969	C-H veya metil grubu (CH_3)	7,04
2869	C-H veya metil grubu (CH_3)	8,52
1448	Metil grubu (CH_3)	1,11
1349	Trialkil borat $[\text{B}(\text{RO})_3]$ veya bor- oksijen (B-O) grubu	0
1249	Primer (birincil) alkol	40
1180	Alkol (C-O) grubu	20,74
1095	Alkol (C-O) grubu	53,33
1025	Primer (birincil) alkol	3,33

6.1.4. Kalsiyum klorürün geri kazanılmasının verimliliğinin incelenmesi

Farklı metanol miktarlarıyla çalışılan dört deneyden geriye kalan çözelti içerisindeki kalsiyum klorürün ne kadarının geri kazanılabileceğinin belirlenmesi için yapılan hesaplamaların (EK-21) sonucunda şu bilgilere ulaşılmıştır.

Dört deneyde toplam 220,0 g kalsiyum klorür kullanılmış ve deneylerin sonucunda toplam 52,30 g kalsiyum klorür geri kazanılmıştır. Dolayısıyla, kalsiyum klorürün geri dönüşüm oranı kütlece % 23,77 olarak belirlenmiştir. Kalsiyum klorürün geri dönüşümünün düşük olmasının nedeni şunlardır; deney sonunda kalan çözelti sıcak bile süzülse balon içerisinde ve çeperlerinde beyaz tabaka halinde kalsiyum klorür kalmaktadır. Ayrıca, süzme işlemi sırasında kullanılan süzgeç kağıtlarında yine bir miktar kalsiyum klorür kalmakta ve kütle kaybına neden olmaktadır. Ancak, bu dönüşüm oranı (% 23,77) göz ardı edilecek kadar küçük değildir. Kazanılan kalsiyum klorürün diğer deneylerde kullanılabilir olması, ekonomi açısından faydalıdır. Bu nedenle, kalsiyum klorürün geri kazanılması verimli bir işlemdir.

6.2. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Yapılan Deneylerde Elde Edilen Bulgular ve Bulguların Değerlendirilmesi

6.2.1. Ön deneysel çalışmalarda belirlenen çalışma koşullarının incelenmesi

SBH üretimi için yapılan ön deneysel çalışmalarda; ekstraksiyonda kullanılan çözücünün etkisi, reaksiyon basıncının ve süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının etkileri incelenmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen bulgular, aşağıdaki kısımlarda incelenmiştir.

Ekstraksiyonda kullanılan çözücünün sbh üretimi üzerine etkisinin incelenmesi

Yapılan kaynak araştırmasına göre, SBH'ün ekstraksiyonunda yaygın olarak iki çözücünün kullanıldığı belirlenmiştir: IPA ve sıvı amonyak. Dolayısıyla, yapılan ön deneysel çalışmalarda SBH'ün ekstraksiyonu için IPA ve sıvı amonyak kullanılmış ve hangi çözücünün daha avantajlı olduğu incelenmiştir.

Yapılan ilk çalışmalarda çözücü olarak IPA kullanılmış ve ekstraksiyon sonrasında elde edilen karışımın süzülmesinde sorunlar yaşanmıştır (süzgeç kağıdının mineral yağ nedeniyle tıkanması ve süzme işleminin yapılamaması; huninin uç kısmında sarkıtlar oluşması gibi). Ayrıca, ortam sıcaklığının da yüksek olmasına ve süzme işleminin hızlı bir şekilde yapılamamasına bağlı olarak IPA buharlaşmış ve reaksiyon sonucunda oluşan katının büyük bir kısmı süzgeç kağıdında kalmıştır. Dolayısıyla, Çizelge 6.4'ten de görülebileceği üzere, elde edilen ürün miktarları düşük kalmıştır. Bu olumsuzluklar nedeniyle, SBH'ün ekstraksiyonunda IPA'nın kullanılmasının uygun olmadığına karar verilmiştir.

Çizelge 6.4. Ipa ve sıvı amonyak ile yapılan ön deneysel çalışmalarda elde edilen bulgular

	Teorik SBH miktarı, g	Deney no.	Elde edilen kuru katı, g
IPA ile Yapılan Deneyler	2	1	0,1828
		2	0,2485
		3	0,0403
Amonyak ile Yapılan Çalışma	0,1011	(Orjinal SBH kullanılmıştır)	0,107

SBH'ün ekstraksiyonunda çözücü olarak IPA kullanımının uygun olmadığı belirlenmesinden dolayı, deneysel çalışmalara sıvı amonyak ile devam edilmiştir. Yapılan çalışmalarda, SBH üretiminde kullanılan likit vazelin ile sıvı amonyağın herhangi bir işleme gerek kalmadan, sadece ayırma hunisinde bekletilerek birbirinden ayrılması ve amonyak fazının kurutulmasıyla Çizelge 6.4'ten de görülebileceği üzere SBH'ün neredeyse tamamının elde edilebilmesi, ekstraksiyonda çözücü olarak sıvı amonyağın kullanımının uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca, kullanılan sodyum borhidrürün amonyak çözeltisinde hidrolize olmaması ve özelliğini kaybetmemesi de (EK-11) ekstraksiyon işleminde sıvı amonyağın kullanımının getirdiği bir başka avantaj olarak belirlenmiştir.

Sbh üretiminde reaksiyon basıncının etkisinin incelenmesi

Yapılan kaynak araştırmasına göre, SBH üretiminin yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Ancak, SBH üretiminin atmosfer basıncında gerçekleşip gerçekleşmediğine dair herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle, iki farklı çalışma yürütülmüş ve şu bulgular elde edilmiştir.

Düzenek-2 (Bkz. Resim 3.3) ile yürütülen çalışmada, reaktiflerin sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına ulaştıktan sonra ortama yavaş yavaş TMB beslenmiş; ancak, TMB'ın buharlaşarak ortamdaki uzaklaştığı gözlemlenmiştir (Bkz. Resim 4.1.a). Düzenek-3

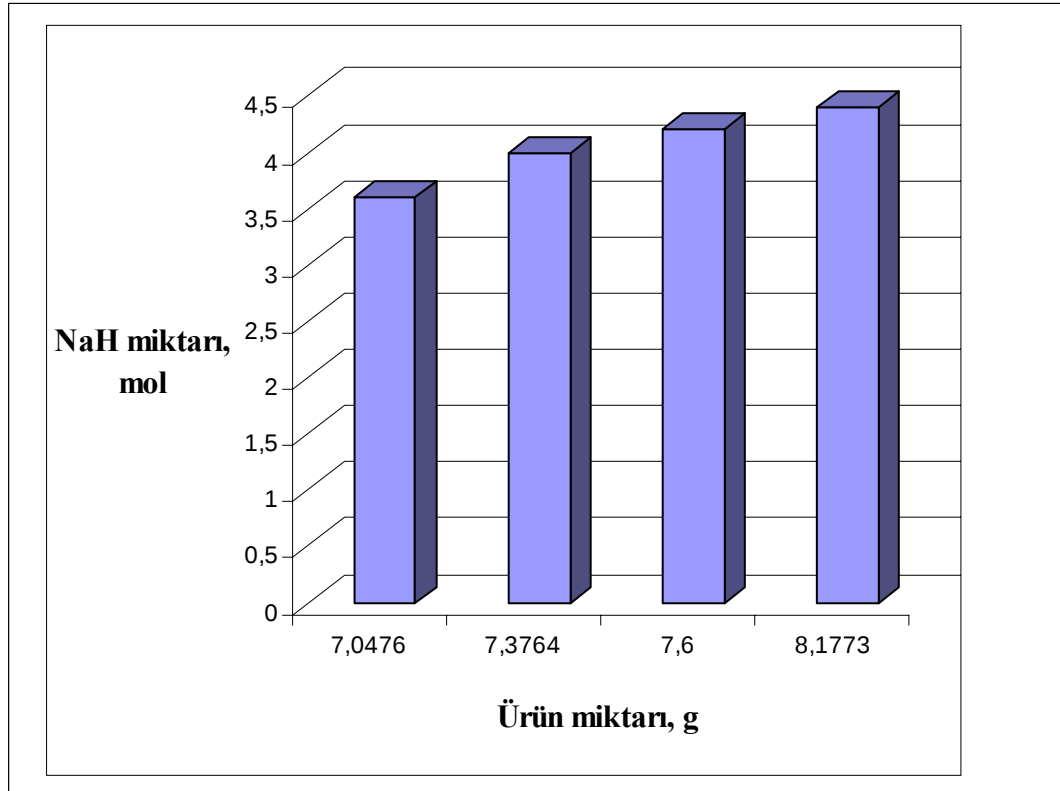
(Resim 3.4) ile yapılan çalışmada ise, reaksiyon sıcaklığına ulaşıldıktan sonra ortama beslenen TMB, yine buharlaşarak uzaklaşmış ve her iki düzenek kullanılarak SBH üretimi gerçekleştirilememiştir. Yapılan bu çalışmaların sonucunda, SBH üretiminin atmosfer basıncında gerçekleştirilemeyeceği ve üretim için mutlaka SBH ile reaksiyona girmeyen inert bir gazın kullanılmasının gerektiği belirlenmiştir.

Süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece yüzde değerinin belirlenmesi

Yapılan kaynak araştırmasına göre, SBH üretim reaksiyonunun istenilen verimle gerçekleştirilebilmesi için süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece % 20-25 aralığında olması gerektiği tespit edilmiştir. Bu nedenle, sodyum hidrürün kütlece yüzde oranının belirlenmesi için aynı reaksiyon koşulları kullanılarak (240°C ve 2 saat) üç ayrı oran ile (% 10, % 15 ve % 20) yapılan çalışmalarda sırasıyla 7,8402, 8,1031 ve 8,3555 g ürün elde edilmiştir (Bölüm 4.4.4). En çok ürünün NaH miktarının kütlece % 20 (süspansiyon ortamı içinde) olduğu durumda elde edildiği belirlenmiş; dolayısıyla deneysel çalışmalarda bu oranın kullanımının uygun olduğuna karar verilmiştir.

Uygun sodyum hidrür miktarının belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerden NaH'ün miktarının molce % 10 fazla kullanımının deneylerde istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunu engellediği belirlenmiştir. Dolayısıyla, deneysel çalışmalarda farklı % mol oranlarında NaH kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.17'de verilmiştir. Bu şekle göre en fazla ürünün 4,4 mol NaH (% 10 fazla) kullanıldığında elde edilmesine rağmen, sodyum hidrürün yüksek maliyeti nedeniyle SBH üretim deneylerinde % 5 fazlasının kullanılmasının yeterli olacağına karar verilmiştir.



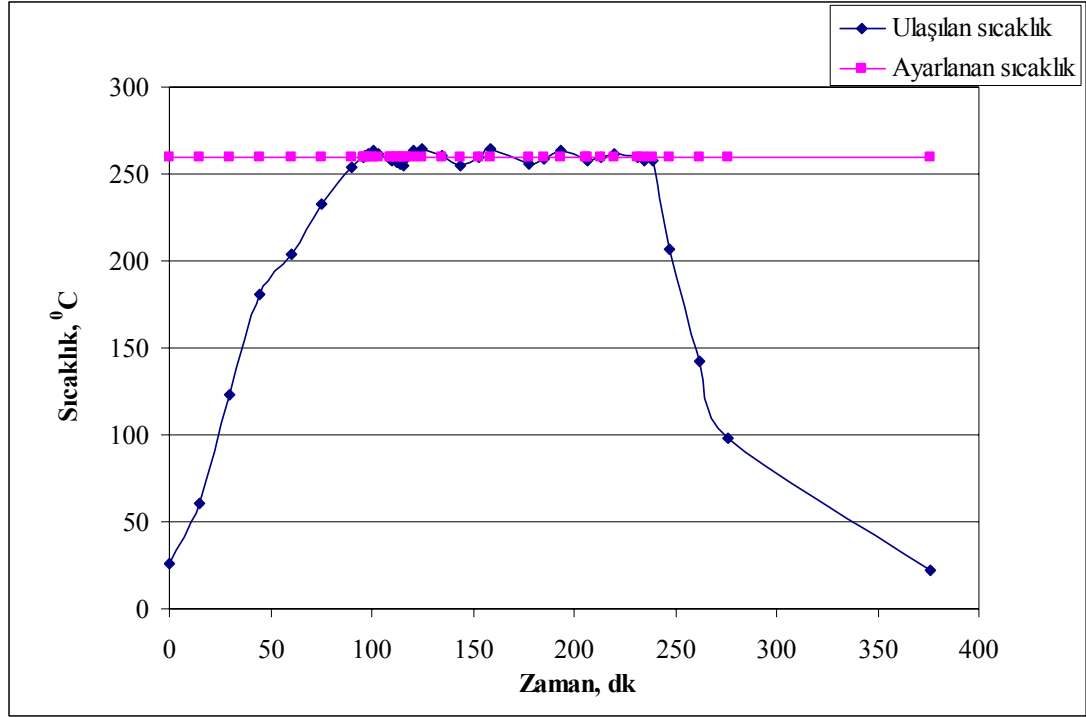
Şekil 6.17. Uygun sodyum hidrür mol oranının belirlenmesi için yapılan deneylerin sonuçları

6.2.2. Sistematik deneylerdeki çalışma koşullarının (sıcaklık ve basınç), ürün miktarlarının ve analiz sonuçlarının incelenmesi

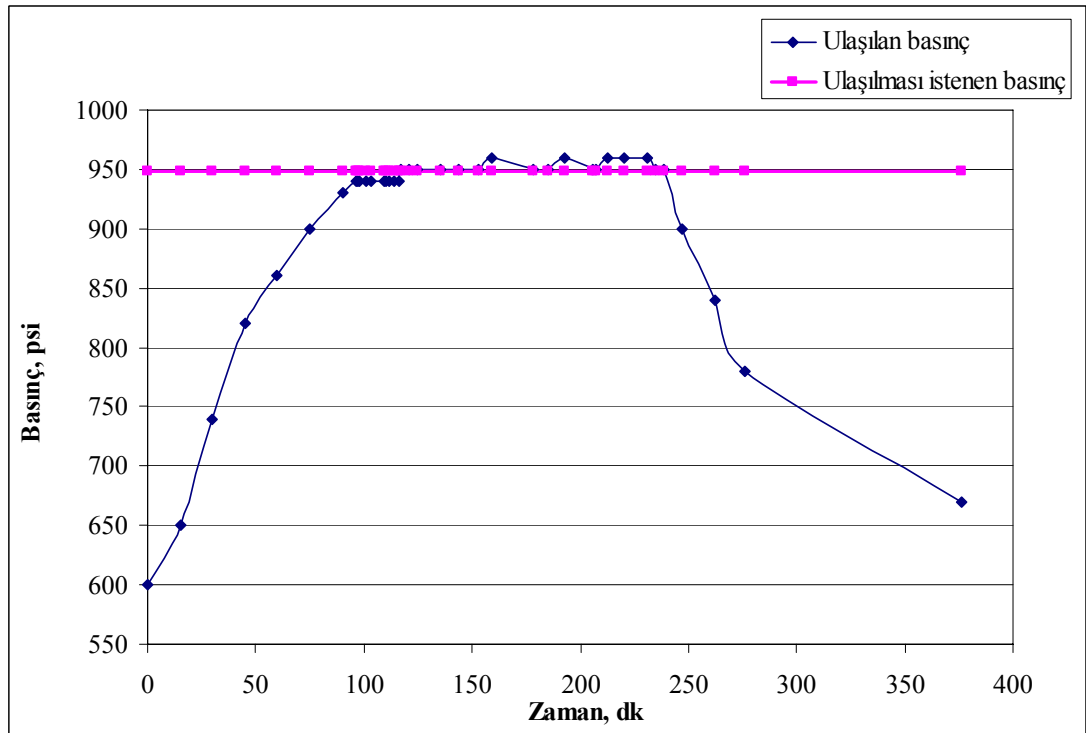
Reaksiyon sıcaklığının ve basıncının incelenmesi

SBH üretimi için yapılan ön deneylerin sonucunda, uygun çalışma koşulları belirlenmiş (reaksiyon süresi 120 dakika, sıcaklığı 240°C ve süspansiyon ortamındaki NaH miktarı kütlece % 20) ve Bölüm 4.6’da verilen deneysel tasarım planı oluşturulmuştur. Bu plana göre yapılan sistematik deneyler (Bölüm 4.6.1) arasından S1 deneyi için elde edilen sıcaklık ve basınç değerleri örnek olarak Şekil 6.18 ve Şekil 6.19’da (kullanılan veriler EK-19’da verilmiştir), diğer deneylerin sıcaklık ve basınç değerlerinin grafikleri ise EK-24’te verilmiştir.

Örnek (S1 deneyi için sıcaklık-zaman ve basınç-zaman grafikleri):



Şekil 6.18. S1 için sıcaklık-zaman grafiği



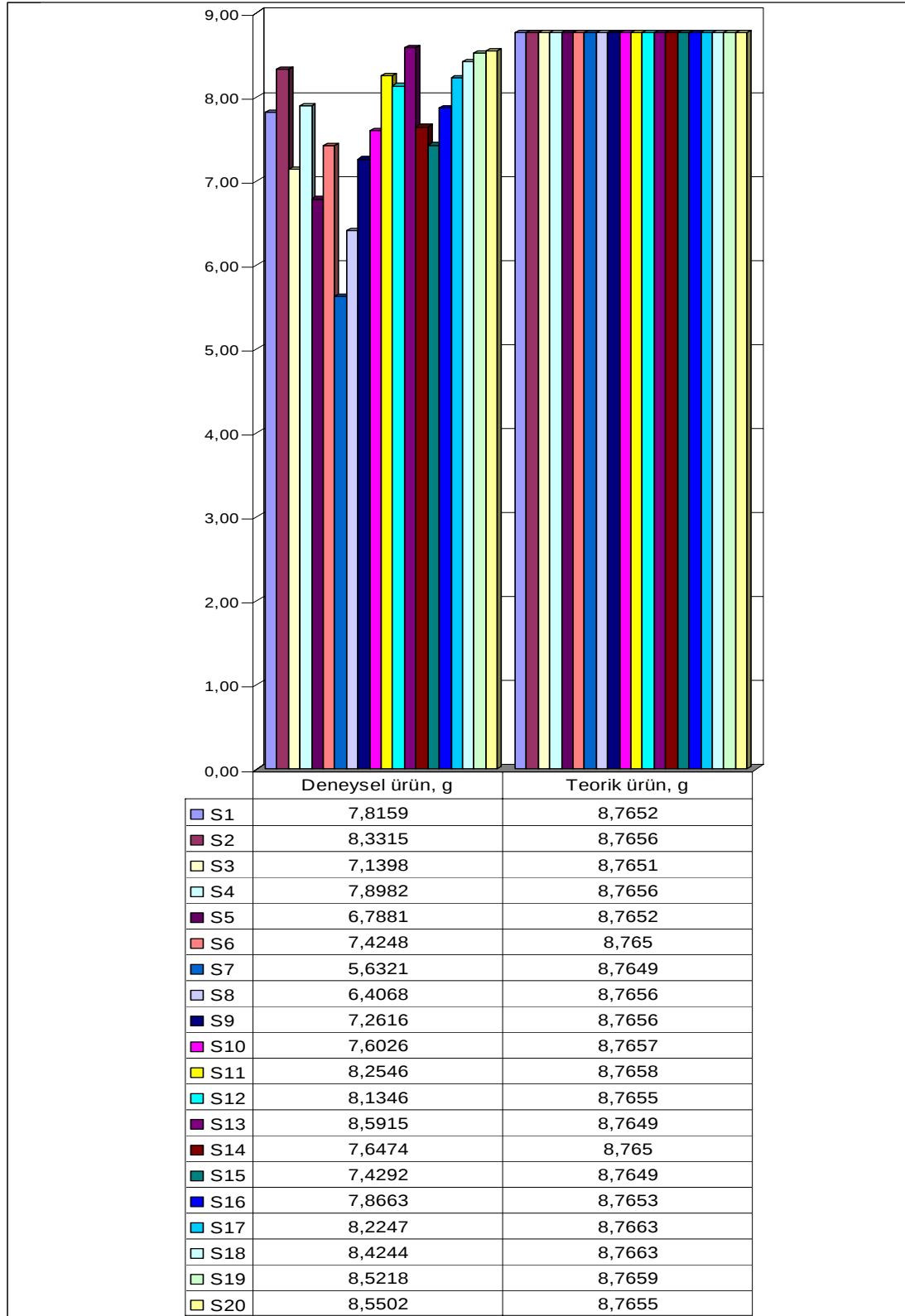
Şekil 6.19. S1 deneyi için basınç-zaman grafiği

Şekil 6.18 incelendiğinde, sistemin sıcaklığının en yüksek 264°C, en düşük ise 255°C olduğu ve sıcaklığın bu aralıkta düzenli olarak artan ve azalan bir salınım yaptığı görülmektedir. Şekil 6.19 incelendiğinde ise, basıncın 600 psi ile 960 psi aralığında değiştiği ve TMB'nin reaksiyon sırasında sıvı halde kalması için ayarlanan basınç değerinin (948,6 psi) üzerine çıkıldığı görülmektedir. Bu durum ise, reaksiyon boyunca TMB'nin sıvı halde kaldığının ve dolayısıyla reaksiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca basınçtaki bu artışın, reaksiyon sırasında ısı transferini ve akışkanlığı sağlaması için kullanılan mineral yağdan mı yoksa argon gazından mı kaynaklandığının belirlenmesi için yapılan çalışmalar (EK-25 ve EK-26) sonucunda; mineral yağın basıncının sıcaklıkla artmadığı, buna karşın argon gazının basıncının sıcaklık ile arttığı; dolayısıyla ortam basıncını da artırdığı belirlenmiştir. Bu durum ise, ortamdaki TMB'nin buharlaşmadığının bir diğer göstergesidir.

Sistematik deneyler sonucunda elde edilen ürün miktarlarının incelenmesi

Belirlenen deneysel tasarıma göre yapılan sistematik deneylerin sonucunda elde edilen ürün miktarları, Şekil 6.20'de verilmiştir.

Deneysel tasarım için yapılan hesaplamalarda 2 g SBH üretiminin temel alınmasına rağmen (Bölüm 4.6.2), Şekil 6.20'de verilen ürün miktarlarının 5,6-8,5 g aralığında değişmesi, yapılan üretim deneyleri sonucunda sadece SBH'nin üretilmediğini; bununla birlikte yan ürünlerinde oluştuğunu göstermektedir. Bu nedenle, SBH üretimi için gerekli teorik madde denkliği hesaplamaları yapılmış (EK-22, Çizelge 22.1) ve elde edilen değerler yine Şekil 6.20'de verilmiştir. Bu hesaplamalara göre, reaktörden alınan karışımın sıvı amonyak ile ekstraksiyonu sırasında yan ürün olarak sodyum hidroksitin oluştuğu, dolayısıyla elde edilen ürünün beklendiği gibi 2 g değil daha fazla miktarda olduğu belirlenmiştir.

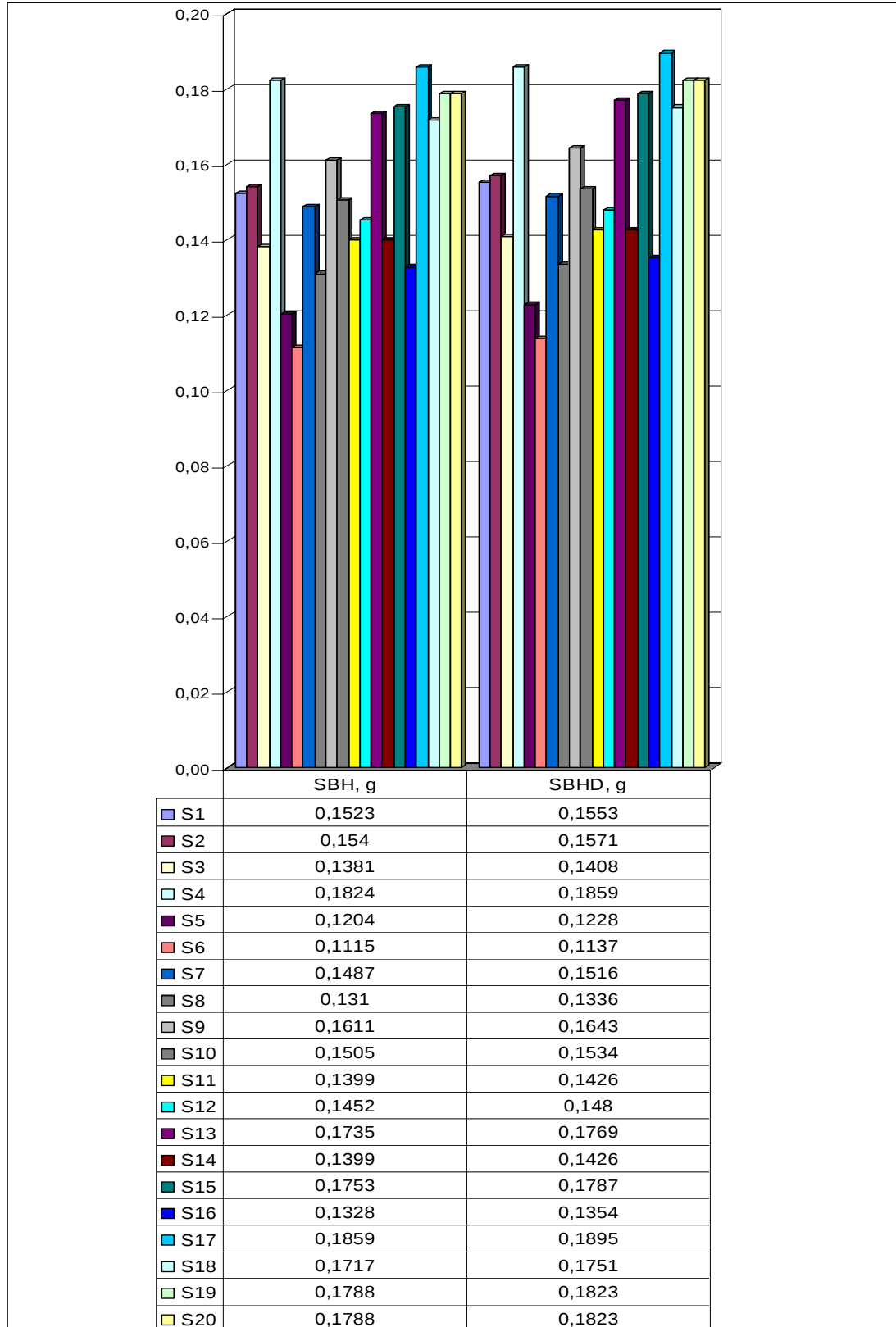


Şekil 6.20. Sistematik deneyler sonucunda elde edilen ürün miktarları

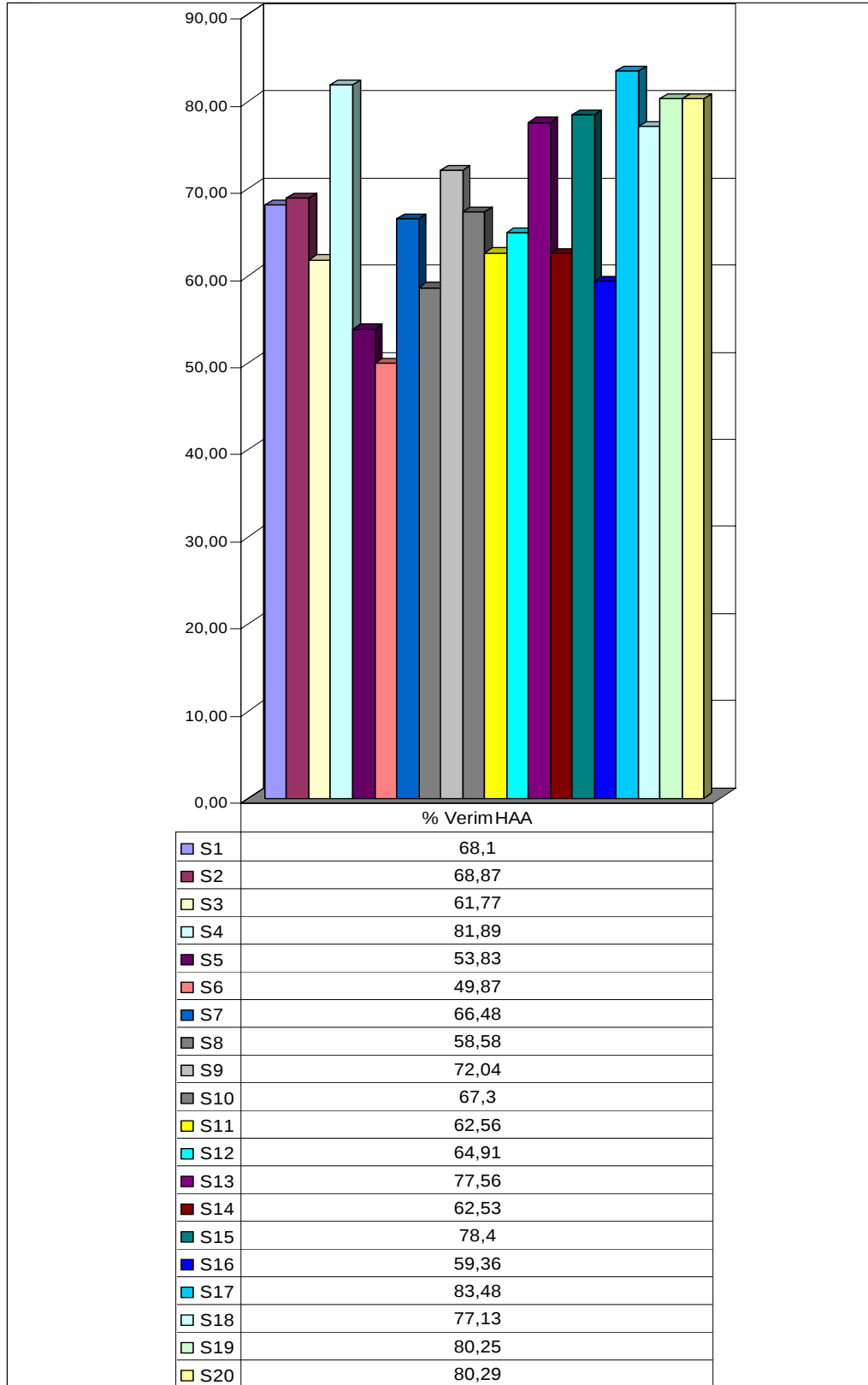
Hidroklorik asit ile B_2O_3 analiz yöntemine (katı analiz) göre sbh miktarlarının ve % verim değerlerinin incelenmesi

İlk olarak, SBH analizi için kullanılan bu yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için orjinal SBH numunesinin analizi yapılmış ve yöntemin $\sim$ % 98,09 doğruluğa sahip olduğu belirlenmiştir (EK-22). Dolayısıyla, bu yöntem kullanılarak analizi yapılacak numunelerin SBH miktarlarının belirlenmesinde 1,02 değerindeki düzeltme faktörünün kullanılması gerektiği de belirlenmiştir (EK-22). Bu analiz yöntemine göre sistematik deneyler için elde edilen SBH ve düzeltilmiş SBH (SBH_D) miktarları Şekil 6.21’de (EK-22, Bkz. Çizelge 22.4); bu değerler kullanılarak hesaplanan % $Verim_{HAA}$ değerleri ise Şekil 6.22’de (EK-22, Bkz. Çizelge 22.5) verilmiştir.

Şekil 6.21 ve 6.22’ye göre, en yüksek ürün ve verim S-4, 17, 18, 19 ve 20 deneylerinde elde edilmiştir. Son dört deneyin orta noktada yapılan tekrarlanabilirlik çalışmaları olduğu göz önünde bulundurulursa, SBH üretiminde optimum koşulların $240^\circ C$ sıcaklığında, 120 dakikada ve kütlece % 20 NaH miktarı (süspansiyon ortamı içinde) ile gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Ayrıca, tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen ürün ve verim değerlerinin yakın olması, yapılan deneysel çalışmanın tekrarlanabilirliğinin var olduğunun göstergesidir.



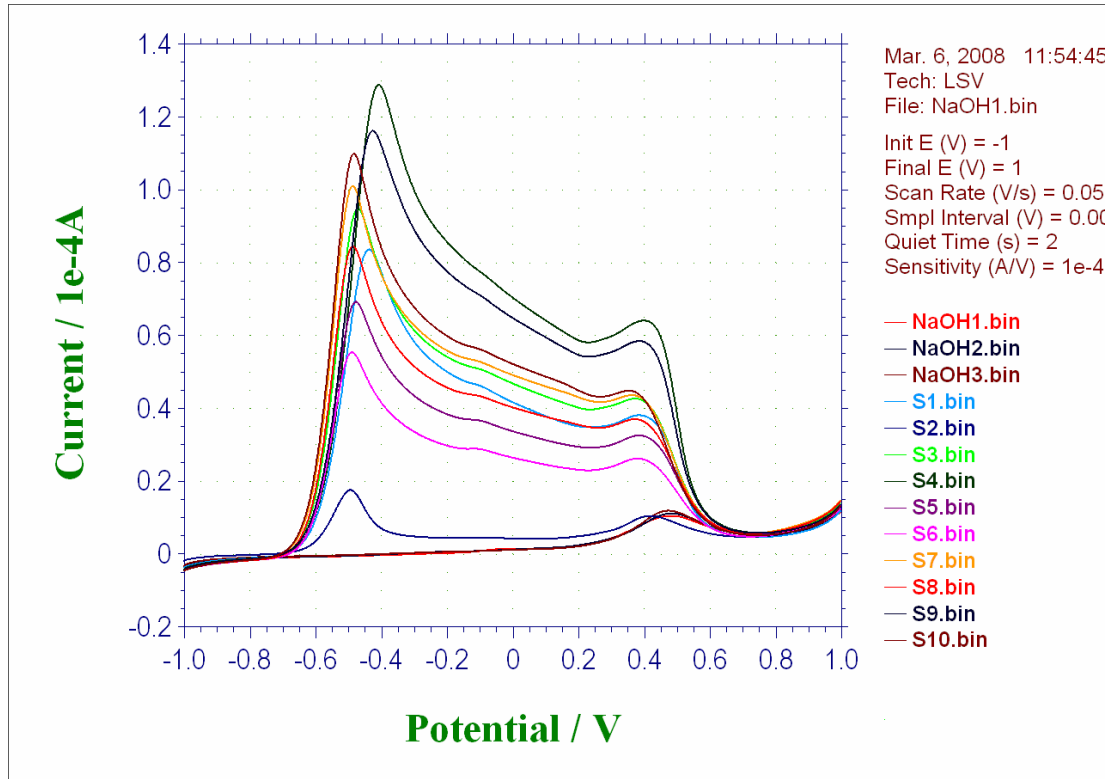
Şekil 6.21. Sistematik deneyler için yapılan katı analiz yöntemi sonucunda elde edilen sbh miktarları



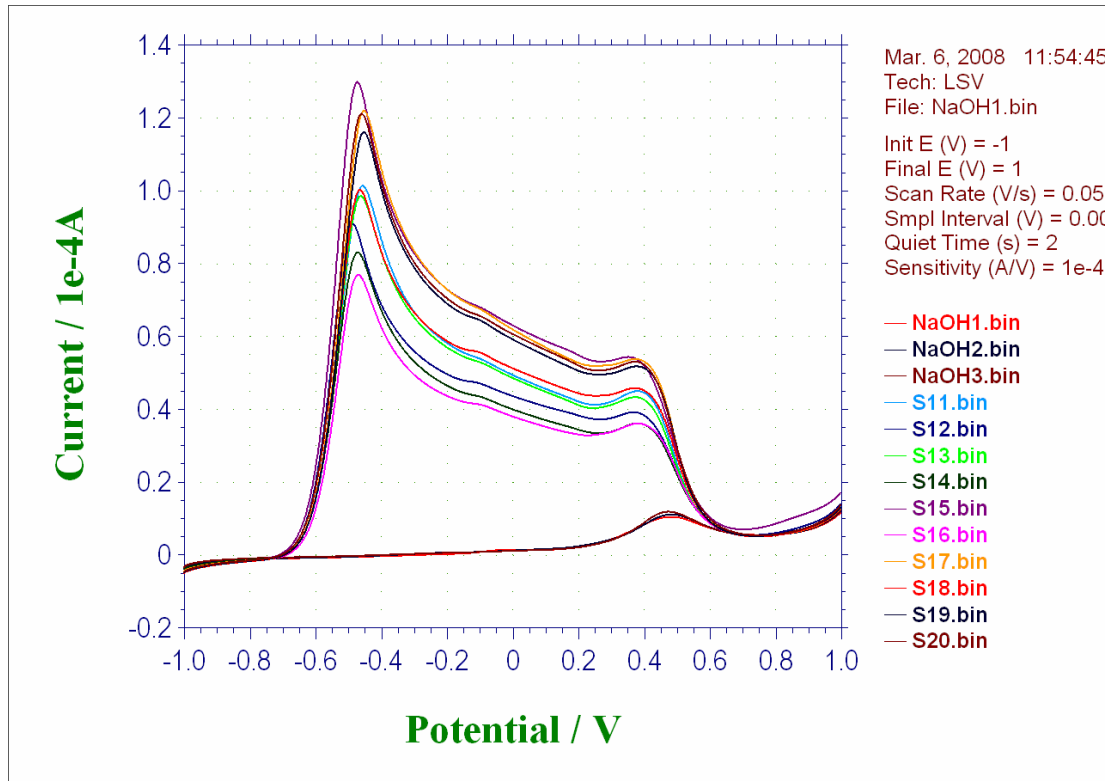
Şekil 6.22. Sistematik deneyler için katı analiz yöntemine göre belirlenen % sbh verim değerleri

Elektrokimyasal analiz yöntemiyle analizi yapılan sistematik deneylerdeki sbh miktarlarının ve % verim değerlerinin incelenmesi

Sistematik deneyler sonucunda elde edilen numuneler içerisindeki SBH'ün miktar tayininde kullanılan bir diğer yöntem ise elektrokimyasal analiz yöntemidir. Bu yöntemin en büyük avantajı, 10^{-5} M konsantrasyonundaki SBH'ün bile analizinin hızlı bir şekilde yapılabilmesidir. Bu yöntemle göre analizi yapılan numunelerin oluşturulan LSV grafikleri Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'te verilmiştir.

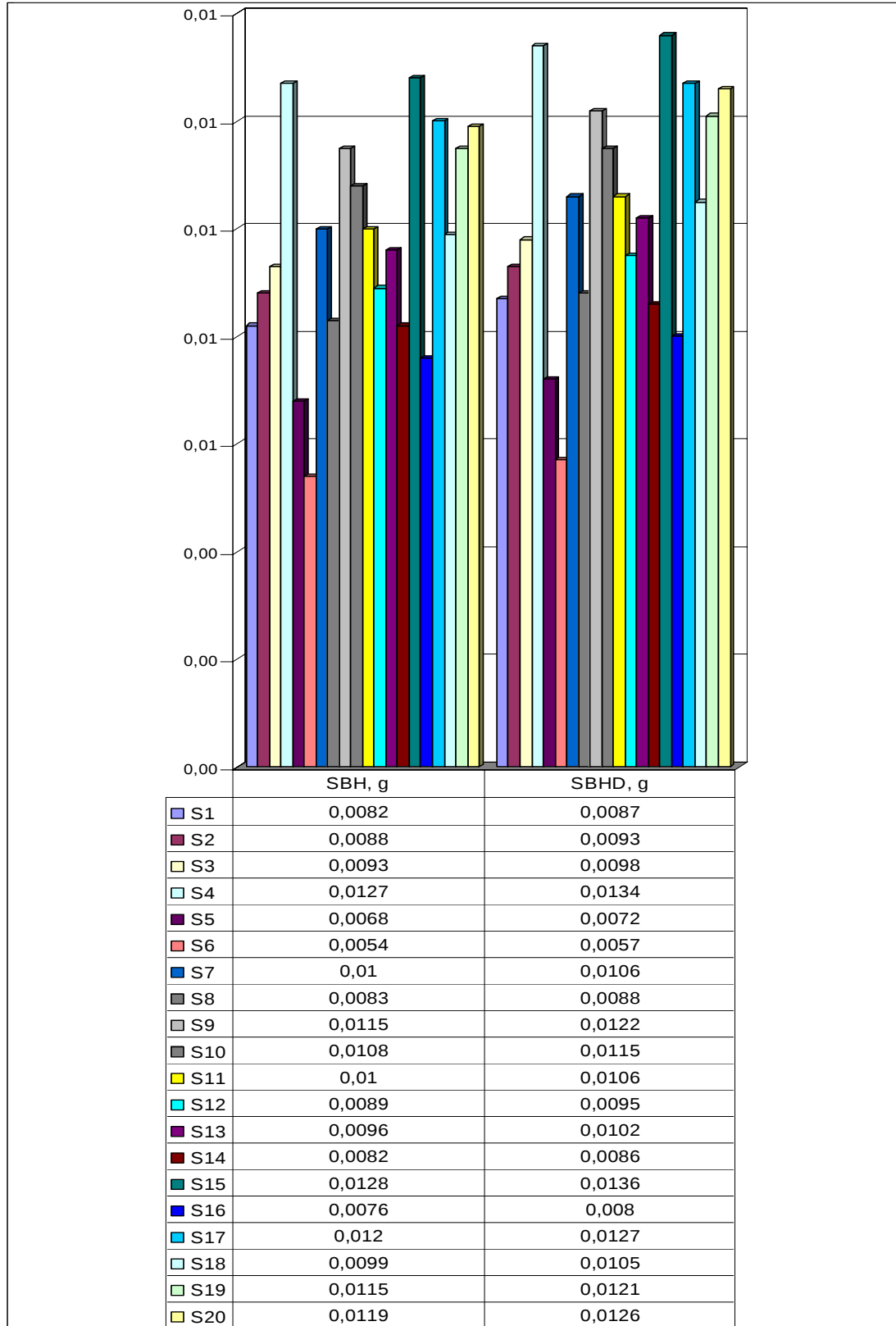


Şekil 6.23. S1-S10 aralığındaki numunelerin LSV grafikleri



Şekil 6.24. S11-S20 aralığındaki numunelerin LSV grafikleri

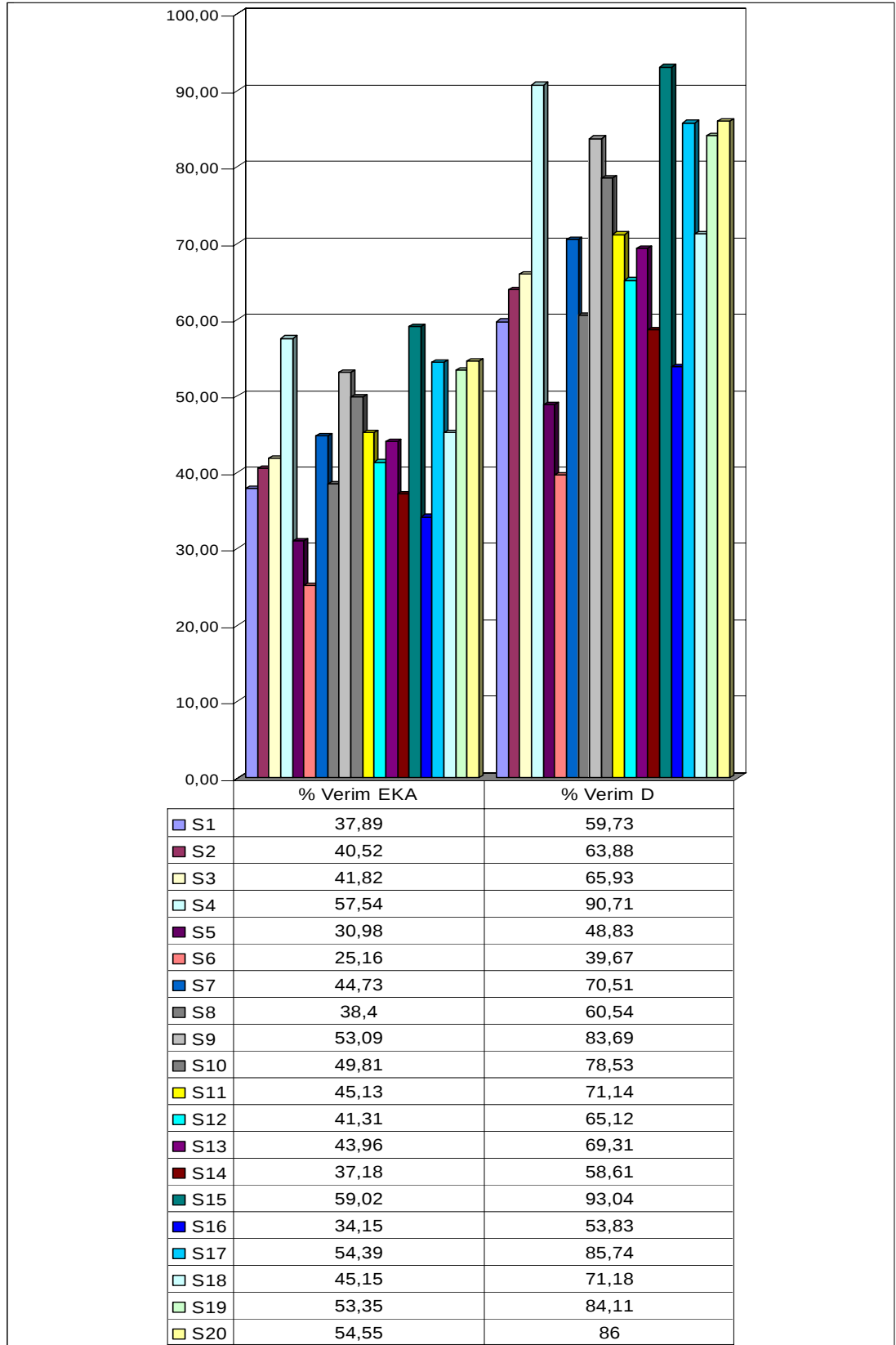
Şekil 6.23 ve Şekil 6.24 incelendiğinde sistematik deneylerde üretilen SBH numunelerinin pik akım değerlerinin $\sim (-) 0,6 - (-) 0,2$ V aralığında yer aldığı gözlemlenmiştir; bu akım değerlerinin kaynak araştırmasında belirlenen SBH pikleri ile aynı aralıkta yer aldığı, dolayısıyla yapılan deneysel çalışmalarda üretilen ürünün SBH olduğu belirlenmiştir [38]. Ayrıca, bu grafiklerden okunan pik akım değerleri (EK-22, Bkz. Çizelge 22.10) ve Şekil 5.14'te verilen kalibrasyon grafiği kullanılarak, numuneler içerisindeki SBH miktarları belirlenmiş, ancak kalibrasyon grafiğinden elde edilen değerlerin hatalı olduğu ve bir düzeltme faktörünün kullanımının gerektiği tespit edilmiştir (EK-22). Dolayısıyla, bu düzeltme faktörü kullanılarak düzeltilen SBH miktarları da (SBH_D) Şekil 6.25'te verilmiştir.



Şekil 6.25. Sistematik deneyler için elektrokimyasal analiz yöntemiyle belirlenen sbh miktarları

Ayrıca, Şekil 6.25'teki düzeltilmiş SBH miktarları kullanılarak % Verim_{EKA} değerleri hesaplanmış (EK-22, Bkz. Çizelge 22.10); elde edilen verim değerlerinin *HCl asit ile B₂O₃ analiz yöntemine* göre elde edilen verim değerleri ile büyük farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle, yapılan % verim hesaplama sonuçlarının düzeltilmesi için bir faktörün daha gerektiği gözlemlenmiş (EK-22) ve bu faktör kullanılarak verim değerleri tekrar (% Verim_D) düzenlenmiştir. Elde edilen değerler ise, Şekil 6.26'da verilmiştir.

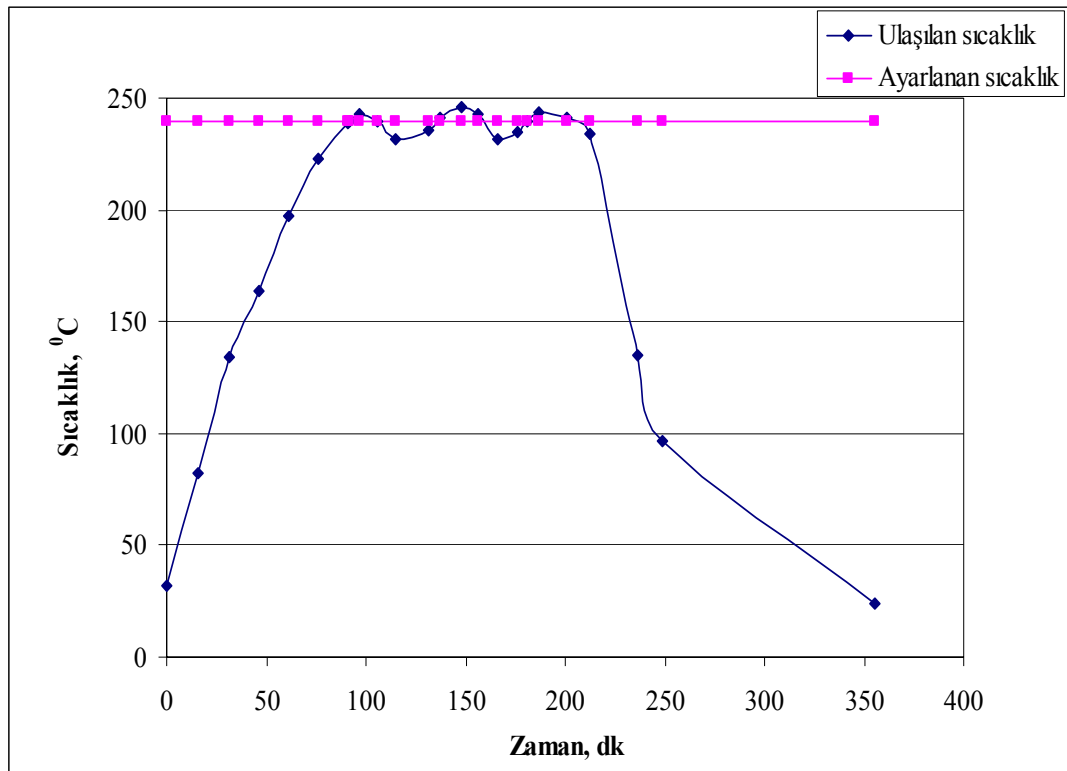
Elektrokimyasal analiz yöntemine göre yapılan analizler sonucunda, hem SBH'ün miktarının hem de % verim değerinin düzeltilmesi için ayrı ayrı düzeltme faktörlerinin kullanılmasının gerekliliği belirlenmiş; bu durumun ise analiz sonuçlarının doğruluktan uzaklaşmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yapılan analizlerde elektrokimyasal analiz yönteminin tekrarlanabilirliğinin düşük olduğu gözlemlenmiş ve dolayısıyla bu yöntemin kantitatif olarak değil, kalitatif olarak kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.



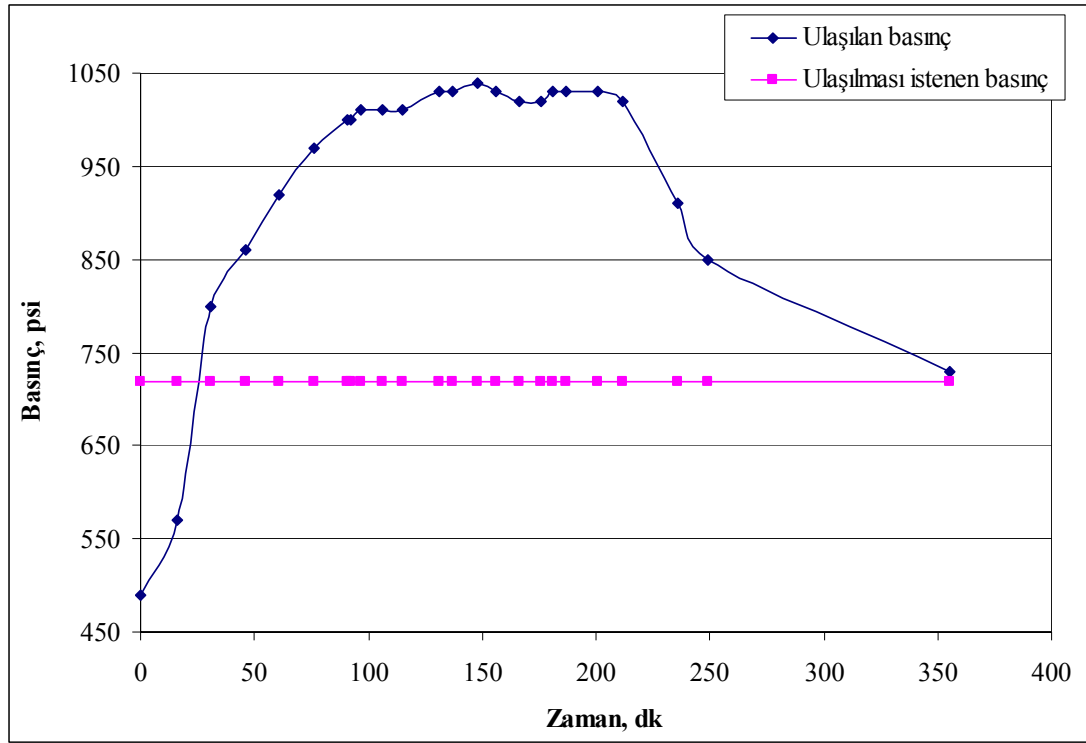
Şekil 6.26. Elektrokimyasal analiz yöntemiyle belirlenen % sbh verim değerleri

6.2.3. Sodyum borhidrür üretiminde saf tmb yerine tmb-m azeotropunun kullanılmasının getirdiği sonuçların incelenmesi

Saf TMB ile gerçekleştirilen SBH üretim deneyleri sonucunda belirlenen optimum koşullar kullanılarak, TMB-M azeotropu ile SBH üretim deneyi yapılmıştır. Bu deney sonucunda elde edilen sıcaklık-zaman grafiği Şekil 6.27’de, basınç-zaman grafiği ise Şekil 6.28’de verilmiştir.

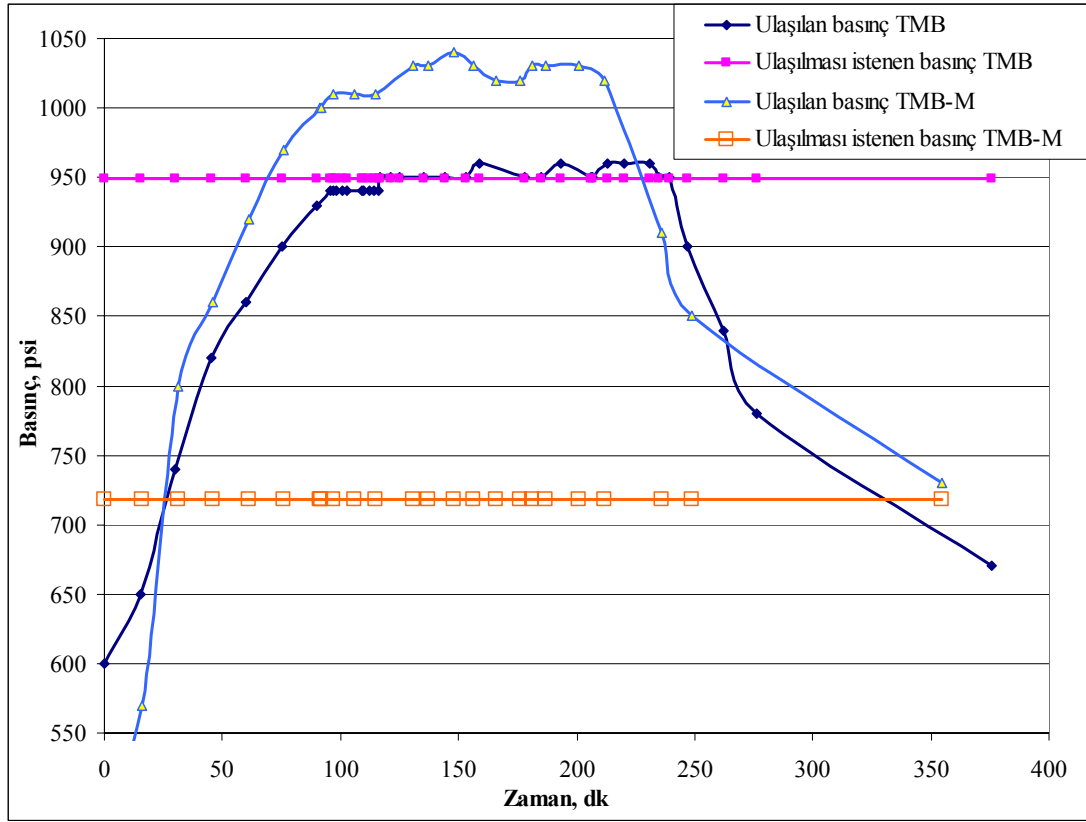


Şekil 6.27. Tmb-m azeotropu ile yapılan sbh üretim deneyinin sıcaklık-zaman grafiği



Şekil 6.28. Tmb-m azeotropu ile yapılan sbh üretim deneyinin basınç-zaman grafiği

Şekil 6.27 incelendiğinde reaksiyon sıcaklığının 232-246°C aralığında azalan ve artan düzenli bir salınım yaptığı; Şekil 6.28 incelendiğinde ise, reaksiyon basıncının 1030 psi'a kadar çıktığı belirlenmiştir. Basıncıdaki artışın çok fazla olması, basınç kontrolünü zorlaştırmakta ve reaktörün patlama riskini artırmaktadır. Bu basınç değeri, sistematik deneylerde elde edilen yüksek sıcaklık grafiklerinden biriyle (S1) kıyaslandığında (Şekil 6.29), basıncın ne kadar tehlikeli bir şekilde arttığı daha açık bir biçimde görülecektir.



Şekil 6.29. S1 deneyi ile azeotrop deneyinin basınç değerlerinin kıyaslanması

TMB-M azeotropu ile yapılan deneysel çalışma sonucunda 8,2096 g ürün elde edilmiş; bu ürünün *katı analiz* ve *elektrokimyasal analiz* yöntemleriyle yapılan analizi sonucunda SBH'ün % verim değerinin sırasıyla % 57 ve % 51,8 olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak, TMB-M azeotropu ile yapılan çalışmalarda hem basıncın fazla yükselmesiyle oluşan risk hem de saf TMB ile yapılan çalışmalara göre daha düşük verimle SBH elde edilmesinden dolayı, SBH üretiminde azeotrop kullanımının uygun olmadığı belirlenmiştir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Trimetil Borat Üretimi İçin Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen Sonuçlar ve Öneriler

TMB üretimini gerçekleştirmek için metanol ve borik asit kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen önemli hususlar şunlardır:

- Farklı metanol miktarlarıyla yapılan deneyler sonucunda elde edilen tüm numunelerin berrak olması, su tutucu özelliğinden dolayı kullanılan kalsiyum klorürün reaksiyon sonucu oluşan suyu tuttuğu belirlenmiştir. Çünkü, su ile TMB-M azeotropu reaksiyona girdiği zaman borik aside dönüşmekte ve dolayısıyla beyaz renkli çözelti oluşmaktadır.
- Yapılan kaynak araştırmasına göre, dört mol metanol ile bir mol borik asidin reaksiyonu sonucunda bir mol TMB-M azeotropu ve üç mol su oluşmaktadır. Ancak yapılan deney sonucunda dördüncü sıcaklık aralığında da numune alınmasından dolayı, bu mol oranı ile çalışılan deneyde borik asit ile metanolün tam reaksiyona girmediği belirlenmiştir.
- TMB analizi için kullanılan yaş analiz metoduna göre, saflaştırma işlemi uygulanan numune içerisindeki TMB miktarının % 100'den daha fazla bulunması, bu yöntemin TMB miktarının tayin edilmesinde uygun bir metot olmadığını göstermiştir.
- TMB miktarının belirlenmesi için uygulanan bir diğer metot ise, FTIR spektrumlarının oluşturulmasıdır. Bu spektrumlar kullanılarak sadece numuneler içerisindeki fonksiyonel grupların belirlenebilmesinden dolayı, FTIR analiz yönteminin kantitatif olarak değil kalitatif olarak daha sağlıklı sonuçlar vereceği belirlenmiştir.

- Deneysel çalışmalar sonucunda üretilen numunelerin FTIR spektrumları ile kaynak araştırması sonucunda elde edilen TMB-M azeotropunun FTIR spektrumu kıyaslandığında; altı mol metanol (ikinci deney) ile çalışılan deneyde elde edilen spektrum ile kaynak spektrumunun neredeyse birebir örtüştüğü gözlemlenmiş, dolayısıyla, yapılan deneysel çalışmanın doğru olduğu tespit edilmiştir.
- Saflaştırılan numunenin FTIR spektrumu incelendiğinde, numune içerisinde büyük miktarda trialkil borat yada bor-oksijen grubunun bulunduğu; ayrıca, spektrumda O-H pikinin de bulunmasında dolayı, numunenin tamamen saflaştırılmadığı belirlenmiştir.
- Saflaştırma işlemi uygulanan numunenin hangi saflıkta olduğunun belirlenmesi için uygulanan GC kromatograf yönteminin sonucunda numune içerisindeki TMB'nin % 98,8 saf olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, GC kromatogramının TMB miktarının tayin edilmesinde en uygun yöntem olduğu belirlenmiştir.
- Saflaştırma işlemi uygulanan numunede bulunan TMB miktarının tayini için kullanılan bir diğer yöntem ise, UV-GB spektrofotometresinin kullanılmasıdır. Bu yöntemin kullanılabilmesi için gerekli kalibrasyon grafiği, içerdikleri TMB miktarları GC kromatografi kullanılarak belirlenen numuneler ile hazırlanmalıdır. Aksi halde, kalibrasyon grafiği yanlış olmakta, dolayısıyla TMB analizi için UV-GB spektroskopisi kullanılamamaktadır.
- Kalsiyum klorürün geri kazanılması için yapılan işlemler sonucunda, reaksiyonlarda kullanılan kalsiyum klorürün % 23,77'si geri kazanılmıştır. Geri dönüşümü sağlanan kalsiyum klorürün diğer deneylerde kullanılabilir olması, ekonomi açısından faydalı, dolayısıyla verimli bir işlemdir.

Elde edilen bu sonuçların ışığında, TMB üretimi için uygulanan deneysel çalışmanın doğru olduğu ve analiz yöntemlerinden miktar tayininin belirlenmesi için en uygun yöntemin GC kromatografi; numune içerisinde bulunan fonksiyonel grupların

belirlenmesinde kullanılacak en uygun yönteminde FTIR spektrumlarının oluşturulması olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, farklı metanol miktarlarıyla yapılan deneyler sonucunda en verimli deneyin altı mol metanol (ikinci deney) ile çalışılan deney olduğu belirlenmiştir. Çünkü, bu deneyde hem TMB'nin kütlece yüzdesi yüksek (% 69,07), dolayısıyla reaksiyon verimi yüksektir; hem de numunenin FTIR spektrumu literatür FTIR spektrumu ile neredeyse örtüşmektedir.

Yapılan çalışmaların sonucunda dikkat edilmesi ve alınması gereken önlemler ise aşağıda sıralanmıştır.

- Soğuk ortam koşullarında çalışılması durumunda, TMB üretimi için kullanılan deney düzeneği mutlaka izole edilmelidir.
- Deneyde kullanılan malzemeler mutlaka kuru olmalıdır.
- Hiçbir koşulda numuneler içerisine su kaçırılmamalıdır. Aksi halde, TMB hidrolize uğrayarak, borik asite dönüşmektedir.
- TMB üretim reaksiyonu ekzotermik olduğu için, deneyler boyunca sıcaklık sürekli kontrol edilmelidir.
- TMB, su ve nemli hava ile reaksiyona girerek patlayıcı ya da zehirleyici gazlar oluşturmaktadır. Bu nedenle, sudan uzak tutulmalı ve havanın nemi ile temas etmemesi için ağzı sıkıca kapatılmış kaplarda, serin ve kuru ortamlarda saklanmalıdır [39].
- TMB, çok çabuk parlayıp, patlamalara yol açtığı için ateş, kıvılcım gibi yanıcı etkiye neden olan kaynaklardan uzak tutulmalıdır [39].

7.2. Sodyum Borhidrür Üretimi İçin Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen Sonuçlar ve Öneriler

SBH üretim deneyleri sonucunda elde edilen önemli noktalar şunlardır:

- SBH üretim reaksiyonunda ısı iletimini ve sıvı ortamın oluşumunu sağlayan mineral yağın üretilen SBH'den uzaklaştırılması için uygun bir çözücüyle ekstraksiyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Yapılan kaynak araştırmasında yaygın olarak kullanılan çözücülerin sıvı amonyak ve birincil aminler olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, deneysel çalışmalarda IPA ve sıvı amonyak çözeltilerinin kullanımı tercih edilmiştir.
- IPA'nın çözücü olarak kullanıldığı deneysel çalışmalarda, mineral yağın ortamdaki uzaklaştırılamadığı, dolayısıyla ek bir çözücünün kullanımının (toluen) gerektiği belirlenmiştir. Bu durum ise, hem SBH üretim maliyetini hem de ürün kayıplarını artırmaktadır. Ayrıca yapılan bu çalışmada, SBH'ün IPA ile tam ekstrakte edilemediği ve tam ürün elde edilemediği belirlenmiştir.
- SBH'ün ekstraksiyonunda amonyak çözeltisi kullanıldığında, yağ ile amonyak çözeltisinin birbiri içersinde çözünmediği gözlemlenmiştir. Bu durum, yağın uzaklaştırılması için ek bir çözücünün kullanılmasının gerekmediğini göstermektedir. Dolayısıyla amonyak çözeltisinin kullanımı, SBH üretim prosesini daha ekonomik hale getirmektedir. Ayrıca, amonyak çözeltisinin kullanıldığı deneylerde SBH'ün sorunsuz üretilbildiği belirlenmiştir.
- Yapılan kaynak araştırmasında, SBH üretiminin yüksek basınç şartlarında gerçekleştiği belirtilmiş, ancak atmosfer şartlarında üretimin gerçekleşip gerçekleşmediği incelenmemiştir. Bu nedenle, yüksek sıcaklık ve basınç şartlarının getirdiği yüksek üretim maliyetlerinin azaltılabilmesi için, SBH üretim reaksiyonunun atmosfere açık sistemlerde gerçekleşip gerçekleşmeyeceğinin belirlenmesi için bazı çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda, atmosfere

açık sistemlerde hammadde olarak kullanılan TMB'nin buharlaşarak uzaklaştığı ve SBH'nin üretilmediği belirlenmiştir. Dolayısıyla, TMB'nin reaksiyon boyunca sıvı halde kalabilmesi için, mutlaka yüksek basıncın gerekli olduğu ve bu basıncın sağlanması için SBH ile reaksiyona girmeyen bir inert gazın kullanılmasının gerektiği belirlenmiştir. Bu reaksiyonun ise, yüksek sıcaklık ve basınca dayanaklı otoklav sisteminde gerçekleştirilmesinin uygun olduğuna karar verilmiştir.

- Kaynak araştırmasına göre, SBH üretiminde istenmeyen yan reaksiyonların ve yan ürünlerin oluşumunun engellenebilmesi için, NaH'nin molce % 10 fazla kullanımının gerektiği belirlenmiş; bu nedenle farklı mol miktarlarında NaH ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda NaH'nin % 10 fazla kullanıldığında üretilen ürün miktarının arttığı gözlemlenmiş; ancak NaH'nin yüksek maliyetinden dolayı, molce % 5 fazla kullanımının yeterli olacağı belirlenmiştir.
- Yine, SBH üretiminde önemli bir parametre olan süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece yüzde değerinin belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda, % 20 oranının kullanıldığı koşullarda daha fazla ürün elde edildiği görülmüştür.
- SBH üretimi için yürütülen ön deneysel çalışmaların sonucunda, Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre gerekli deneysel tasarım planı oluşturulmuş ve bu deneyler sonucunda elde edilen ürünler katı analiz ve elektrokimyasal analiz yöntemleriyle analiz edilmiştir. Buna göre, katı analiz yöntemi kullanılarak yapılan deneyler sonucunda % 49,9-83,5 aralığında değişen verimle SBH üretildiği; elektrokimyasal analiz yönteminde ise, bu verimin % 39,7-93,0 aralığında değiştiği tespit edilmiştir.
- Elektrokimyasal analiz yöntemi ile hızlı sonuç alınabilmesi ve çok az miktarlardaki SBH'nin bile analizinin yapılabilmesinden (1×10^{-5} M SBH) dolayı, bu yöntemin SBH analizinde kullanılmasının uygun olduğu gözlemlenmiştir. Ancak, elektrokimyasal analiz yönteminin tekrarlanabilirliğinin düşük olması bu yöntemin

dezavantajdır. Dolayısıyla, bu analiz yönteminin kantitatif olarak değil, kalitatif olarak kullanımının daha uygun olduğu belirlenmiştir.

- Yapılan analizler sonucunda elde edilen SBH % verim değerleri, kaynak araştırmasına göre belirlenen değerler (% 86-94) ile benzerlik göstermektedir [10, 26]. Bu durum, yürütülen bu tez çalışmasında uygulanan SBH üretim yönteminin uygun ve verimli bir yöntem olduğunun göstergesidir.
- Deneysel tasarım planına göre yapılan SBH üretim deneyleri sonucunda, deneysel çalışmanın tekrarlanabilirliğinin var olduğu belirlenmiş (S15-20 deneyleri aralığı) ve SBH üretiminde optimum çalışma koşulları tespit edilmiştir. Buna göre; reaksiyon sıcaklığı 240°C, reaksiyon süresi 120 dk, süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarı kütlece % 20 ve reaksiyon basıncı 490-500 psi aralığındadır. Bu basınç değerinin ve çalışma sıcaklığının düşük olması, SBH üretim sistemin kontrolünü kolaylaştırmakta; bununla birlikte, reaksiyon sıcaklığının sağlanması için daha az enerji harcanmakta, dolayısıyla bu durum ekonomi açısından faydalı olmaktadır.
- Bunların yanı sıra, deneysel tasarım planına göre yapılan çalışmalarda, süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece % 20'nin altına indiğinde ve bu değerden daha fazla olduğunda, kaynak araştırmasında belirtildiği gibi SBH üretim veriminin düştüğü belirlenmiştir (% 49,9-81,9) [26].
- Saf TMB ile yapılan deneyler sonucunda belirlenen optimum çalışma koşulları ile SBH üretiminde saf TMB yerine TMB-M azeotropunun kullanılmasıyla gerçekleştirilen üretim reaksiyonunda, reaksiyon basıncının tehlikeli boyutta artması ve saf TMB'ın kullanıldığı reaksiyonlara göre daha düşük verimle (katı analizine göre % 57, elektrokimyasal analize göre % 51,8) SBH elde edilmesinden dolayı, SBH üretiminde TMB-M azeotropunun kullanılmasının uygun olmadığına karar verilmiştir.

Yukarıda belirtilen çalışmalar sonucunda, SBH üretiminde alınması gereken bazı önlemler şunlardır:

- Reaktöre önce NaH, daha sonra mineral yağ eklenmeli ve mutlaka seri bir şekilde TMB ortama eklenerek sistem kapatılmalıdır. Aksi halde, TMB buharlaşarak uzaklaşmakta ve reaksiyon gerçekleştirilememektedir.
- Reaksiyon boyunca ve sistemin soğutulması sırasında sürekli karıştırma işlemi uygulanmalıdır. Aksi halde, reaktör içerisinde karışım donmaktadır.
- Reaksiyon ürünlerinin ekstraksiyonunda kullanılan amonyak çözeltisi ortama yavaş yavaş eklenmelidir. Aksi halde, reaksiyona girmeden ortamda kalan NaH hidrolize uğrayarak sıcaklık artışına neden olmakta ve karışım köpürerek taşmaktadır.
- Ekstraksiyon sonrasında alınan amonyak + SBH fazı, en fazla 120°C sıcaklığında kurutulmalıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda yapılan kurutma işlemlerinde, SBH çok fazla kuruyarak sertleşmekte ve kurutma kabından alınamamaktadır.
- Kurutulan SBH, ağzı kapaklı kaplarda ve desikatör içersinde muhafaza edilmeli; ürünün nem ve su ile teması kesinlikle engellenmelidir.

KAYNAKLAR

1. Bideci, F., “Trimetil borat üretimi”, KM 491 Bitirme Ödevi, **Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**, Ankara, 2 (2005).
2. Pehlivan, Y., Çetinkaya, M., “Bor ve temiz enerji”, **Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı**, İstanbul, 1-11 (2007).
3. İnternet : Kırka Bor İşletme Müdürlüğü “Bor hakkında bilmek istedikleriniz” <http://www.kirkalilar.org/kbm.htm> (2005).
4. İnternet : TMMBO Metalurji Mühendisleri Odası “Bor raporu” http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_1158.pdf (2003).
5. İnternet : Eti Maden İşletmeleri “Bor ürünleri hakkında genel bilgi” http://www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangisayfa=4_sayfa_a_1 (2008).
6. İnternet : Duruduygu, E., “Bor: Bir inceleme ve öneriler” <http://www.parkgroup.com.tr/documents/167251898047b310206b782.doc> (2008).
7. Bideci, F., Uysal B. Z., “Trimetil borat ile sodyum borhidrür üretimi”, **II. Ulusal Bor Çalıştayı**, Ankara, 41-47 (2008).
8. Ortega, J. V., Wu, Y., Amendola, S. C., Kelly, M. T., “Processes for synthesizing alkali metal borohydride compounds”, **United States Patent**, 6586563 B1 (2003).
9. Bilici, M. S. U., “Sodyum borhidrür üretim yöntemleri”, **II. Uluslararası Bor Sempozyumu**, Eskişehir, 119-125 (2004).
10. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., “Methods of preparing alkali metal borohydrides”, **United States Patent**, 2534533 (1950).
11. Sanlı, E., Çelikkan, H., Uysal, B. Z. ve Aksu, M. L., “Anodic behaviour of Ag metal electrode in direct borohydride fuel cells”, **Int. Jr. of Hydrogen Energy**, 31: 1920-1924 (2006).
12. Sanlı, E., Uysal, B. Z., Çelikkan, H. ve Aksu, L., “Evaluation of silver anode for direct NaBH₄/H₂O₂ fuel cell”, **Proceedings 2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2007**, İstanbul, (2007).
13. Sanlı, E., Uysal, B. Z., Aksu, M. L., Çelikkan, H., “Taşınabilir doğrudan borhidrürlü/peroksitli yakıt pili test hücresinde performans çalışması”, **II. Ulusal Bor Çalıştayı**, Ankara, 15-22 (2008).

14. İnternet : Wu, Y., Millenium Cell Inc. “Hydrogen storage via sodium borohydride” http://gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogen_workshop/Wu.pdf (2003).
15. Natarajan, R., “System for production of hydrogen with metal hydride and a method”, **United States Patent**, 2006/0257314 A1 (2006).
16. Zhang, J., Fisher, T. S., Gore, J. P., Hazra, D., Ramachandran, P. V., “Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis”, **Int. Jr. of Hydrogen Energy**, 31: 2292-2298 (2006).
17. Özer, Ö., Çelikkan, H., Gündüz, U. ve Uysal, B. Z., “Recycling sodium metaborate to sodium borohydride – sodyum metaboratın geri dönüşümü ile sodyum borhidrür üretimi”, **Proceedings of 3rd Intn. Boron Symposium**, Ankara, 393-396 (2006).
18. Gögce, Ö. Ö., “Sodyum metaboratın geri dönüşümü ile sodyum borhidrür üretimi”, **II. Ulusal Bor Çalıştayı**, Ankara, 55-59 (2008).
19. Kayacan, İ., Doğan, Ö. M., Uysal, B. Z., “Hidrojen atmosferinde susuz boraks ve Mg kullanılarak sodyum borhidrür üretimi”, **II. Ulusal Bor Çalıştayı**, Ankara, 33-39 (2008).
20. Wu, Y., Kelly, M. T., Ortega, J. V., “Review of chemical processes for the synthesis of sodium borohydride”, **Millenium Cell Inc.**, Under DOE Cooperative Agreement, 1-8 (2004).
21. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., “Preparation of alkali metal compounds, **United States Patent**, 2461661 (1949).
22. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., “Preparation of alkali metal borohydrides”, **United States Patent**, 2461662 (1949).
23. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., “Preparation of alkali metal borohydrides”, **United States Patent**, 2461663 (1949).
24. Hansley, V. L., Pryde, E. H., “Preparation of sodium borohydride”, **United States Patent**, 2934401 (1960).
25. Bragdon, R. W., “Preparation of sodium borohydride”, **United States Patent**, 2926991 (1960).
26. Pecak, V., Vit, J., Prochazka, V., “Process for preparing borohydrides”, **GB Patent**, 1155304 (1969).
27. Obut, A., Girgin, İ., “Trimetil borat [B(OCH₃)₃] üretim yöntemleri”, **Madencilik**, 42 (4): 37-42 (2003).

28. Bideci, F., “Trimetil borat üretimi”, KM 492 Lisans Araştırma Projesi, **Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**, Ankara, 1-117 (2006).
29. Karakoç, G., Demirhan, M. H., Maraşlıoğlu, D., Bideci, F., Ergül, T., Yılmaz, O., Mergen, A., Uysal, B. Z., “Sodyum borhidrür üretiminde başlangıç maddesi: Trimetil borat”, **III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi**, İstanbul, 65-69 (2006).
30. Mason, R. G., “Improvements in or relating to the production of trimethyl borate”, **GB Patent**, 818062 (1959).
31. May, F. H., “A process for resolving an azeotrope consisting of methanol and a tri-borate ester of methanol, or consisting of ethanol and a tri-borate ester of ethanol”, **GB Patent**, 864226 (1961).
32. Wade, R. C., Ipswich, McSharry, J. J., Banus, M. D., “Method for extracting sodium borohydride”, **United State Patent**, 2942934 (1960).
33. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü AR-GE Merkezi Personeli Özel Görüşme, (2006).
34. Arslan, R., “Trimetil borat üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 60-63 (2007).
35. İnternet : Sigma-Aldrich Inc. “Trimethyl Borate, Azeotrope”
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/452939?CHE>
(2006).
36. Gündüz, T., “İnstrümental analiz”, Beşinci Baskı, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 135-139 (1999).
37. Socrates, G., “Infrared and raman characteristics group frequencies: Tables and charts”, 3rd ed., **John Wiley and Sons Ltd.**, 247-252 (2001).
38. Çelikkan, H., Şahin, M., Aksu, M. L., Veziroğlu, T. J., “The investigation of the electrooxidation of sodium borohydride on various metal electrodes in aqueous basic solutions”, **Int. Jr. of Hydrogen Energy**, 32: 588-593 (2007).
39. İnternet : Matheson Tri-Gas Inc. “Material Safety Data Sheet”,
<http://www.mathesontrigas.com/pdfs/msds/00227178.pdf> (2003).
40. İnternet : National Institute of Standards and Technology (NIST) “Boric acid, trimethyl ester”
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=trimethyl+borate&Units=SI&cTG=on&cTC=on&cTP=on&cTR=on&cSO=on> (2008).

41. Selimoğlu, G., “Şeker pancarı küspesinden özütlemeli tepkimeyle furfural üretimi için uygun koşulların belirlenmesi”, KM 492 Lisans Araştırma Projesi, **Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**, Ankara, 20-25 (2006).

EKLER

EK.1 Farklı miktarlarda metanol ile yapılan deneysel çalışmalarda kaydedilen veriler

Farklı miktarlarda metanol kullanılarak üretimi yapılan trimetil borat için gerekli veriler aşağıdaki çizelgelerde belirtilmiştir.

Çizelge 1.1. Beş mol metanolle çalışılan deneyde elde edilen veriler

Hammaddelerin karıştırılma zamanı : 13:18 Ortam sıcaklığı : 9°C İlk damlanın alındığı zaman : 13:42 İlk damlanın alındığı sıcaklık : 48°C Deneyin bitiş zamanı : 17:03				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, dk	Sıcaklık Aralığı, °C	Hacim, ml	Yoğunluk, g/ml
1	26	48-53,5	47	0,8889
2	41	53,5-56	50	0,8980
3	66	56-62	68	0,8384
4	48	62 (sabit)	22	0,8163
5	20	62,5-66	8	0,8000

Çizelge 1.2. Altı mol metanolle çalışılan ilk deneyde elde edilen veriler

Hammaddelerin karıştırılma zamanı : 14:45 Ortam sıcaklığı : -10°C İlk damlanın alındığı zaman : 15:56 İlk damlanın alındığı sıcaklık : 46°C Deneyin bitiş zamanı : 18:20				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, dk	Sıcaklık Aralığı, °C	Hacim, ml	Yoğunluk, g/ml
1	14	46-53,5	24	0,9184
2	66	53,5-58	98	0,8788
3	43	58-62	61	0,8384
4	21	62-65	32	0,8367

EK.1 (Devam) Farklı miktarlarda metanol ile yapılan deneysel çalışmalarda kaydedilen veriler

Çizelge 1.3. Altı mol metanolle çalışılan ikinci deneyde elde edilen veriler

Hammaddelerin karıştırılma zamanı : 10:27 Ortam sıcaklığı : 10°C İlk damlanın alındığı zaman : 11:02 İlk damlanın alındığı sıcaklık : 48°C Deneyin bitiş zamanı : 15:12				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, dk	Sıcaklık Aralığı, °C	Hacim, ml	Yoğunluk, g/ml
1	52	48-53,5	64	0,8889
2	43	53,5-56	40	0,8776
3	102	56-62	88	0,8384
4	53	62-65	32	0,8163

Çizelge 1.4. Yedi mol metanolle çalışılan deneyde elde edilen veriler

Hammaddelerin karıştırılma zamanı : 10:37 Ortam sıcaklığı : 13°C İlk damlanın alındığı zaman : 11:01 İlk damlanın alındığı sıcaklık : 47,5°C Deneyin bitiş zamanı : 13:37				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, dk	Sıcaklık Aralığı, °C	Hacim, ml	Yoğunluk, g/ml
1	5,35	47,5-53,5	12	0,8980
2	37	53,5-56	76	0,8687
3	68	56-62	117	0,8571
4	45	62-65	58	0,8182

EK.1 (Devam) Farklı miktarlarda metanol ile yapılan deneysel çalışmalarda kaydedilen veriler

Çizelge 1.5. Sekiz mol metanolle çalışılan deneyde elde edilen veriler

Hammaddelerin karıştırılma zamanı : 9:34 Ortam sıcaklığı : 12°C İlk damlanın alındığı zaman : 10:15 İlk damlanın alındığı sıcaklık : 49°C Deneyin bitiş zamanı : 14:12				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, dk	Sıcaklık Aralığı, °C	Hacim, ml	Yoğunluk, g/ml
1	31,38	49-53,5	40	0,8889
2	30,08	53,5-56	48	0,8776
3	118	56-62	160	0,8283
4	57	62-65	58	0,8163

Çizelge 1.6. Dokuz mol metanolle çalışılan deneyde elde edilen veriler

Hammaddelerin karıştırılma zamanı : 13:46 Ortam sıcaklığı : 15°C İlk damlanın alındığı zaman : 14:08 İlk damlanın alındığı sıcaklık : 44°C Deneyin bitiş zamanı : 17:41				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, dk	Sıcaklık Aralığı, °C	Hacim, ml	Yoğunluk, g/ml
1	15,38	44-53,5	25	0,8788
2	16,22	53,5-56	34	0,8776
3	118	56-62	223	0,8384
4	63	62-65	65	0,8163

EK-2 Yoğunluk belirlemede kullanılan piknometrelerin gerçek yoğunluklarının belirlenmesi

Sıvı numunelerin yoğunluklarının belirlenmesinde kullanılan üç adet piknometrenin, gerçek hacimlerinin belirlenmesi için aşağıda verilen yöntem uygulanmıştır.

- Piknometrelerin boş olarak kütleleri (darası) belirlenir.
- Piknometre içerisine saf su doldurulur ve kapağı kapatılır. Piknometre etrafına taşan su dikkatlice silinir ve tekrar kütlesi ölçülür.
- Piknometre içerisindeki suyun hacmi 0,05 hassasiyetle ölçüm yapabilen pipet yardımıyla belirlenir ve piknometrenin gerçek hacmi olarak kaydedilir.
- Piknometreye konulan suyun yoğunluğu Eş. 2.1'den hesaplanır ve suyun literatür yoğunluğu (1,00 g/ml) ile karşılaştırılarak, yoğunluk ölçümlerindeki hata belirlenir.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

burada ρ , numunenin yoğunluğu, g/ml
 m , numunenin kütlesi, g
 V , piknometre hacmi, ml

Yukarıda anlatılan yönteme göre ulaşılan sonuçlar Çizelge 2.1'de verilmiştir.

EK-2 (Devam) Yoğunluk belirlemede kullanılan piknometrelerin gerçek yoğunluklarının belirlenmesi

Çizelge 2.1. Piknometrelerin gerçek hacimleri

Piknometre-1 (5 ml)	Piknometre-2 (10 ml)	Piknometre-3 (5 ml)
Dara: 10,2000 g	Dara: 10,2000 g	Dara : 10,2624 g
Su ile doluyken kütle: 15,2 g	Su ile doluyken kütle: 20 g	Su ile doluyken kütle: 15,3211 g
Suyun kütlesi: (15,2 - 10,2) = 5 g	Suyun kütlesi: (20,1 - 10,2) = 9,9 g	Suyun kütlesi: (15,3211 - 10,2624) = 5,0587 g
Suyun hacmi: 4,9 ml	Suyun hacmi: 9,9 ml	Suyun hacmi: 5 ml
$\rho = \frac{5}{4,9} = 1,02 \text{ g / ml}$ $\cong 1,00 \text{ g / ml}$	$\rho = \frac{9,9}{9,9} = 1,00 \text{ g / ml}$	$\rho = \frac{5,0587}{5} = 1,01 \text{ g / ml}$ $\cong 1,00 \text{ g / ml}$

Çizelge 2.1'e göre, piknometrelerle yapılan yoğunluk ölçümlerinde herhangi bir hata olmayacaktır, çünkü suyun hesaplanan yoğunluğu literatür yoğunluğuna eşittir.

EK-3 Trimetil borat numunelerinin yoğunluklarının belirlenmesi

Farklı metanol miktarlarıyla yapılan trimetil borat üretimlerinde elde edilen numunelerin yoğunluklarının belirlenmesi

Numunelerin yoğunluklarının belirlenmesinde aşağıdaki yöntem izlenmiştir.

- Piknometre içerisine numune doldurulur ve kapağı kapatılır. Piknometre etrafına taşan numune dikkatlice silinir ve kütlesi ölçülür.
- Ölçülen kütleden piknometrenin darası çıkarılarak numunenin ağırlığı bulunur.
- Eş. 2.1 (EK-2) kullanılarak, numune yoğunlukları belirlenir.

Örnek hesaplama

Dört mol metanol ile çalışılan deneyde ilk sıcaklık aralığında alınan numunenin piknometre ile ölçülen ağırlığı 14,6 g ve piknometre hacmi 4,9 ml. Bu durumda;

$$\text{Numunenin kütlesi} = 14,6 - 10,2 = 4,4 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{4,4}{4,9} = 0,8980 \text{ g / ml}$$

Diğer numunelerin yoğunlukları ise Çizelge 3.1’de verilmiştir.

EK-3 (Devam) Trimetil borat numunelerinin yoğunluklarının belirlenmesi

Çizelge 3.1. Trimetil borat üretiminde elde edilen numunelerin yoğunlukları

Metanol Miktarı, mol	Numune	Numunenin Piknometre İle Ölçülen Kütlesi, g	Kullanılan Piknometre Hacmi, ml	Yoğunluk, g/ml
4	1	14,6	4,9	0,8980
	2	14,5	4,9	0,8776
	3	18,4	9,9	0,8283
	4 ¹	3,60	4 ml	0,9000
5	1	19,0	9,9	0,8889
	2	14,6	4,9	0,8980
	3	18,5	9,9	0,8384
	4	14,2	4,9	0,8163
	5 ²	0,80	1 ml	0,8000
6 (ilk deney)	1	14,7	4,9	0,9184
	2	18,9	9,9	0,8788
	3	18,5	9,9	0,8384
	4	14,3	4,9	0,8367
6 (ikinci deney)	1	19,0	9,9	0,8889
	2	14,5	4,9	0,8776
	3	18,5	9,9	0,8384
	4	14,2	4,9	0,8163
7	1	14,6	4,9	0,8980
	2	18,8	9,9	0,8687
	3	14,4	4,9	0,8571
	4	18,3	9,9	0,8182
8	1	19,0	9,9	0,8889
	2	14,5	4,9	0,8776
	3	18,4	9,9	0,8283
	4	14,2	4,9	0,8163
9	1	18,9	9,9	0,8788
	2	14,5	4,9	0,8776
	3	18,5	9,9	0,8384
	4	14,2	4,9	0,8163

¹ Piknometre ile ölçüm yapabilmek için yeterli hacimde numune olmadığından, bu numunenin ağırlığı ölçülmüş ve hacmi şırınga yardımıyla belirlenerek yoğunluğu hesaplanmıştır.

² Yoğunluğunun belirlenmesinde 4 mol 4. numune ile aynı işlem uygulanmıştır.

EK-4 Tmb-m azeotropunun saflaştırılmasında kullanılan gerekli bilgiler

Saflaştırma işleminden önce ve sonra elde edilen numunenin yoğunluğunun belirlenmesi

Farklı metanol miktarıyla çalışılan deneyler sonucunda ilk sıcaklık aralığında elde edilen her numuneden 4,8 ml alınarak bir araya getirilmiş ve toplam 33,6 ml numune elde edilmiştir. Bu numunenin piknometre ile ölçülen ağırlığı 19,0 g ve piknometre hacmi 9,9 ml. Bu durumda;

$$\text{Numunenin kütlesi} = 19,0 - 10,2 = 8,8 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{8,8}{9,9} = 0,889 \text{ g / ml}$$

Saflaştırma işleminden sonra elde edilen numunenin piknometre ile ölçülen ağırlığı 14,9 g ve piknometre hacmi 4,9 ml. Buna göre;

$$\text{Saflaştırma sonrası numunenin kütlesi} = 14,9 - 10,2 = 4,7 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{4,7}{4,9} = 0,959 \text{ g / ml}$$

Saflaştırma işleminde kullanılacak kalsiyum klorür miktarının belirlenmesi

Bir mol borik asit ile altı mol metanol arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda 136 g TMB-M azeotropu oluşmakta ve azeotropun içerisindeki metanolün tutulması için 12,8 g kalsiyum klorür kullanılmaktadır. Deneysel çalışma sonucunda elde edilen 26,6 ml numune içerisindeki metanolün tutulması için kullanılan kalsiyum klorür miktarı ise, basit oran-orantı metoduyla belirlenmiştir. Buna göre;

EK-4 (Devam) Tmb-m azeotropunun saflaştırılmasında kullanılan gerekli bilgiler

$$m_{\text{gerekli } CaCl_2} = m_{\text{teorik } CaCl_2} \times \frac{m_{\text{numune}}}{m_{\text{teorik TMB-M azeotropu}}} \quad (4.1)$$

$$m_{\text{numune}} = V_{\text{numune}} \times \rho_{\text{numune}} = 26,6 \text{ ml} \times 0,889 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \cong 23,6474 \text{ g}$$

burada m_{numune} , numunenin ağırlığı, g
 V_{numune} , numunenin hacmi, ml
 ρ_{numune} , numunenin yoğunluğu, g/ml

$$m_{\text{gerekli } CaCl_2} = 12,8 \times \frac{23,6474}{136} = 2,226 \text{ g} \cong 2,2 \text{ g}$$

EK-5 Sodyum borhidrür üretiminde gerekli trimetil borat için yapılan ek çalışmalar

SBH üretiminde hammadde olarak kullanılan trimetil borat, farklı metanol miktarlarıyla yapılan üretim deneyleri sonucunda (Bkz. Bölüm 4.1.2) elde edilmiştir. Ancak, üretilen trimetil boratın miktarı yeterli olmadığı için 6 mol metanol kullanılarak 4 kez daha üretim yapılmıştır. Bu ek deneyler sırasında kaydedilen veriler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sodyum borhidrür üretimi için gerekli trimetil borat için yapılan ek çalışmalarda kaydedilen veriler

Deney	Numunenin Toplandığı Zaman, dk	Sıcaklık Aralığı, °C	Hacim, ml
1	50	45-56	87
2	79	44-56	83
3	69	45-56	92
4 ¹	94	47-56	79

Çizelge 5.1’de verilen deney-1, deney-2 ve deney-3’te üretilen ürünler saflaştırılarak; deney-4’te üretilen ürün ise saflaştırılmadan direk olarak SBH üretiminde kullanılmıştır.

¹ Üretilen TMB-M azeotopunun yoğunluğu 0,892 g/ml’dir.

EK-6 Sodyum borhidrür üretiminde kullanılan trimetil boratın saflaştırılması

Farklı metanol miktarlarıyla yapılan TMB üretim deneyleri sonucunda elde edilen TMB-M azeotropları (EK-1) bir araya getirilerek toplam 1285 ml çözelti meydana getirilmiştir. Bu çözeltiden belirli hacimlerde 3 kısım alınmış (500 ml, 530 ml ve 255 ml) ve her bir kısım ikinci bir distilasyon işlemine tabi tutulmuştur. Distilasyon işleminde $\sim 47-56^{\circ}\text{C}$ ve $56-65^{\circ}\text{C}$ aralığındaki ürünler ayrı ayrı toplanmış; $47-56^{\circ}\text{C}$ aralığında sırasıyla 211 ml, 200 ml ve 105 ml TMB-M azeotropu elde edilmiştir. $47-56^{\circ}\text{C}$ aralığındaki azeotroplar ile Çizelge 5.1’de (EK-5) verilen numuneler karıştırılarak, Bölüm 4.2’de anlatılan yöntemle göre saflaştırılmıştır. Ancak, saflaştırma işlemi sırasında borat ve tuz tabakalarının birbirinden ayrılması için santrifüj işlemi yerine karışım ~ 20 dakika ayırma hunisinde bekletilmiştir.

Sodyum borhidrür üretiminde dört ayrı saf trimetil borat numunesi kullanılmıştır. Bu numunelerin toplam hacim miktarları, yoğunlukları ve saflaştırılmaları için kullanılan CaCl_2 miktarları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Sodyum borhidrür üretiminde kullanılan saf tmb’ın özellikleri

Numune No.	TMB-M			Saf TMB	
	Toplam Hacim, ml	Yoğunluk, g/ml	CaCl_2 , g	Hacim, ml	Yoğunluk, g/ml
1	150	0,9000	12,71	64	0,9302
2	198	0,8758	16,32	98	0,9202
3	300	0,8933	25,23	145	0,9387
4	100	0,9039	8,51	56	0,9452 ¹

¹ Bu numune içerisine 3. numuneden kalan bir miktar saf trimetil borat eklenmiş ve bu durumda 4. numunenin yeni yoğunluğu 0,9432 g/ml olmuştur.

EK-7 Mineral yağın toluen içerisindeki çözünürlüğünün belirlenmesi

Yağın, toluen içerisindeki çözünürlüğünün belirlenebilmesi için 2 ml yağ alınmış ve ağzı kapaklı erlenmayere konulmuştur. Bu numunenin üzerine aralıklarla belirli hacimlerde toluen eklenerek karıştırılmış ve fiziksel olarak gerçekleşen değişiklikler gözlemlenmiştir. 2 ml yağın içerisine eklenen toluen miktarları ve yapılan gözlemler Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Yağın toluen içerisindeki çözünürlüğünün belirlenmesi için yapılan çalışmada kaydedilen veriler ve gözlemler

Yağ, ml	Toluen, ml	Fiziksel Gözlem
2	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Fiziksel bir değişim gözlemlenmedi. Yani toluen, yağ içersinde çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	1	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	2	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Toluen çözündü.
	2	Yağ ve toluen 1 dk karıştırıldı. Ortamda yağ damlacıkları oluştu.

EK-8 Sodyum borhidrürün toluendeki çözünürlüğünün belirlenmesi

Bu çalışmada, orjinal SBH numunesi ve mineral yağ kullanılmıştır. Yağın kullanılma nedeni, reaktörden alınan karışım içerisinde bulunmasından kaynaklıdır. Gerekli deneysel madde miktarlarının hesaplanmasında 1 g SBH üretimi temel alınmıştır. Buna göre, yapılan deneysel çalışmada 10 ml yağ ve 1 g SBH kullanılmış ve karışım 5 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda ortamdaki SBH'ün katı partiküller halinde kalması, yağ içerisinde çözünmediğini göstermiştir. Daha sonra bu karışım üzerine sırasıyla 4 ml, 5 ml ve 3 ml toluen eklenerek 3'er dakika karıştırılmış ve faz oluşumu için bekletilmiştir. Bekletme süresinin sonunda herhangi bir faz ayrımı oluşmamış, katı SBH partikülleri dibe çökmüş, ancak yağın sarı rengi açılmıştır. Bu durumda, sodyum borhidrürün toluen içerisinde çözünmediği ve mineral yağın toluen içerisinde çözündüğü belirlenmiştir. Diğer bir deyişle, toluen sadece mineral yağı çözmektedir.

EK-9 Toluen ve izopropilamin karışımının incelenmesi

Otoklav sisteminde yapılan çalışmalarda SBH üretimi sonucunda reaktörden alınan karışımın yağdan arındırılması için önce toluenle yıkanması, daha sonra da ortamdaki sodyum borhidrürün alınabilmesi için izopropilaminle ekstrakte edilmesi gerekmektedir. Bu iki çözücünün birbiri içerisindeki fiziksel değişimlerinin incelenmesi için 6 ml toluen alınmış ve içerisine belirli hacimlerde IPA eklenmiştir. Eklenen IPA miktarları ve yapılan gözlemler Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Toluen ve IPA karışımı için yapılan çalışmada kaydedilen veriler ve gözlemler

Toluen, ml	IPA, ml	Fiziksel Gözlem
6	1	Toluenle IPA karıştırılıp ~ 3 dk santrifüj edilmiştir. Faz oluşumu yoktur ve çözelti tamamen berraktır.
	1	Karışım ~ 3 dk santrifüj edilmiştir. Faz oluşumu yoktur ve çözelti tamamen berraktır.
	1	Karışım ~ 3 dk santrifüj edilmiştir. Faz oluşumu yoktur ve çözelti tamamen berraktır.
	1	Karışım ~ 3 dk santrifüj edilmiştir. Faz oluşumu yoktur ve çözelti tamamen berraktır.
	1	Karışım ~ 3 dk santrifüj edilmiştir. Faz oluşumu yoktur ve çözelti tamamen berraktır.
	1	Karışım ~ 3 dk santrifüj edilmiştir. Faz oluşumu yoktur ve çözelti tamamen berraktır.

Yapılan çalışmada, toluen ve IPA karışımında herhangi bir faz oluşumunun gerçekleşmemesi, bu iki çözücünün birbiri içersinde tamamen çözündüğünü göstermektedir.

EK-10 İpa ile yapılan ön deneyler

Bölüm 4.4.3'te verilen deney-1 için kaydedilen sıcaklık ve basınç değerleri Çizelge 10.1'de, deney-2 ve deney-3 için kaydedilen veriler ise Çizelge 10.2'de verilmiştir. Ayrıca, deney-2 ve deney-3 ile ilgili detaylar Çizelge 10.3'te verilmiştir.

Çizelge 10.1. İpa ile yapılan deney-1 için kaydedilen veriler

Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Ayarlanan sıcaklık, °C
0	27	30	240
11	81	70	240
21	148	140	240
31	165	180	240
41	195	240	240
51	231	310	240
54	240	330	240
61	245	350	240
71	227	350	240
76	222	360	240
81	226	360	240
91	246	380	240
96	252	380	240
101	247	380	240
111	223	380	240
116	218	380	240
121	223	390	240
131	244	400	240
136	250	400	240
141	247	400	240
151	225	390	240
156	219	390	240
161	224	400	240
171	243	400	240
176	249	410	240

EK-10 (Devam) İpa ile yapılan ön deneyler

Çizelge 10.2. İpa ile yapılan deney-2 ve deney-3 için kaydedilen veriler

Deney-2				Deney-3			
Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C
0	31	30	275	0	32	30	300
12	94	100	275	10	72	60	300
19	154	160	275	20	140	150	300
29	166	200	275	30	173	190	300
39	209	290	275	40	187	240	300
49	239	340	275	50	219	310	300
59	264	400	275	60	250	370	300
67	275	420	275	70	269	420	300
69	277	430	275	80	284	450	300
79	271	440	275	90	297	490	300
89	267	450	275	94	300	490	300
99	277	460	275	99	301	500	300
109	282	480	275	119	296	520	300
119	268	480	275	134	305	540	300
129	262	480	275	149	294	540	300
139	275	490	275	154	291	540	300
149	282	500	275	169	299	550	300
159	272	490	275	179	304	550	300
169	264	490	275	199	294	550	300
179	273	500	275	209	299	560	300
189	282	500	275	214	302	560	300

EK-10 (Devam) İpa ile yapılan ön deneyler

Çizelge 10.3. İpa ile yapılan deney-2 ve deney-3'ün detaylı bilgileri

Deneysel çalışma		2	3
Kullanılan hammadde miktarı	%60 'lık NaH, g	8,4811	8,4809
	TMB, ml	5,9	5,9
	Eklenen yağ, ml	19,3	19,3
Kullanılan gaz (H ₂) basıncı, atm		2,04	2,04
Sıcaklık, °C		275	300
Süre	Ayarlanan sıcaklığa ulaşma süresi, dk	69	99
	Reaksiyon süresi, saat	2	2
Reaktörden alınan karışım		Katı	Katı
Reaktörden alınan karışımın rengi		Sarı-beyaz	Sarı-beyaz
Ekstraksiyon işlemi	Kullanılan IPA, ml	49	49
	Süre, dk	40	40
Santrifüj işlemi	Toplam yapılan yıkama sayısı	4	7
	Kullanılan toluen, ml	18	46,5
Kurutma sıcaklığı, °C		40-50	50-75
Kurutma süresi, dk		25	18
Elde edilen kuru katının rengi		beyaz	Kahve
Elde edilen kuru katı, g		0,2485	0,0403

EK-11 Sodyum borhidrürün amonyak çözeltisi içerisindeki çözünürlüğü

Sodyum borhidrürün amonyak çözeltisindeki çözünürlüğünün belirlenmesi için yapılan bu çalışmada kullanılan madde miktarları aşağıda belirtilmiştir.

Sodyum borhidrür (m_{SBH}) = 0,1010 g

Amonyak çözeltisi = 10 ml

Kabın darası (m_{kap}) = 20,6481 g

Verilen miktardaki SBH, amonyak çözeltisi içerisinde çözülerek 150°C'ye ayarlı etüvde 5,5 saat bekletilmiştir. Böylelikle, çözelti içerisindeki sıvı fazın buharlaşması sağlanarak sodyum borhidrürün geri alınması sağlanmıştır. Kurutma işleminden sonra, etüvden alınan katı soğutularak tartılmıştır. Buna göre;

Başlangıçtaki SBH + kabın darası = 20,6481 + 0,1010 = 20,7491 g

Kurutma sonrası SBH + kabın darası = 20,7488 g

Geriye alınan SBH = 20,7488-20,6481 = 0,1007 g

Yapılan çalışma sonucunda 0,1011 g kullanılan sodyum borhidrürün 0,1007 g'ı geri alınmıştır. Başlangıçta kullanılan sodyum borhidrürün 0,0004 gramının geri alınamamasının sebebi, kurutma sırasında bir miktar çözeltinin petrinin dışına sıçramasından kaynaklıdır. Dolayısıyla, sodyum borhidrürün amonyak çözeltisinde tamamının çözündüğü kabul edilebilir. Ayrıca, kullanılan sodyum borhidrürün özelliğini kaybedip kaybetmediğinin belirlenmesi için, kurutulan katının bir miktarı suya atılmış ve yoğun gaz çıkışının olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, amonyak çözeltisinin sodyum borhidrürü hidrolize uğratmadığı ya da özelliğini değiştirmedeği belirlenmiştir.

EK-12 Sodyum hidrürün ve mineral yağın amonyak çözeltisi içerisindeki davranışının incelenmesi

Sodyum hidrürün amonyak çözeltisi içerisindeki davranışının incelenmesi

Sodyum hidrürün, amonyak çözeltisi içerisindeki davranışının incelenmesi için, 1,0210 g NaH ile 10 ml amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Sodyum hidrür, amonyak çözeltisinin içerisine atılır atılmaz yoğun bir gaz çıkışı olmuş; karışımın sıcaklığı yükselmiş ve kaynamaya başlamış; bunun sonucunda ise köpürerek taşmıştır. Dolayısıyla, sodyum hidrürün amonyak çözeltisinde hidrolize uğradığı belirlenmiştir. Karışımın köpürmesi bittikten sonra, 10 ml daha amonyak çözeltisi eklenmiş, fakat herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu işlem sonucunda geriye, beyaz renkli süspansiyon kalmıştır.

Sodyum borhidrür, sodyum hidrür ve yağ karışımının amonyak çözeltisi içerisindeki davranışının incelenmesi

SBH, sodyum hidrür ve yağ karışımının amonyak çözeltisi içerisindeki davranışının incelenmesi için 6,0442 g SBH, 1,0210 g sodyum hidrür, 5 ml mineral yağ ve 30 ml amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Bu karışımdan (şeffaf renkli ve içerisinde sarı yağ damlacıkları bulunmakta) bir miktar alınarak ~ 5 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonucunda üstte sarı renkli mineral yağ fazı, altta ise berrak renkli sıvı faz oluşmuştur. İki faz birbirinden ayrılarak üst faz tekrar santrifüj edilmiş ve yine iki faz oluşumu gözlemlenmiştir (üstte sarı mineral yağ fazı, altta ise az miktarda şeffaf sıvı faz).

EK-13 Vazelin likit (yağ) ile yapılan çalışmalar

Mineral yağ yerine vazelin likitin kullanılıp kullanılamayacağını araştırılması için, bir miktar sodyum hidrür vazelin likitin içerisine atılmış ve beyaz renkli süspansiyon elde edilmiştir. Bu karışıma SBH eklenmiş, ancak SBH çözünmeden katı halde kalmıştır. Daha sonra aynı karışıma, 10 ml amonyak çözeltisi eklenmiş ve sodyum hidrürden kaynaklı köpürmeler meydana gelmiştir. 5 ml daha amonyak çözeltisi eklenmiş ve köpüklenme durmuştur. Elde edilen karışım 2 ayrı santrifüj tüpüne alınmış, hemen faz ayrımı oluşmuştur. Üstte beyaz renkli süspansiyon, altta ise şeffaf sıvı faz oluşumu gözlemlenmiştir. Yine de santrifüj işlemi yapılmış, ancak fazlarda herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. İki faz birbirinden ayrılmış, alt faz 150°C’de kuruyuncaya kadar etüvde bekletilmiştir. Geriye beyaz renkli katı kalmıştır.

EK-14 Düzenek-2 ile atmosfer basıncında yapılan deneysel çalışmanın verileri

Çizelge 14.1. Düzenek-2 ile atmosfer basıncında yapılan deneysel çalışmanın verileri

Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Ayarlanan sıcaklık, °C
0	18	275
7	100	275
16	198	275
26	248	275
33	274	275
38	260	275
42	270	275
44	270	275
45	268	275
47	274	275
48	276	275
50	278	275
52	276	275
54	280	275
57	276	275
59	272	275
61	274	275
65	272	275
75	276	275
77	274	275
85	276	275
87	274	275
97	272	275
99	268	275
105	260	275
111	254	275
116	232	275
119	224	275
120	220	275
123	206	275
125	196	275
127	192	275
226	18	275

EK-15 Sodyum borhidrür üretiminde gerekli argon gazının başlangıç basıncının belirlenmesi

SBH üretiminde TMB'nın sıvı olarak ortamda kalabilmesi için gerekli basıncın belirlenmesinde Antoine eşitliğinden yararlanılmıştır (Eş. 15.1). Hesaplamalar için gerekli olan Antoine parametreleri Çizelge 15.1'de verilmiştir.

Çizelge 15.1. TMB için Antoine parametreleri [40]

Sıcaklık, K	A	B	C
304,3-340,5	4,74371	1476,192	-29

$$\log_{10}(P) = A - (B/(T + C)) \quad (15.1)$$

burada P, basınç, bar
T, sıcaklık, K

Örnek hesaplama

Sistemin son sıcaklığının 200°C olduğu durum için aşağıdaki hesaplama yapılmıştır.

$$\log_{10}(P) = 4,74371 - \left(\frac{1476,192}{473,15 - 29}\right) \Rightarrow P = 26,31 \text{ bar} = 25,96 \text{ atm} = 381,55 \text{ psi}$$

Bu durumda, TMB'nın reaksiyon boyunca sıvı halde kalabilmesi için sistem basıncının 381,55 psi'dan büyük olması gerekmektedir. Ortam basıncının sağlanabilmesi için inert bir gaz olan argon kullanılmıştır. Argon gazının başlangıçta sisteme hangi basınçta verilmesi gerektiği Eş. 15.2'den belirlenmiştir.

EK-15 (Devam) Sodyum borhidrür üretiminde gerekli argon gazının başlangıç basıncının belirlenmesi

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{n_2 R T_2}{n_1 R T_1} \quad (15.2)$$

burada P_1 , argon gazının başlangıç basıncı, atm

P_2 , argon gazının son basıncı, atm

V_1 , argon gazının başlangıç hacmi, cm^3

V_2 , argon gazının son hacmi, cm^3

T_1 , argon gazının başlangıç sıcaklığı, K

T_2 , argon gazının son sıcaklığı, K

n_1 , argon gazının başlangıçtaki molü

n_2 , argon gazının son durumdaki molü

R, ideal gaz sabiti, $82,057 \text{ atm. cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$

Hesaplamanın yapılabilmesi için aşağıdaki hususlara dikkat edilmelidir.

- Deney sırasında, sistemdeki gaz giriş-çıkış vanaları kapalıdır ve herhangi bir gaz kaçağı söz konusu değildir. Ayrıca, argon gazı inerttir ve dolayısıyla ortamdaki diğer kimyasallarla tepkimeye girmemektedir. Bu durumda, ortamdaki argon gazının mol sayısı sabit kalmaktadır ($n_1 = n_2$).
- Sistem içerisindeki sıvı miktarının değişmediği kabul edilmiştir. Dolayısıyla, gazın hacmi sabit ve $V_1 = V_2$ 'dir.
- Antoine eşitliğinden hesaplanan basınç değerine emniyet faktörü olarak 100 psi eklenmelidir.

Buna göre ($T_1 = 20^\circ\text{C}$ kabul edilmiştir);

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{n_2 R T_2}{n_1 R T_1} \Rightarrow \frac{481,55 \text{ psi}}{P_1} = \frac{473,15 \text{ K}}{293,15 \text{ K}} \Rightarrow P_1 = 298,35 \text{ psi} = 20,30 \text{ atm}$$

EK-15 (Devam) Sodyum borhidrür üretiminde gerekli argon gazının başlangıç basıncının belirlenmesi

Diğer sıcaklık değerlerinde TMB'ın doymuş buhar basınçları için yapılan hesaplama sonuçları Çizelge 15.2'de, gerekli argon gazının basıncı için yapılan hesaplamalar ise Çizelge 15.3'te verilmiştir. Argon gazının başlangıç sıcaklığının 30°C olarak kabul edildiği hesaplama sonuçları ise Çizelge 15.4'te verilmiştir.

Çizelge 15.2. Tmb'ın farklı sıcaklıklardaki doymuş buhar basınç değerleri

T, °C	T, K	P, bar	P, atm	P, psi
200	473,15	26,31	25,96	381,55
220	493,15	36,58	36,10	530,59
240	513,15	49,51	48,86	718,03
260	533,15	65,41	64,55	948,64
280	553,15	84,60	83,49	1226,95

Çizelge 15.3. Farklı sıcaklıklarda gerekli olan argon gazının başlangıç basıncı

T ₂ , °C	T ₂ , K	P ₂ , psi	P ₂ + emniyet faktörü, psi	P ₁ , psi	P ₁ , atm
200	473,15	381,55	481,55	298,35	20,30
220	493,15	530,59	630,59	374,85	25,51
240	513,15	718,03	818,03	467,32	31,80
260	533,15	948,64	1048,64	576,59	39,23
280	553,15	1226,95	1326,95	703,24	47,85

Çizelge 15.4. Farklı sıcaklıklarda gerekli olan argon gazının başlangıç basıncı (T₁ = 30°C)

T ₂ , °C	T ₂ , K	P ₂ , psi	P ₂ + emniyet faktörü, psi	P ₁ , psi	P ₁ , atm
206	479,15	422,52	522,52	330,59	22,50
220	493,15	530,59	630,59	387,64	26,38
240	513,15	718,03	818,03	483,26	32,88
260	533,15	948,64	1048,64	596,26	40,57
274	547,15	1138,19	1238,19	686,02	46,68

EK-16 Süspansiyon ortamı içindeki sodyum hidrür miktarının kütlece yüzde değerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar

Süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece % 20 olduğu durum için kaydedilen sıcaklık ve basınç verileri Çizelge 16.1’de verilmiştir. Bu oranın % 10 ve % 15 olduğu durumlar için yapılan deneylerle ilgili detaylı bilgiler Çizelge 16.2’de; deneyler sırasında kaydedilen sıcaklık ve basınç değerleri ise Çizelge 16.3’te verilmiştir.

Çizelge 16.1. Kütlece % 20 NaH miktarı ile yapılan deneysel çalışmanın verileri

Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	25	460	240	718,03
13	63	500	240	718,03
28	132	590	240	718,03
43	182	650	240	718,03
59	228	710	240	718,03
73	239	730	240	718,03
89	240	740	240	718,03
93	241	740	240	718,03
113	239	740	240	718,03
123	240	750	240	718,03
129	241	750	240	718,03
141	240	750	240	718,03
151	239	750	240	718,03
157	240	750	240	718,03
164	241	750	240	718,03
190	238	750	240	718,03
198	240	750	240	718,03
206	243	750	240	718,03
209	243	750	240	718,03
223	177	690	240	718,03
238	114	640	240	718,03
253	78	610	240	718,03
268	57	580	240	718,03
283	43	560	240	718,03
324	26	540	240	718,03

EK-16 (Devam) Süspansiyon ortamı içindeki sodyum hidrür miktarının kütlece yüzde değerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar

Çizelge 16.2. Kütlece % 10 ve % 15 oranındaki NaH miktarı için yapılan deneysel çalışmaların detaylı bilgileri

Deneysel çalışmada kullanılan NaH miktarı (kütlece), %		10	15
Hammadde	NaH (% 60'lık), g	8,4216	8,4200
	Saf TMB (0,9202 g/ml), ml	6	4,9
	Mineral yağ, ml	48,1	28,9
Ortama verilen argon basıncı, psi		450	460
Reaksiyon sonucunda süspansiyon oluşumu		Var	Var
Ekstraksiyon	Amonyak çözeltisi, ml	75	75
	Ekstraksiyon süresi, dk	30	30
	Ayırma hunisinde bekletme süresi, saat	17	11
Kurutma	Sıcaklık, °C	145	145
	Süre, saat	7	7
Üretilen katı	Renk	Çok açık sarı	Turuncu
	Miktar, g	7,8402	8,1031

EK-16 (Devam) Süspansiyon ortamı içindeki sodyum hidrür miktarının kütlece yüzde değerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar

Çizelge 16.3. Süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece % 15 ve % 10 olduğu koşullarda yapılan deneysel çalışmaların verileri

% 15				% 10				Ortak veri
Zaman dk	Sıcaklık, °C	Basınç psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Zaman dk	Sıcaklık, °C	Basınç psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	22	460	240	0	22	460	240	718,03
15	68	510	240	15	68	510	240	718,03
31	142	590	240	31	142	590	240	718,03
46	198	670	240	46	198	670	240	718,03
61	234	720	240	61	234	720	240	718,03
65	240	730	240	65	240	730	240	718,03
69	242	730	240	69	242	730	240	718,03
88	233	740	240	88	233	740	240	718,03
108	248	750	240	108	248	750	240	718,03
127	231	750	240	127	231	750	240	718,03
137	240	750	240	137	240	750	240	718,03
143	246	760	240	143	246	760	240	718,03
166	231	750	240	166	231	750	240	718,03
185	248	760	240	179	244	760	240	718,03
196	200	720	240	184	248	760	240	718,03
211	124	670	240	185	248	760	240	718,03
226	85	640	240	196	200	720	240	718,03
241	60	610	240	211	124	670	240	718,03
256	45	590	240	226	85	640	240	718,03
271	36	570	240	241	60	610	240	718,03
301	25	560	240	301	25	560	240	718,03

EK-17 Uygun sodyum hidrür miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar

Çizelge 17.1. 3,6, 4, 4,2 ve 4,4 mol NaH ile yapılan çalışmaların detaylı bilgileri

Deneysel çalışmada kullanılan sodyum hidrür, mol		3,6	4	4,2	4,4
Hammadde	NaH (% 60'lık), g	7,5755	8,4168	8,8375	9,2560
	Saf TMB (0,9387 g/ml), ml	5,85	5,85	5,85	5,85
	Likit vazelin, ml	17,30	19,2	20,1	21,1
Ortama verilen argon, psi		480	480	480	460
Reaksiyon sonucunda süspansiyon oluşumu		Var (beyaz)	Var (beyaz)	Var (beyaz)	Var (beyaz)
Ekstraksiyon	Amonyak çözeltisi, ml	75	75	75	75
	Ekstraksiyon süresi, dk	30	30	30	30
	Ayırma hunisinde bekletme süresi, dk	30	60	60	30
	Üst faz	Sarı sıvı + beyaz katı	Sarı sıvı + beyaz katı	Sarı sıvı + beyaz katı	Sarı sıvı + beyaz katı
	Alt faz	Açık sarı sıvı	Şeffaf sıvı	Açık sarı sıvı	koyu sarı sıvı
	Kurutma sıcaklığı, °C	120	120	120	145-120
	Kurutma süresi	16 saat 30 dk	12 saat	16 saat 30 dk	6 sa (145°C'de) +16 saat (120°C'de)
	Alınan katının rengi	Beyaz	Beyaz + turuncu	Beyaz + sarı	Kırık beyaz
	Alınan katının miktarı, g	7,0476	7,3764	7,6	8,1773

EK-17 (Devam) Uygun sodyum hidrür miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar

Çizelge 17.2. 3,6 ve 3,4 mol NaH kullanılarak yapılan deneysel çalışmanın verileri

3,6 mol NaH				3,4 mol NaH				Ortak veri
Zaman dk	Sıcaklık, °C	Basınç psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Zaman dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılmaması gereken son basınç, psi
0	26	480	240	0	34	480	240	718,03
17	75	530	240	13	56	500	240	718,03
32	133	590	240	27	98	540	240	718,03
47	188	650	240	42	175	630	240	718,03
62	220	690	240	57	219	670	240	718,03
77	237	710	240	69	240	700	240	718,03
79	240	720	240	74	244	700	240	718,03
84	246	720	240	89	231	700	240	718,03
101	232	710	240	104	246	710	240	718,03
111	240	720	240	117	239	700	240	718,03
118	246	730	240	124	233	700	240	718,03
133	234	720	240	132	240	710	240	718,03
144	240	730	240	139	247	710	240	718,03
153	247	730	240	147	244	710	240	718,03
161	240	730	240	156	233	700	240	718,03
169	233	720	240	173	247	710	240	718,03
185	246	730	240	178	246	710	240	718,03
195	240	730	240	189	235	700	240	718,03
199	237	730	240	222	98	590	240	718,03
212	168	670	240	257	51	540	240	718,03
231	99	610	240	300	29	510	240	718,03
304	33	530	240	-	-	-	-	718,03

EK-17 (Devam) Uygun sodyum hidrür miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar

Çizelge 17.3. 4,2 ve 4,4 mol NaH kullanılarak yapılan deneysel çalışmanın verileri

4,2 mol NaH				4,4 mol NaH				Ortak veri
Zaman dk	Sıcaklık, °C	Basınç psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılmaması gereken son basınç, psi
0	24	460	240	0	33	460	240	718,03
11	45	480	240	12	105	520	240	718,03
22	100	520	240	27	164	580	240	718,03
37	158	590	240	38	206	620	240	718,03
52	214	650	240	42	216	630	240	718,03
67	237	680	240	50	231	650	240	718,03
68	240	680	240	55	240	670	240	718,03
71	244	680	240	69	235	680	240	718,03
89	232	680	240	77	240	700	240	718,03
98	240	690	240	85	242	700	240	718,03
104	247	690	240	102	240	700	240	718,03
115	240	690	240	105	238	710	240	718,03
122	232	690	240	124	243	710	240	718,03
132	240	690	240	133	238	710	240	718,03
139	247	700	240	145	240	710	240	718,03
150	240	690	240	154	243	710	240	718,03
158	232	690	240	164	240	710	240	718,03
168	240	690	240	173	237	700	240	718,03
175	248	700	240	183	187	670	240	718,03
185	240	690	240	192	144	640	240	718,03
188	236	690	240	201	112	610	240	718,03
202	166	640	240	206	99	600	240	718,03
297	27	500	240	285	28	520	240	718,03

EK-18 Box-Wilson deneysel tasarım metodu [41]

Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi

Deneysel tasarım ile istatistiksel ve matematiksel teknikleri içeren bir yöntem olan Box-Wilson deneysel tasarım metodunda, deneysel çalışmalarda etkili olan değişkenlerin birbiri ile olan etkileşimlerinin incelenmesi mümkün olmaktadır.

Bu deneysel tasarım yönteminde yapılması gereken deney sayısı, plan matrisinin oluşturulmasıyla belirlenmektedir. Plan matrisinin oluşturulmasında değişkenlerin kodlanmış değerleri kullanılır ve bu değerler Eş. 18.1 yardımıyla hesaplanır.

$$U_i = \frac{X_i - X_o}{\Delta X} \quad (18.1)$$

burada U_i , i değişkeninin kodlanmış değeri
 X_o : i değişkeninin orta noktadaki değeri
 X_i : i değişkeninin gerçek değeri
 ΔX : i değişkeninin adım aralığı

Değişkenlerin kodlanmış değerleri “+ 1 (yüksek seviye), - 1 (düşük seviye) ve 0 (orta seviye)” olmak üzere üç tanedir. Bu kodlanmış değerler deney sonuçlarının boyutsuz olarak gösterilebilmesini sağlamakta ve hesaplamaları kolaylaştırmaktadır. Deneysel tasarımda yapılacak deney sayısı (N_d) Eş. 18.2 kullanılarak belirlenmektedir.

$$\begin{aligned} N_d &= 2^K + 2K + N_o & K < 5 \\ N_d &= 2^{K-1} + 2K + N_o & K \geq 5 \end{aligned} \quad (18.2)$$

burada K , değişken sayısı
 N_o , merkez noktada yapılan deney sayısı (genelde 6’dır)

Üç değişkenli deneysel çalışma için oluşturulan plan matrisi Çizelge 18.1’de verilmiştir.

EK-18 (Devam) Box-Wilson deneysel tasarım metodu

Çizelge 18.1. Üç faktörlü ikinci dereceden plan matrisi

Deney	X ₁	X ₂	X ₃	Gözlemlenen Değer
1	1	1	1	Y ₁
2	1	1	-1	Y ₂
3	1	-1	1	Y ₃
4	1	-1	-1	Y ₄
5	-1	1	1	Y ₅
6	-1	1	-1	Y ₆
7	-1	-1	1	Y ₇
8	-1	-1	-1	Y ₈
9	+α	0	0	Y ₉
10	-α	0	0	Y ₁₀
11	0	+α	0	Y ₁₁
12	0	-α	0	Y ₁₂
13	0	0	+α	Y ₁₃
14	0	0	-α	Y ₁₄
15	0	0	0	Y ₁₅
16	0	0	0	Y ₁₆
17	0	0	0	Y ₁₇
18	0	0	0	Y ₁₈
19	0	0	0	Y ₁₉
20	0	0	0	Y ₂₀

Çizelge 18.1’de verilen plan matrisinde “+ α” üst sınır değerini ve “- α” alt sınır değerini göstermektedir. Bu değerlerin hesaplanmasında Eş. 18.3 kullanılmaktadır. Buna göre, üç değişkenli bir deneysel tasarım için α değeri $2^{3/4} = 1,682$ ’dir.

$$\begin{aligned}
 \alpha &= 2^{K/4} & K < 5 \\
 \alpha &= 2^{(K-1)/4} & K \geq 5
 \end{aligned}
 \tag{18.3}$$

EK-18 (Devam) Box-Wilson deneysel tasarım metodu

Box-Wilson yöntemine göre deney koşullarının belirlenmesi

Box-Wilson yöntemine göre yapılması gereken deneylerin merkez noktadaki (orta nokta) özelliklerinin belirlenmesi için Bölüm 4.4'te yapılan ön deneysel çalışmalardan yararlanılmıştır. Bu deneylere göre, 240°C'de yapılan deneysel çalışmalarda ürünün rahatlıkla elde edilebildiği gözlemlenmiş ve sıcaklık değişkeni için orta nokta 240°C seçilmiştir. Süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece 20 olduğu çalışmalarda diğer yüzde oranlarına göre daha fazla ürün elde edildiği belirlenmiş, dolayısıyla bu değer orta nokta olarak seçilmiştir. Reaksiyon süresi içinse orta nokta 2 saat olarak belirlenmiştir. Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre farklı adım aralıkları kullanılarak Eş. 18.1 yardımıyla gerekli hesaplamalar yapılmış ve oluşturulan plan matrisi Çizelge 18.2'de verilmiştir.

Örnek hesaplama

Sıcaklık (X_1)

Merkez nokta 240°C ve adım aralığı 20°C olarak seçilmiştir.

$$(-1) \text{ noktasının belirlenmesi : } -1 = \frac{x - 240}{20} \Rightarrow x = 220^\circ C$$

$$(+1) \text{ noktasının belirlenmesi : } 1 = \frac{x - 240}{20} \Rightarrow x = 260^\circ C$$

$$(-\alpha) \text{ noktasının belirlenmesi : } -1,682 = \frac{x - 240}{20} \Rightarrow x = 206,36^\circ C$$

$$(+\alpha) \text{ noktasının belirlenmesi : } 1,682 = \frac{x - 240}{20} \Rightarrow x = 273,64^\circ C$$

EK-18 (Devam) Box-Wilson deneysel tasarım metodu

Çizelge 18.2. Sodyum borhidrür üretiminde kullanılan değişkenlerin farklı adım aralıklarındaki değerleri

Değişken	Adım aralığı	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Sıcaklık, °C	10	223,18	230	240	250	256,82
	20	206,36	220	240	260	273,64
NaH miktarı (kütlece), %	1	18,318	19	20	21	21,682
	2	16,636	18	20	22	23,364
	3	14,954	17	20	23	25,046
	5	111,59	115	120	125	128,41
Reaksiyon zamanı, dk	10	103,18	110	120	130	136,82
	20	86,36	100	120	140	153,64
	30	69,54	90	120	150	170,46
	40	52,72	80	120	160	187,28

Yapılan kaynak araştırmasına göre, SBH üretiminin 200-275°C sıcaklık aralığında, kütlece % 20-25 NaH miktarı (süspansiyon ortamı içinde) ve 10-120 dk reaksiyon süresiyle gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Buna göre, kaynak araştırmasında belirtilen sıcaklık aralığının incelenebilmesi için, sıcaklık adım aralığı 20°C olarak seçilmiştir.

Kaynak araştırmasına göre, NaH miktarının % 20'den düşük olduğu koşullarda üretim kapasitenin düştüğü, dolayısıyla verimin azaldığı; bu oranın % 25 olduğu zaman ise reaksiyon karışımının akışkanlık özelliğini kaybettiği ve yine verimin düştüğü belirtilmiştir. Bu nedenle, NaH miktarı için adım aralığı % 3 seçilmiş ve böylelikle % 15-25 aralığının incelenebileceği belirlenmiştir. Son olarak, reaksiyon süresi için adım aralığının 40 dk seçilmesinin, kaynaklarda belirtilen değerlerin incelenebilmesi açısından yeterli olacağı düşünülmüştür.

EK-19 Sistematik deneyler¹

Çizelge 19.1’de verilen ve deneylerde kullanılan argon gazının basıncının nasıl belirlendiği EK-15’te verilmiştir (Bkz. Çizelge 15.4).

Çizelge 19.1. Sistematik deneylerde kullanılan hammadde miktarları ve deneysel koşullar

Deney No.	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Reaksiyon süresi, dk	NaH (% 60’lık), g	Saf TMB, ml	Yağ, ml
S1	260	600	160	8,8803	5,85	16,2
S2	260	610	80	8,8807	5,85	16,2
S3	260	620	160	8,8802	5,85	25,5
S4	260	600	80	8,8802	5,80	25,5
S5	220	390	160	8,8803	5,85	16,2
S6	220	390	80	8,8801	5,85	16,2
S7	220	390	160	8,8800	5,85	25,5
S8	220	390	80	8,8807	5,85	25,5
S9	274	690	120	8,8807	5,85	20,2
S10	206	330	120	8,8808	5,85	20,2
S11	240	490	120	8,8809	5,85	14,1
S12	240	500	120	8,8806	5,85	30,4
S13	240	490	187,28	8,8800	5,85	20,2
S14	240	500	52,72	8,8801	5,85	20,2
S15	240	490	120	8,8800	5,85	20,2
S16	240	490	120	8,8804	5,85	20,2
S17	240	500	120	8,8809	5,80	20,2
S18	240	500	120	8,8809	5,80	20,2
S19	240	500	120	8,8805	5,80	20,2
S20	240	490	120	8,8801	5,80	20,2

¹ Bu bölümde yer alan çizelgelerde (Çizelge 19.1 hariç) sıcaklık ve basınç verilerinin ana hattı bozulmadan bir kısmı verilmiş; sıcaklık-zaman ve basınç-zaman grafiklerinin çizimlerinde ise, kaydedilen tüm veriler kullanılmıştır (EK-24).

EK-19 (Devam) Sistematik deneyler

Çizelge 19.2. S1 ve S3 deneyleri için kaydedilen veriler

S1			S3			Ortak veri	
Zaman, dk	Sıcaklık , °C	Basınç, psi	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	26	600	0	15	620	260	948,64
15	61	650	7	25	630	260	948,64
30	123	740	22	106	730	260	948,64
45	181	820	37	167	820	260	948,64
60	204	860	52	222	910	260	948,64
75	233	900	67	252	960	260	948,64
90	254	930	71	260	970	260	948,64
96	260	940	76	265	980	260	948,64
101	263	940	93	250	980	260	948,64
116	255	940	110	265	1000	260	948,64
125	264	950	132	253	1000	260	948,64
144	255	950	146	266	1010	260	948,64
159	264	960	162	254	1000	260	948,64
178	256	950	178	266	1010	260	948,64
193	263	960	192	256	1010	260	948,64
207	258	950	207	260	1010	260	948,64
213	260	960	212	261	1010	260	948,64
220	262	960	218	256	1010	260	948,64
239	258	950	231	263	1020	260	948,64
247	207	900	247	180	940	260	948,64
262	142	840	262	118	870	260	948,64
276	98	780	269	99	840	260	948,64
376	22	670	336	28	730	260	948,64

EK-19 (Devam) Sistematiik deneyler

Çizelge 19.3. S2 ve S4 deneyleri için kaydedilen veriler

S2			S4			Ortak veri	
Zaman, dk	Sıcaklık , °C	Basınç, psi	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	35	610	0	15	600	260	948,64
8	41	620	15	65	650	260	948,64
23	103	690	30	136	730	260	948,64
38	137	760	45	181	790	260	948,64
53	175	820	60	201	830	260	948,64
68	202	860	75	221	860	260	948,64
83	222	890	90	238	890	260	948,64
98	240	910	105	252	900	260	948,64
113	254	930	120	260	920	260	948,64
121	260	940	123	261	920	260	948,64
124	261	940	136	259	930	260	948,64
135	257	940	154	260	930	260	948,64
152	263	940	155	259	930	260	948,64
163	260	940	159	260	930	260	948,64
170	256	940	160	259	930	260	948,64
183	264	950	164	261	940	260	948,64
193	260	940	169	262	940	260	948,64
201	252	940	188	259	940	260	948,64
218	163	840	214	192	870	260	948,64
233	110	780	229	132	810	260	948,64
237	99	770	244	96	760	260	948,64
308	30	660	321	30	660	260	948,64

EK-19 (Devam) Sistematik deneyler

Çizelge 19.4. S5 ve S7 deneyleri için kaydedilen veriler

S5			S7			Ortak veri	
Zaman, dk	Sıcaklık , °C	Basınç, psi	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	25	390	0	13	390	220	530,59
12	43	400	19	71	440	220	530,59
26	106	440	34	140	490	220	530,59
41	173	510	49	182	550	220	530,59
56	214	550	61	220	580	220	530,59
62	220	560	64	222	580	220	530,59
70	215	570	80	207	590	220	530,59
92	227	590	94	224	600	220	530,59
101	221	590	98	229	610	220	530,59
113	213	590	109	222	600	220	530,59
120	222	590	119	205	600	220	530,59
131	229	600	129	214	610	220	530,59
145	209	590	139	230	620	220	530,59
164	227	600	149	222	610	220	530,59
176	219	590	159	205	600	220	530,59
184	210	590	169	214	610	220	530,59
191	214	590	181	230	620	220	530,59
201	228	600	188	221	610	220	530,59
211	220	590	203	207	610	220	530,59
222	211	590	220	230	620	220	530,59
238	147	540	238	153	580	220	530,59
252	99	510	254	99	540	220	530,59
320	30	440	321	30	470	220	530,59

EK-19 (Devam) Sistematiik deneyler

Çizelge 19.5. S6 ve S8 deneyleri için kaydedilen veriler

S6			S8			Ortak veri	
Zaman, dk	Sıcaklık , °C	Basınç, psi	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılmaması gereken son basınç, psi
0	36	390	0	32	390	220	530,59
8	41	390	19	86	430	220	530,59
23	98	450	34	141	480	220	530,59
38	143	500	49	205	520	220	530,59
53	185	540	55	220	540	220	530,59
68	214	570	59	223	540	220	530,59
71	220	580	69	215	550	220	530,59
76	225	580	75	210	550	220	530,59
92	211	580	89	225	560	220	530,59
110	229	600	95	230	560	220	530,59
118	224	600	108	213	550	220	530,59
130	208	590	113	207	550	220	530,59
138	213	600	122	219	560	220	530,59
151	226	610	127	227	560	220	530,59
164	175	570	133	231	560	220	530,59
180	112	520	152	145	520	220	530,59
185	99	510	169	93	480	220	530,59
271	31	430	232	30	430	220	530,59

EK-19 (Devam) Sistematiik deneyler

Çizelge 19.6. S9 deneyi için kaydedilen veriler

Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	19	690	274	1138,19
9	31	710	274	1138,19
18	82	790	274	1138,19
33	146	900	274	1138,19
48	207	980	274	1138,19
63	237	1040	274	1138,19
78	261	1080	274	1138,19
87	274	1120	274	1138,19
93	276	1150	274	1138,19
107	268	1160	274	1138,19
129	283	1190	274	1138,19
140	263	1160	274	1138,19
143	261	1160	274	1138,19
157	274	1180	274	1138,19
164	280	1190	274	1138,19
171	274	1180	274	1138,19
179	265	1170	274	1138,19
194	275	1190	274	1138,19
200	281	1190	274	1138,19
203	281	1190	274	1138,19
224	170	1050	274	1138,19
239	123	990	274	1138,19
254	96	940	274	1138,19
323	29	820	274	1138,19

EK-19 (Devam) Sistematiik deneyler

Çizelge 19.7. S10 deneyi için kaydedilen veriler

Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	24	330	206	422,52
19	70	390	206	422,52
34	142	470	206	422,52
49	199	520	206	422,52
52	206	530	206	422,52
55	209	530	206	422,52
65	200	540	206	422,52
71	194	540	206	422,52
79	200	540	206	422,52
84	209	550	206	422,52
99	211	550	206	422,52
104	200	550	206	422,52
112	185	540	206	422,52
119	191	550	206	422,52
129	212	560	206	422,52
133	217	560	206	422,52
144	204	550	206	422,52
153	187	540	206	422,52
164	198	550	206	422,52
172	214	560	206	422,52
184	180	530	206	422,52
199	117	500	206	422,52
206	97	480	206	422,52
267	30	420	206	422,52

EK-19 (Devam) Sistematik deneyler

Çizelge 19.8. S11 ve S12 deneyleri için kaydedilen veriler

S11			S12			Ortak veri	
Zaman, dk	Sıcaklık , °C	Basınç, psi	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	25	490	0	16	500	240	718,03
14	53	530	15	67	540	240	718,03
29	118	610	30	144	610	240	718,03
44	165	670	45	192	670	240	718,03
59	199	710	58	240	720	240	718,03
74	229	750	60	245	720	240	718,03
89	240	770	65	237	720	240	718,03
99	244	770	73	221	720	240	718,03
114	235	770	85	240	730	240	718,03
119	237	770	88	242	730	240	718,03
128	248	780	94	239	730	240	718,03
139	237	770	97	238	730	240	718,03
142	233	770	104	239	740	240	718,03
162	246	770	111	241	740	240	718,03
169	241	770	116	240	740	240	718,03
176	233	770	150	241	740	240	718,03
184	237	770	153	240	740	240	718,03
194	244	770	165	241	740	240	718,03
209	236	770	175	240	740	240	718,03
224	162	700	178	240	740	240	718,03
239	106	650	191	166	700	240	718,03
242	99	640	210	98	650	240	718,03
302	28	560	276	30	570	240	718,03

EK-19 (Devam) Sistematiik deneyler

Çizelge 19.9. S13 deneyi için kaydedilen veriler

Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılmaması gereken son basınç, psi
0	21	490	240	718,03
8	35	510	240	718,03
21	93	580	240	718,03
36	155	650	240	718,03
48	198	700	240	718,03
66	235	750	240	718,03
71	240	760	240	718,03
76	245	770	240	718,03
95	230	770	240	718,03
111	240	790	240	718,03
117	246	800	240	718,03
126	242	790	240	718,03
141	231	790	240	718,03
157	246	810	240	718,03
171	237	800	240	718,03
177	231	800	240	718,03
186	237	810	240	718,03
197	247	820	240	718,03
206	241	810	240	718,03
217	229	810	240	718,03
235	247	820	240	718,03
246	240	810	240	718,03
255	229	810	240	718,03
266	212	790	240	718,03
276	163	750	240	718,03
294	99	690	240	718,03
363	29	590	240	718,03

EK-19 (Devam) Sistematiik deneyler

Çizelge 19.10. S14 deneyi için kaydedilen veriler

Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	27	500	240	718,03
15	65	540	240	718,03
30	124	610	240	718,03
45	191	670	240	718,03
61	230	710	240	718,03
75	238	730	240	718,03
88	240	730	240	718,03
97	243	740	240	718,03
110	239	740	240	718,03
115	237	730	240	718,03
125	239	740	240	718,03
131	242	740	240	718,03
140	242	740	240	718,03
155	163	680	240	718,03
172	99	630	240	718,03
239	26	540	240	718,03

EK-19 (Devam) Sistematiik deneyler

Çizelge 19.11. S15 ve S16 deneyi için kaydedilen veriler

S15			S16			Ortak veri	
Zaman, dk	Sıcaklık , °C	Basınç, psi	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılmaması gereken son basınç, psi
0	18	490	0	32	490	240	718,03
17	72	550	17	74	530	240	718,03
32	142	630	32	128	590	240	718,03
47	183	690	47	181	640	240	718,03
62	206	730	62	218	680	240	718,03
77	233	770	77	238	700	240	718,03
82	240	770	85	240	710	240	718,03
85	243	780	92	242	710	240	718,03
92	241	780	102	240	710	240	718,03
101	237	780	107	234	710	240	718,03
108	231	780	121	245	720	240	718,03
122	240	790	137	237	710	240	718,03
133	246	790	142	233	710	240	718,03
142	240	790	157	246	720	240	718,03
151	231	790	167	240	710	240	718,03
162	236	790	177	235	710	240	718,03
173	245	800	182	239	720	240	718,03
187	238	790	192	245	720	240	718,03
195	231	790	197	243	720	240	718,03
202	233	800	202	238	710	240	718,03
217	179	740	205	237	710	240	718,03
232	117	690	227	151	650	240	718,03
238	99	670	249	87	600	240	718,03
307	30	580	315	30	520	240	718,03

EK-19 (Devam) Sistematik deneyler

Çizelge 19.12. S17 ve S18 deneyi için kaydedilen veriler

S17			S18			Ortak veri	
Zaman, dk	Sıcaklık , °C	Basınç, psi	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılmaması gereken son basınç, psi
0	28	500	0	30	500	240	718,03
15	75	540	15	69	540	240	718,03
30	143	600	30	133	610	240	718,03
45	199	660	45	190	670	240	718,03
60	229	690	60	220	710	240	718,03
76	238	700	75	240	730	240	718,03
78	240	710	76	241	730	240	718,03
84	245	710	83	240	730	240	718,03
99	238	710	89	237	720	240	718,03
104	240	710	97	238	720	240	718,03
111	237	710	108	243	730	240	718,03
115	238	710	114	242	730	240	718,03
118	234	710	120	241	730	240	718,03
135	244	730	130	237	720	240	718,03
144	243	730	140	240	730	240	718,03
152	238	730	147	244	730	240	718,03
157	229	730	158	240	720	240	718,03
164	246	730	167	237	720	240	718,03
171	244	730	174	240	720	240	718,03
179	234	720	184	243	720	240	718,03
183	232	720	195	241	720	240	718,03
190	234	720	210	161	660	240	718,03
198	242	720	225	108	620	240	718,03
212	154	660	229	97	610	240	718,03
237	95	610	312	30	520	240	718,03
316	30	530					

EK-19 (Devam) Sistematik deneyler

Çizelge 19.13. S19 ve S20 deneyi için kaydedilen veriler

S19			S20			Ortak veri	
Zaman, dk	Sıcaklık , °C	Basınç, psi	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	35	500	0	30	490	240	718,03
15	70	530	15	75	530	240	718,03
30	134	590	30	137	590	240	718,03
45	180	640	45	199	650	240	718,03
60	222	680	60	225	690	240	718,03
75	238	700	70	240	710	240	718,03
77	240	710	74	243	710	240	718,03
84	246	710	82	241	710	240	718,03
92	242	710	90	235	710	240	718,03
103	233	710	100	240	710	240	718,03
111	240	710	109	244	720	240	718,03
118	246	720	119	240	710	240	718,03
127	242	710	126	236	710	240	718,03
136	235	710	136	239	710	240	718,03
146	240	710	142	244	720	240	718,03
155	244	710	151	242	710	240	718,03
166	239	710	161	236	710	240	718,03
173	236	710	173	241	710	240	718,03
181	239	710	179	245	710	240	718,03
188	244	710	186	243	710	240	718,03
197	242	710	190	240	710	240	718,03
212	170	660	220	115	620	240	718,03
240	88	590	226	90	600	240	718,03
322	30	520	308	30	520	240	718,03

EK-20 Tmb-m azeotropu ile gerçekleştirilen sbh üretimi

Deneysel çalışmada hammadde olarak 8,8800 g NaH, 8,05 ml TMB-M azeotropu (EK-5, Bkz. Çizelge 5.1), 20,2 ml vazelin likit kullanılmıştır. Deneysel çalışma boyunca kaydedilen veriler Çizelge 20.1’de verilmiştir.

Çizelge 20.1. Tmb-m azeotropuyla yapılan sbh üretimi için kaydedilen veriler

Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, psi	Ayarlanan sıcaklık, °C	Ulaşılması gereken son basınç, psi
0	32	490	240	718,03
16	82	570	240	718,03
31	134	800	240	718,03
46	164	860	240	718,03
61	197	920	240	718,03
76	223	970	240	718,03
91	239	1000	240	718,03
92	240	1000	240	718,03
97	243	1010	240	718,03
106	240	1010	240	718,03
115	232	1010	240	718,03
131	236	1030	240	718,03
137	241	1030	240	718,03
148	246	1040	240	718,03
156	243	1030	240	718,03
166	232	1020	240	718,03
176	235	1020	240	718,03
181	240	1030	240	718,03
187	244	1030	240	718,03
201	241	1030	240	718,03
212	234	1020	240	718,03
236	135	910	240	718,03
249	97	850	240	718,03
355	24	730	240	718,03

EK-21 Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

HCl asit ile B₂O₃ analiz yönteminde kullanılan reaktiflerin hazırlanması

0,5 M'lık sodyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

20 g NaOH saf suda çözülmüş ve destile su ile bir litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan NaOH çözeltisinden 3,9 ml alınmış ve 2-3 damla fenolftalein eklenerek, 0,0955 M'lık HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sonucunda 18,6 ml HCl çözeltisi harcanmıştır. Buna göre, hazırlanan NaOH çözeltisinin konsantrasyonu Eş. 21.1 kullanılarak belirlenmiştir.

$$(M \times V)_{asit} = (M \times V)_{baz} \quad (21.1)$$

burada M, asit ve baz çözeltilerinin konsantrasyonları, mol/L
V, asit ve baz çözeltilerinin hacimleri, ml

$$(0,0955 \times 18,6)_{asit} = (M \times 3,9)_{baz} \Rightarrow M_{NaOH} \cong 0,4555M$$

0,5 M'lık hidroklorik asit çözeltisinin hazırlanması

Derişik HCl'den 41,5 ml alınarak, saf su ile bir litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan HCl çözeltisinden 1,94 ml alınmış ve 2-3 damla fenolftalein eklenerek 0,4555 M'lık NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sonucunda 2,2 ml NaOH çözeltisi harcanmıştır. Buna göre, hazırlanan HCl asit çözeltisinin konsantrasyonu Eş. 21.1 kullanılarak belirlenmiştir.

$$(M \times 1,94)_{asit} = (0,4555 \times 2,2)_{baz} \Rightarrow M_{HCl} \cong 0,5165M$$

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

Sodyum hidroksitin faktörlenmesi

B₂O₃ miktarının hesaplanmasında kullanılan F faktörü, aşağıdaki yöntem ile belirlenmiştir.

- 0,2-0,3 g borik asit (H₃BO₃) numunesi kaynar saf su ile çözülerek, soğutulur.
- İçerisine 3-4 damla metil kırmızısı eklenerek birkaç damla 0,5 M HCl eklenerek asidik hale getirilir. Çözeltinin asidik hale geldiği renginin pembeye dönmesiyle anlaşılır.
- Daha sonra 1 damla 0,5 M NaOH ile renk dönümü sağlanır (pembe renk sarıya döner).
- Çözeltiye 2-3 damla fenolftalein ve 1-2 spatül mannit ilave edilir ve 0,5 M NaOH çözeltisi ile kalıcı pembe renk elde edilene kadar titre edilir. Harcanan NaOH miktarı kaydedilir (ml).
- 0,5 M NaOH çözeltisi için F sabiti aşağıdaki formül yardımıyla belirlenir.

$$\% B_2O_3 = \frac{0,017405 \times F \times S}{T} \times 100 \quad (21.2)$$

burada F, 0,5 M NaOH faktörü

S, 0,5 M NaOH sarfiyatı, ml

0,017405, sabit sayı (1 ml 0,5 M NaOH'e karşılık gelen B₂O₃ miktarıdır)

T, analizi yapılan numune tartımı, g

% B₂O₃, borik asitte teorik olarak bulunan bor oksit miktarı, %56,3

- Yukarıdaki işlemler birkaç kez tekrar edilerek, F faktörü için ortalama bir değer belirlenir.

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

Yukarıda anlatılan çalışma sonucunda kaydedilen veriler Çizelge 21.1’de verilmiştir.

Çizelge 21.1. F faktörünün belirlenmesi için kaydedilen veriler

Deney	Tartım (T), g	NaOH Sarfıyatı (S), (ml)
1	0,3	10,8
2	0,2	6,9
3	0,2	7,3
4	0,3	9,7
5	0,2	7,8

Sodyum hidroksitin faktörlenmesiyle ilgili olarak yapılan beş ayrı deneyin verileri kullanılarak ortalama F faktörü belirlenmiştir. F faktörünün nasıl belirlendiği, örnek hesaplamada gösterilmiştir.

Örnek hesaplama (birinci deney için): Eş. 21.2 kullanılmıştır.

$$56,3 = \frac{0,017405 \times F \times 10,8}{0,3} \times 100 \Rightarrow F_1 \cong 0,90$$

Diğer deneyler sonucunda elde edilen “F” faktörleri Çizelge 21.2’de verilmiştir.

Çizelge 21.2. Sodyum hidroksitin faktörlenmesi ile ilgili hesaplama sonuçları

Deney	“F” Faktörü
1	0,90
2	0,94
3	0,89
4	1,00
5	0,83

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

Sodyum hidroksit için ortalama “F” faktörü;

$$F = \frac{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5}{5} = \frac{0,90 + 0,94 + 0,89 + 1,00 + 0,83}{5} = 0,912$$

Hidroklorik asit ile B₂O₃ analiz yöntemi için hesaplamalar

Farklı metanol miktarıyla çalışılan deneylerde B₂O₃ miktarının nasıl belirlendiği, tek bir numune için örnek hesaplamada gösterilmiştir. Ayrıca, diğer numuneler için yapılan hesaplamaların sonuçları Çizelge 21.3’te ve TMB-M azeotropunun saflaştırılması işleminde yapılan hesaplama sonuçları Çizelge 21.4’te verilmiştir.

Örnek hesaplama (dört mol metanolle çalışılan deneyde elde edilen birinci numune için)

Eş. 5.1 (Bölüm 5.1.1) kullanılarak B₂O₃ miktar hesaplamaları yapılmıştır.

$$B_2O_3 \text{ (g / L)} = \frac{0,017405 \times 0,912 \times 6,5}{10} \times 20 \times 1000 \Rightarrow B_2O_3 \cong 206,35 \text{ g / L}$$

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

Çizelge 21.3. Hidroklorik asit ile B₂O₃ analiz yöntemi için hesaplama sonuçları

Metanol Miktarı, mol	Numune	Numuneden Çekilen Miktar (V_C), ml	Seyreltme Faktörü (n)	NaOH Sarfıyatı (S), ml	B ₂ O ₃ Miktarı, g/L
4	1	10	20,00	6,50	206,35
	2	10	20,00	5,20	165,08
	3	10	20,00	2,50	79,37
	4	10	20,00	0,60	19,05
5	1	10	20,00	6,80	215,88
	2	10	20,00	5,40	171,43
	3	10	20,00	3,30	104,76
	4	10	20,00	0,70	22,22
	5	10	20,00	0,10	3,17
6 (ilk deney)	1	10	20,00	5,28	167,62
	2	10	20,00	5,50	174,61
	3	10	20,00	2,60	82,54
	4	10	20,00	4,30	136,51
6 (ikinci deney)	1	10	20,34	6,40	206,63
	2	10	20,00	5,30	168,26
	3	10	20,00	3,00	95,24
	4	10	20,00	0,40	12,70
7	1	10	20,00	6,50	206,35
	2	10	20,08	5,70	181,68
	3	10	20,00	3,20	101,59
	4	10	20,00	0,90	28,57
8	1	10	20,00	6,50	206,35
	2	10	20,00	4,70	149,21
	3	10	20,00	2,90	92,07
	4	10	20,00	0,50	15,87
9	1	10	20,00	6,20	196,83
	2	10	20,00	5,40	171,43
	3	10	20,00	2,80	88,89
	4	10	20,00	0,50	15,87

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

Çizelge 21.4. Hidroklorik asit ile B_2O_3 analiz yöntemiyle tmb-m azeotropunun saflaştırılması için yapılan hesaplama sonuçları

Numune	Numuneden Çekilen Miktar (V_C), ml	Seyreltme Faktörü (n)	NaOH Sarfıyatı (S), ml	B_2O_3 Miktarı, g/L
Saflaştırma İşleminden Önce	10	20	6,60	290,53
Saflaştırma İşleminden Sonra	10	20	10,9	346,04

TMB'ın kütlece ve molce yüzdelerinin belirlenmesi

Farklı metanol miktarıyla ve TMB-M azeotropunun saflaştırılması işlemi sonucunda elde edilen numuneler içerisinde bulunan TMB'ın kütlece (% wt) ve molce (% mol) yüzdelerinin nasıl belirleneceği, tek bir numune için yapılan örnek hesaplamada gösterilmiştir. Elde edilen hesaplama sonuçları Çizelge 21.5 ve Çizelge 21.6'da verilmiştir.

Örnek hesaplama (dört mol metanolle çalışılan deneyde elde edilen birinci numune için)

Bir mol bor oksit (B_2O_3) içerisinde iki mol bor bulunmaktadır. Bu durumda;

Dört mol metanolle çalışılan deneyde elde edilen birinci numune için hesaplanan B_2O_3 miktarı = 206,35 g/L

B_2O_3 'ün molekül ağırlığı = 70 g/mol

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

$$B_2O_3(mol / L) = \frac{Numunedeki B_2O_3 (g / L)}{MA_{B_2O_3} (g / mol)} = 206,35 \frac{g}{L} \times \frac{1 mol}{70 g} = 2,948 \frac{mol}{L}$$

$$B_2O_3 \text{ içeri sin deki bor } (B) = 2,948 \frac{mol B_2O_3}{L} \times \frac{2 mol B}{1 mol B_2O_3} = 5,896 (mol / L)$$

TMB-M azeotropunda $[B(OCH_3)_3 \cdot CH_3OH]$ bir mol bor, dolayısıyla bir mol TMB bulunmaktadır. Bu durumda;

$$TMB'ın miktarı = 5,896 \text{ mol/L}$$

$$TMB'ın molekül ağırlığı = 104 \text{ g/mol}$$

$$TMB = 5,896 \frac{mol}{L} \times 104 \frac{g}{mol} = 613,184 \frac{g}{L}$$

$$\text{Numunenin yoğunluğu (EK-3, Bkz. Çizelge 3.1)} = 0,898 \text{ g/ml} = 898 \text{ g/L}$$

$$\% \text{ Kütlece TMB} = \frac{TMB (g / L)}{TMB'ın yogunlugu (g / L)} = \frac{613,184 \frac{g}{L}}{898 \frac{g}{L}} \times 100 \cong 68,28$$

Numunenin içerisinde TMB ve metanol bulunmakta; bu iki bileşenin miktarlarının toplamı ise numunenin toplam ağırlığını vermektedir. Numunenin yoğunluğu 898 g/L olduğuna göre, bu numunenin bir litresinin ağırlığı 898 g demektir. Dolayısıyla;

$$\text{Numune içerisindeki metanolün ağırlığı} = 898 - 613,184 = 284,816 \text{ g/L}$$

$$\text{Metanolün molekül ağırlığı} = 32 \text{ g/mol}$$

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

$$Me\ tan\ ol = 284,816 \frac{g}{L} \times \frac{1\ mol}{32\ g} = 8,90 \frac{mol}{L}$$

$$\begin{aligned} \% Mol\ TMB &= \frac{TMB\ (mol / L)}{(TMB + Me\ tan\ ol)\ (mol / L)} \times 100 \\ &= \frac{5,896\ mol / L\ TMB}{(5,896 + 8,90)\ mol / L\ TMB - M} \times 100 \cong 39,84 \end{aligned}$$

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve Tmb hesaplamaları

Çizelge 21.5. Farklı metanol miktarıyla çalışılan deneyler için hesaplanan yüzde kütlece tmb ve yüzde molce tmb miktarları

Mol Sayısı	Numune	TMB, mol/L	TMB, g/L	TMB, % wt	MeOH, g/L	MeOH, mol/L	TMB, % mol
4	1	5,90	613,17	68,28	284,83	8,90	39,84
	2	4,72	490,53	55,89	387,07	12,10	28,05
	3	2,27	235,83	28,47	592,47	18,51	10,91
	4	0,54	56,60	6,29	843,40	26,36	2,02
5	1	6,17	641,47	72,16	247,43	7,73	44,37
	2	4,90	509,40	56,73	388,60	12,14	28,74
	3	2,99	311,30	37,13	527,10	16,47	15,38
	4	0,63	66,03	8,09	750,27	23,45	2,64
	5	0,09	9,43	1,18	790,57	24,71	0,37
6 (ilk deney)	1	4,79	498,08	54,23	420,32	13,14	26,72
	2	4,99	518,83	59,04	359,97	11,25	30,72
	3	2,36	245,27	29,25	593,13	18,54	11,29
	4	3,90	405,63	48,48	431,07	13,47	22,45
6(ikinci deney)	1	5,90	614,00	69,07	274,90	8,59	40,73
	2	4,81	499,97	56,97	377,63	11,80	28,95
	3	2,72	283,00	33,75	555,40	17,36	13,55
	4	0,36	37,73	4,62	778,57	24,33	1,47
7	1	5,90	613,17	68,28	284,83	8,90	39,84
	2	5,19	539,85	62,14	328,85	10,28	33,56
	3	2,90	301,87	35,22	555,23	17,35	14,33
	4	0,82	84,90	10,38	733,30	22,92	3,44
8	1	5,90	613,17	68,98	275,73	8,62	40,63
	2	4,26	443,37	50,52	434,23	13,57	23,91
	3	2,63	273,57	33,03	554,73	17,34	13,17
	4	0,45	47,17	5,78	769,13	24,04	1,85
9	1	5,62	584,87	66,55	293,93	9,19	37,97
	2	4,90	509,40	58,04	368,20	11,51	29,86
	3	2,54	264,13	31,50	574,27	17,95	12,40
	4	0,45	47,17	5,78	769,13	24,04	1,85

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

Çizelge 21.6. Tmb-m azeotropunun saflaştırılmasında hesaplanan yüzde kütlece tmb ve yüzde molce tmb miktarları

Numune	TMB, (mol/L)	TMB, (g/L)	TMB, %wt	MeOH, (g/L)	MeOH, (mol/L)	TMB, %mol
Saflaştırma İşleminden Önce	5,99	622,60	70,033	266,40	8,33	41,83
Saflaştırma İşleminden Sonra	9,89	1028,2	107,22	-69,23	-2,16	128,01

UV-GB Spektrofotometresi ile ilgili hesaplamalar*Örnek hesaplama*

Çizelge 5.5'e (Bölüm 5.1.4) göre, ikinci deney için;

Seyreltme oranı = 10

Absorbans değeri = 2,617

Kalibrasyon grafiğine (Bölüm 5.1.4, Bkz. Şekil 5.4) göre, TMB konsantrasyonu ile

absorbans değeri arasında ilişki : $A = -0,1339 \times C_{TMB}^2 + 1,2183 \times C_{TMB} - 0,1304$

$$2,617 = -0,1339 \times C_{TMB}^2 + 1,2183 \times C_{TMB} - 0,1304$$

$$\Rightarrow C_{TMB} = 4,13 \text{ mol/L} \quad \text{yada} \quad C_{TMB} = 4,97 \text{ mol/L}$$

Küçük olan TMB konsantrasyon değeri (4,13 mol/L) ile Eş. 5.3 (Bölüm 5.1.4) kullanılarak aşağıdaki hesaplama yapılmıştır.

$$TMB \left(\frac{g}{L} \right) = 4,13 \times 10 \times 104 \cong 4295,2$$

Numunenin yoğunluğu (EK-3, Bkz. Çizelge 3.1) = 0,959 g/ml = 959 g/L

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

$$\% \text{ Kütlece TMB} = \frac{4295,2 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{959 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \times 100 \cong 447,88$$

$$\begin{aligned} \text{Numune içerisindeki metanolün ağırlığı} &= (\text{Numunenin yoğunluğu} - \text{TMB (g/L)}) \\ &= 959 - 4295,2 = -3336,2 \text{ g/L} \end{aligned}$$

$$\text{Metanolün molekül ağırlığı} = 32 \text{ g/mol}$$

$$\text{Me tan ol} = -3336,2 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} = -104,26 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\% \text{ Mol TMB} = \frac{41,3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ TMB}}{(41,3 - 104,26) \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ TMB} - M} \times 100 \cong -65,60$$

Diğer deneyler için yapılan hesaplama sonuçları  izelge 21.7’de verilmiştir.

Çizelge 21.7. UV-GB spektrofotometre yöntemine göre hesaplanan tmb miktarları

Deney	C _{TMB} , (mol/L)		TMB, (g/L)	TMB, (%wt)	MeOH, (g/L)	MeOH, (mol/L)	TMB, (%mol)
2	4,13	4,97	4295,2	447,88	-3336,20	-104,26	-65,60
3	1,64	7,46	2558,4	266,78	-1599,40	-49,98	-96,92
4	1,49	7,60	2479,36	258,54	-1520,36	-47,51	-100,72

Çizelge 21.7’ye göre, TMB’n kütlece yüzdesi % 100’den fazla ve molce yüzdesi negatif değerdedir. Bu değerler matematiksel olarak doğru görünse de bilimsel olarak kabul edilemez. Bu nedenle, UV-GB spektrofotometresi ile analizi yapılan numune içerisinde bulunan TMB miktarının tayin edilmesinin uygun olmadığı görülmektedir.

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

Ancak, Çizelge 21.6 incelendiğinde yaş analiz yöntemi kullanılarak, numune içerisinde bulunan TMB'nin kütlece yüzdesinin % 107,22 olduğu ve metanol miktarının da negatif olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum ise, yaş analiz yönteminin uygun bir analiz yöntemi olmadığını göstermektedir. Oysa, UV-GB spektrofotometre yönteminde kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasında kullanılan numunelerin içerdikleri TMB miktarları da yaş analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Dolayısıyla, UV-GB spektrofotometre yönteminde kullanılan kalibrasyon grafiğinden elde edilen TMB miktarları yanlış olarak bulunmuştur.

Eğer hazırlanan bu kalibrasyon grafiği kullanılmak istenirse, TMB konsantrasyonu elde edilirken bir düzeltme faktörünün kullanılması gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu düzeltme faktörünün nasıl belirlendiği ve numunenin içerdiği TMB miktarının gerçekte ne kadar olabileceği aşağıda yapılan hesaplamalarda gösterilmiştir.

Düzeltilme faktörünün ve numunenin içerdiği tmb miktarının belirlenmesi

İkinci deneyde kullanılan numunenin absorbans değeri 2,617'dir ve bu değer absorbans ile konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişkiden sapma gösterdiği için, yapılan hesaplamalarda bu deney ihmal edilmiştir.

Analizi yapılan numunenin GC kromatogramına (Bkz. Şekil 5.2) göre, numune içerisinde kütlece % 98,802 TMB bulunmaktadır (Şekil 5.2'nin altında verilen dördüncü pik için area % değeri % 98,082'dir). Bu nedenle, analizi yapılan numunenin neredeyse % 100'ünün saf olduğu kabul edilmiş ve hesaplamalarda kullanılan düzeltme faktörleri bu kabule dayanılarak yapılmıştır.

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

Üçüncü deney için yapılan hesaplama

Çizelge 21.7 (EK-21)'ye göre; TMB (g/L) = 2558,4

Numunenin yoğunluğu = 959 g/L

$$\text{Düzeltilme faktörü} \Rightarrow D_1 = \frac{TMB(g/L)}{\rho_{numune}} = \frac{2558,4}{959} \cong 2,6678$$

Yine Çizelge 21.7 (EK-21)'ye göre; C_{TMB} = 1,64 mol/L

$$\text{Düzeltilmiş TMB konsantrasyonu} \Rightarrow C_{D,TMB} = \frac{C_{TMB}}{D_1} = \frac{1,64}{2,6678} \cong 0,6147 \text{ mol/L}$$

Eş. 5.3 (Bölüm 5.1.4) kullanılarak aşağıdaki hesaplama yapılmıştır.

$$\text{Düzeltilmiş TMB (g/L) miktarı} \Rightarrow TMB_D (g/L) = 0,6147 \times 15 \times 104 = 958,932$$

Dördüncü deney için de aynı hesaplamalar yapılmış ve düzeltilmiş TMB_D (g/L) değerinin bu deney için 958,963 olduğu belirlenmiştir.

Düzeltilmiş TMB (g/L) miktarının ortalama değeri:

$$\begin{aligned} & \frac{\text{Üçüncü deneyde bulunan } TMB_D + \text{Dördüncü deneyde bulunan } TMB_D}{2} \\ &= \frac{958,932 + 958,963}{2} \cong 958,948 \end{aligned}$$

$$\text{Düzeltilmiş \% TMB (wt)} = \frac{958,948}{959} \times 100 \cong 99,99$$

EK-21 (Devam) Tmb analiz yöntemleri ve tmb hesaplamaları

Düzeltilmiş metanol miktarı = 959-958,948 = 0,052 g/L = $1,625 \times 10^{-3}$ mol/L

$$\text{Düzeltilmiş \% TMB (mol)} = \frac{9,22}{(9,22 + 1,625 \times 10^{-3})} \times 100 \cong 99,98$$

Çizelge 21.8. UV-GB spektrofotometre yöntemi için yapılan düzeltme hesaplamalarının sonuçları

Deney	Düzeltilme Faktörü	Düzeltilmiş TMB Konsantrasyonu, mol/L	Düzeltilmiş TMB Miktarı, g/L
3	2,6678	0,6147	958,932
4	2,5854	0,5763	958,963
Ortalama	-	-	958,948
Düzeltilmiş \%TMB (wt) = 99,99			
Düzeltilmiş Metanol Miktarı (mol/L) = $1,625 \times 10^{-3}$			
Düzeltilmiş \%TMB (mol) = 99,98			

Kalsiyum klorürün geri kazanılması ile ilgili hesaplamalar

Bu bölümde yapılan hesaplamanın amacı, TMB üretiminde kullanılan kalsiyum klorürün ne kadarının geri kullanılabileceğinin belirlenmesidir. Buna göre;

Başlangıçta Deneyde Kullanılan Katı Ağırlığı, $m_1 = 220,0$ g

Etüvde Kurutma Sonucu Katının Ağırlığı, $m_5 = 52,30$ g

$$\% \text{ Geri Dönüşüm} = \frac{m_5}{m_1} \times 100 = \frac{52,30}{220,0} \times 100 \cong \% 23,77$$

EK-22 Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Sistematik deneyler için kurulan madde denkliği

SBH üretimi sonucu elde edilen yüzde verim değerlerinin belirlenebilmesi için, üretimin teorik olarak hangi miktarlarda gerçekleştiğinin belirlenmesi gerekmektedir. Teorik olarak yapılan madde denkliği hesaplamalarından S1 deneyine ait olanı örnek olarak verilmiş, diğer deneylerin hesaplama sonuçları ise Çizelge 22.1’de gösterilmiştir. Hesaplamalar için gerekli olan madde miktarları Çizelge 19.1 (EK-19)’de verilmiştir.

Örnek hesaplama (S1 deneyi)

SBH üretimi Eş. 22.1’de verilen reaksiyona göre gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için 8,8803 g NaH, 5,85 ml saf TMB (0,9387 g/ml) ve 16,2 ml likit vazelin; ürünlerin ekstraksiyonu içinse 75 ml amonyak çözeltisi kullanılmıştır.



Reaksiyonda kullanılan TMB:

$$\text{TMB (mol)} = V_{\text{TMB}} \times \frac{\rho_{\text{TMB}}}{MA_{\text{TMB}}} = 5,85 \text{ ml} \times \frac{0,9387 \text{ g / ml}}{104 \text{ g / mol}} = 0,0528 \text{ mol}$$

burada V_{TMB} , kullanılan TMB’in hacmi, ml
 ρ_{TMB} , kullanılan TMB’in yoğunluğu, g/ml
 MA_{TMB} , TMB’in molekül ağırlığı, g/mol

$$\text{TMB (g)} = n_{\text{TMB}} \times MA_{\text{TMB}} = 0,0528 \text{ mol} \times 104 \text{ g / mol} = 5,4914 \text{ g}$$

burada n_{TMB} , kullanılan TMB’in molü, mol

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

NaH (% 60'lık süspansiyonda bulunan NaH miktarı):

$$NaH_{TOPLAM} (mol) = \frac{m_{süspansiyon} \times (\% 60)}{MA_{NaH}} = \frac{(8,8803 \text{ g}) \times (60/100)}{24 \text{ g/mol}} = 0,2220 \text{ mol}$$

burada $m_{süspansiyon}$, % 60'lık NaH süspansiyonundan alınan miktar, g
 MA_{NaH} , NaH'ün molekül ağırlığı, g/mol

Eş. 22.1'e göre 1 mol TMB ile 4 mol NaH reaksiyona girmekte; bunun sonucunda 1 mol SBH ve 3 mol sodyum metoksit (SM) üretilmektedir. Buna göre;

Reaksiyonda kullanılan NaH:

$$NaH_{KULLANILAN} (mol) = n_{TMB} \times \frac{4 \text{ mol NaH}}{1 \text{ mol TMB}} = 0,0528 \text{ mol} \times \frac{4 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 0,2112 \text{ mol}$$

$$NaH_{KULLANILAN} (g) = n_{NaH} \times MA_{NaH} = 0,2112 \text{ mol} \times 24 \text{ g/mol} = 5,069 \text{ g}$$

burada n_{NaH} , kullanılan NaH'ün molü, mol

Reaksiyonda kullanılmadan kalan NaH:

$$NaH_{KALAN} (mol) = NaH_{TOPLAM} - NaH_{KULLANILAN} = (0,2220 - 0,2112) \text{ mol} = 0,0108 \text{ mol}$$

Reaksiyon sonucu üretilen SBH:

$$SBH (mol) = n_{TMB} \times \frac{1 \text{ mol SBH}}{1 \text{ mol TMB}} = 0,0528 \text{ mol} \times \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 0,0528 \text{ mol}$$

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

$$SBH (g) = n_{SBH} \times MA_{SBH} = 0,0528 \text{ mol} \times 37,83 \text{ g / mol} = 1,9975 \text{ g}$$

burada n_{SBH} , üretilen SBH'ün molü, mol

Reaksiyon sonucu üretilen SM:

$$SM (mol) = n_{TMB} \times \frac{3 \text{ mol SM}}{1 \text{ mol TMB}} = 0,0528 \text{ mol} \times \frac{3 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 0,1584 \text{ mol}$$

Reaksiyon ürünlerinin amonyak çözeltisi ile ekstraksiyonu sırasında gerçekleşen reaksiyon Eş. 22.2'de verilmiştir. Bu reaksiyona göre, SBH amonyak çözeltisinde bozunmadan kalırken; SM, sodyum hidroksit ve metanole dönüşmektedir. Ayrıca, SM ile reaksiyona giren amonyak çözeltisi suyunu kaybederek amonyak (NH₃) formuna dönüşmektedir.



Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için 75 ml amonyak çözeltisi (0,91 g/ml) kullanılmıştır. Çözelti hacimce % 25'lidir. Bu durumda;

$$\text{Kullanılan amonyak çözeltisi} = 75 \text{ ml} \times 0,91 \text{ g / ml} = 68,25 \text{ g}$$

$$\text{Çözeltideki su miktarı} = 75 \text{ ml} \times \frac{75}{100} = 56,25 \text{ ml} = 56,25 \text{ g}$$

$$\text{Çözeltideki amonyak miktarı} = 68,25 \text{ g} - 56,25 = 12 \text{ g} = 18,75 \text{ ml}$$

Eş. 22.1'de verilen reaksiyon sonucunda 0,1584 mol SM oluşmaktadır. Eş. 22.2'ye göre SM, amonyak çözeltisi, sodyum hidroksit, amonyak ve metanolün mol sayıları eşit olduğundan, bu maddelerin de mol sayıları 0,1584'e eşittir. Bu durumda;

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Ekstraksiyonda harcanan amonyak çözeltisi:

$$Amonyak\ çözeltisi\ (ml) = n_{\text{çözeltili}} \times \frac{MA_{\text{çözeltili}}}{\rho_{\text{çözeltili}}} = 0,1584\ mol \times \frac{\frac{35\ g}{1\ mol}}{\frac{0,91\ g}{1\ ml}} = 6,093\ ml$$

burada $n_{\text{çözeltili}}$, amonyak çözeltisinin molü, mol

$MA_{\text{çözeltili}}$, amonyak çözeltisinin molekül ağırlığı, g/mol

$\rho_{\text{çözeltili}}$, amonyak çözeltisinin yoğunluğu, g/ml

$$\text{Oluşan NaOH: } NaOH\ (g) = n_{NaOH} \times MA_{NaOH} = 0,1584\ mol \times \frac{39,9971\ g}{1\ mol} = 6,3358\ g$$

burada n_{NaOH} , NaOH'in molü, mol

MA_{NaOH} , NaOH'in molekül ağırlığı, g/mol

$$\text{Oluşan } NH_3: NH_3\ (g) = n_{NH_3} \times MA_{NH_3} = 0,1584\ mol \times \frac{17\ g}{1\ mol} = 2,6929\ g$$

burada n_{NH_3} , NH_3 'ün molü, mol

MA_{NH_3} , NH_3 'ün molekül ağırlığı, g/mol

$$\text{Oluşan metanol: } Me\ tan\ ol\ (g) = n_{me\ tan\ ol} \times MA_{me\ tan\ ol} = 0,1584\ mol \times \frac{32\ g}{1\ mol} = 5,0690\ g$$

burada $n_{metanol}$, metanolün molü, mol

$MA_{metanol}$, metanolün molekül ağırlığı, g/mol

Son olarak, reaksiyona girmeden ortamda kalan NaH, amonyak çözeltisi ile reaksiyona girerek NaOH'e dönüşmektedir (Eş. 22.3).



Bu reaksiyona göre NaH, amonyak çözeltisi, sodyum hidroksit, hidrojen ve amonyanın mol sayıları eşittir. Dolayısıyla;

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Harcanan amonyak çözeltisi:

$$Amonyak\ çözeltisi\ (ml) = n_{\text{çözeltili}} \times \frac{MA_{\text{çözeltili}}}{\rho_{\text{çözeltili}}} = 0,0108\ mol \times \frac{\frac{35\ g}{1\ mol}}{0,91\ \frac{g}{ml}} = 0,415\ ml$$

$$\text{Oluşan NaOH: } NaOH\ (g) = n_{NaOH} \times MA_{NaOH} = 0,0108\ mol \times \frac{39,9971\ g}{1\ mol} = 0,4320\ g$$

$$\text{Oluşan NH}_3: NH_3\ (g) = n_{NH_3} \times MA_{NH_3} = 0,0108\ mol \times \frac{17\ g}{1\ mol} = 0,1836\ g$$

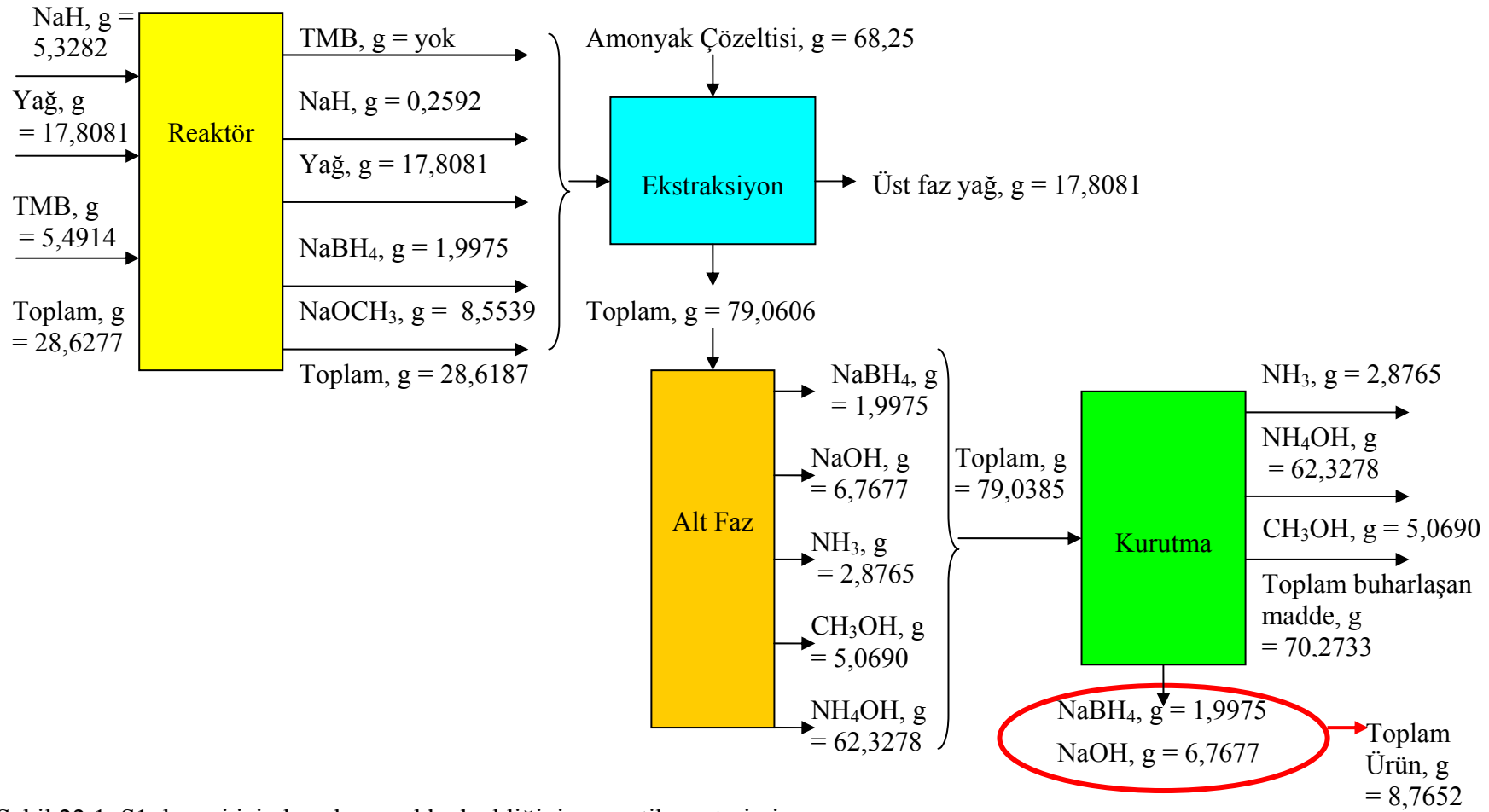
$$\text{Oluşan H}_2: H_2\ (g) = n_{H_2} \times MA_{H_2} = 0,0108\ mol \times \frac{2\ g}{1\ mol} = 0,0216\ g$$

burada n_{H_2} , hidrojenin molü, mol

MA_{H_2} , hidrojenin molekül ağırlığı, g/mol

Her üç reaksiyona göre (Eş. 22.1, 22.2. ve 22.3) kurulan madde denkliğinin şematik gösterimi Şekil 22.1’de gösterilmiştir.

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar



Şekil 22.1. S1 deneyi için kurulan madde denkliğinin şematik gösterimi

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

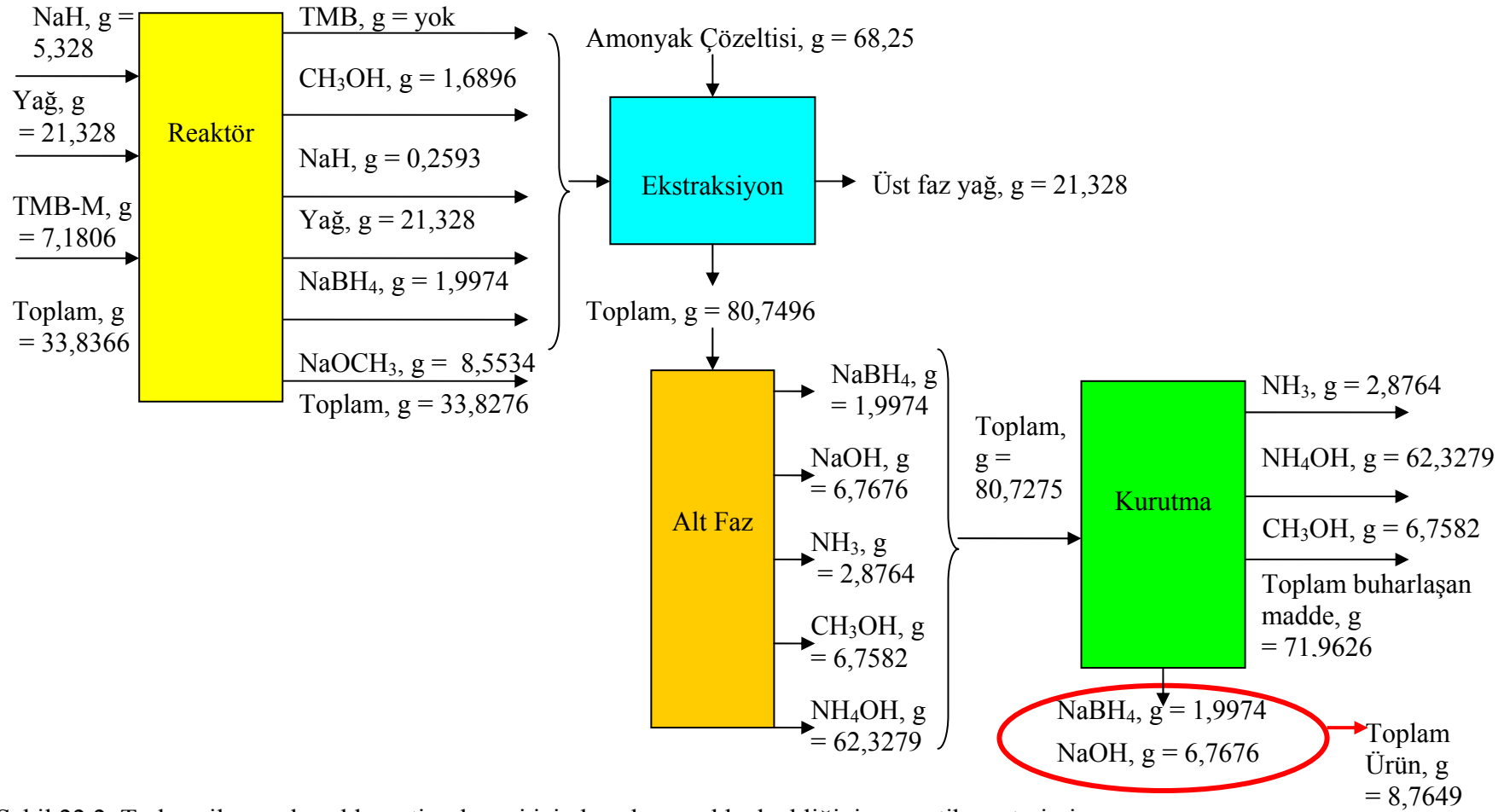
Çizelge 22.1. Sistematik deneyler için yapılan teorik madde denkliğinin sonuçları

Deney No.	SBH, g	NaOH, g	Toplam ürün, g
S1	1,9975	6,7677	8,7652
S2	1,9975	6,7681	8,7656
S3	1,9975	6,7676	8,7651
S4	1,9899	6,7756	8,7656
S5	1,9975	6,7677	8,7652
S6	1,9975	6,7675	8,7650
S7	1,9975	6,7674	8,7649
S8	1,9975	6,7681	8,7656
S9	1,9975	6,7681	8,7656
S10	1,9975	6,7682	8,7657
S11	1,9975	6,7683	8,7658
S12	1,9975	6,7680	8,7655
S13	1,9975	6,7674	8,7649
S14	1,9975	6,7675	8,7650
S15	1,9975	6,7674	8,7649
S16	1,9975	6,7678	8,7653
S17	1,9899	6,7763	8,7663
S18	1,9899	6,7763	8,7663
S19	1,9899	6,7759	8,7659
S20	1,9899	6,7755	8,7655

Sbh üretiminde tmb-m azeotropunun kullanımı için kurulan madde denkliği

SBH üretiminde azeotrop kullanıldığında, Eş. 22.1, Eş. 22.2 ve Eş. 22.3'te verilen reaksiyonlar meydana gelmektedir. Azeotropla yapılan SBH üretimi için kurulan madde denkliği Şekil 22.2'de verilmiştir.

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar



Şekil 22.2. Tmb-m ile yapılan sbh üretim deneyi için kurulan madde denkleğinin şematik gösterimi

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

HCl asit ile B₂O₃ analiz yönteminde kullanılan reaktiflerin hazırlanması

0,5 M'lık sodyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

19,9972 g NaOH saf suda çözülmüş ve bir litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan NaOH çözeltisinin ayarlanmasında 0,5 M'lık HCl çözeltisinden 10,4 ml kullanılmıştır. Buna göre, hazırlanan NaOH çözeltisinin konsantrasyonunun Eş. 21.1 (EK-21) kullanılarak ~ 0,52 M olduğu belirlenmiştir.

0,5 M'lık hidroklorik asit çözeltisinin hazırlanması

Derişik HCl'den 41,5 ml alınarak, saf su ile bir litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan HCl çözeltisinin ayarlanmasında 0,52 M'lık NaOH çözeltisinden 9,7 ml kullanılmıştır. Buna göre, hazırlanan HCl çözeltisinin konsantrasyonunun Eş. 21.1 (EK-21) kullanılarak ~ 0,5044 M olduğu belirlenmiştir.

6 M'lık sodyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

59,9985 g NaOH saf suda çözülmüş ve 250 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan NaOH çözeltisinin ayarlanmasında 0,5 M'lık HCl çözeltisinden 25,6 ml kullanılmıştır. Buna göre, hazırlanan NaOH çözeltisinin konsantrasyonunun Eş. 21.1 (EK-21) kullanılarak ~ 6,4 M olduğu belirlenmiştir.

Sodyum hidroksitin faktörlenmesi

B₂O₃ miktarının hesaplanmasında kullanılan F faktörünün belirlenmesinde EK-21'de verilen yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemle göre F faktörünün belirlenmesi için yapılan deneylerde kaydedilen veriler Çizelge 22.2'de verilmiştir.

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Çizelge 22.2. F faktörünün belirlenmesi için veriler

Deney	Tartım (T), g	NaOH Sarfıyatı (S), ml	“F” Faktörü
1	0,2056	7,1	0,9367
2	0,2125	7,3	0,9416
3	0,2276	7,8	0,9439
4	0,2054	7,0	0,9492
5	0,2079	7,2	0,9340

Bu değerlere göre, ortalama F faktörü 0,9411’dir.

Hidroklorik asit ile B₂O₃ analiz yöntemi için hesaplamalar

SBH analizi için kullanılan bu yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için ilk olarak orjinal SBH numunesinin analizi yapılmış ve gerekli hesaplamalar örnek olarak gösterilmiştir.

Orjinal sodyum borhidrür numunesi için hesaplama

Orjinal SBH numunesinin analizinde kullanılan madde miktarları Çizelge 22.3’te verilmiştir. Numune içerisindeki B₂O₃ miktarı Eş. 5.4’ten hesaplanmıştır (Bölüm 5.2.1).

Çizelge 22.3. Hidroklorik asit ile B₂O₃ analiz yöntemine göre orjinal sbh analizinde kullanılan madde miktarları

Numune	Tartım (T), g	NaOH Sarfıyatı (S), ml	NaOH Sarfıyatı (S ₀), ml
SBH	1,0001	55,5	0,1

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

$$\% B_2O_3 = \frac{0,017405 \times 0,9411 \times (55,5 - 0,1)}{1,0001} \times 100 \Rightarrow \% B_2O_3 = \%90,73$$

Bir mol bor oksit (B_2O_3) içerisinde iki mol bor bulunmaktadır. Bu durumda numunede bulunan bor miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$B (mol) = \frac{T \times \% B_2O_3}{MA_{B_2O_3}} \times \frac{2 \text{ mol } B}{1 \text{ mol } B_2O_3} = \frac{\left(1,0001 \times \frac{90,73}{100}\right) g}{70 \frac{g}{mol}} \times 2 = 0,0259 \text{ mol } B$$

SBH içerisinde bir mol bor olduğu için, numunede bulunan SBH'ün mol sayısı, B_2O_3 'ten gidilerek hesaplanan borun mol miktarına eşittir. Bu durumda, numune içerisindeki SBH miktarı şu şekilde hesaplanır.

$$SBH (g) = n_{SBH} \times MA_{SBH} = 0,0259 \text{ mol} \times 37,83 \frac{g}{mol} = 0,9809 \text{ g}$$

Analizi yapılan orjinal SBH'ün miktarı 1,0001 g'dır. Yapılan hesaplama sonucunda bulunan miktarın 0,9809 g olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, hesaplamalarda düzeltme faktörünün kullanımına ihtiyaç vardır. Bu faktörün nasıl belirlendiği ve kullanılacağı aşağıda belirtilmiştir.

$$Düzeltilme \text{ faktörü } (D_2) = \frac{T}{\text{Hesaplanan SBH miktarı}} \Rightarrow D_2 = \frac{1,0001}{0,9809} = 1,02$$

$$SBH_D (g) = SBH (g) \times D_2$$

Sistematik deneyler ve azeotropla yapılan deney sonucunda elde edilen ürünlerin analiz sonuçları ise Çizelge 22.4'te gösterilmiştir.

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Çizelge 22.4. Hidroklorik asit ile B_2O_3 analiz yöntemi için yapılan sbh hesaplama sonuçları

Numune	Tartım (T), g	NaOH Sarfiyatı (S), ml	NaOH Sarfiyatı (S ₀), ml	B ₂ O ₃ Miktarı, g	SBH, g	SBH _D , g
S1	1,0004	8,70	0,1	0,1409	0,1523	0,1553
S2	1,0008	8,80	0,1	0,1425	0,1540	0,1571
S3	1,0002	7,90	0,1	0,1278	0,1381	0,1408
S4	1,0002	10,4	0,1	0,1687	0,1824	0,1859
S5	1,0007	6,90	0,1	0,1114	0,1204	0,1228
S6	1,0007	6,40	0,1	0,1032	0,1115	0,1137
S7	1,0009	8,50	0,1	0,1376	0,1487	0,1516
S8	1,0008	7,50	0,1	0,1212	0,1310	0,1336
S9	1,0007	9,20	0,1	0,1491	0,1611	0,1643
S10	1,0005	8,60	0,1	0,1392	0,1505	0,1534
S11	1,0004	8,00	0,1	0,1294	0,1399	0,1426
S12	1,0008	8,30	0,1	0,1343	0,1452	0,1480
S13	1,0009	9,90	0,1	0,1605	0,1735	0,1769
S14	1,0007	8,00	0,1	0,1294	0,1399	0,1426
S15	1,0002	10,0	0,1	0,1622	0,1753	0,1787
S16	1,0008	7,60	0,1	0,1228	0,1328	0,1354
S17	1,0003	10,6	0,1	0,1720	0,1859	0,1895
S18	1,0002	9,80	0,1	0,1589	0,1717	0,1751
S19	1,0009	10,2	0,1	0,1654	0,1788	0,1823
S20	1,0003	10,2	0,1	0,1654	0,1788	0,1823
Azeotrop	1,0007	7,30	0,1	0,1179	0,1275	0,1300

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Hidroklorik asit ile B_2O_3 analiz yöntemi için verim hesaplamaları

HCl asit ile B_2O_3 analiz yöntemine göre yapılan SBH yüzde verim hesabı örnek üzerinde gösterilmiştir.

Örnek hesaplama (SI numunesi için)

Yüzde verim (% Verim_{HAA}) hesabında Eş. 22.4 kullanılmıştır.

SBH_D = 0,1553 g (EK-22, Bkz. Çizelge 22.4)

Teorik SBH miktarı = 1,9975 g (EK-22, Bkz. Çizelge 22.1)

T = 1,0004 g (EK-22, Bkz. Çizelge 22.4)

Teorik toplam ürün = 8,7652 g (EK-22, Bkz. Çizelge 22.1)

$$\% Verim = \frac{SBH_D}{[(Teorik\ SBH\ miktarı) \times (T)] / Teorik\ toplam\ ürün} \times 100 \quad (22.4)$$

$$\% Verim_{HAA} = \frac{0,1553\ g}{[(1,9975\ g) \times (1,0004\ g)] / 8,7652\ g} \times 100 = \% 68,10$$

Diğer deneyler sonucunda elde edilen SBH yüzde verim değerleri Çizelge 22.5'te verilmiştir.

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Çizelge 22.5. Hidroklorik asit ile B_2O_3 analiz yöntemi için yapılan sbh % verim hesaplama sonuçları

Deney No.	% Verim _{HAA}
S1	68,10
S2	68,87
S3	61,77
S4	81,89
S5	53,83
S6	49,87
S7	66,48
S8	58,58
S9	72,04
S10	67,30
S11	62,56
S12	64,91
S13	77,56
S14	62,53
S15	78,40
S16	59,36
S17	83,48
S18	77,13
S19	80,25
S20	80,29
Azeotrop	57,00

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Standart ekleme metodu

- 10 g NaOH ölçülü balonda saf su ile çözülerek 0,5 L'ye tamamlanır. Böylelikle, 0,5 M'lık destek elektrolit çözeltisi hazırlanır.
- 0,1 M'lık stok SBH çözeltisinin hazırlanması için gerekli orjinal SBH miktarı Eş. 22.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$m_{SBH} = M_{SBH} \times V_{SBH} \times MA_{SBH} \quad (22.5)$$

burada M_{SBH} , SBH çözeltisinin konsantrasyonu, mol/L

V_{SBH} , SBH çözeltisinin hacmi, ml

MA_{SBH} , SBH'ün molekül ağırlığı, g/mol

$$m_{SBH} = 0,1 \frac{mol}{L} \times \left(100 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} \right) \times 37,83 \frac{g}{mol} = 0,3783 \text{ g}$$

Buna göre 0,38 g orjinal SBH numunesi 100 ml'lik ölçülü balon jojoye alınarak üzerine 100 ml 0,5 M NaOH çözeltisi eklenmiştir.

- İlk olarak numune hücreesine 10 ml 0,5 M NaOH çözeltisi konularak, LSV grafiği oluşturulur. Bunun nedeni, LSV grafiğindeki hangi piklerin NaOH çözeltisine ait olduğunun belirlenmesidir.
- Daha sonra, hazırlanan stok çözeltiden ayrı bir numune hücreesine 1 ml alınıp, üzerine 9 ml 0,5 M'lık NaOH çözeltisi eklenir ve karışımın LSV grafiği oluşturulur. Bu işleme, stok çözeltiden alınan miktar 1 ml artırılarak devam edilir (NaOH çözeltisinin miktarı ise 1 ml azaltılır). Böylelikle 1×10^{-2} - 9×10^{-2} M aralığındaki SBH çözeltilerinin LSV grafikleri elde edilir. Konsantrasyon aralığının nasıl belirlendiği, aşağıdaki hesaplamada gösterilmiştir (Eş. 22.6).

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

$$(M \times V)_{SBH,1} = (M \times V)_{SBH,2} \quad (22.6)$$

$$\left(0,1 \frac{mol}{L} \times 1 ml\right)_{SBH,1} = (M \times 10 ml)_{SBH,2} \Rightarrow M_{SBH,2} = 1 \times 10^{-2} M$$

- 10^{-3} ve 10^{-4} M mertebesindeki SBH çözeltilerinin hazırlanmasında da aynı yöntem izlenmiştir. Buradaki fark, stok çözeltiden 1 ml yerine 0,1 ml alınmasıdır.
- 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M mertebesindeki SBH çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan konsantrasyon değerleri Çizelge 22.6'da verilmiştir.

Bu çözeltilerdeki SBH, elektrokimyasal analiz yöntemine göre analiz edilmiş ve belirlenen pik akım değerleri Çizelge 22.7'de verilmiştir.

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Çizelge 22.6. 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M mertebesindeki sbh çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan değerler

Çözelti Hazırlamada Kullanılan Değerler			Hazırlanan Çözelti	
Stok SBH Çözeltilisinin Konsantrasyonu, mol/L	Stok SBH Çözeltilisinden Alınan Hacim, ml	0,5 M NaOH Çözeltilisinden Alınan Hacim, ml	Toplam Hacim, ml	SBH'ün Son Konsantrasyon Değeri, mol/L
0,1	1	9	10	1×10^{-2}
	2	8	10	2×10^{-2}
	3	7	10	3×10^{-2}
	4	6	10	4×10^{-2}
	5	5	10	5×10^{-2}
	6	4	10	6×10^{-2}
	7	3	10	7×10^{-2}
	8	2	10	8×10^{-2}
	9	1	10	9×10^{-2}
0,1	0,1	9,9	10	1×10^{-3}
	0,2	9,8	10	2×10^{-3}
	0,3	9,7	10	3×10^{-3}
	0,4	9,6	10	4×10^{-3}
	0,5	9,5	10	5×10^{-3}
	0,6	9,4	10	6×10^{-3}
	0,7	9,3	10	7×10^{-3}
	0,8	9,2	10	8×10^{-3}
	0,9	9,1	10	9×10^{-3}
0,01	0,1	9,9	10	1×10^{-4}
	0,2	9,8	10	2×10^{-4}
	0,3	9,7	10	3×10^{-4}
	0,4	9,6	10	4×10^{-4}
	0,5	9,5	10	5×10^{-4}
	0,6	9,4	10	6×10^{-4}
	0,7	9,3	10	7×10^{-4}
	0,8	9,2	10	8×10^{-4}
	0,9	9,1	10	9×10^{-4}

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Çizelge 22.7. 10^{-3} ve 10^{-4} M mertebesindeki sbh çözeltilerinin LSV grafiğinden okunan pik akım değerleri

10^{-3} M SBH Mertebesi		10^{-4} M SBH Mertebesi	
Konsantrasyon, mol/L	Pik Akımı, A	Konsantrasyon, mol/L	Pik Akımı, A
1×10^{-3}	$6,00 \times 10^{-5}$	1×10^{-4}	$4,14 \times 10^{-6}$
2×10^{-3}	$9,74 \times 10^{-5}$	2×10^{-4}	$7,87 \times 10^{-6}$
3×10^{-3}	$1,41 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}	$1,23 \times 10^{-5}$
4×10^{-3}	$2,05 \times 10^{-4}$	4×10^{-4}	$1,87 \times 10^{-5}$
5×10^{-3}	$2,26 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	$2,34 \times 10^{-5}$
6×10^{-3}	$2,66 \times 10^{-4}$	6×10^{-4}	$2,75 \times 10^{-5}$
7×10^{-3}	$3,14 \times 10^{-4}$	7×10^{-4}	$3,15 \times 10^{-5}$
8×10^{-3}	$3,53 \times 10^{-4}$	8×10^{-4}	$3,93 \times 10^{-5}$
9×10^{-3}	$4,07 \times 10^{-4}$	9×10^{-4}	$5,14 \times 10^{-5}$

Elektrokimyasal analiz yönteminde uygun NaOH çözeltisinin konsantrasyon değerinin belirlenmesi için yapılan çalışmanın detaylı bilgileri

Bu çalışmada kullanılan destek elektrolit ve SBH çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan madde miktarları ve SBH çözeltisinin pik akım değerleri Çizelge 22.8’de verilmiştir.

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Çizelge 22.8. Uygun NaOH konsantrasyon değerinin belirlenmesinde kullanılan madde miktarları ve sbh pik akım değerleri

NaOH Çözeltisi			SBH Çözeltisi			
Katı NaOH, g	Eklenen Saf Su, ml	Konsantrasyon, mol/L	Orjinal SBH (T), g	Eklenen NaOH, ml	Hazırlanan Çözeltinin Konsantrasyonu, mol/L	Pik Akımı, A
1,0023	250	0,1	0,0191	100	$5,049 \times 10^{-3}$	$1,575 \times 10^{-4}$
2,0009	250	0,2	0,0191	100	$5,049 \times 10^{-3}$	$1,588 \times 10^{-4}$
3,0020	250	0,3	0,0190	100	$5,022 \times 10^{-3}$	$1,829 \times 10^{-4}$
4,0023	250	0,4	0,0190	100	$5,022 \times 10^{-3}$	$1,647 \times 10^{-4}$
5,0017	250	0,5	0,0189	100	$4,996 \times 10^{-3}$	$1,726 \times 10^{-4}$
6,0021	250	0,6	0,0188	100	$4,969 \times 10^{-3}$	$1,748 \times 10^{-4}$
6,9991	250	0,7	0,0191	100	$5,049 \times 10^{-3}$	$1,822 \times 10^{-4}$
8,0027	250	0,8	0,0189	100	$4,996 \times 10^{-3}$	$1,824 \times 10^{-4}$
9,0035	250	0,9	0,0190	100	$5,022 \times 10^{-3}$	$1,798 \times 10^{-4}$
10,0091	250	1,0	0,0191	100	$5,049 \times 10^{-3}$	$1,880 \times 10^{-4}$

Elektrokimyasal analiz yönteminde kullanılan kalibrasyon grafiği için detaylı bilgiler

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için 6,9995 g NaOH 250 ml saf suda çözülerek 0,7 M'lık NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 50 ml alınarak 0,1901 g SBH katısı üzerine eklenmiş ve 0,1 M'lık stok SBH çözeltisi elde edilmiştir. Analizlerde kullanılan kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için gerekli veriler Çizelge 22.9'da verilmiştir.

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Çizelge 22.9. Analizlerde kullanılan kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için gerekli veriler (0,7 M NaOH)

Çözelti Hazırlamada Kullanılan Değerler			Hazırlanan Çözelti		
Stok SBH Çözeltilisinin Konsantrasyonu, mol/L	Stok SBH Çözeltilisinden Alınan Hacim, ml	0,7 M NaOH Çözeltilisinden Alınan Hacim, ml	Toplam Hacim, ml	SBH'ün Son Konsantrasyon Değeri, mol/L	Pik Akımı, A
0,1	0,1	9,9	10	1×10^{-3}	$4,33 \times 10^{-5}$
	0,2	9,8	10	2×10^{-3}	$7,90 \times 10^{-5}$
	0,3	9,7	10	3×10^{-3}	$1,15 \times 10^{-4}$
	0,4	9,6	10	4×10^{-3}	$1,51 \times 10^{-4}$
	0,5	9,5	10	5×10^{-3}	$1,90 \times 10^{-4}$
	0,6	9,4	10	6×10^{-3}	$2,37 \times 10^{-4}$
	0,7	9,3	10	7×10^{-3}	$2,54 \times 10^{-4}$
	0,8	9,2	10	8×10^{-3}	$2,91 \times 10^{-4}$
	0,9	9,1	10	9×10^{-3}	$3,65 \times 10^{-4}$

Kalibrasyon grafiğinin doğruluğunun belirlenmesi

Hazırlanan kalibrasyon grafiğinin doğruluğunun belirlenebilmesi için, Çizelge 22.8'deki verilerden yararlanılmıştır.

NaOH çözeltisinin konsantrasyonu = 0,7 M

Kullanılan SBH miktarı = 0,0191 g

SBH çözeltisinin pik akım değeri = $1,822 \times 10^{-4}$ A

Kalibrasyon grafiğinin denklemi $\Rightarrow$ *Pik akımı* = $0,0381 \times C_{SBH} + 1 \times 10^{-6}$ (Bölüm 5.2.2, Bkz. Şekil 5.14)

$$\begin{aligned}
 \text{Pik akımı} &= 0,0381 \times C_{SBH} + 1 \times 10^{-6} \Rightarrow 1,822 \times 10^{-4} = 0,0381 \times C_{SBH} + 1 \times 10^{-6} \\
 &\Rightarrow C_{SBH} = 0,0048 \text{ mol / L}
 \end{aligned}$$

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Eş. 5.6 (Bölüm 5.2.2) kullanılarak, SBH'ün gram türünden miktarı hesaplanmıştır.

$$m_{SBH} = C_{SBH} \times V_{SBH, \text{ÇÖZELTİ}} \times MA_{SBH}$$

$$\Rightarrow m_{SBH} = 0,0048 \frac{\text{mol}}{L} \times \left(100 \text{ ml} \times \frac{1 L}{1000 \text{ ml}} \right) \times 37,833 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,0180 \text{ g}$$

Çözelti hazırlamada kullanılan SBH miktarı 0,0191 g, kalibrasyon grafiğinden bulunan SBH miktarı ise 0,0180 g'dır. Bu durumda, hesaplamalarda kullanılacak bir düzeltme faktörüne ihtiyaç vardır. Bu faktörün nasıl belirlendiği ve kullanılacağı aşağıda belirtilmiştir.

$$\text{Düzeltilme faktörü } (D_3) = \frac{T}{\text{Hesaplanan SBH miktarı}} \Rightarrow D_3 = \frac{0,0191}{0,0180} = 1,06$$

$$SBH_D (g) = SBH (g) \times D_3$$

Sistematik deneyler ve azeotropla yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin SBH hesaplama sonuçları ise Çizelge 22.10'da verilmiştir.

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Çizelge 22.10. Elektrokimyasal analiz yöntemi ile yapılan sbh hesaplama sonuçları

Hazırlanan NaOH Çözeltilisi		SBH Çözeltilisi				Hesaplanan SBH Miktarı, g	
Katı NaOH, g	Eklenen Saf Su, ml	Numune	Tartım (T), g	Eklenen NaOH, ml	Pik Akımı, A	SBH, g	SBH _D , g
27,9979	1000	S1	0,1011	100	$8,40 \times 10^{-5}$	0,0082	0,0087
		S2	0,1011	100	$8,98 \times 10^{-5}$	0,0088	0,0093
		S3	0,1032	100	$9,45 \times 10^{-5}$	0,0093	0,0098
		S4	0,1029	100	$1,29 \times 10^{-5}$	0,0127	0,0134
		S5	0,1016	100	$6,92 \times 10^{-5}$	0,0068	0,0072
		S6	0,1001	100	$5,56 \times 10^{-5}$	0,0054	0,0057
		S7	0,1037	100	$1,02 \times 10^{-4}$	0,0100	0,0106
		S8	0,1003	100	$8,45 \times 10^{-5}$	0,0083	0,0088
27,9991	1000	S9	0,1005	100	$1,17 \times 10^{-4}$	0,0115	0,0122
		S10	0,1010	100	$1,10 \times 10^{-4}$	0,0108	0,0115
		S11	0,1031	100	$1,02 \times 10^{-4}$	0,0100	0,0106
		S12	0,1004	100	$9,09 \times 10^{-5}$	0,0089	0,0095
		S13	0,1019	100	$9,81 \times 10^{-5}$	0,0096	0,0102
		S14	0,1019	100	$8,31 \times 10^{-5}$	0,0082	0,0086
		S15	0,1008	100	$1,30 \times 10^{-4}$	0,0128	0,0136
		S16	0,1028	100	$7,71 \times 10^{-5}$	0,0076	0,0080
		S17	0,1030	100	$1,22 \times 10^{-4}$	0,0120	0,0127
27,9952	1000	S18	0,1020	100	$1,00 \times 10^{-4}$	0,0099	0,0105
		S19	0,1003	100	$1,17 \times 10^{-4}$	0,0115	0,0121
		S20	0,1020	100	$1,21 \times 10^{-4}$	0,0119	0,0126
6,9995	250	Azeotrop	0,1004	100	$7,25 \times 10^{-5}$	0,0071	0,0075

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Elektrokimyasal analiz yöntemi için verim hesaplamaları

Elektrokimyasal analiz yöntemine göre yapılan SBH yüzde verim hesabı, S1 numunesi kullanılarak örnekte gösterilmiştir.

Örnek hesaplama (S1 numunesi için)

Elektrokimyasal analiz yönteminde yüzde verim (% Verim_{EKA}) hesabı için Eş. 22.4 (EK-22) kullanılmıştır.

SBH_D = 0,0087 g (EK-22, Bkz. Çizelge 22.10)

Teorik SBH miktarı = 1,9975 g (EK-22, Bkz. Çizelge 22.1)

T = 0,1011 g (EK-22, Bkz. Çizelge 22.10)

Teorik toplam ürün = 8,7652 g (EK-22, Bkz. Çizelge 22.1)

$$\% Verim_{EKA} = \frac{0,0087 \text{ g}}{[(1,9975 \text{ g}) \times (0,1011 \text{ g})] / 8,7652 \text{ g}} \times 100 = \% 37,89$$

Elde edilen bu verim değeri ile *HCl asit ile B₂O₃ analiz yöntemine* göre elde edilen verim değeri farklılık göstermektedir. Bu durum, elektrokimyasal analiz yönteminin SBH miktarının tayininde doğru sonuç vermediğini göstermektedir. Bu nedenle, yapılan % verim hesaplama sonuçlarının düzeltilmesi için bir faktöre ihtiyaç vardır (D₄). Bu faktörün belirlenmesinde *HCl asit ile B₂O₃ analiz yöntemi* hesaplamalarında bulunan % verim değerlerinden yararlanılmıştır. Buna göre;

% Verim_{HAA} = 68,10 (EK-22, Bkz. Çizelge 22.5)

% Verim_{EKA} = 37,89

EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

$$D_4 = \frac{\% Verim_{HAA}}{\% Verim_{EKA}} = \frac{68,10}{37,89} = 1,80$$

Diğer numuneler içinde aynı işlemler yapılmış (EK-22, Bkz. Çizelge 22.11) ve bulunan düzeltme faktörlerinin ortalama değeri alınmıştır. Bulunan bu değer, ortalama düzeltme faktörü ($D_{ortalama}$) olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Buna göre;

$$\% Verim_D = \% Verim_{EKA} \times D_{ORTALAMA} = 37,89 \times 1,58 = \% 59,73$$

Diğer deneyler sonucunda elde edilen SBH % verim değerleri ise Çizelge 22.11'de verilmiştir.

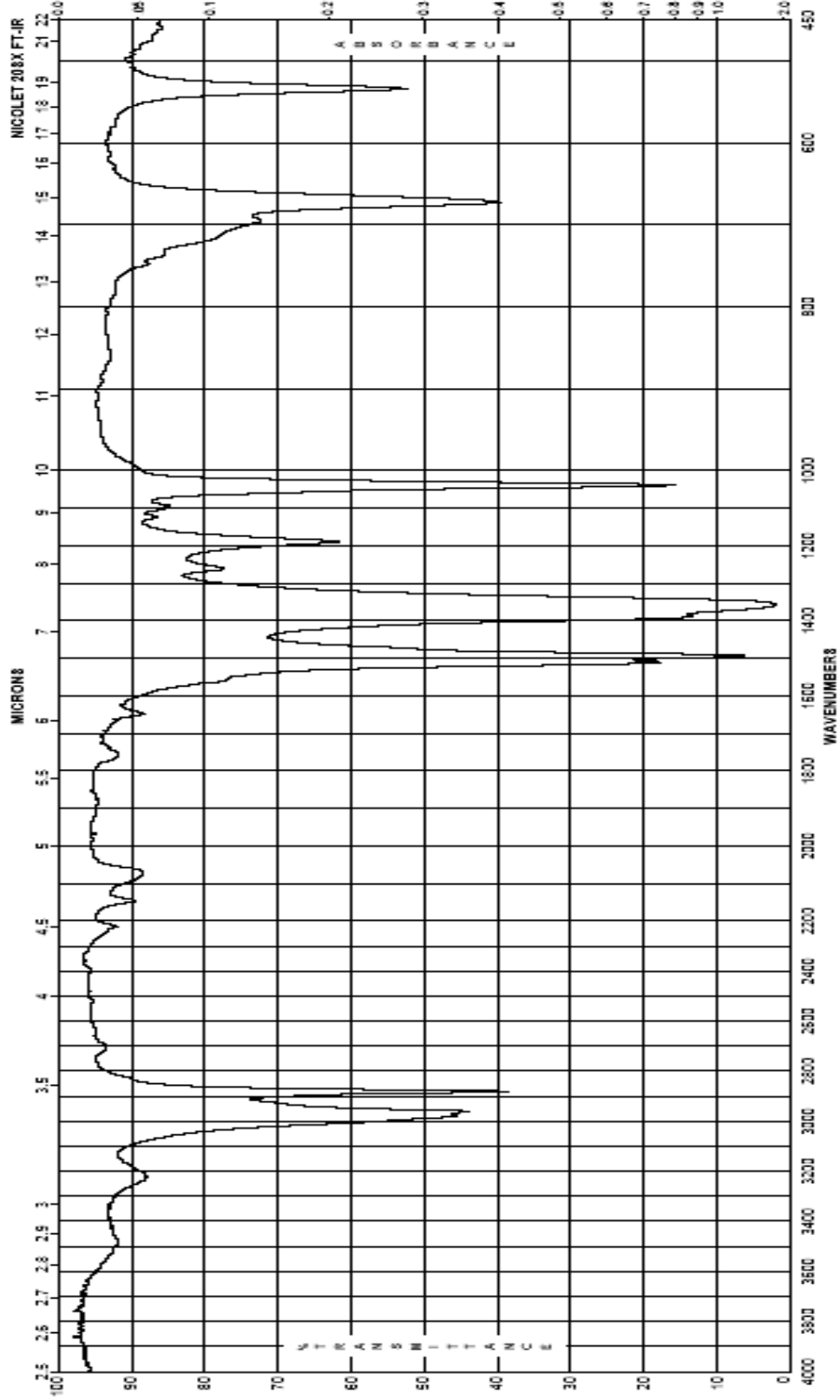
EK-22 (Devam) Sbh analiz yöntemleri ve sbh için hesaplamalar

Çizelge 22.11. Elektrokimyasal analiz yöntemi için yapılan sbh % verim hesaplama sonuçları

Deney No.	% Verim _{EKA}	Düzeltilme Faktörleri ¹	% Verim _D
S1	37,89	1,80	59,73
S2	40,52	1,70	63,88
S3	41,82	1,48	65,93
S4	57,54	1,42	90,71
S5	30,98	1,74	48,83
S6	25,16	1,98	39,67
S7	44,73	1,49	70,51
S8	38,40	1,53	60,54
S9	53,09	1,36	83,69
S10	49,81	1,35	78,53
S11	45,13	1,39	71,14
S12	41,31	1,57	65,12
S13	43,96	1,76	69,31
S14	37,18	1,68	58,61
S15	59,02	1,33	93,04
S16	34,15	1,74	53,83
S17	54,39	1,53	85,74
S18	45,15	1,71	71,18
S19	53,35	1,50	84,11
S20	54,55	1,47	86,00
Azeotrop	32,87	-	51,82

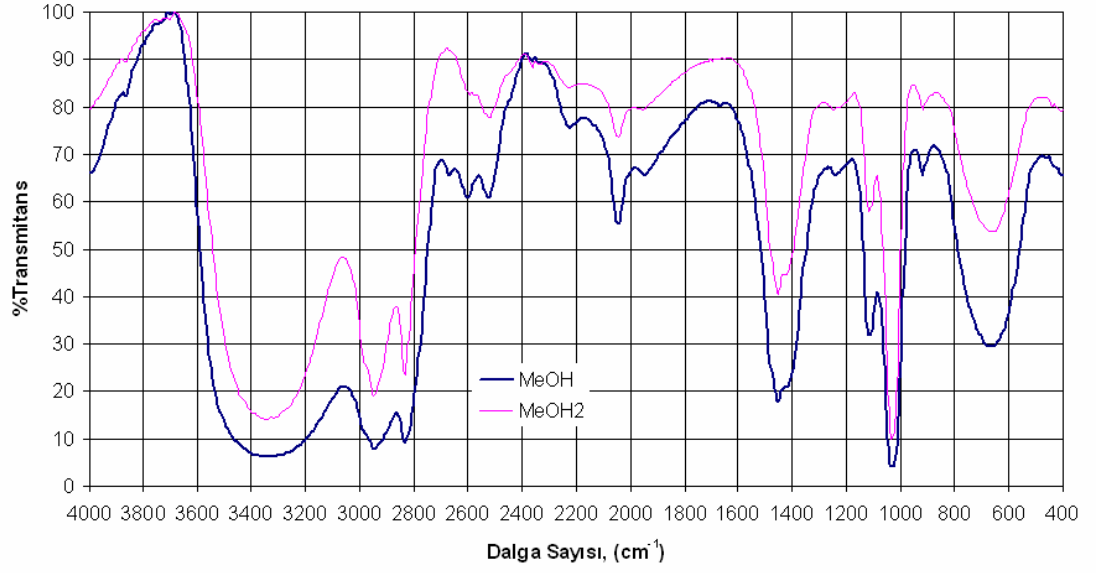
¹ Bu değerlerin ortalaması alınarak, ortalama düzeltme faktörünün değeri 1,58 olarak belirlenmiştir.

EK-23 Tmb-m azeotropu ve metanol için FTIR spekturumları



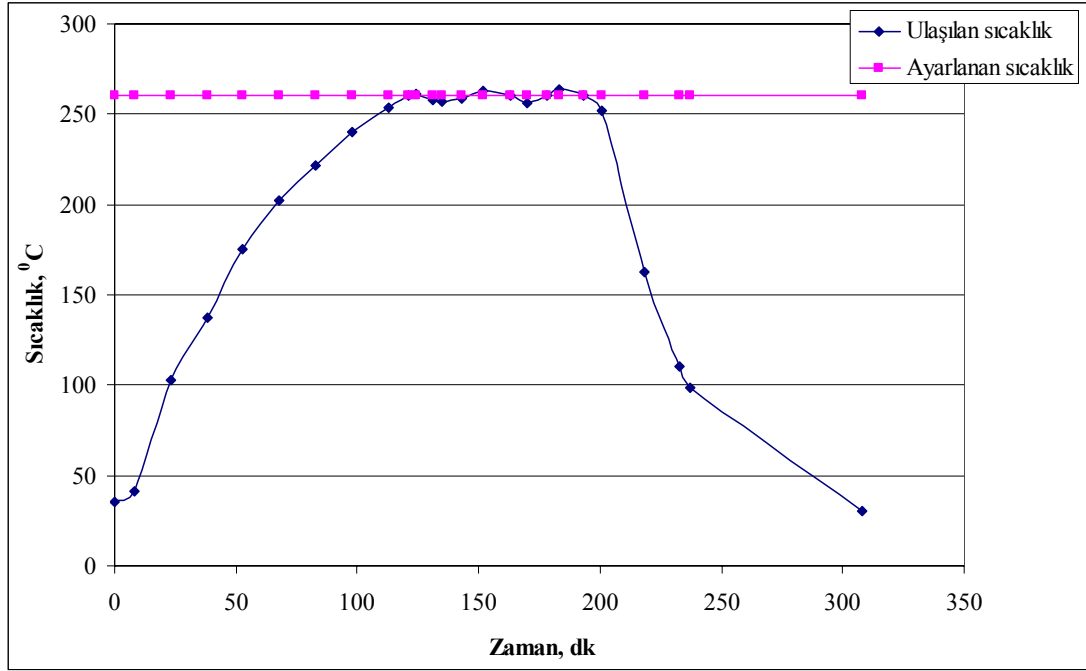
Şekil 23.1. Tmb-m azeotropu için FTIR spektrumu [35]

EK-23 Tmb-m azeotropu ve metanol için FTIR spekturumları

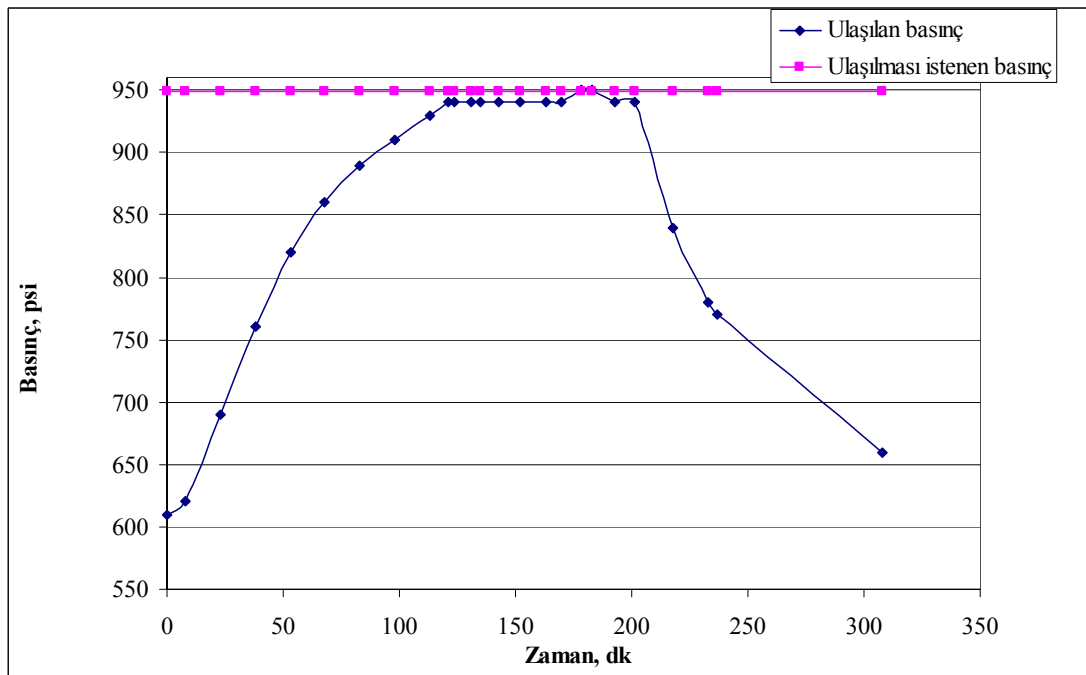


Şekil 23.2. Deneylerde kullanılan metanolün FTIR spektrumu (iki kez çekilmiştir)

EK-24 Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

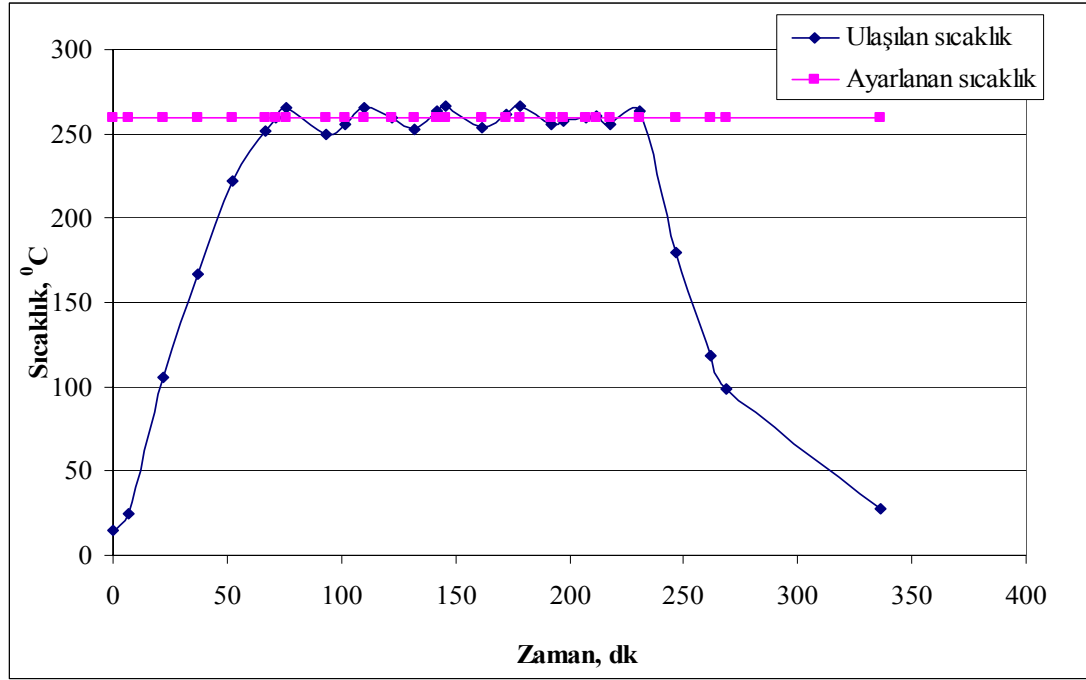


Şekil 24.1. S2 için sıcaklık-zaman grafiği

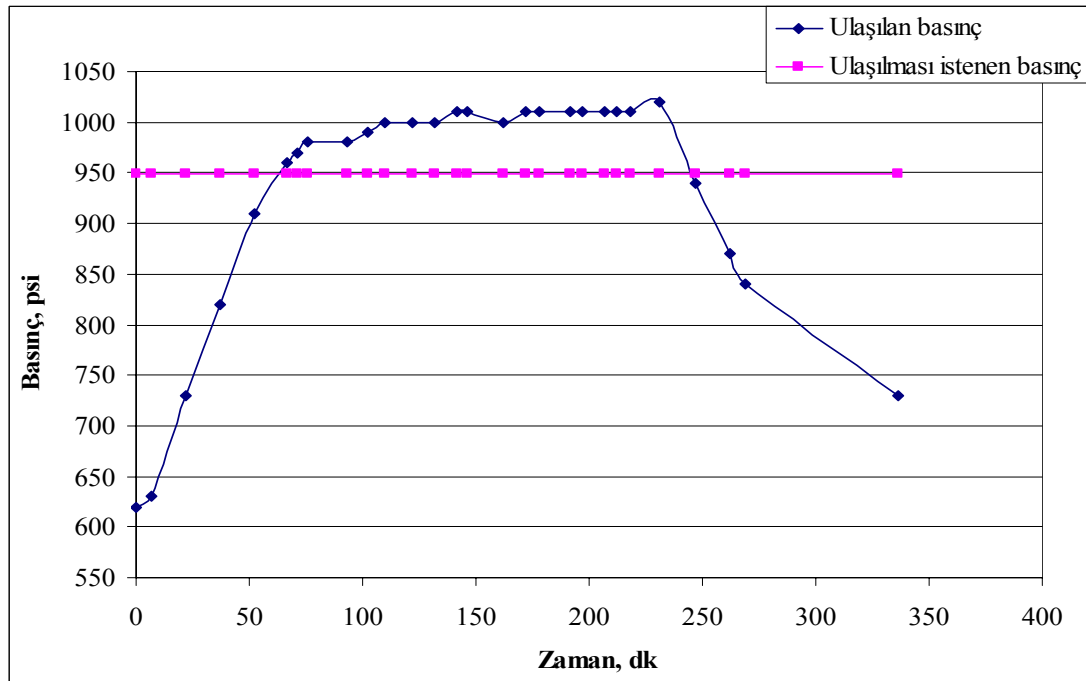


Şekil 24.2. S2 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

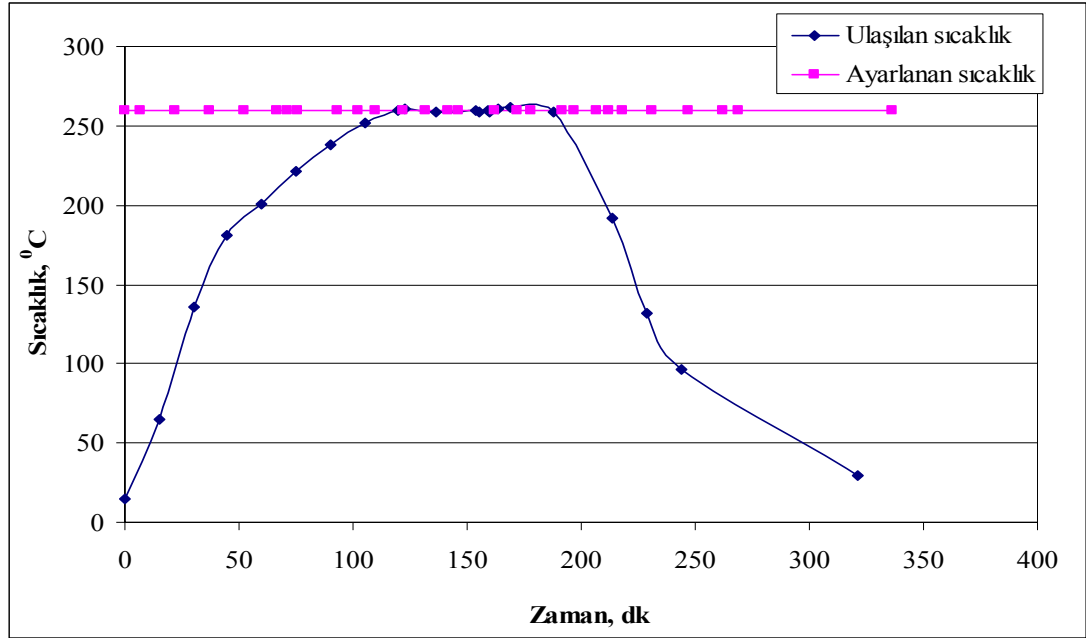


Şekil 24.3. S3 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

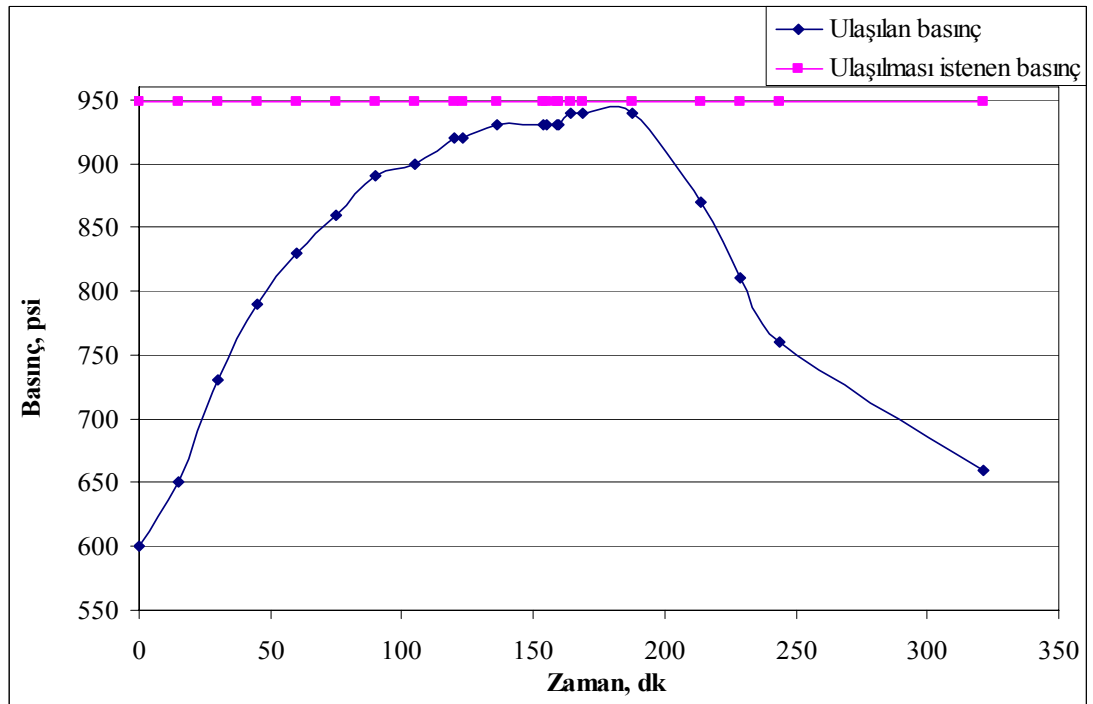


Şekil 24.4. S3 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

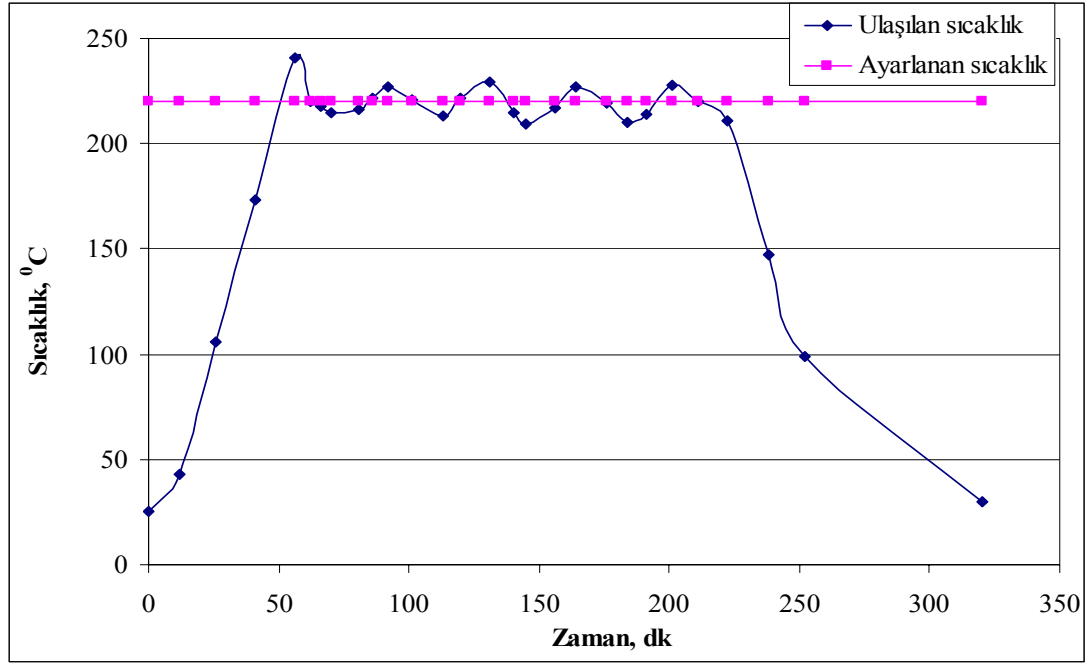


Şekil 24.5. S4 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

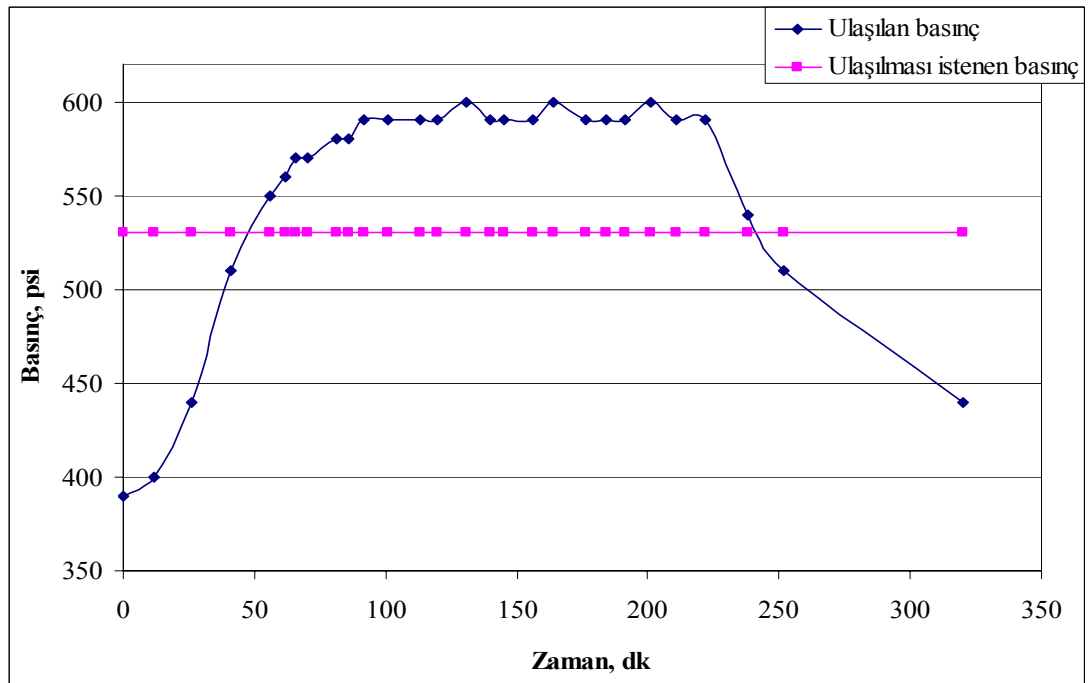


Şekil 24.6. S4 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

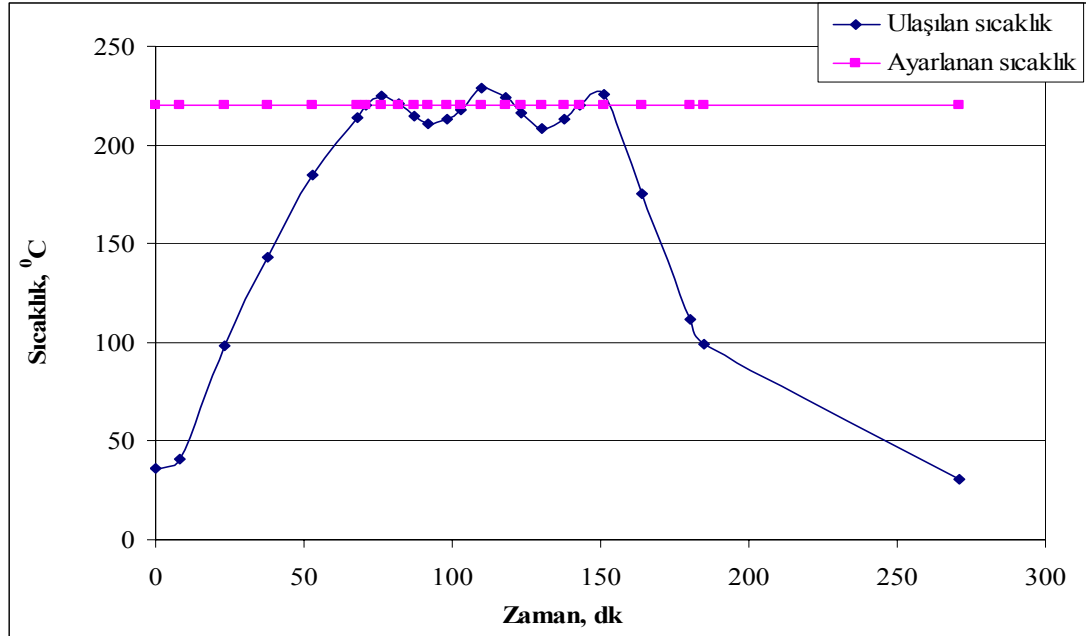


Şekil 24.7. S5 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

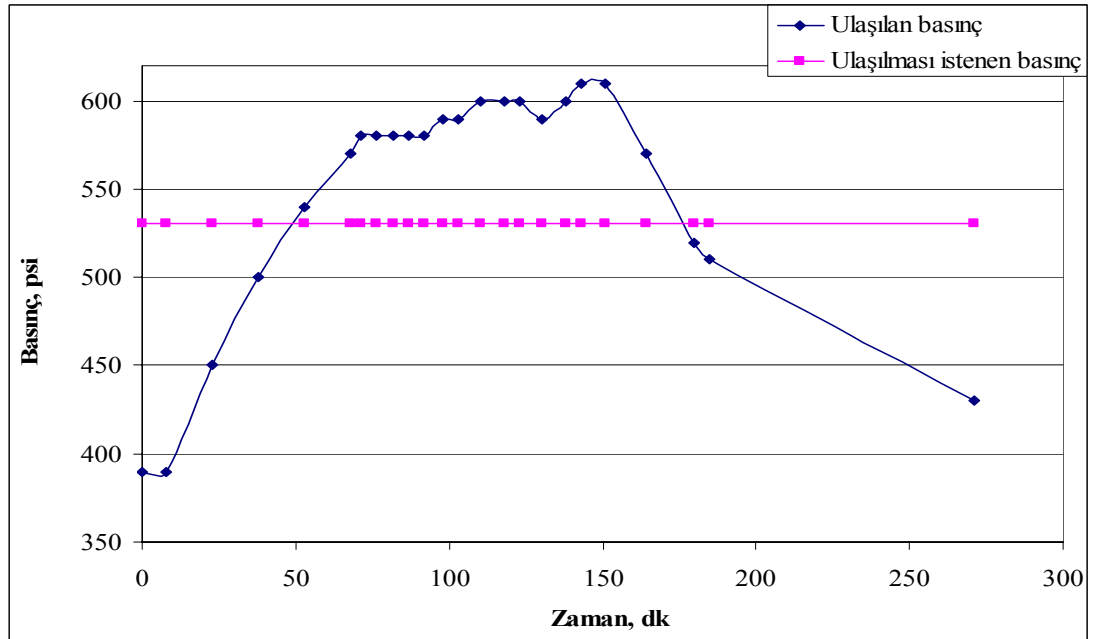


Şekil 24.8. S5 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

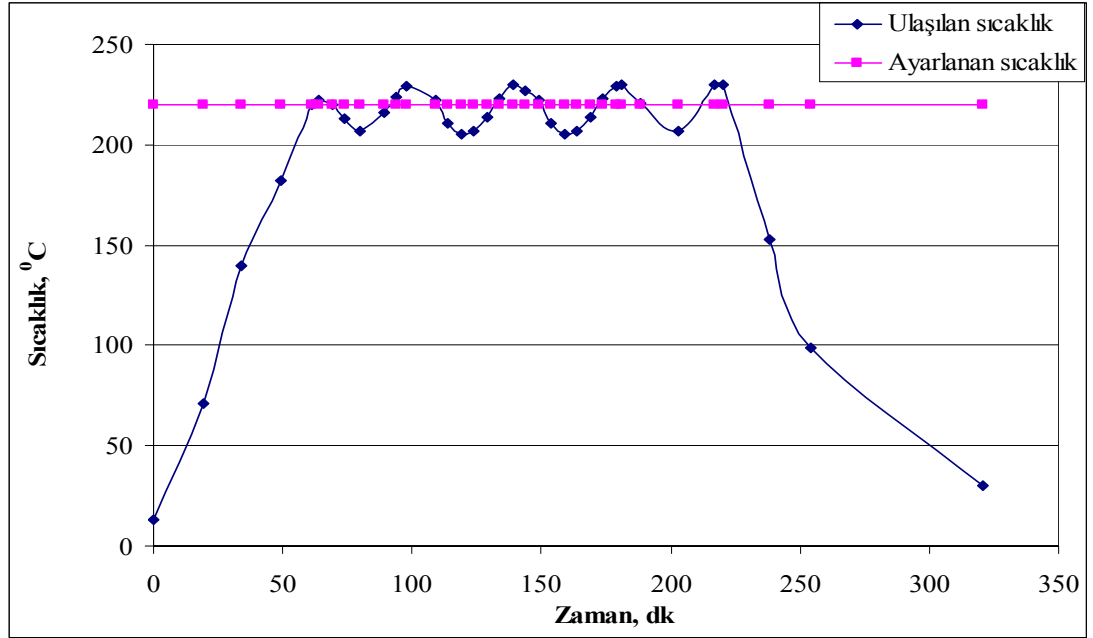


Şekil 24.9. S6 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

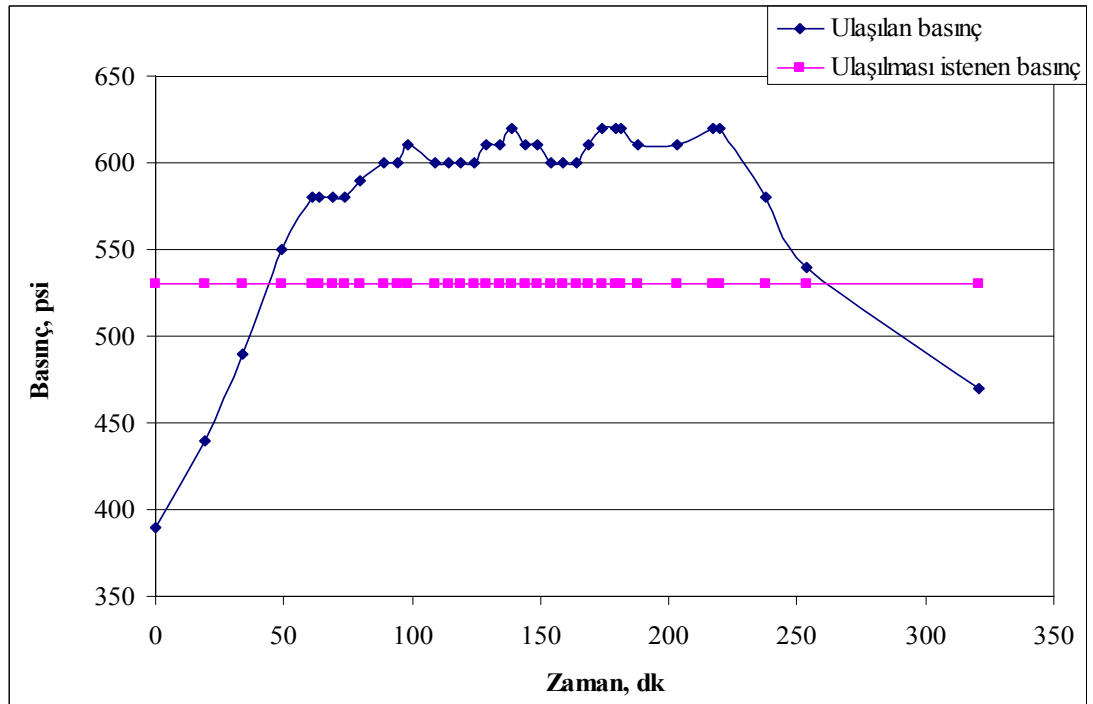


Şekil 24.10. S6 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

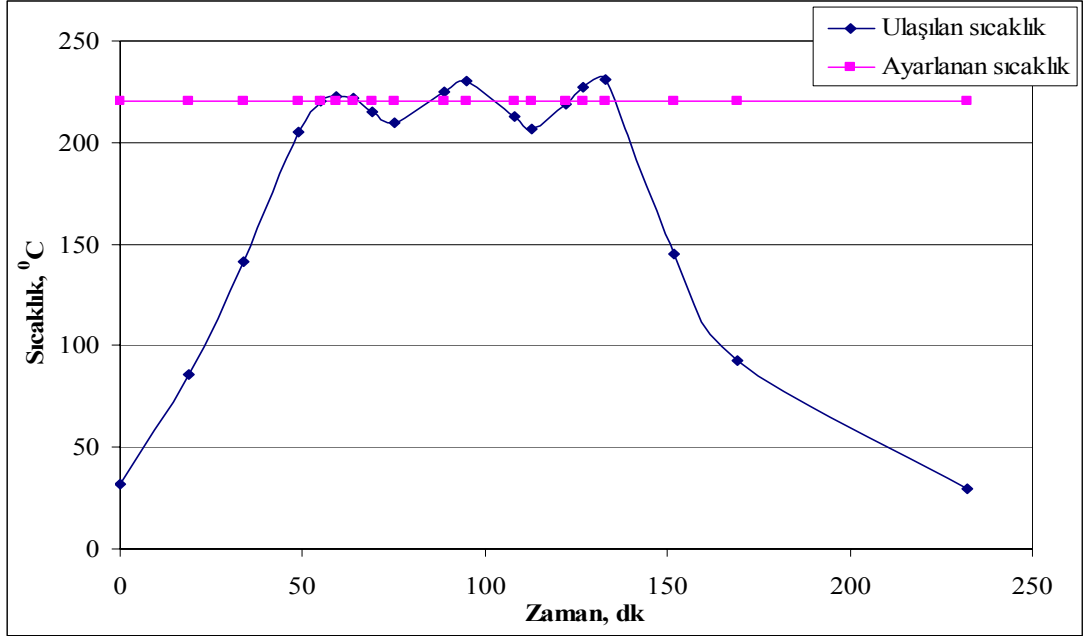


Şekil 24.11. S7 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

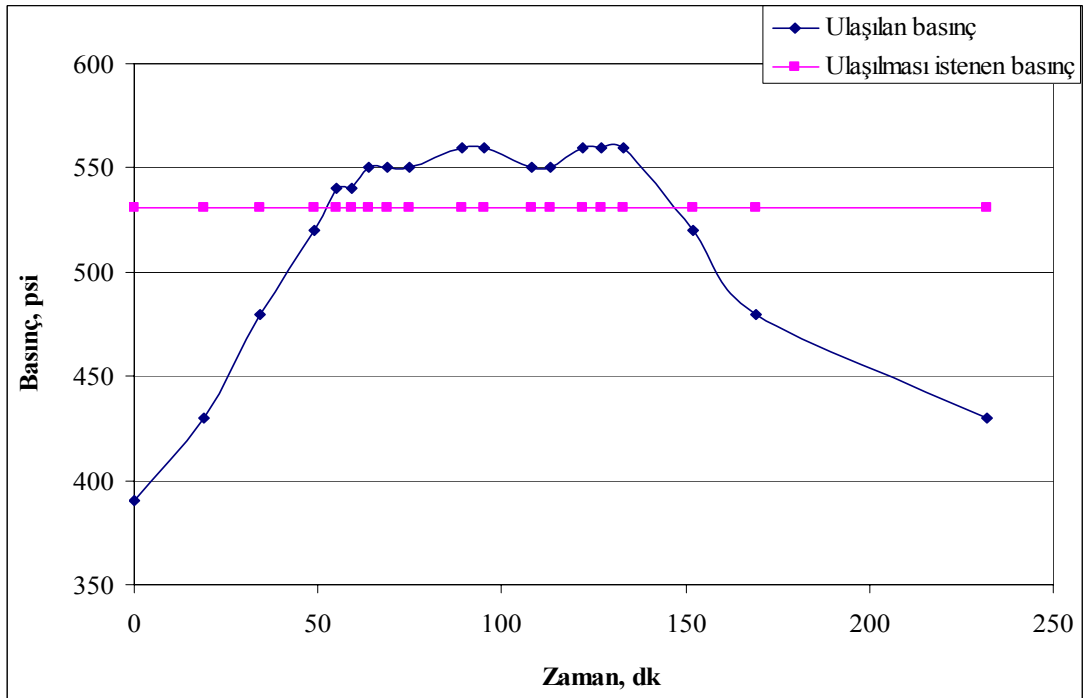


Şekil 24.12. S7 deneyi için basınç-zaman grafikleri

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

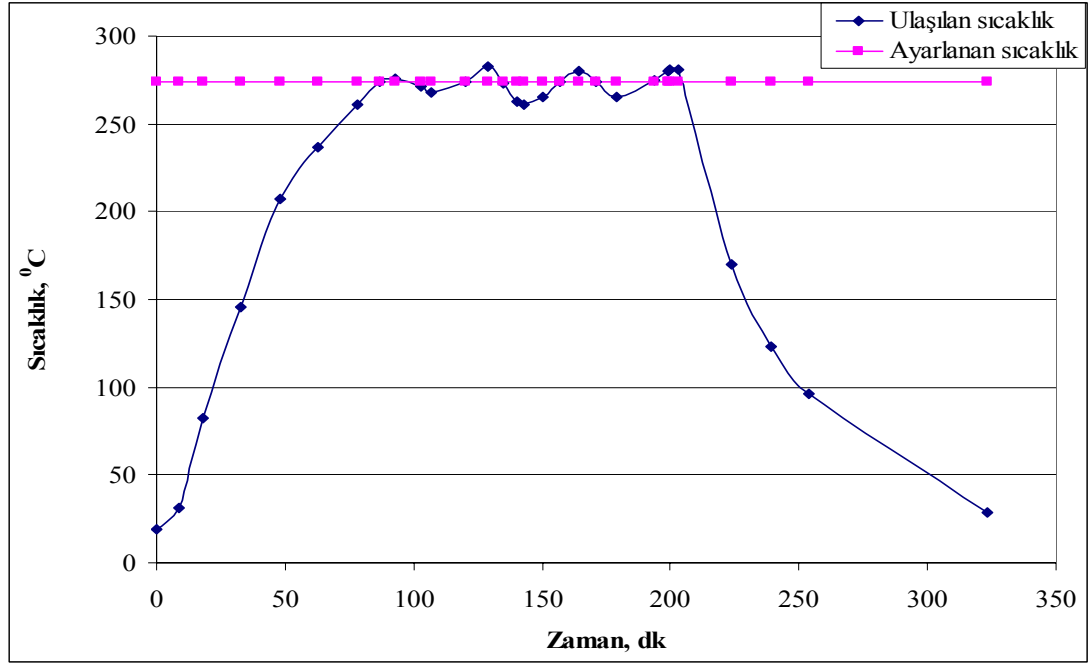


Şekil 24.13. S8 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

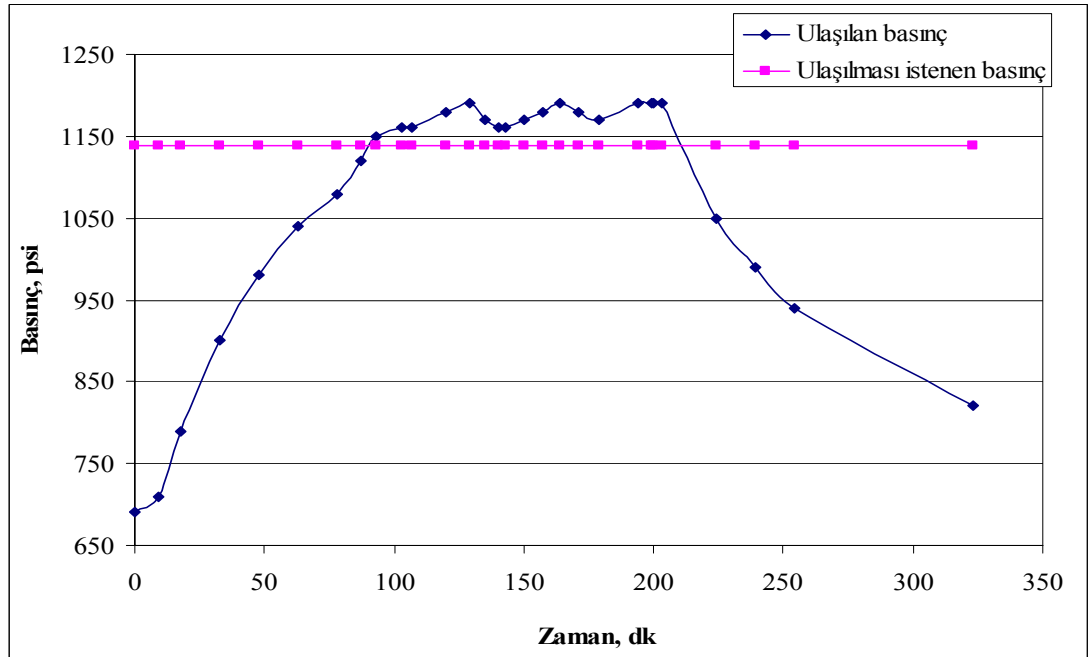


Şekil 24.14. S8 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

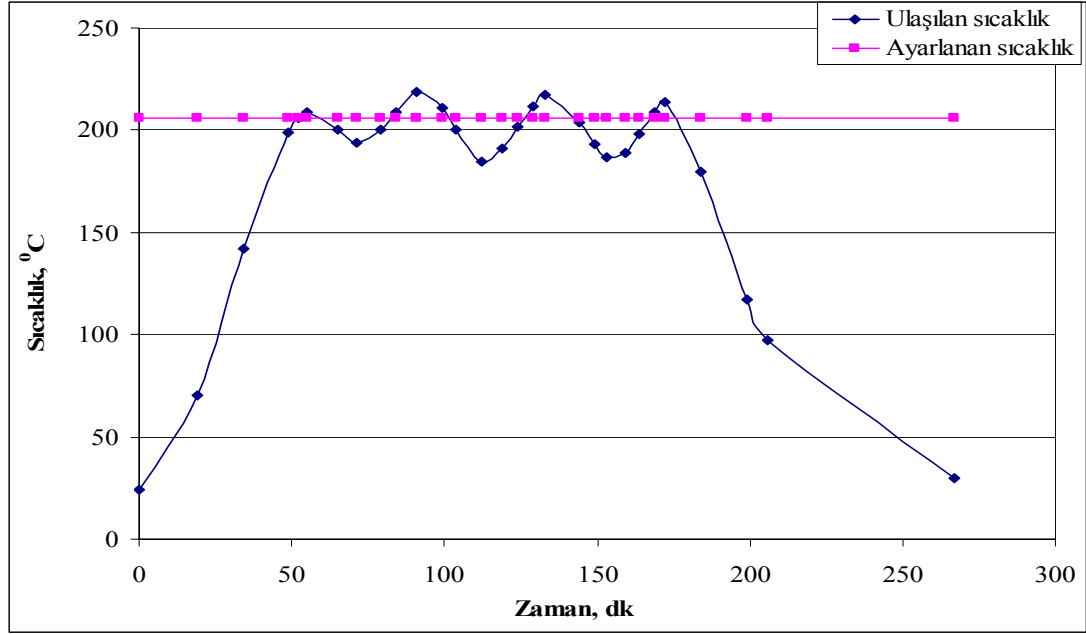


Şekil 24.15. S9 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

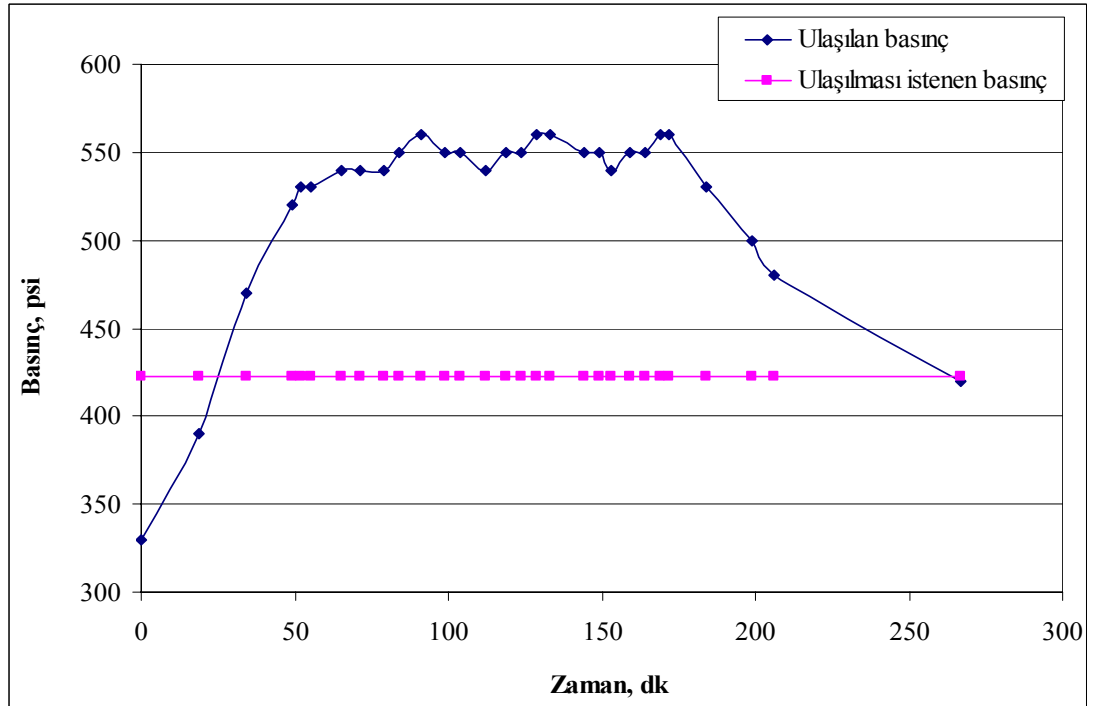


Şekil 24.16. S9 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

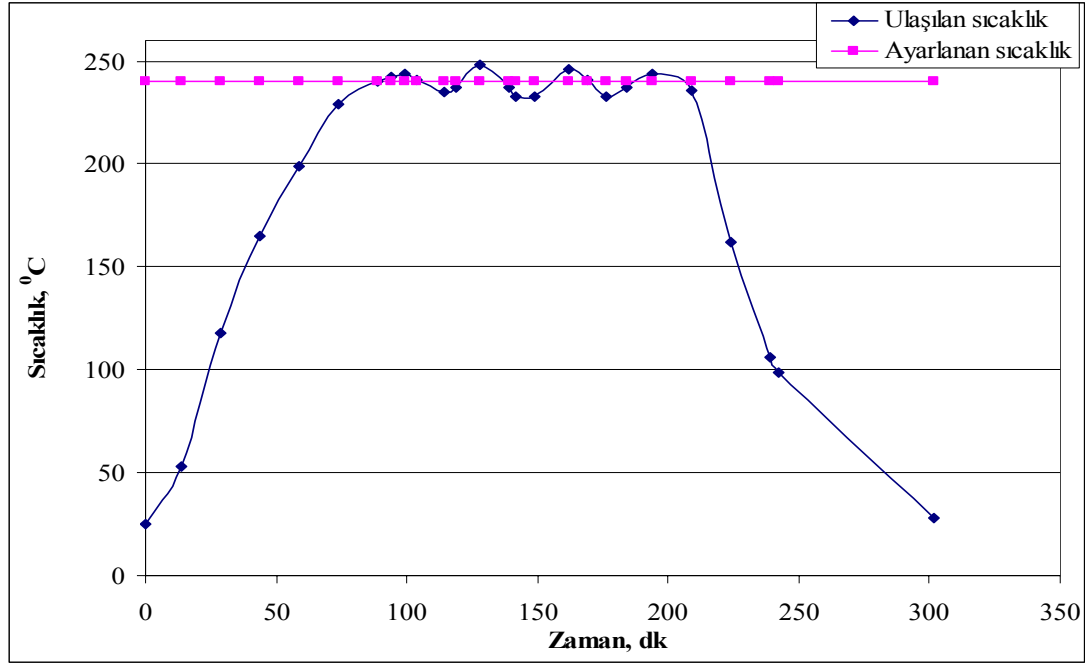


Şekil 24.17. S10 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

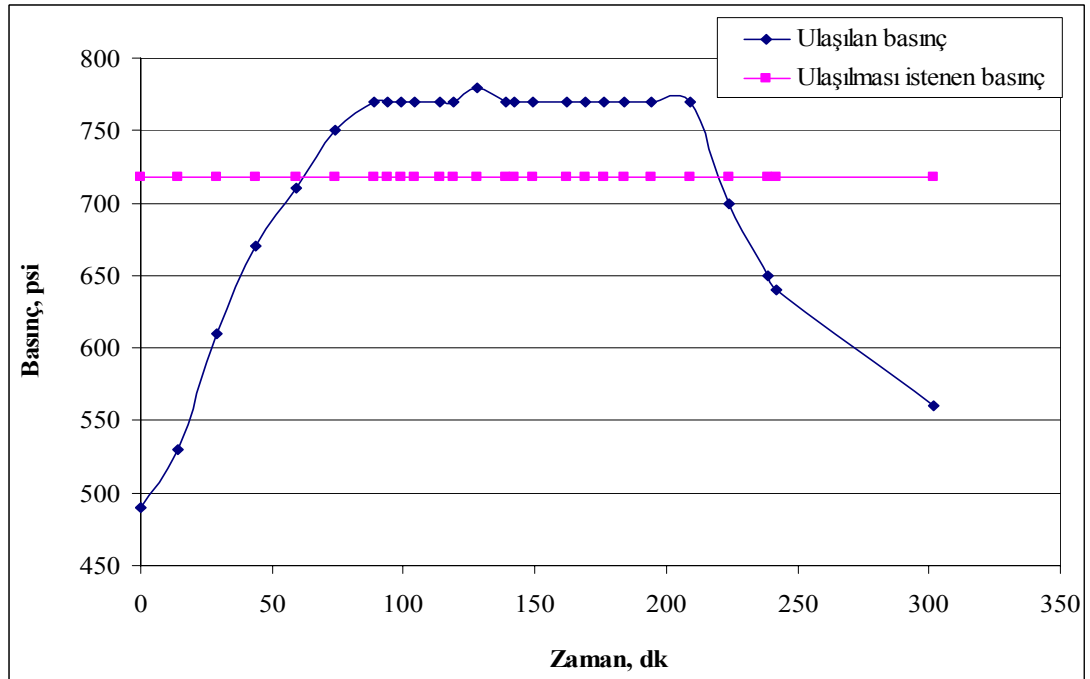


Şekil 24.18. S10 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

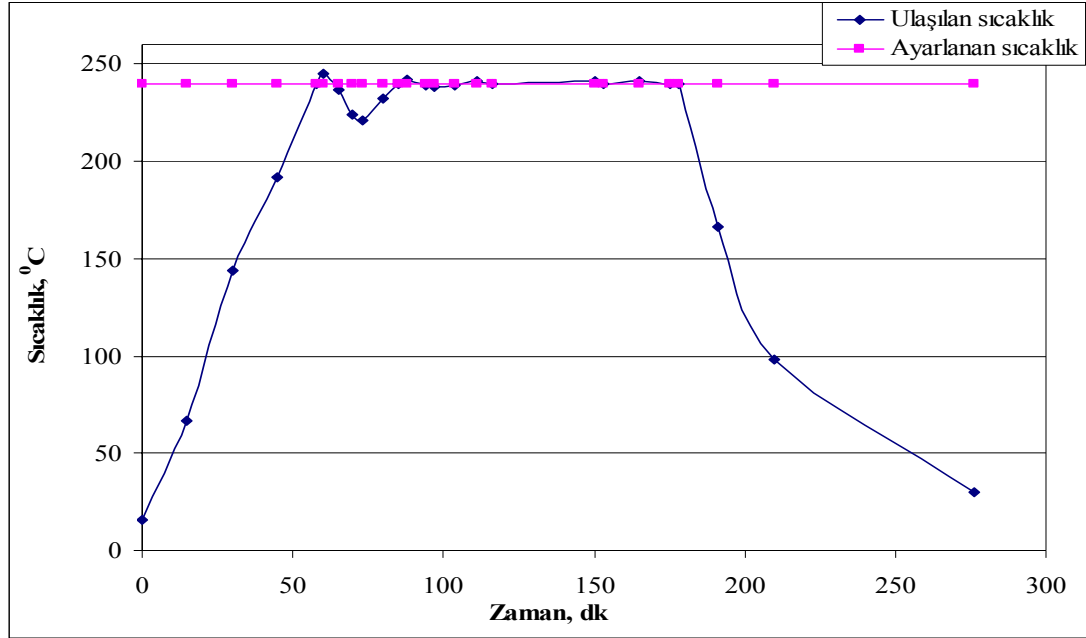


Şekil 24.19. S11 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

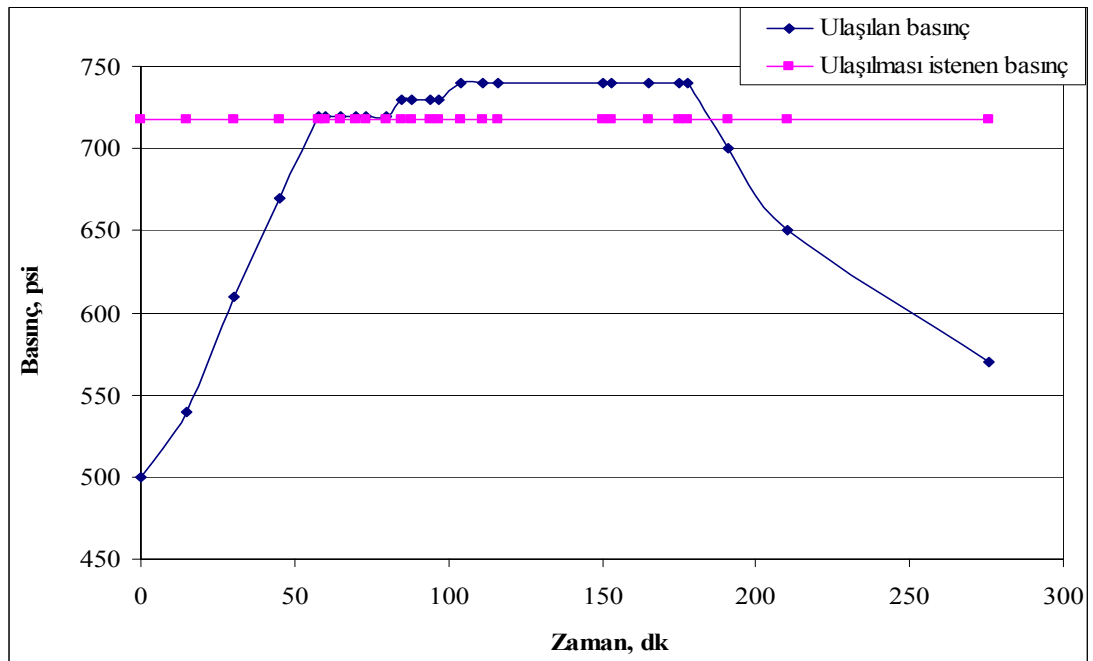


Şekil 24.20. S11 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

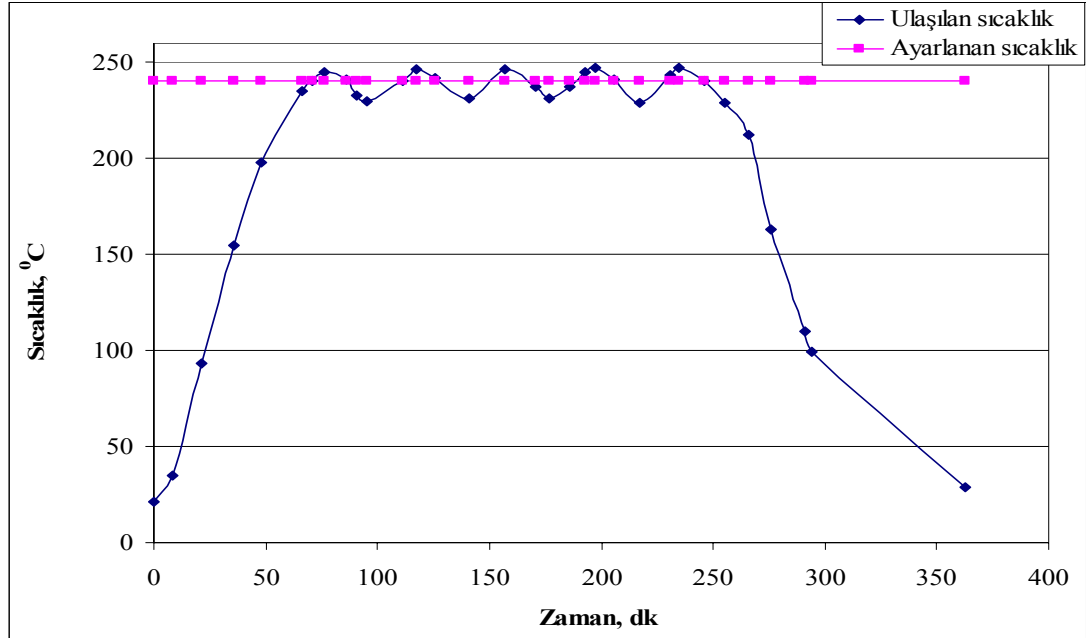


Şekil 24.21. S12 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

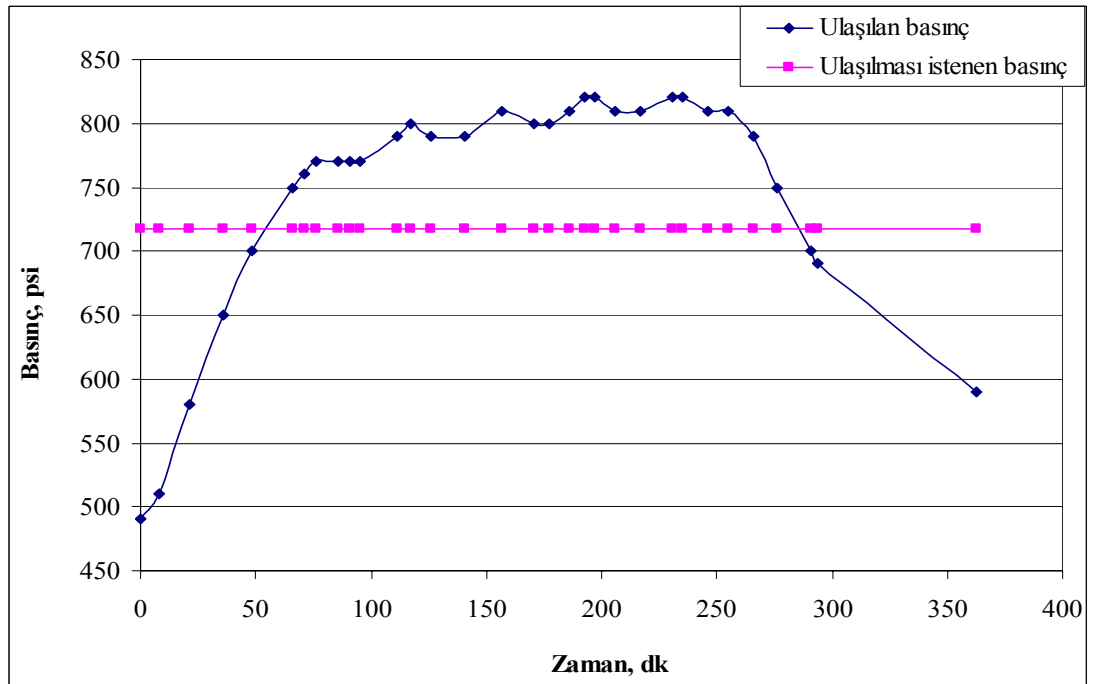


Şekil 24.22. S12 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

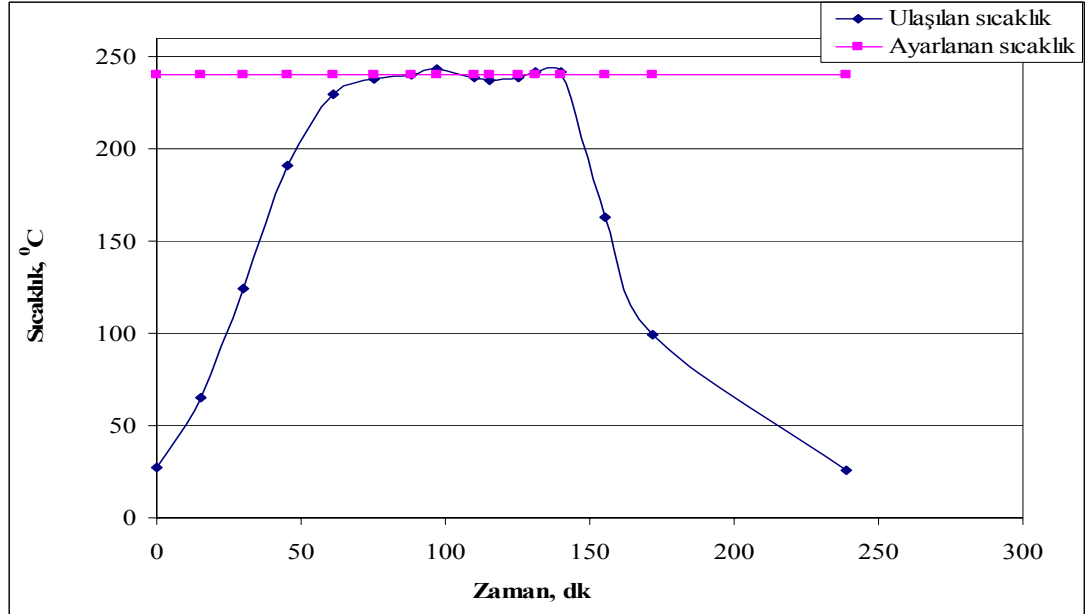


Şekil 24.23. S13 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

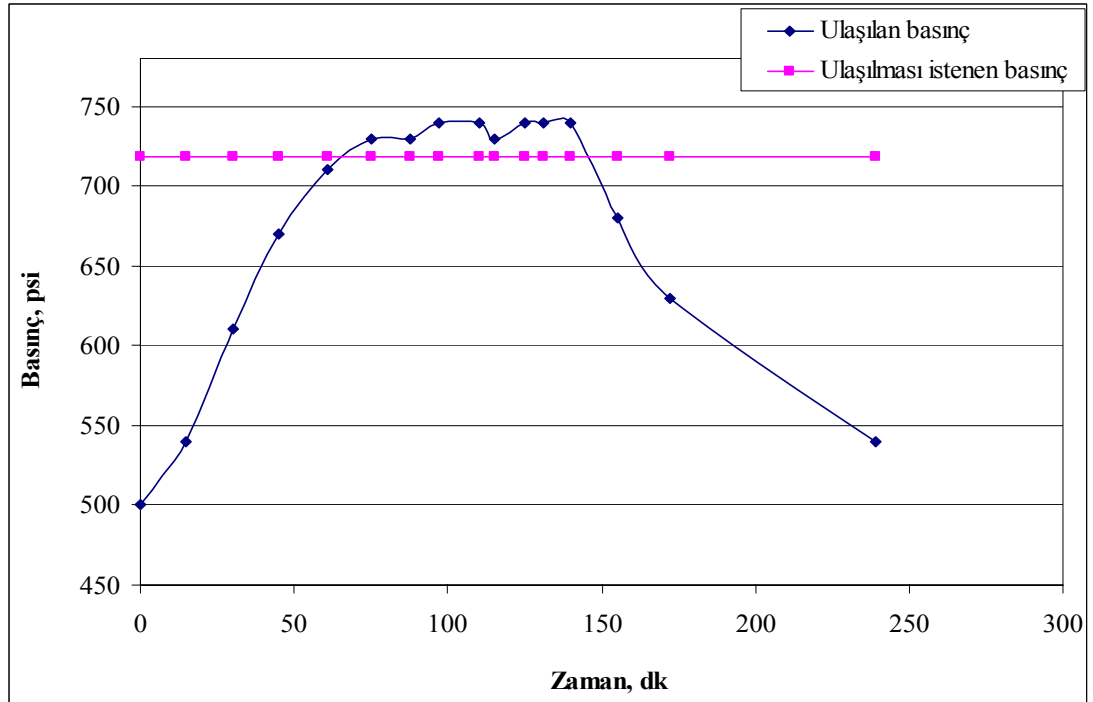


Şekil 24.24. S13 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

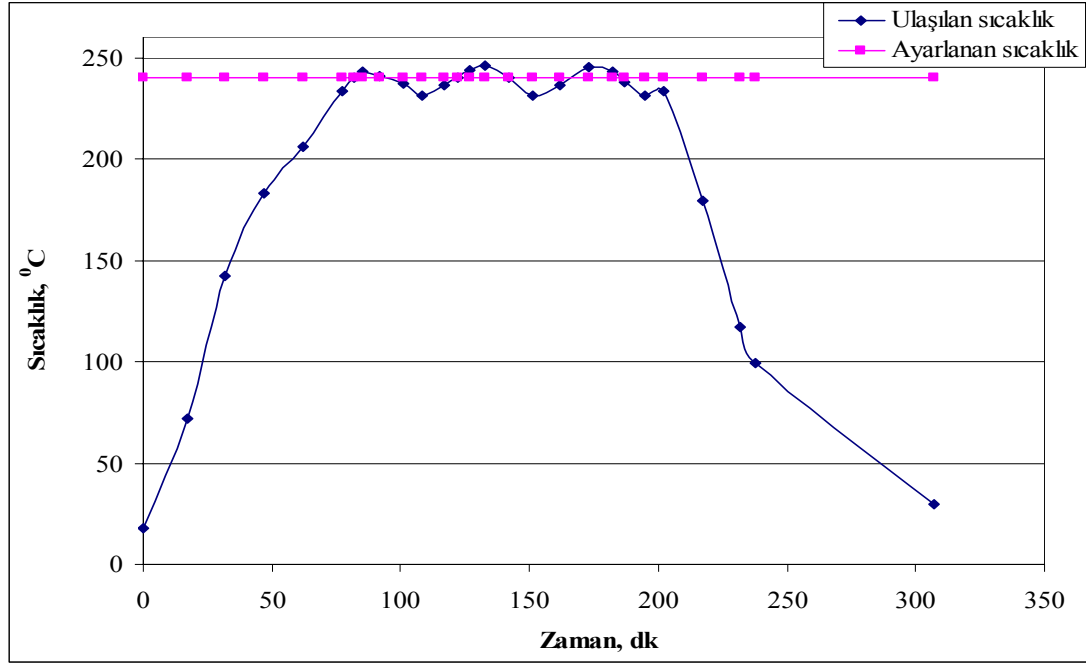


Şekil 24.25. S14 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

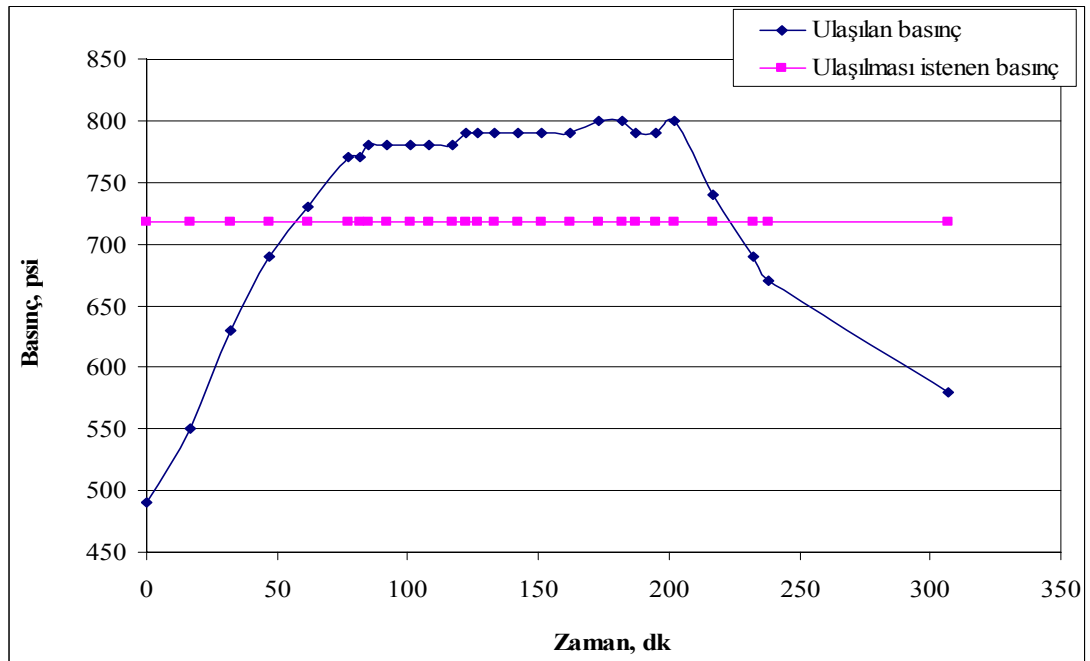


Şekil 24.26. S14 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

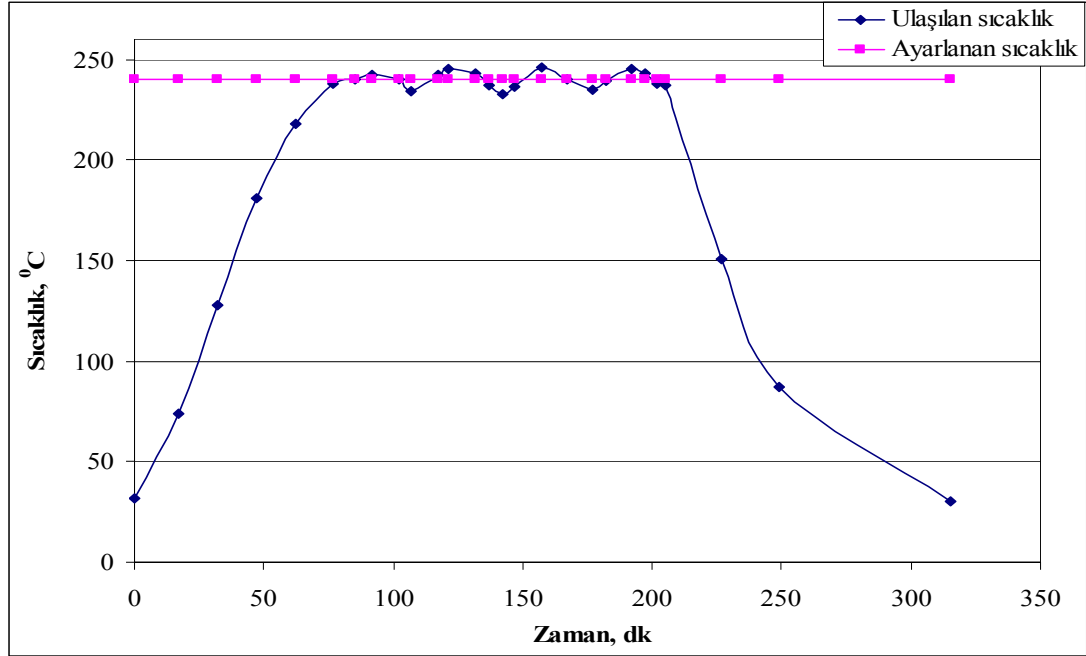


Şekil 24.27. S15 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

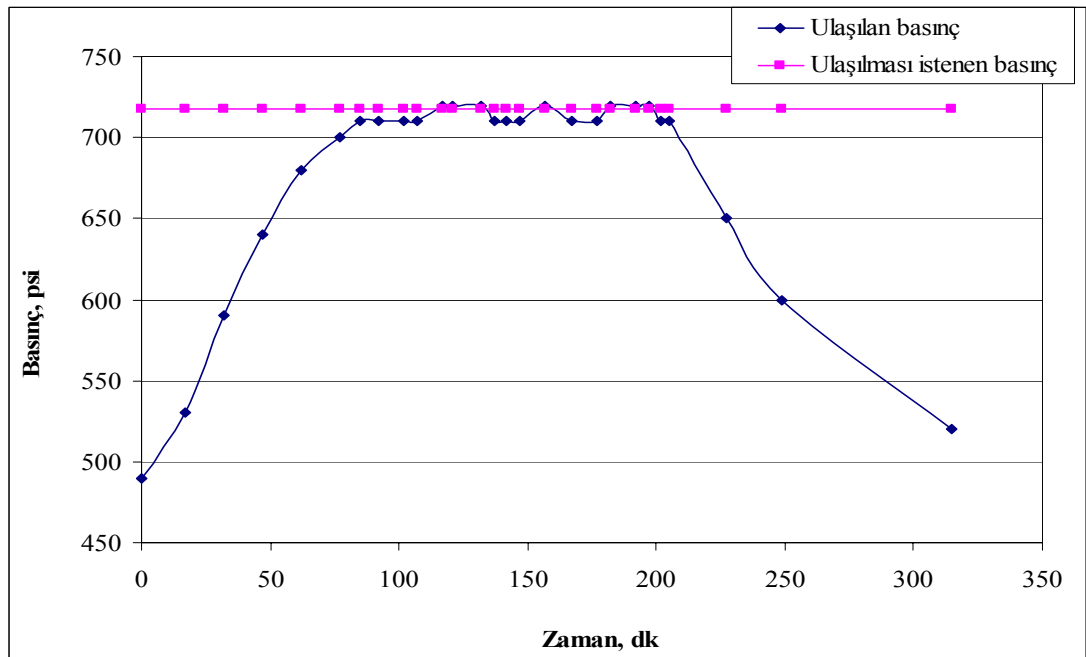


Şekil 24.28. S15 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

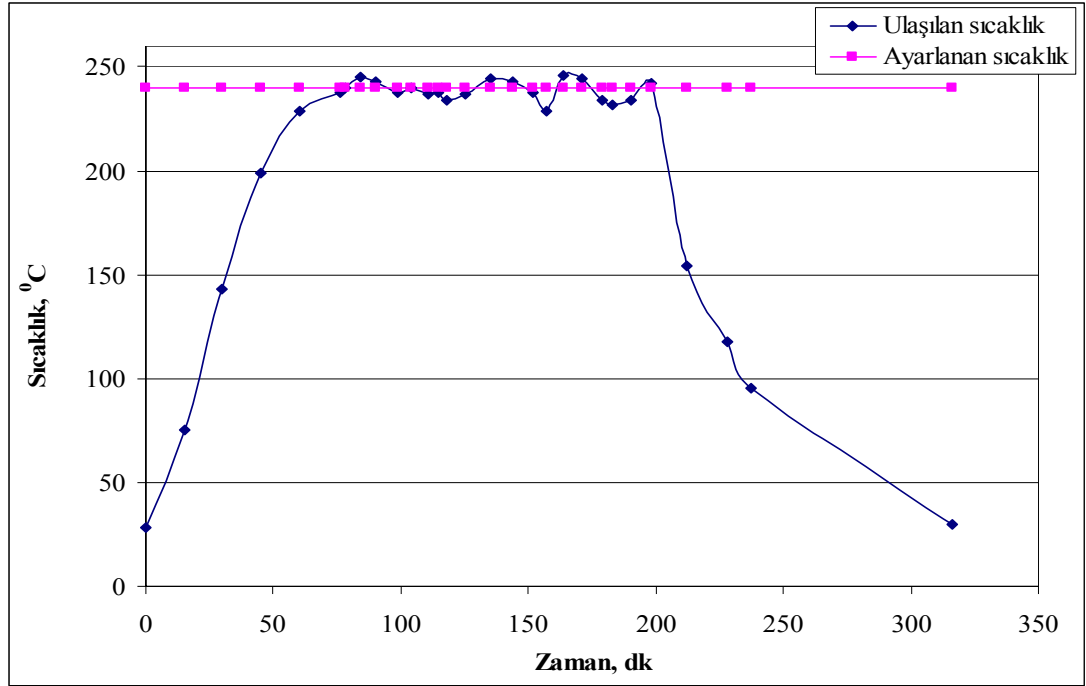


Şekil 24.29. S16 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

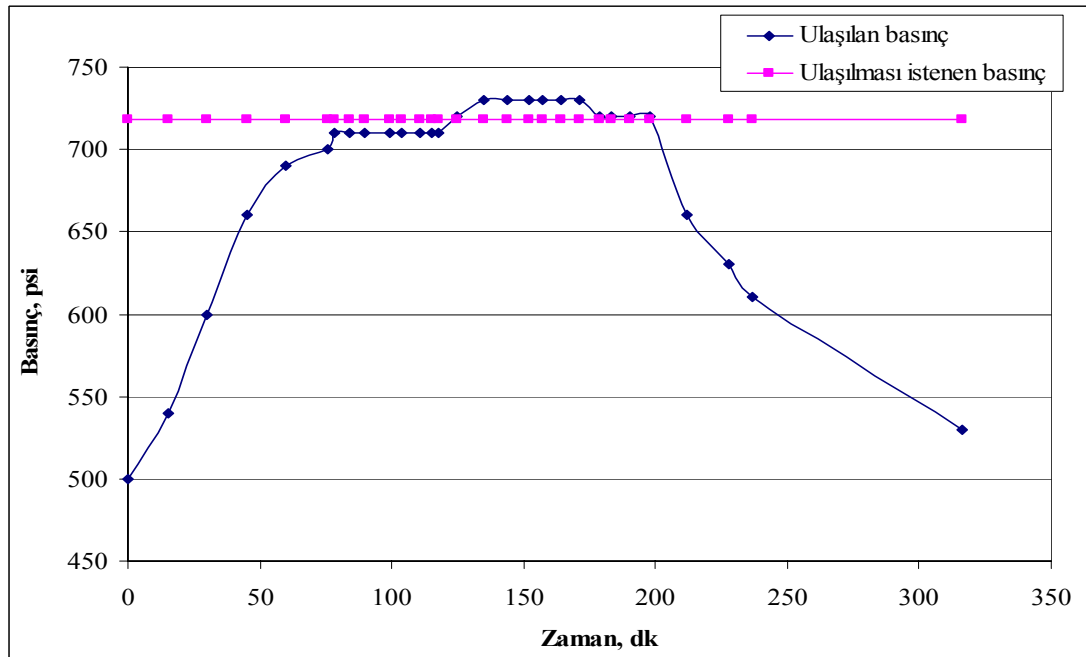


Şekil 24.30. S16 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

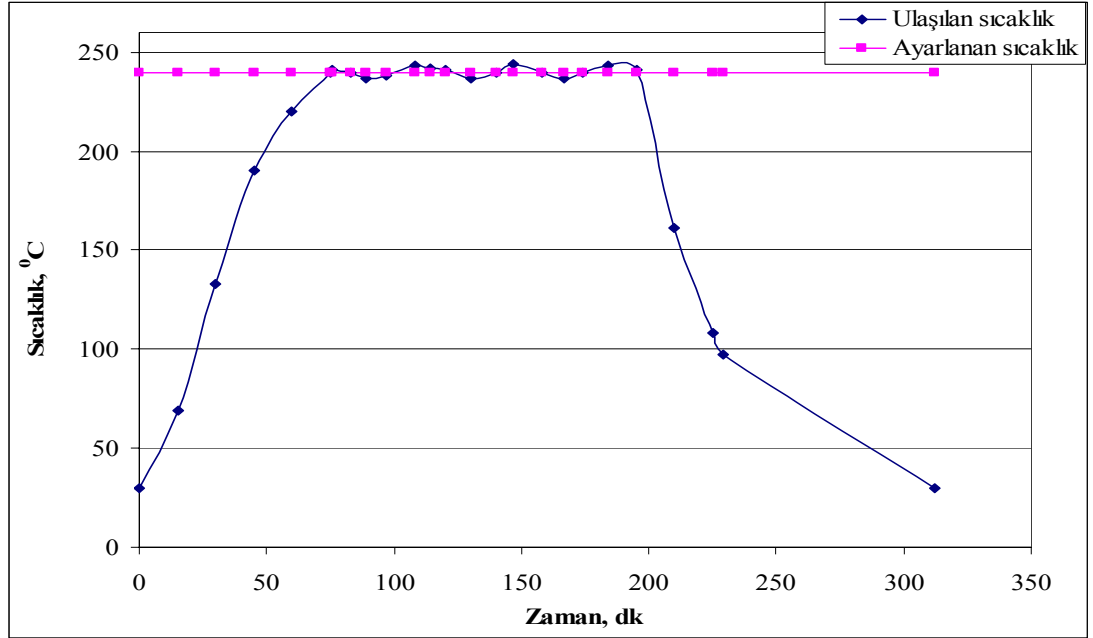


Şekil 24.31. S17 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

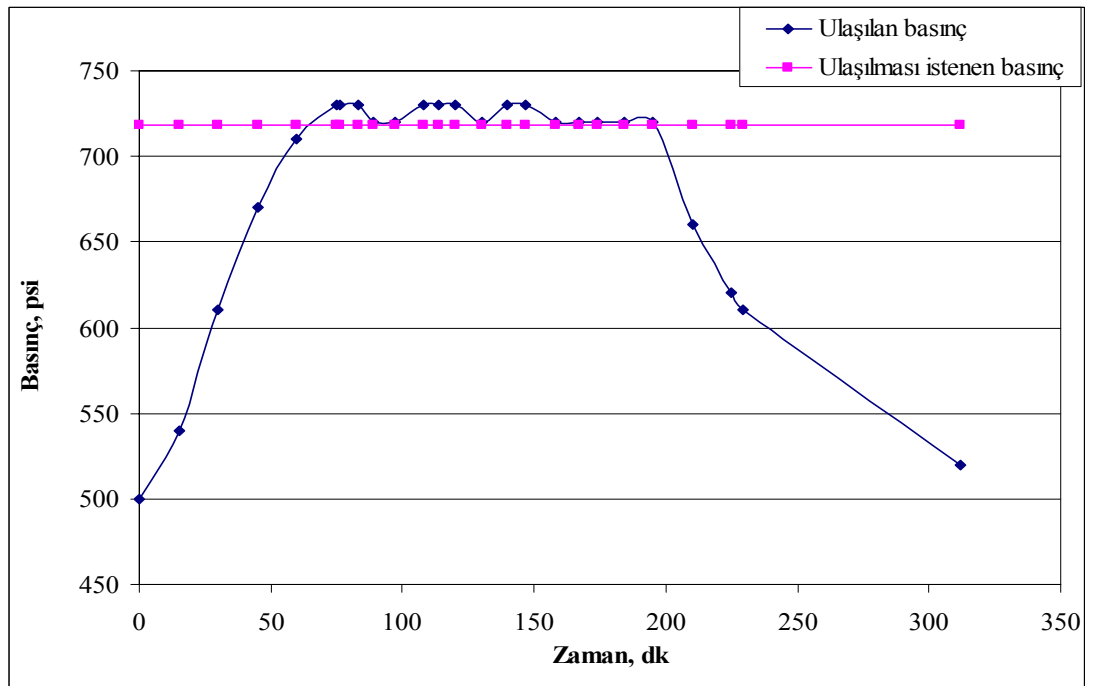


Şekil 24.32. S17 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

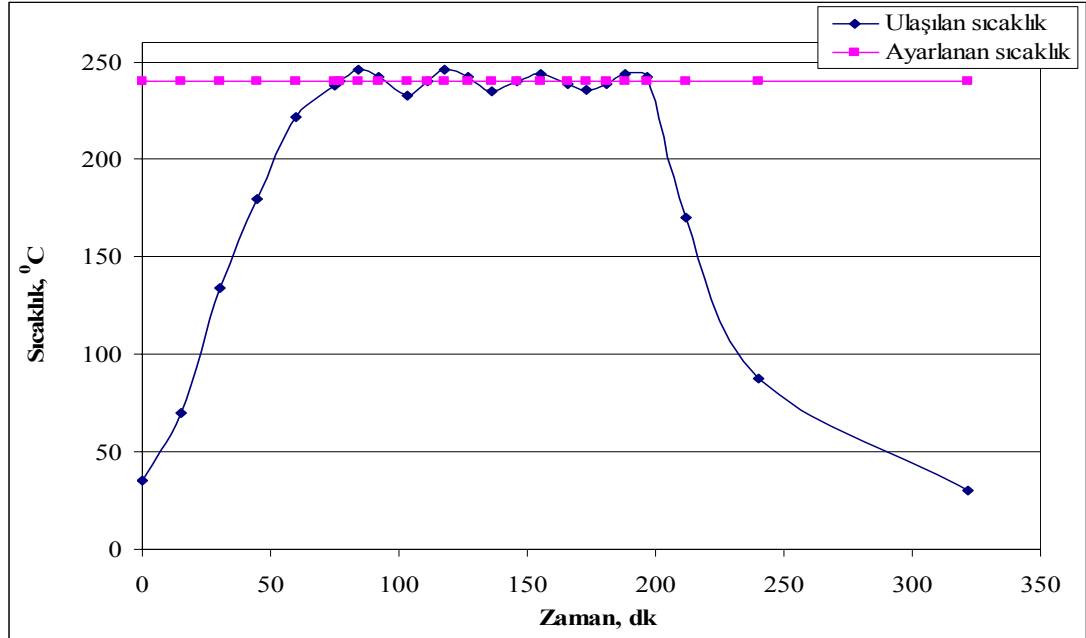


Şekil 24.33. S18 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

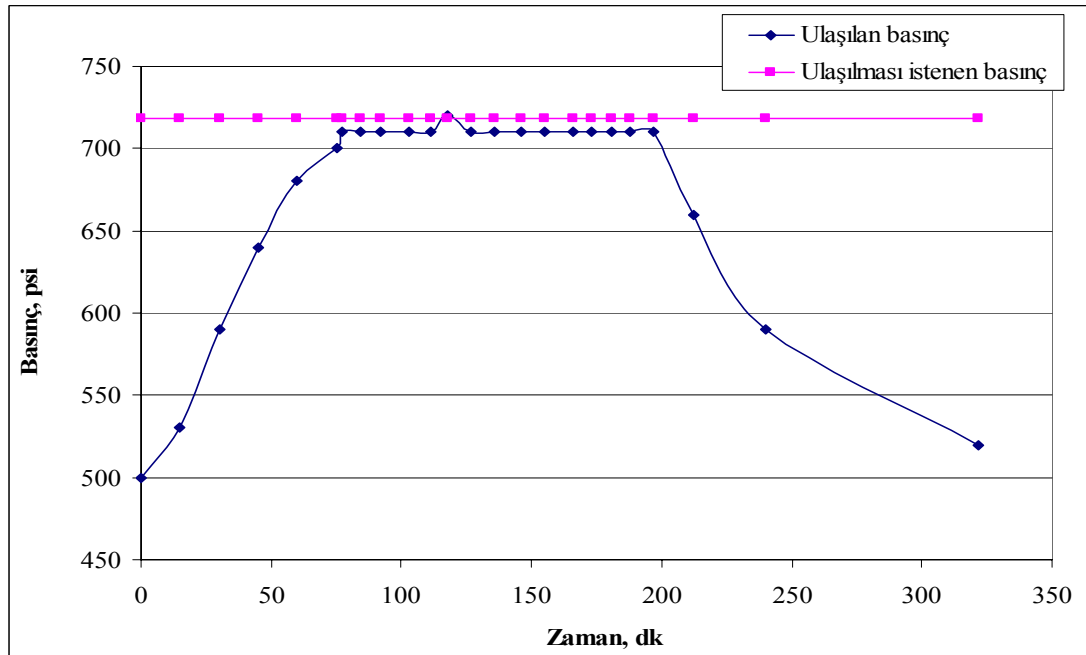


Şekil 24.34. S18 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri

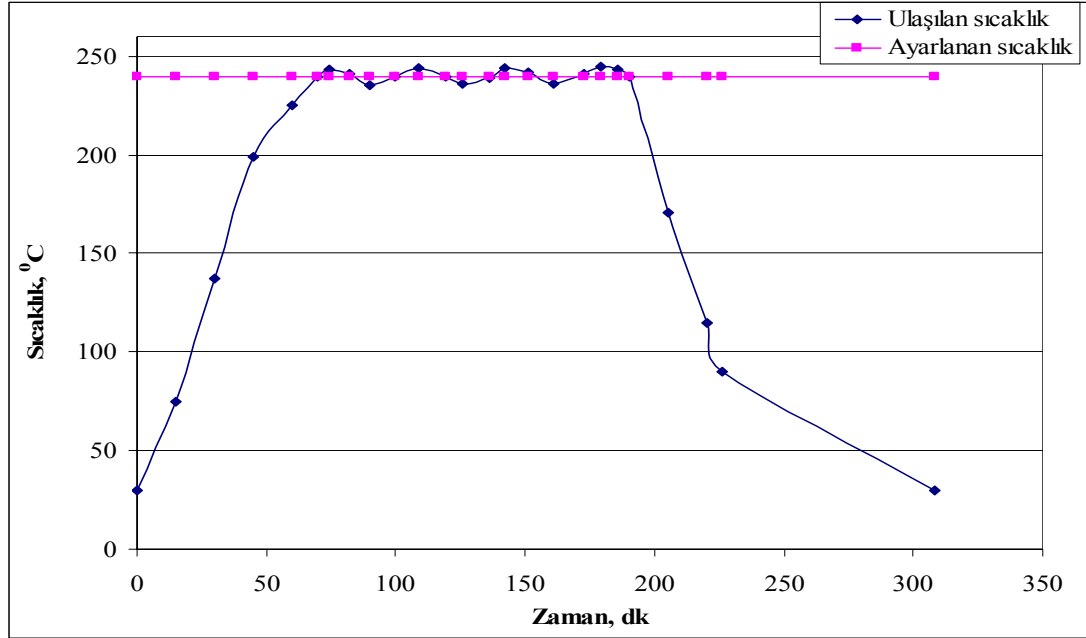


Şekil 24.35. S19 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği

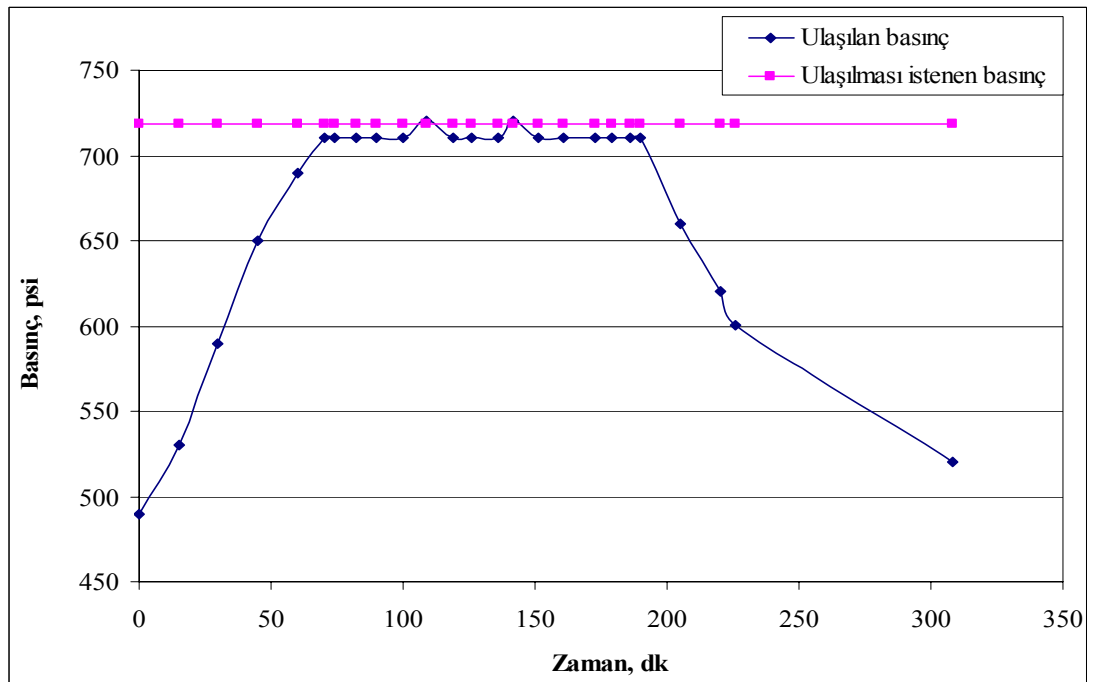


Şekil 24.36. S19 deneyi için basınç-zaman grafiği

EK-24 (Devam) Sbh üretimi için yapılan sistematik deneylerde numunelerin zaman-sıcaklık ve zaman-basınç grafikleri



Şekil 24.37. S20 deneyi için sıcaklık-zaman grafiği



Şekil 24.38. S20 deneyi için basınç-zaman grafiği

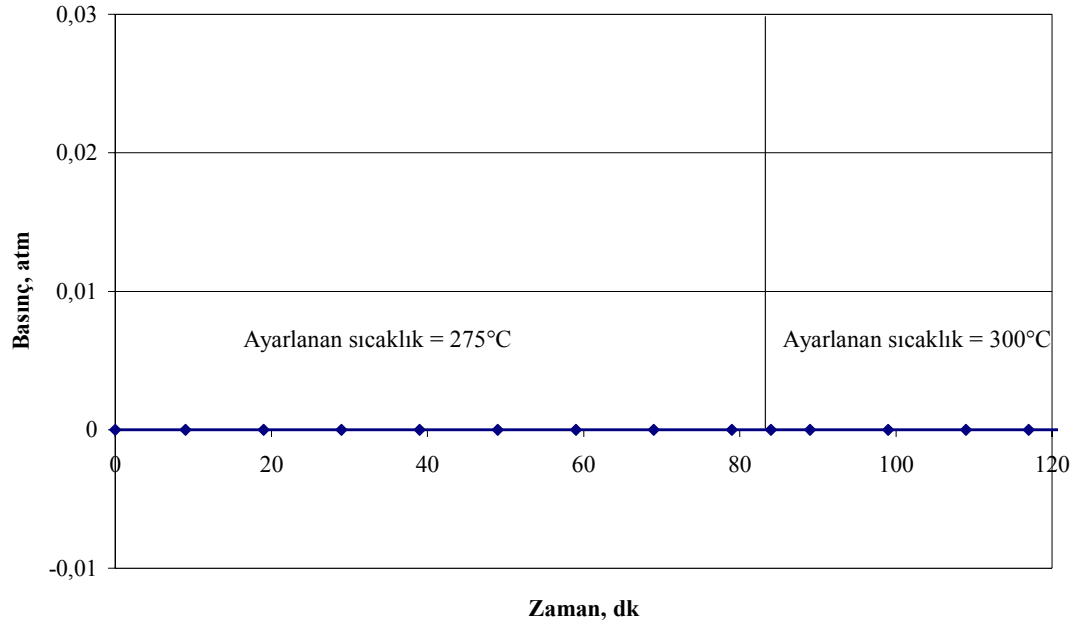
EK-25 Yağın reaksiyon basıncı üzerindeki etkisinin belirlenmesi

Mineral yağın basınç üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için, otoklav sistemi kullanılmıştır. Reaktör içerisine 19 ml yağ konarak otoklav sistemine yerleştirilmiş ve ortama argon gazı verilmemiştir. Sistemin sıcaklığı ilk önce 275°C'ye ayarlanmış ve bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 15 dk bekletilmiştir. Sistemin basıncında herhangi bir değişimin olmamasından dolayı, sıcaklık 300°C'ye yükseltilmiş ve yine basınçta değişim gözlemlenmemiştir. Deney sonucunda mineral yağın açık sarı renginin, siyah-kahve rene döndüğü belirlenmiştir. Sistemin basıncında herhangi bir değişim olmaması, mineral yağın sıcaklıkla buharlaşmadığını, dolayısıyla yağın sıcaklıkla bozunmadığını göstermiştir. Deney boyunca kaydedilen sıcaklık ve basınç değerleri Çizelge 25.1'de, bu değerler kullanılarak elde edilen basınç-zaman grafiği Şekil 25.1'de ve sıcaklık-zaman grafiği Şekil 25.2'de verilmiştir.

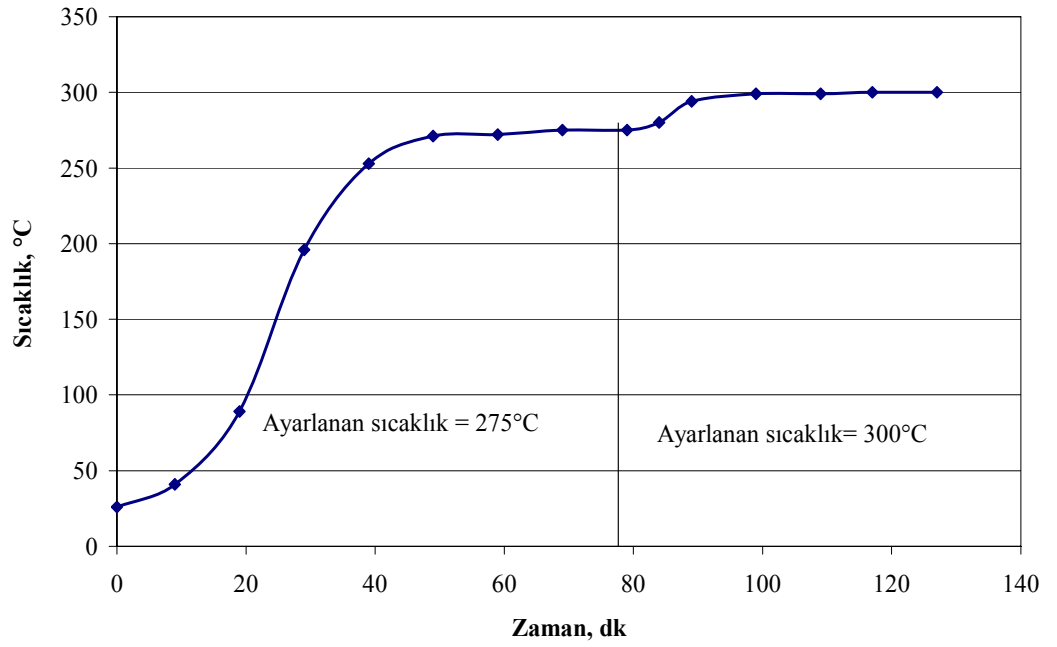
Çizelge 25.1. Mineral yağın etkisinin belirlenmesi için yapılan deneyde kaydedilen veriler

Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Ayarlanan sıcaklık, °C
0	26	0	275
9	41	0	275
19	89	0	275
29	196	0	275
39	253	0	275
49	271	0	275
59	272	0	275
69	275	0	275
79	275	0	275
84	280	0	300
89	294	0	300
99	299	0	300
109	299	0	300
117	300	0	300
127	300	0	300

EK-25 (Devam) Yağın reaksiyon basıncı üzerindeki etkisinin belirlenmesi



Şekil 25.1. Mineral yağın basınç-zaman grafiği



Şekil 25.2. Mineral yağın sıcaklık-zaman grafiği

EK-26 Otoklav sistemindeki basıncın yükselmesinin ortamdaki argon gazıyla ilgisinin incelenmesi

Otoklav sisteminde yapılan deneylerde sistem basıncının sıcaklıkla arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın ortamda bulunan trimetil borattan mı yoksa argon gazından mı kaynaklanıp kaynaklanmadığının belirlenmesi için süspansiyon ortamı içindeki NaH miktarının kütlece % 20 olduğu ön deneysel çalışmanın verileri (EK-16, Bkz. Çizelge 16.1) ve Eş. 15.1 (EK-15) kullanılmıştır.

Deney ile ilgili veriler:

$$P_1 = 470 \text{ psi} = 31,98 \text{ atm}$$

$P_2 = 740 \text{ psi} = 50,35 \text{ atm}$ (sistemin son basıncıdır. Hesaplama sonucunda bulunan değerle karşılaştırma yapılabilmesi için kullanılmıştır)

$$T_1 = 32^\circ\text{C} = 305,15 \text{ K}$$

$$T_2 = 240^\circ\text{C} = 513,15 \text{ K}$$

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{n_2 R T_2}{n_1 R T_1} \Rightarrow \frac{P_2}{31,98 \text{ atm}} = \frac{513,15 \text{ K}}{305,15 \text{ K}} \Rightarrow P_2 = 53,78 \text{ atm}$$

Elde edilen 53,78 atm değeri sistemin ulaştığı son basınç değerinden büyüktür (50,35 atm). Bu durumda, sıcaklığın artmasıyla sistem basıncında meydana gelen artış argondan kaynaklanmakta; bu artışa TMB neden olmamaktadır. Ayrıca elde edilen bu sonuç, trimetil boratın ortamda sıvı halde kaldığının da göstergesidir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BİDECI, Fethiye
 Uyruğu : T. C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03/03/1983 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 385 61 08
 e-mail : fethiyebideci@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2006
Lise	Batıkent Y.D.A. Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2007	Gazi Üniversitesi	Öğrenci asistanlığı
2007	Gazi Üniversitesi/TEMENAR	Araştırmacı
2008-	Drogsan İlaçları San. Ve Tic. A.Ş.	Kalite Kontrol Analisti

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Bideci, F., Uysal B. Z., “Trimetil borat ile sodyum borhidrür üretimi”, *II. Ulusal Bor Çalıştayı*, Ankara, 41-47 (2008).
2. Bideci, F., Uysal B. Z., “Trimetil borat ile sodyum borhidrür üretimi”, *UKMK-8*, Malatya, (2008).

3. Karakoç, G., Demirhan, M. H., Maraşlıoğlu, D., Bideci, F., Ergül, T., Yılmaz, O., Mergen, A., Uysal, B. Z., “Sodyum borhidrür üretiminde başlangıç maddesi: Trimetil borat”, *III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi*, İstanbul, 65-69 (2006).

Hobiler

Kitap okumak, sinemaya gitmek ve tiyatro oyunları izlemek.