

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ BOR KARBÜRDEN
BOR TRİKLORÜR ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Osman Cihan DEMİRHAN
(506071215)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Okan ADDEMİR (İTÜ)
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)**

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Öncelikle bana her zaman destek olan hayat kaynağım ve hayatta iyi bir kişiliğe sahip olmam için ellerinden gelen her şeyi yapmaya çalışan anneciğim Nedice DEMİRHAN , babacığım Orhan DEMİRHAN ve biricik kardeşim Murat DEMİRHAN'a saygı ve sevgilerimi sunarım.

Hayatımın en güzel anılarından birisi olan teknik gezi sayesinde tanıştığım, hem lisans, yüksek lisans eğitimimde hem de güncel ve hayat dersleri konusunda bilgilerini bizden esirgemeyen, çoğu zaman bir baba şefkati ile ama yeri gelince hoca unvanı ile bizi kabul eden, mesleğimi sevmemi ve hayata mühendis gibi bakmamı sağlayan Prof. Dr. İsmail DUMAN hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince genellikle bir abla şefkatiyle yaklaşan, bildiği her şeyi öğretmeye çalışarak mesleki eğitimimde araştırmacı ve mühendislik yönlerimin gelişmesini, günlük yaşamda ise daha sıcak ve sevecen olmamı sağlayan sevgili ablacığım Araş. Gör. Duygu AĞAOĞULLARI'na teşekkür ederim.

Aynı bölümde olmamıza rağmen teknik gezi öncesinde sadece arkadaş olduğum ama sonrasında başlayan ve 2 yıllık yüksek lisans eğitimim sırasında ev arkadaşlığı yaptığım, laboratuvarıda beraber sabahladığım iyi-kötü birçok anıyı paylaştığım Met. Müh. Fikret AYNIBAL'a teşekkür ederim.

Üniversitemiz laboratuvarlarında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda Türkiye'de bor karbür üretimine öncülük eden, deneysel çalışmalarım için bor karbür temin eden hocam Prof. Dr. Okan ADDEMİR'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem maddi hem manevi desteğini bizlerden esirgemeyen Teknotherm Ltd. Şti yönetim kurulu başkanı Sayın Lütfü AKALIN'a şükranlarımı sunarım.

Mesleki eğitimim boyunca bütün bilgi birikimlerini bize öğretmeye çalışan İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine, ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitim süresini beraber geçirdiğim bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Haziran 2009

Met. Müh. Osman Cihan DEMİRHAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1 Bor Triklorür	3
2.1.1 Bor triklorürün tarihçesi.....	3
2.1.2 Bor triklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
2.2 Bor Karbür	6
2.2.1 Bor karbürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
2.3 Klor	7
2.3.1 Klorun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
2.4 Karbon Tetraklorür	8
2.4.1 Karbon tetraklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
2.5 Fosgen.....	9
2.5.1 Fosgenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
3. BOR TRİKLORÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	11
3.1 Oksitli Bor Bileşiklerinden Üretim	11
3.2 Metal Borürlerden Üretim	15
3.3 Bor Karbürden Üretim.....	16
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
4.1 Hammadde Seçimi	19
4.2 Termodinamik İncelemeler ve Deneysel Simulasyonlar.....	23
4.3 Deneysel Sistem Tasarımı	26
4.4 I. Geliştirme Sonrası II. Deney Düzenneği.....	38
4.5 II. Yenileme Sonrası III. Deney Düzenneği	43
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR.....	57

KISALTMALAR

GC	: Gas Chromatography
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
CVD	: Chemical Vapor Deposition
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EU	: European Union
AAS	: Atomic Absorption Spectrophoeometry
XRD	: X-Ray Diffraction
MFC	: Mass Flow Controller

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor triklorür gazının fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Çizelge 2.2 : Ticari olarak üretilen BCl_3 'de bulunan empürite miktarları	5
Çizelge 3.1 : Bor triklorür üretiminde katalizör kullanımının etkileri.	18
Çizelge 4.1 : Hammaddelerin ağırlıkça % B miktarları	19
Çizelge 4.2 : B_4C tozlarının empürite sonuçları.....	20
Çizelge 4.3 : Birinci deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları	35
Çizelge 4.4 : Hatlarda oluşan sarı tozların EDS sonuçları.....	35
Çizelge 4.5 : Kırmızı dendritik yapıya ait EDS analiz sonuçları	36
Çizelge 4.6 : İkinci deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları.....	42
Çizelge 4.7 : Üçüncü deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları.....	45
Çizelge 5.1 : Birinci deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları ve deneysel sonuçlar.....	48
Çizelge 5.2 : İkinci deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları ve deneysel sonuçlar.....	52
Çizelge 5.3 : Üçüncü deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları ve deneysel sonuçlar.....	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : BCl_3 gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı	5
Şekil 2.2 : Cl_2 gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı.....	8
Şekil 2.3 : CCl_4 gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı	9
Şekil 2.4 : COCl_2 gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı	10
Şekil 4.1 : B_4C tozlarının XRD analiz sonuçları.....	21
Şekil 4.2 : B_4C tozlarının tanae boyutu analiz sonuçları	22
Şekil 4.3 : FactSage ile Reaksiyon 4.1'in simülasyonu.....	23
Şekil 4.4 : FactSage ile Reaksiyon 4.2'in simülasyonu.....	23
Şekil 4.5 : Reaksiyon 4.1-4.3'e ait ΔG /Sıcaklık Grafikleri	25
Şekil 4.6 : Reaksiyon 4.1-4.3'e ait ΔG /Sıcaklık grafiklerinin karşılaştırılması.....	25
Şekil 4.7 : a) Rotometre, b) MFC, c) MFC ayarlama ve görüntüleme sistemi, (d) Civalı Manometre	27
Şekil 4.8 : a) Tüp fırın, b) Kuvars reaktör ve kuvars firit.....	28
Şekil 4.9 : a) Kuvars alt kapak, b) Kuvars üst kapak, c) Alt ve üst kapağın sızdırmaz şekilde montajı sonrası reaktör.....	29
Şekil 4.10 : a) Kuvars spiral, b) Kuvars gaz yıkama şişesi.....	30
Şekil 4.11 : a) $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik ve $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik kriyostatlar, b) Derin soğutucu.....	30
Şekil 4.12 : a) PVF gaz torbası, b) Gaz yıkama kulesi.....	31
Şekil 4.13 : Birinci deney düzeneğinin akış diyagramı	32
Şekil 4.14 : N_2 ve Cl_2 gazlarının debi ve basınç ölçüm sistemi	33
Şekil 4.15 : Deney düzeneği iletilim hatları.....	34
Şekil 4.16 : Birinci deneysel çalışmalarda hatlarda oluşan yapılar	34
Şekil 4.17 : Hatlarda oluşan sarı tozun EDS spektrumu.....	35
Şekil 4.18 : Kırmızı dendritik yapıya ait EDS spektrumları.....	36
Şekil 4.19 : Kırmızı dendritik yapıya ait XRD analiz sonuçları	37
Şekil 4.20 : Proses parametrelerinin verime etkileri	38
Şekil 4.21 : Gaz kurutma kolonları	39
Şekil 4.22 : Septumluk.....	39
Şekil 4.23 : Spirale bağlı cam boncuk ve teflon rashing dolgulu gaz yıkama şişesi..	40
Şekil 4.24 : İkinci deney düzeneği akış diyagramı.....	41
Şekil 4.25 : İkinci deney düzeneğinden görüntüler	42
Şekil 4.26 : a) Kuvars empürite kapanı b) Çift ceketli soğutma kolonları ve sıvı hazneleri, c) Çift ceketli saklama haznesi.....	44
Şekil 4.27 : Üçüncü deney düzeneği genel görünümü	44
Şekil 4.28 : Üçüncü deney düzeneği akış diyagramı.....	46
Şekil 5.1 : Birinci deneysel sistemde oluşan sıvı miktarlarının sıcaklıkla değişimi ..	47
Şekil 5.2 : Literatürden elde edilen BCl_3 ve COCl_2 FTIR spektrumları a) 0.13 atm BCl_3 basıncı altında, b) 0.065 atm BCl_3 basıncı altında.....	49
Şekil 5.3 : Saf BCl_3 , COCl_2 , HCl gazlarının FTIR spektumları a) Saf COCl_2 , b) Saf BCl_3 , c) Saf HCl	49

Şekil 5.4 : Kalitatif analiz spektrumları a) Birinci septumdeney başlangıcı b) Birinci septum deneyde c) Deneyde ikinci septum	50
Şekil 5.5 : BCl_3 , CCl_4 ve COCl_2 ürünlerinin sıcaklık ve debi ile değişimi	51
Şekil 5.6 : Birinci septumluktan yapılan FTIR analiz sonuçları a) 120 dk, b) 100 dk, c) 80 dk, d) 60 dk, e) 40 dk, f) 20 dk.....	53
Şekil 5.7 : Birinci septumluktan yapılan BCl_3 ikincil piklerin FTIR analiz sonuçları	53
Şekil 5.8 : İkinci septumdan yapılan FTIR analiz sonuçları a) 105 dk, b) 85 dk, c) 65 dk, d) 45dk, e) 25 dk.....	54
Şekil 5.9 : İkinci septumdan yapılan FTIR analiz sonuçları a) Birinci kolon sıvısı, b) 1 septum 120. dk, c) 99,999 safiyette Ticari BCl_3	54
Şekil 5.10 : Üretilen gazların fosgen safiyetinin ticari gazla karşılaştırılması a)1000 ppm fosgen, b) 200 ppm fosgen, c) 100 ppm fosgen, d) Üçüncü deney düzeneği 120 dk, e) Üçüncü deney düzeneği 100 dk, f) 99,999 safiyette BCl_3 , g) Üçüncü deney düzeneği 80 dk	55

YERLİ BOR KARBÜRDEN BOR TRİKLORÜR ÜRETİMİ

ÖZET

Yerli bor kaynakları kullanılarak üretimi hedeflenen BCl_3 gazı ile hem bir ileri teknoloji bor ürünü üretilmiş, hem de başka ileri teknoloji ürünlerinin üretimi için önemli bir altyapı malzemesi elde edilmiştir. Günümüzde ticari olarak tanımlanan BCl_3 gazında empürite olarak fosgen ppm mertebesinde istenmektedir. BCl_3 üretimi sırasında hammaddelerde, veya deney sisteminde oksijen bulunması durumunda fosgen oluşmaktadır. Bünyesinde çok düşük miktarlarda fosgen bulunduran ve *fosgen free* olarak adlandırılan BCl_3 gazı üretimi için, bor kaynağı olarak oksijen içermeyen hammadde seçilmesi gerekmektedir. Hammaddeler genel olarak oksitli (B_2O_3 , H_3BO_3 ...), karbürlü (B_4C) ve borürlü (TiB_2 , CaB_6 ...) olmak üzere üç gruba ayrılır. Yerli kaynaklardan elde edilmiş düşük oksijenli B_4C ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, klorinasyon sıcaklığı arttırıldığında, fosgen oluşumunun azaldığı ve bor triklorürün *fosgen free* olarak tanımlanan safiyet değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalar, 3 ayrı deney düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Sistemler geliştirilirken bir önceki sistemin eksikliklerinin giderilmesine ve ayrıca endüstriyel pilot boyuta yakınlaşmaya önem verilmiştir. Deneysel çalışmalarda tane boyutu, klor debisi, sıcaklık, toz yığın yüksekliği parametre olarak incelenmiştir. Tane boyutunun reaksiyon verimini arttırdığı ancak klor debisini kısıtladığı; sıcaklığın verimi arttırdığı, fosgen ve karbon tetraklorür oluşumunu azalttığı; toz yığın yüksekliğinin verimi arttırdığı ancak sistem içi basıncın aşırı yükselmesine yol açtığı saptanmıştır.

Deneysel çalışmalar sırasında bir yandan FTIR kullanarak kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilmesi için diğer yandan da üretim miktarının volumetrik olarak izlenmesini sağlayan sistem geliştirilmiştir. BCl_3 gazından fosgen giderimi ve çok saf BCl_3 eldesi, CO_2 lazer uyarımı ile gerçekleştirilebilmektedir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda fosgen free BCl_3 üretiminin yapılabilirdiği belirlenmiş ve bu yolla lazerli saflaştırma işleminin yükü en aza indirilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bilgiler doğrultusunda ticari fosgen free olarak adlandırılan BCl₃ saflığında gaz üretimi gerekleştirilmiştir.

THE PRODUCTION OF BORON TRICHLORIDE FROM NATIVE BORON CARBIDE

SUMMARY

The production of boron trichloride as a high-tech product as well as an important infrastructure material for the production of high tech materials is aimed by using native boron sources of Turkey. Today, phosgene as an impurity in commercial BCl_3 gas is tolerated in ppm order. During the production of BCl_3 , the phosgene is formed in case of presence of oxygen in the raw materials or inside of the experimental setup. For the production of BCl_3 with very low phosgene impurity, named *phosgene free*, boron sources have to be selected from low oxygen containing materials. Raw materials in general are separated in three groups: Oxide (B_2O_3 , H_3BO_3 ...), carbide (B_4C) and boride (TiB_2 , CaB_6 ...). In experimental studies using B_4C produced from native sources and with low oxygen; it is found that with increased chlorination temperature, the formation of phosgene decreases to the purity values of *phosgene free* boron trichloride.

Experimental studies were carried out with three different set-up's. During the development of systems, attention is paid to remedy the deficiencies of previous systems and also to draw the dimensions near the industrial pilot. In experimental studies, grain size, chlorine flow rate, temperature and heap height of the reaction bed were examined as parameters. Grain size increases the efficiency of the reaction, but limits the chlorine flow rate; temperature increases the yield and reduces the formation of phosgene and carbon tetrachloride; heap height of the reaction bed also increases the efficiency, while the internal pressure of the system gets extremely high.

A new system has been developed, which affords on the one hand the qualitative and quantitative FTIR analysis in running process and on the other hand the volumetric monitoring of product mass. The decomposition and elimination of phosgene in BCl_3 and the production of high purity BCl_3 can be done by CO_2 laser stimulation. However, the production of phosgene free BCl_3 can be obtained at elevated temperatures and thereby the burden of the laser purification operation is minimized.

As a result of experimental studies and by means of gained knowledge, the production of commercial phosgene free BCl_3 is realized.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemiz dünya bor rezervlerinin önemli bir kısmını elinde bulundurmasına rağmen ileri teknoloji bor ürünlerinin üretimi gerçekleştirmediğinden, dünya bor pazarı pastasından küçük bir pay almaktadır. Dünya bor pazarındaki payımızın büyümesi, cevher ihracatı yapan ülke konumundan, ileri teknoloji bor ürünleri ihracatı yapan bir konumuna gelmemize bağlıdır. Günümüzde BCl_3 gazı hem bor ileri teknoloji ürünü olarak hem de ileri teknoloji ürünlerin üretiminde temel hammadde olarak büyük önem taşımaktadır.

Dünyada çalışmaları 20. yüzyılın ilk çeyreğinde gizli projeler çerçevesinde olarak başlayan bor triklorür üretimi, ülkemizde ancak bu girişimden üç çeyrek asır sonra laboratuvarlarımızda başlatılmıştır. Çağı yakalamakta ki bu gecikmeler, hem ileri bor ürünleri konusunda ülkemizde bilgi birikiminin yeteri kadar oluşamamasına, hem de günümüzde ultra saf ve ileri teknoloji ürünü üretiminde gerekli olan klor metalurjisinin gelişmemesine neden olmuştur. Bunlar, bor pazar payımızın sadece maden ve arıtılmış mineral ihracatıyla sınırlı kalmasının temel nedenleridir. Bor triklorür gazının sanayi boyutta üretilmesi ile birlikte, temeli bu gaza dayanan, yakıt, tungsten çekirdekli bor, bor nitrür, bor karbür fiberleri ve p-tipi yarı iletkenler gibi uç ürünlerin endüstriyel çapta üretiminin de başlaması beklenmektedir.

Laboratuvarımızda başlatılan bor fiberi üretimi projesi bünyesinde imalatın birinci ana girdisi olan tungsten filaman (altlık malzemesi) 9,95 mikron çapa inilerek endüstriyel çapta başarıyla üretilmiştir. İkinci ana girdi olan bor triklorür gazında yerli hammaddeler kullanılarak elde edilmesi bor fiberi üretimi prosesinin eksik ayağını tamamlayacaktır. CVD yöntemiyle saf metalik bor ipliklerinin elde edilmesinin ön koşulu saf (özellikle fosgensiz) bor triklorür gazına ulaşmak, bu araştırmanın temel konusudur. Bölümümüzde daha önce gerçekleştirilen bir yüksek lisans çalışmasında ham bor triklorür gazı bünyesindeki fosgen gazı CO_2 lazer kullanılarak başarılı bir şekilde parçalanmış ve imha edilmiştir [1].

Bu çalışmada ise yerli hammaddeden fosgen free bor triklorür gazının doğrudan üretilebilirliğinin koşulları araştırılacaktır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Bor Triklorür

Bor triklorür BCl_3 formülüne sahip bor atomunun 3 klor atomu ile yapmış olduğu bir bileşiktir. Genel olarak bor triklorür olarak adlandırılan bu bileşik ayrıca literatürde bor klorür, triklorobor veya trikloroboran olarakta yer almaktadır [2-4].

Bor triklorür renksiz olmasına rağmen keskin kokulu, boğucu ve çürümüş balık gibi kokan bir gazdır; fakat atmosferde havanın nemi ile reaksiyona girerek bozunması nedeniyle beyaz renk alır. Bor triklorür aşırı derecede korozyif ve toksik (EU sınıflandırması: T+) bir gaz olması, çalışma esnasında çok dikkatli olunmasını ve koruyucu giysiler giyilmesini gerektirmektedir. Düşük konsantrasyon temaslarında ciltte kaşıntılara ve yanıklara, gözde sulanmalara ve yanmaya, solunması durumunda ise nefes yolunda ve ciğerlerde yanmalara neden olur. Yüksek konsantrasyonlarda ise, deri, göz, solunum yollarında ve ciğerde ciddi yanıklara, görme duyusunda kayıplara ve ciğerlerde ödeme neden olur. Bor triklorür ile temas edildiği zaman gazın bulunduğu ortamdan uzaklaşılmalı, temas eden deri ve göz gibi bölgeler bol su ile yıkanarak acilen tıbbi yardım alınmalıdır [2-4].

2.1.1 Bor triklorürün tarihçesi

J. Davy, 1809 yılında bor elementinin klor gazı ile reaksiyona girerek yandığını gözlemlemiş, fakat reaksiyon sonucu oluşan yanma ürünleri üzerine bir çalışma gerçekleştirmemiştir. 1809 yılında J. Davy'nin yapmış olduğu deneylerden sonra 1824 yılında J. Berzelus, amorf borun klor gazı ile ısıtılması ile BCl_3 gazı elde edilebileceğini, eğer kuru amorf bor kullanılarak gerçekleştirilirse ısıtma olmadan reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini tespit etmiştir. 1891'de H. Moissan, borun klor gazı ile reaksiyona girebilmesi için gerekli olan sıcaklığın $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ olması gerektiğini tespit etmiştir. 1826 yılında ilk defa J. Dumas metalik bor yerine karbon ve borik asit kullanarak BCl_3 gazı eldesi için çalışmalar gerçekleştirmiştir. 1857 yılında F. Wöhler ve H. Deville; 1903 yılında ise G. Odda ve M. Tealdi 1824 yılında J. Berzelus'un çalışmalarını tekrarlamış ve çalışma sonuçlarını teyit etmişlerdir.

H. Moissan, 1891 yılında P.Williams ile kalsiyum borürden klor gazı kullanarak BCl_3 elde etmişlerdir. 1892’de P.C. Chabrie bor ile karbon tetraklorürün 200-250 °C’deki reaksiyonundan BCl_3 üretme yolunu incelemiştir. 1914’de A. Stock ve O. Prissess BCl_3 ’ü saflaştırmak için yapmış oldukları çalışmalarda, ham BCl_3 ’den HCl ve SiCl_4 gazlarını gidermek için 78 °C’lik banyoda ve vakumda distile etmişler, -80 °C’de ham BCl_3 ’ü yoğunlaştırarak serbest kloru cıva veya toz gümüş ile uzaklaştırmışlardır [5].

2.1.2 Bor triklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bor triklorür, ergime noktası -107,3 °C, kaynama noktası 12,5 °C ve molekül ağırlığı 117,17 g/mol olan asidik bir gazdır. 15 °C ve 1 atm’de ölçülen buhar yoğunluğu 4,95 g/lt, kaynama noktasında 1 atm basınç altında ölçülen sıvı yoğunluğu ise 1,34 g/cm³’tür. Bor triklorür gazının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri, Çizelge 2.1’de verilmiştir [3-7].

Çizelge 2.1 : Bor triklorür gazının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kritik sıcaklık	178,8 °C
Kritik basınç	38,7 bar
Bağ uzunluğu (B-Cl)	173 pm
Dipol moment	0
Bağıl özgül ağırlık (Hava=1)	4,05
Özgül hacim (1 atm, 25 °C)	0,206 m ³ /kg
Buharlaşma gizli ısısı	203,15 kJ/kg
Viskozite	0,206 cP (0 °C) 0,0108 cP (15 °C)

Bor triklorürün koroziyifliğine dayanabilen malzemeler genel olarak; ferritik ve paslanmaz çelik, nikel, bronz, teflon, kloroflorokarbon, poliklorotriflotoetilen, vinilifin poliflorür, reaksiyona girmedikleri gazlar ise argon, bor triflorür, karbon dioksit, klor, helyum, hidrojen klorür, silikon tetraklorürdür. Ancak, BCl_3 nemli ortamlarda B_2O_3 ve HCl ’e parçalanmaktadır. Bu parçalanmadan dolayı bor triklorür ile kullanılabilir malzemelerin HCl ’e dayanması gerekmektedir.

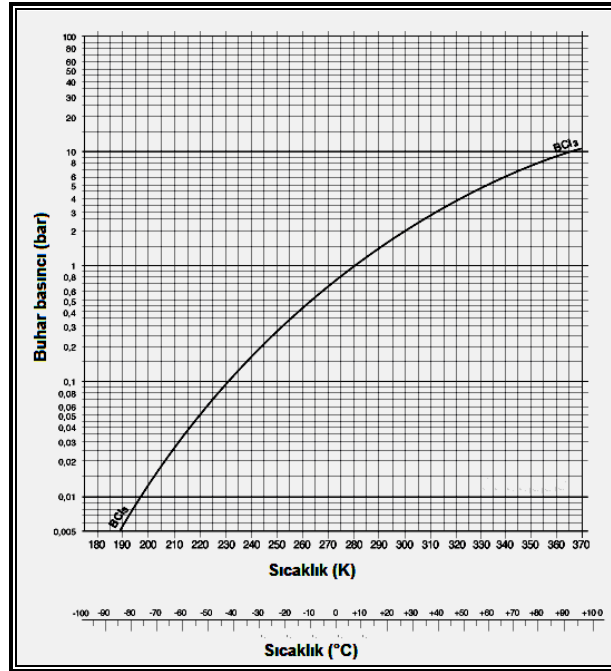
Bor Triklorür genellikle ileri teknolojik ürünlerin üretilmesinde kullanıldığından yüksek saflıkta üretilmektedir. Günümüzde bor triklorür ticari olarak % 99,999 saflığa kadar üretilmektedir. Ticari olarak farklı saflıklarda satılan bor triklorürün empürite miktarları Çizelge 2.2’de verilmektedir. Çizelge 2.2’de verilmiş olan azot, oksijen, karbon monoksit, metan, karbon dioksit, klor empürite analizleri GC, fosgen

FTIR ile ölçülerek hacimsel olarak; demir, nikel, silisyum gibi metalik empüriteler ICP-MS ile ölçülerek ağırlık olarak belirtilir [1,8].

Çizelge 2.2 : Ticari olarak üretilen BCl_3 'de bulunan empürite miktarları

Empürite	Safiyet (%)		
	> 99,9	> 99,99	>99,999
N_2	< 500 ppm	< 100 ppm	< 4 ppm
O_2		< 50 ppm	< 2 ppm
CO		< 30 ppm	< 1 ppm
CH_4		< 5 ppm	< 1 ppm
CO_2			< 2 ppm
Cl_2	< 100 ppm	< 40 ppm	< 1 ppm
COCl_2	< 100 ppm	< 50 ppm	< 10 ppm
Fe			< 0.1 ppm
Ni			< 0.1 ppm
Si			< 1 ppm

Bor triklorüre ait buhar basıncı-sıcaklık denge eğrisi $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ile $100\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki değerler için Şekil 2.1'de verilmektedir [2].



Şekil 2.1 : BCl_3 gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı

Günümüzde BCl_3 öncelikli olarak ileri teknoloji olarak adlandırılan sektörlerde her geçen gün daha fazla miktarda kullanılmaktadır. Günümüzde ticari olarak %99,999 saflığa kadar üretilmekte ve kullanılmak olan bor triklorür 5, 10, 20 kg'lık küçük tüplerden 975 kg'lık büyük tüplere kadar geniş bir spektrumda tüketicilere sunulmaktadır [9].

BCl_3 'ün en önemli kullanım alanı bor fiberi üretiminde hammadde olarak kullanılmasıdır. Elektrikle ısıtılan tungsten filaman BCl_3 ve H_2 içeren bir reaktörde işleme sokulur. BCl_3 indirgenerek bor filamanın üzerinde birikir ve üstün özellikli fiber elde edilir. Organik sentezlerde Lewis katalizörü olarak, olefin ve fosfazinlerin polimerizasyonunda da kullanılır. Bor triklorür ayrıca silikon ve alüminyum plazma asitlendirmesi amacıyla yarı iletken sentez için CVD'de bor kaynağı olarak da kullanılabilir. Genel olarak kullanım alanlarını sıralayacak olursak;

- Metalik bor kaplama,
- Yüksek çekme mukavemetine sahip bor, bor karbür ve bor nitrür fiberlerinin CVD yöntemi ile üretimi,
- Yüksek saflıkta metalik bor üretiminde,
- Yarı iletken üretiminde (Epoksi silikon için p tipi dopant),
- Plazma dağılayıcı olarak (Uçucu BOCl_x bileşikleri oluşturarak),
- Alüminyum, magnezyum, çinko alaşımlarının saflaştırılması,
- Kaynak flaksı olarak,
- Alüminyum dökümlerde tane küçültücü,
- Yüksek performanslı yakıt üretiminde (diboran, pentaboran, dekaboran eldesi),
- Organik bileşiklerin sentezlenmesinde reaksiyon başlatıcı olarak,
- Çeliklerin yüksek sıcaklıkta hidrojen, hidrokarbon ve bor triklorür karışımı ile borlanması [6,7,10].

2.2 Bor Karbür

Bor karbür, tetrabor olarak da adlandırılan siyah renkli seramik bir malzemedir. 1883 yılında Joly ve 1894 yılında Moissan tarafından B_3C ve B_6C bileşiminde tanımlanmıştır. 1934 yılında sitokiyometrik olarak B_4C formülüne sahip olduğu kabul edilmiştir. Yanıcı, yakıcı, toksik ve korozyif olmayan bor karbür sinterlenme kabiliyeti düşüktür, dolayısıyla genellikle toz yapıda bulunmakta; ince toz yapısına sahip olduğundan göze, cilde, solunum ve sindirim sistemine temas ettiğinde bol su ile yıkanmalıdır [11,12].

2.2.1 Bor karbürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bor karbür, ergime noktası 2450 °C, buharlaşma noktası 3500 °C, yoğunluğu 2,51 g/cm³ olmasına rağmen sinterlenme kabiliyeti düşük olduğundan yığın yoğunluğu 500-1900 kg/m³'tür. Bor karbür 2900-3900 kg/mm²'lik sertlik değeri ile elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert malzemedir.

Bor karbür asit ve bazlara karşı dayanımı yüksektir, fakat HF-H₂SO₄ ve HF-HNO₃ karışımlarında çok uzun sürelerde yavaşça çözünüm gösterir. Sıcak ortamda HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ gibi asitlerle oksitlenebilir [13]. Asidik ortamlarda toz boyutuna bağlı olarak 600-1000 °C'ye kadar çalışma sıcaklığına sahiptir. Boratların oluşumu sırasında alkalilere ve asit eriyiklerinin hücumuna süratli bir şekilde maruz kalırlar [14,15].

2.3 Klor

Klor gazı, Cl₂ moleküler formüle sahip, sarı-yeşil renklere sahip, yanıcı olmayan fakat aşırı derecede toksik bir gazdır. Canlı sağlığı için zehirli ve kanserojen olan bu gaza kısa süreli maruz kalınma limitleri 1 ppm'lik konsantrasyon için 15 dk, 0,5 ppm'lik konsantrasyon için ise 8 saattir. Yüksek doza maruz kalındığında başlıca belirtileri solunum yetmezliği, göğüs ağrısı, kusma, solunum yollarında yanma ve tahriş şeklinde gözükür ve bilinç kaybı ve ölümlere neden olabilmektedir [16].

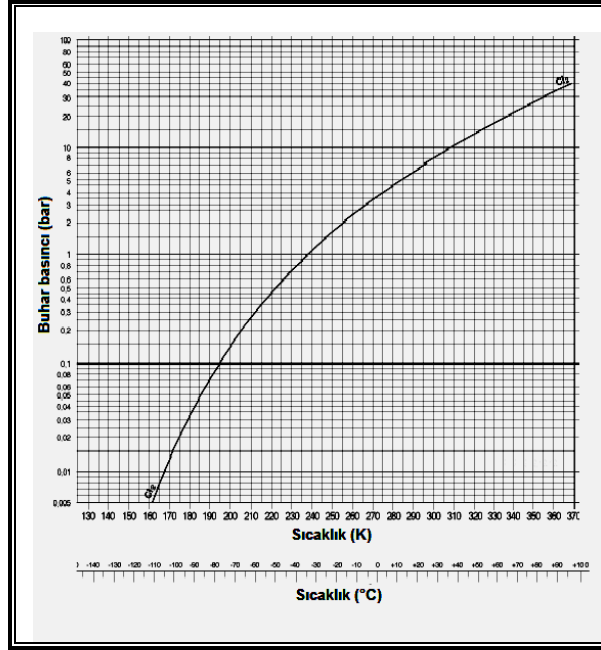
Klor gazı genel olarak nemli ortamda aşırı koroziv bir gazdır. Bu nedenden dolayı klor gazı kuru, iyi havalandırılan ve oksitlenme eğilimi yüksek olan malzemelerden uzak tutulmalıdır. Nemli ortamda ise ancak altın, kurşun, tantal klor korozyonuna dayanabilmektedir. Ticari olarak çelik silindirler halinde satılan klor gazı kuru ve 52 °C'nin altında saklanmalıdır [17].

2.3.1 Klorun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Klor 70.90 g/mol molekül ağırlığa sahip, ergime noktası -101 °C, buharlaşma noktası -34 °C'dir. Sıvı yoğunluğu (0 °C ve 1 atm) 3,21 g/l olup buhar yoğunluğu (hava=1) 2,49'dur. Klorun sudaki çözünürlüğü (0 °C) %1,46, vizkozitesi 0,01327 cP (20 °C)'dir.

Klor sulu/nemli ortamlarda HCl ve HOCl (hipokloroz) oluşturarak ortamın pH'ında değişimlere neden olur ve alüminyum, bakır, bronz, demir, mangan vb bir çok metali korozyona uğratır. Ayrıca plastik, kauçuk vb organik malzemelere de zarar verir.

Klor gazının genleşme katsayısı çok yüksektir. Klor gazına ait buhar basıncı-sıcaklık diyagramı Şekil 2.2'de verilmektedir [18].



Şekil 2.2 : Cl₂ gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı

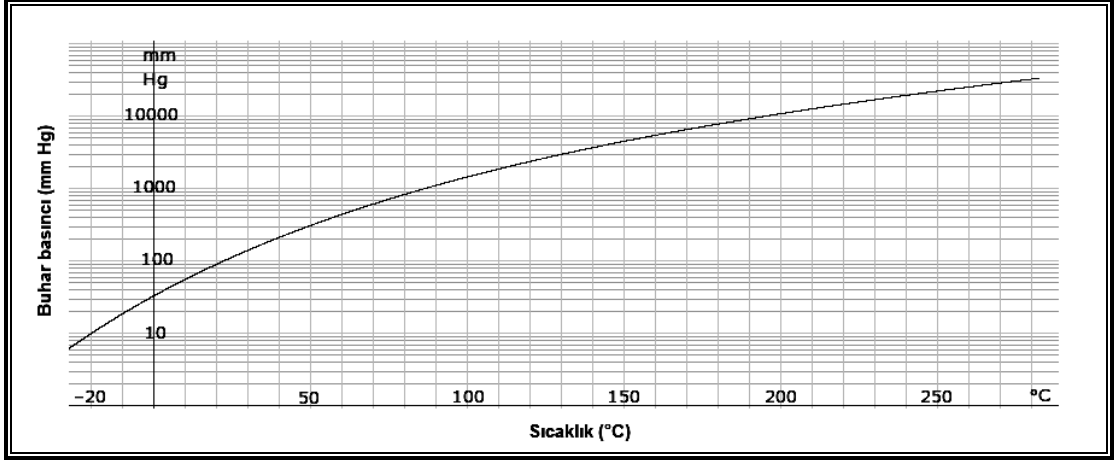
2.4 Karbon Tetraklorür

Karbon tetraklorür renksiz, yanıcı olmayan bir gaz olup, literatürde tetrasol, metan tetraklorür, tetraform ve tetraklorokarbon adları ile de anılır. Kanserojen olan bu gazın solunması, göze ve deriye teması tehlikelidir. 5 ppm'lik sınır değer üzerinde maruz kalındığı zaman bulantı, uyuşukluk, baş ağrısı ve dokunma duyusunda azalma gibi belirtiler görülür. Fakat bu değer insanlar için koku eşiğinin altındadır. Yüksek konsantrasyonlarda maruz kalındığı zaman deri iltihabına, böbrek, akciğer, karaciğer tahrişlerine, hatta merkezi sinir sistemine zarar vererek ölümlere neden olabilir [19].

2.4.1 Karbon tetraklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Karbon tetraklorür CCl₄ formülüne sahiptir, ergime noktası -23 °C, kaynama noktası ise 77 °C'dir. Moleküler ağırlığı 153.82 g/mol, sıvı yoğunluğu (1 atm ve 20 °C) 1,59 g/cm³, gaz yoğunluğu (hava=1) 5,32'dir. Karbon tetraklorüre ait buhar basıncı-sıcaklık diyagramı Şekil 2.3'de verilmiştir [20]. Karbon tetraklorürün 20 °C'lik

sudaki çözünürlüğü ağırlıkça % 0,08'dir. Al, Cu, Pb, Zn, Ba, Mg, Na, K gibi metal ve alkali metaller ile şiddetli reaksiyona girer. Karbon tetraklorür sıcak ortamda hava nemi ile reaksiyona girerek HCl, COCl₂ ve Cl₂ gibi en az kendisi kadar toksik ve korozyon gazları oluşturur [19,20].



Şekil 2.3 : CCl₄ gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı

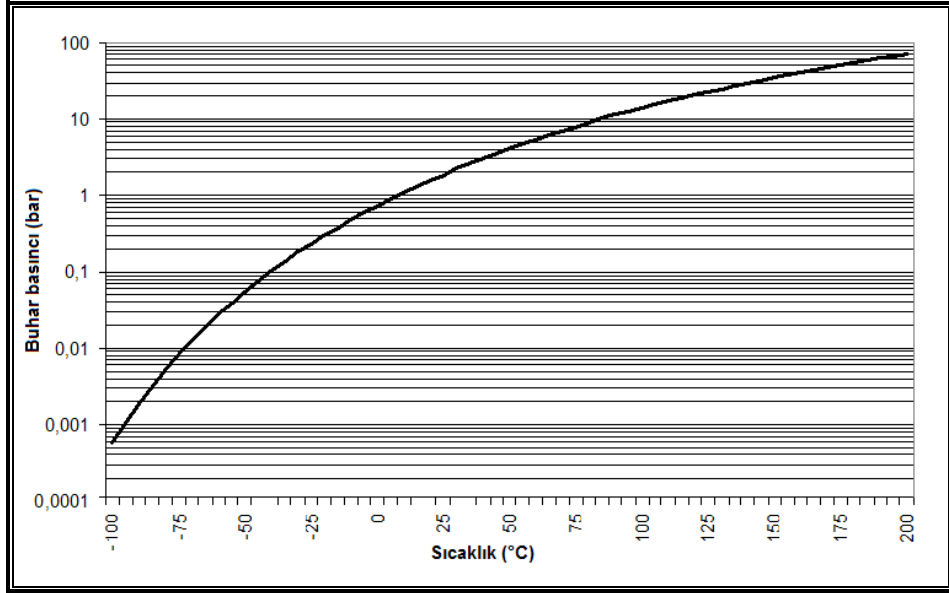
2.5 Fosgen

Fosgen COCl₂ formülüne sahip, ticari olarak karbonil klorür, kloroformil klorür, karbon oksiklorür ve karbonil diklorür olarak da adlandırılan bir gazdır. Renksiz, uçucu ve yanıcı olmayan, fakat yüksek derecede toksik (EU sınıflandırması: T+) ve korozyon bir gazdır. Saf halde renksiz olmasına rağmen su ve/veya nemli hava ile temas etmesi sonucunda beyaz veya sarımsı renk almaktadır [21].

I.ve II. Dünya Savaşı'nda kimyasal silah olarak kullanılan ve yüzbinlerce kişinin ölümüne neden olan fosgen insan sağlığı için 1 ppm konsantrasyondan sonra göz, deri ve mukoz tabakasında tahriş, solunum sisteminde yanmaya hatta akciğer ödemiye neden olur. 10 ppm mertebesinde sonradan öldürücü hasarlara neden olmaktadır. Fosgen gazına maruz kalınması durumunda gazın temas ettiği cilt, göz vb. bol su ile yıkanmalı, solunum sistemine hasar vermiş olma olasılığına karşı oksijen maskesi takılarak temiz hava solunumu sağlanmalı ve tıbbi yardım alınmalıdır [22].

2.5.1 Fosgenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fosgenin molekül ağırlığı 99 g/mol, ergime noktası -127 °C, kaynama noktası ise 8 °C'dir. Sıvı yoğunluğu 1,4 g/cm³, buhar yoğunluğu 3,4 (hava:1) olup, buhar basıncı-sıcaklık ilişkisi de Şekil 2.4'te verilmiştir [22,23].



Şekil 2.4 : COCl₂ gazının buhar basıncı-sıcaklık diyagramı

Fosgen termal dekompozisyona uğrayarak kendisi gibi korozyif ve toksik CO₂, CO, Cl₂ ve CCl₄ gazlara parçalanır. Su ile de reaksiyona girerek CO ve HCl oluşturur. Benzen, kloroform, asetik asit bünyesinde çözünmektedir. Susuz amonyak, alkaliler, izopropil alkol ile şiddetli reaksiyonlara girerek patlamalara neden olabilir. Paslanmaz çelik, ferritik çelik, bakır, pirinç, politetrafloroetilen ve kloroflorokarbonlar ile kullanılabilir [21,22].

3. BOR TRİKLORÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Bor triklorür üretim yöntemleri hakkında yapılan literatür çalışmaları İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bünyesinde Ekim 2007’de hazırlıklarına başlanılan ve Haziran 2007 yılında yayınlamış olduğum “*BCl₃ Üretimi İçin Deneysel Sistem Tasarımı*” konulu çalışma ile başlamış ve günümüze kadar sürmüştür.

Yapılan bu literatür çalışmaları, kolay anlaşılabilir olması ve deneysel çalışmalara yön göstermesi amacı ile hammaddelere göre sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma çerçevesinde;

- Oksitli bor bileşiklerinden üretim,
- Metal borürlerden üretim,
- Bor karbürden üretim olmak üzere 3 ana başlık incelenmiştir.

Bu üç ana başlık bor içeriklerine, klorun bor triklorüre dönüşme verimine, çalışma koşullarına, deneysel sistemin zorluklarına göre incelenmiştir.

3.1 Oksitli Bor Bileşiklerinden Üretim

Oksitli bor bileşiklerinden BCl₃ üretimi, ham maddelerin klorlanması prensibine dayanmaktadır. BCl₃ üretimi için kullanılan oksitli bor bileşiklerinin başında bor kaynağı olarak bor oksit (B₂O₃) gelmektedir. Ayrıca çalışmalarda borik asit (B₂O₃.3H₂O, H₃BO₃), boraks (Na₂B₄O₇.10H₂O), üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O) kullanılmaktadır. Klor kaynağı olarak başta klor gazı olmak üzere NaCl, LiCl₃, KCl, NiCl₂, CoCl₂ gibi metal klorürler veya fosgen (COCl₂) de kullanılabilir. Boksitli bor bileşiklerinin klorlanması sonucu yan ürün olarak O₂ gazı çıkmaktadır. Sistemde O₂ gazı bulunduğu zaman oluşan bor triklorür geri oksitlenerek B₂O₃’e dönüşmektedir. Bunu önlemek için sisteme oksijeni bünyesine bağlayacak ajanların

ilavesi gerektiğinden, sisteme çeşitli karbon bileşikleri (kok, bitümlü kömür, petro kok gibi), karbon tetraklorür, fosgen ilavesi yapılmaktadır [24].

Bor oksidin klor gazı ile redüklenmesi sırasında en çok ajan olarak kullanılan karbonun varlığında bor triklorür üretimi “Oersted Prosesi” olarak adlandırılan Reaksiyon 3.1’e göre olmaktadır.



Yapılan literatür araştırması sonunda bu yöntemle üretimde ana prensip aynı olup sıcaklık, karışım oranları, çalışma ortamı, tane boyutu ve debi gibi parametrelerin değiştiğini görmekteyiz. 1937 yılında yayınlanan Weber, Mass ve Guyer’e ait çalışmada B_2O_3 , Cl_2 , C oranı 1:1:2, sıcaklık 400-700 °C iken daha sonra Copper tarafından yapılan ve 1945 yılında yayınlanan patentte ise ağırlıkça % 5-10 karbon kullanılmış ve reaksiyon sıcaklığı olarak 500-1000 °C verilmiştir. 1937 yılına ait olan patentte saf BCl_3 üretildiği söylenirken 1945 yılındaki bilgilere göre ise safiyet % 80-95 arasında değişmektedir [25,26].

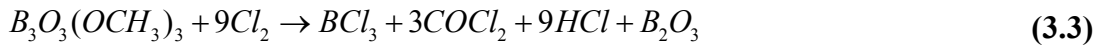
Oksitli bor bileşikleri kullanarak bor triklorür üretiminde dikkat çeken çalışmaların başında 1961 yılında Smith tarafından yapılan ve fosgen oluşumuna değinilendir. Bu çalışma dikey reaktörde 1:15 ile 1:50 (bor bileşiği:karbon) karışım oranlarında hammadde kullanılarak 600-1000 °C’de gerçekleştirilmiş [27].

Bor triklorürü üretiminde bor oksit kullanarak yapılan bazı çalışmalarda ise klor kaynağı olarak klor gazı yerine CCl_4 , $SiCl_4$, PCl_3 , S_2Cl_2 ’nin kullanıldığı tespit edilmiştir, buna örnek olarak Schecter’in çalışmaları gösterilebilir. Bu çalışmalarda verimin, klor kaynağından gelen Si, P, S gibi empüritelerden dolayı ortalama olarak % 70 olduğu belirtilmiştir [28]. 1977 yılında, Becker daha önceki dikey ve yatay reaktörde bor triklorür üretimine alternatif olarak, üretimi ergimiş tuz banyosunda gerçekleştirmiştir. Bu sistemde bor kaynağı olarak bor oksit, klor kaynağı olarak NaCl, KCl, $AlCl_3$ gibi tuzlar ve $COCl_2$ ve CCl_4 gazları kullanılmıştır. Ergimiş tuz banyosu ile BCl_3 üretiminde tuz eriyiğinin derinliği değiştirilerek % 100 safiyete varan gaz elde edilmiştir [29].

Bor triklorür üretiminde kullanılan bir başka oksitli bor bileşiği ise borik asittir (H_3BO_3). Borik asit ile üretim yapılacağı zaman genellikle borik asit olarak ortoborik asit (H_3BO_3), metaborik asit (HBO_2) ve tetraborik asit ($H_4B_4O_7$) ile birlikte bor oksit ve karbon kullanılır. Oluşan karışım sinterlenerek kullanılacaksa bağlayıcılar da bu karışıma eklenir. 1962 yılında James B.O'Hara tarafından yapılan ve patentleşen çalışmada, borik asit, bor oksit ve karbon kullanılmış, bağlayıcı olarak da nişasta eklenerek, karışım briketlenmiştir. Briketlerin 550 °C'de klor ile reaksiyona girmesi sağlanarak bor triklorür üretimi gerçekleştirilmiştir. 1723 kg/s debi ile BCl_3 üretimi gerçekleştirilirken empürite olarak 10,9 kg/s B_2O_3 , 25,4 kg/s Cl_2 , 617 kg/s CO ve 13 kg/s $COCl_2$ olduğu görülmüştür. Oluşan bu gaz karışımının daha sonra saflaştırıldığı belirtilmiştir [30].

Borik asitle yapılan başka bir çalışmada ise, briketleme yerine borik asit su ile çözündürülmüştür. Oluşturulan çözelti 3 mm boyutlu aktif karbon partiküllerine emdirilmiş ve aktif karbon daha sonra kurutularak yüzeyinde H_3BO_3 oluşumu sağlanmıştır. Yüzeyinde borik asit oluşmuş aktif karbon parçacıkların klor gazı ile klorlanması sonucu % 98 verimle BCl_3 üretimi gerçekleştirilmiştir [31].

Bor triklorürün başka bir üretim yönteminde, oksitli bor hammaddesi olarak borat esterler kullanılmaktadır. Literatürde yapılan araştırmalarda borat esterle ilgili çalışmalarda trimetil borat ve trimetoksi borat bileşikleri kullanılmıştır. Borat ester kullanılarak yapılan bor triklorür üretimi, Reaksiyon 3.2 ve 3.3 uyarınca oda sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşmektedir.

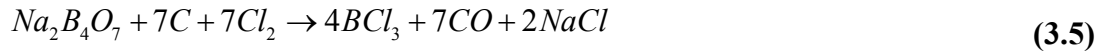


Reaksiyon 3.2 ve 3.3'te görüldüğü gibi trietoksiboraksin, trimetoksi borat gibi davranmakta fakat sadece fazladan bor oksit oluşmaktadır. Oluşan BCl_3 , $COCl_2$ ve HCl gaz karışımı, üretim sonucunda ayırıştırma işlemine tabi tutularak saf bor triklorür üretimi gerçekleştirilmektedir [32,33].

Reaksiyon 3.2'ye göre yapılan trimetil borattan bor triklorür üretiminde kullanılan klor miktarını azaltmak ve fosgen yerine karbon monoksit oluşturmak için (bkz Reaksiyon 3.4) sisteme serbest radikal (ultraviole veya cıva ark lambası yardımıyla), organik peroksi veya azo bileşikleri (diaçil peroksit, monoperoksi karbonat v.b) ve sıvı organik çözücü eklenir. Sıvı organik çözelti seçilirken reaktanlar ve reaksiyon ürünleri ile reaksiyona girmeyen CCl₄, klorofloro yağlar, triflorovinil klorür polimerleri seçilir. Aktif karbon katalizörü kullanılarak fosgenin 300-700 °C'de karbon monoksit ve klora parçalanması sağlanabilir [34].

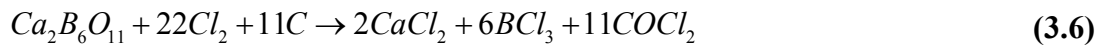


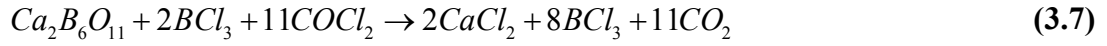
Bor triklorürün, oksitli bor tuzlarından da üretimi yapılmaktadır. Oksitli bor tuzlarının başlıcaları, sodyum tetraborat, (Na₂B₄O₇), kolemanit (kalsiyum borat, Ca₂B₆O₁₁.5H₂O), ve üleksittir (NaCaB₅O₉.8H₂O). Sodyum tetraborattan üretim mekanizması Reaksiyon 3.5'te görüldüğü gibi genel olarak ergimiş tuz banyosunda karbon ilavesi ve klorlama üzerine kuruludur [35].



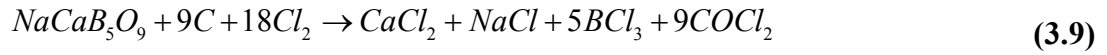
Literatürde sodyum tetraborat kullanılarak bor triklorür üretimi ile ilgili çalışmalarda; 829-857 °C aralığında ergimiş tuz banyosunda karbon dolgu kolonunun bulunduğu ortamda BCl₃ üretimi gerçekleştirilmiş, tuz banyosunda borun eksilmemesi için havuza sürekli olarak sodyum tetraborat beslenmiştir. Karbon monoksit, karbon dioksit ve hidroklorik asit ile kirlenmiş bor triklorür saflaştırma işlemlerinden geçirilerek üretilmiştir [35].

Kolemanitten bor triklorür üretiminde ilk adım, kolemanitin bünyesinde bulunan beş kristal suyunun uçurulmasıdır. Susuzlaştırılmış kolemanit (Ca₂B₆O₁₁) daha sonra karbon eşliğinde klorlanmaktadır. Klorlanma işlemi Reaksiyon 3.6 ve 3.7'de görüldüğü gibi iki adımda gerçekleşerek Reaksiyon 3.8'i oluşturmaktadır [36,37].





Üleksit, sodyum tetraborat ile kolemanitin birlikte oluşması/bulunması nedeniyle elde edilen ve kullanılan oksitli bor hammaddesidir. Üleksit kullanılarak bor triklorür üretim mekanizması kolemanit kullanarak üretim ile aynı şekilde gerçekleştirilir ve Reaksiyon 3.9 denkleminde göre ilerler [36,37].



3.2 Metal Borürlerden Üretim

Ticari olarak bünyesinde fosgen içermeyen veya ppm mertebelerinde fosgen içermesine izin verilen bor triklorür istenmesinden/kullanılmasından dolayı, saflaştırma işlemi gerektirmeyecek hammaddeler kullanılarak üretilmeye çalışıldığı literatür araştırmalarında görülmüştür. Az sayıda olsa da, metal borürlerden (CaB₆, MgB₂, TiB₂) bor triklorür üretimine ait çalışmalar bulunmuştur. Bu çalışmalarda ayrıca dikkat çeken bir diğer ayrıntı da, klor kaynağı olarak klor gazı yerine susuz HCl gazı kullanılmasıdır. HCl gazı kullanılmasının nedeni ise, klor gazına göre daha az koroziv olması ve bor triklorürün kullanıldığı birçok proseste atık/yan ürün olarak zaten HCl oluşmasıdır; dolayısıyla empürite olarak fazla bir önem taşımamaktadır.

Kalsiyum borürden bor triklorür üretiminde, reaksiyon ürünü olan CaCl₂'ün ergime noktasının 772 °C olmasından dolayı, maksimum 650-700 °C'de HCl ile Reaksiyon 3.10'daki stokiyometrik oranlarda reaksiyona sokulmuştur [38].



600 °C'de 200 g ve 2-5 mm tane boyutu aralığına sahip CaB₆ ile 500 gram/saat debi ile susuz HCl gazı beslenmiştir. Reaksiyon sonucu üretilen bor triklorür gazının safiyeti saflaştırma yapılmamasına rağmen % 99,9 olarak ölçülmüştür [38].

TiB₂ ile yapılan çalışmalarda ise, kalsiyum borürden bor triklorür üretim prosesine benzer şekilde, Reaksiyon 3.11 uyarınca gerçekleşmektedir.



Ürün olarak oluşan TiCl₄, metalik titanyum üretiminde hammadde olarak veya Reaksiyon 3.12 ve 3.13'e göre yan proses ile TiB₂'ye dönüştürüldükten sonra, bor triklorür üretiminde kullanılabilir [39].



1964 yılında TiB₂'den yapılan araştırmada çalışma koşulları olarak, 500-1000 °C ve 200-600 ml/dk HCl debi aralıkları seçilmiş ve reaksiyonda kullanılan HCl'in % 97,8 verim ile BCl₃'e dönüştürüldüğü belirtilmiştir [39].

3.3 Bor Karbürden Üretim

Oksitli bor bileşiklerinden bor triklorür üretiminde oluşan/oluşması muhtemel COCl₂, CO, CO₂ gibi oksijenli bileşiklerin oluşumunu engellenmek ve saflaştırma adımlarını azaltmak için bor karbür tercih edilmeye başlanmıştır. Yapılan çalışmalarda bor karbürden üretim genel olarak Reaksiyon 3.14'e göre ilerlemektedir.



Literatürden elde edinilen bilgilere göre ilk olarak Marks 1954 yılında bor karbür kullanarak üretmiş olduğu bor triklorür sistemi hakkında patent almıştır. Bu çalışmada bor karbür, kayıkçıklara konularak yatay reaktör içinde klor gazı ile reaksiyona sokulmuştur. Yapısında oksijen içeren hammaddeler yerine bor karbür kullanıldığından sisteminde oksijenin bulunmaması için özel olarak sistemi inert gazlarla temizlemiştir. Reaksiyon için ideal sıcaklığın 400 °C olduğunu belirtmiş ve

bu sıcaklıkta çalışmalarını yürütmeye devam etse de reaksiyon ekzotermik olduğundan sıcaklık yükselmesi görülmüş, fakat bu durumunun problem oluşturmadığı belirtilmiştir. Ancak sıcaklığın 300 °C'nin altına düşmemesi gerektiği vurgulanmıştır [40].

1962 yılında bor karbür kullanılarak yapılan çalışmada ise reaksiyon ortamı olarak yatay reaktör yerine akışkan yatak tercih edilmiş ve sistemin işleyebilmesi için bor karbür bünyesinde maksimum % 15 B₂O₃'e izin verilmiştir. Bunun nedeni, B₂O₃'ün eriyik oluşturarak gaz geçişine engel olmasıdır. Deneylerde kullanılan bor karbür 44 µm-2 mm tane boyut dağılımındadır, reaksiyon sıcaklığı 700-1200 °C'dir, klor debisi ise sitokiyometrik orana uygun olacak şekilde 38-56 g/dk olarak belirlenmiştir. Deneylerde, yaklaşık % 97 verimle BCl₃ üretilmiştir. Sitokiyometrik orandan daha fazla klor gazı beslenmesi durumunda, BCl₃ veriminde düşüş olduğu ve verimin % 90'lara kadar düştüğü belirtilmiştir [41].

Bor karbür kullanımı artmaya başladıktan sonra, prosesin verimini arttırmaya yönelik çalışmalar başlamış ve bu çerçevede I., II. ve III. grup elementlerin borürleri sisteme ajan olarak konulmaya başlanmıştır. Borürlerin kullanılmasının asıl nedeni, reaksiyon için gerekli olan enerjiyi, klor gazı ile reaksiyona girdiklerinde oluşturdukları artık ısıdan sağlamalarıdır. Borürlerin sisteme konulma oranları ısı hesaplamalar yapılarak belirlenir. Kratel ve Vogt'un yapmış oldukları bu çalışmada, 2-5 mm çapa sahip B₄C ve CaB₆ karışımı, dikey reaktör içerisinde, 900-1050 °C aralığında, 1 kg/h debideki Cl₂ ile reaksiyona sokulmuştur ve elde edilen ürün gazlarda % 99 BCl₃ olduğu saptanmıştır [42].

I., II. ve III. grup metal borürlerin ilavesi ile prosesi geliştirme çalışmalarının yanı sıra NiCl₂.6H₂O, CoCl₂.6H₂O, FeCl₂.4H₂O ve CuCl₂.H₂O gibi klorlama katalizörleri kullanılarak da geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda, ağırlıkça % 0,1-10 arasında klorlama katalizörleri kullanılarak çalışılmıştır ve prosesin geliştirildiği belirtilmiştir. Dikey titreşimli ve üstten karıştırıcılı reaktörde klorlama katalizörü kullanmadan yapılan çalışmalarda 200-1000 µm toz boyutuna sahip B₄C, santimetre kare başına 100 g/h Cl₂ ile reaksiyona sokulmuş ve maksimum % 90-91 verim ile BCl₃ elde edilmiştir, fakat klorlama katalizörü kullanılarak yapılan çalışmalara ait bilgiler, Çizelge 3.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir [43].

Çizelge 3.1 : Bor triklorür üretiminde katalizör kullanımının etkileri.

Sıcaklık (°C)	Kullanılan Klorlama Katalizörü	Katalizör Miktarı (g)	Cl ₂ debisi (l/h)	Cl ₂ verimi (%)	B ₄ C miktarı (g)	B ₄ C verimi (%)
750	-	-	23	-	50	-
890	-	-	23	99,9	50	90
700	NiCl ₂ .6H ₂ O	5	23	99,9	50	91
700	NiCl ₂ .6H ₂ O	1,5	23	90	50	90
700	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,5	23	-	50	-
650	CoCl ₂ .6H ₂ O	1,5	23	99,9	50	90
650-750	FeCl ₂ .4H ₂ O	1,5	23	-	50	-
750-800	NiCl ₂ .6H ₂ O	1,5	50-75	99,9	50	90

Bor karbürün hammadde olarak kullanımı artmaya başladıktan sonra farklı ısıtma şekilleri denenmeye başlamıştır. Bu çalışmalar çerçevesinde RF kullanılarak yapılan deneylerde, 10 cm iç çapa ve 1 m uzunluğa sahip kuvars reaktöre, 4-8 mm tane boyutu dağılımına sahip B₄C tozu doldurulmuştur. Reaktörün üst kısmına, B₄C tozu ile temas edecek şekilde silikon karbür kontrol ünitesi yerleştirilmiştir. Sistem oksijen ve nemden arındırılmak için inert gazlarla temizlendikten sonra, sistemden 800 °C’de 3-8 kg/saat debi ile Cl₂ gazı geçirilmiştir. Reaktör içinde gerçekleşen tepkime Reaksiyon 3.14’de verildiği gibidir. Reaksiyon verimi maksimum % 80 olarak belirtilmiş, % 99’dan yüksek saflıkta BCl₃ elde edilmiştir [44].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Hammadde Seçimi

Literatür araştırması sonucunda elde edilen bilgiler doğrultusunda deneysel tasarım ve deneylerin yapılması bölümüne öncülük etmesi için hammaddelerin ve reaksiyonların incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak hammaddelerin ağırlıkça % B miktarlarının Çizelge 3.2’deki oranlarda olduğu görülmüştür. Buna göre, bor karbür ve kalsiyum borür en yüksek bor oranlarına sahip olup, bor oksit ve titanyum borürün yaklaşık 2-2.5 katıdır.

Çizelge 4.1 : Hammaddelerin ağırlıkça % B miktarları

	Hammadde	Molekül Ağırlığı (g)	Bir Moldeki Bor Ağırlığı (g)	Ağırlıkça % B Miktarı
Oksitli Bor Bileşikleri	B_2O_3	69,62	21,62	31,05
	$B_2O_3.3H_2O$	123,68	21,62	17,48
	$B(OCH_3)_3$	103,93	10,81	10,40
	$B_3O_3(OCH_3)_3$	173,55	32,43	18,69
	$Na_2B_4O_7$	201,22	43,24	21,49
	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	381,42	43,24	11,34
	$Ca_2B_6O_{11}$	321,02	64,86	20,20
	$Ca_2B_6O_{11}.H_2O$	339,04	54,05	19,13
	$NaCaB_5O_9$	261,12	54,05	20,70
	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	405,28	64,86	13,34
Metal Borürler	CaB_6	104,94	21,62	61,81
	TiB_2	69,50	43,24	31,11
Karbürlü Bor Bileşikleri	B_4C	55,25	43,24	78,26

Bu çalışmada ön görülen hedeflerin başında “kütlesel üretimi olan yerli bir hammaddeden Bor Triklorür üretimi” yer almaktadır. Çizelge 4.1’i incelediğimiz zaman, Ülkemizde ticari olarak üretimi yapılan Bor Karbür ve Bor Oksit hammaddelerinin öncelikli olarak seçilebilecek bileşikler olduğuna karar verilmiştir. Alınan bu karardan sonra yapılan araştırma ve karşılaştırmalarda Çizelge 4.1 ‘de de görüldüğü gibi bor karbürün, bor oksite göre yüksek bor oranı ve oksitli bor bileşiklerinden bor triklorür üretimi sırasında istenmeyen yan ürün olan fosgenin

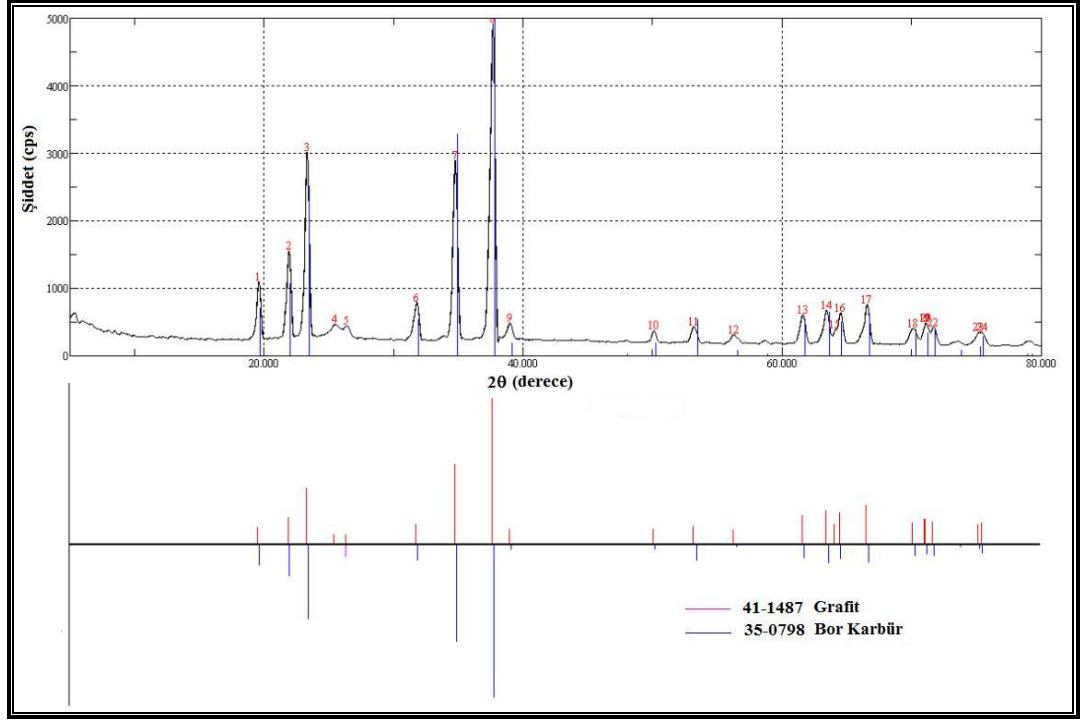
oluşumu ve bu oluşumdan dolayı hammadde olan klorun bor triklorür dışında harcanması nedenlerinden ötürü, bor karbür ile deneysel çalışmalara başlanmıştır.

Deneylerde BM Bor Teknolojileri firmasının Kayseri/Türkiye’de ürettiği olduğu 2 farklı zamanda alınan farklı tane boyutuna sahip, *I.B₄C* ve *II.B₄C* olarak adlandırılan B₄C tozlarının bölümümüz bünyesinde bulunan cihazlar ile analizleri gerçekleştirilmiştir. B₄C empürite analizleri *Perkim Elmer 1100 B AAS*, karbon ve kükürt analizleri *Eltra CS 800 Carbon Sulphur Determinator*, oksijen ve azot analizleri *Eltra ONH 2000 Oxygen Nitrogen Hydrogen Determinator* cihazlarında gerçekleştirilmiş ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Faz analizleri, *Philips PW 3710 Rigaku XRD* cihazında gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Tane boyutu ve tane boyutu dağılımları *Malvern Mastersizer 2000 Particle Analyzer* cihazında yapılmış ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

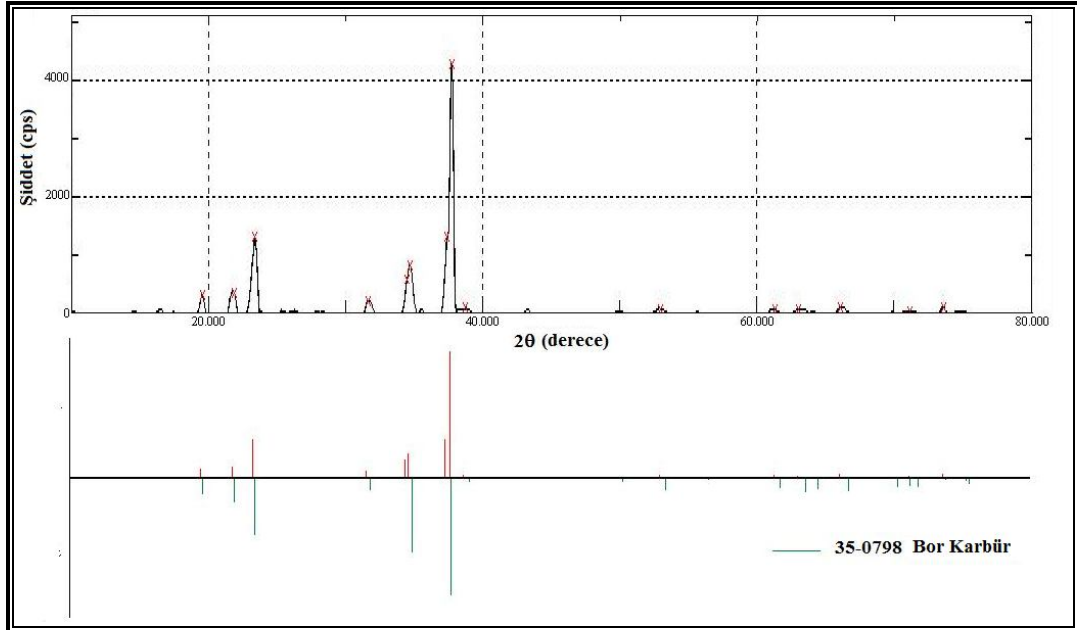
Çizelge 4.2 : B₄C tozlarının empürite sonuçları

Elementler	I.B ₄ C	II.B ₄ C
	Ağırlıkça % Miktar	Ağırlıkça % Miktar
Cu	0,0032	0,054
Ni	0,014	0,0056
Fe	0,24	0,048
Mn	0,0041	0,018
Cr	0,053	0,0067
Zn	0,008	0,0016
Pb	0	0,0074
Ag	0,0099	0,0027
Al	1,073	1,72
Mg	0,0063	0,064
Cd	0,0016	0,0007
Ca	0,083	0,0045
Si	0,45	0,31
Ti	0,22	eser
W	0,55	0,16
C	19,9207	17,31
S	0,2214	0,1561
O	6,8165	3,32
N	2,4285	0,102

B₄C tozlarının empürite sonuçları incelendiğinde “II.B₄C” tozun empürite miktarlarının daha az olduğu özellikle fosgen oluşumu nedeniyle hammaddelerin bünyesinde bulunan O₂ içeriğinin “I.B₄C”ye göre yarı yarıya azaldığı görülmektedir.



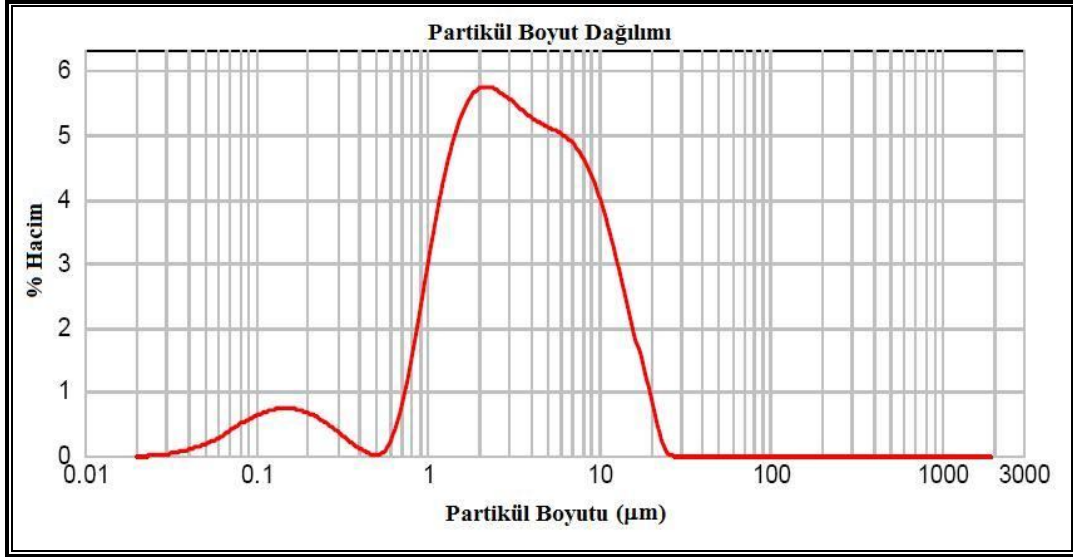
a)



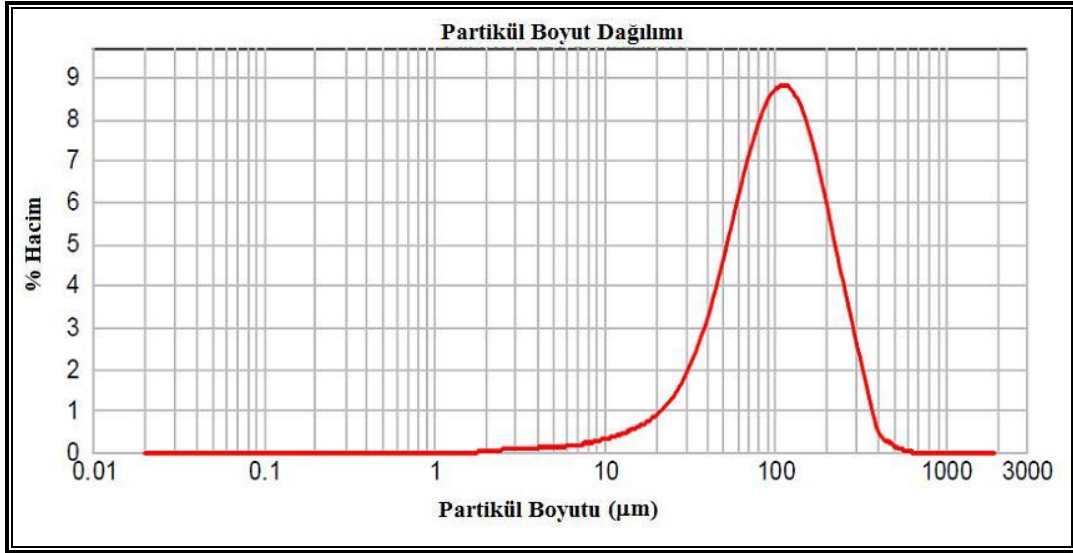
b)

Şekil 4.1 : B₄C tozlarının XRD analiz sonuçları

a)I.B₄C, b) II.B₄C



a)



b)

Şekil 4.2 : B₄C tozlarının tane boyutu analiz sonuçları

a)I.B₄C, b)II.B₄C

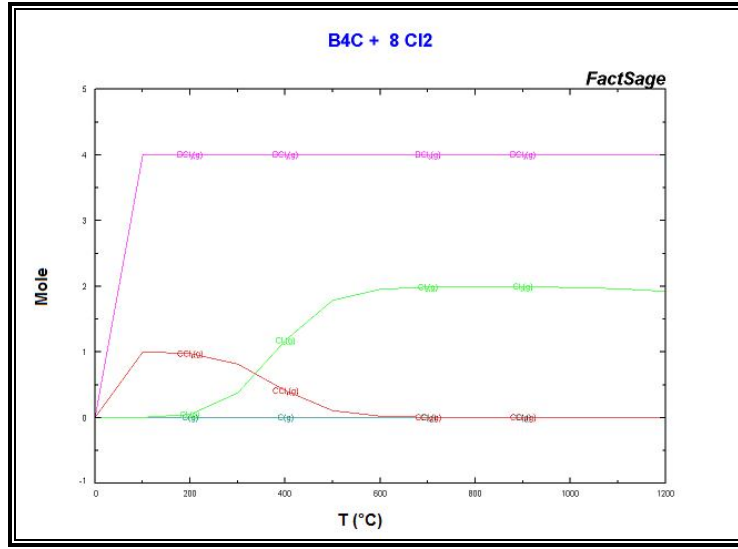
B₄C tozlarının tane boyutu dağılımları incelendiğinde I.B₄C tozunun ortalama tane boyutu 4,647 μm , II.B₄C tozunun ortalama tane boyutunun ise 120,259 μm olduğu görülmektedir.

Bor triklorür üretiminin ikinci ana hammaddesi olan Cl₂ gazı % 99,5 saflıkta olup İSKİ'den temin edilmiştir.

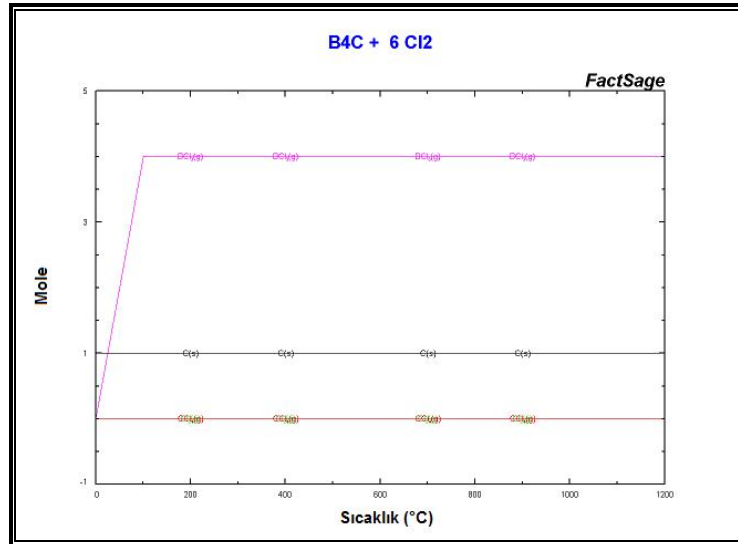
4.2 Termodinamik İncelemeler ve Deneysel Simülasyonlar

Deneysel parametrelerin (B_4C/Cl_2 oranına, reaksiyon sıcaklığına) optimizasyonu, oluşacak ve oluşması muhtemel gazların belirlenebilmesi için termodinamik incelemeler gerçekleştirilmiş ve FactSage simulasyon programı ile deneylerin simulasyonu gerçekleştirilmiştir.

FactSage simulasyon programı ile 0-1200 °C aralığında farklı Cl_2 miktarları ile Dengedeki bileşik miktarı/Sıcaklık ve ΔG /Sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Bu incelemeler Şekil 4.3-4.6 aralığında verilmiştir.

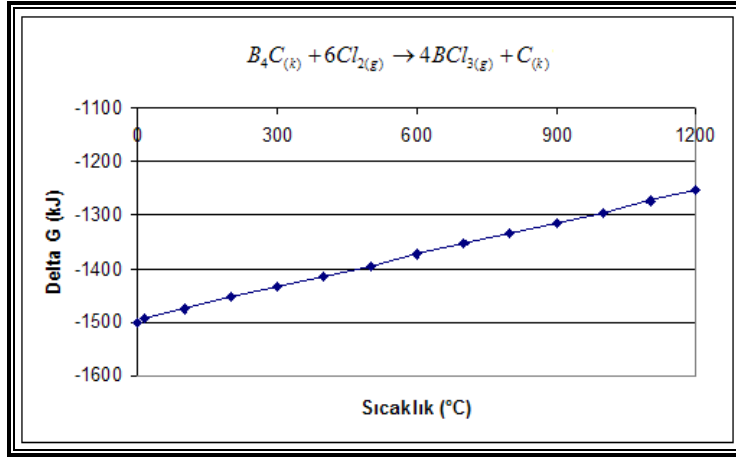
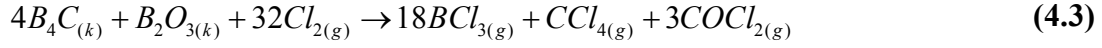


Şekil 4.3 : FactSage ile Reaksiyon 4.1'in simülasyonu

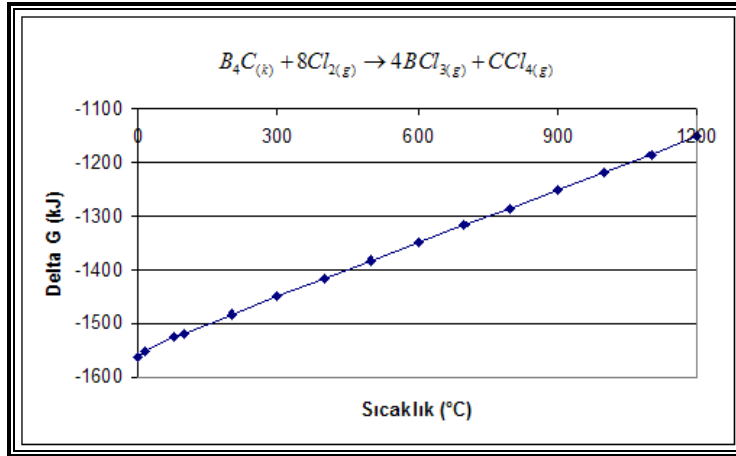


Şekil 4.4 : FactSage ile Reaksiyon 4.2'in simülasyonu

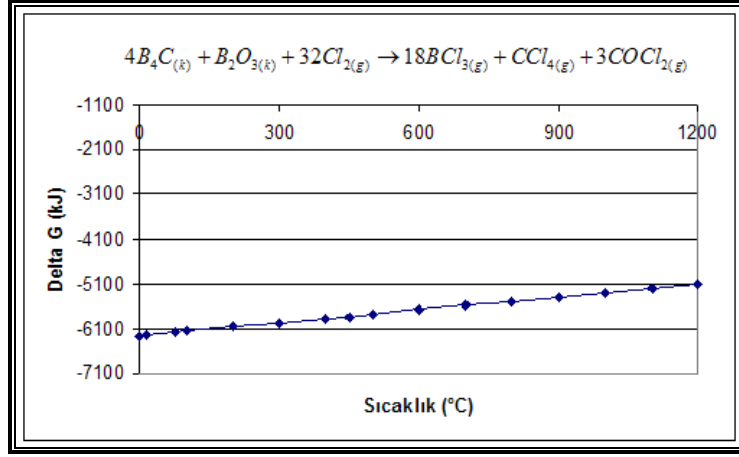
Dengedeki bileşik miktarı/Sıcaklık ve ΔG /Sıcaklık grafikleri doğrultusunda Reaksiyon 4.1 ve 4.2, B_4C bünyesinde bulunan oksijeni de sisteme sokabilmek için Reaksiyon 4.3'ü tercih edilmiştir.



(a)

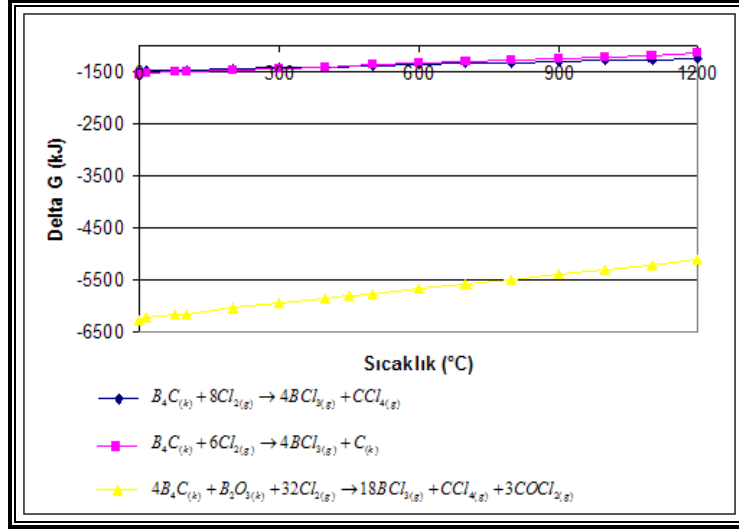


(b)

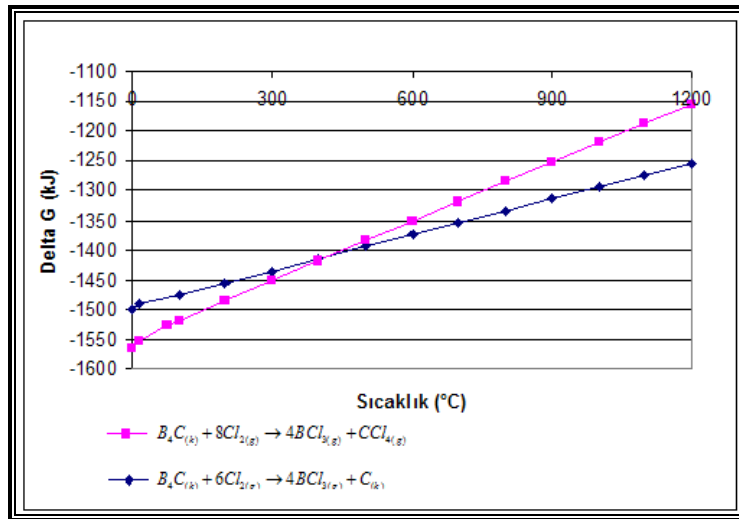


(c)

Şekil 4.5 : Reaksiyon 4.1-4.3'e ait ΔG /Sıcaklık Grafikleri



(a)



(b)

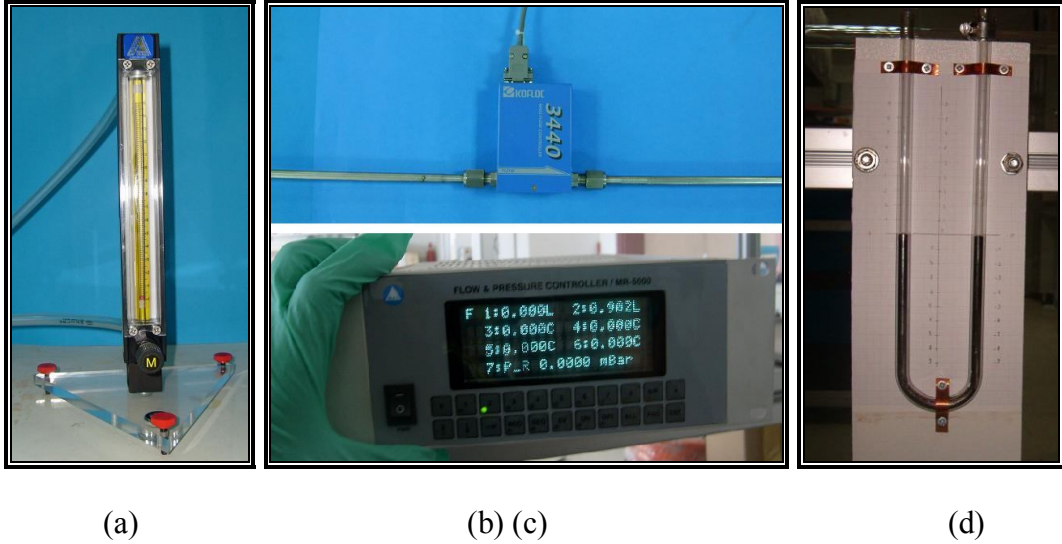
Şekil 4.6 : Reaksiyon 4.1-4.3'e ait ΔG /Sıcaklık grafiklerinin karşılaştırılması

Reaksiyon 4.1 ve 4.2'nin Şekil 4.6'da verilmiş olan ΔG /Sıcaklık eğrileri karşılaştırıldığı zaman yaklaşık 420 °C'de kesiştikleri ve 420 °C'nin altında Reaksiyon 4.1, 420 °C'nin üstünde Reaksiyon 4.2'nin gerçekleştiği Şekil 4.6'da görülmektedir. Aynı bilgiyi Şekil 4.3'te verilmiş olan FactSage simülasyonunda da 200-500 °C aralığında CCl_4 'ün mole miktarı azalırken, C miktarının artması ile de elde edebilmekteyiz.

4.3 Deneysel Sistem Tasarımı

Hammadde seçimi ve analizleri gerçekleştirildikten sonra reaktörün şekline, oluşan gazların ayrıştırılması ve toplanmasına, oluşabilecek baca gazlarının doğaya zarar vermeyecek şekilde atılmasına yönelik çalışmalara başlanmıştır. Bu çalışmalar doğrultusunda kullanılan ve üretilen gazlara en uyumlu malzemelerin, Bölüm 2.1 ve Bölüm 2.3'te verilmiş olan bilgiler doğrultusunda borosilikat ve teflon olduğuna karar verilmiştir. Fakat borosilikat camların termal şoklara ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmamasından dolayı, termal şokların ve yüksek sıcaklıkların olabileceği yerlerde kuvars kullanımına karar verilmiştir.

Deneysel çalışmalardan önce reaktörün ve hatların hava, nem gibi istenmeyen empüritelerden arındırılması için N_2 gazı ile temizlenmesine karar verilmiştir. N_2 gazının debisinin istenilen değere ayarlanabilmesi için Şekil 4.7(a)'da görülen rotametre kullanılmıştır. Deneylerde hammadde olarak kullanılacak Cl_2 gazı, Şekil 4.7(b)'de gösterilen Kofloc marka 3440 model (Kütlesel Akış Kontrol Sistemi) MFC'den geçirilmiş ve Şekil 4.7(c)'de gösterilen MR-5000 marka MFC ile istenilen debiler ayarlanmış ve anlık olarak debi miktarları izlenmiştir. Deneylerde kullanılacak olan birçok kuvars parçanın bağlantıları şilifler ile gerçekleştirileceğinden sistemde şiliflerin açılmasına neden olacak pozitif basıncın oluşmaması gerekmektedir. Hatlarda oluşabilecek basınç MFC'dan sonra sisteme yerleştirilmiş olan Şekil 4.7(d)'de görülen civalı manometre ile takip edilecektir.



Şekil 4.7 : a) Rotometre, b) MFC, c) MFC ayarlama ve görüntüleme sistemi, (d) Civalı Manometre

Deneysel çalışmalarda SiC dirençli, 0,5 °C hassasiyet ile 1600 °C'ye çıkabilen programlanabilir Şekil 4.8(a)'de gösterilen Protherm marka tüp fırın kullanılmasına karar verilmiştir. Kullanılacak olan fırın boyutlarına ve uyumlu malzeme seçimi doğrultusunda reaktör olarak 1100 mm boyunda, 90 mm dış çapa, 4 mm et kalınlığına sahip kuvars tüp kullanımına karar verilmiştir. Deneysel çalışmalar katı-gaz reaksiyonların düşey reaktörlerde, yatay reaktörlere göre daha yüksek verim ile gerçekleşeceği bilindiğinden reaktörün düşey olarak kullanımına karar verilmiştir. Düşey reaktör kullanımında katı hammadde olan B_4C 'ün konulabileceği yüzey ihtiyacı doğmuştur. Bu yüzey, hem gazın reaktör içinden geçerken B_4C ile homojen olarak temasına olanak sağlayacak hem de deneylerin yapılacağı yüksek sıcaklıklardan ve korozyonlu olan Cl_2 , BCl_3 , $COCl_2$, CCl_4 gibi gazlardan zarar görmeyecek nitelikte olmalıdır. Bu şartları sağlayabilecek malzeme olarak, 80 mm çapa, 20 mm yüksekliğe sahip ve gaz geçişine izin veren kuvars firit seçilmiştir. Firit Şekil 4.8(b)'de gösterildiği gibi kuvars reaktörün orta kısmına yerleştirilmiştir.

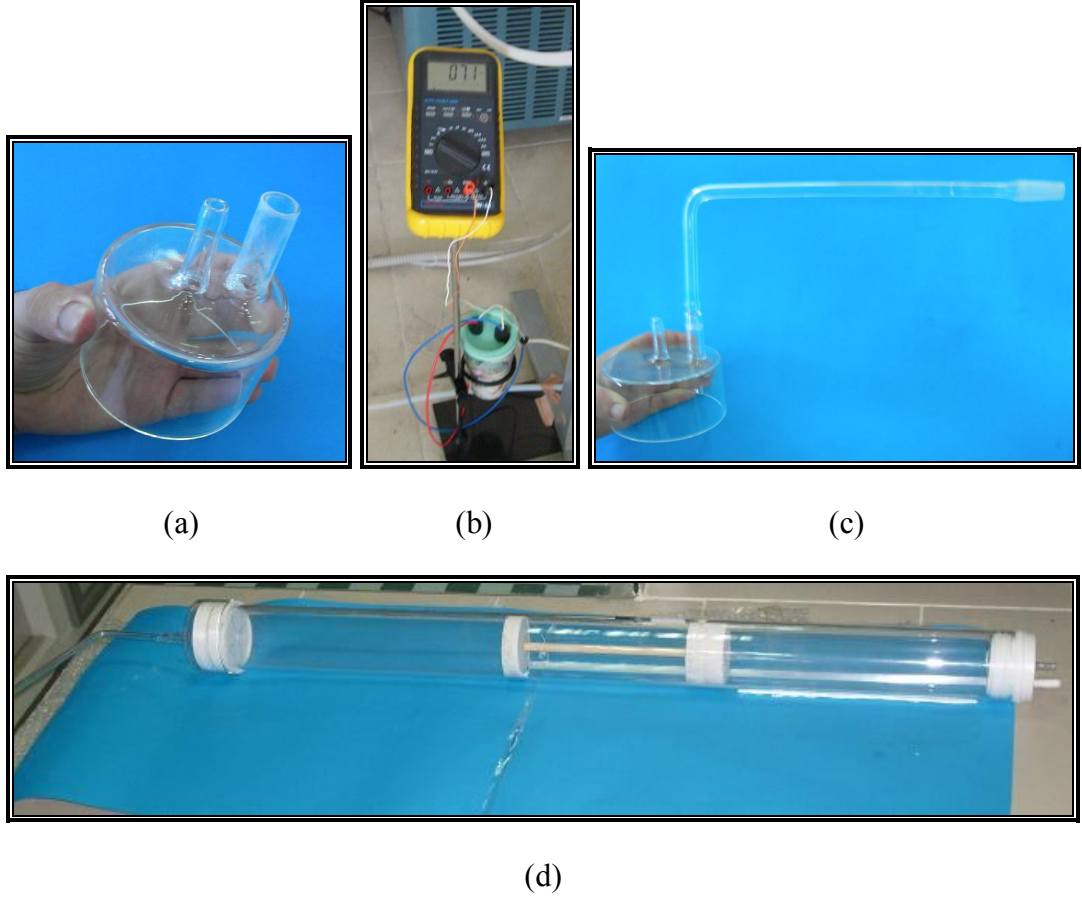


(a)

(b)

Şekil 4.8 : a) Tüp fırın, b) Kuvars reaktör ve kuvars frit

Reaktörün alt ve üst alt bağlantıları termal genleşme farkı olmaması ve deney şartlarına dayanabilmesi için kuvars kapaklar ile sağlanmıştır. Şekil 4.9(a)'da gösterilmiş olan kuvars alt kapağın 2 adet girişi bulunmaktadır; bunlardan çapı küçük olan Cl_2 gazı girişi, büyük olan ise deneylerde fritin bulunduğu bölgenin sıcaklığını ölçmek için kullanılan termokuplun girişidir. Termokuplda ölçülen değerler Şekil 4.9(b)'de gösterilmiş olan Dewar kabına bağlı dijital multimetre ile anlık olarak takip edilerek fırının kontrol ünitesindeki değerlerle kontrol edilmiştir. Hem kuvars termokupl kılıfının sabitlenmesi hem de fritin B_4C 'ün ağırlığı ile aşağıya kaymaması için kullanılan alümina tüpe destek olarak alüminyum-silikat fiber plaka istenilen ebatta şekillendirilip reaktöre yerleştirilmiştir. Şekil 4.9(c)'de gösterilmiş olan kuvars üst kapakta bulunan çıkışların biri gaz çıkışı diğeri ise ihtiyaç duyulmadığı için kapatılmıştır. Kuvars kapaklar reaktöre teflon ve alüminyum-silikat fiber plaka kullanılarak Şekil 4.9(d)'de görüldüğü şekilde sızdırmazlığı sağlanmıştır.



Şekil 4.9 : a) Kuvars alt kapak, b) Kuvars üst kapak, c) Alt ve üst kapağın sızdırmaz şekilde montajı sonrası reaktör

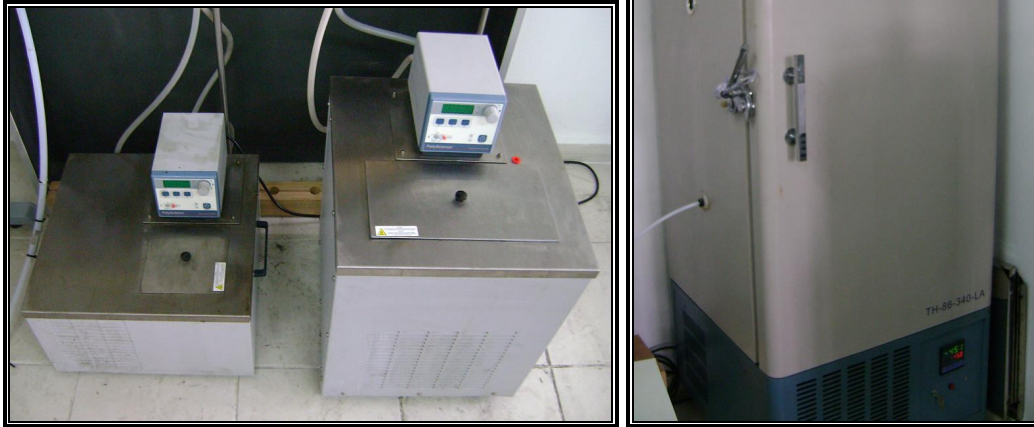
Üretilmesi hedeflenen BCl_3 'ün Şekil 4.10(a)'da gösterilen çift çeketli spiral kuvars soğutuculardan geçirilmesi amaçlanmıştır. Bu işlem sırasında, reaksiyonda oluşabilecek yan ürünlerin ve reaksiyona girmemiş Cl_2 'un soğutulması ve buharlaşma sıcaklıkları arasında en az $10\text{ }^\circ\text{C}$ fark olan yan ürünlerin yoğunlaştırılması sağlanacaktır. Sıvılaştıran yan ürünlerin Şekil 4.10(b)'deki kuvars gaz yıkama şişesinde toplanması amaçlanmıştır. Spiral soğutucuları soğutmak için Polyscience marka 9006 model $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik ve 9506 model $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik kriyostatlar kullanılmıştır, daha düşük sıcaklıklara soğutulması veya depolanması işlemleri $-86\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik derin soğutucuda gerçekleştirilmiştir, kriyostatlar ve derin soğutucu Şekil 4.11'da verilmektedir.



(a)

(b)

Şekil 4.10 : a) Kuvars spiral, b) Kuvars gaz yıkama şişesi



(a)

(b)

Şekil 4.11 : a) -30 °C'lik ve 40 °C'lik kriyostatlar, b) Derin soğutucu

Deney düzeneğinde istenildiği zaman gaz fazda numune alıp saklamak için Supelco marka 24633 marka 1-5-10-25 l kapasiteli Şekil 4.12(a)'de gösterilmiş olan polivinilflorür (PVF) esaslı, -73-107 °C çalışma aralığına sahip kimyasallara ve gazlara karşı dirençli gaz torbaları kullanılmıştır. Deneylerde oluşabilecek egzoz gazları ve/veya muhtemel gaz kaçaqları atmosfere salınmadan önce Şekil 4.12(b)'de

gösterilmiş olan PVC'den özel olarak imal ettirilmiş olan NaOH çözeltisi kullanılan gaz yıkama kulesinden geçirilerek doğaya zararsız hale getirilmektedir.



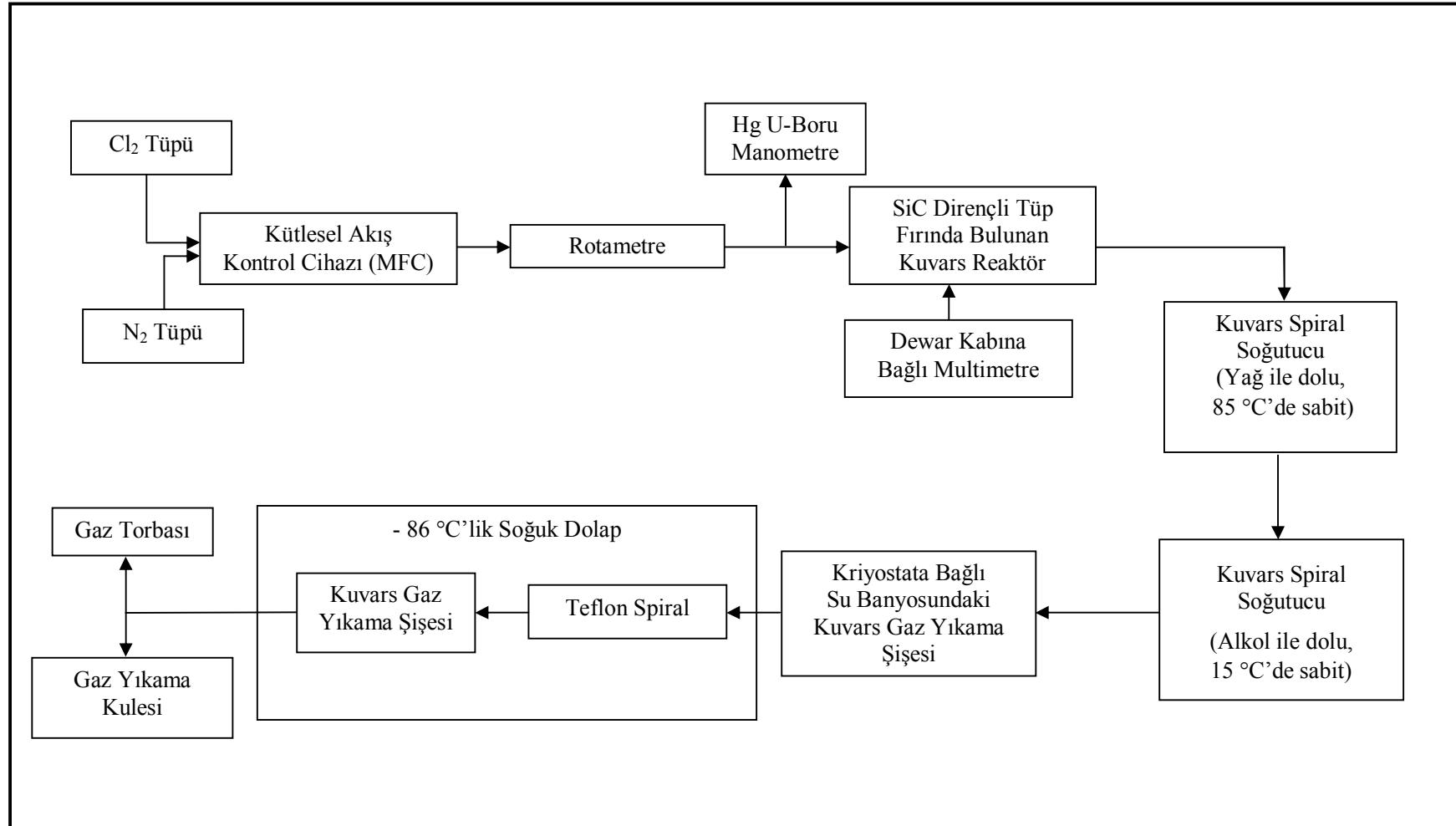
(a)



(b)

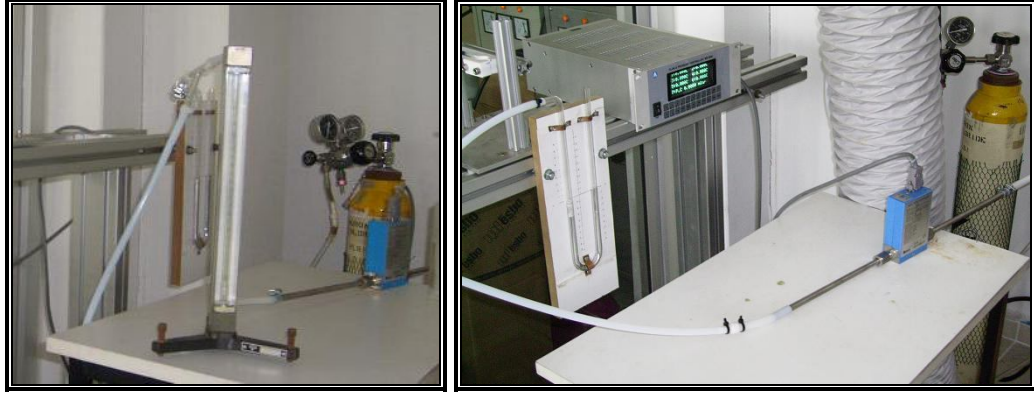
Şekil 4.12 : a) PVF gaz torbası, b) Gaz yıkama kulesi

Kullanılacak olan hammaddeler ve deney düzeneği parçalarına karar verildikten sonra deney düzeneğinin Şekil 4.13'teki gibi kurulmasına karar verilmiştir. Birinci deney düzeneği olarak adlandırılan bu tasarımda asıl amaç, BCl_3 hakkında sadece patentlerde sınırlı bilgi olduğundan ve daha önce bu boyutta kuvars ile çalışılmadığından, gazların ve deney düzeneğinin üretim sırasındaki davranışları, reaktör kapaklarının sızdırmazlıkları, iletim hatlarının bağlantı noktalarında bulunan şiliflerin sızdırmazlıkları hakkında bilgi birikimi elde etmektir.



Şekil 4.13 : Birinci deney düzeneğinin akış diyagramı

Birinci deney düzeneği ile yapılacak deneylerde öncelikli olarak hem hatların sızdırmazlıklarının kontrolü hem de hatların oksijen, nem gibi istenmeyen empürilerden arındırılması için 3 saat N_2 ile temizleme işlemi, azotun Şekil 4.14’de gösterilen cihazlardan sırasıyla MFC, flowmetre ve civalı manometreden geçirilmesi ve reaktöre iletilmesi şeklinde yapılmıştır.



Şekil 4.14 : N_2 ve Cl_2 gazlarının debi ve basınç ölçüm sistemi

N_2 ile temizleme işlemi yapılırken deney düzeneğinin sıcaklık dengesini sağlayabilmesi için fırın programlanarak çalıştırılmış; birinci kriyostat ısınmaya, ikinci kriyostat soğumaya ayarlanmıştır. Gazların soğutulması için hatlara yerleştirilen 2 adet kriyostatın ilki $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye, ikincisi ise $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye ayarlanmıştır. Birinci kriyostatta $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ seçilmesinin sebebi, CCl_4 ’ün (T_B : $77\text{ }^{\circ}\text{C}$) hatlarda yoğunlaşmasına engel olmaktır. İkinci kriyostatta $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ seçilmesinin sebebi, ürün gazı $COCl_2$ ve BCl_3 ’ün buharlaşma sıcaklığının hemen üstüne kadar soğutarak gazların rahatlıkla $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’lik dolapta sıvılaşmasını sağlamaktır. Birinci kriyostatın güvenli olarak çalıştırılabilmesi için yağ ile çalıştırılmasına, ikinci kriyostatın $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ etil alkol-su karışımının kullanılmasına karar verilmiştir. Deneysel çalışmalar Çizelge 4.3’te belirtilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda sistemin sıcaklık dengesi sağlandıktan sonra Cl_2 gazı N_2 gibi Şekil 4.14’de gösterilen cihazlardan sırasıyla MFC, flowmetre ve civalı manometreden geçerek reaktöre iletilmiştir. Reaktör içinde Cl_2 ’un B_4C ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşan ürünler Şekil 4.15’te gösterilmiş olan hatlar boyunca iletilerek soğutulmuştur.



Şekil 4.15 : Deney düzeneği iletim hatları

Deneysel çalışma süresince hatlarda açık sarıdan zamanla koyu sarıya doğru rengi değişen çökeltiler oluşmuştur ve bunlar Şekil 4.16’de gösterilmiştir. Deneysel çalışmalar süresince belirlenen zamanlarda analizleri yapılmak üzere dolap çıkışında gazın akışı gaz yıkama kulesinden gaz torbasına yönlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonrasında hatlarda oluşan yapıların analizleri ileriki bölümlerde açıklanacaktır, fakat gaz torbaları kimyasal gazlara dayanıklı olduğu belirtilmesine rağmen kısa sürede gaz torbasında fiziki zararlar olduğundan analizleri gerçekleştirilemeden gaz yıkama kulesinde zararsız hale getirilmiştir.

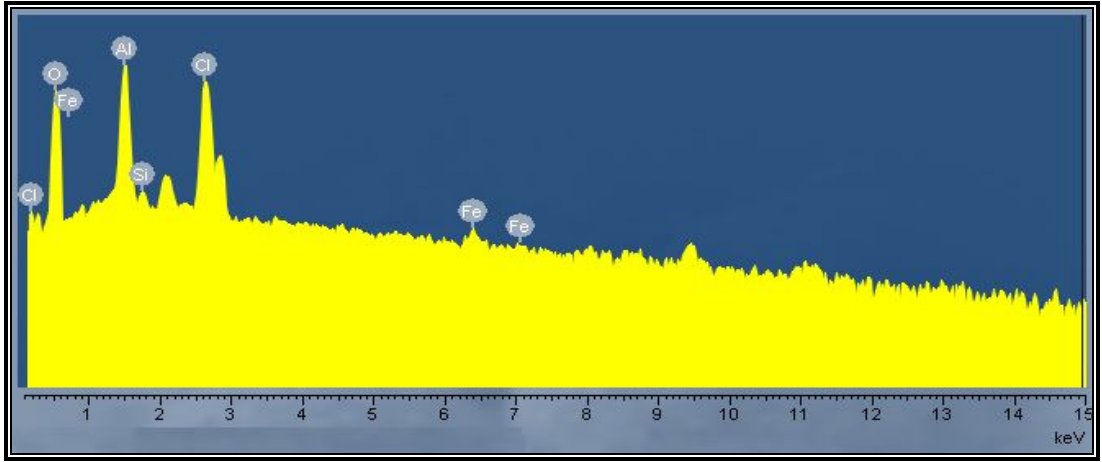


Şekil 4.16 : Birinci deneysel çalışmalarda hatlarda oluşan yapılar

Çizelge 4.3 : Birinci deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları

<i>Deney No</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Şarj Edilen B₄C miktarı (g)</i>	<i>B₄C Yığın Yüksekliği (mm)</i>	<i>Klor Besleme Debisi (ml/dakika)</i>	<i>Klor Besleme Süresi (dakika)</i>
1	450	22	3,5	500	68
2	450	55	9		170
3	600	22	3,5		68
4	600	55	9		170
5	750	22	3,5		68
6	750	55	9		170

Deneysel çalışmaların sonlandırılmasının ardından üretilen gazın sistemden ayrılmasını takiben hatlar, N₂ gazı ile temizlenerek sökülüştür. N₂ gazı kullanılmasının nedeni hatlarda bulunan BCl₃ gazının hava nemi ile reaksiyona girerek hatlarda B₂O₃ olarak çökmesini engellemektir. Hatlarda meydana gelen çökeltilerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Hatlarda oluşan sarı tozun EDS spektrumu Şekil 4.17’te, elementlerin ağırlıkça yüzde miktarları Çizelge 4.4’de verilmiştir.



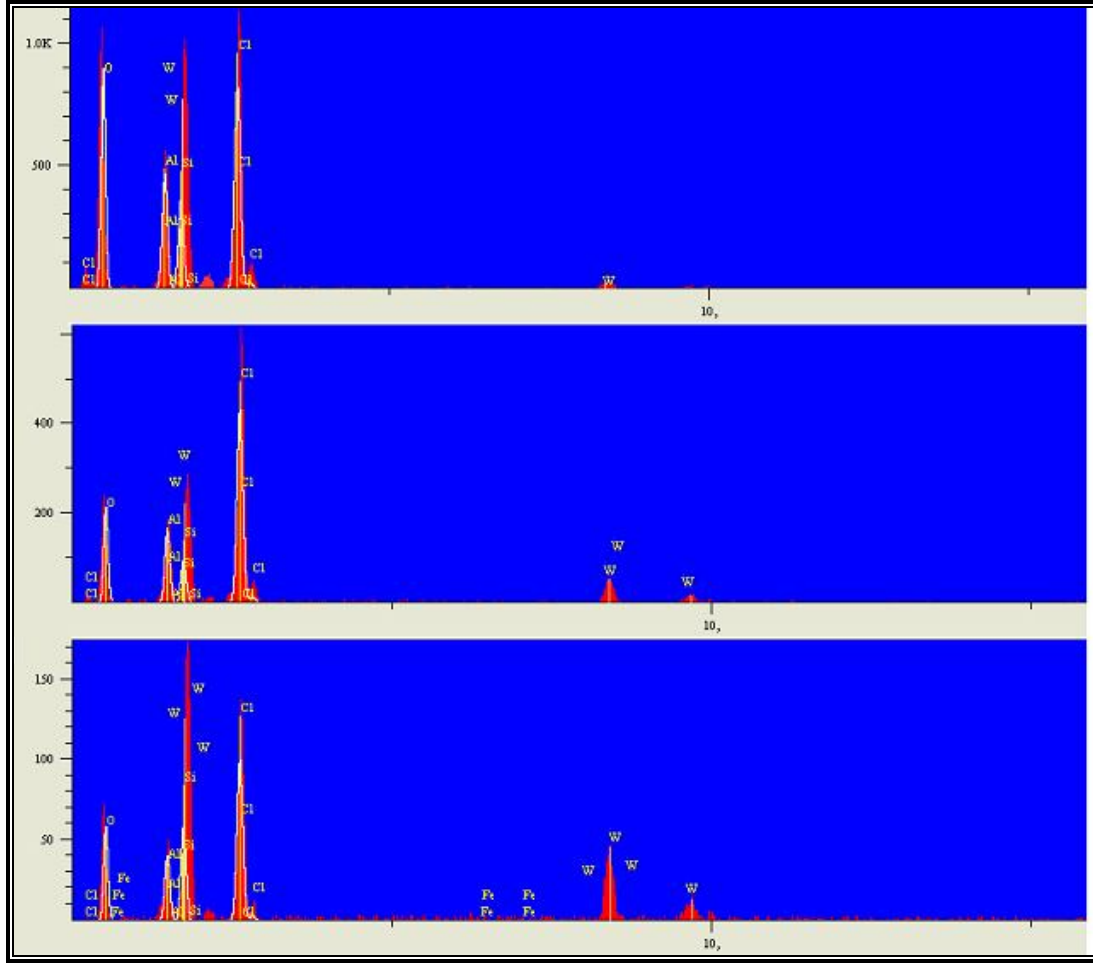
Şekil 4.17 : Hatlarda oluşan sarı tozun EDS spektrumu

Çizelge 4.4 : Hatlarda oluşan sarı tozların EDS sonuçları

Element	% Ağırlık
Al	33,62
Si	0.5
Cl	34,97
Fe	0.3
O	30,61

Reaktörün soğuk-alt kısmında oluşan kırmızı dendritik yapıların EDS spektrumları Şekil 4.18’de, EDS analizleri Çizelge 4.5’te, XRD sonuçları ise Şekil 4.19’de verilmiştir. Hem sarı tozun analizinden hemde kırmızı dendritin analizinden yapıya

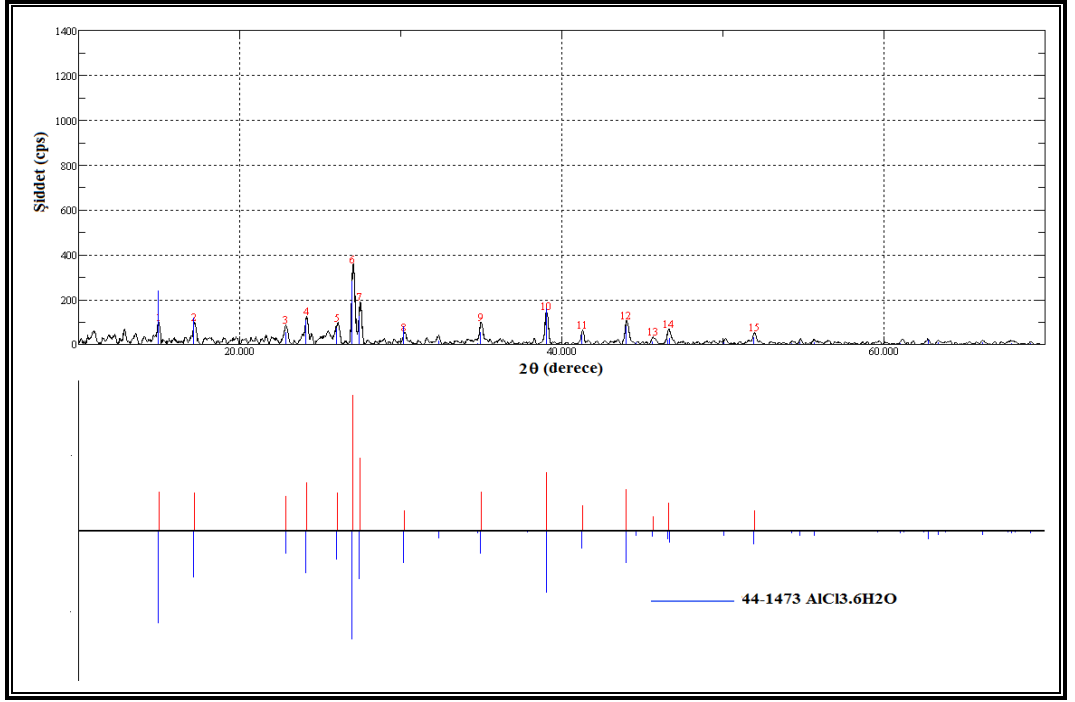
bu empürilerin büyük bir kısmının alüminyum-silikat fiber plakadan, geriye kalan kısmının ise B₄C üretiminden ve değirmenlerde öğütülürken değirmen bünyesinden karıştığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.18 : Kırmızı dendritik yapıya ait EDS spektrumları

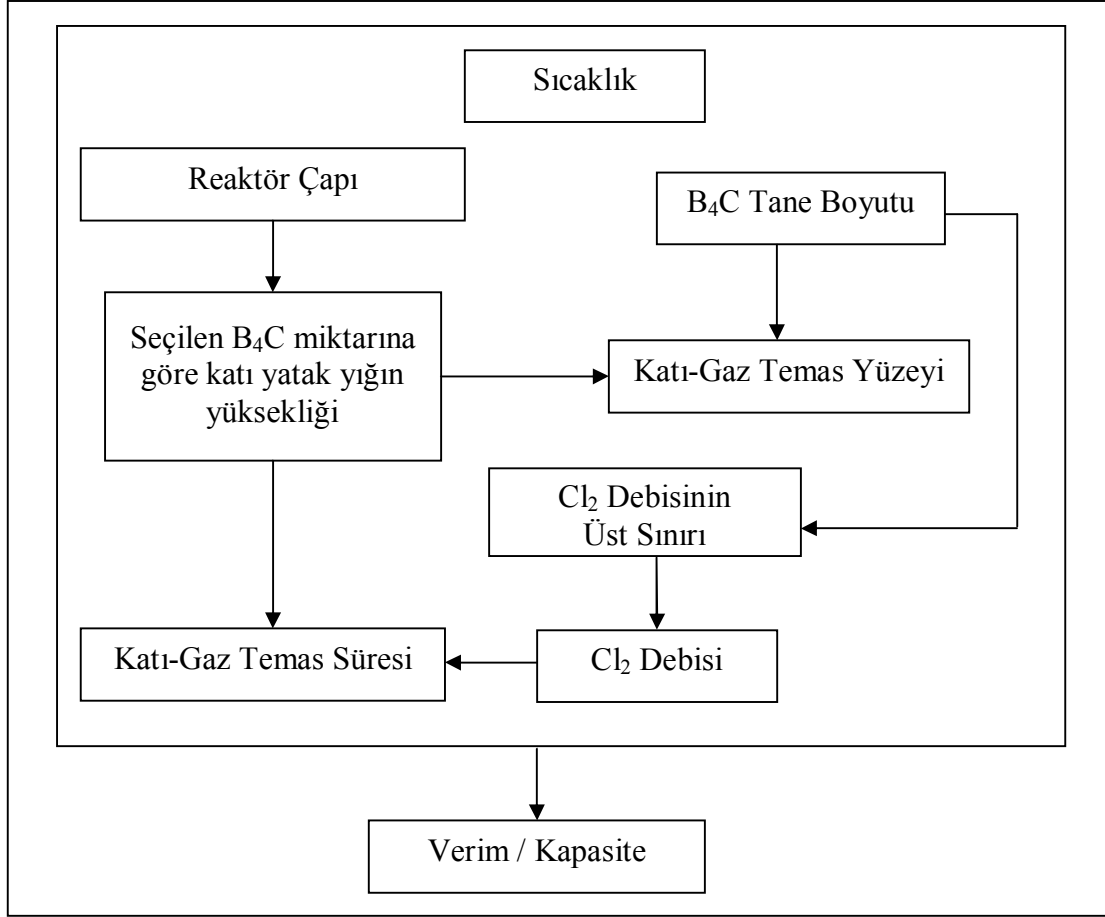
Çizelge 4.5 : Kırmızı dendritik yapıya ait EDS analiz sonuçları

<i>Element</i>	<i>% Ağırlık</i>			
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>Ortalama</i>
<i>O</i>	63,16	66,74	64,51	64,80
<i>Cl</i>	19,73	18,62	16,13	27,24
<i>Al</i>	9,24	9,21	7,98	8,81
<i>W</i>	3,95	2,72	5,62	4,10
<i>Si</i>	3,93	2,71	5,62	4,09
<i>Fe</i>	-	-	0,15	0,05



Şekil 4.19 : Kırmızı dendritik yapıya ait XRD analiz sonuçları

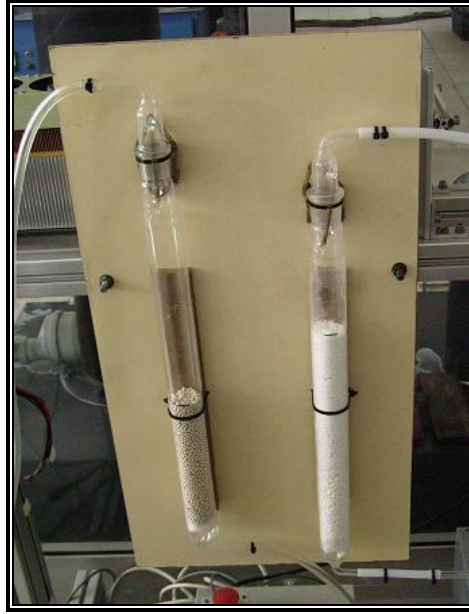
Birinci deney düzeneğinde üretilen gazların analizleri yapılamadığından hedeflenen bilgi birikimi yanı sıra BCl₃ olduğu düşünülen sıvıların sıcaklık ve debiye bağlı olarak oluşum miktarları takip edilmiştir. Alüminyum-silikat fiber plakadan gelen empüritelerin azaltılması plakalardan yapılan parça sayısı minimuma indirilmeye çalışılmış ve plakalar ön yakma işlemine tabi tutulmuştur. Deney düzeneğinin kapasitesi ve verimi elde edilen bilgiler doğrultusunda Şekil 4.20'deki ilişkiler şeması oluşturulmuştur. Akış şemasına göre klor debisi, B₄C yığın yüksekliği, sıcaklık, tane boyutu parametrelerinin optimizasyonu ile ideal kapasite ve proses verimi elde edilebileceği öğrenilmiştir.



Şekil 4.20 : Proses parametrelerinin verime etkileri

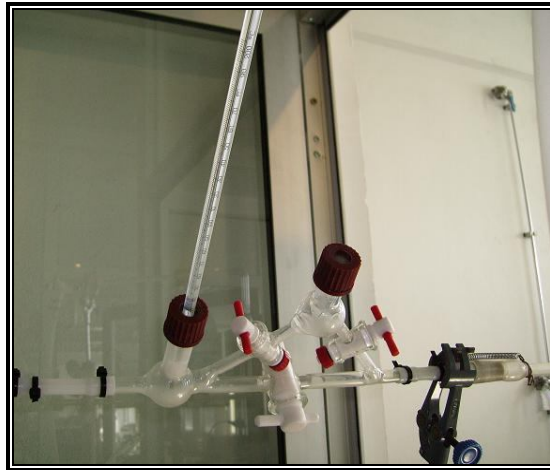
4.4 I. Geliştirme Sonrası II. Deney Düzeneği

I. deney düzeneği olarak adlandırılan sistemde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bilgiler doğrultusunda sistemde iyileştirmeler yapmak üzere sistem revize edilmiştir. Bu çalışmalar çerçevesinde sistemde kullanılan gazlar ön rafinasyon işlemine tabi tutulmak üzere Şekil 4.21’de gösterilmiş olan kolonlardan geçirilmiştir. N_2 gazını kurutmak için kullanılan kolonda 0,3-0,4 nm boyutlu moleküler sieveler, Cl_2 gazını kurutmak için ise resmin sağ tarafında bulunan $CaCl_2$ partikülleri kullanılmıştır. Kolonlarda bulunan moleküler sieve ve $CaCl_2$ deneysel çalışmalar öncesinde etüvde bekletilerek bünyelerinde bulunan nemi atmaları sağlanmıştır, deneysel çalışmalar sonrasında etüvde kurutma işlemi tekrarlanarak bir sonraki deney için hazır hale gelmeleri sağlanmıştır.



Şekil 4.21 : Gaz kurutma kolonları

Birinci deney düzeneğinde yapılan gözlemler doğrultusunda birinci kriyostatın, spiral kolonu 85 °C'ye getirebilmek için soğutma yerine ısıtma ünitesinin çalıştığı gözlenmiştir. Bu bilgi doğrultusunda 260 °C'ye kadar çalışma sıcaklığı bulunan teflonun ve borosilikat parçaların hatlarda kullanılabileceği anlaşılmıştır. İkinci deney düzeneği kullanılırken gaz analizleri için *Bruker Alpha T-Tipi FTIR Spektrometre* temin edilmiştir. Deneyler sırasında anlık olarak gaz analizlerinin yapılabilmesi için Şekil 4.22'de gösterilmiş olan özel tasarım borosilikat septumluk yaptırılmıştır. Septumluğun sağ tarafında bulunan termometre ile sürekli sıcaklık ölçümleri, sol tarafta bulunan ve iki adet teflon musluk ile sürekli BCl_3 gazına maruz kalması engellenmiş silikon septumlar sayesinde istenildiği zaman anlık gaz analizleri yapılmıştır.

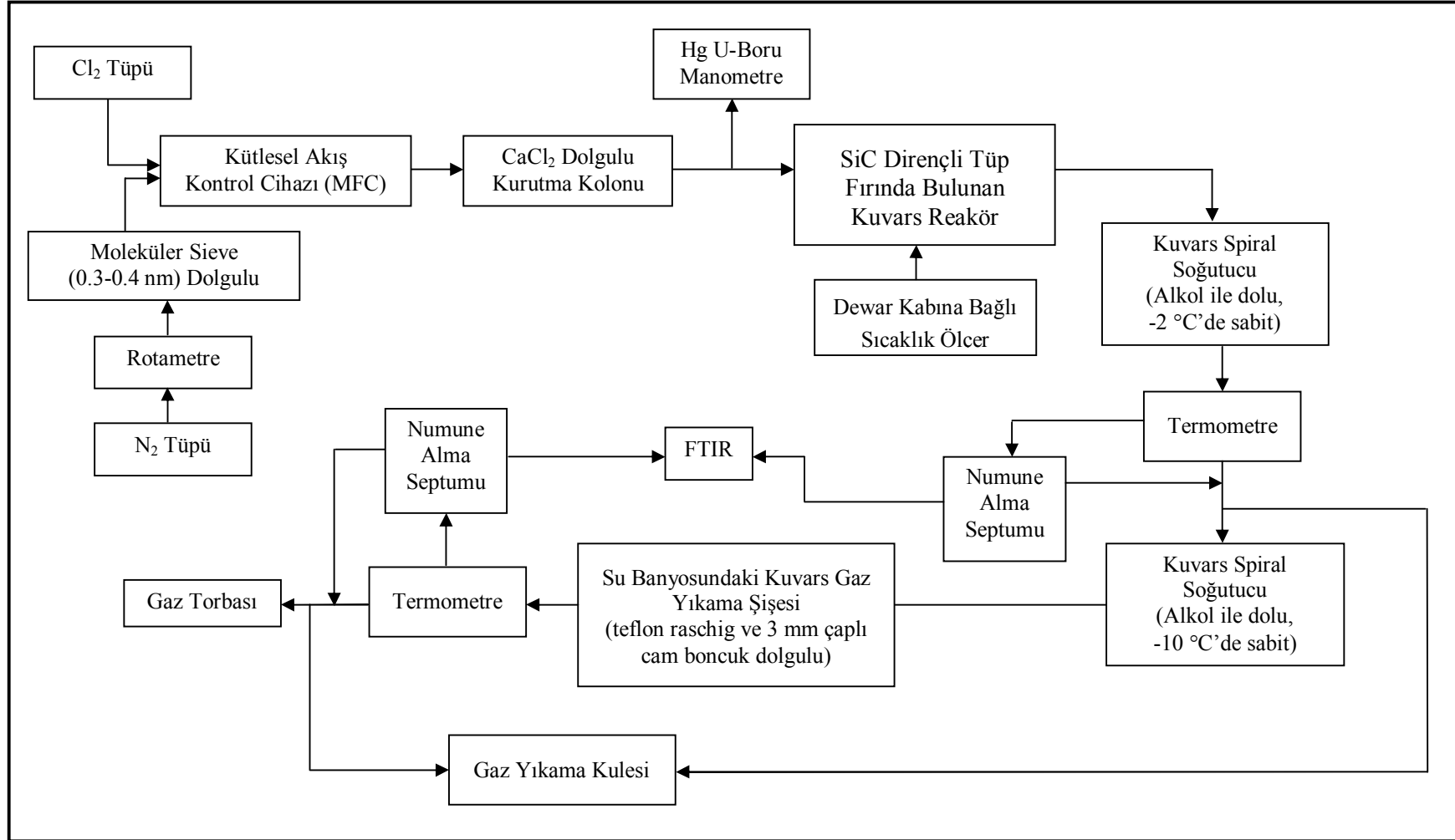


Şekil 4.22 : Septumluk

Gazların soğutulması için kriyostatlara bağlı spirallerin yeterli olduğu anlaşıldığından çalışma koşullarının kolaylaştırılması için derin dondurucu ikinci deney düzeneğinden çıkarılmıştır. Soğuk yüzeği arttırarak soğutma verimini yükseltmek için, gaz yıkama şişelerine Şekil 4.23’de gösterilen 3 mm çaplı cam boncuk ve teflon rashingler yerleştirilmiştir.

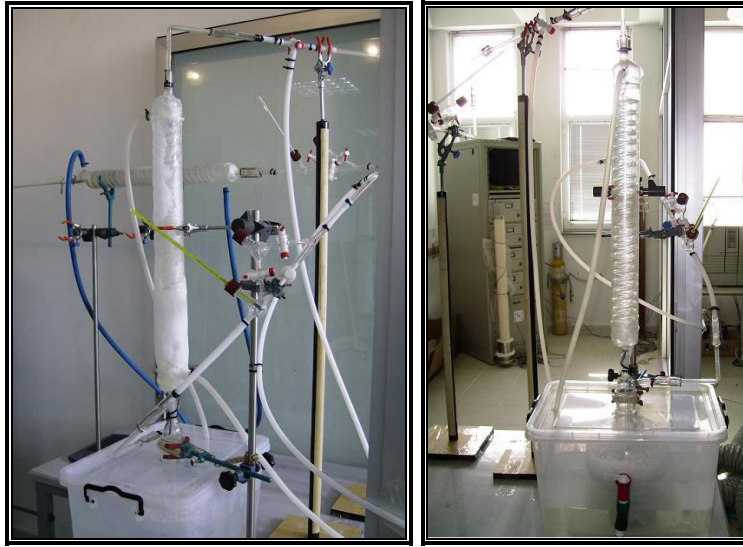


Şekil 4.23 : Spirale bağlı cam boncuk ve teflon rashing dolgulu gaz yıkama şişesi
Belirtilen değişiklikler doğrultusunda Şekil 4.13’de bulunan birinci deney düzeneği akış diyagramı, Şekil 4.24’de gösterilen ikinci deney düzeneği akış diyagramı şeklinde geliştirilmiştir.



Şekil 4.24 : İkinci deney düzeneği akış diyagramı

İkinci deney düzeneği ile yapılan deneylerde de sistemin ön hazırlıkları birinci deney düzeneği ile aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinin sıcaklık dengesine ulaşması septumluklarda bulunan termometreler ile kontrol edilerek ayarlanmıştır. İkinci deney düzeneğinde birinci ve ikinci spiral soğutuculardan sonra bulunan septumluklar numune alınarak FTIR’da analizler gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinde Şekil 4.25’te gösterilen iki adet septumluk bulunmasının nedeni, birincisinde BCl_3 gazının oluşumu, ikincisinde ise kuvars gaz yıkama şişesinde BCl_3 ’ün tamamının yoğunlaşması kontrol edilmiştir. Deneysel çalışma koşulları Çizelge 4.6’da gösterilmiş; deneysel çalışmalarda yapılan FTIR ölçümleri sonucunda elde edilen spektrumlar Sonuçlar ve İrdelemeler bölümünde detaylı olarak ele alınmıştır.



Şekil 4.25 : İkinci deney düzeneğinden görüntüler

Çizelge 4.6 : İkinci deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları

<i>Deney No</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Şarj Edilen B_4C miktarı (g)</i>	<i>B_4C Yığın Yüksekliği (mm)</i>	<i>Klor Besleme Debisi (ml/dakika)</i>	<i>Klor Besleme süresi (dakika)</i>
1	400	110	18	400	285
2	500				
3	600				
4	800				
5	400			800	142
6	500				
7	600				
8	800				

İkinci deney düzeneği sonucunda elde edilen bilgiler doğrultusunda, deney sisteminden alüminyum-silikat fiber plakaların kullanımı azaltıldığından hatlarda çökelti oluşumu büyük oranda azaltılmıştır. İki septumlu deney düzeneği sayesinde reaksiyon hızı kontrol edilerek klor debisi ayarlanabilmekte, ayrıca soğutma kolonlarının sıcaklık ayarlaması rahatlıkla yapılabilmektedir.

4.5 II. Yenileme Sonrası III. Deney Düzeneği

Birinci ve ikinci deney düzeneği ile yapılan deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen bilgi birikimi ve sistem gereksinimlerini karşılayabilmek için sistem ikinci defa revize edilerek üçüncü deney düzeneği tasarlanmıştır. Üçüncü deney düzeneği tasarımında öncelikli olarak ilk iki deney düzeneğine göre daha yüksek debilerde üretim yapılabilmesi, reaktördeki B₄C bitirilene kadar deneylerin kesintisiz olarak devam edebilmesi ve alüminyum-silikat fiber plakaların sistemden tamamen kaldırılması hedeflenmiştir.

Birinci deney düzeneği hatlarında oluşan ve ikinci sistemde miktarının azaltılması başaran empüritelerin tercihli olarak çöktürülmesi için Şekil 4.26(a)'da gösterilmiş olan kuvars kapan yaptırılarak fırın çıkışında hatlara eklenmiştir. Hedeflenen kriterlere ulaşabilmek için yapılan tasarımda ayrıca iletim hatlarının iç çapları 6-8 mm'den 8-10 mm'ye çıkarılmış, yüksek debilerde daha efektif soğutma yapabilmek için soğutma spiralleri yerine Şekil 4.26(b)'de gösterilmiş olan çift ceketli dolgu kolonlar ve çift ceketli sıvı hazneleri tasarlanarak yaptırılmıştır. Uzun süreli ve yüksek debili deneylerde üretilen BCl₃ sıvı hazneleri doldurup üretimi engellememesi için haznelerin altına musluklar yaptırılmıştır. Sıvı haznelerinde toplanan sıvılaştırılmış ürünler deney sırasında ya da deneyler sonrasında Şekil 4.26(c)'de gösterilmiş olan çift ceketli saklama haznesine alınmaktadır. Çift ceketli sıvı saklama kapları -86 °C'lık derin dondurucuda muhafaza edilmektedir.



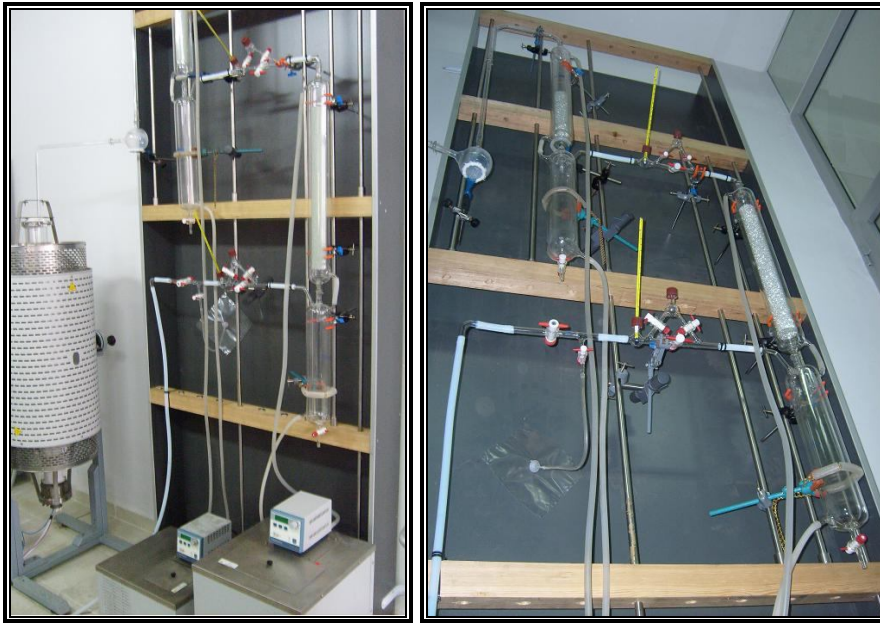
(a)

(b)

(c)

Şekil 4.26 : a) Kuvars empürite kapanı b) Çift ceketli soğutma kolonları ve sıvı hazneleri, c) Çift ceketli saklama haznesi

Üçüncü deney düzeneği genel görünümü Şekil 4.27’de, deney düzeneği akış diyagramı Şekil 4.28’da gösterilmektedir.



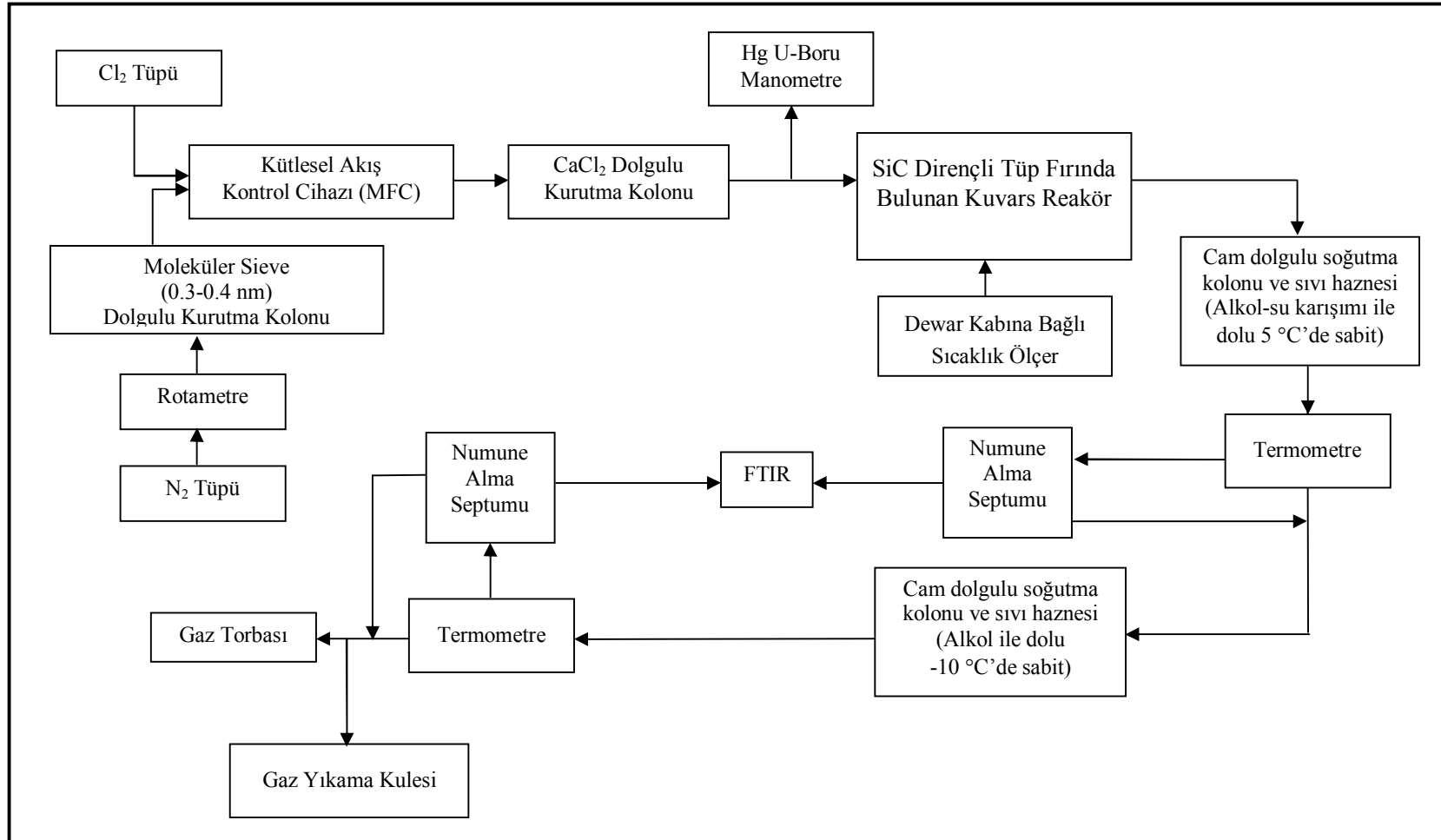
Şekil 4.27 : Üçüncü deney düzeneği genel görünümü

Üçüncü deney düzeneği ile gerçekleştirilmiş olan deneysel çalışma parametreleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Deneylerde ve sonrasında yapılmış olan analizler Deneysel Sonuçlar ve Öneriler bölümünde detaylı olarak ele alınmıştır. Sistemde soğutma sisteminde yapılmış olan cam boncuk değişikliği sayesinde soğutma verimi

yükseltilmiştir. Ayrıca çift ceketli sıvı haznelerinde bulunan teflon musluklar vasıtasıyla elde edilen sıvılar rahatlıkla -86 °C'lik dolapta soğutulmuş çift ceketli saklama haznesinde muhafaza edilebilmiştir.

Çizelge 4.7 : Üçüncü deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları

<i>Deney No</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Şarj Edilen B₄C miktarı (g)</i>	<i>B₄C Yığının Yüksekliği (mm)</i>	<i>Klor Besleme Debisi (ml/dakika)</i>	<i>Klor Besleme süresi (dakika)</i>
<i>1</i>	800	150	25	400	120

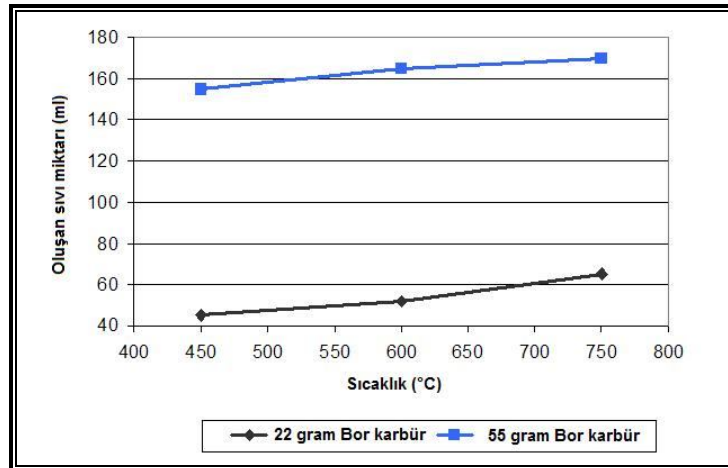


Şekil 4.28 : Üçüncü deney düzeneği akış diyagramı

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yerli hammadde kullanılarak BCl_3 gazı üretimi ile ilgili yapılan deneysel çalışmalara ait klor debisi, sıcaklık tane boyutu değişkenleri incelenmiş deneysel sistem geliştirmeleri yapılmıştır.

Birinci deney düzeneği ile yapılan çalışmalarda oluşan empürite analizleri deneysel sistem tasarımını geliştirmede önem taşıdığından Bölüm 4.3'te detaylı olarak incelenmiştir. Yapılan XRD ve EDS analiz sonuçlarında empürিতelerin $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve Al, Si, O_2 içeriğinin yüksek olduğundan, empürিতelerin alüminyum-silikat fiberden geldiği anlaşılmıştır. Çizelge 4.3'de belirtilmiş olan birinci deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları deneysel sonuçlar eklenmiş olarak Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Birinci deneysel çalışmalar sonucunda edilen bilgiler doğrultusunda analizler yapılamamıştır fakat deneylerde oluşan sıvı miktarları ölçülere tespit edilmiştir. Farklı B_4C miktarları ile tozun eşit yüzde miktarları harcanacak şekilde yapılan çalışmalarda oluşan sıvı miktarları Şekil 5.1'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Elde edilen sıvı miktarlarının çalışma sıcaklıkları ile doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda toz miktarı iki parametreyi etkilemektedir. Bunlar; tozun gazın geçişine engel olacağı için maksimum debiyi ve deneysel çalışmalarda üretilebilecek maksimum BCl_3 miktarını belirlemektedir.

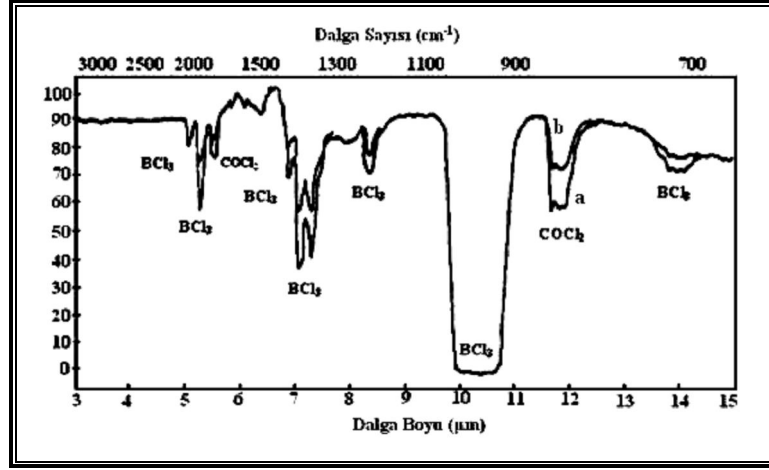


Şekil 5.1 : Birinci deneysel sistemde oluşan sıvı miktarlarının sıcaklıkla değişimi

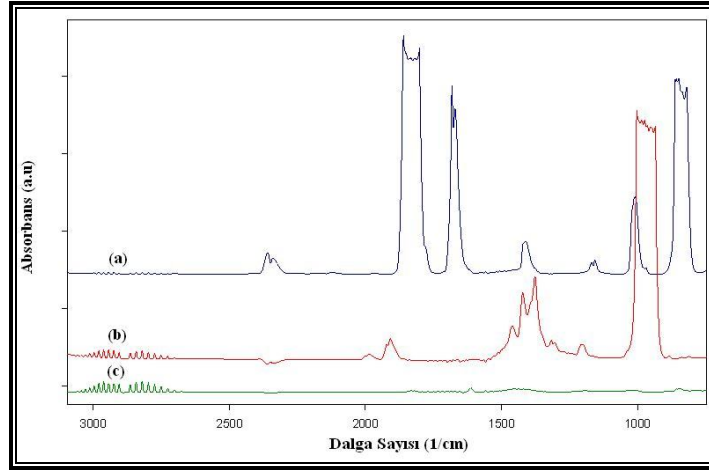
Çizelge 5.1 : Birinci deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları ve deneysel sonuçlar

<i>Deney No</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Şarj Edilen B₄C miktarı (g)</i>	<i>B₄C Yığın Yüksekliği (mm)</i>	<i>Klor Besleme Debisi (ml/dakika)</i>	<i>Klor Besleme Süresi (dakika)</i>	<i>Oluşan Sıvı miktarı (ml)</i>
1	450	22	3,5	500	68	45
2	450	55	9		170	155
3	600	22	3, 5		68	52
4	600	55	9		170	165
5	750	22	3,5		68	65
6	750	55	9		170	170

İkinci deneysel çalışmalar Çizelge 4.6’da belirtilmiş parametreler ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda klor belirlenen miktarda ve iki ayrı debi ile sisteme iletilmiştir. Deneysel çalışmalarda deney düzeneği geliştirildiğinden üretilen BCl₃ ve CCl₄ miktarları ayrı ayrı ölçülmüştür. FTIR analizleri NaCl pencereleli FTIR hücresi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler öncesinde hücre analizlere hazır olması için en az 3 defa vakuma alınarak N₂ gazı ile temizlenmiştir. Vakum altında bırakılan hücreye, hücrenin septumluğundan gaz enjektörler ile enjekte edilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen BCl₃ ve bünyesinde empürite olarak bulunan COCl₂ miktarları Şekil 4.22 ve 4.25’de görülen septumluklar ile numune alınarak FTIR ile analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR ile yapılan analizler kalitatif ve kantitatif olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kalitatif analizler gerçekleştirebilmek için, literatürden bulunan ve Şekil 5.2’de gösterilmiş olan BCl₃ ve COCl₂ gazlarının FTIR spektrumlarından yararlanılmıştır [45]. Ayrıca ölçümlerin kalibrasyonu için saf BCl₃, COCl₂, HCl gazlarının spektrumları çekilmiş ve spektrumlar Şekil 5.3’de gösterilmiştir.



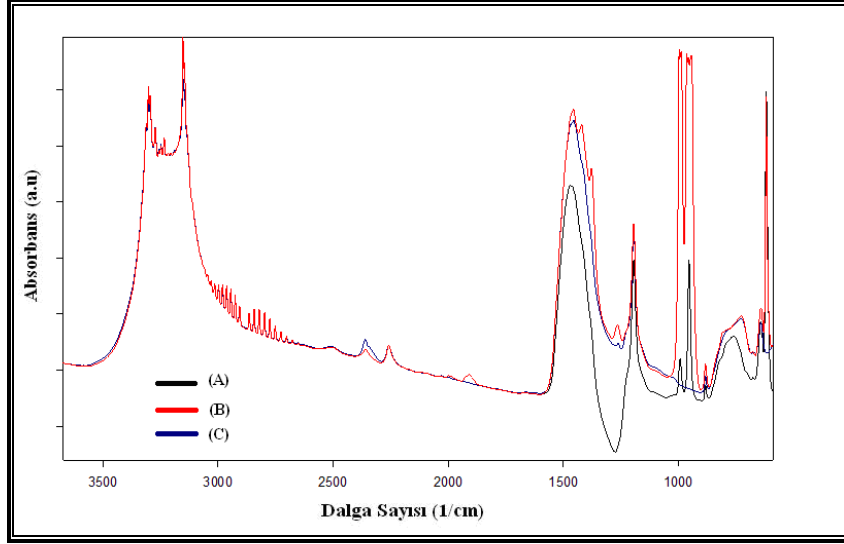
Şekil 5.2 : Literatürden elde edilen BCl_3 ve COCl_2 FTIR spektrumları a) 0.13 atm BCl_3 basıncı altında, b) 0.065 atm BCl_3 basıncı altında



Şekil 5.3 : Saf BCl_3 , COCl_2 , HCl gazlarının FTIR spektumları a) Saf COCl_2 , b) Saf BCl_3 , c) Saf HCl

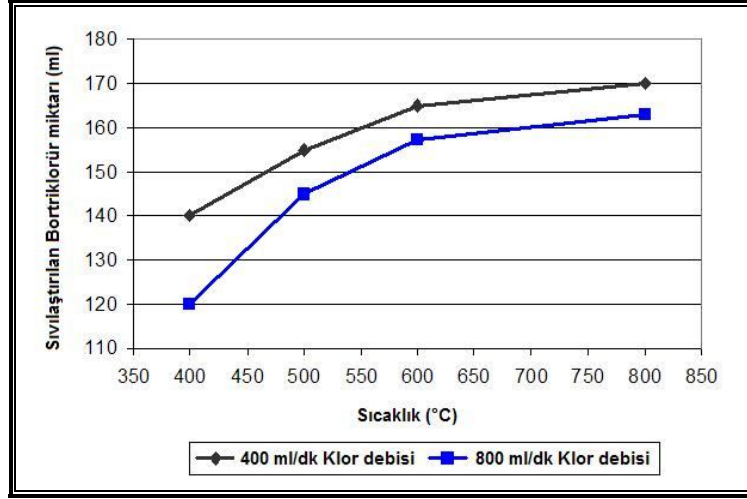
Deneysel çalışmalarda birinci kuvars spiralden sonra bulunan birinci septumluktan alınan numunelerin FTIR spektrumları çekilerek literatürdeki piklerle karşılaştırılmıştır. Bunun yapılmasının nedeni BCl_3 gazının üretiminin gerçekleştiğini kontrol etmektir. İkinci spiralden sonra bulunan ikinci septumluktan alınan numuneler ile yapılan analizler aynı şekilde literatürdeki spektrumlar ile karşılaştırarak üretilen BCl_3 gazının tamamının sıvılaşması kontrol edilmiştir. Kalitatif analizler için analizi yapılan örnek gazların FTIR spektrumları Şekil 5.4'te gösterilmektedir. Şekilde gösterilmiş olan kırmızı (B) ve siyah (A) spektrumlar farklı zamanlarda birinci septumluktan alınan numuneler, mavi (C) spektrum ise ikinci septumluktan alınan numunelere aittir. Siyah spektumun yaklaşık 1000 dalga boyuna denk gelen piklerin kırmızıya göre küçük olmasının nedeni, siyah analizin deney başlangıcında alınmış olmasından hatların BCl_3 ile tam olarak dolmamasından

kaynaklanmaktadır. Kırmızı spektrum ise hatların tamamen BCl_3 ile dolduğunu göstermektedir. Mavi spektrum olarak gösterilen numune BCl_3 'ün neredeyse tamamının ikinci soğutma kolonunda sıvılaştığını göstermektedir.

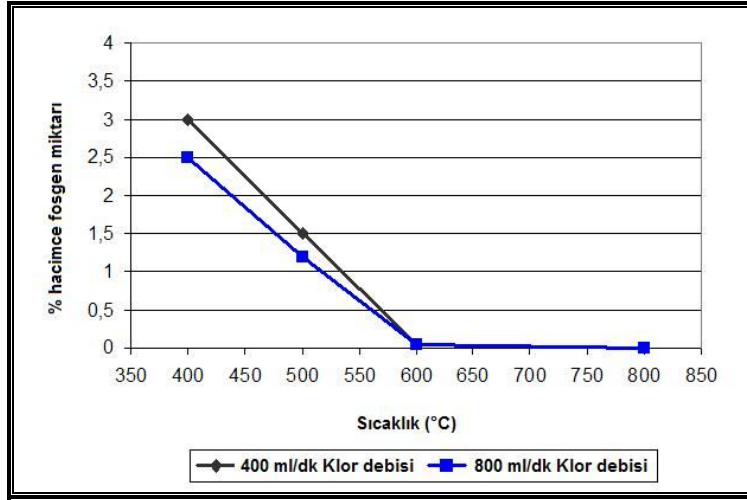


Şekil 5.4 : Kalitatif analiz spektrumları a) Birinci septumdeney başlangıcı
b) Birinci septum deneyde c) Deneyde ikinci septum

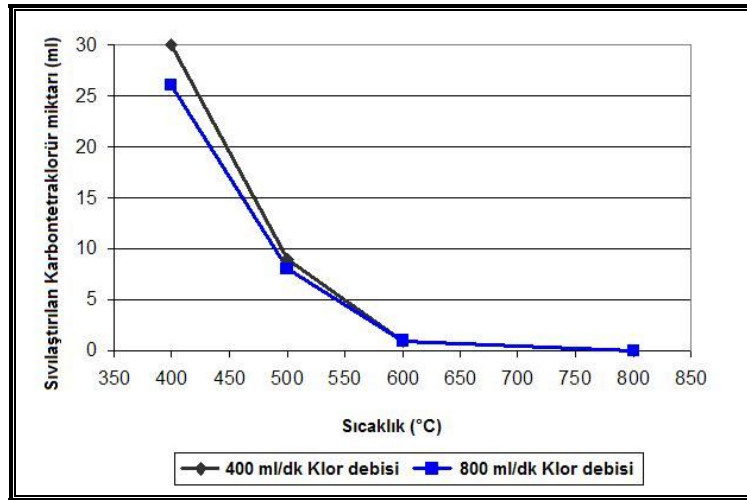
FTIR ile yapılacak kantitatif analizler için karşılaştırma spektrumlarının hazırlanması gerekmektedir. Karşılaştırma spektrumları için saf BCl_3 gazından başlanarak, % hacim olarak COCl_2 miktarının arttırılması ve karışımların spektrumlarının çekilmesi gerekmektedir. Kantitatif karşılaştırma spektrumları hazırlandıktan sonra deneysel çalışmalar sırasında kalitatif analizler için çekilen spektrumlar ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda üretilen gazın bünyesinde bulunan COCl_2 'nin % hacimce miktarı ölçülmüştür. Analizler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.2'de, üretilen BCl_3 , CCl_4 sıvı hacimleri ile % hacimce COCl_2 miktarı Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



a)



b)



c)

Şekil 5.5 : BCl_3 , CCl_4 ve COCl_2 ürünlerinin sıcaklık ve debi ile değişimi

Çizelge 5.2 : İkinci deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları ve deneysel sonuçlar

Deney No	Sıcaklık (°C)	Şarj Edilen B ₄ C miktarı (g)	B ₄ C Yığın Yüksekliği (mm)	Klor Besleme Debisi (ml/dakika)	Klor Besleme süresi (dakika)	Ürün Gazlar		
						BCl ₃ (ml)	COCl ₂ (% hacim)	CCl ₄ (ml)
1	400	110	18	400	285	140	3	30
2	500					155	1,5	9
3	600					165	0,05	1 (?)
4	800					170	X	X
5	400			800	142	120	2,5	26
6	500					145	1,2	8
7	600					157	0,04	1 (?)
8	800					163	X	X

(?) ile belirtilen miktarlar tahmini değerlerdir.

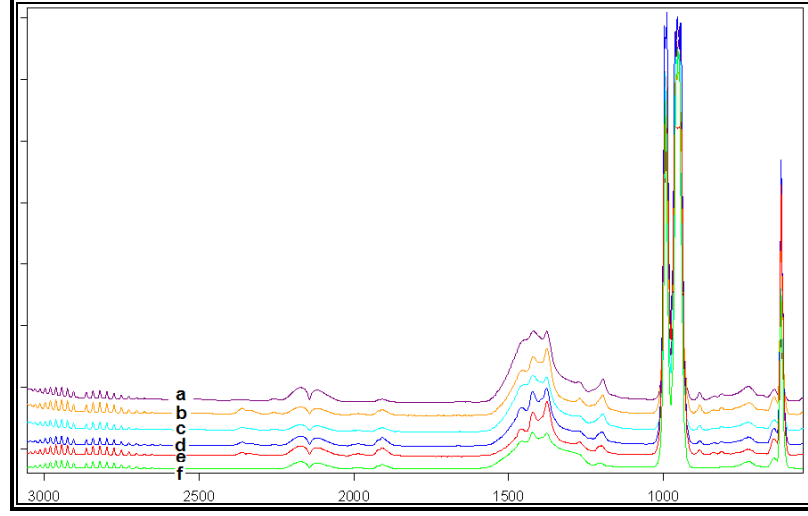
İkinci deney sistemi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda debinin yükselmesi oluşan ürünlerin azalmasına neden olmaktadır. Bunun nedeni Cl₂ gazının B₄C tozu ile reaksiyon için gerekli süreyi bulamaması söylenebilir. Sıcaklığın artması, BCl₃ miktarını arttırmakta; COCl₂ ve CCl₄ miktarını azaltmaktadır.

Üçüncü deneysel çalışmalarda Çizelge 5.3’de belirtilmiş olan parametreler kullanılmış ve analizler sonucunda elde edilen sonuçlar aynı çizelgede belirtilmiştir.

Çizelge 5.3 : Üçüncü deney düzeneği ile yapılan deneylerin çalışma koşulları ve deneysel sonuçlar

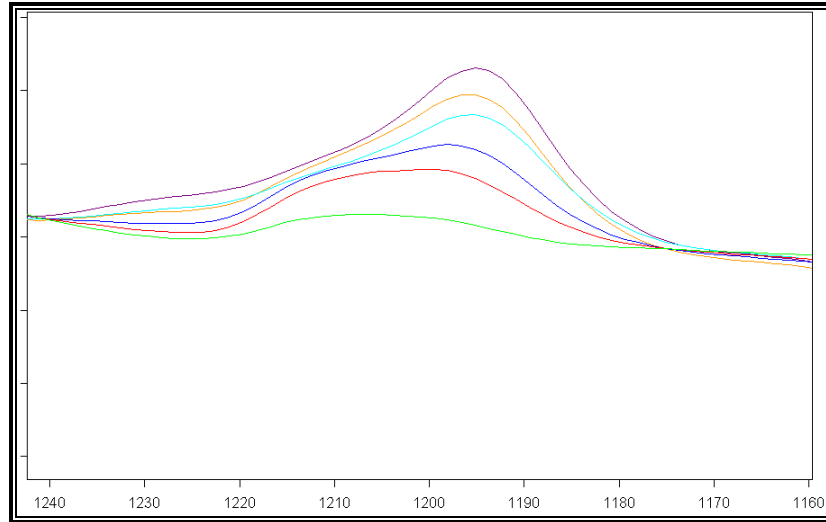
Deney No	Sıcaklık (°C)	Şarj Edilen B ₄ C miktarı (g)	B ₄ C Yığın Yüksekliği (mm)	Klor Besleme Debisi (ml/dakika)	Klor Besleme süresi (dakika)	Ürün Gazlar		
						BCl ₃ (ml)	COCl ₂ (% hacim)	CCl ₄ (ml)
1	800	150	25	400	120	130	X	40

Üçüncü deney düzeneğinde birinci ve ikinci septumluktan deneysel çalışmalar sırasında çeşitli zamanlarda FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.



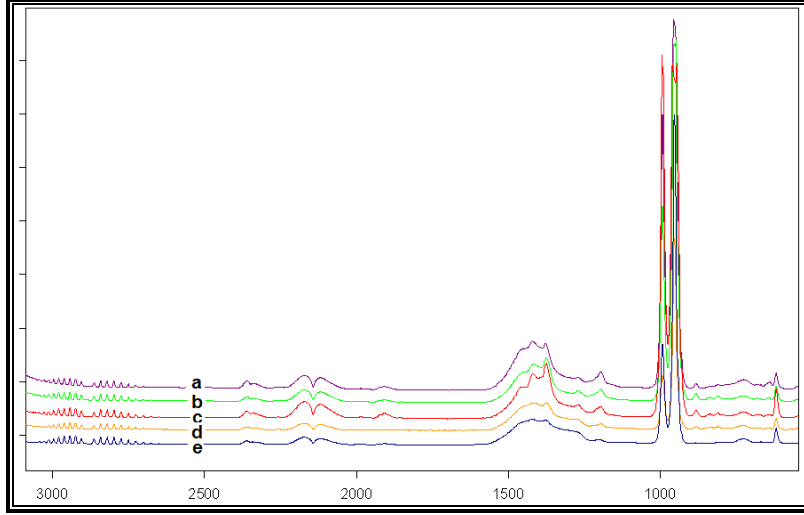
Şekil 5.6 : Birinci septumluktan yapılan FTIR analiz sonuçları a) 120 dk, b) 100 dk, c) 80 dk, d) 60 dk, e) 40 dk, f) 20 dk

BCl_3 için gerçekleştirilen kantitatif analizler için literatürden ve elde edilen deneyimler sonucunda 1000 dalga boyunda bulunan pikin yüksek konsantrasyonlarda doğru sonuç vermediği, birinci pik yerine yaklaşık 1200 de bulunan piklerin daha doğru sonuç verdiği anlaşılmıştır. Şekil 5.6’da gösterilmiş olan spektumun 1200’deki küçük pikleri detaylı olarak Şekil 5.7’de gösterilmiştir.



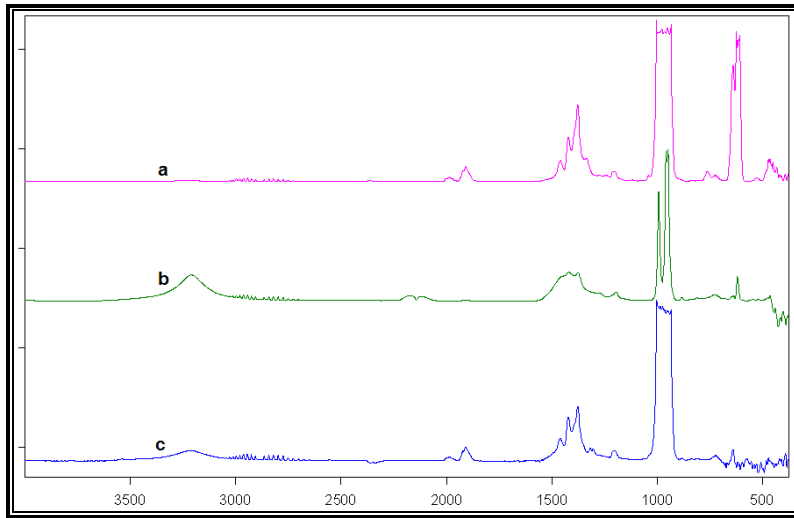
Şekil 5.7 : Birinci septumluktan yapılan BCl_3 ikincil piklerin FTIR analiz sonuçları Şekil 5.6 ve detaylı olarak Şekil 5.7’de görüldüğü gibi deneysel çalışmada klor gazının hatlara verilmesinden sonra belirtilen zamanlarda yapılan analizlerde reaksiyon sonucu oluşan bor triklorürün hatlara dolması sonucunda ikincil piklerinin

boyunun doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Üçüncü deney düzeneği ile yapılan çalışmada dikkat çeken bir diğer nokta ise 620'de bulunan piklerdir. Literatürden elde edilen bilgiler sonucunda bu pikin SiCl_4 olduğu anlaşılmıştır. Üretilen Bor Triklorürün bünyesinde SiCl_4 çıkmasının nedeni kuvars fırının kullanıma bağlı olarak ufalanmaya başlaması sonucu serbest kuvars tozunun klor gazı ile reaksiyona girmesi şeklinde açıklanabilir. Üçüncü deney düzeneğinde ikinci septumdan alınan numunelerin analizleri Şekil 5.8'de gösterilmiştir.

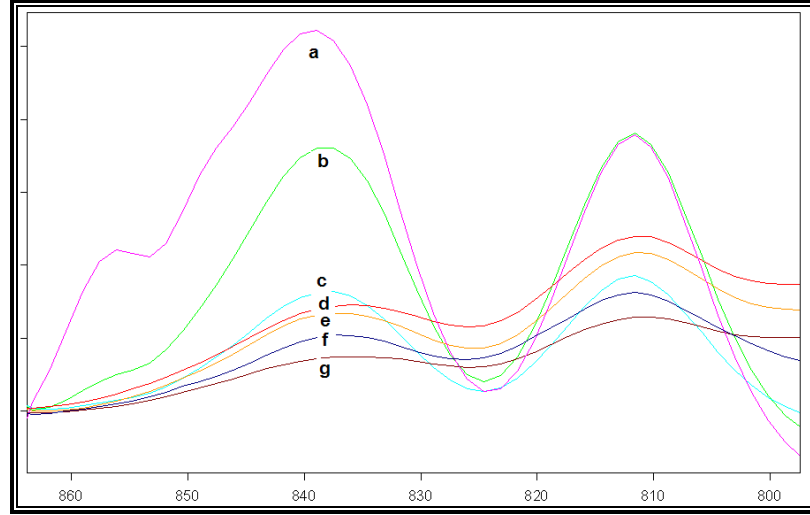


Şekil 5.8 : İkinci septumdan yapılan FTIR analiz sonuçları a) 105 dk, b) 85 dk, c) 65 dk, d) 45dk, e) 25 dk

Üretimi gerçekleştirilen gazın safiyeti için yapılan analizler Şekil 5.9 ve 5.10 da gösterilmiştir.



Şekil 5.9 : İkinci septumdan yapılan FTIR analiz sonuçları a) Birinci kolon sıvısı, b) 1 septum 120. dk, c) 99,999 safiyette Ticari BCl_3



Şekil 5.10 : Üretilen gazların fosgen safiyetinin ticari gazla karşılaştırılması a)1000 ppm fosgen, b) 200 ppm fosgen, c) 100 ppm fosgen, d) Üçüncü deney düzeneği 120 dk, e) Üçüncü deney düzeneği 100 dk, f) 99,999 safiyette BCl_3 , g) Üçüncü deney düzeneği 80 dk

Şekil 5.9 ve 5.10’da görüldüğü gibi yerli deneysel çalışmalar sonucunda fosgen empüritesi açısından ticari safiyette hatta daha saf BCl_3 üretimi gerçekleştirildiği görülmektedir.

Yerli Bor Karbür kullanılarak BCl_3 üretimi için yapılan deneysel çalışmalardan aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir;

- Sıcaklığın artması üretilen BCl_3 miktarını arttırmakta, COCl_2 ve CCl_4 miktarını azaltmaktadır.
- Sıcaklığın artması hem üretim verimini, hem de sistem kurulum ve işletim giderlerini artmaktadır.
- Debinin arttırılması ile üretim hızı artmakta fakat B_4C ile temas süresinin azalmasıyla beraber Cl_2 kullanım verimi düşmektedir.
- B_4C yığın yüksekliğinin arttırılması tek seferde üretilebilecek BCl_3 miktarını arttırmakta, fakat Cl_2 gazının geçişine direnç oluşturarak klor debisini kısıtlamaktadır.
- B_4C tozunun miktarının arttırılması Cl_2 gazının B_4C ile olan temas süresini arttırmakta dolayısıyla verimi arttırmaktadır.
- Geliştirilen deneysel sistem sayesinde yerli Bor karbür kullanılarak saflaştırmaya gerek kalmadan ticari saflıkta BCl_3 üretimi gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Bozkurt, D.**, *Bor Karbür Orjinli Bor Triklorür Gazından IR Lazer İle Sürekli Akış Altında Fosgen Giderilmesi*, 2007, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [2] <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=63>, alındığı tarih 26 Şubat 2008.
- [3] <http://specialtygasesofamerica.com/msds/boron-trichloride-msds.pdf>, alındığı tarih 26 Nisan 2008.
- [4] <http://www.airgas.com/documents/pdf/001005.pdf>, alındığı tarih 13 Ocak 2008.
- [5].**Mellor, J.W.**, 1946 *Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol V, Longmans, Gren and Co. Ltd, Newyork, pp. 129-131.
- [6] **Habashi,F.**, 1997. *Boron*, in *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. IV, pp 1986-2021, WILEY-VCH, Germany.
- [7] **Othmer, K.**, 1978. *Boron Halides*, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. IV, pp. 129-132, Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, New York.
- [8] http://www.airliquide.de/inc/dokument.php/standard/131/sc_prodat-BCl3.pdf, alındığı tarih 12 Ocak 2009.
- [9] **Epichem Group News**, First Quater 2007,Sigma-Aldrich Acquires Epichem Group.
- [10] **Bor Raporu**, 2003. *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası*, Ankara.
- [11] **Selçuk Cihangir, Serkan Özahıskanlı**, *Production and Applications of Boron Carbide*, Production of Hard Metal Compounds ders ödevi, İTÜ.
- [12] **Bor Karbür Ön Fizibilite Etüdü**, Mayıs 2003, *Planlama ve Bilgi İşlem Dairesi Başkanlığı*, Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü.
- [13] **GültekinGöller**, *Bor Karbür oluşum koşullarının belirlenmesi ve toz karakterizasyonu*, 1992,Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [14] **Material Safety Data Sheet,0CON-028,1999**, *Boron Carbide*, Logitech Ltd, Scotland,UK.

- [15] **Material Safety Data Sheet, MSDS 6, Boron Carbide, Lapmaster International Ltd, Devon.**
- [16] **Material Safety Data Sheet: MTG MSDS 22, 2008, Chlorine, Matheson Tri-Gas, Inc., New Jersey.**
- [17] **Material Safety Data Sheet: G-23, 1996, Chlorine, BOC Gases Division of the BOC Group, Inc., Murray Hill.**
- [18] http://encyclopedia.airliquide.com/images_encyclopedie/VaporPressureGraph/Chlorine_Vapor_Pressure.GIF, alındığı tarih 19 Şubat 2009.
- [19] **Material Safety Data Sheet: MAT04310, 2008, Carbon Tetrachloride, Matheson Tri-Gas, Inc., New Jersey.**
- [20] [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_tetrachloride_\(data_page\)#Material_Safety_Data_Sheet](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_tetrachloride_(data_page)#Material_Safety_Data_Sheet), alındığı tarih 27 Aralık 2008.
- [21] **Material Safety Data Sheet: G-67, 1996, Phosgene, BOC Gases Division of the BOC Group, Inc., Murray Hill.**
- [22] **Safety Data Sheet: AL099, 2005, Air Liquide, SA, France.**
- [23] <http://www.dfmg.com.tw/member/chemical/cas/75-44-5.htm>, alındığı tarih 24 Mart 2009.
- [24] **Habashi, F., Chlorination in Principles of Extractive Metallurgy Vol. III, pp 217-239, ISBN 2881240410, Gordon and Breach, New York.**
- [25] **Weber, H. C., Mass, M. and Guyer, A., 1937, Process for the Production of Boron Trichloride, United States Patent, No: 2097482 dated 2 November 1937.**
- [26] **Cooper, H. S., 1945, Method of Manufacturing Boron Trichloride, United States Patent, No: 2369212 dated 13 February 1945.**
- [27] **Smith. H. G., 1961, Preparation of Boron Trichloride, United Kingdom Patent, No: 874557, dated 10 August 1961.**
- [28] **Scheester, W.H., 1961, Method of Preparing Boron Trichloride From Boric Oxide and Silicon Tetrachloride, United States Patent, No: 2983583 dated 9 May 1961.**
- [29] **Becker, A. J., Careatti, D. R., 1977, Low Temperature Method of Producing Boron Trichloride in a Molten Bath, United States Patent, No: 4024221 dated 17 May 1977.**
- [30] **O'Hara, J.B., 1962, Production of Boron Trichloride, United States Patent, No: 3019089 dated 30 Jan 1962.**

- [31] **Iwai, T., Mizuno, H., Miura, M.**, 1982, Process for Producing Chloride of Elements of Group III, IV or V of Periodic Table, *United States Patent*, No: 4327062 dated 27 April 1982.
- [32] **Crano, J. C., DeLue, N. R.**, 1980, Preparation of Boron Trichloride, *United States Patent*, No: 4210631 dated 1 July 1980.
- [33] **Richardson, K. W.**, 1980 Method for Producing Boron Trichloride, *United States Patent*, No: 4239738 dated 29 October 1980.
- [34] **Delue, N.R. and Crano, J.C.**, 1980, Preparation of Boron Trichloride, *United Kingdom Patent*, No: 2045223 dated 29.1.1980.
- [35] **Schmoyer, L. F.**, 1978, Method of Manufacturing Boron Trichloride, *United States Patent*, No: 4125590 dated 14 November 1978.
- [36] **Metal Chlorides Corp.**, 1961, Improvements in or Relating to the Manufacture of Boron Trichloride, *United Kingdom Patent*, No: 867523 dated 10 May 1961.
- [37] **Irani, M. C.**, 1961, Methods of Manufacturing Boron Trichloride, *United States Patent*, No: 2997370 dated 22 August 1961.
- [38] **Kratel, G., Vogt, G. And Wiebke, G.**, 1974, Process for the manufacture of Boron Halides , *United States Patent*, No: 3839538 dated 1 Oct 1974.
- [39] **May, F. H. And Bradford, J.L.**, 1964, Production of Boron Trichloride by Hydrochlorination of Titanium Diboride, *United States Patent* No: 3144306 dated 11.8.1964.
- [40] **Marks, C.**, 1954. Process for the manufacture of boron nitride, *United Kingdom Patent*, No: 711254 dated 30.6.1954.
- [41] **Davis, R.C., Haimsohn, J.N. and Bashour, J.T.**, 1962. Manufacture of boron trichloride, *United States Patent*, No: 3025138 dated 13.3.1962.
- [42] **Kratel, G. and Vogt G.**, 1973. Process for manufacturing boron halides, *United States Patent*, No: 3743698 dated 3.7.1973.
- [43] **Anmelder, G.**, 1980. Verfahren zur kontinuierlichen darstellung von borhalogeniden, *German Patent*, No: 2826747 dated 3.1.1980.
- [44] **Jones, A.C., Williams, G. and Leese A.B.**, 1997. Process for producing boron trichloride, *United Kingdom Patent*, No: 2304104 dated 12.3.1997.
- [45] **Merritt, J.A. and Robertson, L.C.**, 1977. Removal of phosgene impurity from boron trichloride by laser radiation, *United States Patent*, No: 4063896 dated 20.12.1977.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Osman Cihan DEMİRHAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa, 07.Nisan.1984

Adres: Ataevler mah. Nilüfer Hatun cad. Anıtsal Sit.
Zümrüt Apt. D:6 Nilüfer/BURSA

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi:

- Agaogullari D., Aynibal F., **Demirhan O. C.**, and Duman I., 2009. *Mechanochemical Synthesis and Characterization of Titanium Diboride Powder*, TMS 2009 138th Annual Meeting and Exhibition, JOM Vol. 61, No. 2, pp.370, February 16 2009, San Francisco, California, USA.
- Agaogullari D., Aynibal F., **Demirhan O. C.**, and Duman I., 2009. *Synthesis of Titanium Diboride by Solid-State Reaction Between TiO₂, B₂O₃ and Mg*, SERES'09 I. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress, October 14-15 2009, Eskisehir, Turkey [Kabul Edildi].
- Agaogullari D., Aynibal F., **Demirhan O. C.**, and Duman I., 2009. *An Optimization Study for Separation of TiB₂ from a Solid-State Reaction Product by HCl Leaching*, SERES'09 I. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress, October 14-15 2009, Eskisehir, Turkey [Kabul Edildi].

Özgeçmiş:

7 Nisan 1984 yılında Bursa'da doğan Osman Cihan DEMİRHAN, 2002 yılında Bursa Ulubatlı Hasan Anadolu Lisesi'nden mezun olmuştur. 2002 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü kazanmıştır. Hazırlık eğitimi ile birlikte 5 yıl süren lisans eğitimi sonrasında 2007 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisi ünvanı ile mezun olmuştur. 2007 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Yüksek Lisans programında başladığı eğitime devam etmektedir.