

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ercan DİŞLEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HİDROJEN PEROKSİTİN STABİLİZASYONUNUN
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN PEROKSİDİN STABİLİZASYONUNUN
İNCELENMESİ

Ercan DİŞLEN
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu Tez 20/09/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza..... İmza..... İmza.....
Prof.Dr.Selahattin SERİN Doç.Dr.Bilgehan GÜZEL Yrd.Doç.Dr.Mehmet TUNCEL
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu Çalışma, Ç.Ü. Araştırma Fonu Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF-2005YL-26

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki hükümlere tabidir.

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN PEROKSİDİN STABİLİZASYONUNUN İNCELENMESİ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Ercan DİŞLEN

Jüri: Prof. Dr. Selahattin SERİN

Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL

Yrd. Doç. Dr. Mehmet TUNCEL

Farklı yöntemlerle üretilen hidrojen peroksitin üretimi sonrasındaki taşıma ve depolama sürecinde, yapısındaki aktif oksijen değeri düşmekte dolayısıyla pek çok alanda kullanılan hidrojen peroksitin fiziksel özellikleri etkilenmekte ve kalitesi düşmektedir. Bu çalışmada hidrojen peroksitin aktif oksijen değerinin azalmasını engellemek amacıyla stabilizatörlerin etkinliği araştırılmıştır. Kullanılan stabilizatörler; sodyum tripoli fosfat, sodyum heksameta fosfat, etilendiamin tetra asetik asit, sodyum silikat ve magnezyum silikattır. Hidrojen peroksit deterjanlar içerisinde sodyum perborat ve sodyum perkarbonat halinde kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada sodyum karbonat peroksihidrat bileşiği, bilinen üretim yönteminden farklı olarak kriyostat kullanılarak soğuk ortamda mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak elde edilmiştir. Ayrıca sodyum karbonat peroksihidratların zaman içindeki stabilizasyonu stabilizatörler kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan stabilizatörlerden en etkilisinin sodyum tripoli fosfat olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen peroksit, Sodyum karbonat peroksihidrat, Sodyum perborat, Stabilizasyon.

ABSTRACT
MSc THESIS

**THE SEARCH OF STABILIZATION OF THE HYDROGEN
PEROXIDE**

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
ÇUKUROVA UNIVERSITY

Ercan DİŞLEN

Jury: Prof. Dr. Selahattin SERİN

Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL

Yrd. Doç. Dr. Mehmet TUNCEL

Hydrogen peroxide can produce with different methods. But, while it's shipping and handling, active oxygen value decreases. Therefore, physical properties of hydrogen peroxide change and its quality reduces. In this study we examined the activities of the stabilzators on the prevention the decrease in the value of active oxygen. So, sodium tripolyphosphate, sodium hexametaphosphate, ethylenediamine tetra acetic acid, sodium silicate and magnesium silicate were used for stabilization of hydrogen peroxide. The hydrogen peroxide uses in detergents as sodium percarbonate and sodium perborate. In this study, sodium percarbonate complex was synthesized by different method from that are known while it was produced in mechanical mixer at cold conditions in the cryostat. Also, it was investigated that the stability of sodium percarbonate in the time period. The best of the used stabilizator has been searched sodium tripoly phosphate.

Keywords: Hydrogen Peroxide, Sodium carbonat peroxihydrate, Sodium perborate, Stabilization

TEŞEKKÜR

Ülkemizin zengin Soda ve Bor yataklarına sahip olduğu düşünülürken; deterjan sektöründe sodyum karbonat peroksi hidrat ve sodyum perborat üretiminde kullanılan hidrojen peroksitin stabilizasyonunun ihtiyacının kaçınılmaz olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple de ileride bu konuda çalışacak meslektaşlarıma çalışmalarımın faydalı olmasını diliyorum.

Bu çalışmayı yapmamda üstün deneyimlerinden faydalandığım ve çalışmalarım sırasında maddi manevi desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Selahattin SERİN'e (Ç.Ü. Kimya Bölüm Başkanı) teşekkür eder şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL'e ve Sayın Prof. Dr. Osman SERİNDAG'a bana gösterdikleri yakınlıktan ve güvenden dolayı saygılarımı sunar teşekkürü bir borç bilirim. Gerek literatür taraması sırasında gerekse laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü yardımcı benden esirgemeyen Arş. Gör. Cahit DEMETGÜL'e teşekkür ederim. Tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca sabır ve metanetle her zaman yanımda olan annem Güzide DİŞLEN, Babam Ergin DİŞLEN, kardeşim Demet DİŞLEN'e ve bir diğer kardeşim Zehra GÜNAYDIN ve ailesine teşekkür ederim. Ayrıca deneylerim ve tez yazımım sırasında yardımını ve desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen biricik eşim Esra ÖZBEN DİŞLEN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	II
ABSTRACT.....	III
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
TABLolar DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Peroksit.....	1
1.1.1. Tarihsel Gelişimi.....	1
1.1.2. Hidrojen Peroksitin Fiziksel Özellikleri.....	3
1.1.2.1.H ₂ O ₂ Çözeltilisinin Viskozitesi	4
1.1.2.2. Hidrojen peroksit çözeltisinin yüzey gerilimi.....	5
1.1.2.3. Katı sıvı faz diagramı.....	5
1.1.2.4.Sıvı Hidrojen peroksidin termal iletkenlik katsayısı.	6
1.1.3.Hidrojen Peroksidin Termodinamik Özellikleri.	6
1.1.3.1. Saflaştırma enerjisi.	6
1.1.3.2. Bozunma enerjisi	7
1.1.3.3. Standart elektrot potansiyeli.	7
1.1.4. Hidrojen Peroksidin Reaksiyonları.	7
1.1.4.1.Serbest Radikalik Bozunması.	8
1.1.4.2.Bozunma	8
1.1.4.3. Yer değiştirme tepkimeleri.	8
1.1.4.4. Moleküler Katılma Biçiminde.	8
1.1.4.5. İndirgeme Ajanı	8
1.1.4.6. Oksidasyon Ajanı olarak.	8
1.1.5.H ₂ O ₂ 'nin Endüstriyel Üretimi.	9
1.1.5.1.Elektrokimyasal Prosesler.	9
1.1.5.2.Oto oksidasyon prosesi.	10
1.1.5.3.Propanol Proses.	11

1.1.6. Hidrojen Peroksidin Dünyada ve Türkiye'deki Yıllık Üretim Durumu.	11
1.1.7. Hidrojen Peroksidin Kullanım Alanları .	13
1.2. Sodyumkarbonat Peroksihidrat Fiziksel Özellikleri.	14
1.2.1. Sodyumkarbonat Peroksihidrat ve Sodyum Perboratın Kullanım Alanları.....	14
1.2.2 Sodyum Karbonat Peroksi Hidrat Üretim Yöntemleri.	16
1.2.2.1.Yaş Yöntem.	16
1.2.2.2.Kuru Yöntem.	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.	18
3. MATERYAL VE METOD.	21
3.1. Materyal.	21
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.	21
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.	22
3.2. Metod.	23
3.2.1.Hidrojen Peroksidin Stabilizasyonu için Deneysel Yöntem.	23
3.2.2. Hidrojen Peroksidin Stabilizasyonunun Analiz Sonuçları.....	24
3.2.3. Sodyum Karbonat Peroksi Hidratın Elde Edilmesi.....	31
3.2.4. Sodyum Karbonat Peroksi Hidrat Sentezinin Aktif Oksijen Değerleri.....	31
3.2.5.Deneysel Sonuçların Hesaplanması.	35
3.2.5.1. % Hidrojen Peroksit.	35
3.2.5.2. Sodyum Karbonat Peroksi Hidrat İçerisinde Aktif Oksijen Tayini.....	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.	36
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. %H ₂ O ₂ - H ₂ O karışımının yoğunluk, kaynama noktaları, donma noktaları değerleri.....	4
Çizelge 1.2. Hidrojen peroksidin termal iletkenlik katsayısı.....	6
Çizelge 1.3. Türkiye’de hidrojen peroksidin sektörel tüketim oranı.....	12
Çizelge 1.4. Yıllara göre üretimler (Ton/yıl %50 Bazda).....	13
Çizelge 1.5. İthalat Durumu.....	13
Çizelge 1.6. İhracat Durumu.....	13
Çizelge 1.7. Sodyum Karbonat Peroksi Hidrat ve Sodyum Perboratın Mono ve Tetra Hidratının karşılaştırılması.....	15
Çizelge 2.1. Mollard ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın anlatıldığı özet tablo..	18
Çizelge 3.1. Hidrojen peroksit çözeltisine eklenen stabilizatör miktarları.....	23
Çizelge 3.2. EDTA bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.	24
Çizelge 3.3. Sodyumhekzametafosfat (SHMP) bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.....	25
Çizelge 3.4. STPP bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.	26
Çizelge 3.5. Sodyum Silikat bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.....	27
Çizelge 3.6. Magnezyum Silikat bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.....	28
Çizelge 3.7 Oda koşullarında ve Işıksız ortamda Hidrojen peroksit çözeltisinin bozunma değerleri.....	29
Çizelge 3.8. Optimum çalışma miktarlarının karşılaştırılması.....	30
Çizelge 3.9. Sodyum karbonat peroksi hidrat sentezin de bulunan ve zamanla değişen aktif oksijen değerler.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

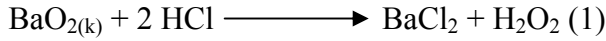
Şekil 1.1. H ₂ O ₂ 'nin Molekül Yapısının Gaz ve Katı hali.....	3
Şekil 1.2. Hidrojen peroksit çözeltisinin viskozitesi.....	4
Şekil 1.3. Hidrojen peroksit çözeltisinin yüzey gerilimi.....	5
Şekil 1.4. Katı-sıvı faz diyagramı.....	5
Şekil 1.5. Hidrojen peroksitin Saflaştırma Enerjisi.....	6
Şekil 1.6. Hidrojen peroksitin Bozunma Enerjisi.....	7
Şekil 3.1. EDTA bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi...24	
Şekil 3.2. Sodyum hekza meta fosfat (SHMP) bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.....	25
Şekil 3.3. Sodyum tripoli fosfat (STPP) bileşiğinin Hidrojen peroksit Çözeltisindeki bozunmaya etkisi.....	26
Şekil 3.4. Sodyum Silikat bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.....	27
Şekil 3.5. Magnezyum Silikat bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.....	28
Şekil 3.6. Magnezyum Silikat bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.....	29
Şekil 3.7. Belirlenen optimum çalışma miktarlarının karşılaştırmalı grafiği.....	30
Şekil 3.8. Sodyum karbonat peroksi hidrat sentezin de bulunan ve zamanla değişen aktif oksijen değerleri.....	34

1.GİRİŞ

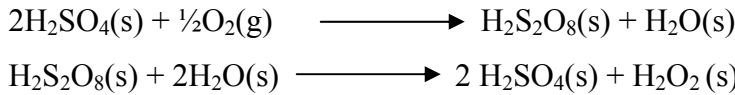
1.1. Hidrojen Peroksit

1.1.1. Tarihsel Gelişimi

Hidrojen peroksit ilk kez 1818 yılında Thennard tarafından yaş kimyasal metotla Baryum peroksitle nitrik asidin tepkimesinden üretilmiştir. Daha sonraki yıllarda hidroklorik asit, hidroflorik asit gibi asitlerle de aynı tepkimeler denenmiştir ve başarılı olunmuştur. Bu tepkimelerde tepkime kaplarının aşınması sebebiyle diğer yöntemler araştırılmıştır. Tepkime reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Daha sonraki yıllarda suyun elektrolizi üzerinden Hidrojen peroksit üretimi denenmiş ve 1878 yılında ilk üretim aşağıdaki tepkimede anlatıldığı gibi çalışılmıştır.



Bu yöntemde Sülfürik asitin, platin anotlu ve kurşun katotlu bir elektroliz cihazından geçerken katoda uygulanan 70 amp/dm²'lik akım ve reaksiyon ortamından 8°C'dan düşük sıcaklıkla geçmesi sağlanır ve o sırada oksijen bağlanır. Elde edilen ürünler H₂S₂O₈ 100°C'da distile edilir ve ortamdaki Hidrojen Peroksit ayrılır.(TEREM,H,N.,1968))

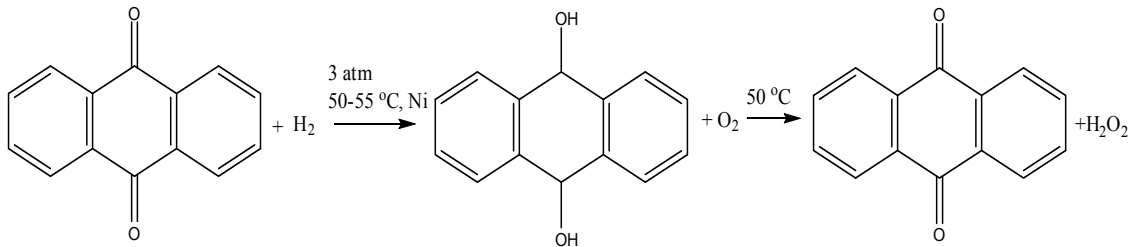
1901 yılında Manchot tarafından kullanılan yeni bir yöntem ile H₂O₂ elde edilir. Bu proseste katalizör olarak alkilantrakinonlar ve alkilantrakinonların çözüdüğüleri bir çalışma çözeltisi kullanılır. Alkilantrakinonlara sırasıyla Hidrojenasyon, Oksidasyon ve Ekstraksiyon işlemleri uygulanarak H₂O₂ elde edilir. Bu işlemler için kullanılan çalışma çözeltisi alkilantrakinonu çözebilecek bir apolar

çözücü ve hidrojenasyon basamağından sonra oluşan hidroantrakinonları çözebilecek bir polar çözücüden oluşur.

Alkil antrakinon apolar çözelti içerisinde çözülmüş ve içerisinde hidrojen gazı geçirilerek alkil hidro antrakinonlar elde edilmiştir. Bu işlem ekzotermiktir, reaksiyon ısı; çalışma çözeltisinin hidrojenarötere girmeden önce soğumasıyla ve/veya hidrojenasyona uğramış çalışma çözeltisinin soğumasıyla değişir.

Hidrojenasyon işleminden sonra çalışma çözeltisi katalizörün tüm etkilerini silmek için filtrasyon aşamasından geçmelidir. Oksidasyon ve ekstraksiyon aşamalarındaki katalizörün küçük bir izi bile H_2O_2 ' de stoklama sırasında önemli kayıplara yol açar ve önemli emniyet problemleri oluşturabilir bu açıdan filtrasyon basamağı çok önemlidir. Filtrasyon basamağından sonra oksidasyon basamağına geçilir. Oksidasyon aşaması boyunca hava hidrojenasyona uğramış çalışma çözeltisinin içerisinde geçirilir. Bu sayede çalışma çözeltisinde çözülmüş hidrokinonlar hava oksijeni ile oksidasyon tepkimesi verir. Hava, çalışma çözeltisi içerisine verilmeden önce aktif karbon üzerinden geçirilerek nemi alınır ve hava kalitesi artırılır. Sonrasında H_2O_2 ve yeniden alkilantrakinon oluşur ve apolar çözücüde çözünmediğinden dolayı çözelti fazından ayrılır. Ham olarak elde edilen H_2O_2 , katalizör yardımıyla oksitlenmiş çalışma çözeltisinden açığa çıkar.

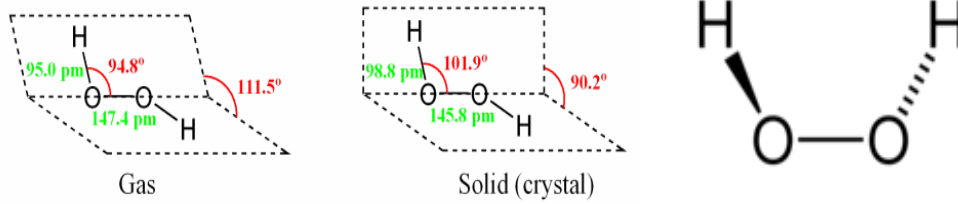
Ham H_2O_2 çözeltisi, %15-35 (a/a) konsantrasyonundan %50-70 (a/a) konsantrasyonuna ulaştıkları destilasyon kolonlarına beslenirler (Othmers,K., 1963).



1.1.2.Hidrojen Peroksitin Fiziksel Özellikleri

Hidrojen peroksitin kristal yapısı; O-O; O-H bağ uzunluğu, O-O-H bağ açısıyla tanımlanmıştır ve bu yapıda simetri merkezi bulunmamaktadır. Yapı nötron difraksiyon yapı tanımlama sistemiyle tanımlanmıştır.

Mesafe	Açı
O-O 1,453±0,007	O-O-H 102,7°±0,3°
O-H 0,988A°±0,005	



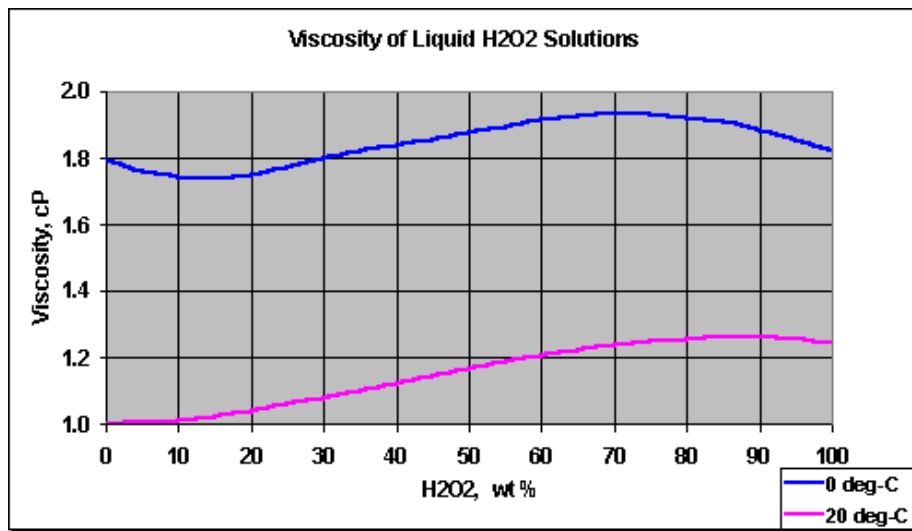
Şekil 1. 1. H₂O₂'nin Molekül Yapısının Gaz ve Katı Hali.

Hidrojen peroksit su ile %0-100 konsantrasyonlarında karışarak bir çözelti oluşturmaktadır. Çözelti içerisindeki H₂O₂ - H₂O konsantrasyonuna göre bu çözeltilerin; yoğunluğu (Easton, 1952), farklı sıcaklıklardaki viskozite değerleri, yüzey gerilimi (Phibbs,1951), donma ve kaynama noktaları gibi (Scatchard,1952), fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir (Anonymous).

Çizelge 1.1. %H₂O₂ - H₂O karışımının yoğunluk, kaynama noktaları, donma noktaları değerleri.

%H ₂ O ₂ - H ₂ O	Yoğunluk(gr/cm ³)	Kay.Nok (°C)	Don.Nok.(°C)
0	0,9971	100	0
10	1,0324	101,7	-6,4
20	1,0694	103,6	-14,6
30	1,1081	106,2	-25,7
40	1,1487	109,6	-41,4
50	1,1914	113,8	-52,2
60	1,2364	119,0	-55,5
70	1,2839	125,5	-40,3
80	1,3339	132,9	-24,8
90	1,3867	141,3	-11,5
100	1,4425	150,2	-0,43

1.1.2.1. H₂O₂ çözeltisinin viskozitesi



Şekil 1.2. Hidrojen peroksit çözeltisinin viskozitesi (Phibbs, 1951)

H₂O₂ buharının viskozite değeri lineer bir fonksiyon özelliği göstermektedir.

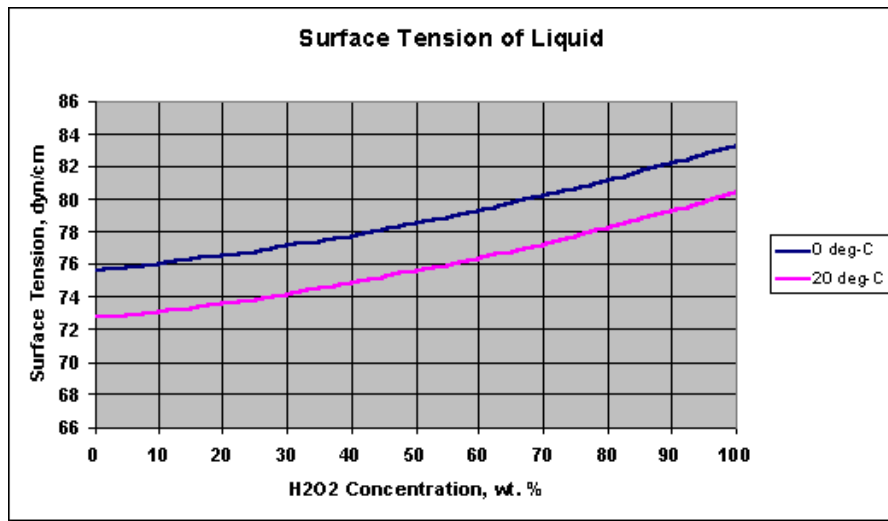
$$\mu V = 134 + 0,35(t-100) - 14*y_h$$

μV : Buharın viskozite değeri

t: 100 – 300 °C arasında

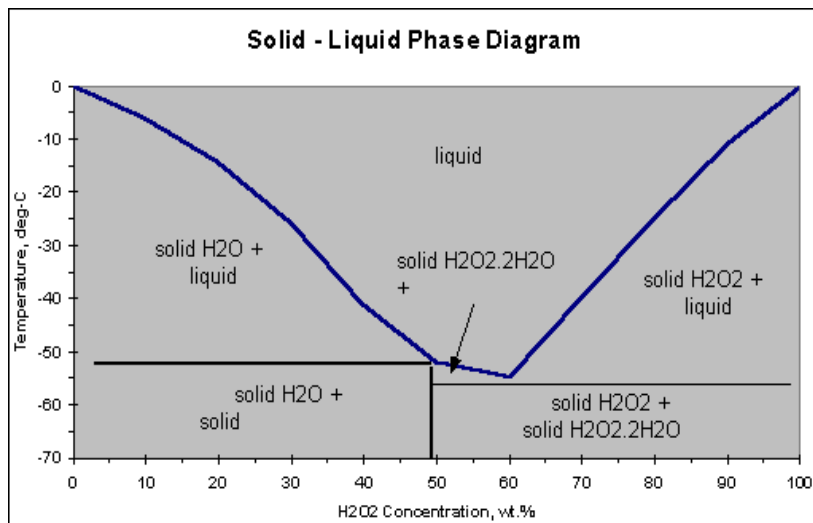
y_h : Buhar fazındaki H₂O₂ konsantrasyonu (Satterfield,1954)

1.1.2.2. Hidrojen peroksit çözeltisinin yüzey gerilimi



Şekil 1.3. Hidrojen peroksit çözeltisinin yüzey gerilimi(Phibbs, 1951)

1.1.2.3. Katı sıvı faz diyagramı



Şekil 1.4. Katı-sıvı-faz diyagramı (Giguere, P.A., 1975)

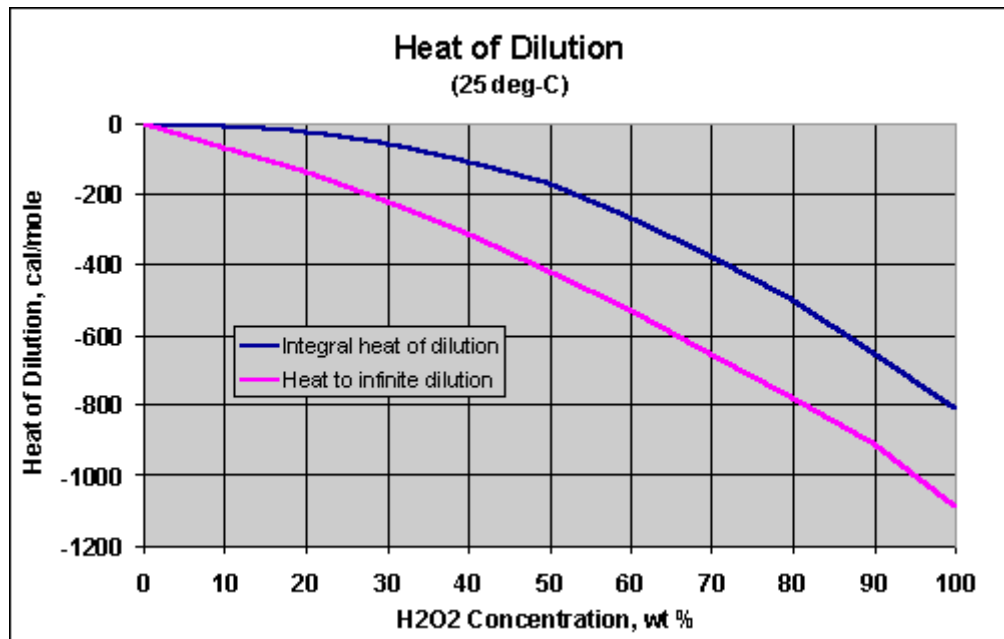
1.1.2.4.Sıvı Hidrojen peroksidin termal iletkenlik katsayısı.

Çizelge 1.2. Hidrojen peroksidin termal iletkenlik katsayısı

H ₂ O ₂ konsantrasyonu	$k \times 10^3$ (25°C)
% 0	1,44 kal. cm ⁻¹ .s ⁻¹ .°C ⁻¹
% 30 – 90	1328-1,36 kal. cm ⁻¹ .s ⁻¹ .°C ⁻¹

1.1.3.Hidrojen Peroksidin Termodinamik Özellikleri

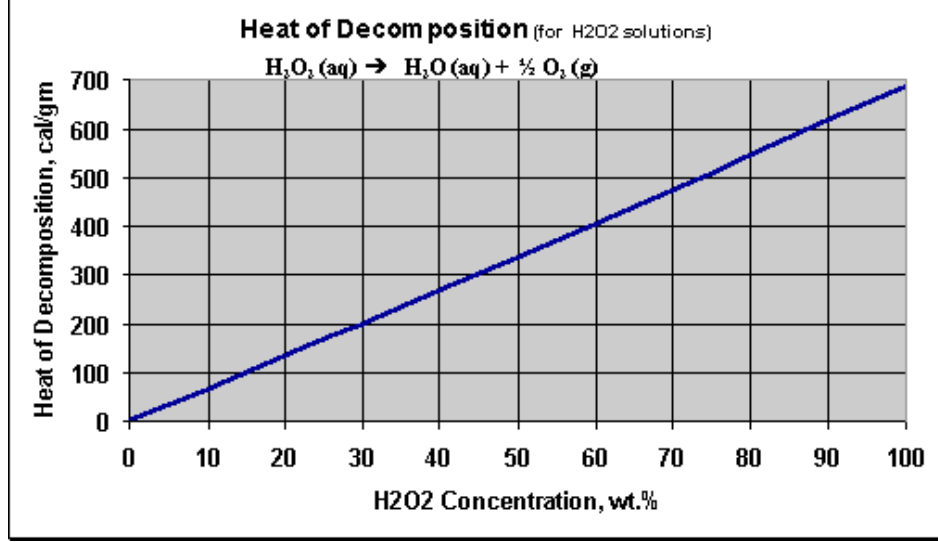
1.1.3.1. Saflaştırma enerjisi



Şekil 1.5. Hidrojen Peroksidin Saflaştırma Enerjisi (Giguere ve ark., 1955, Scatchard, 1952)

Not: 21°C'dan yüksek sıcaklıklarda tüm konsantrasyonlar için saflaştırma enerjisi ılımlı ekzotermik tepkimelerdir. Bu sıcaklığın altındaki bazı proseslerde endotermik tepkimeler mevcuttur.

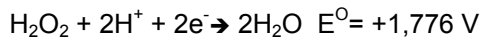
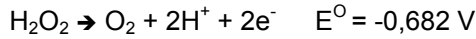
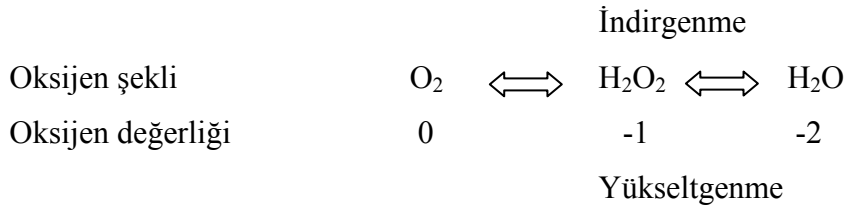
1.1.3.2. Bozunma enerjisi



Şekil 1.6. Hidrojen Peroksitin Bozunma Enerjisi (Giguere, 1975)

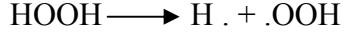
1.1.3.3. Standart elektrot potansiyeli

Hidrojen peroksidin indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri sonucunda moleküler oksijen ve suya dönüşümü aşağıdaki gibidir.



1.1.4. Hidrojen Peroksidin Reaksiyonları

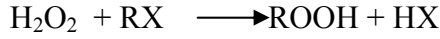
Hidrojen Peroksit birçok önemli tepkime vermektedir. Bu tepkimeler Serbest radikalik bozunma, bozunma, yer değiştirme tepkimeleri v.b gibi tepkimelerdir. Bu tepkimeler aşağıda verilmektedir.

1.1.4.1.Serbest Radikalik Bozunması

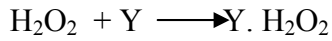
$\text{HOOH} \longrightarrow 2\cdot\text{OH}$ Güneş ışığı ile radikalik tepkimeler oluşur.

1.1.4.2.Bozunma

$2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ Bu tepkimede pH, sıcaklık homojen ve heterojen katalizörler etkilidir.

1.1.4.3. Yer değiştirme tepkimeleri

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{RX} \longrightarrow \text{ROOR} + 2\text{HX}$ Bu reaksiyonlar polimerizasyon tepkimelerinde başlatıcı ajan olarak kullanılır.

1.1.4.4. Moleküler Katılma Biçiminde**1.1.4.5. İndirgeme Ajanı**

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Z}_2 \longrightarrow 2\text{ZH} + \text{O}_2$ Hidrojen peroksit kendisinden daha kuvvetli oksidasyon ajanlarını indirger.

1.1.4.6. Oksidasyon Ajanı olarak;

Hidrojen peroksitlerin en önemli tepkimeleri organik ve inorganik bileşikleri okside etme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar katalizörler aracılığıyla geliştiği için tek basamaklı tepkimelerle gösterilmeleri zordur.

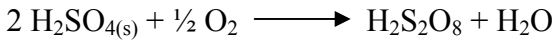
1.1.5. H₂O₂'nin Endüstriyel Üretimi

Günümüzde H₂O₂ Antrakinon proses(AO), propanol proses (shell) ve elektrokimyasal prosesler kullanılmaktadır.

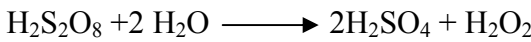
1.1.5.1.Elektrokimyasal Prosesler:

Sülfürik asit'den (H₂SO_{4(s)}) geçici olarak üretilen persülfat asidi veya persülfatlarla üretimi bilinmektedir. Bu üretim yöntemleri esnasında sülfirik asidin yanı sıra Amonium sülfatın ((NH₄)₂SO₄) derişik ve asidik bir çözeltisi veya Potasyum persülfat çökeltisi (K₂S₂O_{8(k)}) kullanılabilir. Ayrıca Ando ve Tanaka (2004)de anlattıkları gibi çeşitli katot ve anot türleri ile farklı akımlarda üretimler yapılmakta ve maliyet düşürme çalışmaları araştırılmaktadır.

1,3-1,6 yoğunluğunda kullanılan H₂SO_{4(s)} çözeltisi, platin anodlu ve kurşun katotlu bir elektroliz cihazından sürekli olarak geçer. Elektrotların bir diyafram ile ayrıldığı sisteme 70 amp/dm²'lik bir akım uygulanarak 8°C'dan düşük sıcaklıktaki bir ortamda tutulan Sülfürik asit (H₂SO_{4(s)}) anodik bir reaksiyon vererek 25gr/l Aktif oksijen içeren bir çözelti oluşur.



Bu çözelti 10-20 mm Hg vakum uygulanarak yapılan destilasyonla persülfat asidi bozunarak hidrojen peroksit oluşur.



Hidrojen peroksit, Sülfürik asit yerine amonyum sülfat kullanılarak yapılan deneylerde 25 amp/dm² ve 30-35 volt'luk bir akım ve 30 °C sıcaklıkta, yani daha ılıman koşullarda üretilebilir. Bu amaçla da farklı anot ve katotlarla birlikte farklı kimyasal maddeler kullanılarak H₂O₂ üretilmesi çalışmaları dünyanın pek çok yerinde yapılmaktadır (6. Beş yıllık kalkınma planı, 1991).

1.1.5.2. Oto oksidasyon prosesi

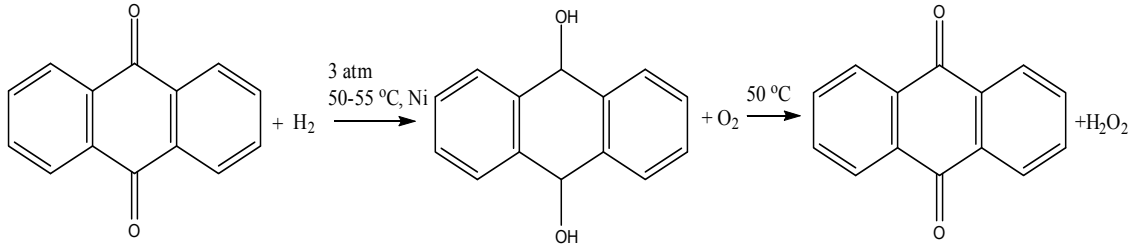
1901 yılında Manchot tarafından kullanılan yeni bir yöntem ile H_2O_2 elde edilmiştir. Bu proseste katalizör olarak alkilantrakinonlar ve alkilantrakinonların çözüdüğüleri bir çalışma çözeltisi kullanılır. Alkilantrakinonlara sırasıyla Hidrojenasyon, Oksidasyon ve ekstraksiyon işlemleri uygulanarak H_2O_2 elde edilir ve alkilantrakinonlar tekrar elde edilerek sisteme geri beslenir. Bu işlemler için kullanılan çalışma çözeltisi; alkilantrakinonu çözebilecek bir apolar çözücü ve hidrojenasyon basamağından sonra oluşan hidroantrakinonları çözebilecek bir polar çözücüden oluşur. Bu çözeltiler seçilirken Alkilantrakinon, alkilhidroantrakinonu iyi çözebilen ve oksidasyon basamağında çözücü buharları ile oksijenin tepkimeye girmemesi için buhar basıncı düşük çözeltiler seçilmelidir.

Alkilantrakinon; apolar çözelti içerisinde çözülmüş, içerisinden hidrojen gazı geçirilerek($50-55\text{ }^{\circ}\text{C} - 3\text{ atm}$ (6. Beş yıllık kalkınma planı) alkil hidroantrakinonlar elde edilmiştir. Bu prosesin kullandığı ilk yıllarda hidrojenasyon basamağında katalizör olarak Raney Nikeli(Ra-Ni) seçilmiştir. Sonraki yıllarda Ra-Ni yerine Paladyum Alümina ($\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$) katalizörleri ile daha verimli ve seçimli ürünler elde edilmiştir (8. Beş yıllık kalkınma planı, 1991). Hidrojenasyon işlemi ekzotermiktir, reaksiyon ısı; çalışma çözeltisinin hidrojenarötere girmeden önce soğumasıyla ve/veya hidrojenasyona uğramış çalışma çözeltisinin soğumasıyla değişir.

Hidrojenasyon işleminden sonra çalışma çözeltisi katalizörün tüm etkilerini silmek için filtrasyon aşamasından geçmelidir. Oksidasyon ve ekstraksiyon aşamalarındaki katalizörün küçük bir izi bile H_2O_2 ' de stoklama sırasında önemli kayıplara yol açar ve önemli emniyet problemleri oluşturabilir. Bu açıdan filtrasyon basamağı çok önemlidir. Filtrasyon basamağından sonra oksidasyon basamağına geçilir. Oksidasyon aşaması boyunca hava hidrojenasyona uğramış çalışma çözeltisinin içerisinden geçirilir. Bu sayede çalışma çözeltisinde çözülmüş hidrokinonlar hava oksijeni ile oksidasyon tepkimesi verir. Hava çalışma çözeltisi içerisine verilmeden önce aktif karbon üzerinden geçirilerek nemi alınır ve hava kalitesi artırılır. Sonrasında H_2O_2 ve yeniden alkilantrakinon oluşur ve çözelti fazından ayrılır. Ham olarak elde edilen H_2O_2 , katalizör yardımıyla oksitlenmiş

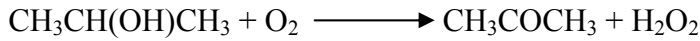
çalışma çözeltilisinden açığa çıkar. Alkilantakinonlar polar çözücüde çözünmediği için ortamdan ayrılır.

Ham H₂O₂ çözeltilisi, %15-35 (a/a) konsantrasyonundan %50-70 (a/a) konsantrasyonuna ulaştıkları destilasyon kolonlarına beslenirler (Othmers, 1963).



1.1.5.3. Propanol Proses

Oto-okside olmayan organik maddeler, oksijenle yükseltgenerek H₂O₂ meydana getirirler. Bu metotla en çok primer veya sekonder alkollerin sıvı fazda doğrudan oksijen veya hava ile oksidasyonu sonucunda ketonlar ile birlikte H₂O₂ elde edilir. En çok izopropil alkol (propanol) ile sekonder butil alkol tercih edilir.



Tepkimesi sonucu %15 - 20 konsantrasyonda H₂O₂ ve aseton ayrılır. Sulandırılan ve stabilizatör eklenen reaksiyon ürünü destile edilerek H₂O₂ ayrılır (6. Beş yıllık kalkınma planı).

1.1.6.Hidrojen Peroksidin Dünyada ve Türkiye'deki Yıllık Üretim Durumu

Hidrojen peroksidin dünya üretim kapasitesi 1,5 milyon ton civarında olup, bu kapasitenin yaklaşık %70'i dünyada 6 kız kardeş olarak bilinen Solvay / İnterox (Belçika), Degusa (Almanya), FMC/Foret (ABD), Atochem (Fransa), Kemira(Finlandiya), Mitsibishi(Japonya) firmaları tarafından üretilmektedir. Dünya piyasasında ve özellikle Avrupa'da belirleyici olan 6 kız kardeş bir anlaşma içinde hareket etmekte, Türkiye'deki üretimin kapatılması gerektiğini açıkça dile getirmekte

ve Türkiye'ye kendi ülkelerindeki fiyatların çok altında bir fiyatla mal teslim etmektedirler. Bununla birlikte bu ülkelerin istatistik kurumları da Hidrojen peroksit ihracat fiyatlarını ve ülke içindeki bedellerini ülke menfaatlerini öne sürdüklerinden yayınlamamaktadırlar.

Türkiye'nin yıllık 20.000 tonluk (%100 Hidrojen peroksit bazında) tüketimi, 1998 yılına dek batı ülkelerinden yapılan ithalat ile karşılanmakta iken ilk kez 1998 yılında AKKİM şirketler grubu tarafından kurulan hidrojen peroksit tesisi ile ihracat ve yurtiçi talebi karşılanmaya çalışılmaktadır.

Türkiye'deki tüketimin sektörlere göre dağılımı Çizelge 1.3'de yaklaşık olarak verilmektedir. Sektörün en önemli kullanıcıları; deterjan hammaddesi sodyum perborat üreticisi (ETİ HOLDİNG), kağıt üreticileri (SEKA) ve tekstil üreticileridir.

Çizelge 1.3.Türkiye'de hidrojen peroksidin sektörsel tüketim oranı.(8.5 yıllık Kalkınma Planı.,2001)

SEKTÖR	KULLANIM ORANI(%)
Tekstil	50
Kimya-Deterjan	30
Kağıt	20

Deterjan ham maddesi olan sodyum perborat, Eti Holding tarafından Bandırma'da 22.000 ton/yıl kapasiteli tesiste üretilmektedir. Bu üretim için yaklaşık 7.000 ton/yıl H₂O₂ (%70 temelde) kullanılmış ve 2000 yılına dek tamamen ithal edilmiştir. Eti holding 1970'li yıllardan beri Türkiye'de bir Hidrojen Peroksit tesisinin kurulması için gayret göstermiştir. Bu amaçla 1980'li yıllarda batılı üreticilerin teknoloji satmaması sebebiyle Rusya'dan temin edilen teknoloji ile Bandırma'da Rusların kurduğu tesiste, 1990 yılında, işletmeye alma aşamasında çıkan yangın sebebiyle bu çalışmaya ara verilmiştir

Halen ülkemizde Hidrojen peroksit üretebilecek iki tesis mevcuttur. Bu iki tesisten biri 1998 yılında üretime başlayan Yalova yolunda 36.000 Ton/Yıl (%50 bazda) kurulu kapasiteli Akkim Kimya Sanayi A.Ş. ne aittir.

Diğeri ise Bandırma’da 2000 yılı sonunda devreye giren ve AO prosesi ile üretim yapan, 40.000Ton/Yıllık (%50 bazda) kurulu kapasiteli Hidrojen Peroksit A.Ş. tesisidir. Bu tesisler kurulduktan sonraki yıllarda Türkiye’nin üretim, ithalat ve İhracat değerleri çizelgeler halinde aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. Yıllara göre üretimler (Ton/yıl %50 Bazda)

YILLAR	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Miktar(Ton,%50bazda)	7.466	11.200	11.178	23.117	13.770	13.956

Çizelge 1.5. İthalat Durumu.

YILLAR	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Miktar(Ton,%50)	30.635	22.445	25.052	14.358	10.058	10.261
Değer(Milyar TL)	499,6	2.121,3	2.367,6	13.056,9	950,6	969,7

Çizelge 1.6. İhracat Durumu.

YILLAR	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Miktar(Ton,%50)	–	1.048	2.538	2.848	12.032	7.164
Değer(Milyar TL)	–	79,1	93,2	93,4	394,6	235

1.1.7. Hidrojen Peroksidin Kullanım Alanları

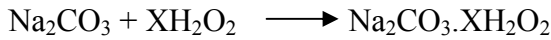
Hidrojen peroksitin %3-90 aralığındaki konsantrasyonları piyasada alıcı bulmaktadır. Bununla birlikte üreticiler %30-50-70-90’lık konsantrasyonlarda üretim yapmaktadırlar. Hidrojen Peroksidin kullanım alanları şunlardır:

- %3’den düşük konsantrasyonlardaki H₂O₂ ; lens çözeltilerinde temizleme ve enfeksiyon önleme maksadıyla kullanılmaktadır.
- %3’lük H₂O₂ ; diş macunlarında, sağlık ve kozmetik sektöründe, medikal aletlerin temizliğinde.
- %30’luk H₂O₂ ; laboratuvar uygulamalarında, elektronik sanayinde ve saç ağartıcılarda.
- %35-50’lik H₂O₂ ; kimyasal sentezlerde endüstriyel uygulamalarda, kağıt hamuru üretiminde, tekstil sektöründe ve deterjan sanayinde.

- %70'lik H₂O₂ ; Özel organik sentezlerde.

%90 ve üzeri konsantrasyonlu H₂O₂; askeri uygulamalarda (jet yakıt üretiminde) kullanılır. Suyun varlığının minimum olmasının istendiği durumlarda yüksek konsantrasyonlu H₂O₂ kullanılır (Othmers,K., 1963).

1.2. Sodyumkarbonat Peroksihidrat Fiziksel Özellikleri



Sodyum karbonat peroksi hidrat yukarıdaki tepkimeye göre oluşan ürüne verilen isimle anılmaktadır. X=1; 1,5; 2 olabilmektedir piyasada en çok X=1,5 olan yapısı bulunmaktadır. Sodyumkarbonat peroksihidratın (NaPC) kristal yapısı daha çok yoğunluğu ile belirlenmektedir, 0,9 – 1 gr/cm³ yoğunlukta monokristali hegzagonal prizma olarak(FR 2318112), monokristali düzenli rombohedral olarak(FR2355774), tanımlanır.

Hidrojen peroksidin içeriği: 2 farklı hesaplama yöntemiyle tanımlanır. Bunlardan bir tanesi % H₂O₂ miktarı ve diğeri de %O₂ miktarıdır. Bu tanımlamalar ayarlı potasyumpermanganat çözeltileriyle yapılmaktadır.

1.2.1. Sodyumkarbonat Peroksihidrat ve Sodyum Perboratın Kullanım Alanları

Bor doğada saf olarak bulunmamakta yaklaşık 230 farklı bor minerali halinde bulunduğu bilinmektedir. Endüstriyel amaçlı olarak Cam Sanayi, Seramik Sanayi, Nükleer Sanayi, Askeri & Zırhlı Araçlar, Elektronik-Elektrik ve Bilgisayar Sanayinde, İletişim Araçlarında, İnşaat-Çimento Sektöründe, Metalurji, Enerji Sektörü, Otomobil Sanayi, Tekstil Sektörü, İlaç ve Kozmetik Sanayi, Tıp, Kimya Sanayi, Temizleme ve Beyazlatma Sanayi, Tarım Sektörü, Kağıt Sanayi, Koruyucu Miknatıslar, Fotoğrafçılık, Kompozit Malzemeler, Spor Malzemeleri gibi pek çok sanayi alanında kullanılmaktadır.

Mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle sabun ve deterjanlara % 10 boraks dekahidrat, beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Çamaşır yıkamada deterjanlara katılarak kullanılan sodyum karbonat peroksi hidrat ve sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin veya sodyum karbonat peroksi hidratın yerini alması, sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C ' nin üstünde aktif hale geçerlerken klorlu temizleyiciler ve sodyum karbonat peroksi hidratlar ise her sıcaklıkta etkin olarak işlev görmektedir. Sodyum karbonat peroksi hidrata kaplama işlemleri uygulanarak depolama ömürleri uzatılabilmekte iken Sodyum Perboratın depolama kararlılığı daha iyidir. Ayrıca klorlu ağartıcıların çevresel açıdan zararlı olması ve renkli kumaşlara zarar vermeleri sebebiyle deterjan sanayinde kullanılması pek tercih edilmemektedir. Sodyum perkarbonat ise renkli ve şekilli kumaşlar için çok dengeli bir ağartma sağlar, bölgesel ağartma yapmadığı için kumaşın değerini korur ve çevresel zararı olmadığı için tercih edilmektedir (Takeda,1984).

Çizelge 1.7. Sodyum Karbonat Peroksi Hidrat ve Sodyum Perboratın Mono ve Tetra Hidratının karşılaştırılması.

	Kimyasal Yapısı	Aktif Oksijen	Aktif Oksijeni verdiği sıcaklık
Sodyum Perkarbonat	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$	14,0	Suda çözüldüğü her sıcaklıkta
Sodyum Perborat Monohidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	15,0	55°C
Sodyum Perborat Tetrahidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10,2	55°C

Ayrıca Sodyum Perkarbonata geçişte bir başka sebepten Sodyum Perborat kullanımı sonrasında çevreye zararlı borat birikmesini engelleme isteğidir. Bu sebeplerle deterjan sanayinde Sodyum Perborat ve klorlu ağartıcılardan Sodyum Perkarbonata bir geçiş istenmektedir.

1.2.2 Sodyum Karbonat Peroksi Hidrat Üretim Yöntemleri

1.2.2.1.Yaş Yöntem

Yaş yöntemde Sodyum karbonat ve Hidrojen peroksit çözeltisi karıştırılır ve Sodyum karbonat peroksihidrat kristalleri kurutulur. Yaş yöntemde elde edilen Sodyum karbonat peroksihidrat kristallerine en uygun kurutucu tipi akışkan yatak reaktörlerdir.

Yaş yöntemde Sodyum karbonat peroksi hidratin bir kısmı ana çözeltiliye saflaştırma prosesleri için geri beslendiğinden üretim verimi düşüktür. Ayrıca parçacık boyutunu geliştirmek için bir miktar ürün de yine geri beslenmektedir. Bu sebeptendir ki yaş yöntemle yapılan üretim metotları karmaşık sistemlerden oluşmaktadır.

1.2.2.2.Kuru Yöntem

Kuru yöntemde Sodyum karbonatın sulu çözeltisi ile Hidrojen peroksit, sprey kurutucularda birbirleri üzerine püskürtülür ve sıcak hava ile kurutulur.

Kuru yöntemde parçacık boyutu ayarlama, Sodyum karbonat çözeltisi ile Hidrojen peroksit birbirleri üzerlerine püskürtülürken kullanılan nozzle'larda ve parçacık boyutu ayarlama bazı sıkıntılar oluşmaktadır (Kim, 1984).

Bu çalışmanın amacı olarak iki hedef belirlenmiştir. Bu hedefler:

- Değişik stabilizatör maddeler kullanılarak H_2O_2 'nin bozunma süreci ve bu stabilizatörlerin etkinliklerinin incelenmesi
- Sodyum karbonat peroksi hidratin organik ve inorganik stabilizatörlerle sentezi ve kararlılığının incelenmesidir.

Hidrojen Peroksit stabilizatörü olarak, Etilen di amin tetra asetik asit (EDTA), Sodyum hekza meta fosfat (SHMP), Sodyum tri poli fosfat (STPP), Sodyum silikat, Magnezyum silikat kullanılmıştır. Bu stabilizatörlerin 9 hafta boyunca her hafta analizleri yapılarak stabilizasyon eğrileri çizilmesi amaçlanmıştır.

Yukarıda anlatılan Sodyum karbonat peroksi hidrat literatürde verilen üretim yöntemlerinden farklı bir çalışma sistemiyle; düşük sıcaklıklarda (-3, 8 °C arasında), farklı karıştırma (mekanik karıştırıcı), farklı kurutma yöntemleri(açık hava, düşük sıcaklık, ılıman koşullar) kullanılarak sodyum karbonat peroksi hidrat sentezlenmesi denenmiş ve üretilen sodyum karbonat peroksi hidratın zaman içerisindeki kararlılığı incelenmiştir. Bu denemeler sonucunda hidrojen peroksit için kullanılan stabilizatörler sodyum karbonat peroksi hidrat üretim yöntemlerinde de kullanılmış ve zaman içerisindeki aktif oksijen değerindeki azalma incelenmiştir. Sonuç olarak da bu deneylerin sonucunda sıvı ve katı formda tutturulmuş hidrojen peroksit için en uygun stabilizatörler araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Othmers,K., (1963), bazik çözeltilerde, alkali metal silikatların ana stabilizatör ajanları olduğunu belirtmiştir. Asıl stabilizatörler, metalik katalizörleri adsorplayan toprak alkali metallerin silikatları olarak belirtilmiştir. Alkali metal silikatlarına toprak alkali metalleri eklenerek toprak alkali metal silikatları elde edilebilir. Toprak alkali metal silikatların, su sertliği veya H₂O₂'nin üretiminden kaynaklanan safsızlıklara etki gösterdiği vurgulanmıştır. Fosfatlar veya organik şelatlaştırıcı ajanların kullanıldığı çeşitli sistemler, bazik çözeltiler için tanımlanmıştır. Safsızlık kaynakları üretimden gelebileceği gibi depolama sırasında kullanılan Alüminyum tankların aşınmasında oluşan korozyondan da oluşabileceği belirtilmiştir. Alüminyum tankların aşınmasından kaynaklanan kirliliğin azaltılmasında nitrat iyonlarının kullanıldığını belirtmişlerdir.

Mollard ve ark. (1977), %60 – 80 arasındaki konsantrasyona sahip olan H₂O₂ çözeltisi ile Na₂CO₃'ün mono hidratı veya hidratları %75 – 90 arasında Na₂CO₃ içeren karışımların kullanılarak 0,61 – 0,92 gr/cm³'lük yoğunluğa ve 250 – 610 mikron parçacık boyutuna sahip ürün elde edildiğini belirtmektedirler. Bu ürünler akışkanlaştırıcı ve mekanik karıştırıcı reaktörler kullanılarak elde edilmektedir.

Çizelge 2.1. Mollard ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın anlatıldığı özet çizelge.

Deney No	Reaktör tipi	Reak. Süresi	Reak. Sıc.(°C)	% H ₂ O ₂	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O	%Aktif O ₂	Verim % H ₂ O ₂
1	Akışkan	97dak.	20	67,1-70ml	150 gr	15,1	97,3
2	Mekanik karıştırıcı	60 dak	20	67,1	500	15,12	99,2

Brichard ve ark. (1984), Sodyum perkarbonatın sulu fazı ile Hidrojen Peroksit solüsyonu ve Sodyum karbonatın sulu çözeltilerinin tümünün evaporatörlerde suyu kurutmaya çalışıldığı bir prosesi anlatmıştır. Bu proses ürünleri, daha sonra akışkan yatak kurutucularda üzerine en az bir yoğunlaştırılmış fosfat bileşiği eklenerek yapılan bir kurutma sisteminden bahsedilmektedir. Brichard ve arkadaşları yaptıkları

çalışmada yoğunlaştırılmış fosfat olarak Sodyum Hekza Meta Fosfat kullanılması tavsiye edilmiştir.

Akışkan yatak kurutucusu içerisine 3 kg Sodyum perkarbonat tozu, yatak içerisine havanın giriş sıcaklığı 180°C, akış hızı 50 m³/h ve yatak içi sıcaklığı 68 – 70°C olduğu bir ortamda ağırlıkça %24,6 H₂O₂, %0,75 MgSO₄ karışımı 25 °C sıcaklıkla ve 1.494 kh/h hızla spray edildiği söylenmiştir. İkinci bir çözeltide ağırlıkça %30 Sodyum karbonat, %1,2 Sodyum Silikat (36 Baume), 1kg ürün için yaklaşık 140 g demir içerecek kadar demir klorür, %0,95 Sodyum Hekza Meta Fosfat çözeltisi 45 °C sıcaklık ve 2,58 kg/h akış hızı ile ikincil atomizere gönderildiğinden bahsedilmiştir. Ayrıca aynı deneyin Sodyum Hekza Meta Fosfat kullanılmadan fosfat etkisi olmadan ürün kalitesi incelenmesi maksadıyla yapıldığı belirtilmiştir.

Anlatılan deneylerde demirin, Sodyum perkarbonat üzerindeki bozucu etkisinin sodyum hekza meta fosfat bileşiği olduğu durumda aktif oksijen 7 – 11 arasında değişirken sodyum hekza meta fosfat olmadığı durumda da maksimum 6,4 olduğu ve aradaki farkın sodyum hekza meta fosfattan kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Bewersdorf ve ark. (1996), Sodyum perkarbonat üretimi için akışkan yatak kurutucularında, sulu Sodyum karbonat ve Hidrojen peroksit çözeltilerini birbirleri üzerlerine püskürtüldüğü bir yöntem üzerine çalışmışlardır. Bu iş için de borularda kristalleşmeyi önleyen fosfor bileşiklerine gereksinim olmadan 3 farklı boruya sahip atomizer kullanılarak bu problemin aşıldığı anlatılmaktadır. Borulardan bir tanesi tüm çözeltinin ağırlıkça %20 sini içeren Sodyum karbonatın sulu çözeltisini, ikincisi ağırlıkça %40 – 70 arasındaki Hidrojen peroksit çözeltisini, üçüncüsü ise ürünün düşük granüllü kısmının su ile karıştırılıp tekrar sisteme verildiği boru olduğu anlatılmaktadır.

Schutte ve ark. (2000), akışkan yatak reaktörlerde molar oranı 2:3 olacak şekilde Sodyum karbonat ve Hidrojen peroksitin spray edildiği ve ürün olarak da Sodyum perkarbonat oluştuğu belirtmektedir. Sodyum perkarbonat bileşiğinin aktif oksijen değerliğini korumak için Sodyum sülfat kullanılarak dış tabakasının kaplanması anlatılmaktadır. Yatak sıcaklığı 35 – 100 °C arasında tutulmaya çalışılmış, Sodyum perkarbonat % 10 – 25 arasında, Sodyum sülfat da % 2 – 10

arasındaki değerlerde geri kalan kısım da stokiyometrik olarak Sodyum karbonat ve Hidrojen peroksit olacak şekilde optimum koşullara ulaşıldığı belirtilmiştir. Akışkan hava sıcaklığının optimum 80 – 120 °C arasında işletildiği, Sodyum sülfatın sulu çözeltisinin de 50 – 80 °C sıcaklığındaki yatak üzerine püskürtüldüğü açıklanmıştır.

Aktif oksijen değeri 12,4 – 14,0 aralığında değişirken deterjan içerisinde 8 hafta sonundaki aktif oksijen değerinde en fazla %5 düşme olduğu belirtilmiştir.

Schuette ve ark. (1999), Sodyum perkarbonat stabilitesini arttırmak için bir veya daha fazla sayıda malzeme ile kaplaması yapılabildiğini açıklamaktadır. Bu çalışmada kullanılan Sodyum sülfatın Sodyum perkarbonata göre ağırlıkça %0,5 – 25 arasındaki değerleri çalışılmış ve % 2 – 10 arasındaki değerlerin optimum çalışma koşulları olduğu bulunmuştur. Bunun gibi çalışmada ölçülen optimum değerler; akışkan yatak sıcaklığı için 50 – 80 °C, beslenen hava sıcaklığı 50 – 200 °C, parçacık sıcaklığı 80 – 120 °C'dır. Bu değerlerle yapılan Sodyum perkarbonat bileşiğinin zamanla aktif oksijen bileşiğindeki değişimi de 1. gün: 14,2; 7. gün: 13,5; 4. hafta:13,6; 8. hafta 13,5 olarak bulunduğu belirtilmektedir.

Kim ve ark. (1998), bu çalışmada granül Sodyum perkarbonat üretimi ve kararlı hale getirilmesini, takip eden basamaklar halinde anlatmışlardır. Hidrojen peroksit direk olarak susuz Sodyum karbonat üzerine spraylenmiş ve yaş yöntem ile Sodyum perkarbonat üretilmiştir. Bu şekilde oluşan Sodyum perkarbonat üzerine magnezyum sülfatın % 0,01 – 3,0 arasında değişen oranları ve sodyum silikatın % 0,1 – 5,0 (36 Baume) arasında değişen oranlardaki kısmı ilave edilerek üretim yapıldığı anlatılmıştır. Akışkan yatak içerisine hava akış hızı 0,5 – 3,0 m³/dak, sıcaklığı 20 – 80°C arasında ve reksiyon sıvısı sıcaklığı -5 - 20°C arasında olup reaksiyon karışımının 20°C'ın üzerine çıkmaması gerektiği belirtilmiştir. Bu şekilde üretilen Sodyum perkarbonatın depolama stabilitesinin iyi olduğu, soğuk sudaki çözünürlüğü, kirliliklerden arındırılmasının da iyi olduğu söylenmiştir.

3.MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Sodyum karbonat : $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ yapı formülüne sahip Merck firmasından satın alınmıştır. Hidrojen peroksit ile tepkimeye sokularak Sodyum karbonat peroksi hidrat üretilmesi amacıyla kullanılmıştır (MA=106 gr/mol).
2. Hidrojen peroksit : $[\text{H}_2\text{O}_2]$ yapı formülüne sahip olup piyasadan çeşitli konsantrasyonlarda temin edilmiştir (MA=34 gr/mol).
3. Sodyumtripolifosfat : $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ Yapı formülüne sahip olup Hidrojen peroksitin stabilizasyonu ve Sodyum karbonat peroksi hidratın üretim çalışmaları sırasında stabilizasyon amacıyla kullanılmıştır (MA= 368 gr/mol).
4. Sodyumheksametafosfat : $[(\text{NaPO}_3)_6]$ Yapı formülüne sahip olup Hidrojen peroksitin stabilizasyonu ve Sodyum karbonat peroksi hidratın üretim çalışmaları sırasında stabilizasyon amacıyla kullanılmıştır. Piyasadan temin edilmiştir (MA=612 gr/mol).
5. Etilendiamintraasetikasit : $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8]$ Yapı formülüne sahip olup Hidrojen peroksitin stabilizasyonu ve Sodyum karbonat peroksi hidratın üretim çalışmaları sırasında stabilizasyon amacıyla kullanılmıştır. Piyasadan temin edilmiştir (MA= 292 gr/mol).
6. Sodyumsilikat : $[\text{Na}_2\text{O}.x \text{SiO}_2]$ Yapı formülüne sahip olup Hidrojen peroksitin stabilizasyonu ve Sodyum karbonat peroksi hidratın üretim çalışmaları sırasında stabilizasyon amacıyla kullanılmıştır. Piyasadan temin edilmiştir (MA=122 gr/mol).
7. Magnezyumsilikat : $[\text{MgO}.\text{SiO}_2]$ Yapı formülüne sahip olup Hidrojen peroksitin stabilizasyonu ve Sodyum karbonat peroksi hidratın üretim çalışmaları sırasında stabilizasyon amacıyla kullanılmıştır. $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{O}.x \text{SiO}_2$ den elde edilmiştir (MA=100 gr/mol).

8. Potasyum permanganat : $[KMnO_4]$ Yapı formülüne sahip olup Hidrojen peroksitin ve Sodyum karbonat peroksi hidratın aktif oksijen değerlerinin belirlenmesi sırasında kullanılır. 0,1N'lik çözeltisi halinde Merck firmasından temin edilmiştir.
9. Sülfürik asit : $[%98 H_2SO_4]$ Yapı formülüne sahip olup Merck firmasından temin edilmiştir. Sodyum karbonat peroksi hidrat ve Hidrojen peroksitin aktif oksijen değerinin belirlenmesi sırasında ortamı asitlendirmek amacıyla kullanılır (MA= 98 gr/mol).
10. Fosfonik Asit: $[H_3PO_3]$ Sodyum karbonat peroksi hidrat üretimi sırasında ortamdaki asitliği düzenleyici olarak kullanılmaktadır (MA=82 gr/mol).

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

1. Kriyostat: Sodyum karbonat ve Hidrojen peroksitin tepkimeye girdiği tekime kabının düşük sıcaklıkta (0 – 8 °C) sabit tutulması amacıyla kullanılmıştır.
2. Mekanik Karıştırıcı: Sodyum karbonat ve Hidrojen peroksitin tepkimesi sırasında ortamın homojen olarak karıştırılması amacıyla kullanılmıştır
3. Sıcak hava makinesi: Sodyum karbonat peroksi hidratın üretilmesinden sonra kurutması için hava akımı sağlamak amacıyla kullanılmıştır.
4. Büret: Hidrojen peroksit ve Sodyum karbonat peroksi hidratın aktif oksijen değerliğinin belirlenmesi için yapılan ayarlı $KMnO_4$ ile titrasyonu sırasında kullanılır.
5. Soğutma dolabı: Hazırlanan Sodyum karbonat peroksi hidratın bozunma etkisini azaltmak için soğutulan numuneleri saklamada kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1.Hidrojen Peroksidin Stabilizasyonu için Deneysel Yöntem

Hidrojen peroksidin 250 ml'lik stok çözeltilerine stabilizatör olarak kullanılan kimyasal maddeler üç farklı oranda (200 mg/250 ml çözelti, 500 mg/250 ml, 1000 mg/250 ml). eklenmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrojen peroksit çözeltilisine eklenen stabilizatör miktarları.

Stabilizatör	Eklenen miktarlar, mg		
	200	500	1000
Sodyumtripolifosfat (STPP)	200	500	1000
Sodyumheksametafosfat (SHMP)		500	1000
Etilendiamintraasetikasit (EDTA)	200	500	1000
Sodyumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)		500	1000
Magnezyumsilikat ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)		500	1000

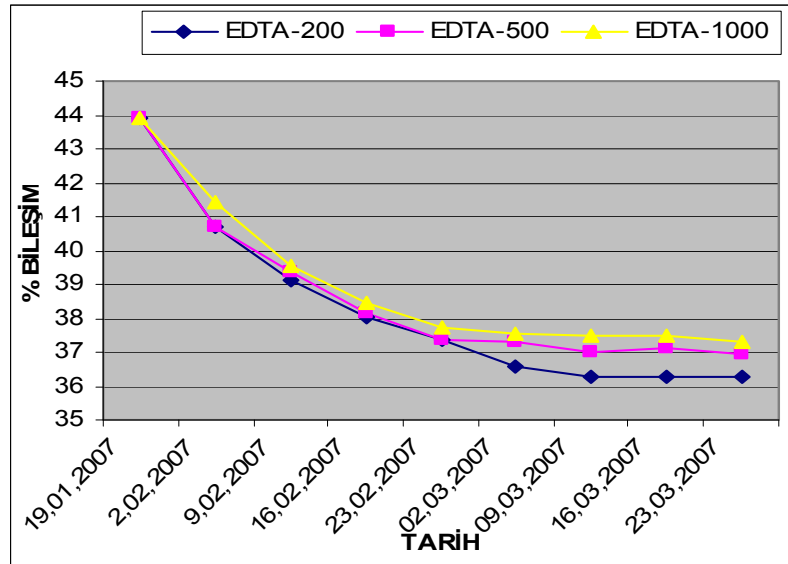
Stabilizatörlerin etkinliğinin incelenmesi amacıyla içinde stabilizatör bulunan hidrojen peroksit örnekleri 9 hafta ağzı açık polietilen kaplarda oda koşullarında bekletilmiştir. Ayrıca saklama koşullarının etkinliğinin incelenmesi amacıyla stabilizatör eklenmeyen hidrojen peroksit örnekleri oda koşullarında ve ışık almayan ortamda 9 hafta bekletilmiştir. Dokuz hafta bekletilen tüm örneklerden aynı periyotta (1er haftalık periyotlarla) 0.1088 – 0,3361 gr aralığında numune alınarak asidik ortamda (%5 H_2SO_4 çözeltisi ile karıştırılmış olarak) 0,1 N'lik ayarlı KMnO_4 çözeltisi ile 2'şer kez titrasyon yapılmış (birbirinden farklı sonuçlar varlığında ise 3. kez titrasyon yapılarak birbirine yakın) hidrojen peroksidin bulunan % konsantrasyon değerlerinin ortalamaları alınarak sonuçlar elde edilmiştir. İlk hafta stabilizatörler eklenmeden alınan numunelerin ölçüm sonuçlarına göre o haftaki Hidrojen peroksidin % konsantrasyonu tüm numuneler için bulunan değer % 43,92'dir (Anonymous-a).

3.2.2. Hidrojen Peroksit Stabilizasyonun Analiz Sonuçları

EDTA bileşiği,250 ml'lik Hidrojen peroksit çözeltisine, 200mg, 500mg, 1000mg ilave edilerek 9 hafta boyunca stabilizasyonu incelenmiştir.

Çizelge 3.2. EDTA bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.

EDTA			
TARİH	200mg	500mg	1000mg
19,01,2007	43,924	43,924	43,924
2,02,2007	40,689	40,725	41,446
9,02,2007	39,111	39,369	39,572
16,02,2007	38,003	38,129	38,427
23,02,2007	37,345	37,377	37,714
02,03,2007	36,586	37,306	37,531
09,03,2007	36,288	37,008	37,502
16,03,2007	36,281	37,103	37,487
23,03,2007	36,247	36,929	37,279

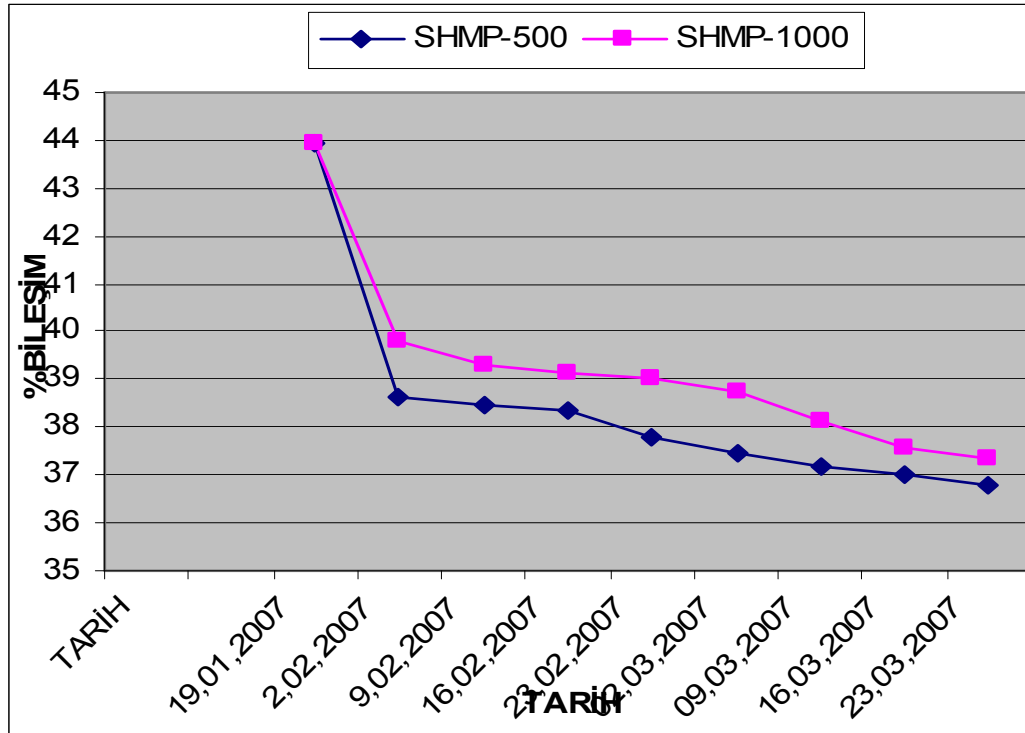


Şekil 3.1. EDTA bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.

Sodyum Hekza Meta Fosfat bileşiği, 250 ml'lik Hidrojen peroksit çözeltisine, 500mg, 1000mg ilave edilerek 9 hafta boyunca stabilizasyonu incelenmiştir.

Çizelge 3.3. Sodyumhekzametafosfat (SHMP) bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.

SHMP		
TARİH	500mg	1000mg
19,01,2007	43,924	43,924
2,02,2007	38,621	39,815
9,02,2007	38,445	39,302
16,02,2007	38,357	39,113
23,02,2007	37,779	38,995
02,03,2007	37,442	38,736
09,03,2007	37,174	38,134
16,03,2007	37,031	37,554
23,03,2007	36,791	37,336

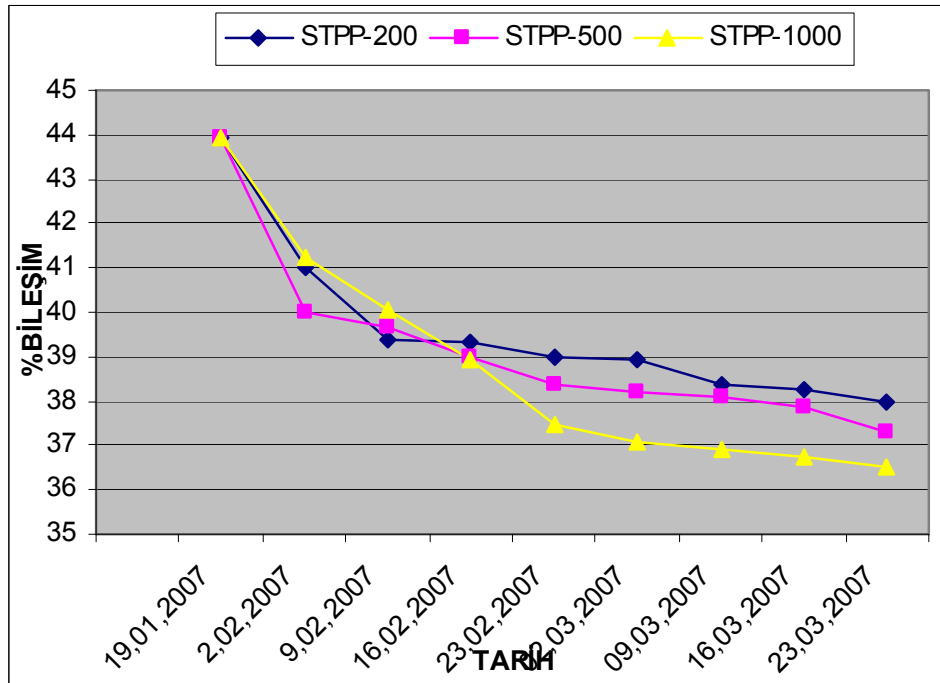


Şekil 3.2. Sodyum hekza meta fosfat (SHMP) bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi

Sodyum tri poli Fosfat(STPP) bileşiği, 250 ml'lik Hidrojen peroksit çözeltisine, 200mg, 500mg, 1000mg ilave edilerek 9 hafta boyunca stabilizasyonu incelenmiştir.

Çizelge 3.4. STPP bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.

STPP			
TARİH	200mg	500mg	1000mg
19,01,2007	43,924	43,924	43,924
2,02,2007	41,035	40,006	41,247
9,02,2007	39,405	39,642	40,036
16,02,2007	39,308	38,995	38,906
23,02,2007	39,002	38,393	37,463
02,03,2007	38,913	38,221	37,095
09,03,2007	38,382	38,103	36,932
16,03,2007	38,260	37,859	36,737
23,03,2007	37,985	37,318	36,542

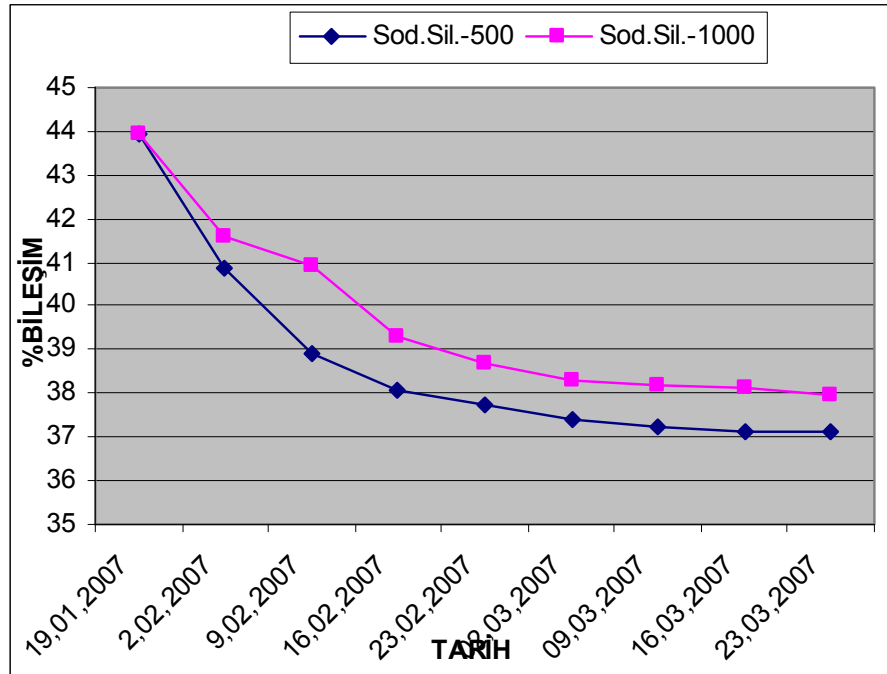


Şekil 3.3. Sodyum tripoli fosfat (STPP) bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.

Sodyum Silikat bileşiği, 250 ml'lik Hidrojen peroksit çözeltisine, 500mg, 1000mg ilave edilerek 9 hafta boyunca stabilizasyonu incelenmiştir.

Çizelge 3.5. Sodyum Silikat bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.

Na ₂ O.SiO ₂		
TARİH	500mg	1000mg
19,01,2007	43,924	43,924
2,02,2007	40,861	41,582
9,02,2007	38,928	40,911
16,02,2007	38,099	39,312
23,02,2007	37,711	38,713
02,03,2007	37,412	38,317
09,03,2007	37,224	38,189
16,03,2007	37,110	38,107
23,03,2007	37,104	37,942

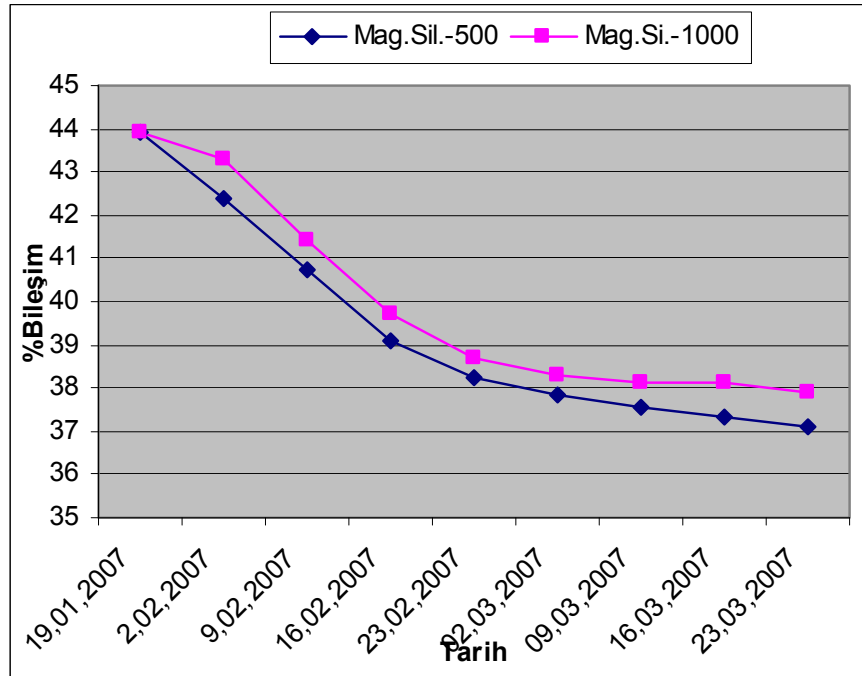


Şekil 3.4. Sodyum Silikat bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi

Magnezyum Silikat bileşiği, 250 ml'lik Hidrojen peroksit çözeltisine, 500mg, 1000mg ilave edilerek 9 hafta boyunca stabilizasyonu incelenmiştir.

Çizelge 3.6. Magnezyum Silikat bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi.

MgO.SiO ₂		
TARİH	500mg	1000mg
19,01,2007	43,924	43,924
2,02,2007	42,383	43,283
9,02,2007	40,752	41,408
16,02,2007	39,112	39,712
23,02,2007	38,229	38,713
02,03,2007	37,831	38,299
09,03,2007	37,569	38,147
16,03,2007	37,333	38,131
23,03,2007	37,104	37,890

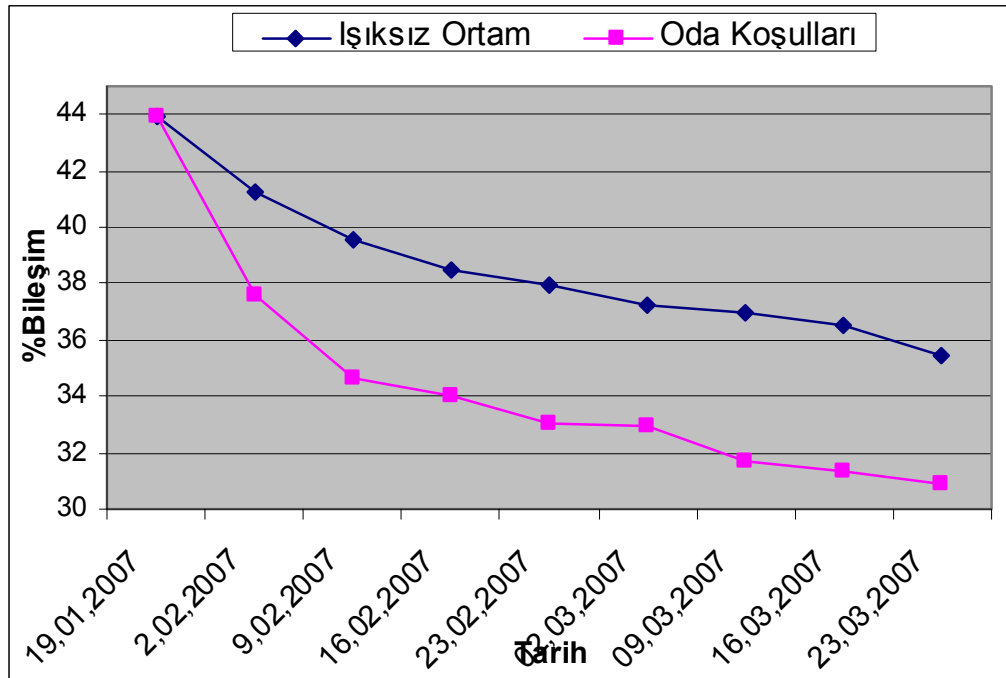


Şekil 3.5. Magnezyum Silikat bileşiğinin Hidrojen peroksit çözeltisindeki bozunmaya etkisi

Oda koşullarında ve Işıksız ortamda (güneş ışığının bozucu etkisinden korunmak için) tutulan 250 ml'lik Hidrojen peroksit çözeltisinin 9 hafta boyunca stabilizasyonu incelenmiştir.

Çizelge 3.7 Oda koşullarında ve Işıksız ortamda Hidrojen peroksit çözeltisinin bozunma değerleri.

TARİH	Işıksız Oda	Oda Koş
19,01,2007	43,924	43,924
2,02,2007	41,244	37,565
9,02,2007	39,595	34,649
16,02,2007	38,485	34,014
23,02,2007	37,946	33,019
02,03,2007	37,237	32,946
09,03,2007	36,945	31,660
16,03,2007	36,495	31,378
23,03,2007	35,446	30,921

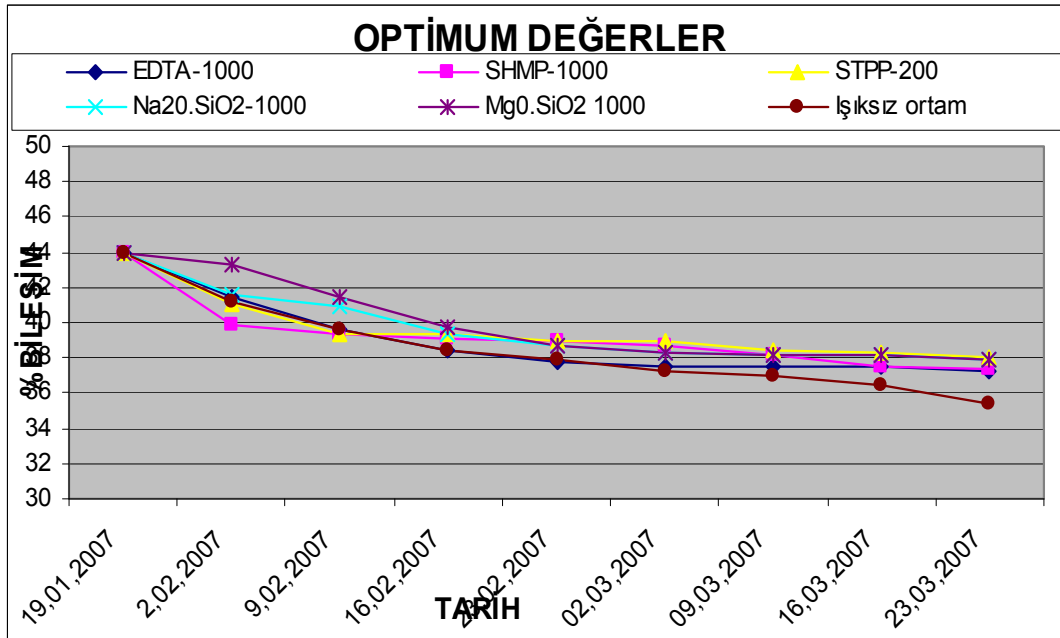


Şekil 3.6. Stabilizatör olmayan Hidrojen peroksit çözeltisinin bozunma değerleri.

Yapılan deneyler sırasında en iyi sonuçları veren bileşikler kendi içlerinde gruplandırılarak optimum çalışma çözeltisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 3.8. Optimum çalışma miktarlarının karşılaştırılması.

TARİH	EDTA-1000mg	SHMP-1000mg	STPP-200mg	Na ₂ O.SiO ₂ -1000mg	MgO.SiO ₂ 1000mg	Kar. Oda
19,01,2007	43,924	43,924	43,924	43,924	43,924	43,924
2,02,2007	41,446	39,815	41,035	41,582	43,283	41,244
9,02,2007	39,572	39,302	39,405	40,911	41,408	39,595
16,02,2007	38,427	39,113	39,308	39,312	39,712	38,485
23,02,2007	37,714	38,995	39,002	38,713	38,713	37,946
02,03,2007	37,531	38,736	38,913	38,317	38,299	37,237
09,03,2007	37,502	38,13	38,382	38,189	38,147	36,945
16,03,2007	37,487	37,554	38,260	38,107	38,131	36,495
23,03,2007	37,279	37,336	37,985	37,942	37,890	35,446



Şekil 3.7. Belirlenen optimum çalışma miktarlarının karşılaştırmalı grafiği.

3.2.3. Sodyum Karbonat Peroksihidratın Elde Edilmesi

Sodyumkarbonat peroksihidrat eldesinde Sodyum karbonatın 1 molü ile Stokiyometrik olarak eşdeğeri 1,5 mol hidrojen peroksit çözeltisi çeşitli stabilizasyon maddeleri farklı gramajlarda, farklı reaksiyon süreleri ile ve farklı sıcaklıklardaki reaksiyon ortamında kullanılmıştır.

Sodyum karbonat peroksihidrat eldesinde sabit miktarda (106 gr) sodyum karbonat ve değişik yüzdelerde (%25, %30, %40) hidrojen peroksit kullanılarak saf 51 gr hidrojen peroksit elde edilmiş ve tepkimeye sokulmuştur. Tepkimeler sonlandığında kurutma işlemine geçilir. Kurutma iki farklı tipte yapılmaktadır.

Kurutma Yöntemleri

- Reaksiyon bitiminde madde açık havada serilerek (yüzey alanı genişletilerek) kurumaya bırakılmıştır.
- Madde, reaksiyon bitiminde soğuk hava akımı ile veya soğuk bir ortamda kurutulmuştur.

3.2.4. Sodyum Karbonat Peroksihidrat Sentezinin Aktif Oksijen Değerleri

22.02.2005 ile 02.08.2005 tarihleri arasında 8 farklı deney yapılmıştır. Bu deneyler kullanılan kimyasal maddeler, kurutma yöntemleri ve bulunan aktif oksijen değerlikleri ile bu aktif oksijenlerin zaman içerisindeki stabilizasyonu aşağıda deney numaralarına göre verilmektedir.

Deney No 1: %25'lik Hidrojen peroksitin 200ml'lik çözeltisi içerisine, 8 gr sodyum silikat çözeltisi ve 4 gr'ı 10 gr su içerisinde çözünerek oluşturulan magnezyum sülfat çözeltileri birbirleri içine ilave edilir elde edilen Magnezyum silikat hidrojen peroksit çözeltisi içerisine eklenir ve oda sıcaklığında baget yardımı ile karıştırılır. Bir beher içerisinde bulunan bu çözelti 8 °C'a ayarlanmış Kriyostat içerisine daldırılır. Beher içerisine daldırılan mekanik karıştırıcı ile karıştırma hızı minimumda tutulur. Hidrojen peroksit çözeltisinin sıcaklığı 10°C'ı geçmeyecek şekilde ayarlanır. Bu çözelti içerisine 106 gram Sodyum karbonat (iri taneli) yavaş

yavaş ilave edilir. 60 dakika süren tepkimeden sonra reaksiyon karışımı dekante edilir. Katı ürün alınır serilerek yüzey alanı genişletilmeye çalışılır ve kurutulur. Aktif oksijen değeri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Deney No 2: Deney No1'de yapılan işlemlerin aynısı (hafif soda) Sodyum karbonat ile tekrarlanmıştır. Aktif Oksijen Değeri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Deney No 3: %40'lik Hidrojen peroksitin 140ml'lik çözeltisi içerisinde, 12 gr sodyum silikat çözeltisi ve 6 gr'ı 10 gr su içerisinde çözünerek oluşturulan magnezyum sülfat çözeltileri birbirleri içine ilave edilir elde edilen Magnezyum silikat çözelti içerisinde eklenir oda sıcaklığında baget yardımı ile karıştırılır. Bir beher içerisinde bulunan bu çözelti 8 °C'a ayarlanmış Kriyostat içerisinde daldırılır. Beher içerisinde daldırılan mekanik karıştırıcı ile karıştırma hızı minimumda tutulur. Hidrojen peroksit çözeltisinin sıcaklığı 10°C'ı geçmeyecek şekilde ayarlanır. Bu çözelti içerisinde 106 gram Sodyum karbonat (ağır soda) yavaş yavaş ilave edilir. 60 dakika süren tepkimeden sonra reaksiyon karışımı dekante edilir. Katı ürün alınır buz banyosunda karıştırmadan 16 saat soğutulur ve sonra serilerek kurutulur. Aktif oksijen değeri Çizelge 3.9da verilmiştir.

Deney No 4: %40'lik Hidrojen peroksitin 140ml'lik çözeltisi içerisinde, 12 gr sodyum silikat çözeltisi ve 6 gr'ı 10 gr su içerisinde çözünerek oluşturulan magnezyum sülfat çözeltileri birbirleri içine ilave edilir elde edilen Magnezyum silikat çözelti içerisinde eklenir oda sıcaklığında baget yardımı ile karıştırılır. Bir beher içerisinde bulunan bu çözelti 8 °C'a ayarlanmış Kriyostat içerisinde daldırılır. Beher içerisinde daldırılan mekanik karıştırıcı ile karıştırma hızı minimumda tutulur. Hidrojen peroksit çözeltisinin sıcaklığı 10°C'ı geçmeyecek şekilde ayarlanır. Bu çözelti içerisinde 106 gram Sodyum karbonat (iri taneli) yavaş yavaş ilave edilir. 60 dakika süren tepkimeden sonra reaksiyon karışımı dekante edilir. Katı ürün alınır buz banyosunda karıştırmadan 2 saat soğutulur ve sonra serilerek kurutulur. Aktif oksijen değeri Çizelge 3.9 da verilmiştir.

Deney No 5: %45'lik Hidrojen peroksitin 115ml'lik çözeltisi içerisinde, 15 gr sodyum silikat çözeltisi ve 9 gr'ı 10 gr su içerisinde çözünerek oluşturulan magnezyum sülfat çözeltileri birbirleri içine ilave edilir. Elde edilen Magnezyum silikat ve 4gr EDTA Hidrojen peroksit çözeltisi içerisine eklenir oda sıcaklığında baget yardımı ile karıştırılır. Bir beher içerisinde bulunan bu çözelti -5 °C'a ayarlanmış Kriyostat içerisine daldırılır. Beher içerisine daldırılan mekanik karıştırıcı ile karıştırma hızı minimumda tutulur. Hidrojen peroksit çözeltisinin sıcaklığı -2°C'ı geçmeyecek şekilde ayarlanır. Bu çözelti içerisine 106 gram Sodyum karbonat (iri taneli) yavaş yavaş ilave edilir. 120 dakika süren tepkimeden sonra reaksiyon karışımı 30 dakika karıştırma yapılmadan -5 °C'da bekletildikten sonra dekante edilir. Katı ürün alınır buz banyosunda karıştırmadan 2 saat soğutulur ve sonra serilerek kurutulur. Aktif oksijen değeri Çizelge 3.9da verilmiştir.

Deney No 6: %45'lik Hidrojen peroksitin 115 ml'lik çözeltisi içerisine, 10 gr sodyum silikat çözeltisi ve 6 gr'ı 9 gr su içerisinde çözünerek oluşturulan magnezyum sülfat çözeltileri birbirleri içine ilave edilir. Elde edilen Magnezyum silikat Hidrojen peroksit çözeltisi içerisine eklenir oda sıcaklığında baget yardımı ile karıştırılır. Bir beher içerisinde bulunan bu çözelti 0 °C'a ayarlanmış Kriyostat içerisine daldırılır. Beher içerisine daldırılan mekanik karıştırıcı ile karıştırma hızı minimumda tutulur. Hidrojen peroksit çözeltisinin sıcaklığı 3°C'ı geçmeyecek şekilde ayarlanır. Bu çözelti içerisine 106 gram Sodyum karbonat (iri taneli) yavaş yavaş ilave edilir. 120 dakika süren tepkimeden sonra reaksiyon karışımı hemen dekante edilir. Geniş bir alana serilen numune 300 dakika üzerine fön makinesinden soğuk hava verilerek kurutulur kurutulmuş ürün 16 saat 2°C sıcaklıkta tutulur. Aktif oksijen değeri Çizelge 3.9da verilmiştir.

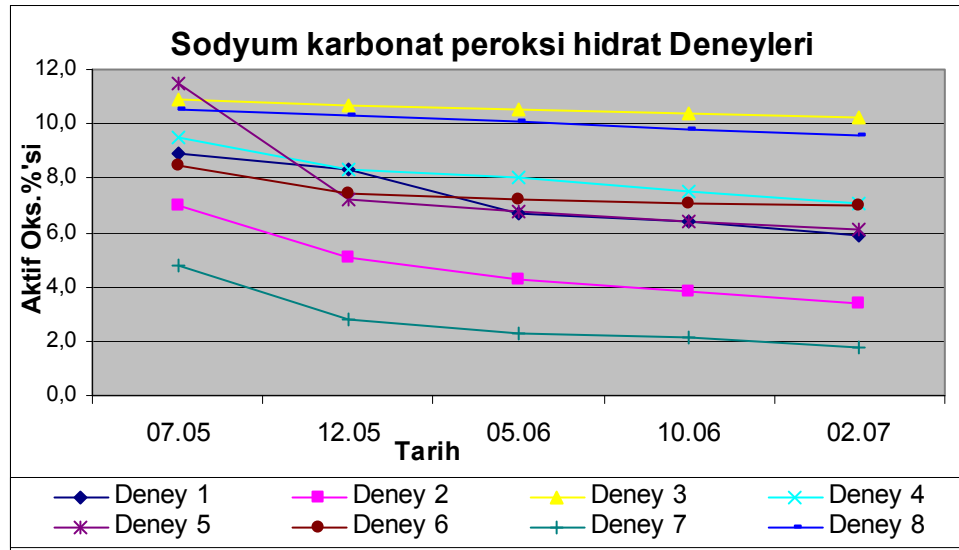
Deney No 7: Deney 6'da yapılan işlemler bu kez ince taneli Sodyum Karbonat için tekrarlanır. Aktif oksijen değeri Çizelge 3.9da verilmiştir.

Deney No 8: %40'lık Hidrojen peroksitin 135 ml'lik çözeltisi içerisine, 9 gr sodyum silikat çözeltisi ve 6 gr'ı 9 gr su içerisinde çözünerek oluşturulan

magnezyum sülfat çözeltileri birbirleri içine ilave edilir. Elde edilen Magnezyum silikat, 4 gr EDTA, 2 gr Fosfonik asit ile birlikte Hidrojen peroksit çözeltisi içerisine eklenir oda sıcaklığında baget yardımı ile karıştırılır. Bir beher içerisinde bulunan bu çözelti 60 dakika 3°C'ta, sonraki 30 dakika 0°C'ta, son 30 dakika da -3°C'a ayarlanmış Kriyostat içerisine daldırılır. Beher içerisine daldırılan mekanik karıştırıcı ile karıştırma hızı minimumda tutulur. Bu çözelti içerisine 106 gram Sodyum karbonat (ağır soda) yavaş yavaş ilave edilir. 120 dakika süren tepkimeden sonra reaksiyon karışımı hemen dekante edilir. Dekante ürün 2°C sıcaklıkta 16 saat tutulur. Aktif oksijen değeri Çizelge 3.9 da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Sodyum karbonat peroksi hidrat sentezin de bulunan ve zamanla değişen aktif oksijen değerleri

Deney No	Aktif Oksijen Değerleri(Tarih)				
	07.05	12.05	05.06	10.06	02.07
1	8,9	8,3	6,7	6,4	5,9
2	7,0	5,1	4,3	3,8	3,4
3	10,9	10,7	10,5	10,4	10,2
4	9,5	8,3	8,0	7,5	7,1
5	11,5	7,2	6,8	6,4	6,1
6	8,5	7,4	7,2	7,1	7,0
7	4,8	2,8	2,3	2,1	1,8
8	10,5	10,3	10,1	9,8	9,6



Şekil 3.7. Sodyum karbonat peroksi hidrat sentezin de bulunan ve zamanla değişen aktif oksijen değerleri

3.2.5. Deneysel Sonuçların Hesaplanması:

3.2.4.1. % Hidrojen Peroksit: Titrimetrik yöntemle yapılan %Hidrojen peroksit tayinin de 0,15-0,20 gr arası bir numune erlene alınır üzerine analitik saflıkta 100 ml %5'lik H₂SO₄ eklenir. 0,1 N'lik ayarlı potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir ve aşağıdaki formüle göre hesaplanır. Renk 30 saniye değişmemelidir. % Hidrojen Peroksitin hesaplama formülü;

$$\%H_2O_2 = \frac{F * V * 0,17}{G}$$

F: 0,1 N'lik potasyum permanganatın faktörü(0,1 N için F=1 dir)

V: H₂O₂ için sarf edilen KMnO₄ miktarı (ml)

G: Numune Tartımı (gr)

3.2.5.2. Sodyum Karbonat Peroksi Hidrat İçerisinde Aktif Oksijen Tayini:

Aktif oksijen yüzdesi belirlemek için 1 gram kadar numune tartılır, üzerine 100 ml %5'lik H₂SO₄ eklenir. 0,1 N'lik KMnO₄ ile titre edilerek aşağıdaki formüle göre Aktif oksijen değeri belirlenir.

$$\% \text{ Aktif Oksijen} = \frac{E * N * V}{G * 1000} * 100$$

E: Etki değeri(Aktif oksijen için 8)

N: KMnO₄'ün normalitesi.

V: H₂O₂ için sarf edilen KMnO₄ miktarı (ml)

G: Numune Tartımı (gr)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı yöntemlerle üretilen hidrojen peroksit taşıma, depolama sırasında ve ısı, ışık ile metal iyonları varlığında bozunma etkileri hızlanmaktadır. Bu bozunmayı engellemek için laboratuvar koşullarında ağzı açık(1 adet ağzı açık ışıksız ortamda bekletilmiştir) polietilen kaplarda bekletilen hidrojen peroksitin içerisine metal iyonlarını şelatlaştırıcı etkisi bilinen stabilizatör maddeler ilave edilerek 9 hafta boyunca konsantrasyonları incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda 9 hafta ışıksız ortamda stabilizatörsüz olarak bekletilen hidrojen peroksit ile labortauvar koşullarında bekletilen hidrojen peroksit numuneleri karşılaştırılmış ve aradaki farkın %4,5 civarında olduğu görülmüştür. Bu farkın ısı ve ışıktan kaynaklandığı söylenebilir. Yine laboratuvar koşullarında ağzı açık olarak bekletilen H₂O₂ içerisine konulan stabilizatörlerin etkileri incelenmiştir. Bu fark stabilizatörsüz hidrojen peroksit ile karşılaştırıldığı zaman en etkin konsantrasyondaki stabilizatörler karşılaştırıldığı zaman STPP’de %7,0; magnezyum silikatta %7,0; SHMP’de %6,4; EDTA’da %6,4; sodyum silikatta %7,0 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre en büyük konsantrasyon kazancı %7,0 diyebiliriz.

Çalışmalarımız sırasında bahsi geçen stabilizatörler ile sodyum karbonat peroksi hidrat sentezi yapılmıştır. %11 aktif oksijenli ürünler elde edilmiş ve 18 ay bekletilen ürünlerin aktif oksijen kaybı %1 civarındadır. Makalelerde verilen akışkan yatak reaktörlerde üretilen ürünün aktif oksijeni ise %14 bulunmaktadır.

Yapılan çalışmalarda 3 ve 4 nolu deneyler karşılaştırıldığında soğutma şeklinin ilk aktif oksijeni ve depolama sırasındaki aktif oksijeni azalttığı, 1 ve 2 ile 6 ve 7 deneyler karşılaştırıldığında ince taneli sodyum karbonat kullanımının dezavantajı görülmüştür. Deney 5 de düşük soğutma süresinin stabilizasyon üzerindeki etkisi görülmektedir.

Bu çalışmanın önemli bir sonucu da, üretici firmalardan alınan bilgiye göre uygun koşullar da depolanan ürünlerde yıllık %1 kayıp beklenmekte iken tüm deneylerde kullanılan sodyum silikat, magnezyum sülfat karışımı uygun ortam şartlanması için uygulanan soğutma koşulları ile 18 ay sonucunda %1 aktif oksijen kaybı oluşmaktadır. Bu sonuç ile çalışmanın önemi de ortaya çıkmış olmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmalarımızda depolama ve taşıma sırasında önemli kayıplar veren Hidrojen Peroksitin, kayıplarını azaltmak amacıyla kullanılabilecek stabilizatör maddeler araştırılmıştır. Ayrıca akışkan yatak reaktörlerde üretimi bilinen Sodyum karbonat peroksihidratın farklı tipte reaktör ve farklı koşullarda üretimi incelenmiştir. Çalışmalarımızda oda sıcaklığında ve ağzı açık kaplarda (1 adet hidrojen peroksit örneği, ışık almayan ortamda) bekletilen Hidrojen Peroksitin stabilizatör ilavesiyle 9 haftalık süre boyunca haftalık olarak % konsantrasyonundaki değişimleri incelenmiştir. İncelenen stabilizatör malzemeler içinde ilk hafta kararlılığı en yüksek olan 1000 mg Magnezyum silikatın 250ml H₂O₂ çözeltisindeki değeri, 9. hafta sonundaki kararlılığı en yüksek olan stabilizatörler de 200 mg STPP'nin 250 ml çözeltisindeki Hidrojen Peroksitin % konsantrasyon değeridir. Sodyum karbonat peroksihidrat bileşiği, bizim çalışmalarımızda kriyostat ile oda sıcaklığında düşük sıcaklıklarda ve mekanik karıştırıcı kullanılarak üretilmeye çalışılmıştır. Üretim tepkimesi farklı sıcaklık ve süreler denenerek yapılmıştır. Üretim tepkimelerinden sonra kurutma basamağına geçilmiştir. Kurutma sırasında farklı süre, sıcaklık ve akış hızına sahip hav kullanılmıştır. Kurutulmuş ürünlerin 2005, 2006 ve 2007 yıllarına ait Aktif oksijen değerleri verilmiştir. Bu deneyler sırasında bulunan analiz sonuçlarının en iyileri reaksiyondan hemen sonra dekante edilip, 2°C'da 16 saat bekletildikten sonra kurutulan Sodyum karbonat peroksi hidratların aktif oksijen değerleri hem daha yüksek hemde zaman içindeki stabilizasyonu daha iyi olmaktadır. Hidrojen peroksidin depolama ve taşıma sırasındaki kayıpları ülke ekonomisine zarar vermektedir. Bu kayıpları engellemek ve ülke ekonomisine katkıda bulunmak amacıyla daha etkin stabilizatörlerin araştırılması ve stabilizatör tiplerinin çeşitlendirilebilmesi düşünülmelidir.

Hidrojen peroksidin aktif oksijen değerini korumanın bir başka yöntemi de Hidrojen peroksidi katı formu ile saklamaktır.

KAYNAKLAR

ANDO,Y., TANAKA,T.,(2004) Proposal for a new system for simultaneous production of Hydrogen and Hydrogen Peroxide by water electrolysis.

ANONYMOUS: www.H₂O₂.com

ANONYMOUS–a: www.akkim.com.tr

BEWERSDORF,M., KLASEN.C-J., LOOK-HERBER,P., BERTSCH-FRENK,B., LIESER,T., MULLER,K.,(1996) Method for producing granuleted sodyum percarbonate (US PAT NO 5,560,896)

BRICHARD,J., COLERY, J-C.,(1984) Process making sodyum percarbonate granules(US PAT NO 4,428,914)

CHEN, Q., 2005 Toward Cleaner Production of Hydrogen Peroxide İn China, Journal of Cleaner Production.

EASTON, M.F., MITCHELL, A.G., WYNNE-JONES. W.F.K.,(1952) Trans. Faraday Soc. 48:796

GIGUERE, P.A., and MORİSSETTE, B.G., (1955) Can. J. Chem. 33:804

GIGUERE, P.A., 1975 "Complements au Nouveau Traite de Chimie Minerale – No. 4 Peroxyde d’Hydrogene et Polyoxydes d’Hydrogene" Paris, Mason., (p181 p).[11-14]

KIM, S.R., KWAG,C.Y., HEO,H.K., LEE,J.P.,(1998) Process for manufacturing granular sodium percarbonate(US PAT NO 5,851,420)

MOLLARD, P., MESAROS,L., (1977) Process for the production of sodyum percarbonate(US PAT NO 4,022,874)

PHIBBS, M.K., and GIGUERE, P.A., (1951) Can. J. Chem., 29:173 [4,5,8,10]

OTHMERS,K., Encyclopedia of Chemical technology 1963, 391-407, 820-821, 2. Baskı

SATTERFIELD, C.N., WENTWORTH, R.L., and DEMETRIADES, S.T., (1954) J. Amer. Chem. Soc. 76:2623-2637

SCATCHARD, G., KAVANAGH, G.M., and TİCKNOR, L.B., (1952) J. Am. Chem. Soc. 74:3715

SCHUETTE, R., BEWERSDORF,M., KLASSEN.C-J.,(1999)) Coated sodyum percarbonate particles, Process for the production there of and use there oh sodyum percarbonate (US PAT NO 5,935,708)

SCHUETTE, R., PERGRIMS.I., KAISER,L., BEWERSDORF,M.,(2000) Coated sodyum percarbonate particles, Process for the production there of and use there oh sodyum percarbonate(US PAT NO 6,113,805)

SOLVAY-INTEROX. "Hydrogen Peroxide – Data Manual", p. 16.

TAKEDA,T.,OTSUJI,K.,TAMURA,J.,MORII,Y.,HIGASHIWAKI,M.,NAKATANI,Y.,1984, Hollow Granular Percarbonate (US PAT NO 4,440,732) 4-5.

TEREM,H,N.,(1968)Anorganik Sınai Kimya 2. Baskı Bölüm 4: Oksijen ve oksijen veren maddeler.

6. (Altıncı) 5 Yıllık Kalkınma planı. Kimya sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Hidrojen Peroksit)

8. (Sekizinci) 5 Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Hidrojen Peroksit)

ÖZGEÇMİŞ

08.06.1980 Adana doğumluyum. 1991 yılında Anafartalar İlkokulundan, 1994 yılında Gazi Ortaokulundan, 1997 yılında Adana Erkek Lisesi'nden mezun oldum. 1998 yılında girdiğim Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden 2003 yılında mezun oldum. Aynı yıl içerisinde Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine YADİM'de 1 yıllık yabancı dil eğitimi ile başladım. 2004 yılı Aralık ayında ER-KİM Kim. San. A.Ş'de AR-GE Mühendisi olarak çalışmaya başladım. 8 aylık özel sektör deneyimimden sonra 2005 yılı Eylül ayı'ndan itibaren Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Ege Linyit İşletmeleri Pazarlama Satış Şube Müdürlüğüne bağlı Kömür Deney laboratuvarında Kimya Mühendisi olarak çalışmaya devam etmekteyim.