



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AKARYAKITLARIN SONOKATALİTİK OKSİDATİF
DESÜLFÜRİZASYONU**

**Ali Tuğrul ALBAYRAK
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK**

Şubat, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AKARYAKITLARIN SONOKATALİTİK OKSİDATİF
DESÜLFÜRİZASYONU**

**Ali Tuğrul ALBAYRAK
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK**

Şubat, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 25/02/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Esen BOLAT
Yıldız Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Cemil İBİŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-52/05122006 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR'a, sevgili babam ve anneme, tüm çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Şubat, 2009

Ali Tuğrul ALBAYRAK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. GENEL BİLGİ	3
2.2. KÜKÜRT VE ORGANOKÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN KULLANIMI	6
2.3. KÜKÜRT VE ORGANOKÜKÜRT BİLEŞİKLERİNDEKİ YAPI VE BAĞLANMA	9
2.4. ORGANOKÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN ÖZGÜN ÖZELLİKLERİ	12
2.5. PETROL İÇİNDEKİ KÜKÜRT BİLEŞİKLERİ	15
2.5.1. Kükürt Bileşiklerinin Isıl Reaksiyonları	16
2.5.2. Kükürt Giderme.....	17
2.5.3. Aşırı Düşük Kükürtlü Dizel İçin Destilat İyileştirmesi.....	18
2.5.4. Hidrojen ile İşleme Reaksiyonları.....	20
2.6. KÜKÜRT GİDERME KİMYASI.....	25
2.7. TERMODİNAMİK DURUMLAR	28
2.8. HİDROJENLE KÜKÜRT GİDERME KİNETİKLERİ	30
2.9. OKSİTLEMAYLA KÜKÜRT GİDERME.....	36
2.9.1. Oksitlemeyle Kükürt Giderme Kimyası.....	36
2.9.2. Reaksiyon Kinetikleri.....	38
2.10. FAZ İLETİM KATALİZLEMESİ	45

2.10.1. Katalizörler.....	48
2.11. SANAYİDE KULLANIM.....	50
2.12. KULLANIMLAR.....	51
2.12.1. Nükleofilik Yerdeğiştirme.....	51
2.12.2. Hidrojen ve Halojenür Çıkarma.....	51
2.12.3. Yükseltgenme-İndirgenme.....	51
2.12.4. Diğerleri.....	51
2.13. SESÖTESİ KİMYA.....	52
2.13.1. Kuram.....	53
2.14. OYUKLAŞMAYI ETKİLEYEN ETMENLER.....	54
2.14.1. Çözünmüş Gazların Varlığı ve Yapısı.....	54
2.14.2. Çevre Sıcaklığı.....	55
2.14.3. Çevre Basıncı.....	56
2.14.4. Çözücü Seçimi.....	56
2.14.5. Sesötesi Dalga Frekansı.....	56
2.14.6. Ses Gücü.....	57
2.15. SES OYUKLAŞMASI.....	57
2.16. ORGANİK ÜRETİMDE UYGULAMALAR.....	58
2.16.1. Tek Fazlı Sesötesi Kimya: Bağ Kırılması ve Radikal Oluşumu.....	58
2.16.2. Çok Fazlı Sesötesi Kimya: Katıların Sıvılarla Reaksiyonları.....	59
2.16.3. Sesötesi Katalizleme.....	60
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	62
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	62
3.2. MODEL BİLEŞİKLER.....	62
3.3. KÜKÜRT KİMYASAL İŞILDAMA DEDEKTÖRÜ (SULFUR CHEMILUMINESCENCE DETECTOR (SCD)).....	62
3.3.1. Teknik Bilgi – 355 SCD.....	63
3.3.2. Çalışma Kuramı.....	63
3.4. KÜKÜRT KİMYASAL İŞILDAMA DEDEKTÖR PARÇALARI.....	64
3.4.1. Küçük Kimyasal İşildama Dedektörlü Çift Plazmalı Yakıcı.....	64
3.4.2. Çift Plazma Kontrol Edici.....	64
3.4.3. Ozon Üretici.....	64
3.4.4. Kimyasal İşildama Reaksiyon Hücresi ve Işıçoğaltıcı Tüp.....	65

3.4.5. Basınç Çevirgeçi	65
3.4.6. Vakum Pompası.....	65
3.4.7. Kimyasal Kapan	66
3.4.8. Yağ Toplayıcı Süzgeç.....	66
3.5. X-IŞIN FLORESAN.....	67
3.5.1. Giriş	67
3.5.2. Çalışma Prensibi.....	68
3.6. SESÖTESİ DALGA İŞLEMCİLER.....	70
3.6.1. Sesötesi Dalga İşlemcilerin Çalışması	71
3.6.2. Güç Kaynağı	71
3.6.3. Dönüştürücü	72
3.6.4. Sesötesi Dalga Uçları	73
3.7. YÖNTEM	74
3.7.1. Kükürt Giderme Reaksiyonları	74
4. BULGULAR.....	77
4.1. MOTORİNDEN KÜKÜRT GİDERME VERİMLERİNİN SICAKLIK VE ZAMANA BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ.....	77
4.2. MODEL BİLEŞİKLERİN KÜKÜRT GİDERME VERİMLERİNİN SICAKLIK VE ZAMANA BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ.....	80
4.3. DİZEL YAKIT İÇİNDEKİ KÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN OKSİTLENME KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	89
5.TARTIŞMA VE SONUÇ	96
KAYNAKLAR.....	104
ÖZGEÇMİŞ.....	109

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Disülür sistin, metionin ve saf sistein formülü.....	3
Şekil 2.2 : Doğadaki kükürt çevrimi.....	4
Şekil 2.3 : Aminoasit zincirlerinin moleküller arası ve molekül içi birleşmesi.....	5
Şekil 2.4 : Ksantat reaksiyonu.....	5
Şekil 2.5 : Biyolojik olarak aktif bazı kükürt bileşikleri	7
Şekil 2.6 : Uzun zincirli hidrokarbonun sülfonlanması.....	8
Şekil 2.7 : Kükürt içeren organik bir boya, Kongo Kırmızısı.....	8
Şekil 2.8 : Bazı yapay organokükürt tatlandırıcılar.....	9
Şekil 2.9 : Ortorombik (S_8) kükürtte bulunan S_8 halkası.....	10
Şekil 2.10 : Kükürdün aminlerle reaksiyonu	11
Şekil 2.11 : Doymuş hidrokarbondan hidrojen giderilmesi.....	11
Şekil 2.12 : Organik bileşiklerin kükürtle reaksiyonu.....	11
Şekil 2.13 : Dimetilsülfoksitin rezonans hibrid yapısı	13
Şekil 2.14 : Üstdeğerlikli kükürtlü bileşiklerin oksitlenmesi.....	14
Şekil 2.15 : Görece kükürt giderme reaktivlikleri	17
Şekil 2.16 : Tiofenol'den kükürt giderme.....	18
Şekil 2.17 : Dibenzotiofen'den kükürt giderme.....	18
Şekil 2.18 : Görece reaksiyon hızları.....	19
Şekil 2.19 : Kükürt atomları içeren özgün petrol molekülleri	22
Şekil 2.20 : Özgün kükürt giderme reaksiyonu.....	22
Şekil 2.21 : Tiofen'den kükürt giderme.....	23
Şekil 2.22 : Metantiofen'den hidrojen ile kükürt giderme	23
Şekil 2.23 : Çeşitli hidrokarbon türlerinin ilişkisi.....	26
Şekil 2.24 : Dibenzotiofen ve benzotiofenler için ideal reaksiyon.....	37
Şekil 2.25 : Faz iletim katalizleme koşulları altında iletilen veya reaksiyona giren anyonlar.....	46
Şekil 2.26 : Faz iletim kataliz mekanizması	47
Şekil 2.27 : Temsili faz iletim katalizörleri	48
Şekil 3.1 : GC – SCD sistemi.....	66
Şekil 3.2 : Oxford Twin-X model XRF spektrometresi	67
Şekil 3.3 : Dalga boyu ayırmalı ve enerji ayırmalı X-ışın floresan cihazlarının şematik gösterimleri.....	69
Şekil 3.4 : Sesötesi işlemci sistemi.....	73
Şekil 3.5 : Reaktör.....	74
Şekil 4.1 : TO 1400 dizel örneğinin reaksiyon süresiyle toplam kükürt yüzdesindeki değişimi	78
Şekil 4.2 : BP 1300 dizel örneğinin reaksiyon süresiyle toplam kükürt yüzdesindeki değişimi	79
Şekil 4.3 : PO 1300 dizel örneğinin reaksiyon süresiyle toplam kükürt yüzdesindeki değişimi	79
Şekil 4.4 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % dibenzotiofen değişimi	80
Şekil 4.5 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % benzotiofen değişimi	81
Şekil 4.6 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % tiofen değişimi	84

Şekil 4.7 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % n-desil merkaptan değişimi	84
Şekil 4.8 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % dietil sülfid değişimi.....	85
Şekil 4.9 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % dietildisülfid değişimi.....	85
Şekil 4.10 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, dibenzotiofen reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim	86
Şekil 4.11 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, benzotiofen reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim	86
Şekil 4.12 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, tiofen reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim	87
Şekil 4.13 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, n-desil merkaptan reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim	87
Şekil 4.14 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, dietil sülfid reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim	88
Şekil 4.15 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, dietil disülfid reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim	88
Şekil 4.16 : TO 1400 dizel örneğinden oksitlemeyle kükürt giderme reaksiyonunun hız sabitinin sıcaklıkla değişimi	94

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 : Organokükürt bileşiklerinin yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları.....	15
Tablo 2.2 : Bağ ayrışma enerjileri.....	16
Tablo 2.3 : Hidrojenle işlemede özgün çalışma koşulları	20
Tablo 2.4 : Kükürtlü bileşiklerin doymuş hidrokarbonlara indirgenme denge sabitleri	28
Tablo 2.5 : Yaygın olarak kullanılan bazı polar sıvıların Hildebrand değerleri.....	38
Tablo 2.6 : Kükürt atomları üzerindeki elektron yoğunlukları ve oksitlenmedeki hız sabitleri	39
Tablo 4.1 : TO 1400 dizel örneğinde 75, 85 ve 95 °C'da zamana göre toplam kükürt yüzdeleri	89
Tablo 4.2 : BP 1300 dizel örneğinde 75, 85 ve 95 °C'da zamana göre toplam kükürt yüzdeleri	89
Tablo 4.3 : PO 1300 dizel örneğinde 75, 85 ve 95 °C'da zamana göre toplam kükürt yüzdeleri	89
Tablo 4.4 : Dibenzotiofen'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri.....	89
Tablo 4.5 : Benzotiofen'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri.....	90
Tablo 4.6 : Tiofen'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri	90
Tablo 4.7 : N-desil merkaptan'dan 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri ...	90
Tablo 4.8 : Dietil sülfid'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri	91
Tablo 4.9 : Dietil disülfid'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri	91
Tablo 4.10 : Dibenzotiofen reaksiyon basınç değerleri.....	91
Tablo 4.11 : Benzotiofen reaksiyon basınç değerleri.....	91
Tablo 4.12 : Tiofen reaksiyon basınç değerleri	92
Tablo 4.13 : n-desil merkaptan reaksiyon basınç değerleri.....	92
Tablo 4.14 : Dietil sülfid reaksiyon basınç değerleri	92
Tablo 4.15 : Dietil disülfid reaksiyon basınç değerleri	92

ÖZET

AKARYAKITLARIN SONOKATALİTİK OKSİDATİF DESÜLFÜRİZASYONU

Petrol rafinasyonunda yaygın olarak kullanılan hidrojen ile kükürt giderme süreci birçok güçlüğe sahiptir. Tek başına oksitlemeyle kükürt gidermede yeterli verimlere ulaşamadığı için, bu çalışmada faz iletim maddesi, katalizör ve oksitleyici kullanılarak sesötesi dalga altında dizel yakıtlara kükürt giderme işlemi uygulanmıştır. Ağırlıkça 1400 ppm kükürt içeren TO (TO 1400), 1300 ppm kükürt içeren BP (BP 1300) ve 1300 ppm kükürt içeren PO (PO 1300) motorin örnekleri, 5,10,15,20 ve 25 dk'lık reaksiyon sürelerinde ve 75, 85 ve 95 °C sıcaklıklarda reaksiyonlara sokulmuş ve sonra, bu örneklerdeki oksitlenmiş kükürtlü bileşikler asetonitril ile 3 kez özütlenip çözücü fazına alınarak uzaklaştırılmıştır. Örneklerdeki ağırlıkça toplam kükürt içerikleri, X-Işın Flüoresans spektrometresiyle (XRF) analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarından, dizel yakıt örneklerindeki kükürt içeriklerinin reaksiyon süresinin artmasına bağlı olarak azaldığı ve 95 °C sıcaklık ve uzun reaksiyon zamanlarında tüm örneklerdeki kükürt niceliğinin ağırlıkça %0.01-0.02 civarına düştüğü görülmüştür. Dizel yakıt içinde var olan kükürtlü bileşiklerden dibenzotiofen, benzotiofen, tiofen, n-desil merkaptan (1-dekantiol), dietildisülfid ve dietilsülfid model bileşik olarak kullanılmış; bu bileşikler toluen içinde çözümlenilerek, sırasıyla 2000 ppm kükürt (S) içeren dibenzotiofen, 2000 ppm S içeren benzotiofen, 2011 ppm S içeren tiofen, 2000 ppm S içeren desilmerkaptan, 1996 ppm S içeren dietildisülfid ve 2000 ppm S içeren dietilsülfid çözeltileri hazırlanmış ve aynı faz iletim maddesi, katalizör ve oksitleyici aynı miktarlarda katılarak, reaksiyonlar 75 °C, 85 °C, 95 °C sıcaklıklarda ve 2,4,6,8 dk'lık sürelerde yapılmıştır. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra, reaksiyon ürünleri bir ayırma hunisiyle iki faza (organik ve sulu faz) ayrılmıştır. İçinde oksitlenmiş kükürt bileşiklerinin çözüldüğü üst organik faz GC-SCD ile analiz edilmiştir. Dibenzotiofen reaksiyonlarından, 8 dk'lık süre sonunda 75 °C'da % 99.6'lık kükürt giderme verimine, 85 ve 95 °C'da ise sırasıyla 6. ve 4. dk'da yaklaşık % 100'e ulaşıldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, benzotiofen ve tiofenlerde ise kükürt giderme daha düşüktür. Halkalı yapıdaki kükürtlü bileşikler arasında kükürt giderme dibenzotiofen>benzotiofen>tiofen sırasında azalmaktadır. Alifatik yapıda kükürtlü bileşiklerde kükürt giderme, tiofenik sınıf bileşiklerde olduğundan daha kolaydır.

SUMMARY

SONOCATALYTIC OXIDATIVE DESULFURIZATION OF LIQUID FUELS

Since the conventionally hydrodesulphurization process used has a lot of disadvantages and significant yields by individual oxidative desulphurization aren't reached, desulphurization was applied on diesel fuels under ultrasound by using a phase transfer agent, a catalyst and an oxidant in this work. Reactions of TO 1400, BP 1300 and PO 1300 diesel oil samples were carried out at reaction times of 5,10,15,20 and 25 min. and at temperatures of 75, 85 and 95 °C; and then the oxidized sulphur compounds in those samples were removed by transferring them into the solvent phase via extraction with acetonitrile three times. The total sulfur contents (wt%) in the samples were analyzed by X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF). It was seen from analysis results that the sulfur quantities in the diesel fuel samples decreased due to the increment of reaction time and the sulphur amount in all samples diminished into range of 0.01 to 0.02 wt% at 95 °C and long reaction times. Dibenzothiophene, benzothiophene, thiophene, n-decyl mercaptan (1-decanethiol), diethyl disulfide and diethyl sulfide from sulphur compounds available in diesel fuels were used as model compounds; solutions of almost 1000 g with 2000 ppm S, 2000 ppm S, 2011 ppm S, 2000 ppm S, 1996 ppm S and 2000 ppm S wt% respectively, were prepared by dissolving the compounds in toluene, and reactions were performed at 75 °C, 85 °C and 95 °C and for reaction times of 2,4,6 and 8 min. by adding the same amounts of phase transfer agent, catalyst and oxidant into the solution. After the reactions were completed, the reaction products were separated into two phases (organic phase and aqueous phase) by a separation funnel. The upper organic phase containing the dissolved oxidized sulfur compounds was analyzed by GC-SCD. It is observed from the reactions of dibenzothiophene that a desulfurization yield of 99.6% was reached for reaction time of 8 min at 75 °C, and at 85 °C and 95 °C, about % 100 for reactions of 6 min. and 4 min., respectively. However, from the results obtained, the desulfurization of benzothiophene and thiophene was lower. Among cyclic sulfur compounds, the sulfur removal decreased in the order: dibenzothiophene>benzothiophene>thiophene. The desulfurization of aliphatic sulfur compounds was easier than that of thiophenic type compounds.

1. GİRİŞ

Dizel yakıttan ileri kükürt giderme işlemi, son yıllarda yasalarla belirlenmiş kükürt içeriğinin gittikçe düşürülmesiyle çok daha büyük önem kazanmıştır. Bu zorunlu kükürt sınırlandırmaları için ana nedenler, SO_x içeren taşıt ekzos gazlarının hava kirliliği ve asit yağmuruna yol açması ve benzinden daha fazla CO ve NO_x giderilmesi için kükürde duyarlı NO_x uzaklaştırıcı katalizörleriyle birleşim içinde yeni yakıt motorları için tercihen 10 ppm'den daha az bir kükürt niceliğine ihtiyaç duyulmasıdır [1].

Ayrıca, dizel yakıt içindeki kükürt, katalitik dönüştürücüleri zehirler ve içten yanmalı motor parçalarının korozyona uğramasına sebep olmaktadır [2,44]. Kükürlü bileşikler, hidrojenleme, hidrojensizleştirme reaksiyonları sırasında genellikle nikel, bakır ve platin katalizörler üzerinde kimyasal olarak tutunarak aktif sitelerin kaplanmasına yol açar ve katalizör zehiri olarak işlev görürler. İlâveten, hidrojenle parçalama reaksiyonunda kobalt katalizör ve amonyak sentezinde demir katalizör üzerine tutunarak da zehirleyici özellik gösterirler [3].

Son yasal düzenlemeler ile ABD'de kükürt seviyesi ağırlıkça en fazla 15 ppm ve Avrupa'da 10 ppm ile sınırlanmıştır. Türkiye'de üretilen dizel için ise bu sınır, 1 Nisan 2009 tarihinden itibaren 10 ppm ile sınırlanacaktır [4,5,6].

Benzinden hidrojenle kükürt gidermede sorun, olefin üzerinde kükürdün yüksek hidrojenlenme seçimliliğini gerçekleştirmek iken, dizel'den hidrojen ile kükürt gidermede ana sorun, yüksek aromatikli kükürt türlerinin düşük reaktivitesidir. Hidrojenle kükürt giderme reaktivite sabiti k , her bir aromatik halkanın eklenmesi üzerine bir mertebe büyüklüğünde bir azalma göstermektedir. Ayrıca, sübstitüentler, dibenzotiofen durumunda 4 ve 6 konumlarındaki gibi sterik olarak engelleyici konumlarda olduğu zaman, hidrojenle kükürt giderme reaktivitesi daha da azalmaktadır [7]. Ayrıca daha fazla katalizörler ve daha uzun alıkonma zamanlarıyla birlikte daha

yüksek sıcaklık ve basınçlar, arıtma sürecinde daha yüksek işletme maliyetlerine yol açmaktadır [8].

Hidrojen ile kükürt giderme, kükürt türlerini H_2S oluşturarak indirgemeye çalışırken, oksitleme yöntemi, oksitlenmiş kükürt türleri oluşturarak karşıt yönde bir reaksiyonu ilerletmek amacıyla yapılır. Dizel beslemesiyle dibenzotiofen gibi aromatik sınıf kükürt türleri, genellikle karşılık gelen sülfon türlerine dönüşür. Son olarak yüksek oranda küküdü giderilmiş ürün elde etmek için, sülfon türleri ikinci bir adımda uzaklaştırılmalıdır. Bu genellikle, katı bir tutucu (adsorban) üzerinde tutunma yoluyla veya çözücü özütlemesiyle gerçekleştirilir. Kuramsal olarak, sülfonlar gibi oksitlenmiş kükürt molekülleri, ana sülfür moleküllerinden çok daha yüksek bir kutupluluğa sahiptir ve dolayısıyla beslemeden ayrılması oldukça kolaydır [7].

Kükürt giderme verimini yaklaşık %100 e çıkarmak için, son zamanlarda frekansı 20 kHz ve üstünde olan sesötesi dalga yardımı ile katalitik oksitlemeyle kükürt giderme çalışmaları yapılmaya başlanmıştır [40-46].

Bu tezde amaç, faz iletim koşulları altında katalizör ve oksitleyici kullanımıyla dizel yakıtları sesötesi dalga yayınına uğratarak, çok kısa sürelerde çok yüksek kükürt giderme olanaklarını incelemektir.

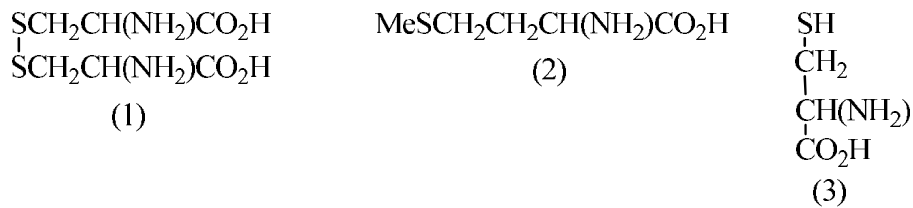
2. GENEL KISIMLAR

2.1. GENEL BİLGİ

Kükürt ilk zamanlardan beri bilinmektedir ve volkanik patlamalarla ilişkisinden dolayı geçmişte yanan taş (brimstone) olarak gösterilmiştir. 3. Yüzyılda Çinli simyacılar, ilkel bir barut olarak güherçileli bir kükürt karışımını kullanmışlardır. Doğada elementel kükürt ve ayrıca hidrojen sülfür, kükürtdioksit, sülfatlar (ör, kalsiyum ve magnezyum sülfatlar) gibi bileşikler ve sülfür cevherleri, yaygın olarak bulunmaktadır.

Elementel kükürt birikimleri, Teksas, Alaska (ABD), Sicilya, Japonya, Meksika ve Güney Afrika gibi Dünya'nın birçok yerinde meydana gelir. Bu birikimlerin çoğu, yüksek volkanik aktiviteli alanlar içindedir veya petrolle ilişki içinde bulunurlar. Yeraltı birikimleri, ancak, 165 °C'deki yüksek basınçlı buharın sonradan yüzeye doğru yukarı çıkan kükürdü eritmek için zorlandığı Frasch süreciyle, 20. yüzyılda kolayca bulunmuştur. Bu süreç, yüksek kaliteli bir ürün (%99 saflıkta kükürt) verir. Ayrıca, son 25 yıldan beri, artan büyük kükürt nicelikleri, doğal gaz içindeki hidrojen sülfürden ve piritlerin (metal sülfürlerin) yüksek sıcaklıkta kavrulmasıyla elde edilmektedir. Kükürdün yıllık üretimi, 60 milyon tondur.

Dünya'da kükürt, 18. Yüzyıl başlarında proteinimsi madde içinde ortak bir element olarak tanımlanmıştır ve disülfür sistin (Şekil 2.1), büyük olasılıkla, keşfedilen ilk kükürtlü amino asid idi; yapısı, Friedmann tarafından aydınlatılmıştır.

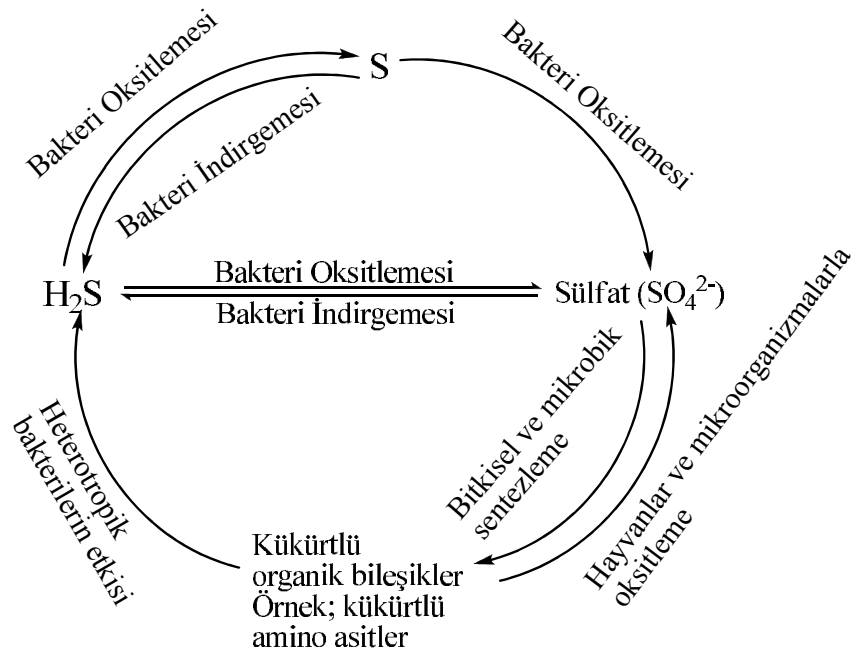


Şekil 2.1 : Disülfür sistin (1), metionin (2) ve saf sistein (3) formülü [9]

Metionin (2), Mueller tarafından ayrılmıştır ve disülfür sistin, metionin ve sistein ilişkisinin besinsel önemi ortaya çıkmıştır; saf sisteini (3), sistine kolay oksitlenmesi nedeniyle ayırmak zordur. Kükürt, mikroplardan insanlara tüm organizmaların

büyümesi ve yaşaması için gereklidir. Bitkiler ve mikroorganizmalar, oksitlenmiş kükürt türlerini, kükürlü aminoasitlere indirgeyebildiği için inorganik kükürdü kullanma yeteneğine sahiptir. Diğer yandan, memeliler, inorganik kükürt türlerini kullanamaz ve dolayısıyla gerekli kükürlü amino asitleri, bitkisel kaynaklardan elde etmek zorundadır. Kükürlü aminoasitler, geniş dizili biokimyasal olarak yaşamsal organik kükürlü bileşikler (proteinler, glutasyon, koenzim A, biotin ve tiamin vitaminleri (vitamin B kompleksinin parçası), lipoik asit ve penisilin gibi bitkisel ve mantar kökenli metabolitler) kaynağı olarak canlı organizmalar tarafından kullanılır.

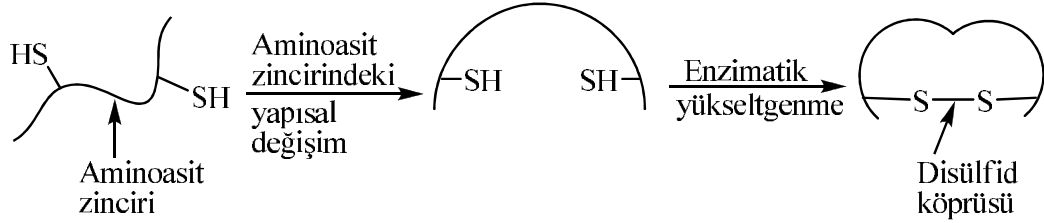
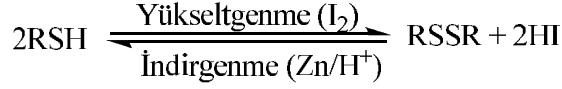
Doğada elementel kükürt ve oksitlenmiş ve indirgenmiş türler arasındaki ilişki Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Doğadaki kükürt çevrimi [9]

Bu, biyosferdeki oksitlenmiş kükürt (inorganik sülfatlar) ve indirgenmiş kükürt (tioller) kaynaklarının, canlı organizmalarda aralarında dönüştülebildiğini gösterir. Kükürdün özel kimyası, bu yükseltgenme-indirgenme dönüşümlerinin görece olarak kolay bir biçimde meydana gelmesine izin verir. Tioller (RSH), disülfidleri oluşturmak için ılımlı şartlarda kolayca oksitlenir ve bu süreç, örneğin çinko-seyreltik asitli indirgemeye tersine dönebilir. Birçok protein ve peptid, köprü yapıcı disülfid bağları oluşturan

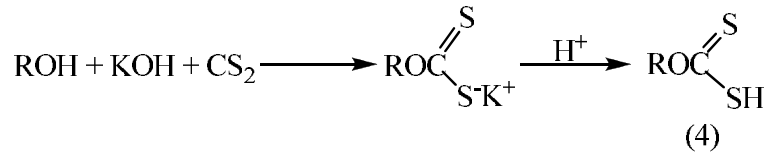
serbest tiol (SH) gruplarına sahiptir. Bu mekanizma, aminoasit zincirlerinin moleküller arası ve molekül içi birleşmesini gerçekleştirmek için doğada kullanılır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Aminoasit zincirlerinin moleküller arası ve molekül içi birleşmesi [9]

Bitkiler, hayvanlar ve mantarlardaki birçok canlı enzimler, SH grubu içerdiği için, tioller, büyük biyolojik öneme sahiptirler.

Ethanol ve sülfürik asit arasındaki reaksiyonla eter oluşumu, 1540 yılının başlarında bulunmuş, fakat araürün etil hidrojen-sülfat, ilk olarak 1820 yılında Dabit tarafından gözlenmiştir. Karbondisülfür, başlangıçta Lampadius (1796) tarafından hazırlanmış ve karbon disülfür, çok sayıda organokükürt bileşiklerinin üretimi için başlangıç maddesi olarak kullanılabilirdiği için, bu çok önemli bir keşif olmuştur. Ksantat (Xanthate) reaksiyonu (Şekil 2.4), Zeise (1815) tarafından bulunmuş ve aslında organosülfür kimyasının başlangıcını temsil eder.



Şekil 2.4 : Ksantat reaksiyonu [9]

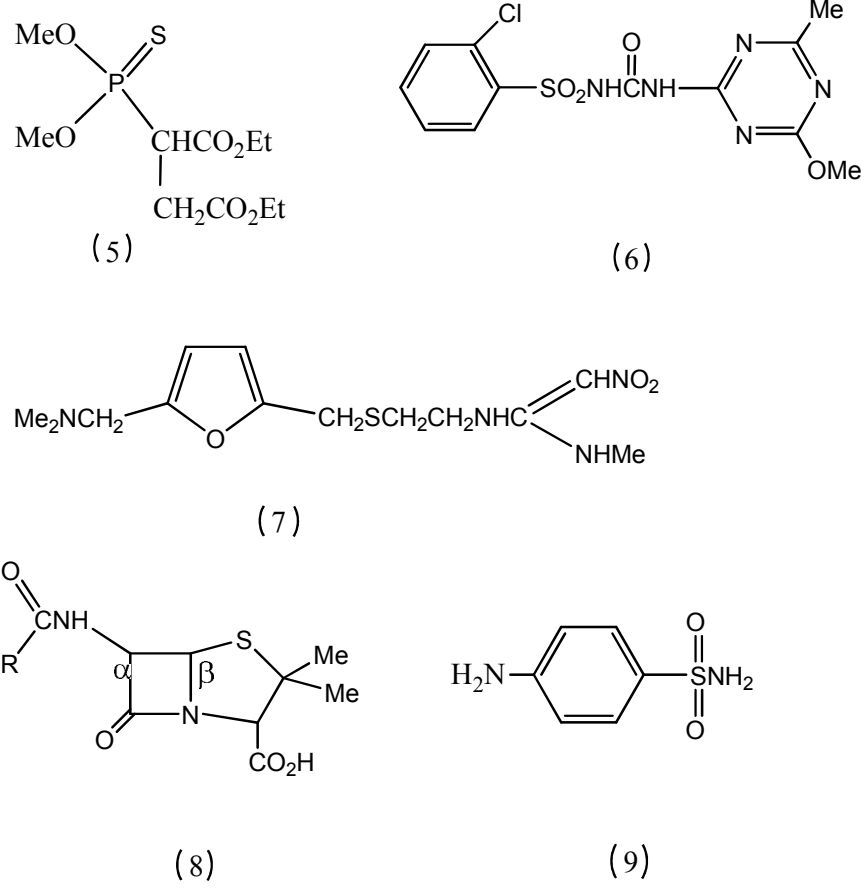
Ksantat reaksiyonu, ditio asitlere kolay hazırlayıcı bir yol sağlar ve sellülozun karbon disülfür ve alkali ile işlenmesiyle elde edilen yapay ipek ve şeffaf kağıt üretiminde büyük bir öneme sahip olmuştur [9].

2.2. KÜKÜRT VE ORGANOKÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN KULLANIMI

Üretilen tüm kükürdün % 90'ı sülfürik asit üretiminde kullanılır. Kükürt dioksit, yemek sanayiinde bozunmayı önleyici ve oksit giderici olarak yoğun olarak kullanılır; şarap fiçıları, binlerce sene boyunca kükürt dioksitle mikroorganizma ve fermentlerinden arındırılmaktadır. 1839 yılında, Goodyear tarafından keşfedilen doğal kauçuğun kükürtle sertleştirilmesi (vulkanizasyon), iyileşmiş mekanik özellikli bir ürün vermek için hidrokarbon zincirleri arasındaki kükürt köprülerini arttırmak için kauçuğu kükürtle ısıtmayı gerektirir. Çok yakın geçmişte, kükürt yerine ditiokarbamatlar gibi çeşitli organokükürtlü bileşikler kullanılmıştır. Vulkanizasyon süreci, kükürtlü aminoasitlerin biyolojik işlevini bir dereceye kadar yansıtır. Elementel kükürt, parazit, böcek, mantar öldürücü ve bağırsak temizleyici özelliklerinin bir sonucu olarak tıpta geniş bir kullanım tarihine sahip olmakla beraber kükürt içeren pastil ve merhemler hala satılmaktadır. Homer tarafından kükürten dezenfektan olarak bahsedilmiştir ve yıllar boyunca tarımsal mantar ilacı olarak kullanılmaktadır. 19. Yüzyılda kükürt, toz halindeki küflere karşı artan bir şekilde kullanılmaktaydı ve kükürt ve kireç karışımının (Weighton, 1814), elma kabuğu mantarına karşı etkin olduğu gösterilmiştir. 1882 yılında, Millardet, bakır sülfat ve kireç karışımının, patates küfü ve asma tüyü mantarını kontrol ettiğini bulmuştur ve karbon disülfür, böcekler ve ipliklurtlarının kontrolü için dezenfektan olarak 1854 yılından beri kullanılmaktadır. Kükürt, bitkiler için temel bir gıdadır ve son 30 yıldan beri, sürekli olarak artan yapay organokükürt bileşikler, böcek öldürücüler ve ilaç olarak kullanılmaktadır. Kükürt bazen, biyolojik aktivitenin enzimatik oksidasyonla zenginleştiği bileşiklerde bir ön böcek öldürücü olarak rol oynar; dolayısıyla böcek öldürücü malation için, tiofosforil (P=S) in zehir içinde, fosforil grubuna (P=O) canlı doku üzerindeki dönüşümüyle etki artar.

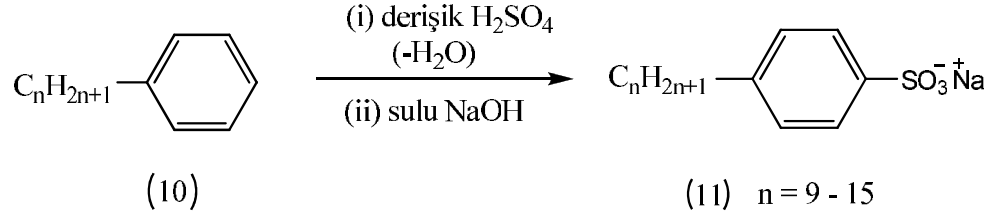
Günümüzdeki tarımsal kimyasalların % 30'u, geniş bir oksidatif hal çeşitliliğinde (sülfidler, tioller, sülfoksitler ve sülfonlar) kükürt içerir. Aktivite, karbon-kükürt bağının özgün karakteristikleri ve kükürt-oksijen bağlarının artan polaritesiyle ilgili olabilir. Biyolojik olarak aktif organokükürt bileşiklerinin bazı önemli örnekleri, malation (5), seçimli sülfonilüre bitki öldürücü klorsülfon (6), antiülser uyuşturucu ranitidin (7) ve benzilpenisilin veya penisilin G (8) gibi β -laktam antibiyotikleri içerir (Şekil 2.5). İlk

zamanlarda, sülfonik asit boyalarından türetilen ilaçlar olarak organokükürt bileşiklerinden prontosil farelerde antibakteriyel aktivite göstermiştir.



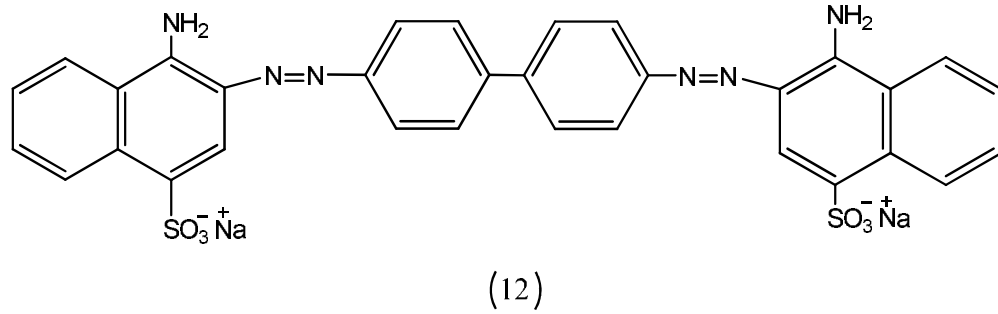
Şekil 2.5 : Biyolojik olarak aktif bazı kükürt bileşikleri [9]

Sodyum tuzları olarak farklı sülfonik asitler (RSO_3H), önemli sentetik deterjanlardır. En büyük etkinlik için, R yüksek olarak lipofilik gruptur. Deterjanlar, derişik sülfürik asitli reaksiyonla, uzun zincirli hidrokarbonun (parent hydrocarbon) sülfonlamasıyla hazırlanır (Şekil 2.6). Böyle sülfone deterjanlar, sodyum stearat $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{Na}$ gibi tipik sabunlara karşı üstünlüğe sahiptir ki bu sabunlar, kalsiyum ve magnezyum sülfonatlar, daha çözünebilir olduğu için sert suda kullanıldıkları zaman köpük üretmezler.



Şekil 2.6 : Uzun zincirli hidrokarbonun sülfonlanması [9]

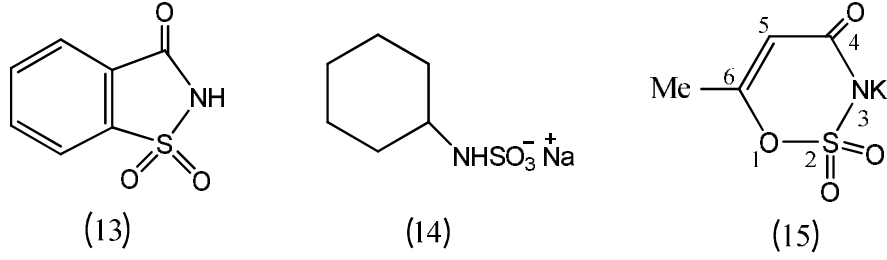
Pek çok ticari boya, boyaya su çözünürlüğünü veren ve boyanın, dokuma kumaş (pamuk, naylon, ipek, yün v.s.) içindeki polar fibrelere bağlanmasına katkıda bulunan bir veya daha fazla sülfonik asit grupları içerir. Kongo kırmızısı bir örnektir (Şekil 2.7) ve alkali çözeltide kırmızıdır.



Şekil 2.7 : Kükürt içeren organik bir boya, Kongo Kırmızısı [9]

Dolayısıyla, sodyum tuzu, pamuğu kırmızıya boyayacaktır, fakat asitlere çok duyarlıdır ve asitleşme üzerine rengi, kırmızıdan maviye değişir ve bundan dolayı, bu bileşik indikatör olarak da kullanılır. Kükürt boyaları olarak bilinen küp boyalar, sodyum polisülfitle, aminler, aminofenoller ve nitrofenoller gibi değişik organik bileşikleri ısıtarak hazırlanabilir.

Yemek sanayiinde, kükürt dioksit ve sülfidler, mikrobik bozunmayı önlemek ve yiyeceklerin saklanma ömrünü arttırmak için koruyucu olarak yoğun bir şekilde kullanılır. Ayrıca, sakarin, siklamat ve asesülfam potasyum gibi çeşitli sülfamik asit türevleri, önemli yapay tatlandırıcılardır (Şekil 2.8) [9].



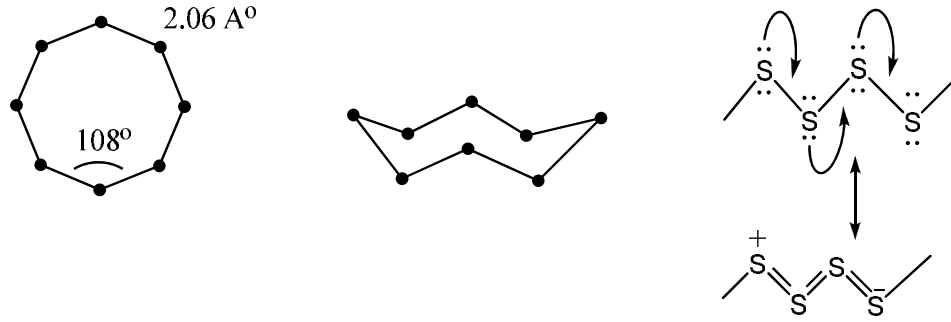
Şekil 2.8 : Bazı yapay organokükürt tatlandırıcılar [9]

2.3. KÜKÜRT VE ORGANOKÜKÜRT BİLEŞİKLERİNDEKİ YAPI VE BAĞLANMA

Elementel kükürt, parlak sarı kristalin bir katıdır ve elementlerin periyodik tablosunda, oksijenin tam aşağısında, grup 6'nın 2. elementidir ve $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ elektronik yapılanmasına sahiptir.

Kükürt, kendisiyle reaksiyona girmek için belirgin bir eğilim gösterir ve dolayısıyla çok fazla sayıda halkasız ve halkalı S_n türlerinde var olabilir. Halkalar için $n=2-20$ ve halkasız zincirler için $n > 20$ olabilir; bu davranış, kükürdün fiziksel ve kimyasal davranış karmaşıklığını açıklar.

Kükürdün zincir ve halka oluşumlarının hepsi, $25^\circ C$ 'daki siklooktasülfür'den (S_8), termodinamik olarak daha az kararlıdır. Siklooktasülfür, kükürdün en yaygın yapısıdır ve bu, taç yapılanmasında meydana gelir (Şekil 2.9). Elementel kükürtteki kükürt-kükürt bağı, rezonans hibrididir, dolayısıyla S_8 halkası, enerjik olarak tercihen taç şeklinde var olur. Böyle bir elektronik dağılım (delocalization), morötesi (ultraviyole) tayfda (spektrum), kükürt-kükürt bağlarının özgün özelliklerini ve kükürdün rengini de açıklayacaktır.

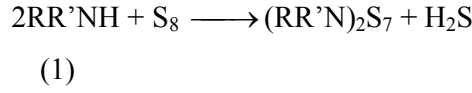


Şekil 2.9 : Ortorombik (S_α) kükürtte bulunan S_8 halkası [9]

Siklooktasülfür, üç kristalin yapı (allotrop) olarak var olur; 25°C da en kararlı allotrop, volkanik yığınlarda büyük sarı kristaller olarak bulunan ortorombik kükürttür (S_α) (e.n. 112.8°C). S_α , 95.5°C 'a yavaşça ısıtıldığı zaman, farklı olarak düzenlenmiş S_8 halkaları da içeren yüksek sıcaklıkta monoklinik biçimine (S_β) (e.n. 119.5°C) dönüşür. Kükürdün başka bir monoklinik biçimi (S_γ) (e.n. 106.8°C), amonyum polisülfidinden kükürdün yavaş kristallenmesiyle hazırlanabilir. Kükürt, eridiği zaman, ilk önce sarı, hareketli bir akışkan oluşur, fakat 200°C 'ye daha ileri ısıtma üzerine, bu, gittikçe kahverengi ve akmaz hale gelir. 200°C 'nin yukarısında, 444.6°C 'lık kaynama noktasında, kükürt, hareketli kırmızı bir sıvı olana kadar, sıvının akmazlığı azalır. S_8 halkaları, 195°C a kadar sıvı içerisinde bozunmaz. Akmazlık, ısıtma üzerine, halka ayrılması, zincir oluşumu ve değişik diğer S_n halka türlerinin ($n=6,7,12,18$ ve >20) varlığının bir sonucu olarak değişir. Halkalı olmayan kükürt türleri, 200°C de en büyük ortalama zincir uzunluğuna ($5-8 \times 10^5$ atom) ulaşır. 250°C 'den yüksek olan sıcaklıklarda, erimiş kükürdün kırmızı rengi, S_3 ve S_4 türlerinin oluşumuyla ilgilidir. Kükürt buharı, sıcaklığa bağımlı bir denge içinde S_n türlerinin ($n = 2-10$) bir karışımını içerir; 720°C 'in yukarısında S_2 ana türler iken yaklaşık 600°C 'da S_8 fazlaşır. Kükürt atomları (S_1), yalnızca çok yüksek sıcaklıklarda (2200°C 'den fazla) ve düşük basınçlarda fazlaşır. S_2 moleküllerinin büyük kararlılık aralığı, üçlü temel seviyeye dayalı ve moleküler oksijene (O_2) benzer olan S=S bağ (422 KJ/mol) dayanımının bir yansımasıdır.

İki atomlu kükürt (S_2), metanol veya asetonitril gibi polar bir çözücü içinde çözüldüğü zaman, kükürdün yaklaşık % 1'inin S_6 ve S_7 halka yapıları olarak varolduğu bir denge kurulur. Bunlar, normal S_8 halkalarından çok daha fazla reaktif oldukları için, polar

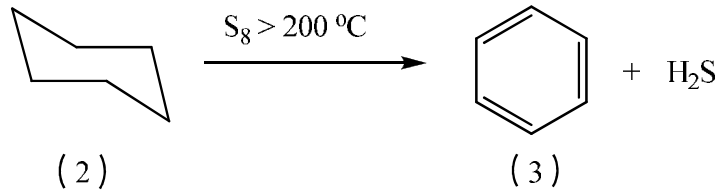
çözücüler içinde kükürt reaksiyonları için bir ilerleme sağlayabilir. Halka yapılı kükürt allotropları, karbon disülfür, benzen ve sikloheksanda da çözünürler. Kükürt, piperidin gibi aminlerle, politiobisaminleri (1) içeren renkli çözeltiler vererek reaksiyona girer (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 : Kükürdün aminlerle reaksiyonu [9]

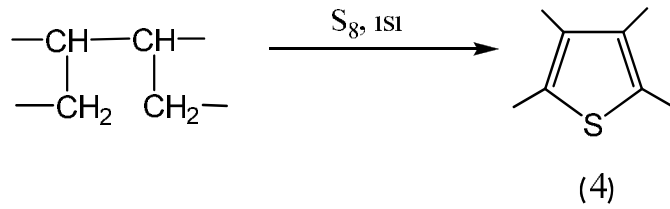
Kükürt, birçok organik molekülle reaksiyona girer ve böyle kükürt-kükürt bağ kopma reaksiyonlarında, serbest radikaller gerekli olabilir; reaksiyonlar, sıklıkla aminler ve Lewis asitleri tarafından katalizlenirler. Lewis asitleri, elektrofilik kükürt türleri vermek için kükürt-kükürt bağını ayırırken, aminler ve diğer bazlar, nükleofilik kükürt türlerinin oluşumuyla kükürdü aktive eder.

Doymuş hidrokarbonlar, kükürtle ısıtılarak hidrojeni giderilebilir; dolayısıyla sikloheksan (2), benzen'e (3) dönüşür (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : Doymuş hidrokarbondan hidrojen giderilmesi [9]

Bazı durumlarda, organik bileşikler, tiofenleri (4) üretmek için, kükürtle ısıtılarak, halkalı yapı oluşturabilirler (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : Organik bileşiklerin kükürtle reaksiyonu [9]

Bazların varlığında, kükürtle işlemeyle organik bileşiklerin ılımlı tiolleşmesi, organokükürt bileşiklerine etkin bir yol (route) sağlar. Alkenlerle reaksiyon, kauçuğun kükürtle sertleştirilmesinde büyük sımai öneme sahiptir. Kükürdün en yaygın reaksiyonları, kükürt-kükürt bağları üzerine nükleofilik bir atak olarak yorumlanabilir [9].

2.4. ORGANOKÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN ÖZGÜN ÖZELLİKLERİ

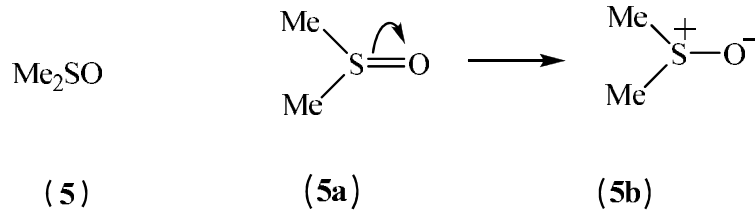
Kükürt, periyodik tablonun 6.grubunda oksijenin tam aşağısında olduğu için, organokükürt bileşiklerinin kimyası, oksijen benzerlerine paralel olmalıdır; her iki element, aynı dış elektronik yapılanmaya (s^2p^4) sahip olduğu için, gerçekte çok benzerlikler vardır, örneğin, alkoller ve tioller arasında ve eterler ve sülfidler arasındaki gibi. Yine de, birçok etken kükürdü oksijenden ayırt etmeye hizmet ettiği için, tamamen kestirim gerçekleştirilmez. Elektronegatifliği 2.44 olan kükürt, oksijenden (3.5) belirgin bir biçimde daha az elektronegatif ve bu, organokükürt bileşiklerinin iyonik karakterini, benzer oksijen türevlerine göre daha da zayıflatır ve hidrojen bağlamanın önemini azaltır.

Periyodik tablonun, ikinci ve daha yüksek sıralarındaki birçok element gibi kükürt, normal π -çift bağları oluşturmaya yatkın değildir; dolayısıyla tiokarbonil ($C=S$) bileşikleri, oldukça seyrekdir ve genellikle polimerleşme eğilimiyle kararsızdır. Bu, 3p-orbitallerinin yanal örtüşmesini gerektiren ve karbona göre, kükürt atomunun daha büyük hacminden ileri gelen $p\pi-d\pi$ bağlanmasının görece düşük etkinliğinin bir sonucudur. Oksijenden farklı kükürt için, 2 atomlu S_2 molekülü, görece olarak kararsızdır; kükürdün en kararlı biçimi, siklooktasülfür olarak bilinen halkalı S_8 molekülüdür.

Kükürt atomu (atomik yarıçap 1.02 Å), oksijenden (atomik yarıçap 0.73 Å) daha büyüktür ve bu yüzden en dıştaki elektronlar, pozitif çekirdeğin çekim kuvvetinden daha fazla korunmuştur. Dolayısıyla, kükürt, oksijenden daha fazla polarize olabilir; kükürdün bağ yapmamış elektron çiftleri, daha iyi nükleofillerdir fakat asitlerle reaksiyonlarda daha zayıf bazlardır. Kükürtteki dış elektron kabuğu, hem s- elektronları ve p-elektronları hem de bağ oluşumunda kullanılabilen boş 3d-orbitalleri içerir. Bu yüzden kükürdün değerliği, oksijenden farklı olarak iki ile sınırlı değildir. Kükürt,

oktetini genişletebilir ve SO_2 , SO_3 , SF_4 , SF_6 , organik sülfoksitler, sülfonlar ve sülfonik asitler gibi daha yüksek oksidasyon halli birçok üst değerlikli bileşikler oluşturabilir. Böyle 4-değerlikli ve 6-değerlikli kükürt bileşiklerindeki bağlanma, ya dört sp^3d ya da altı sp^3d^2 hibrid bağlarının oluşumuyla, 3p-elektronları ve 3s-elektronlarının, 3d-orbitallerine doğru yükselmesini gerektirebilir.

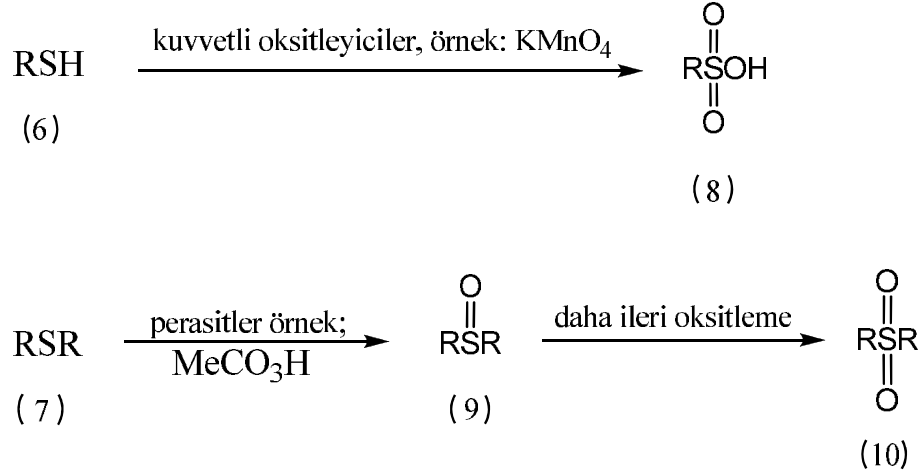
Normal $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ çift bağları, genellikle kükürt bileşiklerinde bulunmamasına rağmen, boş kükürt d-orbitallerini gerektiren üst üste binmeden ileri gelen başka bir π -bağlanma tipi, çok önemlidir. Böyle π -bağlanma olasılığı, oksijen gibi bir elemente bağlı kükürt içeren bileşiklerde meydana gelir ki oksijen içinde atomlar arasında bir π -bağına ilaveten, bir π -bağı, oksijen atomu üzerindeki paylaşılmamış bir elektron çiftini ve boş kükürt d-orbitallerini kullanarak meydana gelebilir. Meydana gelen çift bağ, 8 elektrondan daha fazlasını yerleştirmek için kükürt atomunun değerlik kabuğunu genişletmeyi gerektirdiği için bir $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ üst üste çakışmasını gerektirdiği gibi doğru bir şekilde tanımlanır ve bir π -çift bağından farklıdır. Tipik bir örnek, rezonans hibrid (5a,5b) olarak kabul edilebilen dimetilsülfoksitdir (5) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : Dimetilsülfoksitin rezonans hibrid yapısı [9]

Her iki yapı önemli görünür; dolayısıyla alifatik sülfoksitler, kükürt-oksijen bağındaki yüksek polaritenin bir gösterimi olan yüksek dipol momentlerine (3.9 D; 1 D = 3.336×10^{-30} C m) sahiptirler. Diğer yandan, bağ uzaklıkları ve kızılötesi gerinim frekansları, kısmi çift bağ karakteriyle uyum içindedir; bu yüzden dimetil sülfoksitdeki kükürt-oksijen bağının gözlenmiş uzunluğu, 1.47 Å dır. Bu yapı, kükürdün 8 elektrondan daha fazlasını yerleştirme kapasitesine bağlıdır, fakat bu, SF_4 ve SF_6 gibi kararlı bileşiklerin varlığıyla açıkça gösterilir. Kükürt değerlik kabuğunun genişlemesine izin veren boş d-orbitalleri ve varolan bağ yapmamış elektron çiftlerinden dolayı iki değerlikli kükürt bileşikleri, kükürt atomunun oksidasyon durumunda farklılaşarak geniş bir bileşik sınıfına kolaylıkla oksitlenirler. Böyle üst değerlikli

bileşiklerde, oksitlenme merkezi kükürtdür, karbon değildir. Örneğin, tioller (6) ve sülfidler (7), sülfonik asitlere (8), sülfoksitlere (9) veya sülfonlara (10) oksitlenir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 : Üst değerlikli kükürtlü bileşiklerin oksitlenmesi [9]

Kükürt-oksijen bağları polardır, dolayısıyla oksitlenme, ana bileşiklerin kimyasal davranışında değişimlere yol açar. Oksitlenme üzerine, nükleofilik azalır, fakat asitlik, polar karakter, suda çözünebilirlik ve terkeden grup kapasitesi artar. Bu değişimler, organokükürt bileşiklerinin metabolizmasında önemlidir; sülfonlar gibi daha yüksek oksidasyon halli bileşikler, elektrofil olarak görev yapabilirler ve nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarında iyi ayrılan gruplardır [9].

Tablo 2.1’de kükürt içeren çeşitli bileşiklerin yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları gösterilmektedir [10].

Tablo 2.1 : Organokükürt bileşiklerinin yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları [10]

Dönüşüm	Ayıraçlar (Reagents)
$R_2S \xrightarrow{[O]} R_2SO$	$H_2O_2/V_2O_5/t-C_4H_9OH$
$R_2SO \xrightarrow{[H]} R_2S$	$LiAlH_4$
$R_2SO \xrightarrow{[O]} R_2SO_2$	$H_2O_2/HOAc, CrO_3$
$R_2SO_2 \xrightarrow{[H]} R_2SO$ veya R_2S	$LiAlH_4$
$R_2S(OR')_2 \xrightarrow{[O]} R_2S(O)(OR')_2$	RuO_4
$RSH \xrightarrow{[O]} RSSR$	$K_3Fe(CN)_6, H_2O_2/KI, I_2/R_3N$ veya OH^-
$RSH \xrightarrow{[O]} RSO_2H$	MCPBA (Metakloroperbenzoik asit)
$RSH \xrightarrow{[O]} RSO_3H$	$KMnO_4, CrO_3, Br_2/H_2O, HNO_3, H_2O_2$
$RSSR \xrightarrow{[H]} RSH$	$NaBH_4, H_3PO_2, LiAlH_4, R_3P, Glüköz- OH^-$, $Sn/H^+, Zn/H^+ Na_2S_2O_4, Na-Hg, NaSO_3$
$RSSR \xrightarrow{[O]} RS(O)SR$	a) $H_2O_2, KMnO_4, CrO_3, KIO_4$ b) $CH_3CO_3H, O_2/h\nu/duyarlaştırıcı, (PhO)_3PO_3$
$RSSR \xrightarrow{[O]} RSO_2SR$	$KIO_4/I_2/i-C_3H_7OH$
$RSCN \xrightarrow{[H]} RSH$	$LiAlH_4$
$RSCN \xrightarrow{[O]} RSO_2CN$	MCPBA
$R_2S=NTs \xrightarrow{[H]} R_2S$	$RCS_2H, (RO)_3 PS_2H$
$R_2S=NTs \xrightarrow{[O]} R_2S$	
$RSNR_2 \xrightarrow{[O]} RS(O)NR_2$	MCPBA
$RSO_2Cl \longrightarrow RSO_2H$	a) Na_2SO_3 b) H_2S c) Zn/H_2O

2.5. PETROL İÇİNDEKİ KÜKÜRT BİLEŞİKLERİ

525 °C'in yukarısında atmosferik eşdeğer kaynama noktasına sahip ve rafineride vakum destilasyon kolonundan taban ürünü olarak üretilen petrol, yoğunluğu yüksek ham petrol veya bitümen kesimi olarak tanımlanan kalıntıda (bakiye) kükürtler, daha ileri işlenmeye dirençli olabilen tiofen benzerleri ve daha kolay uzaklaştırılan sülfidler olarak bulunur. Sülfidler, sülfoksidlere oksitlenmeye duyarlıdır.

Alkil eklenmiş tiofen, benzotiofen ve halkalı tioeter dizileri, kükürt atomuna bitişik uyumlu bir yer değiştirme modeli göstererek, Athabasca bitümeninden ayrılmıştır. Bu yer değiştirme modeli, hem kükürt bileşiklerinin katalitik dönüşümü için hem de doğrusal doymamış alkanlardan bu bileşiklerin kökeni için uygulamalara sahiptirler.

Sülfidler, bir alkan zinciri ve steran yan grupları arasında bağlayıcı olarak da tanımlanmaktadır ve bu gruplar, kalıntıda bazı yüksek moleküllü bileşikler birarada tutmaktan sorumlu olabilir [11].

2.5.1. Kükürt Bileşiklerinin Isıl Reaksiyonları

Tiofenik kükürt bileşikleri, karbon kökenli aromatik bileşiklerdeki gibi ısı reaksiyonlarıyla etkilenmezler. Fakat, tioller, tioeterler ve disülfidler, ısı süreç koşulları altında oldukça reaktiftir. Bu tip kükürt değerleri, bitümen ve asfaltlardaki toplam kükürdün % 50 si gibi yüksek bir aralığa denk düşer. C-S bağı diğer alifatik bağlardan daha zayıf olduğu için, bu kükürdün ısı reaksiyonları uygundur (Tablo 2.2).

Tablo 2.2 : Bağ ayrışma enerjileri [11] (Benson verileri, 1976)

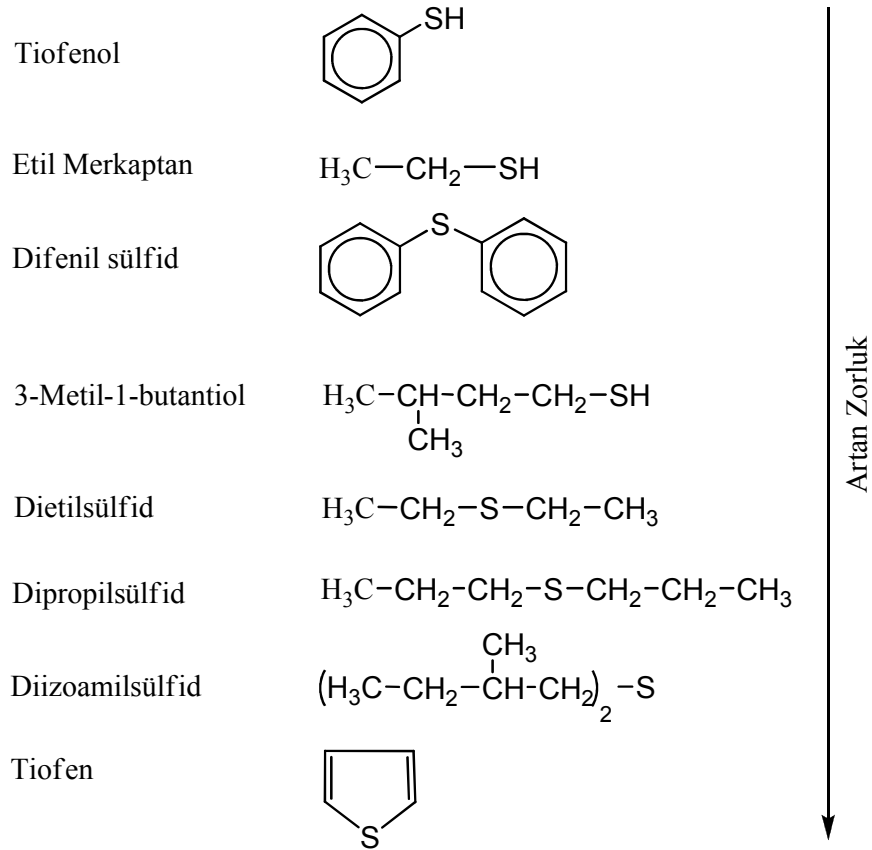
Kimyasal Bağ	Enerji, kkal/mol
C-C (Alifatik)	85
C-H (n-alkanlar)	98
C-H (Aromatik)	110.5
C-S*	77
C-N (Amin'de)	84
C-O (Methoksi'de)	82

*Ek Benson verilerini kullanarak, dimetil sülfidden metil radikal oluşumu ve metil sülfidden hesaplanmıştır.

Bitümen'in ısıl işlenmesi, her zaman, 250 °C gibi düşük sıcaklıklarda bile hidrojen sülfür'ün oluşumuyla beraber gerçekleşir. Sülfid bağlarının kolay kopması, bitümenin yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerinin parçalanması için önemli bir mekanizma olarak kabul edilmiştir. Kükürt bileşiklerinin ısıl reaksiyonları, hidrojen sülfür oluşumu eşliğinde hiç katalizörsüz % 30-50 dönüşüm seviyeleri mertebesini verebilir [11].

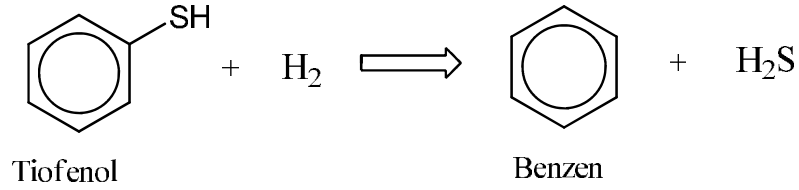
2.5.2. Kükürt Giderme

Kükürt giderme, hidrojen ile işleme reaksiyonlarının en sık olanıdır. Kükürt içeren hidrokarbonlar birçok yapıdadır ve farklı hidrokarbon türlerinden kükürt uzaklaştırma yeteneği, bir türden diğerine değişir. Kükürdün hidrokarbondan uzaklaştırılabilme derecesi, en az işlenmiş naftalar için, yaklaşık tam kükürt gidermeden, daha ağır kalıntı maddeler için % 50-% 70'a kadar değişir. Şekil 2.15, kükürt uzaklaştırmadaki zorluk sırasına göre çeşitli kükürt içeren bileşikleri listeler.

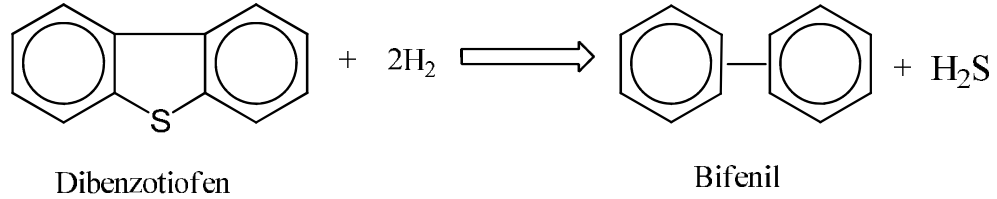


Şekil 2.15 : Görece kükürt giderme reaktiflikleri [12]

Şekil 2.15’de listenin en üstünde olan tiofenol’ün reaksiyonu, oldukça hızlı bir biçimde ilerler; reaksiyon, Şekil 2.16’da şematik olarak gösterilir. İki taraf üzerindeki kükürde bağlı halka yapısı kırılmak zorunda olduğu için, çok halkalı tiofen sınıfı kükürtlerin işlenmesi daha zordur. Şekil 2.17, dibenzotiofenden kükürt giderme reaksiyonunun şematik bir gösterimidir.



Şekil 2.16 : Tiofenol’den kükürt giderme [12]




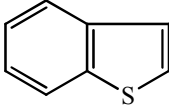
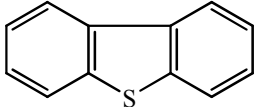
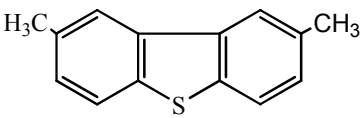
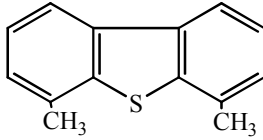
Şekil 2.17 : Dibenzotiofen’den kükürt giderme [12]

Her bir durumda, kükürt giderme reaksiyonu, fabrikanın reaktör kısmında, hidrojen sülfür (H₂S) üretimine yol açar. Kükürt giderme reaksiyonunu tamamlamak için, H₂S, aşağı akım ayırılama da uzaklaştırılmalıdır [12].

2.5.3. Aşırı Düşük Kükürtlü Dizel İçin Destilat İyileştirmesi

Son olarak düzenlenen tasarımı ile ABD’de 2006 yılından itibaren kükürt seviyesi 15 ppm ve Avrupa’da 2007 yılından itibaren 10 ppm olmuştur. Bu uyulması daha zorunlu düzenlemeleri karşılamak için, daha şiddetli işletme koşulları dahil yeni ve daha aktif katalizörler gereklidir.

Bu çok düşük kükürt seviyelerini gerçekleştirmek için, katalizör, sterik olarak engelli dibenzotiofenler gibi en zor kükürt türlerinin kükürdünü giderebilmelidir. Bu bileşikler, 4- ve 6- konumlarında alkil grupları içerir, dolayısıyla kükürt atomuna giriş büyük ölçüde engellenir. Şekil 2.18, bu bileşik sınıflarından kükürt giderme zorluğunun gösterimini vermektedir.

Tiofen		100
Benzotiofen		60
Dibenzotiofen		5
2,8-Dimetildibenzotiofen		5
4,6-Dimetildibenzotiofen		0.5

Şekil 2.18 : Görece reaksiyon hızları [12]

Zor kükürt türleri tiofenik olduğu için, kükürt giderme hızı 100 olarak atanan tiofenle başlayarak, Şekil 2.18’de gösterilen görece reaksiyon hızlarını düşünürsek, tiofen molekülü, bir aromatik halkanın eklenmesiyle benzotiofen’deki gibi daha karmaşık ve hacimli olduğu için, kükürt giderme hızı 60’a düşmektedir. Başka bir aromatik halkanın eklenmesiyle (dibenzotiofen), kükürt giderme hızı, yaklaşık 10 kat azalarak 5 e düşer. Halkalara, 2,8-dimetildibenzotiofen’deki gibi kükürt atomundan daha uzak konumlarda süstitüentlerin eklenmesi, kükürt giderme hızını etkilemez. Diğer yandan, 4,6-dimetildibenzotiofendeki gibi kükürt atomuna bitişik konumlarda süstitüentlerin eklenmesi, kükürt giderme hızını, 0.5’li görece bir hıza düşürür. 4,6-dimetildibenzotiofen ve kükürt atomuna bitişik alkil süstitüentli benzer yapıli bileşiklerden kükürt gidermedeki zorluk, kükürt atomunun katalizörün aktif sitesine girişini, varolan bu süstitüentlerin sterik engellemesi nedeniyledir. Aşırı düşük kükürtlü dizel üretimi için, bunlar, kükürt giderme işlemi uygulanması gereken en zor kükürt türleridir.

Sterik olarak engelli dibenzotiofenlerden kükürt giderme zorluğuna ilaveten, kükürt giderme reaksiyonu için bir çok zehirin etkisi düşünölmelidir. Bunlar, azot ve oksijen

bileşiklerini içerirler. Geçmişde bu bileşiklerin zehirli etkisi ihmal edilmişken, bu, aşırı düşük kükürtlü dizel üretiminde başarılı bir birim tasarımı için göz önüne alınmalıdır.

Temel mekanistik ve kinetik incelemelere dayalı olarak, şu andaki kuram, bu moleküllerin kükürdünü gidermek için, aromatik halkalardan birisinin önce doygunluğa uğraması gerektiğini ifade eder. Ni/Mo katalizörleri, Co/Mo katalizörlerinden daha iyi doygunluk aktivitesine sahip olduğu için, destilatların aşırı düşük kükürtlü dizel niteliklerine şiddetli kükürt giderilmesi için tercih edilirler [12]. Böyle derin bir kükürt giderme seviyesini gerçekleştirme gereksinimi, destilat kalitesini iyileştirmek için, geçmişde gerekli olandan çok daha şiddetli süreç koşullarının uygulanmasını gerektirecektir (Tablo 2.3).

Tablo 2.3 : Hidrojenle işlemede özgün çalışma koşulları [12]

İşletme Koşulları	Nafta	Orta Destilat	Hafif Gaz Yağı*	Ağır Gaz Yağı
Saat Başı Sıvı Boşluk Hızı	1-5	1-4	0.7-1.5	0.75-2
H ₂ /HC, N (m ³ /mm ³)	50	135	255	337
H ₂ Kısmi basınç, (kg/cm ²)	14	38	49	55
Çalışma Başlangıç (SOR) Sıcaklığı, (°C)	290	330	355	355

N = Standart Sıcaklık ve Basınç, *Aşırı düşük kükürtlü (< 10 ppm ağırlıkça kükürt) dizel nitelikleri kazandıracak koşullar

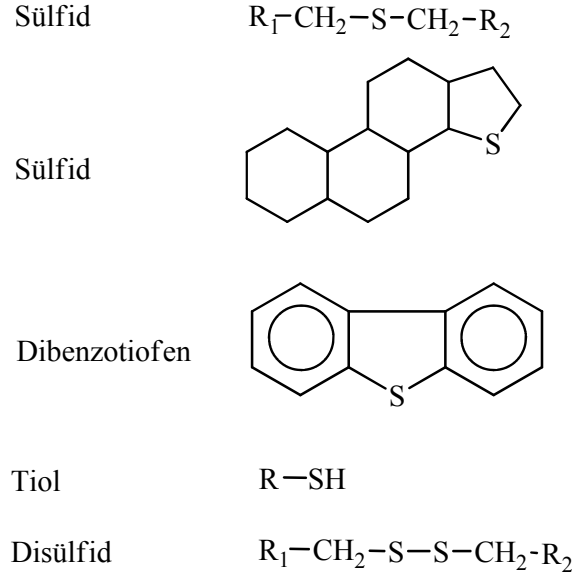
2.5.4. Hidrojen ile İşleme Reaksiyonları

Kalıntı beslemenin çoğu ve ürün molekülleri reaktör basıncı ve sıcaklığında buharlaşmadığı için, hidrojenle işleyicideki kalıntı kükürt giderme veya vakum kalıntı kükürt giderme reaksiyonları sıvı fazda meydana gelir. Hidrojen kısmi basıncı çok yüksek ve hidrojen büyük aşırılıkta (petrol beslemesinin herbir molü için genellikle 10 ila 30 mol) varolduğu için reaktördeki petrol, hidrojen gazıyla doygunudur. Petrol ve hidrojen reaktan molekülleri, katalizör gözeneklerini dolduran sıvı petrolle yayınır ve

hidrojenle işleme reaksiyonlarının meydana geldiği katalizör yüzeyi üzerine tutunur. Daha büyük moleküllerin katalizör yüzeyi üzerine, daha küçük moleküllerden daha kuvvetli olarak tutunmaya eğilimi vardır. Bu, büyük vakum kalıntı moleküllerinin, katalizör gözenekleri içerisine başarılı bir biçimde yayınabildiği zaman katalizör üzerindeki reaksiyonları kontrol etme eğiliminde olduğunu açıklar. Ürün molekülleri sonra katalizör yüzeyinden ayrılmalıdır ve katalizör gözeneklerini dolduran sıvı içerisinden dışarı yayınmalıdır.

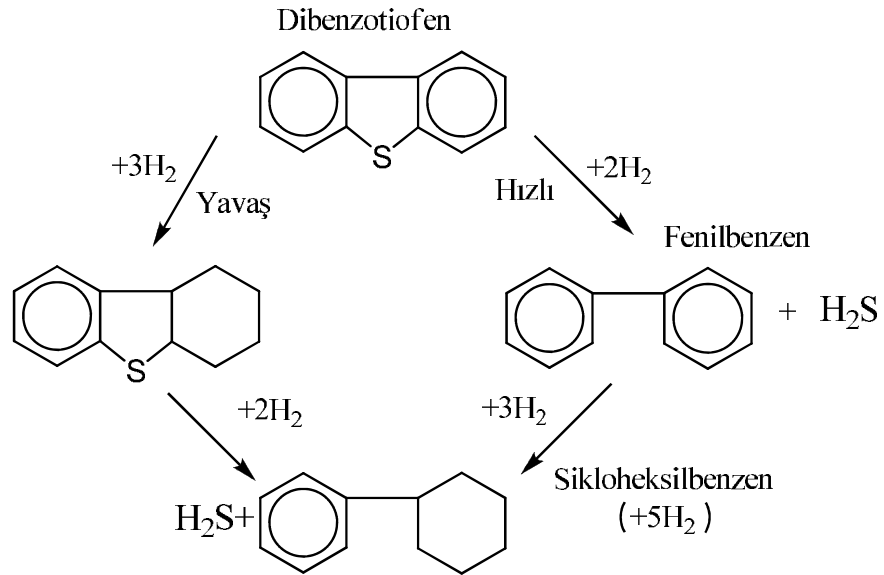
Katalizör yüzeyi üzerindeki kükürt, azot, nikel ve vanadyum atomları, kalıntı moleküllerinden uzaklaştırılır ve karbon-karbon bağları kırılır. Bu reaksiyonlar, genellikle orijinal petrol moleküllerini, daha düşük bir sıcaklıkta kaynayan daha küçük moleküllere parçalamaya neden olur. Sonuç olarak, petrolün akmaazlığı da azalır. Ürün, akaryakıt (fuel oil) olarak kullanıldığı zaman, verilen bir akmaazlık niteliğini karşılamak için jet veya dizel gibi daha az hacimli pahalı bir destilat seyreltici gereklidir.

Hidrojen ile işleme, çok ekzotermiktir. Gaz ve petrol, katalizör yatakları içerisinden geçerken, reaksiyonlarla üretilen ısı, gaz ve petrolün sıcaklıkça artışına neden olur. Reaktörlerdeki sıcaklık, reaktörler arasında ve bir reaktör içerisindeki katalizör yatakları arasındaki hidrojen soğutma gazının ilavesiyle kontrol edilir. Reaksiyonlarla üretilen ısı, reaktör çıkış ısı değıştiricilerde geri kazanılır ve besleme fırınının besleme yukarı akımını ön ısıtma için kullanılır. Genellikle, kalıntıdaki moleküllerin yapısından dolayı farklı safsızlıkların uzaklaştırılması arasında temel farklılıklar vardır. Kükürt atomları, iki karbon atomu arasında kükürt köprüleri olarak petrol içinde bağ yapmaya veya doymuş bir halka yapısında bulunmaya eğilimlidir (Şekil 2.19). Bu kükürt atomlarının uzaklaştırılması, genellikle kükürt atomu başına yalnızca iki kükürt-karbon bağının kırılması ve kırılmış olan bağ uçlarını kapamak için dört hidrojen atomunun sonraki ilavesini gerektirir. Molekülün kükürt içeren kısmı, katalizör yüzeyine girebildiği zaman, kükürt uzaklaştırılması görece kolaydır.



Şekil 2.19 : Kükürt atomları içeren özgün petrol molekülleri [12] (Petroldeki kükürt atomları genellikle basit kimyasal bağlara sahiptirler)

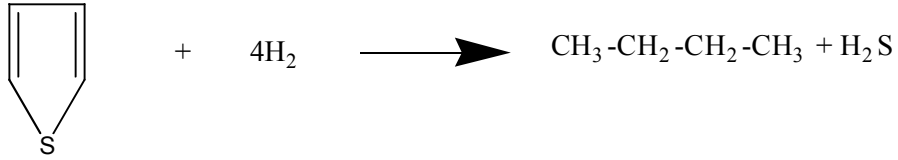
Şekil 2.20, kükürt taşıyan bir petrol molekül örneği olarak dibenzotiofenin hidrojenle işleme reaksiyonlarını gösterir. Fenilbenzen üreten reaksiyon adımı, aromatik bir halka yapısının doyurulmasını gerektirmediği için tercih edilir [12].



Şekil 2.20 : Özgün kükürt giderme reaksiyonu [12] (Kükürt, genellikle aromatik halkaları doyurmak zorunluluğu olmaksızın uzaklaştırılabilir)

2.5.4.1. Hidrojenle Kükürt Giderme

Elektrik üreten fabrikalarda kullanılan yakıt yanma sistemleri veya petrolün yakıldığı ısıtma donanımları için, yakıtın kükürt içeriği ağırlıkça % 1 den küçük olmalıdır. Fakat, birçok yakıt yağı kesimleri, % 2 den büyük kükürt niceliklerine sahip olabilir. Kükürdün, hidrojenle reaksiyonla indirgenmesi, hidrojenle kükürt giderme olarak bilinen süreçtir. Bu süreç, katalitik dönüştürme sırasında meydana gelen reaksiyonlardan biri olarak tanıtılmaktadır. Fakat hidrojen ile kükürt giderme, bir dönüştürme süreciyle birleşik ayrı bir işlem olarak gerçekleştirilebilir. Tiofenden hidrojen ile kükürt giderme, bu reaksiyonun iyi bir örneğidir (Şekil 2.21).

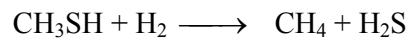


Şekil 2.21 : Tiofen'den kükürt giderme [13]

Bu reaksiyon, sonradan daha ileri hidrojenlemeye uğrayan 1,3-butadien oluşturmak üzere C-S bağının ayrılmasıyla başlar. C-S bağının ayrılmasını gerçekleştirmek için önce aromatik halka sistemini indirgemek gerekli değildir.

Ham petroler veya petrol kesimlerinde, pek çok organokükürt bileşik sınıfları meydana gelebilir. Herbir fonksiyonel grup, hidrojene karşı özgün bir reaktiviteye sahiptir, öyle ki hidrojenle kükürt giderme kolaylığı, Tioller > Disülfidler > Sülfidler > Tiofenler > Benzotiofenler > Dibenzotiofenler > daha büyük aromatik heterohalkalar (Benzonaftotiofenler) sırasındadır. Genellikle düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin kükürdü, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden daha kolay olarak giderilir.

Genelde, hidrojenle kükürt gidermede gerçekleştirilmesi aranan reaksiyon, C-S bağının kopmasıdır. Bir örnek olarak metantiol kullanarak, istenilen reaksiyon gerçekleşecektir (Şekil 2.22).

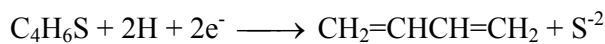
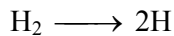


Şekil 2.22 : Metantiol'den hidrojen ile kükürt giderme [13]

Hidrojenle kükürt giderme reaksiyonları, kaçınılmaz olarak hidrojenle parçalama (C-C bağlarının ayrılması) ve aromatik halka sistemlerinin indirgenmesiyle birlikte meydana gelir. Diğer bir deyişle, hidrojenle kükürt giderme katalizörü, hem C-S bağlarının kırılmasını katalize eder (hızlandırır) hem de oldukça iyi bir hidrojenleme katalizörüdür. Katalitik dönüştürme süreçlerinde kullanılan platin gibi metallerin bir çoğu, kükürt bileşikleriyle zehirlenir ve katalitik aktiflikleri, yok olur. Hidrojenle kükürt giderme katalizörleri için durum böyle değildir. Hidrojenle kükürt giderme sırasında, katalizörün koklaşması da meydana gelebilir. Dönüştürme sürecindeki gibi, koklaşmayla katalizör aktiflesmesi, artmış hidrojen kısmi basıncıyla yavaşlatılabilir.

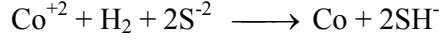
Hidrojenle kükürt giderme için genel sınıai koşullar, 300 – 450 °C'deki reaksiyonları ve 20 MPa gibi yüksek basınçları gerektirir. Geçiş metallerinin oksitleri, katalizör olarak kullanılmaktadır; bununla birlikte, bu katalizörler, işlem sırasında en azından kısmen sülfidlere dönüştürülürler. Bazı ticari katalizörler, önceden sülfidlenirler; yani kullanılmadan önce sülfid yapısına dönüştürülürler. Katalizörü sülfidleme, hem bazı oksit anyonlarının sülfidle yer değiştirmesini hem de metalin kısmi indirgenmesini gerektirir. Hidrojenle kükürt giderme katalizörlerinin bileşenleri olan iki element, molibden veya tungsten'dir. Bu elementlerden birinin kobalt veya nikel birleşimleri, özellikle hidrojenle kükürt giderme katalizörlerini etkinleştirir. Buna rağmen, ne kobalt ne de nikel tek başına iyi bir katalizördür. Tek başlarına az veya katalitik aktifliğe sahip olmayan fakat diğerinin (katalitik olarak aktif maddeler) etkinliğini arttıran maddelere hızlandırıcılar denir.

Hidrojenle kükürt giderme sırasında, hidrojen, hidrojen sülfür ve organokükürt bileşiklerinin hepsi katalizör yüzeyi üzerinde tutunur. Kobaltla iyileştirilmiş bir molibden sülfür katalizörü ve tiofen reaktanı kullanarak, hidrojen ayrışır. Daha sonra ayrışmış hidrojen ve verilmiş elektronların organokükürt bileşiğiyle reaksiyonu meydana gelir.

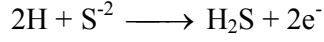


$\text{Mo}^{+3} \longrightarrow \text{Mo}^{+4} + \text{e}^-$ gibi bir reaksiyonda, elektronlar molibden tarafından verilir.

Sülfid iyonu ise, indirgen tutunmayla hidrojen sülfide dönüşür.



Başka bir yol olarak, sülfid iyonu, tutunmuş hidrojenle reaksiyona girer.



Bu yüzden, toplam hidrojenle kükürt giderme süreci, iki ayrı yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarından meydana gelir. Birinde, elektronlar verilir, diğerinde ise hidrojen atomları donatılır.

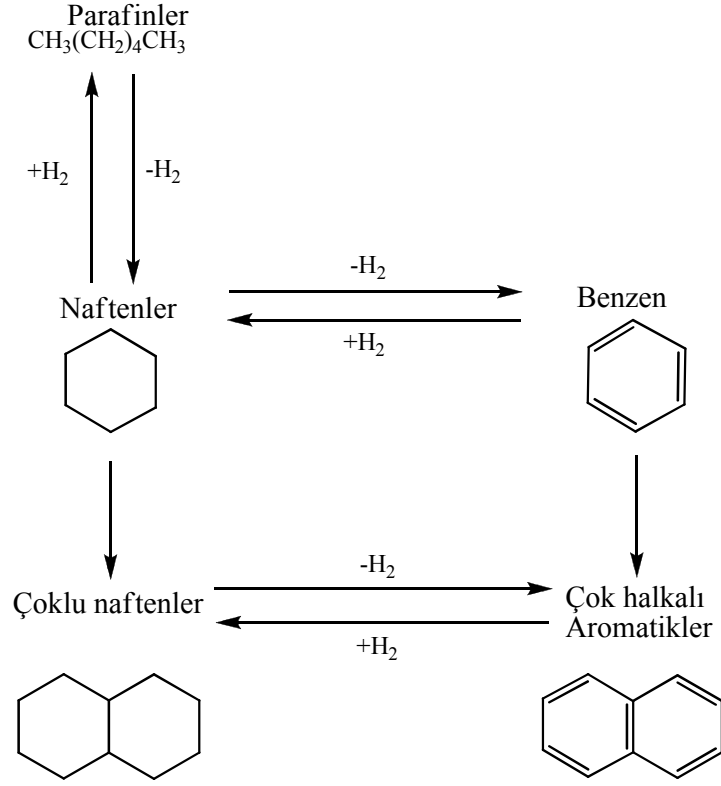
Ağır petrollerden hidrojenle kükürt giderme, 3-10 MPa basınçlarda gerçekleştirilir. Hidrojenle parçalama, kaçınılmaz olarak hidrojenle kükürt gidermeyle beraber gerçekleştiği için, ağır petrolün yaklaşık % 5-15'i, 350 °C'in aşağısında kaynayan bir maddeye dönüşür. Bu süreçte tüketilen hidrojen, ağır petrol beslemesinin ağırlıkça % 0.35 – 1'i kadardır [13].

2.6. KÜKÜRT GİDERME KİMYASI

Bir rafineri, daha ağır kesimlerdeki molekülleri, bu daha düşük sıcaklıklardaki destillenen kesimlerdeki daha küçük moleküllere dönüştürmek üzere çeşitli ısı ve katalitik süreçlerden meydana gelir. Bu etkinlik, bugün rafinerilerde dönüşüm süreçlerinin geniş bir kullanımına yol açarak büyük bir ekonomik üstünlüğe dönüşür. Fakat, katalitik parçalama ilkelerini anlamak için, katı yüzeyler üzerindeki reaksiyon ve tutunma ilkelerinin anlaşılması önemlidir.

Arıtma kimyasının kavranması, bu ürünlerin ham petrolden oluşturulabildiği yolların açıklanmasına hem izin hem de tahmin etme avantajını verir. Rafinerilerce kabul edilen farklı ham petrol türleri düşünüldüğü zaman bu çok gereklidir ve bu ürünlerin ham petrol bileşenlerinden üretildiği önemli süreçler ısı bozunmayı gerektirir. Arıtma kimyasını göstermek için, belli durumlar altında göreve uygun birçok basitleştirilmiş katkılar bulunmaktadır. Fakat arıtma, böyle gösterimlerin gösterebildiğinden çok daha karmaşıktır.

Petrol iyileştirmesi sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, hidrojen aktarımını gerektiren reaksiyonlar olarak çok basit şekilde gösterilebilir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 : Çeşitli hidrokarbon türlerinin ilişkisi [14]

Hidrojenle işleme durumunda, hidrojenin çoğu bir dış kaynaktan sağlanır ve hidrojenleme ve hidrojenle parçalama reaksiyonları, başlangıç maddesinin molekül ağırlığında meydana gelen azalmayla, hidrojeni tüketir. Koklaşma durumunda, hidrojen, bu süreçte biraz karbonun atıldığı kesin sonuçla aromatikleşme ve kondenzasyon reaksiyonlarından başlangıç maddesi olarak kendiliğinden sağlanır. Aromatikleşme reaksiyonları, ürünler içinde başlangıç maddesindekinden daha fazla aromatik karbon üretir; oysa katılma reaksiyonları, genellikle aromatik karbon biçimini, protonlanmış (üçüncül) ve protonlanmamış (dörtlü) aromatik karbonlar cinsinden yeniden düzenler. Her iki durumda, çekirdek manyetik yankılaşma (Nükleer manyetik rezonans) yöntemleri, bu aromatik karbon biçimlerini belirlemek için kullanılabilir. Katı ve sıvı hal çekirdek manyetik yankılaşma tekniklerini elementel ve kütle denklikleriyle birleştirerek, kalıntı iyileştirme sırasındaki iç ve dış hidrojen tüketimi yolları belirlenebilir.

Bu bilgi, süreç koşullarını, toplam süreç kimyasıyla ilişkilendirme ve istenilen bir ürün yapısına (product slate) süreç koşullarını en uygunlaştırma için yararlıdır. Bu bilgiyle,

analitik ölçümler ve işlenebilirlik arasında bir bağıntı geliştirmek mümkün olacaktır. Ayrıca, bu yöntem, görece basit ve düzenli bir temel üzerinde rafineri kullanımı için uygun olacaktır. İlaveten, bu yöntem, belirgin veya genel işlenebilirlik gereksinimlerini kestirim için kullanışlı olacaktır.

Kükürt, azot ve oksijen içeren moleküllerin farklı reaktifliği, aromatik ve doymuş sistemlerdeki bağ dayanımına göre, karbon-kükürt, karbon-azot ve karbon-oksijen bağlarının görece dayanımıyla açıklanabilir. Bu, hidrojenle kükürt giderme, hidrojenle azot giderme ve hidrojenle metal gidermeye doğru reaktiflikteki farklılıkların açıklanmasına kısmen izin verir fakat üçboyutsal kimya ve besleme içindeki farklı molekül türleri arasındaki etkileşimler nedeniyle, reaktiflik farklarını gözönüne almaz. Gerçekte, dönüşüm süreç kimyası oldukça karmaşık olabilir ve bir ham petrolün farklı ürünlere dönüşümünde gerekli olan bu kimyanın anlaşılması, rafineri süreçlerinin anlaşılmasına temel oluşturur.

Bağ enerjileri, yüksek sıcaklıkta meydana gelen öncelikli reaksiyonlar hakkında bir fikir verir. En önemlisi de, petrol bileşenlerinin ısı reaksiyonlarına uygun bir kılavuz olabilir. Bununla birlikte, bu basit değildir. Bağ enerji verileri, üç boyutlu yapıları içeren karmaşık moleküllerin bir sonucu olan değişik üç boyutlu etkileri açıklamada başarısızdır. Üstelik, aşırı karmaşık bir karışımda meydana gelen her bir reaksiyonun karmaşıklığı ve ürünlerin, karışımın diğer bileşenlerinden olan ürünlerle girişimi, kestirilemez veya reaksiyon gidişiyile ve dolayısıyla birincil ürünlerin oluşumuyla ikincil ve üçüncül ürünlerin girişimi, bunun nedeni olabilir. Dolayısıyla, model bileşik çalışmalarından veriler petrol davranışına özellikle moleküler olarak karmaşık ağır petrolere uygulandığı zaman dikkat edilir. Fakat bunlar, organik kimyada az koşutluğa sahiptir.

Petrol arıtımı, petrol bileşenlerinin temel özellikleri ve yapısıyla ilgili olan iki varsayım üzerine dayanmaktadır. Bu varsayımlar, hidrokarbonların, 25 °C'ın yukarısında oluşturulduğu elementlerinden (karbon ve hidrojen) daha az kararlı ve eğer reaksiyon koşulları hızlı reaksiyon sağlarsa, termodinamik kararsızlığının bir sonucu olarak, bir hidrokarbon sisteminin karbon ve hidrojen'e bozunma eğiliminin olmasıdır.

Üstelik, hidrojenle kükürt giderme özenli veya daha etkin bir hidrojen yönetimine dayanır. Bu, hem hidrojen katkısını hem hidrojenin sürece az yararlı kullanıldığı hidrojen depolarının uzaklaştırılmasını hem de reaksiyondan azalacak olan bileşenleri uzaklaştırmak veya kontrol etmek için bir ön işlem adımının ilavesini gerektirir. Bu son azaltma, ön işleme seçenekleri olarak asfalt giderme, koklaştırma veya hidrojenle işleme adımlarının uygulanmasıyla kısmen çözülebilir [14].

2.7. TERMODİNAMİK DURUMLAR

Hidrojenle kükürt giderme reaksiyon termodinamikleri, genel veya kısmi kükürt giderme reaksiyonlarından değerlendirilmiştir. Bu reaksiyonlar, model bileşiklerin doymuş hidrokarbonlar (R-H) ve hidrojen sülfür (H_2S) oluşturmak üzere hidrojenlenmesi, doymamış hidrokarbonlar ($R-CH=CH-R^1$) ve hidrojen sülfür (H_2S) oluşturmak üzere bozunması; alkil sülfidlerin tioller ($R-SH$) ve olefinler ($R-CH=CH-R^1$) vermek üzere bozunması; tiollerin ($R-SH$) alkil sülfidler ($R-S-R^1$) ve hidrojen sülfür vermek üzere kondenzasyonu ve disülfidlerin ($R-S-S-R^1$) tioller ($R-SH$, R^1-SH) vermek üzere hidrojenlenmesidir.

Geniş bir sıcaklık aralığı üzerinde, kükürt bileşiklerinin doymuş hidrokarbonlara indirgenmesi için denge sabitlerinin logaritmalarının yaklaşık hepsi pozitifdir (Tablo 2.4).

Tablo 2.4 : Kükürlü bileşiklerin doymuş hidrokarbonlara indirgenme denge sabitleri [14]

Reaksiyon	$\log_{10}K_{denge}$			
	298.16	500	700	900 K
Kükürt Bileşiği + H_2 \longrightarrow doymuş hidrokarbon + H_2S :				
Metantiol \longrightarrow metan	+14.28	+8.37	+6.10	+4.69
Etantiol \longrightarrow etan	+11.70	+7.06	+5.01	+3.84
2-Propantiol \longrightarrow propan	+9.59	+6.05	+4.45	+3.52
2-Metil-2-propantiol \longrightarrow izobütan	+9.43	+6.18	+4.68	+3.81
1-Pentantiol \longrightarrow n-pentan	+10.39	-	-	-
2-Tiopropen \longrightarrow metan	+25.45	+15.68	+11.41	+8.96
2-Tiobütan \longrightarrow metan + etan	+22.58	+13.85	+9.97	+7.74
3-Tiopentan \longrightarrow etan	+20.08	+12.52	+9.11	+7.13
3-Metil-2-tiobütan \longrightarrow metan + propan	+21.30	+13.37	+9.80	+7.72
Tiosiklopropan \longrightarrow etan	+28.32	+15.02	+9.26	+5.99

Tiosiklobütan → propan	+28.88	+15.61	+9.90	+6.67
Tiosiklopentan → n-bütan	+16.83	+8.79	+5.26	+3.24
Tiosikloheksan → n-pentan	+16.67	+9.22	+5.92	+3.97
2,3-Ditiobütan → metan	+42.21	+26.08	+19.03	+14.97
3,4-Ditioheksan → etan	+36.75	+22.94	+16.79	+13.23
Tiofen → n-bütan	+30.89	+12.07	+3.85	-0.85
3-Metiltiofen → 2-metilbütan	+29.85	+11.27	+3.17	-1.43
2-Metiltiofen → n-pentan	+28.91	+10.84	+2.94	-1.55
Kükürt Bileşiği → Doymamış hidrokarbon + H ₂ S:				
Etantiol → etilen	-5.98	-0.83	+1.34	+2.53
1-Propantiol → propilen	-	+0.18	-	-
2-Propantiol → propilen	-5.51	-0.16	+2.06	+3.26
1-Pentantiol → 1-penten	-4.97	-	-	-
2-Metil-2-propantiol → izobutilen	-4.40	+0.76	+2.89	+4.04
3-Tiopentan → etilen	-15.30	-3.28	+1.75	+4.53
Tiosiklopropan → asetilen	-14.09	-5.10	-1.22	+0.92
Tiosiklobütan → allen	-10.68	-2.79	+0.61	+2.50
Tiosiklobütan → propin	-10.63	-4.73	-2.23	-0.88
Tiosiklopentan → 1,3-butadien	-12.53	-3.67	+0.14	+2.26
Tiosiklopentan → 1-butin	-21.54	-8.79	-3.35	-0.35
Tiosikloheksan → 1,4-pentadien	-14.60	-4.04	+0.46	+2.91
Tiosikloheksan → 1-pentin	-21.56	-8.23	-2.57	+0.49
3,4-Ditioheksan → etilen + asetilen	-23.33	-5.08	+2.64	+6.85
Açık zincirli sülfid → tiol + olefin:				
2-Tiobütan → metantiol + etilen	-9.38	-2.63	+0.20	+1.75
3-Tiopentan → etantiol + etilen	-9.32	-2.45	+0.41	+2.00
3-Metil-2-tiobütan → metantiol + propilen	-8.08	-1.42	+1.31	+2.79
Tiol → açık zincirli sülfid + H ₂ S:				
Metantiol → 2-Tiopropan	+3.10	+1.47	+0.79	+0.41
Metantiol + etantiol → 2-tiobütan	+3.40	+1.80	+1.14	+0.78
Etantiol → 3-tiopentan	+3.34	+1.70	+0.93	+0.53
Metantiol + 2-propantiol → 3-metil-2-tiobütan	+2.57	+1.26	+0.75	+0.47
Açık zincirli disülfid + H ₂ → tiol:				
2,3-Ditiobütan → metantiol	+13.67	+8.93	+6.83	+5.62
3,4-Ditioheksan → etantiol	+13.35	+8.80	+6.77	+5.56

Dolayısıyla, eğer hidrojen stokiometrik nicelikte varsa, reaksiyon hemen hemen tamamlanmaya doğru ilerleyebilir. Fakat, her bir belirli reaksiyon için denge sabiti artan sıcaklıkla azalır; fakat hidrojenle kükürt giderme özellikle bozunmanın olmadığı

reaksiyonların birçoğunun yapıldığı en büyük sıcaklığa yaklaşan 425 °C'de hala büyük bir pozitif değeri korur. Ayrıca veriler, kükürt bileşiklerinin doymamış hidrokarbonlar ve hidrojen sülfüre bozunmasının 325 °C'in aşağısındaki sıcaklıklarda termodinamik olarak tercih edilir olmadığını gösterir ve yaklaşık 625 °C'lık sıcaklıklara ulaşıncaya kadar böyle bir reaksiyon tamamlanma garantisine sahip değildir. Yine de 300 °C'in aşağısındaki sıcaklıklarda tiollerin yeteri kadar bozunması meydana gelebilir; aslında, birkaç istisna hariç tüm doymuş kükürt bileşiklerinin bozunması, 425 °C'in aşağısındaki sıcaklıklarda termodinamik olarak tercih edilir.

Bu veriler, hidrojenle kükürt giderme reaksiyonu sırasında meydana gelebilen ve ilgili sıcaklık aralığının üstünde meydana gelebilecek reaksiyonların gerçek bir hidrojenle kükürt giderme reaksiyonu veya bir parçalama reaksiyonu olup olmadığını gösterir. Bazı reaksiyonlar yalnızca rastlantısal olabilmesine rağmen, beslemenin karmaşık yapısından dolayı, bu reaksiyonlar yine de gözönüne alınmalıdır [14].

2.8. HİDROJENLE KÜKÜRT GİDERME KİNETİKLERİ

Kükürt bileşikleri üzerine kinetik çalışmalar genellikle, kükürde göre basit birinci mertebe kinetiklerini, kükürdün organik maddeden hidrojen sülfür şeklinde uzaklaştırıldığı baskın gelen bir mekanizma olarak göstermiştir. Yine de, petrol içinde varolan çeşitli bileşikler tarafından sergilenen görece reaksiyon hızları hakkında öğrenilecek çok bilgi vardır. Hidrojenle işlemede karşılaşılan kükürlü bileşikleri hidrojenle parçalamayı gerektiren reaksiyonlar, ısıveren (ekzotermikdir)'dir ve olağan işletme koşulları altında termodinamik olarak tamdır. Değişik moleküller çok farklı reaktivliklere (reaksiyona girme yetenekleri) sahiptir; merkaptan kükürdünü uzaklaştırmak, tiofen kükürdü veya dibenzotiofen kükürdünü uzaklaştırmaktan çok daha kolaydır.

Kükürt içeren farklı moleküller arasındaki yapısal farklılıklar, hidrojenle kükürt gidermedeki tüm reaksiyonlara uygulanabilen tek bir hız ifadesini kullanışsız kılar. Çeşitli ardışık denge adımları gerekli olduğu ve bunlar genellikle saflaştırma sırasında iç yayılım sınırlamalarıyla kontrol edildiği için, kükürt içeren her bir molekül, genellikle karmaşık olan kendi hidrojenle parçalanma kinetiklerine sahiptir.

Tiofenik bileşikler, kükürt bileşiklerinin en dayanıklısıdır. Dolayısıyla tiofen, genellikle hafif beslemelerde kükürt bileşiklerinin temsilcisi olarak seçilir. Tiofenin hidrojenle parçalanması, iki ayrı yola göre meydana gelir. Birinci yol, tiofen içerisinde bütlen ve dibütiltioeterle denge içindeki bütlenmerkaptana ve son olarak bütlen ve hidrojen sülfüre neden olur. Tiofen ve dibütilsülfidin hidrojen sülfür üretimiyle doğrudan hidrojenle parçalanmaya uğrayabilmesi olası değildir. Fakat, bütlen merkaptanın iki koşul yola göre bozunabilmesi olasıdır. Bu yollar, aktif metal sülfürler ve araürün bütlen'in hidrojenlenmesiyle takip edilen alüminyum oksit asit yerleri üzerinde merkaptandan kükürt giderme ve aktif metal sülfürler üzerinde C-SH bağının doğrudan hidrojenle parçalanmasıdır.

Tiofenden kükürt giderme karmaşık olarak görünebiliyorken, benzotiofen ve dibenzotiofene göre kinetik resmin gösterimi daha da karmaşıktır. Daha önce bağ enerjisi verilerinden anlatıldığı gibi, model bileşiklerden türetilen kinetik verilerin üç boyutlu yapıları içeren karmaşık moleküllerin bir sonucu olan çeşitli sterik etkilerden katkıları içermesi beklenemez. Gerçekde, böyle sterik etkiler, kükürt uzaklaştırılması için ek katalizör ve süreç koşullu değişkenlerin gereksinimine yol açabilir.

Fakat, petrol kesimlerinde gerçekleştirilen çalışma dahil varolan termodinamik veriler ve saf bileşik incelemelerinden ortaya çıkan birkaç genelleştirme vardır. Dolayısıyla, oda sıcaklığında kükürt bileşiklerinin hidrojen sülfüre hidrojenlenmesi termodinamik olarak tercih edilir ve reaksiyon, stokiometrik hidrojen niceliği varlığında genelde tamamlanmaya doğru ilerleyecektir. Kükürdü sülfürler, basit tiofenler ve benzotiofenlerden gidermek, dibenzotiofenler ve daha yüksek molekül ağırlıklı bitişik tiofenlerden gidermekten daha kolaydır.

Bunlara rağmen, farklı beslemelerden hidrojenle kükürt giderme için genel kinetik verilerin geliştirilmesi, molekül ağırlığındaki farklılıklar dahil yapısal farklılıklardan dolayı herbiri farklı bir hızda reaksiyona girebilen çok sayıda kükürt bileşiklerinin varlığıyla karışıktır. Toplam kükürt giderme reaksiyonu, gerçekde, iki rekabet eden reaksiyon olarak da düşünülebildiği zaman, ikinci mertebe kinetik ifadesiyle karşılanabilir. Bu reaksiyonlar, asfaltın içermeyen kükürdün ve asfaltın kükürdünün uzaklaştırılmasıdır. Bu reaksiyonların toplamı, ikinci mertebe kinetik ilişkisini verir.

Ayrıca, beslemedeki kükürt bileşikleri, temas üzerine katalizör içinde değişimlere neden olabilir ve bu yüzden, standart koşullar altında böyle incelemelerden kinetik verilerin türetilmesini sağlamak için katkı sarfedilmelidir. Bu anlamda, değişik koşullar altında veriler elde edilerek ve sonra tekrar başlangıç verilerini tekrar kontrol ederek katalizör kararlı olana kadar, katalizör üzerinden besleme geçişini, katalizörü önceden sülfidleyerek reaksiyon koşullarının standartlaştırılmasını gerçekleştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Dolayısıyla, petrol beslemelerinden hidrojenle kükürt gidermede meydana gelen belirli genel eğilimleri saptamak mümkün olmuştur. Hidrojenle kükürt giderme sürecinin daha dikkate değer yönlerinden biri, reaksiyon hızının, beslemenin molekül ağırlığıyla belirgin biçimde düşmesidir. Dar kaynama aralıklı bir beslemenin tiofen kısmının ve oluşan kükürdü uzaklaştırılmış ürünün incelenmesi, benzo tiofenlerin, dibenzo tiofenler ve diğer bitişik tiofenlere tercihen uzaklaştırıldığı kusursuz bir örnek sağlar. Ağır petroler ve kalıntı içindeki bu kükürt bileşiklerinin tercihen benzer bir şekilde reaksiyona girdiği varsayılır.

Ayrıca, hidrojenle kükürt gidermeye sterik etkiler olmadıkça, daha basit kükürt bileşiklerinin (tioller ve sülfidler gibi) petrol beslemelerinden uzaklaştırılması, benzo tiofenler gibi daha karmaşık halkalı kükürt bileşiklerinden daha kolay olduğu genellikle kabul edilir. Reaksiyonun yapısından dolayı, hidrojenle parçalama sürecinde, sterik etkilerin daha az bir rol oynaması beklenir.

Kalıntıdan hidrojenle kükürt giderme, model organik kükürt bileşiklerinin veya dar kaynama aralıklı petrol kesimlerinin kükürdünün giderilmesinden çok daha karmaşıktır. Kalıntıdan hidrojenle kükürt giderme kinetikleri çalışmalarında, genellikle üç yaklaşımdan biri alınmıştır: Reaksiyonlar, ya basit birinci merteye ya iki eş-zamanlı birinci merteye (uzaklaştırılması kolay olan kükürt için bir ifade ve uzaklaştırılması zor olan kükürt için ayrı bir ifade) ya da yalancı ikinci merteye ifadeler kullanılarak tanımlanabilir.

Değişen başarı dereceleriyle farklı koşullar altında kalıntıdan hidrojenle kükürt gidermeyi tanımlamak için bu üç yaklaşımdan her biri kullanılmıştır, fakat yalancı

ikinci merteye kinetiklerinin öncelikli olduğu görünür. Bu belirgin işlemde, hidrojenle kükürt giderme hızı, basit ikinci merteye bir denklem ile ifade edilir:

$$C/(1-C) = k (1/LHSV) \quad (2.1)$$

C, ürünlerdeki ağırlıkça kükürt yüzdesinin, yüklemdeki ağırlıkça kükürt yüzdesine oranıdır. K, reaksiyon hız sabiti ve LHSV, sıvının saat başına boşluk hızı (Saat başına sıvı beslemesinin, katalizör hacmine oranı)dır.

Bu modelin kalıntıdan hidrojenle kükürt gidermeye uygulanması, doğrusal bir ilişki vermiştir. Fakat bu kükürt giderme reaksiyonunun, ikinci merteye kinetikleriyle kontrol edildiği gibi kükürt içeren iki molekülün etkileşimi gerektirdiğini kabul etmek zordur. Bu sorunu çözmek için, kalıntıda çok farklı kükürt bileşikleri türleri olduğu ve her biri farklı bir hızda reaksiyona girebildiği için, reaksiyon hızlarının, görünür ikinci merteye davranış için uygun bir ifade verdiği belirtilmiştir. Örneğin, Arabistan'a ait hafif atmosferik bir kalıntıdan hidrojenle kükürt giderme incelemesi, toplam reaksiyonun birinci merteye bir ilişkiyle uygun olarak temsil edilemediğini göstermiştir. Fakat, reaksiyon, iki rekabet eden birinci merteye reaksiyonların toplamı olarak gösterilebilir ve yağ kesimi ve asfaltın kesimi olan iki kesimden kükürt giderme hızları, toplam ikinci merteye bir reaksiyon olarak oldukça iyi temsil edilebilir.

Her bir kükürtlü bileşik türü, kükürt derişimine göre birinci merteye olan bir reaksiyonla uzaklaştırılırsa, karışımındaki daha reaktif kükürt bileşikleri tükendiği için, birinci merteye reaksiyon hızı, yavaşça ve sürekli olarak azalır. Daha kararlı kükürt türleri kalır ve kalıntı, uzaklaştırılması daha zor kükürt bileşikleri içerir. Bu olaylar dizisi, büyük ölçüde devamlı azalan hız sabitli bir çok ardışık birinci merteye reaksiyonun toplamı olan görünür ikinci merteye bir hız denkleminin yol açacaktır. Gerçekde, kükürt içeren model bileşiklerden kükürt giderme, birinci merteye bir kinetik gösterir ve kalıntının, toplam ikinci merteye bir etkiye neden olan azalan hız sabitli birinci merteye reaksiyonlar dizisinden meydana geldiği fikrinin kabul edilebileceği bulunmuştur. İkinci merteye hız denkleminin basitliği ve geniş bir koşul çeşitliliği üzerine hidrojenle kükürt giderme verilerinin ara ve dış değerini bulmak için kullanımından dolayı, hidrojenle kükürt giderme sürecine uygulanması savunulmuştur. Bununla birlikte, 395 °C'e yakın sıcaklıklarda hidrojenle kükürt giderme sürecinin ikinci merteye kinetikleri sergilediği

görülebiliyorken, diğer sıcaklıklarda ikinci mertebe kinetiklerini varsayan veriler, doğrusal bir ilişki vermez.

Bu temel üzerine, iki eş-zamanlı birinci mertebe denklemlerin kullanımı daha uygun olabilir. Kükürt bileşiklerinin karmaşıklığının kaynama noktasındaki bir artışla artmaya ve reaktifliğin kükürt bileşiklerinin karmaşıklığıyla azalmaya eğilimi vardır ve dolayısıyla ağır petrolerin çoğunda, gidermesi zor olan kükürt bileşiklerinin büyük oranlarda bulunması beklenebilir. Böyle bir yaklaşımın, model bileşikler ve araştırılan çeşitli petrol kesimleri için gözlenen kükürtlü değişik bileşik türlerinin görece reaktifliğiyle daha uyumlu olacağı öngörülmektedir.

Değişmez bir kükürt uzaklaştırma seviyesi için diğer kinetik çalışmalar, değişmez sıcaklıkta bir reaksiyon mertebesinin, basınca göre belirlenebildiğini göstermiştir:

$$k = 1 / \text{LHSV} (P_h)^n \quad (2.2)$$

Bu denklemde, P_h , hidrojenin kısmi basıncı, LHSV, saat başına sıvı hacim boşluk hızı, k bir değişmez ve n , reaksiyon mertebesidir. Bu denklem temeli üzerinde, 1000 psi'nin yukarısında basınca cevabın belirgin olarak azaldığı hatta en düşük bile olabildiği görünmesine rağmen, kalıntıdan hidrojenle kükürt gidermenin, 800-2300 psi aralığı üzerinde basınca göre birinci mertebe olduğu ortaya çıkmıştır.

Hidrojenle kükürt giderme sürecinin tek belirgin etkisi, hidrojen sülfür birikmesidir ve reaktörde, bu reaksiyon ürününün devam eden varlığı hidrojenle kükürt giderme hızını düşürür. Dolayısıyla, iki birinci mertebe model kullanarak, hidrojen sülfürün bu süreç üzerine etkisi aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$k/k_0 = 1 / (1 + k_1 P_{H_2S}) \quad (2.3)$$

Burada, k , varolan hidrojen sülfür varlığındaki hız sabiti, k_0 hidrojen sülfür yokluğundaki hız sabiti ve k_1 bir değişmezdir.

Bu denklemi kullanarak elde edilen veriler, hidrojen sülfür derişiminde hacimce % 1 den % 12 ye kadar olan bir değişimin, kükürt gidermesi kolay ve zor reaksiyonlar için hız sabitlerini % 50 civarında düşürebildiğini göstermiştir. Kinetik incelemelerden varolan verilerin temeli üzerinde, kalıntıdan hidrojenle kükürt giderme kinetikleri, aşağıdaki genel denklemle ifade edilebilir:

$$-ds/dt = [P_H^n / (1 + k_a A + k_s P_{H_2 S})^m] \sum_{i=1}^{i=j} k_i S_i \quad (2.4)$$

Burada, S, kükürdün sıvı fazdaki ağırlık kesridir, t, alıkonma zamanı, P_H, hidrojenin kısmi basıncı, A, asfaltenlerin sıvı fazdaki ağırlık kesri, P_{H₂S}, hidrojen sülfürün kısmi basıncı, S_i ile j aralığındaki i bileşeniyle ilgili kükürdün ağırlık kesri, k_a, asfaltenler için yüzeye tutunma sabiti, k_s, hidrojen sülfür için yüzeye tutunma sabiti ve k_i, i bileşeni için özgün reaksiyon hız sabitidir.

Yukarıdaki bağıntıda k_i sabiti, bileşen kimyası, katalizör aktifliği ve reaksiyon sıcaklığının bir işlevidir. Bu yüzden:

$$k_i = k_0 A / A_0 e^{-\Delta E / RT} \quad (2.5)$$

k₀, standart katalizör aktifliğindeki reaksiyon hız sabiti, A₀, standart katalizör aktifliği, A, katalizör aktifliği, ΔE, aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T, mutlak sıcaklıktır.

Bu bağıntı, farklı kalıntılardan hidrojenle kükürt giderme için 27-35 kkal/mol aralığında aktivasyon enerjileri verir. Bu yapıda, Khafji kalıntısından asfalt gidermenin, 30 kkal/g/mol luk aktivasyon enerjisi üzerine etkisinin olmadığını gözlemek ilginçtir ve belirli bir kalıntıdaki değişik bileşenlerin aktivasyon enerjilerinin yaklaşık olarak aynı olabildiği ileri sürülmüştür.

Tüm bu çalışmaya rağmen, kükürt atomunun sterik olarak engellenebildiği alkil bağlı dibenzotiofen kinetikleri ve mekanizması iyi anlaşılmamıştır ve bu bileşikler, hidrojenle kükürt gidermeye genelde çok dayanıklıdır. Model bileşik türü veya kullanılan beslemeden bağımsız olan kapsamlı bir model elde etmek için, hidrojen sülfürle katalizör engellenmesi veya aktifliğinin kaybolması, azot bileşiklerinin ve farklı çözücülerin etkisi gibi kükürt giderme sürecine etki eden etmenlerin incelenmesi gereklidir.

Destekli katalizör içindeki değişik elementlerin rolü, işlevlerini tamamen anlamak için ek bir çalışma gerektirir. Ayrıca, farklı önışleme uğratılan ve alkil bağlı dibenzotiofen gibi model bileşikler veya diğer beslemelerin etkisi altında kalan daha yeni katalizörlerin yüzey yapısıyla ilgili olan bir bilgi eksikliği vardır. Kinetik ve mekanik incelemelerle böyle bir tanımlamadan (karakterizasyon) bu verileri ilişkilendirmek

ihtiyacı vardır. Ayrıca, yüzeyindeki birikimlerden dolayı katalizörün kinetik özelliklerinin de bozulduğu hatırlatılmalıdır. Böyle birikimler, genellikle farklı kimyasal reaksiyon ürünleri olan kok ve metallerden meydana gelir [14].

2.9. OKSİTLEMAYLA KÜKÜRT GİDERME

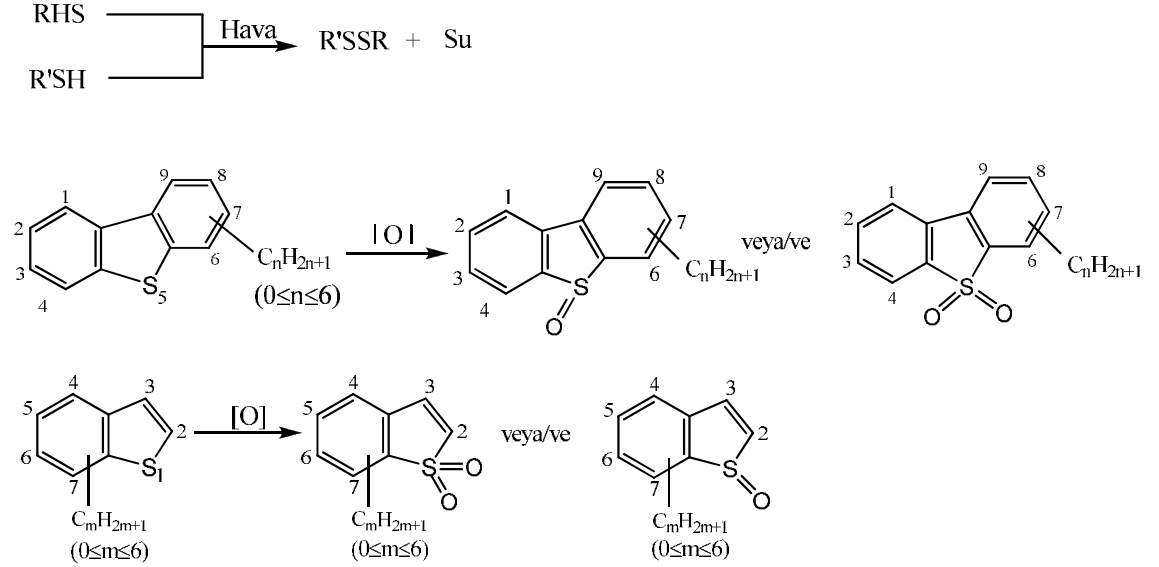
Günümüzde kullanılan hidrojenle kükürt giderme katalizörleri, rafineri taşıt yakıtlarının harmanlanması için petrol destilatlarından kükürdün büyük bir kısmını gidermek üzere kullanılabilmesine rağmen çok halkalı aromatik kükürt bileşiklerindeki gibi kükürt atomunun üç boyutlu olarak engellenmiş olduğu bileşiklerden kükürdü uzaklaştırmak büyük bir sorundur. Bazı ham petrolerde, kükürt atomunun büyük bir kısmı, aromatik yapı içerisinde bağlıdır ve 4,6-dimetildibenzotiofendeki gibi iki taraflı engellenmiştir. Aşırı yüksek sıcaklıklarda günümüzdeki hidrojenle kükürt giderme katalizörlerinin kullanımı verim kaybına, daha hızlı katalizör koklaşmasına ve renk gibi ürün kalitesinin bozulmasına yol açabilir. Yüksek basınç kullanımı, büyük bir sermaye yatırımı gerektirebilir. Gelecekte daha sıkı düzenlemeleri karşılamak için, destilat beslemelerinden ve ürünlerden böyle engelli kükürtlü bileşikler uzaklaştırılmak zorunda kalacaktır [15].

Bu olumsuzluklardan dolayı yakıtlardan yüksek kükürt giderme için oksitlemeyle kükürt giderme yeni bir seçenek sağlamaktadır. Oksitlemeyle kükürt gidermenin başlıca üstünlükleri, benzotiofen ve türevleri gibi daha az reaktif kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılmasının olağan hidrojenle işlemeden daha kolay olması, rafineri hidrojen ihtiyacında artışların olmaması, yakıtlarda günümüzdeki kükürt seviyelerini yeni aşırı düşük kükürt seviyelerine indirmek için sonlandırma süreci, küçük veya orta büyüklükte rafinerilerle iyi uyum, son kükürt giderme yeterliliği ve sıfır'a yakın kükürtlü yakıtlar gerçekleştirme yeteneğidir [15].

2.9.1. Oksitlemeyle Kükürt Giderme Kimyası

Etkin bir oksitleyici, kükürt içeren bileşikleri çok daha polar oksitlenmiş türlere dönüştürebilir. Böyle oksitleyiciler, peroksi organik asitler, katalizlenmiş hidro peroksitler, anorganik peroksi asitler gibi anorganik oksitleyiciler, peroksi tuzlar ve

ozonu v.s. kapsar ve sülfoksitler veya sülfonları oluşturmak için merkaptanlar, sülfidler, disülfidler ve tiofenlerdeki kükürde oksijen atomları verebilir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 : Dibenzotiofen ve benzotiofenler için ideal reaksiyon [15]

Bu oksitlenmiş kükürt içeren bileşiklerin hepsi, karışmaz çözücülerde, karşılık gelen oksitlenmemiş eşlerinden çok daha büyük seviyelerde çözünür. Kükürt içeren organik bileşiklerin oksijenlenmiş ve kükürt içermeyen hidrokarbonlara oksitlenme seçimliliği, kuvvetli C-O bağlarına göre zayıf C-S bağlarından dolayı katalitik yüzey yerleri yakınında kükürtlü organik bileşiklerin C-S bağlarında oksijenin öncelikli saldırısındaki kökene dayanır [16,17].

Oksitlemeyle kükürt gidermede 2. adım, dimetilsülfoksit, dimetil formamid ve asetonitril gibi suda çözünür seçimli polar özütleme çözücülerle destilatı temasa getirerek oksitlenmiş ürünlerin uzaklaştırılmasıdır [15]. Dimetilsülfoksit ve dimetilformamid, sülfonlar için yüksek bir özütleyebilirliğe sahip olmasına rağmen asetonitril görece düşük bir kaynama noktasına sahip olduğu ve sülfonlardan destilasyonla kolaylıkla ayrıldığı için özütleme çözücüsü olarak kullanılır. Asetonitril, hidrokarbon yakıtlarla temasa getirildiği zaman, büyük bir aromatik nicelik, sülfonlarla eşzamanlı olarak özütlenmektedir. Suyun ilavesi, sülfonların özütlenebilirliğini azaltır [18]. Özütleme süreci için uygun çözücüler, polar bileşikler için seçimli olmak üzere

yeteri kadar polar olmalıdır. Bazı polar sıvıların Hildebrand değerleri, tablo 2.5’de gösterilmiştir [19].

Tablo 2.5 : Yaygın olarak kullanılan bazı polar sıvıların Hildebrand değerleri [15]

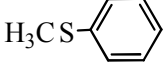
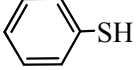
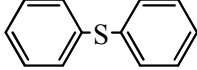
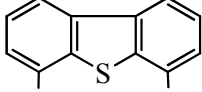
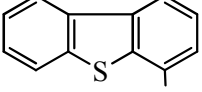
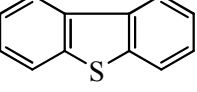
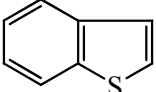
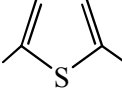
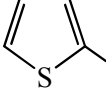

Aseton	19.7	Dimetil sülfoksit	26.4
Bütıl selosolve	20.2	n-Butil alkol	28.7
Karbondisülfür	20.5	Metanol	29.7
Piridin	21.7	Propilen Glikol	30.7
Glikol eterler	21.9	Etilen glikol	34.9
Dimetil formamid	24.7	Gliserol	36.2
n-propanol	24.9	Su	48
Ethanol	26.2		

Polarlık etkileri, başarılı özütleme çözücülerini belirlemek için yeterli değildir. Örneğin metanol, yeterli polarlığa sahiptir fakat yoğunluğu (0.79 g/ml) hidrokarbon yakıtlarinkiyle neredeyse aynıdır, dolayısıyla ayrılmaları çok zorlaşır. Düşünülecek diğer özellikler, kaynama noktası, donma noktası ve yüzey gerilimidir. Dimetil sülfoksit tarafından sergilenen özellikler, oksitlenmiş kükürt ve azot bileşiklerini sıvı hidrokarbon yakıtlardan özütleme için bu bileşiği kusursuz bir çözücü yapmıştır [19-22].

2.9.2. Reaksiyon Kinetikleri

Formik asit/H₂O₂ sisteminde kükürt bileşiğinin oksitlenme reaktifliği için aşağıdaki eğilim Otsuki ve arkadaşları [23] tarafından önceden araştırılmıştır: Metil fenilsülfid > Tiofenol > Difenil sülfid > 4,6-dimetildibenzotiofen > 4-metildibenzotiofen > Dibenzotiofen > Benzotiofen > Tiofenler. Bu eğilim, hidrojenle kükürt gidermede dayanıklı kükürt bileşiklerinin oksitlenmede en reaktif olduklarını doğrular ve hidrojenle işlemede tiofenler için reaktiflik sırasının bu bileşiklerin reaktifliğinin tersi olduğunu gösterir [23,24]. Oksitlenme hızının yapı üzerine gözlenmiş bağımlılığı, bağ oluşturmamış elektron çiftlerinin varlığı ve reaksiyon ürünlerindeki (sülfoksitler ve sülfonlar) üç boyutlu gerinimle açıklanabilir. Tiol, sülfidler, tiofenler ve benzen veya dimetil bağlı türevleri gibi kükürt bileşiklerinin kükürt atomu üzerindeki elektron yoğunlukları, Tablo 2.6’da gösterilmiştir [23].

Tablo 2.6 : Kükürt atomları üzerindeki elektron yoğunlukları ve oksitlenmedeki hız sabitleri [23]

Kükürt Bileşikleri	Yapı	elektron yoğunluğu	k(L/mol ⁻¹ dk ⁻¹)
Metil fenil sülfid		5.915	2.915x10 ⁻¹
Tiofenol		5,902	2.70x10 ⁻¹
Difenil sülfid		5.860	1.56x10 ⁻¹
4,6-dimetildibenzotiofen		5.760	7.67x10 ⁻²
4-metildibenzotiofen		5.759	6.27x10 ⁻²
Dibenzotiofen		5.758	4.60x10 ⁻²
1-benzotiofen		5.739	5.74x10 ⁻³
2,5-dimetiltiofen		5.716	-
2-metiltiofen		5.706	-
Tiofen		5.696	-

Elektron yoğunlukları, 5.696 ila 5.915 arasındadır. Hız sabitleri, kükürt atomunun artmış elektron yoğunluğuyla artmaktadır. Fakat, gerçekte daha yüksek reaktivliğin gözlenip gözlenmemesi, katalizör türlerine büyük ölçüde bağımlı olarak değişir [7]. Tek fazlı H₂O₂/formik asit sistemiyle, reaktivlik sırası Tioller > Sülfidler > Dibenzotiofen (DBT) > Benzotiofen (BT) iken [23,25], yığın katalizörlü tek fazlı H₂O₂/fostotungstik asit sistemi, kükürt türevleri reaktivliğinde üç boyutsal engellemeli olumsuz bir etki yansıttığı ve reaksiyon sırasının, DBT > 4-metil,6-etil DBT > BT olduğu belirlenmiştir

[26]. Çok fazlı katalizörlerle reaksiyon sırasının, üç boyutlu engellemeden kesin olarak etkilendiği görünmektedir. Wang ve arkadaşları [27], oksitleyici olarak t-butil hidro peroksit kullanımıyla molibden katalizörü varlığında reaksiyon sırasının DBT > 4-metil-DBT > 4,6-dimetil DBT >> BT olduğunu gözlemiştir.

Oksitlemeyle kükürt gidermeyi arttırmak için birçok çalışma yapılmıştır.

Caero ve arkadaşları [28], vanadyum oksit kökenli bir katalizör kullanarak hidrojen peroksit varlığında farklı sıcaklıklarda kükürt bileşiklerinden oksitlemeyle kükürt gidermeyi gerçekleştirmiş ve oksitleme aktifliklerinin DBT > BT > 4-metil DBT > 2-metil tiofen > 2,5-dimetil tiofen > 4,6-dimetil DBT sırasında olduğunu bulmuştur. Bu çalışmada aşırı oksitleyici niceliği, denge reaksiyonunu ilerletmesine rağmen, ısı bozunma ve oksitlenme reaksiyonlarına bağlı olarak üretilen suyun, oksitlemeyle kükürt giderme reaksiyonlarını engellediği ve buna bağlı olarak hidrojen peroksidin kontrollü ilavesinin kükürt bileşiklerinin oksitlemeyle kükürt giderme reaktifliklerini arttırdığı görülmüştür. Dizelde var olan kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılmasının, her bir bileşiğin reaktifliğine bağlı olarak % 80'den daha yüksek bir verimle gerçekleştirilebileceği açıklanmıştır.

Hulea ve arkadaşları [29], Ti içeren moleküler elekler üzerinde yakıtlardan hidrojen peroksitle aromatik kükürt bileşiklerini gidermek için etkin bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemde göre, Ti-beta gibi büyük gözenekli katalitik malzemelerin, tiofen türevlerinin karşılık gelen sülfonlara seçimli oksitlenmesi için aktifken, orta büyüklükte gözenekli zeolit titanyum silikalit'in çok aromatik kükürt bileşiklerinin hidrojen peroksitle oksitlenmesinde aktif olmadığı gösterilmiştir. Bu çalışmada, en iyi sonuçlar, katalizörler olarak hem Ti-beta hem de orta büyüklükte gözenekli (mesoporous) hegzagonal silis varlığında polar çözücü asetonitril kullanarak elde edilmiştir.

De Filippis ve çalışma arkadaşları [30] oksitleyici bir madde olarak işlevsel hegzagonal orta büyüklükte gözenekli silisi incelemiştir. BT, DBT ve difenil sülfid bileşiğine göre yüksek aktiflik, yüksek fonksiyonel grup yüklemesi gibi önemli özellikler sergileyen peroksikarboksilik asitle işlevselleştirilmiş hegzagonal orta boy gözenekli silis kullanmanın aşırı düşük kükürtlü yakıtlar üretmek için yararlı olabileceği görülmüştür.

Cui ve diğ. [31], oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit ve katalizörler olarak Ti içeren moleküler elekler kullanarak aromatik kükürt bileşiklerinden kükürt gidermeyi incelemiş ve Ti-MSU ve Ti-HMS (hexagonal mesoporous silica) gibi orta büyüklük gözenekli katalitik malzemelerin BT ve DBT oksitlenmesi için aktifken, mikrogözenekli TS-1'in tamamen etkisiz olduğu gösterilmiştir. En uygun koşullar altında, % 80.6'ya kadar DBT dönüşümü elde edilmiştir.

Zhao ve diğ. [32] titanyum silikalit kullanarak (TS-1) n-oktan içinde DBT'nin ışıkatalitik (photocatalytic) oksitlenmesini incelemiş ve morötesi ışık yayılımı altında DBT'nin TS-1 ile etkin bir biçimde ışıkatalitik olarak oksitlendiğini bulmuştur. Bu çalışmada, TS-1 sistemi için hız sabiti (1.33×10^{-4}), P25'e göre 7.32×10^2 kat artmış ve yarılanma ömrü ise 13.73 kat azalmıştır.

Wang ve diğ. [33] H_2O_2 /Ti-HMS sisteminde dimetildibenzotiofen'den (DMDBT) oksitlemeyle kükürt gidermeyi araştırmış ve model yakıt içerisinde DMDBT, Ti-HMS üzerinde H_2O_2 ile ($H_2O_2/S \leq 4$) seçimli olarak oksitlenebilmiştir. DMDBT oksitlenme reaksiyonu hızları, sıcaklık, hidrojen peroksit ve katalizör niceliğiyle artmış ve sonuç olarak, yaklaşık % 90 DMDBT uzaklaştırması görülmüştür.

Collins ve diğ. [34] hidrojen peroksit ve çoklu farklı anyon (heteropolyanion) katalizlemeyle yakıtlardan oksitlemeyle kükürt gidermeyi incelemiştir. Önce faz iletim maddesi olarak tetraoktil amonyum bromür ve katalizör olarak fosfotungstik asit kullanarak toluen içinde model bileşik dibenzotiofenin hidrojen peroksitle oksitlenmesi incelenilmiş ve uygun koşulların seçimiyle % 100'e yaklaşan dibenzotiofen sülfon verimleri elde edilmiştir. Bu yöntemle oksitlenmiş yakıtların, içi silisyumdioksit dolgululu bir kolon içerisinde geçirilmesiyle ayrılan yakıtta kükürt niceliğinin ağırlıkça % 0.005 olduğu bulunmuş ve hidrojenle yüksek kükürt gidermeye bir seçenek olarak sunulmuştur.

Nafta'dan tungstofosforik asit (12-TPA) katalizörü varlığında hidrojen peroksitle oksitlemeyle kükürt gidermeyi araştıran Yazu ve diğ. [35], nafta'da varolan organik kükürt bileşiklerin asetik asitde kolaylıkla oksitlenebildiğini göstermiştir. Ayrıca, oktan/asetik asit iki fazlı sistemde de organik kükürt bileşikleri oksitlenmiş ve faz

ayrımından sonra nafta'da kalan oksitlenme ürünlerinin küçük nicelikleri de, silika jel ile tutunmayla etkin olarak uzaklaştırılmıştır. Bu işleminden sonra, naftanın kükürt içeriği yaklaşık ağırlıkça 0.5 ppm'e düşmüştür.

Lu ve diğ. [36], H₂O₂ varlığında Brönsted asit iyonik sıvıyla ([HMIm]BF₄) katalizlenmiş yakıtlardan oksitlemeyle yüksek kükürt uzaklaştırma üzerine çalışmış ve DBT içeren model yakıttan kükürt gidermenin farklı reaksiyon sıcaklıkları altında % 60 – 93'e çıkabildiğini göstermiştir. Ayrıca iyonik sıvının aktifliğinde azalma olmaksızın 6 kez kullanılabildiğini belirlemiştir.

Zhu ve diğ. [37], iyonik sıvılar içinde peroksotungsten ve peroksomolibden kompleksleriyle katalizlenmiş DBT içeren model yakıttan oksitlemeyle, 3 saat boyunca 70 °C de % 98.6'lık bir kükürt giderme elde etmiştir. Üstelik, WO(O₂)₂.Phen.H₂O, H₂O₂ ve [Bmim]BF₄ içeren katalitik oksitleme sistemi, aktiflikde büyük bir azalma olmaksızın 4 kez kullanılmıştır.

Huang ve diğ. [38], yüksek kükürt giderme için geliştirdiği T-bağlantılı mikrokanallı bir reaktörle katalitik oksitlemenin artırılması üzerine çalışmıştır. 60 °C da 1.3 dakika alıkonma zamanıyla % 97 lik bir DBT dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 4,6-DMDBT de etkin olarak oksitlenebilmiş ve reaksiyon sıcaklığını 25 °C den 70 °C ye yükseltmenin 4,6-DMDBT dönüşümlerinde 25 °C de % 57 den 70 °C de % 97 ye kadar büyük bir artışa yol açtığı bulunmuştur.

Son yıllarda dizel yakıtlardan sesötesi katalitik oksitlemeyle kükürt giderme reaksiyonları üzerine büyük bir ilgi vardır.

Matsuzawa ve çalışma arkadaşları [39], TiO₂ kullanarak asetonitril içinde hidrojen peroksit ve sesötesi dalga yayını etkisiyle dibenzotiofenlerin ışılkatalitik oksitlenmesini gerçekleştirmişlerdir. DBT'nin, 4,6-DMDBT den daha kararlı olduğunu ve ışıloksitlenme hızının TiO₂ türüne bağlı olarak farklılaştığını bulmuşlardır. P25 (tanelenmiş yüksek olarak dağılmış TiO₂), en yüksek ışıloksitlenme hızı göstermesine rağmen, 10 saatlik ışılyayınımdan sonra % 40 dan daha az olan DBT'lerin dönüşümü, yakıtlardan kükürt giderme uygulaması için uygun görülmemiş ve TiO₂ (P25) içeren

sisteme % 3 hidrojen peroksit ilave etmenin veya sistemi sesötesi dalga yayınına uğratmanın ışıloksitlenmeyi hızlandırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, yalnızca TiO_2 kullanıldığı zaman başlıca metil grubunun oksitlenmesi ve H_2O_2 kullanıldığı zaman halka içindeki kükürt atomuna oksijen katılmasının gerçekleştiği görülmüştür.

Mei ve arkadaşları [40], sesötesi dalga yardımıyla beraber oksitlemeyle kükürt gidermeyle aşırı düşük kükürt içeren dizel yakıtı elde etmek için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Oksitleyici olarak H_2O_2 , katalizör olarak fosfotungstik asit ve faz iletim maddesi olarak tetraoktil amonyum bromür kullanarak sesötesi dalga yayınına yardımıyla dibenzotiofen gibi model bileşikler dakikalar içinde belirgin olarak oksitlemişlerdir. Değişik kükürt nicelikli seviyeler içeren dizel yakıtlar için ve katalitik oksitleme kullanımı ve çözücü özütlemesiyle takip edilen sesötesi dalga yayınıyla, kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılma etkinliğinin, çevre sıcaklığı ve atmosferik basınçta kısa bir temas zamanında % 99'a ulaşabildiği veya geçebildiği görülmüştür. Bu basit yaklaşımın, aşırı düşük kükürt içeren dizel yakıt elde etmek için temel olabileceği ileri sürülmüştür.

Deshpande ve diğ. [41], iki fazlı dizel-asetonitril sisteminde sesötesi dalga yayınına altında, H_2O_2/Na_2CO_3 ile 4,6-DMDBT den oksitlemeyle kükürt gidermeyi incelemiştir ve dizel fazından oksitlemeyle % 90'dan büyük 4,6-DMDBT uzaklaştırılması elde edilmiştir.

Wu ve diğ. [42], tiofen ve türevlerinin sulu çözeltide sesötesi dalgayla bozunmasının yalancı birinci merteye kinetikleri gösterdiğini ve su ortamında sesötesidalgalı bozunma hız sabitlerinin, 2-etiltiofen > 2,5-dimetiltiofen > 2-metiltiofen > tiofen > tetrahidrotiofen sırasında olduğunu bulmuştur. Suda sesötesi dalgalı bozunma hızının, hem su çözünürlüğüne hem de Henry's Yasası değişimine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Seçilmiş tiofenlerin su içinde sesötesi dalgayla bozunması sırasında CS_2 , C_4H_4 , C_4H_2 ve COS en sık olarak meydana gelen çok uçucu ürünler ve dimerlerin büyük uçucu veya yarı uçucu ürünler olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, seçilmiş tiofenlerin suda sesötesi dalga yayınıyla bozunmasında ısı bozunma, basınç olan bozunma ilerleyişidir.

Wan ve arkadaşları [2], sesötesi dalga katkılı oksitlemeyle kükürt giderme sürecine uygulanan tetraoktilamonyum florür'ün zenginleştirme etkinliğini incelemiştir. Model kükürt incelemesi sonuçlarına dayalı olarak, kükürtlü organik bileşiklerin, sülfonlarına oksitlenme hızının, dörtlü amonyum tuz katyonlarının karbon zincir uzunluğunu arttırmayla arttığı gözlenmiştir. Aynı karbon zincir uzunluğu altında, BT'nin benzotiofen sülfona oksitlenme hızı, dörtlü amonyum tuz anyonlarının ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$) molekül büyüklüğünün azalmasıyla artmıştır. Bu yüzden, bu çalışmada, sesötesi dalga altında reaksiyonda hidrojen peroksidin aşırı bozunması ve köpükleşme içeren birkaç yan etkiyi önlemek için yüzey aktif madde olarak dörtlü amonyum tuzların daha küçük anyonu ve daha uzun bir karbon zinciri kullanılmıştır. Tetraoktil amonyum florür kullanarak dizel yakıtlardan kükürt giderilmesinde kısa zamanda, çevre sıcaklığı ve atmosfer basıncında %95 gibi çok yüksek verimlere ulaşılmıştır.

Etemadi ve diğ. [8], yakıt hücre yenileyici uygulamalar için sesötesi dalga katkılı oksitlemeyle kükürt giderme sürecinde seçimli tutunma üzerine çalışmıştır. Önce yakıtlardan, tetraoktil amonyum bromür/fosfotungstik asit katalizör sisteminde hidrojen peroksitle sesötesi reaktör içinde sesötesi dalga yayını etkisi altında oksitlemeyle kükürt giderme gerçekleştirilmiş ve daha sonra oksitlenmiş yakıtlar bir ayırıcıya iletilmiştir. Ayırıcı içinde, yakıtlardaki oksitlenmiş kükürtlü bileşikler ve organik kükürtlü bileşikler katı bir tutucu olan aktifleşmiş alüminyum oksit tarafından tutunmayla daha ileri bir kükürt giderme işlemine uğratılmıştır. Bu sesötesi dalga katkılı oksitlemeyle kükürt gideren kesiksiz sistemde, JP-8 jet yakıtı işlenerek ağırlıkça 1 ppm lik bir kükürt seviyesi elde edilmiş ve bu sistemin yakıt hücrelerinde H_2 üretme için yeteri kadar iyi bir kaynak olduğu görülmüştür.

Chan ve arkadaşları [43], sesötesi dalga katkılı oksitlemeyle kükürt gidermenin değiştirilmiş bir sürecinde, deneysel sonuçlara dayalı olarak potasyum süperoksidin uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Oksitleyici olarak hidrojen peroksit göre potasyum süperoksit kullanımı, belirgin olarak daha düşük kükürt/oksitleyici oranıyla beraber hem model bileşiklerde hem de gerçek dizel örneklerinde çok benzer kükürt giderme etkinlikleri gerçekleştirebilmiştir. Ayrıca potasyum süperoksitin güvenli ve yüksek saflıkta bile kararlı olduğu belirtilmiştir. Benzotiofen, dibenzotiofen model

bileşikleri için ve bir çok seçilmiş dizel yakıt örnekleri için kükürt giderme, % 90'dan daha büyük ve % 99 gibi yüksek verimlere ulaşılmıştır.

Wan ve diğ. [44], deniz taşıt yakıtı için taşınabilir, kesiksiz, sesötesi dalga katkılı oksitlemeyle kükürt giderme birimi tasarlamış ve bu sesötesi reaktör için sonuç, deniz taşıt dizelinde kükürt için, bir günde 15.4 galon kadar yüksek bir işleme hızında bile % 92.4 lük büyük bir uzaklaştırma etkinliği göstermiştir.

Dai ve diğ. [45], düşük ve aşırı düşük kükürtlü dizel yakıt elde etme için sesötesi dalga/Fenton reaktifi kullanarak oksitlemeyle kükürt giderme yöntemi geliştirmiş ve Fe^{2+} iyonu varlığı ve yokluğunda sesötesi dalgayla hidrojenle işlenmiş Orta Doğu dizel yakıtından oksitlemeyle kükürt gidermeyi incelemişlerdir. Sonuçlar, dizel yakıtlardan toplam kükürt uzaklaştırma hızının, sesötesi dalga gücünün yükselmesiyle arttığını göstermiştir. Sesötesi dalga ve hidrojenle işlenmiş dizel yakıttan bütünleyici Fe (II) ile kükürt gidermenin birleşimi, tek başına sesötesi dalga yayını ya da Fenton reaktifinden daha da hızlı olduğu ve Fenton reaktifinin varolan $\bullet OH$ derişimini arttırarak hidrojenle işlenmiş dizel yakıttan kükürt gidermeyi iyileştirdiği görülmüştür.

Oksijen katkılı yüksek kükürt giderme için faz iletim katalizörü olarak iyonik sıvıların kullanımı Cheng ve diğ. [46] tarafından incelenmiştir. Model bileşik olarak tiofen, BT ve DBT den sırasıyla % 97.6, % 99.4 ve % 98.9'luk kükürt giderme verimleri elde edilmiştir. 4220 ppm S içeren donanma gemisi yakıtından asetonitrille özütlemeyle takip edilen oksitlemeyle kükürt giderme işleminden sonra hiç kükürt içermeyen (0 ppm S) bir yakıt elde edilmiştir.

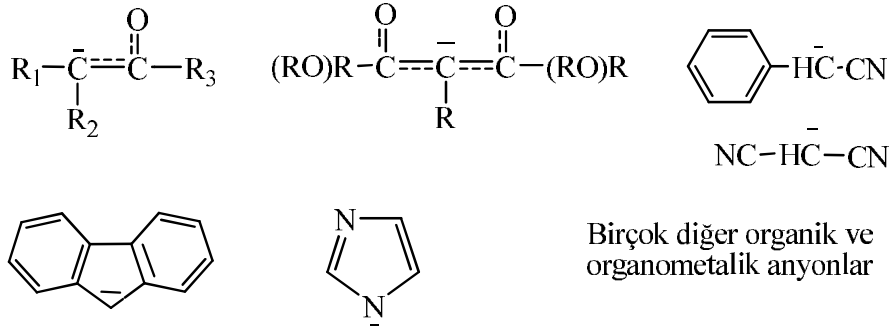
2.10. FAZ İLETİM KATALİZLEMESİ

Faz iletim katalizlemesi, farklı fazlarda bulunan maddeler arasında reaksiyonların meydana geldiği veya hızlandırıldığı, organik reaksiyonların geniş bir aralığı içinde başarıyla uygulanan sentetik organik bir uygulama yöntemidir. Genellikle reaktanlardan biri veya daha fazlası, organik sıvılar veya polar olmayan organik bir çözücü içinde çözülmüş katılar ve beraberindeki reaktanlar, sulu çözelti içindeki tuzlar veya alkali metal hidroksitleridir. Katalizörsüz böyle reaksiyonlar, genelde yavaştır veya hiç olmaz;

bununla birlikte faz iletim katalizörü, böyle dönüşümleri hızlı ve etkin kılar. 1989 yılında en az bir büyük faz iletim katalizleme adımı içeren süreçlerle üretilen ürünlerin, yılda yaklaşık 10 milyar dolarlık satışları bulunduğu belirlenmiştir. Önemli uygulama alanları, polimerler ve monomerlerin (5 milyar dolar) üretimi ve değişimi, ilaçlar (3 milyar dolar) ve tarımsal kimyasallardır (2 milyar dolar). Daha az ticari uygulamalar, boyalar, tatlandırıcılar ve kokuların hazırlanmasını içerir [47,48].

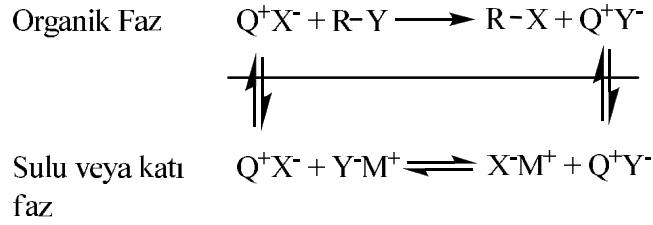
Birçok faz iletim katalizleme reaksiyonları, sulu veya katı bir faz veya bir arayüzeyden bir organik faza negatif yüklü türlerin iletimini gerektirir. Böylece, iletilen türler, azalmış hidratlaşma, artmış derişim veya reaktanların artmış yakınlığından dolayı artan reaktiflikle reaksiyona girer. Başarılı uygulamalarda, ılımlı reaksiyon koşulları altında sonuç, yüksek verimdir. Organik reaksiyonlar, çoğunlukla reaktanlar veya katalizörler olarak eksi yüklü iyonları gerektirdiği için, faz iletim katalizlemesi, geniş bir reaksiyon alanı için, yüksek olarak çekici bir süreç seçeneğidir (Şekil 2.25).

Bazlar:	OH^- , HCO_3^-
Oksitleyici maddeler:	MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO^- , O_2 , IO_4^- , ClO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
İndirgen maddeler:	BH_4^- , BH_3CN^- , HCOO^- , $[\text{Fe}(\text{CO})_{12}]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$
Çeşitli:	HCl , HBr , HI , H_2O_2 , RhCl_4^- , CCl_3^-
Nükleofiller:	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , RO^- , ArO^- , RCOO^- , RS^- , N_3^- , SCN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^-



Şekil 2.25 : Faz iletim katalizleme koşulları altında iletilen veya reaksiyona giren anyonlar [47]

Faz iletim kataliz sistemleri özelliklerinin hemen hemen tümü, süreç mühendisleri ve kimyacılar bakımından yararlıdır [47]. Faz iletim katalizleme reaksiyonlarının mekanizması, Şekil 2.26'de gösterilmiştir.



Şekil 2.26 : Faz iletim kataliz mekanizması [47]

Bu mekanizmaya göre, Q^+ ile gösterilen dörtlü amonyum katyonu gibi özgün bir katalizör, organik ve sulu veya katı bir faz arasında denge sağlayan eksi yüklü bir reaktanla X^- bir iyon çifti oluşturur. Eksi yüklü iyon, organik faz içinde, katalizörle eşleşen grup Y^- yi bırakan bir anyonik ve ürün RX oluşturmak üzere, azalmış hidratlaşmaya bağlı olarak artan reaktiflikle, özgün bir reaktan RY ile hemen reaksiyona girer. Sulu veya katı faz içinde, katalizör, katalitik çevrimi tamamlamak üzere, başka bir anyonik reaktan için terkedilen grubu karşılıklı değiştirir.

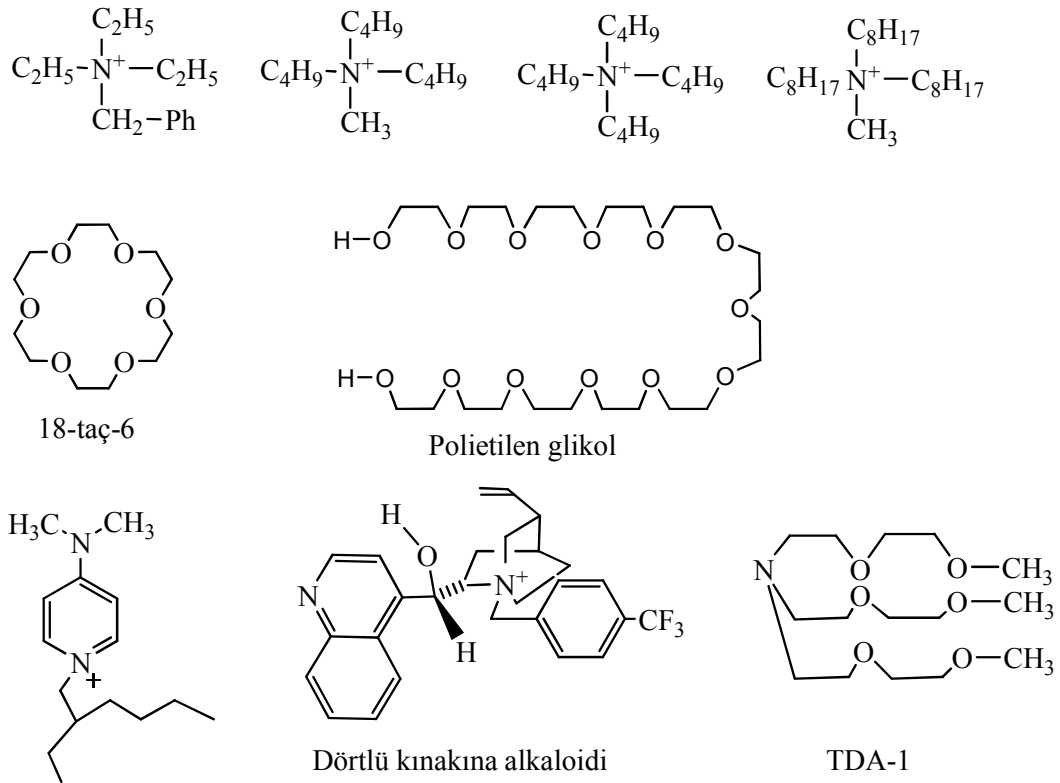
Bu sistemlerde, iki temsili davranış uç noktaları görülebilir: (1) kimyasal reaksiyon kontrolü ve (2) kütle iletim kontrolü (bu iki ucun ara bileşimi, olasıdır ve meydana gelir). Günümüzde yaygın birçok faz iletim katalizleme reaksiyonlarında hız belirleyici adım, şekil 2.25 deki örnekte $Q^+ X^- + RY$ olan kimyasal reaksiyondur. Kimyasal reaksiyonla kontrol edilen reaksiyonlar, katalizörün suda çözünmezliği arttığı, anyonik reaktanın hidratlaşması azaldığı ve organik çözücünün polarlığı azaldığı için, artan reaktiflikle tanımlanırlar. Ayrıca, bazı anyonlar tarafından katalizör zehirlenmesine doğru bir eğilim gösterirler. Bazı faz iletim katalizleme reaksiyonları, örneğin hız belirleyici adım, reaksiyona giren anyonun yığın organik faz içine iletimi olduğu zaman, kütle iletimiyle kontrol edilir. Kütle iletimiyle kontrol edilen reaksiyonlar, genellikle iletilecek anyon, yüksek bir yük yoğunluğuna sahip ve sonraki reaksiyon hızlı olduğu zaman meydana gelir. Örneğin, önceden hidroksit iyon çıkarılmasıyla başlayan aktif metilen ve N-H gruplarının çok fazla alkilenmesi, hidroksit iyonunun organik faza iletimiyle hızca sınırlanır. Bu reaksiyonların farklı bir mekanizmayla ilerlediği düşünülmekte ve bunlara, arayüzey mekanizma reaksiyonları denmektedir. Yüksek yük yoğunluklarıyla anyonların iletimini gerektiren kütle iletimince sınırlanmış reaksiyonlar, (1) işlev görece katalizör çok su seven olana kadar, pozitif yükün katalizörün dörtlü azotuna girilebilirliği arttığı için artan reaktiflikle, (2) karıştırma

etkinliğine kuvvetli bir bağımlılık ve (3) metil izobutil keton gibi polar çözücüler kullanılırsa artan reaktivlikle tanımlanırlar.

Deneyisel olarak, faz iletim katalizleme bazıyla katalizlenmiş reaksiyonların genellikle, 23 den küçük pK_a değerlerine sahip olan ve suda çözünmeyen organik reaktanlar için kütle iletimiyle sınırlı olduğu bulunmuştur. Hidroksit iyonlarının iletimini gerektiren faz iletim katalizleme reaksiyonlarının tamamı, kütle iletimiyle sınırlı değildir ve kütle iletim kontrolü, hidroksit'den başka florür gibi diğer anyonlarla da gözlenebilir [47].

2.10.1. Katalizörler

Birçok ticari olarak varolan katalizörler, dörtlü amonyum ve fosfonyum tuzları, taç eterler ve düz zincirli polietilerlerdir (Şekil 2.27).



Yüksek sıcaklık katalizörü

Şekil 2.27 : Temsili faz iletim katalizörleri [47]

2.10.1.1. Dörtlü Amonyum Tuzları

En yararlı dörtlü tuzlardan biri, tetrabutilamonyum bromürdür. Tetrabutil amonyum bromür, galon hacminde 1 kilosu yaklaşık 8.80 dolardır ve özütlemeye geri kazanılabilir. Kullanımı, hem kimyasal reaksiyonla kontrol edilen hem de kütle iletimiyle sınırlı reaksiyonları tanımlayan 450 patentde verilmiştir. Diğer kimyasal dörtlü tuzlar, benziltrimetilamonyum klorür, metiltrikaprilamonyum klorür ve metiltributilamonyum klorürü içerir. Aliquat 336 ve Arosurf PT 64'ün önemli bileşeni, metiltrioktilamonyum klorürdür. Her iki dörtlü tuz, hem kimyasal reaksiyonla kontrol edilen hem de kütle iletimiyle sınırlı reaksiyonlarda etkindir. Bu katalizörün tek zorluğu, katalizörü ayırmak için ürünün genellikle destillenmesi gerektiği veya katalizörün laboratuvar ölçeği üzerinde tutunmayla ayrılabilmesidir. Metiltributilamonyum klorür ve trietilbenzilamonyum klorür, hidroksit iyonlarının faz iletimi için kütle iletimiyle sınırlı mükemmel katalizörlerdir. Düşük bir molekül kütlesine sahip olan metiltributilamonyum klorürün kilosu yaklaşık 4.80 dolardır ve özütlemeye geri kazanılabilir.

2.10.1.2. Dörtlü Fosfonyum Tuzları

Tributilfosfin kökenli fosfonyum tuzları, dörtlü amonyum tuzlarının kullanımının yüksek reaksiyon sıcaklığından (120 – 150 °C) (bozunma) dolayı sınırlanabildiği durumlar için düşünülebilir; hidroksit iyonlarıyla kullanılamaz.

2.10.1.3. Taç Eter ve Düz Zincirli Polieterler

Taç eterler arasında, 18-taç-6 ve disikloheksano-18-taç-6, organik ortamdaki tuzları, oksijen atomları üzerindeki birçok paylaşılmamış elektron çiftleriyle inorganik katyonların koordinasyonu ile etkin bir biçimde çözer. Günümüzde, ham taç eterleri (1 kg ı yaklaşık 100 dolar) küçük fakat etkin niceliklerde kullanan bazı özgün uygulamalar olasıdır. Polietilen glikoller (PEG) ve trisdioksa-3,6-heptilamin gibi düz zincirli polieterler, taç eterlere benzer bir koordinasyonla etki eden faz iletim katalizörleridir. PEG'ler, bazen taç eterler kadar aktiftir, fakat genellikle daha büyük PEG niceliklerine ihtiyaç duyulmaktadır.

2.10.1.4. Yeni Gelişmeler

Kiral katalizörler ve yüksek sıcaklıklı katalizörler, büyük ticari potansiyel uygulamaya sahip yeni katalizör örnekleridir. Merck, Sharp&Dohme, yüksek enantiometrik fazlalık ve verimle (her ikisi de % 94 den büyük olan), istenilen enantiomerleri elde etmek için

kiral dörtlü kınakına alkaloidleri başarılı bir şekilde kullanmıştır. General Elektrik, etkin yüksek sıcaklıklı katalizörler olarak N-2-etilhekzil-4-N', N'-dimetilaminopiridinyum klorür ve ilgili bileşiklerin kullanımını göstermiştir. Polimer bağ fazlı iletim katalizlemesi (üç fazlı katalizleme), incelenmiş ve günümüzde sabit yataklı reaktörlerde kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin ticari potansiyeli, üründen kolay ayrılmalarına bağlıdır.

2.10.1.5. Katalizör Seçimi.

Dördül tuzlar, belli metal türlerinin iletimi veya daha yüksek sıcaklıklardaki gibi belli durumlar dışında, genellikle seçimli katalizörlerdir. Bu durumlarda, TDA-1, 18-taç-6, polietilen glikol veya N-alkildimetilaminopiridinyum tuzları etkin olabilir [47].

2.11. SANAYİDE KULLANIM

Faz iletim katalizlemenin üstünlükleri, verimlerin yüksek olması, proton içermeyen pahalı çözücülere ihtiyaç olmaması, günümüzde uygulanan koşullara göre daha ılımlı olan reaksiyon koşullarının kullanılması (daha kısa reaksiyon zamanı veya daha düşük reaksiyon sıcaklığı), diğer pahalı bazlar yerine sulu alkali hidroksitlerin kullanılması ve reaksiyon hızlarının daha yüksek olmasıdır. Bu, tekrarlanabilir ve daha güvenilir süreçlere, artmış güvenlik için daha iyi sıcaklık kontrolüne, genellikle daha az safsızlıklara, daha az atığa ve daha az geri döngü atıklarına neden olur. Faz iletim katalizörlerinin kullanımı, genellikle susuz, polar, proton içermeyen çözücülere gereksinimi azaltır. Faz iletim katalizleme süreci için, geniş bir çözücü aralığı seçilebilir. Uygun bir çözücü seçimi, iyi geri kazanılabilirlik, düşük alevlenebilirlik, düşük zehirlilik ve çevresel uygulamalar gibi özelliklere dayanabilir. Faz iletim katalizleme uygulamalarının yaklaşık üçde biri, günümüzde kullanılan alkoksitler, amidler ve hidridlerle yer değiştirmek üzere bir baz olarak sodyum hidroksit kullanır. Sulu sodyum hidroksit, daha az koroziftir, atık akımına organik maddeleri katmaz, pahalı değil ve kolaylıkla bulunur.

Sınai süreçler için faz iletim katalizleme sınırlamaları, katalizörle ilgilidir. Dörtlü amonyum ve fosfonyum tuzları, genellikle yaklaşık 120-150 °C ve hatta bazlar veya belirli nükleofiller varlığında daha düşük sıcaklıklarda bozunur. Dördül tuzların iki önemli bozunma şekli, Hofmann bozunması ve nükleofilik ataktır. Katalizörün üründen

ayrılması, gerikazanımı ve yeniden kullanımı, zor olabilir. Olumsuzluk gösterebilen çeşitli katalizörlerin diğer özellikleri, maliyet, zehirlilik ve yerel atık işleme kapasitesi eksikliğini içerir [47].

2.12. KULLANIMLAR

2.12.1. Nükleofilik Yerdeğiştirme

Faz iletim katalizlemenin birincil gücü, bir çok anyon sınıflarını, organik reaktanlarla reaksiyona sokma yeteneğidir. Organik kimyadaki pekçok anyon uygulaması, genelde nükleofilik atağı ve özellikle nükleofilik yerdeğiştirmeyi gerektirir [47].

2.12.2. Hidrojen ve Halojenür Çıkarma

Faz iletim katalizlemesi, kaskat reaktörlerde, hidrojen ve halojenür çıkarılmasıyla kloropren üretimi için kullanılmıştır. Faz iletim katalizleme koşulları altında, polivinilchlorürden hidrojen ve halojenür çıkarılmıştır. N-vinilkarbazol monomeri, iki faz iletim katalizleme reaksiyonuyla üretilmiştir: Karbazolun dikloretanla N-alkillenmesi ve sonra hidrojen ve klorür çıkarılması. Tarımsalkimya araürün 3,5-dikloro- α -metilstiren, karşılık gelen α -bromoalkil bileşiğinden hidrojen ve bromür çıkarılmasıyla hazırlanır [47].

2.12.3. Yükseltgenme-İndirgenme

Alışılmış olan bir makale ve patentde, Lee ve Freedman, hipoklorit ve faz iletim katalizörü kullanarak, birincil, ikincil alkollerin ve aminlerin sırasıyla aldehitler, ketonlar ve nitrillere yükseltgenmesini tanımlamıştır. Alper ve arkadaşları, organometalik katalizle faz iletim katalizörünü birleştirerek birçok oksitleme ve ilgili reaksiyonları gerçekleştirmiştir. Faz iletim kataliz koşulları altında, ditionit ile seçimli indirgenme rapor edilmiştir. Yükseltgen olarak atmosferik oksijen kullanarak, toluen'i % 99'dan büyük verim ve saflıkta benzoik aside yükseltgemek için, faz iletim kataliz ve geçiş metal kimyasının bir birleşiminin patenti alınmıştır [47].

2.12.4. Diğerleri

Faz iletim katalizin bazen beklenmedik reaksiyonlara geniş uygulanabilirliği, aşağıdaki örneklerle gösterilir: serbest radikal polimerleşmesi, kauçuğun yeniden kullanımında

polisülfid karşıt bağların ayrılması, % 50 sodyum hidroksit varlığında Wittig reaksiyonu, transformator yağında çoklu klorlanmış bifenillerin bozunması ve faz iletim katalizinde membranların kullanımıyla. Fenol, kesiksiz bir reaktör-durulma havuzu sisteminde benzoil klorür ile reaksiyon ve fenoksinin özütlenmesiyle seyreltik sulu atık akımlarından uzaklaştırılabilir. Boyaların hazırlanması için, siyanürleştirme işleminin patenti alınmıştır ve parfüm bileşimlerinin güzel kokusunu arttırmak için karbon-alkilleştirme kullanılmıştır [47].

Birkaç yazar, sesötesi dalga ve faz iletim katalizörlerinin kullanımını birleştirmiştir [49]. Sesötesi dalga, sıvı-sıvı fazlar arasında ince emülsiyonlar oluşturma yeteneğine sahip olduğu için, bu iki zenginleştirme uygulama yöntemi çok fazlı reaksiyonlar için kullanıldığı zaman birbirini çok iyi tamamlar ve dolayısıyla reaksiyon için varolan arayüzey alanını arttırır. Bir faz iletim katalizörü, sulu ve organik fazlar arasındaki engel üzerine bu fazlar arasındaki reaksiyonu kolaylaştıran bir köprü kurar [50].

2.13. SESÖTESİ KİMYA

Sesötesi kimya, kimyasal reaksiyonları zenginleştirmek veya değiştirmek için sesötesi dalganın kullanımınıdır. Sesötesi dalga, reaksiyonu hızlandıran serbest radikaller oluşturma gibi reaksiyon sistemi üzerine gerçek kimyasal etkiler yarattığı zaman, gerçek anlamda sesötesi kimya meydana gelir. Fakat, sesötesi dalga, reaksiyon üzerine, reaktanlar arasındaki yüzey alanını arttırma, çözünmeyi hızlandırma veya katı bir reaktan veya bir katalizörün yüzeyini yenileme gibi diğer mekanik etkilere sahip olabilir [50]. Sıvılara ses ötesi dalga yayını uygulanması, genellikle ışık yayınıyla yüksek enerjili kimyasal reaksiyonların meydana gelmesine neden olur. Sesötesi kimya ve sesötesi ışıldamanın kökeni, ses oyuklaşmasıdır: Yüksek şiddetli ses yayınına uğratılan sıvılarda kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve içe doğru yıkımıdır. Oyuklaşmayla üretilen kabarcıkların yıkımı, çok kısa ömürlü yoğun yerel ısınma ve yüksek basınçlar üretir. Oyuklaşan kabarcık bulutları içinde, bu sıcak noktalar, yaklaşık 5000 K'lik eşdeğer sıcaklıklara, 1000 atmosferlik basınçlara ve 10^{10} K/s' lik ısınma ve soğuma hızlarına sahiptir. Hatta tek kabarcıklı oyuklaşmada, koşullar çok aşırı olabilir. Dolayısıyla oyuklaşma, soğuk sıvılarda da, olağanüstü fiziksel ve kimyasal koşullar yaratabilir [48].

Katıları içeren sıvılara, sesötesi dalga uygulandığı zaman, ilgili görüngüler meydana gelebilir. Oyuklaşma, uzantılı bir katı yüzey yakınında olduğu zaman, oyuk yıkımı, küresel değildir ve yüzey içine yüksek hızlı sıvı püskürtmeleri iter. Bu püskürtmeler ve ilgili sarsıntı dalgaları, büyük yüzey zararına yol açabilir ve yeni, yüksek olarak ısıtılmış yüzeyler ortaya çıkarabilir. Sıvı-toz katı asılıtların sesötesi dalga yayınına uğraması, yüksek hızlı tanecikler arası çarpışmalar üretir. Bulamaç içinde oluşan oyuklaşma ve sarsıntı dalgaları, katı tanecikleri yüksek hızlara arttırabilir. Meydana gelen çarpışmalar, yüzey biçimi, bileşim ve reaktiflikde büyük değişimler yaratmaktan sorumludur [48].

Sesötesi kimya, oyuklaşma oluşumunun yapısına dayalı olarak sıvıların tek fazlı sesötesi kimyası, sıvı-sıvı veya sıvı-katı sistemlerin çok fazlı sesötesi kimyası ve ilk ikisini kapsayan sesötesi dalga yayınıyla katalizleme olmak üzere üç'e ayrılabilir. Bazı durumlarda, sesötesi dalga yayını, reaktifliği bir milyon kat arttırabilir. Oyuklaşma yalnızca, sıvılarda meydana gelebildiği için kimyasal reaksiyonlar, katılara veya katı-gaz sistemlerine sesötesi dalga yayını uygulamada genelde görülmez.

2.13.1. Kuram

Sesötesi dalganın kimyasal ve mekanik etkileri, ses dalgalarının seyrekleşme veya negatif basınç dönemi sırasında oluşan oyuk kabarcıklarıyla meydana gelir. Negatif basınç çevrimi sırasında, sıvı, bir boşluk oluşturarak çekirdeklenme yerleri olan bir gaz safsızlığı içeren yerlerde dışa doğru çekilir. Çekirdeklenme yerleri, akışkan içindeki zayıf noktalar olarak da bilinir. Karbonatlı bir içki içildiği zaman, sesötesi dalga yokluğunda çekirdeklenme her zaman görülebilir. Karbondioksit kabarcıkları, hava gibi gaz safsızlıklarının barındığı ve çekirdeklenme yerleri olarak görev gören cam içindeki çiziklerde oluşur. Sistem içinde çözünmüş gazlar olmadığı, ses şiddeti, sistemin oyuklaşma eşiğinden daha büyük olmadığı veya reaktan, oluşumu sırasındaki oyuk kabarcığına girmek için yeteri kadar uçucu olmadığı zaman, sesötesi dalga nedeniyle olan kimyasal etkiler gözlenmez.

Sesötesi dalganın fiziksel ve kimyasal etkileri, hem kararlı hem de geçici oyuk olgularının bir sonucudur. Oyuklaşma nedeniyle kimyasal etkileri açıklamak için iki önde gelen kuram vardır: sıcak nokta kuramı ve elektriksel kuram. Sıcak nokta kuramı, kabarcıklar oyuklaştığı zaman, 5000 K ve 500 atmosfer'den çok daha yüksek sıcaklıklar ve basınçlara ulaşan yerel sıcak noktaların oluştuğunu önesürer. Elektriksel kuram,

yıkım üzerine bağ kırılmasından sorumlu olan kabarcık karşısında çok büyük elektriksel alan değişim hızları oluşturarak bir oyuk kabarcığının yüzeyi üzerinde elektriksel yükün yaratıldığını varsayar. 1996 yılında yayınlanan editör'e bir mektup, sesötesi ısıldama ve sesötesi kimya arkasındaki geçerli bir mekanizma olarak elektriksel kuramı tamamen yok saymıştır [50].

2.14. OYUKLAŞMAYI ETKİLEYEN ETMENLER

Reaksiyon sisteminin çevre koşulları, reaksiyon hızı veya verimine etki eden oyuklaşma şiddetini büyük oranda etkileyebilir. Bu koşullar, reaksiyon sıcaklığı, hidrostatik basınç, yayılım frekansı, ses gücü ve sesötesi dalga şiddetini içerir. Oyuklaşma şiddetini önemli derecede etkileyen diğer etmenler, çözünmüş gazların varlığı ve yapısı, çözücü seçimi, örnek hazırlanması ve tampon seçimidir [50].

2.14.1. Çözünmüş Gazların Varlığı ve Yapısı

Çözünmüş gazlar, oyuklaşma için çekirdeklenme yerleri olarak etki eder. Oyuk kabarcıklarının içe doğru yıkımından dolayı reaksiyon karışımından gazlar uzaklaştırıldığı için, yeni oyuksal olguların başlaması gittikçe zorlaşır. Karışım içerisinde kabarcıklanan gazlar, oyuk kabarcıklarının üretimini kolaylaştırır, fakat kullanılan gaz türü önemlidir. Genel bir kural olarak, yüksek özgül ısı oranlı bir gaz, düşük özgül ısı oranlı bir gazdan daha büyük bir oyuklaşma etkisi verir. Kabarcık yıkımı, yaklaşık 3.5 μ s gibi küçük bir zaman niceliğinde meydana geldiği için, adiabatik olarak meydana geldiği kabul edilebilir. Argon ve helyum gibi tek atomlu gazlar, oyuklaşma üzerine özgül ısıların daha büyük oranından dolayı, azot ve oksijen gibi iki atomlu gazlardan daha fazla enerjiyi dönüştürür. Reaksiyon karışımında aşırı çözünebilir gazlar, yıkım meydana gelmeden önce oluşan kabarcıklar tekrar çözünebildiği için, oyuklaşma etkisini azaltabilirler. Çözünmeyen gazlar, gazın kabarcığın içine kolay girmesinden dolayı genelde öyle büyüktür ki yüzeye çıkarlar ve patlarlar. Yıkım adiabatik olarak modellenmesine rağmen, yıkım sırasında yığın sıvı karışımına iletilen küçük bir ısı niceliği olduğu için, gazın ısıl iletkenliği de önemlidir. Gazın ısıl iletkenliği artarken, ısıl saçılım nedeniyle ısı kaybı niceliği de artar.

Çözünmüş gazların nitelikleri üzerine oyuksal şiddetin bağımlılığı, karbondisülfür ayrışma hızı üzerine sesötesi dalganın etkisini araştıran Entezari ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. $He > H_2 > \text{hava} > Ar > O_2 > CO_2$ gazları sırasında azalan hızla, Helyum'un en yüksek ve karbondioksit'in en düşük reaksiyon hızını verdiği bulunmuştur. Argon, helyum'dan daha yüksek bir özgül ısı oranına sahip olduğu için, gözlemlerle çelişkiye düşülmüştür. Bu sistemdeki baskın etmenin, helyumdan daha düşük bir çözünürlüğe sahip olan argonlu gaz çözünürlüğü olduğunu bulmuşlardır. Helyum'un daha büyük çözünürlüğü, oyuklaşmayı kolaylaştıran daha fazla çekirdeklenme yerleri sağlamıştır.

Reaksiyon mekanizmasında hidroksil radikallerinin oluşumu önemli bir rol oynadığı zaman, tek atomlu bir gazla birleşim içinde sonlu bir oksijen niceliği, tek başına saf, tek atomlu bir gazın kullanımı üzerine hızı arttırabilir [50].

2.14.2. Çevre Sıcaklığı

Genelde kimyasal reaksiyonların tersine, çevre reaksiyon sıcaklığındaki bir artış, sesötesi kimyasal etkide toplam bir azalışa yol açar. Bu azalış, ardışık olguların bir sonucudur. İlk, reaksiyon sıcaklığı yükselirken, sistemin denge buhar basıncı da artar. Bu, oyuklaşma eşiğinin azalmasından dolayı daha kolay kabarcık oluşumuna neden olur; fakat, oluşan oyuk kabarcıkları, daha fazla buhar içerir. Buhar, yoğunlaşma amaçları için içe doğru yıkımda üretilen entalpiyi kullanmaya ilaveten içe doğru yıkımı azalttığı için, oyuklaşma üzerine üretilen sesötesi dalga enerjisini düşürür. Genelde en büyük sesötesi kimyasal etkiler, kabarcık içeriklerinin büyük bir çoğunluğu gaz olduğu zaman daha düşük sıcaklıklarda gözlenir.

Belli reaksiyon sistemlerinde, en uygun bir reaksiyon sıcaklığı, daha iyi sonuçlara yol açabilir. Böyle sistemlerde, sıcaklıkdaki bir artış, kabarcıkdaki buharın azaltıcı etkisinin sistemi kontrol etmeye başladığı bir noktaya kadar kinetik reaksiyonu hızlandıracaktır. Bu meydana geldiği zaman, çevre reaksiyon sıcaklığındaki daha ileri bir artış üzerine reaksiyon hızı azalır [50].

2.14.3. Çevre Basıncı

Çevre reaksiyon basıncında bir artış, karışımın buhar basıncında azalmadan dolayı sesötesi kimyasal etkide genellikle toplam bir artışa neden olur. Buhar basıncını düşürme, oyuklaşma üzerine üretilen sesötesi dalga enerjisini arttıran içe yıkım şiddetini arttırır.

Fakat, soya yağının sesötesi dalgayla hidrojenlenmesi araştırıldığı zaman Moulton ve arkadaşları tarafından bulunduğu gibi buna bir sınırlama vardır. 200 psig ve daha büyük çevre basıncında çalışıldığı zaman, sesötesi dalganın katalizör üzerinde az bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Basınç, 115 psig'a düşürüldüğü zaman, sesötesi dalganın etkileri önemli derecede artmıştır. 200 psig ve daha yüksek basınçlarda çalışmanın sistemdeki oyuklaşma eşiğini, oyuk kabarcıklarının artık üretilmediği veya toplam reaksiyonu büyük oranda etkilemeyen küçük niceliklerde üretildiği bir seviyeye kadar arttırdığı belirlenmiştir [50].

2.14.4. Çözücü Seçimi

Yüksek buhar basınçlı, düşük akmazlıklı ve düşük yüzey gerilimli bir çözücü kullanıldığı zaman, oyuklar daha kolayca oluşurlar. Fakat, düşük buhar basınçlı, yüksek akmazlıklı ve yüksek yüzey gerilimli çözücüler kullanarak oyuklaşma şiddetinden yararlanılır. Lorimer ve Mason, oyuklaşma üzerine çözücünün yapısal moleküller arası çekim kuvvetlerinin etkilerini incelemiş ve en şiddetli oyuklaşmanın, daha yüksek akmazlıklı çözücülerde meydana geldiğini belirlemiştir. Diğer araştırmacılar, 25 °C'da yaklaşık 0.73 atmosfer buhar basıncına sahip, aşırı uçucu bir çözücü olan dietil eter kullanıldığı zaman, oyuklaşmanın engellendiğini bulmuşlardır [50].

2.14.5. Sesötesi Dalga Frekansı

Sesötesi dalga frekansı, oyuk kabarcığının dönüşül büyüklüğünü değiştirdiği için oyuklaşma süreci üzerine büyük bir etkiye sahiptir. Çok yüksek frekanslarda, ses dalgasının seyrelme çevrimi ömrünce veya oyuklaşmayı başlatma şiddetince yetersiz olan negatif bir basınç ürettiği veya sıkışma çevrimi mikrokabarcığın yıkımı için gerekli zamandan çok daha hızlı meydana geldiği için oyuksal etki azalır. Geçmişde pek çok sesötesi kimyasal reaksiyon, 20 ve 50 kHz arasındaki frekanslarda gerçekleştirilmiştir.

Daha düşük frekans, oyuklaşma yerinde daha yüksek yerel sıcaklıklar ve basınçlara yol açan daha şiddetli oyuklaşma meydana getirir. Ancak, oyuklaşma daha az şiddetli olmasına rağmen daha fazla oyuksal olgular ve dolayısıyla serbest radikallerin üretilmesi için daha fazla fırsatlar var olduğu için daha yüksek frekanslar, sistemdeki serbest radikallerin sayısını arttırabilir. Ayrıca, kabarcık ömrünün daha kısa olması, oyuklaşma yerinden yığın karışımına kaçarak yığın reaksiyonunu kolaylaştıran serbest radikallerin sayısını arttırabilir. En uygun frekansın, sistem özgünlüğü olduğu ve daha düşük frekanslarla arttırılan yüksek sıcaklıklar ve basınçların gerekli ya da daha yüksek frekanslarla arttırılan tek elektron iletim hızının daha önemli olup olmamasına bağlı olduğu ifade edilir [50].

2.14.6. Ses Gücü

Pek çok yazar, reaksiyon karışımına verilen gücün artarken, reaksiyon hızının en yükseğe arttığını ve sonra güçde devam eden bir artışla azaldığını bulmuştur. Yüksek frekanslarda gözlenen bu düşüş için olası bir açıklama, çubuk ucu yakınında, çubukdan akışkana iletilen enerjiyi engelleme işlevini gören yoğun bir oyuk kabarcıkları bulutunun oluşumudur.

Bu etmenlere ilaveten, sesötesi dalga sistemlerine yüzey aktif maddelerin katılması, sıvının yüzey gerilimini düşürür ve dolayısıyla oyuklaşma eşiğini düşürerek kabarcıkların üretimini kolaylaştırır. Bazı yüzey aktif maddeler, yüzey aktif olmayan çözünenlerin sesötesi dalga parçalanmasıyla kıyaslandığı zaman, serbest radikallerin üretimini engeller. Bu etki, sulu çözeltilerin sesötesi dalgayla parçalanmaları sırasında H_2O_2 oluşumundaki azalmayla belirlenmiştir [50].

2.15. SES OYUKLAŞMASI

Sesötesi dalganın kimyasal etkileri, molekül türleriyle doğrudan bir etkileşimden ileri gelmez. Sesötesi dalga, yaklaşık 15 kHz ile 1 GHz arasındaki frekansları kapsar. Sıvılarda genellikle yaklaşık 1500 m/s ses hızlarıyla, ses dalga boyları, hemen hemen 10 ila 10^{-4} cm aralığı içerisinde. Bunlar, molekül boyutlarında değildir. Dolayısıyla, ses alanının, kimyasal türlerle molekül seviyesi üzerinde doğrudan birleşimi, sesötesi kimya veya sesötesi ışıdamasını açıklayamaz.

Karşılık olarak, sesötesi kimya ve sesötesi ışıldama, başlıca sesin yayınma enerjisini yoğunlaştıran etkin bir yol olarak işlev gören ses oyuklaşmasından meydana gelir. Bir gazın sıkışması, ısı üretir. Oyuklaşma sırasında kabarcıkların sıkışması, kısa ömürlü yerel bir sıcak nokta üreten ısıl iletimden daha hızlıdır. Bu sıcak noktanın, tek fazlı sesötesi kimya kaynağı olduğunun genel bir ortak görüşü vardır. Sesötesi kimya ve sesötesi ışıldamanın kökeni için genel kabul edilmiş bir açıklama, kabarcık en büyük hacme genişlerken verilen potansiyel enerjinin, kabarcık içine doğru çöktüğü için ısıtılmış bir gaz çekirdeği içine yoğunlaştığı sıcak nokta kuramıdır [48].

2.16. ORGANİK ÜRETİMDE UYGULAMALAR

Organik üretimde çeşitli sistemler üzerine sesötesikimyasal etki ile ilgili önemli çalışmalar yayınlanmıştır. Bu çalışmalardaki tek ve çok fazlı reaksiyonlar, aşağıdaki sınıflarla ayrılır [50]:

- 1-Sesötesi dalga, reaksiyonu başlatır.
- 2-Sesötesi dalga, reaksiyon hızını arttırır.
- 3-Sesötesi dalga, reaksiyon ilerleyişini değiştirir.
- 4-Sesötesi dalga, reaksiyon üzerinde az veya hiç etkiye sahip değildir.

2.16.1. Tek Fazlı Sesötesi Kimya: Bağ Kırılması ve Radikal Oluşumu

Sulu çözeltiler üzerine sesötesi dalganın kimyasal etkileri yıllar boyunca incelenmiştir. Birincil ürünler, H_2 ve H_2O_2 dir: HO_2 , $H\bullet$, $OH\bullet$ ve bir ihtimal e^- (suda) içeren çeşitli yüksek enerjili araürünler için güçlü bir kanıt vardır. Riesz ve arkadaşlarının çalışması, sesötesi dalga yayınımlı sırasında hatta klinikle ilgili sesötesi dalga kaynaklarıyla, $H\bullet$ ve $OH\bullet$ oluşumunu kesin bir şekilde göstermek için, kimyasal spin-traps ile elektron paramanyetik rezonans kullanmıştır. Henglein'in laboratuvarında, çözünmüş gazların sulu sesötesi kimyasını kapsayan yoğun bir çalışma, yanma süreçlerine göre, belirlenmiş net benzerliklere sahiptir. Hem güçlü indirgeyiciler hem de yükseltgeyiciler üreten suyun sonolizi, ikincil yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına neden olur. Son zamanlarda su içindeki düşük seviyedeki organik kirlilikleri uzaklaştırmak için sesötesi dalga kullanımına yoğun bir ilgi vardır. Suyun, sesötesi dalga parçalamasıyla üretilen $OH\bullet$ radikalleri, gerçekte halojen bağlı karbonları, böcek zehirleri ve azotlu

aromatikleri içeren tüm organik bileşiklere saldırabilir ve bir seri reaksiyonla, onları tamamen yükseltger. Böyle bir uzaklaştırma için sesötesi dalga parçalanma istenilirliği, düşük bakım gereksinimleri ve ozonlama, morötesi ışılbozunma gibi başka yöntemlerin düşük enerji etkinliğine bağlıdır.

Oysa, organik sıvıların sesötesi dalga yayınımına uğraması, daha az incelenmiştir. Organik sistemlerde, sesötesi dalganın zenginleştirici etkileri, ısı etkileri doğrudan ilgili değildir, fakat onun yerine tek elektron iletim süreci hızlanmasının bir sonucudur. Suslick ve arkadaşları, toplam buhar basıncı, etkin kabarcık yıkımına izin vermek için yeteri kadar düşük olduğu sürece, sesötesi dalga yayını üzerine hemen hemen tüm organik sıvıların serbest radikaller oluşturacağını belirlemiştir. N-alkanlar gibi basit hidrokarbonların sesötesi dalgayla parçalanması, çok yüksek sıcaklıkta ısı bozunma ile ilgili aynı ürün türlerini yaratır. H_2 , CH_4 ve daha küçük 1-alkanlar gibi ürünlerin bir çoğu, iyi anlaşılmuş bir radikal zincir mekanizmasından ortaya çıkar.

Ayrıca organik sıvılarda çözülmüş çözünenlerin sesötesi kimyası, büyük ölçüde incelenmemiştir. Metal karbonil bileşiklerin sesötesi kimyası, bir istisnadır. Bu sistemlerin ayrıntılı incelemeleri, sesötesi kimya yapısının önemli mekaniksel bir anlayışına neden olmuştur. Sesötesi dalga yayını sırasında düşük çevre sıcaklığında çoklu ligand ayrışması, yeni metal yığın oluşumu ve tek fazlı katalizlemenin başlamasını kapsayan alışıldık olmayan farklı reaktivlik yapıları gözlenmiştir [48].

2.16.2. Çok Fazlı Sesötesi Kimya: Katıların Sıvılarla Reaksiyonları

Çok fazlı sistemlerde kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için sesötesi dalganın kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Sorumlu olan fiziksel görüngü, sıvı-sıvı arayüzeylerde emülsiyonların üretimi, sıvı-katı arayüzeylerde oyuksal aşınma ve temizleme oluşumu, sarsıntı dalgası zarar üretimi ve katı yüzeylerin biçim değiştirmesi, kırılgen katıların parçalanmasıyla yüzey alanındaki artma ve girdaplı karışma ve ses akımıyla kütle iletiminin iyileştirilmesini kapsar. Faz iletimiyle katalizlenmiş veya iki fazlı sistemlerle çalışıldığı zaman, sesötesi dalga, iki karışmayan sıvılı sistemlerde çok ince emülsiyonlar oluşturur. Çok ince emülsiyonlar olduğu zaman, iki faz arasındaki reaksiyon için varolan yüzey alanı, büyük ölçüde artar ve dolayısıyla reaksiyon hızını artırır. Stokiyometrik belirteçler olarak reaktif metallerin reaktivliğini arttırmak için

yüksek şiddetli sesötesi dalganın kullanımı, belirgin olarak Mg, Li veya Zn gibi reaktif metalleri içeren çok fazlı organik ve organometalik pek çok reaksiyonlar için özellikle her zaman uygulanan yapay bir yöntem olmuştur.

Metallerin hem stokiyometrik hem de katalitik reaksiyonlarında sesötesi kimyasal hız artışlarının mekanizması, hem büyük uzantılı yüzeylerin hem de tozların şeklindeki büyük değişimlerle ilgilidir. Bu değişimler, büyük yüzeyler üzerine mikrojet çarpma ve bulamaçlar içindeki yüksek hızlı tanecikler arası çarpışmalardan kaynaklanır. Auger elektron spektroskopisi ve saçılımlı nötral kütle spektroskopisiyle yüzey bileşim incelemeleri, sesötesi dalga yayınının, yüzey oksiti ve diğer kirletici kaplamaları etkin bir biçimde uzaklaştırdığını açığa çıkarmıştır. Böyle etkisizleştirici kaplamaların giderilmesi, reaksiyon hızlarını büyük bir oranda arttırabilir. Ayrıca temiz metal yüzeylerin reaktifliğinin, asit-baz kimyasından ziyade tek elektron iletimini gerektiren çok fazlı sesötesi kimyasal reaksiyonlara daha büyük eğilimden sorumlu olduğu görünür [48].

2.16.3. Sesötesi Katalizleme

Sesötesi dalga, hem tek fazlı hem de çok fazlı katalitik sistemlerde potansiyel olarak önemli uygulamalara sahiptir. Sesötesi katalizlemesinin özgün üstünlükleri, ısı olarak duyarlı reaktanları korumak ve seçiciliği arttırmak için düşük ortam sıcaklıklarının kullanımı, ışılbozunma veya basit ısı bozunmadan elde edilmesi zor, yüksek enerjili türleri üretme yeteneği ve mikroskopik bir ölçek üzerinde yüksek sıcaklık ve basınç koşullarının kopyasını içerir.

Farklı reaksiyonların tek fazlı katalizlemesi, genellikle metal içeren organik bileşikleri kullanır. Fakat, metal içeren başlangıç organik bileşiği, metal'den, karbon monoksit gibi metal bağlı ligandların kaybına kadar, çoğunlukla katalitik olarak aktif değildir. Sesötesi dalganın ligand ayırımına neden olabildiği gösterildiği için, sesötesi dalgayla tek fazlı katalizlemenin başlaması gerçekleşir. Sesötesi dalga uygulaması üzerine metal karbonillerin bir çeşidi, tersinir hidrojen atom çıkarılmasıyla ısı kontrolleri üzerinde 10^5 kadar fazla hız artışlarıyla 1-alkenlerin, karbon zincirinin sonunda çift bağ içermeyen alkenlere izomerleşmesini hızlandıracaktır.

Çok fazlı katalizleme, genelde tek fazlı sistemlerden sınıai olarak daha önemlidir. Çok fazlı katalizörler, sıklıkla az bulunur ve pahalı metalleri gerektirir. Sesötesi dalga kullanımı, daha az reaktif fakat daha az maliyetli metalleri aktiveştirme beklentisi verir. Böyle etkiler, üç ayrı adımda meydana gelebilir: (1) desteklenmiş katalizörlerin oluşumu sırasında (2) önceden oluşturulmuş katalizörlerin aktiveştirilmesi veya (3) bir katalitik reaksiyon sırasında katalitik davranışın artması [48].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

BP 1300, PO 1300 ve TO 1400 motorin örnekleri, Riedel-de Haen firmasına ait ağırlıkça % 35'lik hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisi, Merck firmasına ait tungstofosforik asit hidrat ($H_3[P(W_3O_{10})_4].H_2O$), Merck firmasına ait erime noktası 95-98 °C olan % 98 saflıkda tetra-n-oktil amonyum bromür ($C_{32}H_{68}BrN$), Merck firmasına ait en az % 99 saflıkda toluen ($C_6H_5CH_3$) ve Merck firmasına ait, kaynama noktası 80-82 °C olan en az % 99.9 saflıkda asetonitril (CH_3CN) kullanıldı.

3.2. MODEL BİLEŞİKLER

Merck firmasına ait erime noktası 95-98 °C, kaynama noktası 331-333 °C arasında olan en az % 98 saflıkda dibenzotiofen ($C_{12}H_8S$), Aldrich firmasına ait erime noktası 29 °C, kaynama noktası 221-222 °C olan % 95 saflıkda benzotiofen (C_8H_6S), Aldrich firmasına ait erime noktası - 38 °C, kaynama noktası 84 °C olan en az % 99 saflıkda tiofen (C_4H_4S), Aldrich firmasına ait erime noktası - 26 °C, kaynama noktası 13 mm Hg da 114 °C olan % 96 saflıkda n-desil merkaptan ($CH_3(CH_2)_9SH$), Aldrich firmasına ait erime noktası - 100 °C, kaynama noktası 92 °C olan % 98 saflıkda dietil sülfid ($C_4H_{10}S$) ve Aldrich firmasına ait kaynama noktası 151-153 °C olan % 99 saflıkda dietildisülfid ($(C_2H_5)_2S_2$) kullanıldı.

3.3. KÜKÜRT KİMYASAL İŞILDAMA DEDEKTÖRÜ (SULFUR CHEMİLUMINESCENCE DETECTOR (SCD))

Her bir model bileşiğin reaksiyonu yapıldıktan sonra geriye kalan ağırlıkça S yüzdeleri, HP 5890 Model GC-SCD sisteminde (Şekil 3.1) analiz edilerek bulundu.

3.3.1. Teknik Bilgi – 355 SCD

Duyarlılık	Genellikle < 0.5 pg S/saniye (Sinyal/Gürültü = 3.3/1)
Özgün Seçimlilik	$g S/g C > 2 \times 10^7$
Doğrusallık	$>10^4$
Kesinlik ve Kararlılık	$< \% 2$ Görece Standart Sapma (2 saat) $< \% 5$ Görece Standart Sapma (72 saat)
Ozon Sonrası Sınırlayıcı İçerisinden Ozon Akışı	3-6 psig'de 20-30 mL/dk
Reaksiyon Hücre Basıncı	3-10 Tor RV5 Yağ sızdırmaz pompa 5-10 Tor Kuru pistonlu pompa
Özgün Yakıcı Basıncı	250-400 Tor'da çalışma
Özgün Yakıcı Sıcaklığı	800 °C
Özgün Hava Akış Hızı	Tavsiye edilen 65 cm ³ /dk Alev iyonlaştırma dedektör ek parçasıyla tavsiye edilen 3-10 cm ³ / dk
Özgün Hidrojen Akış Hızı	40 cm ³ /dk (tavsiye edilen)
Sinyal Çıkış Aralığı	0-1 V, 0-10 V
Oda sıcaklığından 800 °C'ye Yaklaşık Ulaşma Zamanı	Genelde 10 dk
Kaydedici Çıkışı	0-1 V veya 0-10 V

3.3.2. Çalışma Kuramı

Sievers Model 355 Kükürt Kimyasal Işıldama Dedektörü, gaz kromatografisi için kükürt seçimli bir dedektördür. SCD'nin çalışması, analiz edilen maddenin yanmasıyla üretilen kükürt monoksit'le (SO), ozon'un reaksiyonundan ışık üreten bir reaksiyona dayanır:

Kükürt Bileşiği (Analiz edilen madde) \longrightarrow SO + H₂O + Diğer ürünler

SO + O₃ \longrightarrow SO₂ + O₂ + hv (< 300-400 nm)

Vakum pompası, aşırı ozon'un düşük basınçda ilave edildiği bir reaksiyon hücresi içine yanma ürünlerini çeker. Takip eden reaksiyondan üretilen ışık, optik olarak süzülerek ayrılır ve maviye duyarlı ışılçoğaltıcı tüple saptanır ve sinyal, bir veri sistemine çıkış veya görüntü için kuvvetlendirilir.

Dedektör, SO ara ürününün üretimini arttırmak için tasarlanmış özel, kapalı bir yakıcıya (çift plazma) sahiptir. Bu çift plazmalı yakıcı, gaz kromatografinin dedektör bağlantı noktasına kuruludur. Bir çift plazma kontrol edici, çift plazmalı yakıcıyı çalıştırmak için sıcaklık kontrolü ve gaz-akış ayarlamasını sağlar [51].

3.4. KÜKÜRT KİMYASAL İŞİLDAMA DEDEKTÖR PARÇALARI

3.4.1. Kükürt Kimyasal İşildama Dedektörlü Çift Plazmalı Yakıcı

Çift plazmalı yakıcı, aynı kimya ve daha önceki SCD yakıcı tasarımlarının temel ilkelerine dayanır. Fakat, ana fark, daha aşağısının oksijence zengin, daha üstünün ise hidrojen zengin ikinci bir alev veya plazmanın ilavesidir. Yakıcı, yanma koruması için bir dış kılıf, bir ısıtma elemanı, ısıl çift ve yanma tüpleri içeren bir kuleden meydana gelmektedir. Kükürt içeren bileşiklerin SO'a dönüşümü, yakıcı içinde bulunan seramik reaksiyon odasında meydana gelir ve olası girişim yapan hidrokarbonlar, oksitleyici olarak havayla CO₂ ve H₂O'ya yükseltgenirler [51].

3.4.2. Çift Plazma Kontrol Edici

Çift plazma kontrol edici, çift plazmalı yakıcıyı çalıştırır ve yakıcının gazlarını sağlar. Hidrojen ve yükseltgeyici 1.72 bar olarak sağlanır ve kontrol edici, bir elektrik kaynağına bağlıdır. Kontrol edici tarafından düzenlenen veya gösterilen değiştirgeler, yakıcı sıcaklığı, hidrojen ve yükseltgeyici akış hızları ve yakıcı basıncıdır [51].

3.4.3. Ozon Üretici

SCD, temiz, basınçlı bir hava veya oksijen kaynağı kullanarak elektrik boşalmasıyla ozon üretir. Oksijen kullanımı, ozon üretimini ve dolayısıyla dedektör cevabını artırır.

Yalnızca reaksiyon hücre basıncı, SCD’de 100 tor’dan daha az olduğu zaman, ozon üreticisine yüksek voltaj uygulanır. Ozon üreticisine gaz akışı, bir basınç düzenleyicisi ve akış sınırlayıcıyla kontrol edilir [51].

3.4.4. Kimyasal Işıldama Reaksiyon Hücresi ve Işılçöğaltıcı Tüp

Yakıcıda oluşan kükürt monoksit ve dedektör içerisine yerleşmiş ozon üreticinde üretilen ozon, reaksiyon hücresinde karışır. Hücre, SO ve O₃ arasındaki reaksiyon ışılçöğaltıcı tübün tam önünde meydana gelecek şekilde tasarlanmıştır. Bir morötesi bant süzgeci, reaksiyon hücresi ve ışılçöğaltıcı tüp arasına yerleşmiştir ve SO/O₃ reaksiyonuyla yayınan ışığı seçici olarak geçirir. Morötesi bant geçiş filtresiyle birleşik seramik tüpler içindeki etkin yanma, ozonla kimyasal ışıldamalı reaksiyonlara da uğrayan azot monoksit, alkenler vs. gibi kükürt içermeyen analiz edilecek maddelerden girişimleri giderir. Ozon-duvar etkileşimleri ve dedektör gazlarının düşük seviyeli kükürt kirlenmesinin bir sonucu olarak bir gürültü sinyali, genellikle vardır [51].

3.4.5. Basınç Çevirgeçi

Reaksiyon hücresindeki vakum, bir basınç çevirgeçi kullanarak ölçülür. Reaksiyon hücresinin basıncı, ön panelden görülebilir ve genellikle kullanılan vakum türü, ozon kapalı durumu, seramik tüp konumu ve yanma odasının durumuna bağlı olarak 5 ila 10 tor arasında olacaktır. Cevap aralığı, 0 dan 760 tor’a kadardır [51].

3.4.6. Vakum Pompası

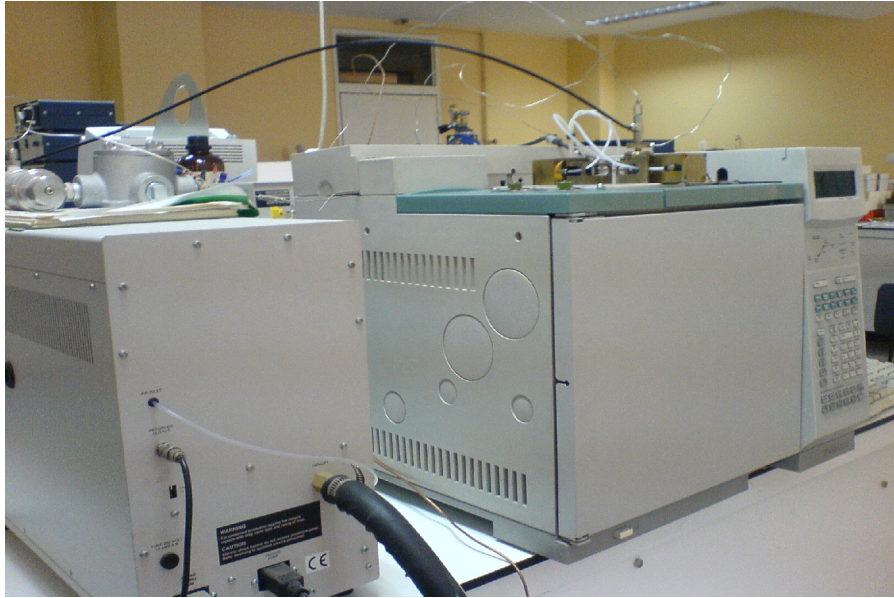
355 SCD için iki vakum pompası seçeneği vardır. İki basamaklı yağ sızdırmaz döner vakum pompası, reaksiyon hücresi içerisinde 3 ve 10 tor arasında bir çalışma basıncı üretmek için kullanılır. Yağ içermeyen kuru piston pompası, 5 ve 12 tor arasında bir vakum üretir. Vakum pompasının amacı, yakıcıdan yanma gazlarının reaksiyon hücresine toplanması ve iletimi, ozon üreticiden ozon’un reaksiyon hücresine iletimi, kimyasal ışıldama reaksiyon hücresinde yayınan türlerin ışınımsız çarpışma sönümünün azalmasıdır. Yağ sızdırmaz döner pompayla üretilen daha yüksek vakum, reaksiyon odasında daha kısa bir alıkonma zamanına olanak sağlar ve bu yüzden, uyarılmış SO₂’nin çarpışma azalmasının meydana gelmesini düşürür. Bu, yağ-sızdırmaz pompa kullanarak, yağ içermeyen pompaya göre biraz daha düşük saptama sınırlarına yol açar [51].

3.4.7. Kimyasal Kapan

Vakum pompasını ozon etkisinden korumak için, vakum pompası girişine bir kimyasal kapan yerleştirilmiştir. Bu kapan, ozon'u çift atomlu oksijen'e çeviren bir katalizör içerir. Bu kapan, tükenebilir bir parçadır ve sürekli dedektör kullanımı için her 90 günde bir değiştirilmelidir [51].

3.4.8. Yağ Toplayıcı Süzgeç

Yağ sızdırmaz döner pompa, yakıcıda üretilen ve pompaya iletilen suyun giderimine yardımcı olmak için kısmen açık gaz valfiyle çalışır. Açık gaz valfi ve yüksek gaz akış hızlarının bir sonucu olarak pompa içerisinde buharlaşan yağ, pompa egzozundan kaçabilir. Yağ kaybını en aza indirmek için, buharlaşan yağı yakalamak ve bu yağı, vakum pompa yağ deposuna geri döndürmek üzere pompa egzozu üzerine bir yağ toplayıcı süzgeç yerleştirilir. Bu, yağ içermeyen pompalarla kullanım için gerekli değildir. Süzgeçteki değiştirilebilir bir eleman, tüketilebilir bir parçadır ve her 90 günlük sürekli bir kullanım için değiştirilmelidir [51].



Şekil 3.1 : GC (Sağda) – SCD (Solda) sistemi

3.5. X-IŞIN FLORESAN

Motorin ile yapılan kükürt giderme reaksiyonlarından sonra motorin içindeki oksitlenmiş kükürtlü bileşikler asetonitrille üç kez özütlenerek ayrıldı. Daha sonra ayırma hunisinde dip faz'dan alınan motorinin ağırlıkça toplam kükürt niceliği Oxford Twin-X model XRF cihazıyla (Şekil 3.2) analiz edildi.

3.5.1. Giriş

X-Işın floresan spektrometri, uyarılmış atomlardan yayınan X-ışın ışımalarının belirlenmesine dayalı atomsal spektrometrik bir yöntemdir. Bu teknik, bir atomun iç kabuk elektronunun uzaklaştırılmasıyla başlayan iki adımlı bir süreçtir. Oluşan boşluk, bir dış kabuk elektronu tarafından doldurulur. İkinci adım, dış kabuk elektron yörüngesinden bir iç kabuk elektron orbitaline geçiştir. Bu geçiş, bir X-ışın fotonu yayınımla beraber meydana gelir. Floresan fotonu, elementin özgünlüğüdür ve iki elektron enerji seviyesi arasındaki enerji farkına eşittir. Verilen enerji seviyeleri için enerji farkı her zaman aynı olduğu için, yayınan foton enerjisini ölçerek element, tanımlanabilir. Dönüşüm içinde, yayınan fotonların şiddeti elementin derişimini belirler. Bu yüzden, foton enerjisinin ölçümü, elementin tanımlanmasını sağlar ve foton yayınımlı şiddeti, element niceliğinin bir ölçümünü verir.



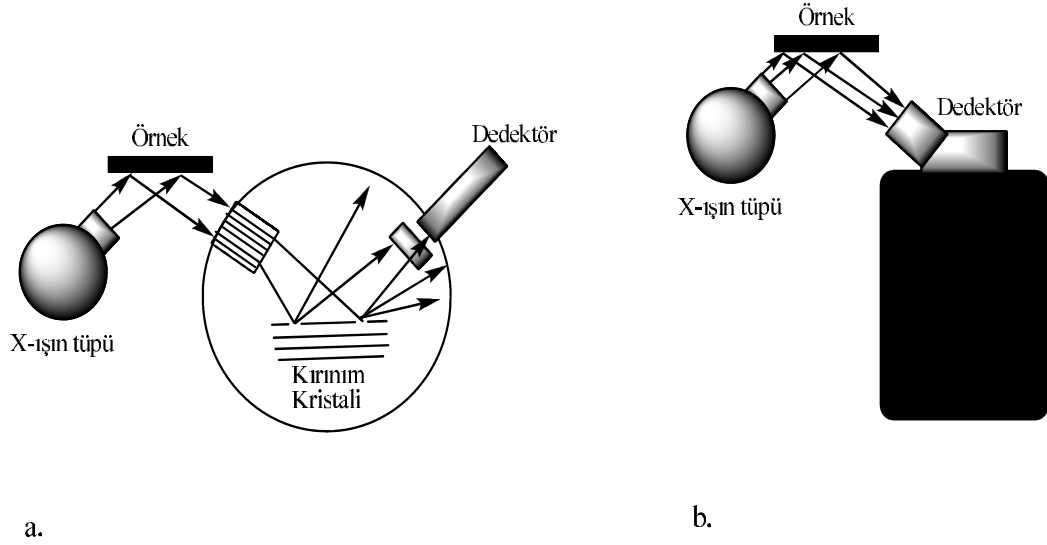
Şekil 3.2 : Oxford Twin-X model XRF spektrometresi

Bu yayının süreci, diğer floresan ölçüm tekniklerine benzerdir, fakat 0.1-120 keV veya 11-0.1 nm arasında değişen elektromanyetik spektrumun X-ışın bölgesiyle sınırlıdır. Özgün X-ışın analitik bölgesi, 50 keV'dan daha azdır. Belirlenen foton enerjileri, doldurulan enerji seviyesine bağlı olarak K,L veya M X-ışınları olarak gösterilir; örneğin, bir L seviyesi elektronu tarafından doldurulan bir K kabuk boşluğu, bir K_{α} X-ışını yayınımına neden olur. İç kabuk elektronları kadar çok olası X-ışın çizgileri vardır. Fakat, analitik olarak en yararlı ve en şiddetli X-ışın çizgileri, bor'dan seryum'a kadar olan elementler için K kabuk elektronları iken, L ve bazı M çizgileri, periyodik tablonun geri kalanı için kullanılır. Yayınan X-ışın çizgilerinin çokluğu, karmaşık spektrum'a yol açabilmesine rağmen, L seviyesinin aşağısındaki çizgilerin görece düşük yoğunlukları en düşük girişimli net bir spektrum verir.

XRF, tam olarak bilinmeyen elementel bileşimini belirlemek için kullanılır. Bu, enerji ayrımlı X-ışın floresan kullanarak yapılabilir. Sodyum'dan uranyum'a kadar tüm elementler, eşzamanlı olarak belirlenebilir. İlgili matris ve elemente bağlı olarak, belirleme sınırları, milyonda 10 ila 100 kısım aralığı içindedir [52].

3.5.2. Çalışma Prensipleri

XRF'in temel ilkesi, X ışınlarının yayınımı ve belirlenmesidir. Yayınan X ışınının enerjisi veya dalga boyu, elementi tanımlar ve X-ışın yayınımının şiddeti, o elementin derişimini belirler. X ışınlarının belirlenmesinin iki farklı yolu vardır: enerji ayrımlı X-ışın spektrometreler (EDXRF) ve dalga boyu ayrımlı X-ışın spektrometreler (WDXRF). Her bir yöntem, bazı özgün üstünlük ve eksiklikler sağlayan temel farklılıklara sahiptir. Şekil 3.3, her bir yaklaşımın şemasal gösterimini verir.



Şekil 3.3 : Dalga boyu ayırmalı (a) ve enerji ayırmalı (b) X-ışın floresan cihazlarının şematik gösterimleri [52]

Her iki durumda, süreç uyarılmayla başlar ve bir çok kaynak kullanılır. Ayrıca uyarma kaynağı, çeşitli X-ışın tekniklerini farklılaştırır. En çok kullanılan ve birincil uyarma kaynakları, X-ışın tüpleridir. Bu, XRF'i, uyarma için elektronların kullanıldığı taramalı elektron mikroskopdaki X-ışın mikroanalizden ayırt eder. İki yöntem arasındaki temel fark, uyarım kaynağının içeri girme derinliği ve takip eden yayınımdır. Tüp uyarma kaynağı, genellikle örnek içerisine mikron ila milimetreler seviyesinde girerken, elektron uyarma, örnek derinliğinin birkaç mikronundan daha azıyla sınırlıdır. Taramalı elektron mikroskopda yüzey veya üç boyutla sınırlı bileşim belirlemelerine karşın, X-ışın tüp uyarma, XRF ile temelde bir yığın tanımlanmasına neden olur. Tanecikle meydana getirilmiş X-ışın yayını, X-ışın yayını oluşturmak için protonları veya diğer ağır tanecikleri kullanır. XRF'de uyarım kaynakları olarak radyoizotoplar da kullanılır fakat şiddeti, tüp uyardan 10^3 veya 10^4 kat daha azdır. Bu kaynaklar, taşınabilir cihazlar için uygundur ve akı sınırlamalarından dolayı sınırlı duyarlılığa sahiptir. Son kaynak türü, hızlandırıcı ışınımdır. Hızlandırıcı ışınıminin önemli özellikleri, şiddet, kutuplaşma ve yönlendirilmedir.

Yayınan X ışınlarının dağılımı, farklı X-ışın enerjilerinin ölçülmesi ve her bir X-ışın fotonunun şiddetlerinin belirlenmesine izin verir. Bu, iki farklı ölçüm sisteminin doğduğu durumdur: dalga boyu ayırmalı ve enerji ayırmalı. Dalga boyu ayırmalı XRF'de, yayınan X ışınları, şekil 3.3'de gösterildiği gibi kırınım kullanarak dalga

boyuna dayalı olarak dağılır. Kristal düzlemleri, örnekten yayınan X-ışın fotonlarını Bragg yasasına dayalı olarak dağıtmak için kullanılır:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Bu denklemde, n , bir tamsayı, λ fotonun dalga boyu, d kafes aralığı ve θ , gelen ışık açısıdır. Dalga boyu ayırmalı XRF’de kullanılan özgün kristallerin d değerleri, 0.14 ila 8 nm aralığı içerisinde. Daha küçük d değerleri, lityum florür ve germanyum gibi doğal kristaller içindir. Daha büyük d değerleri, sentetik kristallerle elde edilir. Bunlar, genellikle hafif element analizi için kullanılır; daha büyük d değerleri, daha uzun dalga boyları için kullanılır. WDXRF sistemi, cihazın gonyometrinin 2θ değerleri arasında hareket etmek zorunda olduğu ardışık bir ölçümedir. Bu, EDXRF sistemden daha yüksek spektral çözünürlük ve daha iyi duyarlılık sağlar. Ardışık WDXRF’in bir türü, eşzamanlı WDXRF cihazıdır. Bu cihaz, değişmez 2θ değerlerinde dedektörlere sahiptir. Bu, çabuk, duyarlı bir analize izin verir ve çoğunlukla çelik ve çimento fabrikaları gibi kritik süreç kontrol sistemlerinde bulunur.

WDXRF’in ardışık yapısına karşın, enerji ayırmalı sistem, dedektör üzerine tüm X-ışın fotonlarını eş zamanlı olarak toplar. Her bir foton, X-ışın foton enerjisiyle orantılı olan bir genlikte elektriksel puls üretir. Daha ileri elektronik işleme, kuvvetlendirme ve çok kanallı bir analiz edici tarafından çözümlenmeyi gerektirir. Analizlerin hızlı olduğu ve beklenmeyen elementlerin eksik olmadığı EDXRF sistemi, tüm elementleri eşzamanlı olarak belirleme üstünlüğüne sahiptir. Fakat tek sorun, EDXRF sisteminin toplam ayırım gücünün, WDXRF kadar iyi olmamasıdır. Dolayısıyla, belirli uygulamalar için hangi ayırmalı sistemin en iyi olduğunu seçmede tercihler vardır [52].

3.6. SESÖTESİ DALGA İŞLEMCİLER

Motorin ve Model Bileşiklerden tüm kükürt giderme reaksiyonları, VCX (Vibra Cell) Model 750 Watt gücünde sesötesi dalga işlemci sisteminde (Şekil 3.4) 20 kHz frekanslı sesötesi dalga yayınımla, kapalı çelik bir reaktör (Şekil 3.5) içerisinde gerçekleştirildi. Reaktöre ısıtma ve soğutma girişi ceketin sol alt kısmında, çıkışı ise sağ üst taraftadır. Ayrıca reaktöre 400 atmosfere dayanıklı bir iğne vana ve reaksiyon sırasında gaz basıncını gösteren manometre bağlıdır. Reaktörün ısıtılması, sıcaklık kontrol edici banyosunda bulunan etilen glikollü su ile yapılmakta ve reaktör ceketini içerisinden

geçirilerek değişmez bir sıcaklık sağlanmaktadır. Reaktörün soğutulması ise ses izolasyon kabiniinin 2 yanında bulunan T bağlantılarındaki küresel vanalardan biri kapatılarak, musluğa bağlı olan hortumla reaktör ceketinin içerisinden su geçirilerek sağlanmakta ve reaksiyon hemen bittikten sonra en yüksek çalışma sıcaklığı olan 95 °C dan oda sıcaklığına soğuma yaklaşık 2-3 saniye içerisinde gerçekleşmektedir.

3.6.1. Sesötesi Dalga İşlemcilerin alışması

Sesötesi dalga işlemciler, sesötesi dalga güç kaynağı, bir dönüştürücü ve bir uç olmak üzere 3 ana bileşenden meydana gelir. Ayrıca, sesötesi dalga işlemcilerin kapasitelerini arttırmak için bir takım yardımcıları kullanılabilir.

Sesötesi dalga güç kaynağı, 50/60 Hz'lik gerilimi, yüksek frekanslı (20 kHz) elektrik enerjisine dönüştürür. Bu gerilim, küçük mekanik titreşimlere dönüşen dönüştürücü içerisindeki piezoelektrik kristallere uygulanır. Dönüştürücü'nün boyuna titreşimleri, uç tarafından kuvvetlendirilir ve değişken sıkışmalar ve seyrelmelerden meydana gelen sesötesi dalgalar olarak sıvıya iletilir. Bu basınç değişimleri, negatif basınçlar nedeniyle seyrelme aşamasına doğru, milyonlarca mikroskobik kabarcıklar yaratarak sıvının ayrılması veya yarılmasına neden olur. Aynı faz dalgası geçerken ve kabarcıklar sıkışma aşamasında pozitif basınçlara uğratıldığı zaman, salınırlar ve sonunda apca 100 µ'a kadar olan kararsız bir boyuta büyürler. En sonunda kabarcıklar yıkım yerinden dışa doğru yayınan milyonlarca sarsıntı dalgaları ve girdaplar yaratarak geçer ve geçme yerlerinde aşırı sıcaklık ve basınç artışları meydana gelir. Oyuk yıkımı sırasında kabarcıkların şiddetli ısınması da meydana gelir.

Oyuklařma olarak bilinen bu görüńü, 3-4 mikrosaniye sürmesi ve her bir kabarcık tarafından salınan enerji niceliği en az olmasına rağmen, üretilen toplam enerji niceliği aşırı yüksektir [53].

3.6.2. Güç Kaynağı

Güç kaynağı, olağan 50/60 Hz'lik elektriksel gücü, 20000 Hz'lik yüksek frekanslı elektriksel güce dönüştürür. Güç kaynakları, genellikle çıkış güç wattları cinsinden oranlanır. Yüksek bir güç niceliği oranlamalı bir güç kaynağını kullanmanın, daha fazla gücün otomatik olarak sıvıya iletileceği anlamına gelmemesi gözönüne alınmalıdır. Bu

daha çok, sıvıya ne kadar fazla gücün verileceğini belirleyen ucun hareketine dirençdir. Yük üç etkenle belirlenir: örnek hacimleri, örnek akmazlığı, uç büyüklüğü ve bazı durumlarda, basınçlı bir çevre. Aynı yükleme koşulları altında, yeterli güç kapasitesine sahip olma koşuluyla, farklı güç oranlamalı iki güç kaynağı tarafından verilen güç niceliği aynı olacaktır. Sesötesi dalga işleyici, çubuk ucunda, tepe-tepe uzaklığı olan değişmez genliği vermek için tasarlanmıştır. Ucun hareketine direnç artarken, güç gereksinimleri de artar. Güç kaynağı, bu gereksinimleri algılar ve değişmez çubuk ucundaki ileri geri hareketi devam ettirmek için verilen güç niceliğini otomatik olarak arttırır.

Genlik kontrolü, çubuk ucundaki sesötesi dalga titreşimlerin istenilen seviyeye ayarlanmasını sağlar. Örneği işlemek için gerekli oyuklaşma derecesi görsel gözlemlerle kolaylıkla belirlenebilmesine rağmen, gerekli güç niceliği önceden belirlenemez. Algılayıcı bir ağ, çıkış gereksinimlerini sürekli hesaplar ve genliği, önceden belirlenmiş bir seviyede devam ettirmek için gücü otomatik olarak ayarlar. Hava içinde çalışıldığı zaman sesötesi ucun titreşimini devam ettirmek için ihmal edilebilir bir güç gereklidir. Daha yüksek akmazlıktan dolayı ucun hareketine direnç ne kadar büyükse, uç örnek içine daha derine daldırılırsa, uç çapı daha büyükse veya basınç daha yüksekse, uca verilecek güç niceliği daha büyük olacaktır. Genlik kontrolünü saat yönünde tamamen çevirme, örneğe en büyük güç verilmesine neden olmayacaktır. Bir sesötesi dalga işleyicinin verebildiği en büyük güç, en büyük güç niceliğini çekmek için ucun hareketine direnç yalnızca yeteri kadar yüksek olduğu zaman verilir [53].

3.6.3. Dönüştürücü

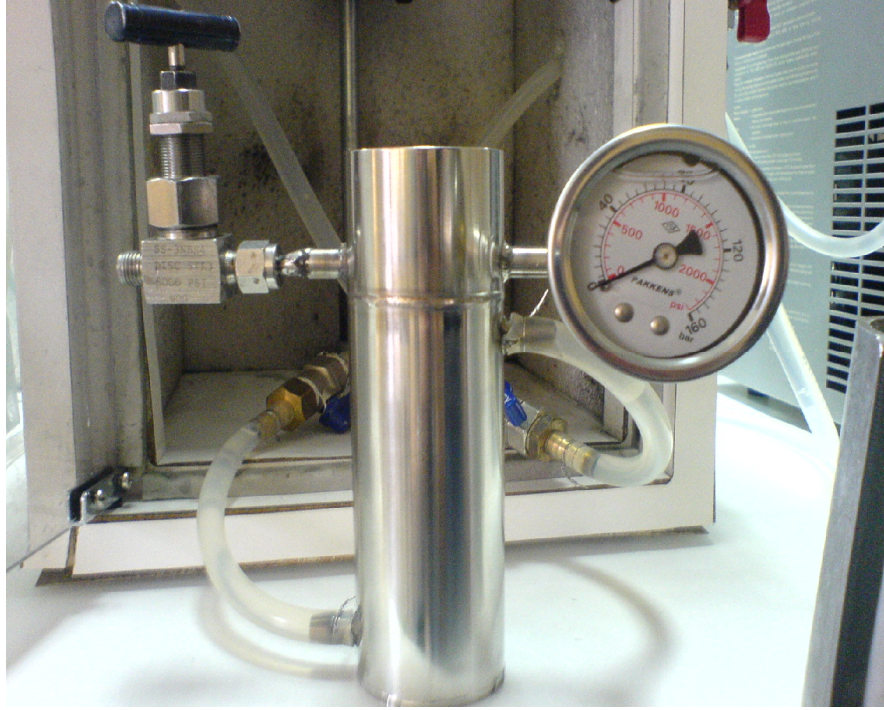
Dönüştürücü, güç kaynağından yüksek frekanslı elektrik enerjisini mekanik titreşimlere dönüştürür. Dönüştürücüler, kurşun zirkonat titanat piezoelektrik seramik plaklar içerir. Bu plakların karşıt yüzeylerine değişken bir gerilim uygulandığı zaman, kutuplulukta değişimle genişler ve büzülürler. Plaklara değişken yüksek frekanslı gerilim uygulandığı için, o frekansda titreşirler. Bu alet, önceden belirlenmiş bir frekansda titreşmek için tasarlanmıştır ve 20 kHz'de yaklaşık 130 mm olan uzunluğu, uygulanan frekansın dalga boyunun genellikle yarısına eşittir [53].

3.6.4. Sesötesi Dalga Uçları

Uçlar, dönüştürücü tarafından üretilen titreşimin genliğini arttırmak için mekanik dönüştürücüler olarak işlev gören yarım dalga boyu uzunluğunda parçalardır. Üst kısım ve alt kısım (uç) arasındaki kütle oranı ne kadar büyükse, kuvvetlendirme etkeni o kadar büyüktür. Daha küçük uç çaplı çubuklar, daha büyük oyuklaşma şiddeti üretirler, fakat verilen enerji, ucun hemen aşağısında daha dar, daha toplu bir alanla sınırlıdır. Aksine, daha büyük uç çaplı çubuklar, daha az şiddet üretir, fakat enerji, daha büyük bir alan üzerine verilir. Uç çapı ne kadar büyükse, o kadar büyük bir hacim fakat daha düşük bir şiddette işlenebilir. Yüksek odaklı çubuklar, standart çubuklardan daha yüksek şiddet üretir ve genellikle daha büyük hacimleri işleme veya zor uygulamalar için tavsiye edilir. Uçlar, yüksek dayanım-ağırlık oranı, sesötesi dalga frekanslarında iyi ses özellikleri, kimyasal aşınmaya yüksek direnç, düşük toksiklik ve oyuklaşma aşınmasına mükemmel dirençten dolayı yüksek kalitede titanyum alaşımından Ti-6Al-4V yapılmıştır [53].



Şekil 3.4 : Sesötesi işlemci sistemi: Sesötesi işlemci (solda), Reaktörün, içerisine yerleştirildiği ses yalıtım kabini ve önünde reaktör (ortada), Sıcaklık kontrol edici (sağda)



Şekil 3.5 : Reaktör

3.7. YÖNTEM

3.7.1. Kükürt Giderme Reaksiyonları

Bu tez kapsamında ilk olarak motorin üzerinde kükürt giderme çalışmaları yapıldı. TO 1400, BP 1300 ve PO 1300 motorin örnekleriyle, reaktör içinde sesötesi dalga yayını altında kükürt giderme deneyleri yapılarak reaksiyondan sonraki ağırlıkça toplam kükürt yüzdeleri belirlendi. Motorin içinde alifatik, aromatik ve çok halkalı aromatik yapıda birçok kükürtlü bileşik vardır ve bu kükürtlü bileşiklerin her birinin oksitlenmeye karşı dayanımı yüksektir. Bu bileşiklerin kükürt giderme dayanıklılıklarını incelemek için model bileşik reaksiyonları da yapıldı. Tüm motorin ve model bileşik reaksiyonları, 0 bar manometre gösterge basınç değeriyle başladı.

3.7.1.1 Motorinden Kükürt Giderme Reaksiyonları

Sesötesi reaksiyon sistemi kurularak 75 °C değişmez sıcaklık ve farklı sürelerde katalizörlü denemelere başlandı. Reaktöre, oksitleyici olarak yaklaşık 33 g %35'lik hidrojen peroksit, yaklaşık 25 g motorin örneği, faz iletim maddesi olarak yaklaşık 0.12 g tetraoktil amonyum bromür ve katalizör olarak yaklaşık 0.0518 g fosfotungstik asit ilave edildi ve motorin ve model bileşiklerle yapılan tüm reaksiyonlarda sesötesi

işlemciyle (Şekil 3.4) 20 kHz frekansda, %50 genlikte sesötesi dalga kullanıldı. İlk önce, orijinal olarak TO 1400 motorin örneği ve katı uç kullanıldı. Farklı reaksiyon sürelerinde (5, 10, 15, 20 ve 25 dk) sesötesi dalga verilerek reaksiyon yapıldıktan sonra altta sulu faz ve üstte organik fazdan (motorin) oluşan iki fazlı karışım, ayırma hunisinde ayrıldı. Daha sonra motorin içindeki okside olmuş kükürtlü bileşik, asetonitril ile 3 kez özütlenerek çözücü fazına alındı ve geriye kalan motorindeki toplam kükürt içeriği XRF cihazında (Şekil 3.2) belirlendi. Motorin reaksiyonlarından sonra tüm özütleme işlemleri, hacimce asetonitril/motorin=1/2 oranında yapıldı.

Daha sonra 85 ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, aynı sürelerde, aynı hidrojen peroksit, tetraoktil amonyum bromür, fosfotungstik asit ve motorin miktarlarında reaksiyonlar yapıldıktan sonra, aynı özütleme işlemi yapılarak motorinde kalan kükürt içerikleri belirlendi.

Son olarak BP 1300 ve PO 1300 motorin örneklerinin 75, 85 ve 95 °C da ve ses ötesi dalga etkisinde aynı zamanlarda reaksiyonları yapıp özütlendikten sonra kükürt nicelikleri bulundu (Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3).

3.7.1.2 Model Bileşik (Dibenzotiofen, benzotiofen, tiofen, desilmerkaptan, dietildisülfid ve dietilsülfid) Reaksiyonları

Model bileşikler toluen içinde çözüldürülerek, sırasıyla 2000 ppm S, 2000 ppm S, 2011 ppm S, 2000 ppm S, 1996 ppm S, 2000 ppm S içeren ayrı ayrı yaklaşık 1000 g lık dibenzotiofen, benzotiofen, tiofen, desil merkaptan, dietildisülfid ve etilsülfid çözeltileri hazırlandı. Model bileşiklerin oksitlenmesi, motorinin oksitlenmesiyle aynı şekilde gerçekleştirildi. Tetraoktil amonyum bromür ve fosfotungstik asidin ilavesiyle, model bileşik çözeltileri ve sulu hidrojen peroksit karışımı, aynı sürelerde ve aynı sıcaklıklarda 20 kHz frekansda sesötesi dalgayla emülsiyonlaştırıldı. Reaksiyon bittikten hemen sonra, reaktör içinde yaklaşık 2-3 sn içinde soğutulan iki fazlı karışımın ayırma hunisinde alt kısımdan sulu fazı alındı ve kalan organik fazın Gaz kromatografi-Kükürt Kimyasal İşildama detektör sisteminde (Şekil 3.1) reaksiyondan sonra geriye kalan kükürtlü bileşik miktarı, çıkan pik alanlarından hesaplanarak bulundu (Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9); Önce, hazırlanmış tiofenik sınıf bileşiklerin (Dibenzotiofen, benzotiofen ve tiofen) çözeltilerinden 1 mikrolitre örnek, gaz kromatografi cihazına enjekte edilerek pik alanı bulundu ve bir kez daha 1 mikrolitre enjekte edilip çıkan pik

alanlarının ortalaması alındı. Yine 2,4,6 ve 8 dk lık reaksiyon örnekleri de 1 mikrolitre enjeksiyon hacmiyle tekrar edilerek pik alanlarının ortalaması alındı. Diğer model bileşik (desil merkaptan, dietildisülfid ve dietil sülfid) analizleri, bir kez yapıldı. Model Bileşik verimleri aşağıdaki gibi hesaplandı;

$$\% \text{ Model Bileşik Verimi} = (\text{Ca}(0) - \text{Ca}) / \text{Ca}(0)$$

$$\% \text{ Kükürt Giderme Verimi} = 100 - \text{Model Bileşik Verimi}$$

Ca(0) : Başlangıçtaki kükürtlü bileşik (reaktan) pik alanı

Ca : Reaksiyon sonundaki kükürtlü bileşik pik alanı

Dibenzotiofen pikinin kapiler kolonda alıkonma zamanı 8 ila 8.5 dk, benzotiofen pikinin 4.7 ila 4.95 dk, tiofen pikinin 0.50 ila 0.56 dk, desil merkaptan pikinin 6.2 ila 6.4 dk, dietildisülfid pikinin 0.9 ila 1 dk ve etilsülfid pikinin ise 0.50 dk civarında çıktı. Ayrıca model bileşik reaksiyonları gerçekleştirilirken, zamana bağlı olarak reaktör basıncındaki değişimler reaktörden okunarak kaydedildi (Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15).

4. BULGULAR

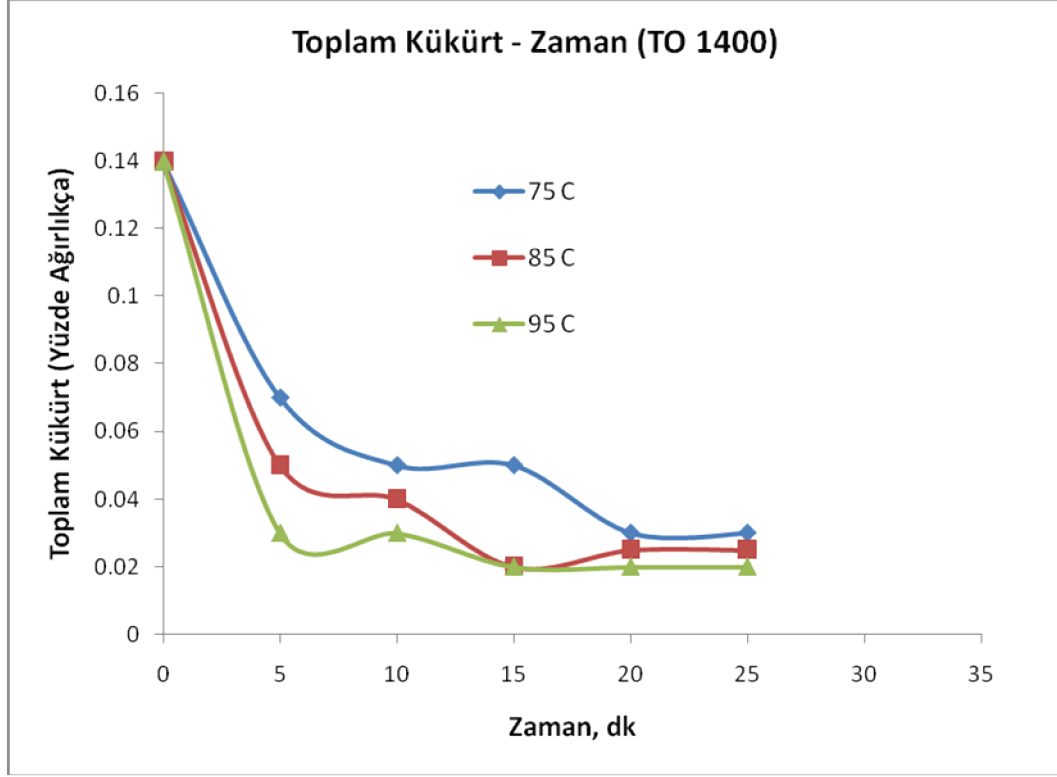
4.1. MOTORİNDEN KÜKÜRT GİDERME VERİMLERİNİN SICAKLIK VE ZAMANA BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

Şekil 4.1’de TO 1400 dizel örneğinin farklı sıcaklıklarda, reaksiyon süresine bağlı olarak toplam kükürt yüzdesindeki değişimler verilmiştir. 75 °C 5.dk’da dizel örneğinin kükürt niceliği ağırlıkça % 0.07 olmuş ve reaksiyon süresinin artmasıyla gittikçe azalarak 20. ve 25.dk’da % 0.03 olmuştur. 85 °C 5.dk’da ise artan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak kükürt içeriği % 0.05 olmuş, reaksiyon süresinin artmasıyla azalarak 20 ve 25.dk’da % 0.025 olarak bulunmuştur. 95 °C 5.dk’da ise ağırlıkça kükürt yüzdesi daha düşük olup % 0.03 olmakta, 20.dk’da % 0.02 ve 5 dk daha reaksiyona devam edilerek 25.dk’da kükürt niceliğinin değişmediği (% 0.02) görülmüştür. Şekil 4.1’den, 75 °C, 85 °C, 95 °C’de 20.dk’ya kadar TO 1400 dizel örneğiyle yapılan tüm kükürt giderme reaksiyonlarından sonra kükürt içeriklerinin oldukça düştüğü ve 25.dk’da ise değişmediği görülmüştür. TO 1400 örneğine ait toplam kükürt yüzde (ağırlıkça) sonuçları ektedir (Tablo 4.1).

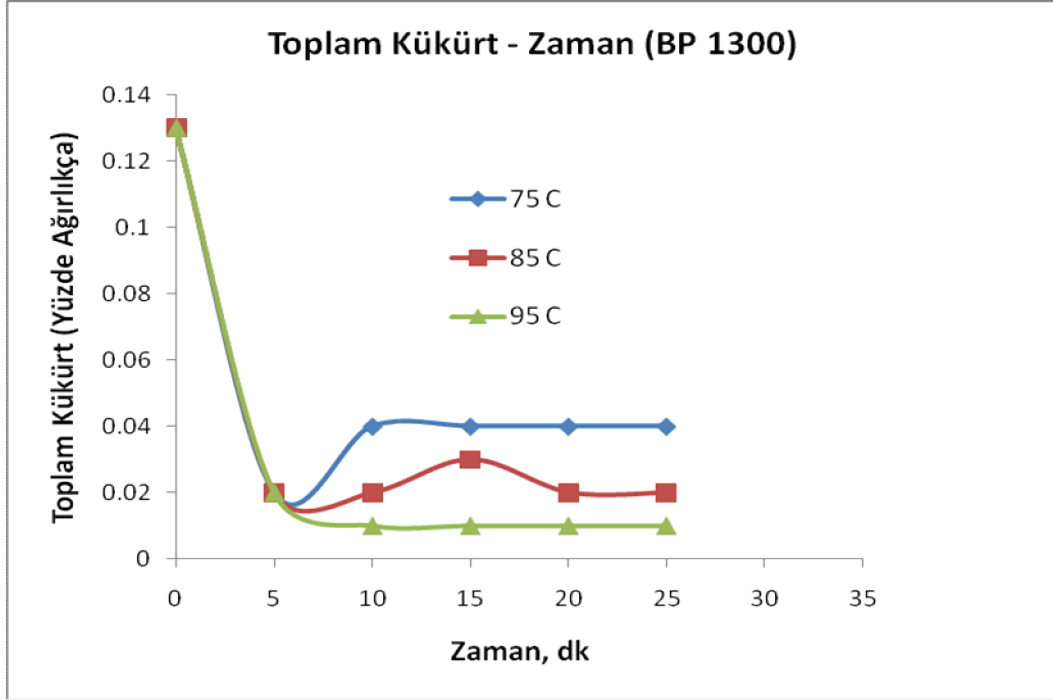
Şekil 4.2’de BP 1300 örneğinin 75 °C, 85 °C, 95 °C değişmez sıcaklık ve farklı zamanlarda yapılan reaksiyonlarından sonraki kükürt yüzdeleri gösterilmiştir. İlk 5 dk’da tüm sıcaklıklarda yapılan reaksiyonlardan sonra kükürt nicelikleri % 0.02’ye düşmüştür ve 75 °C da 10 ila 25.dk’lar arasında % 0.04 olmuştur. 85, 95 °C değişmez sıcaklık ve 10-25.dk’lar arasında ise bu değer sırasıyla % 0.02 ve % 0.01 olmuştur. BP 1300 örneğine ait toplam kükürt yüzde sonuçları ektedir (Tablo 4.2).

PO 1300 örneğinin aynı sıcaklıklarda zamana göre kükürt giderme reaksiyonlarından sonraki kükürt yüzdeleri Şekil 4.3 de verilmiştir. 75 °C 5. ve 25.dk’lar arasında kükürt nicelikleri yaklaşık % 0.02-0.03 arasında değişmektedir. 85 °C’da ilk 5 dk’da kükürt uzaklaştırma yüzdesi yüksek olup, 5. ve 25.dk’lar arasında analiz sonuçlarından genellikle % 0.02 olarak bulunmuştur. 95 °C’da ise kükürt giderme verimi, diğer sıcaklıklara göre daha yüksek olup, 5-25.dk’lar arasında yapılan reaksiyonlardan sonra kükürt içeriği % 0.01 çıkmıştır. PO 1300 örneğine ait toplam kükürt yüzde sonuçları ektedir (Tablo 4.3).

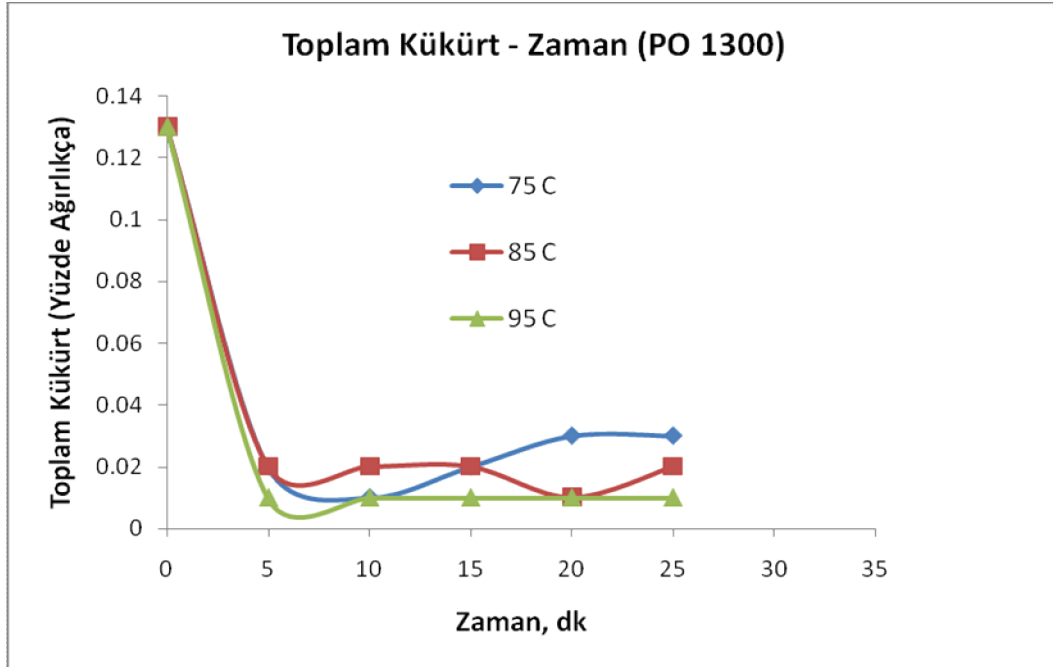
Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'den TO 1400, BP 1300 ve PO 1300 örneklerinde yükselen sıcaklıkla (75 °C, 85 °C, 95 °C), artan zamana bağlı olarak kükürt giderme artmaktadır. 5.dk'dan sonra tüm örneklerde, kükürt giderme hızının oldukça yavaşladığı ve 20 ila 25.dk'larda neredeyse sabitlendiği bulunmuştur.



Şekil 4.1 : TO 1400 dizel örneğinin reaksiyon süresiyle toplam kükürt yüzdesindeki değişimi



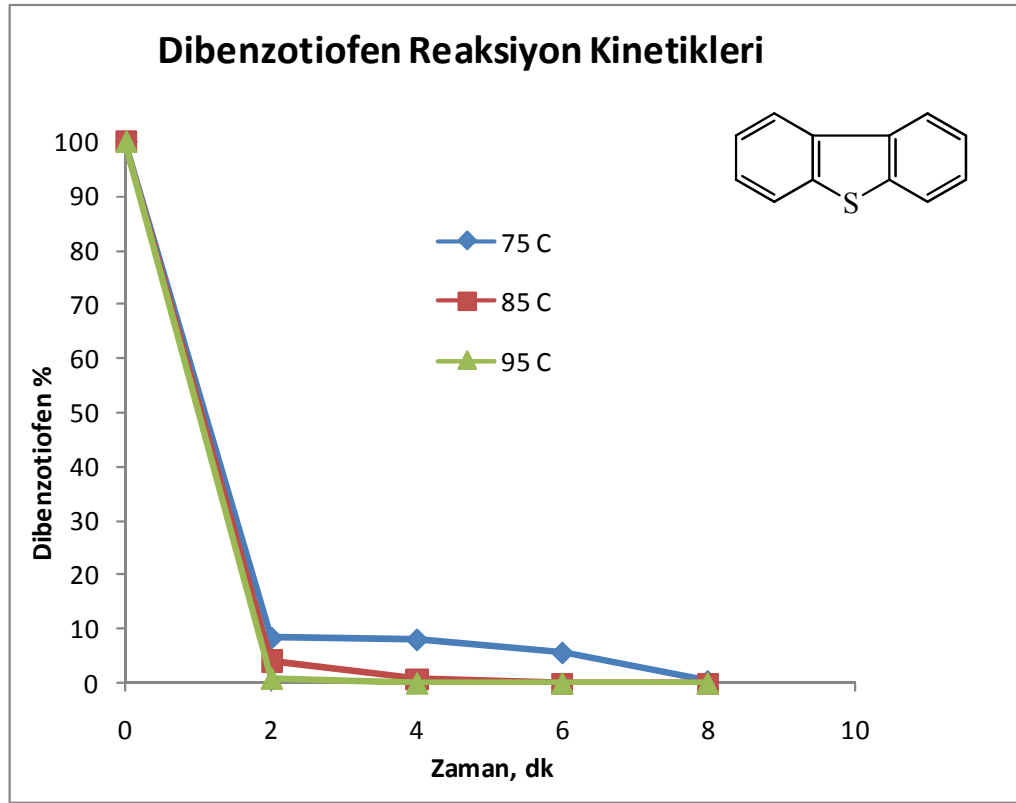
Şekil 4.2 : BP 1300 dizel örneğinin reaksiyon süresiyle toplam kükürt yüzdesindeki değişimi



Şekil 4.3 : PO 1300 dizel örneğinin reaksiyon süresiyle toplam kükürt yüzdesindeki değişimi

4.2. MODEL BİLEŞİKLERİN KÜKÜRT GİDERME VERİMLERİNİN SICAKLIK VE ZAMANA BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

Model bileşik dibenzotiofen ile yapılan reaksiyonlarda, Şekil 4.4'den, 75 °C sıcaklıkta 2. dakikada kükürt giderme veriminin % 92'ye çıktığı ve bu dakikadan sonra daha azalan bir hızla 8.dakikada % 99.6'ya ulaştığı açıkça gözlenmiştir. 85 °C'de yapılan reaksiyonlarda, kükürt giderme veriminin 6. dk da % 100 'e ve 95 °C'da ise 4. dk'da % 100'e ulaştığı görülmüştür. Dibenzotiofenden kükürt giderme verim sonuçları Tablo 4.4'dedir.

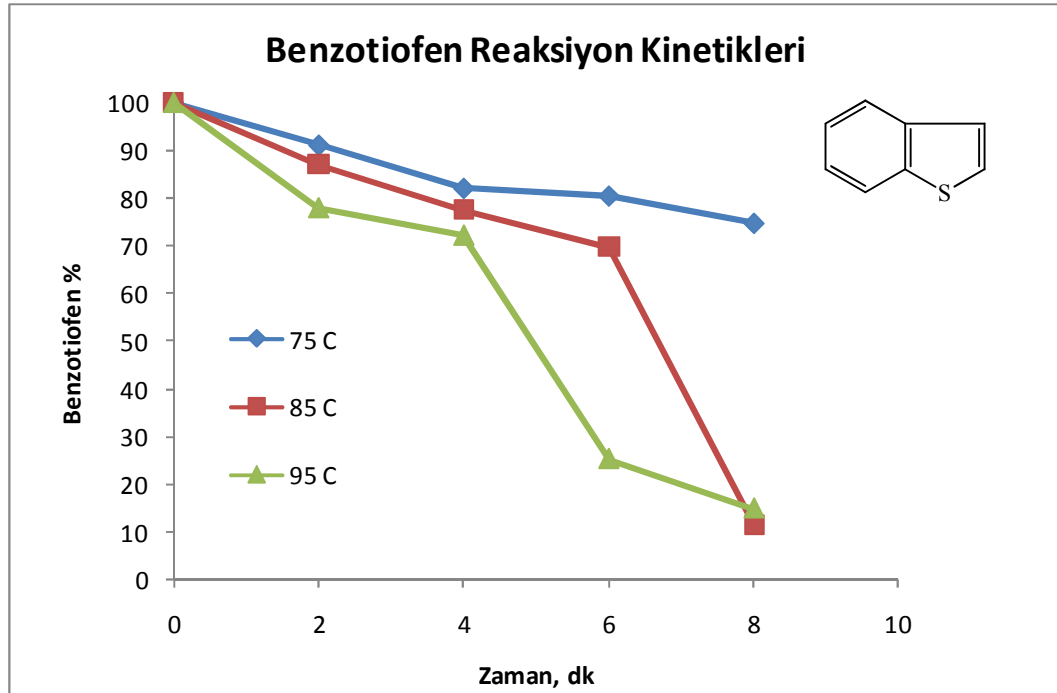


Şekil 4.4 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % dibenzotiofen değişimi

Benzotiofen reaksiyonlarında (Şekil 4.5), sıcaklık 75 °C'de kükürt giderme verimi 8. dk' da %25.17 iken, 85 °C ve 95 °C'de yapılan 8 dakikalık reaksiyonlarda verimin % 85-88 civarına çıktığı belirlenmiştir. Tüm yapılan benzotiofen reaksiyonlarında yükselen sıcaklığa bağlı olarak verimlerin arttığı görülmüştür. Özellikle 95 °C'da 2.,4.

ve 6. dk'larda verim sırasıyla % 22.08, 27.82 ve 74.69'dur. Benzotiofenden kükürt giderme verim sonuçları Tablo 4.5'dedir.

Tiofen reaksiyonlarında ise, kükürt uzaklaştırma verimi, dibenzotiofen ve benzotiofene göre belirgin bir biçimde düşmektedir (Şekil 4.6). 75 °C'da 2-8.dk arasında yapılan reaksiyonlarda verimin genelde % 21-24 dolaylarında olduğu belirlenmiştir. 85 °C'da ise aynı süre aralığında kükürt giderme verimi % 20 civarlarında iken, 95 °C'da yaklaşık %17-18 olarak bulunmuştur. Artan sıcaklığa bağlı olarak kükürt giderme veriminin azaldığı gözlenmiştir. Tiofenden kükürt giderme verim sonuçları Tablo 4.6'dadır.



Şekil 4.5 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % benzotiofen değişimi

Sıcaklığa bağlı olarak süreyle % n-desilmerkaptan değişimi, Şekil 4.7'de gösterilmiştir. 75 °C ilk 2 dk'da kükürt giderme verimi oldukça hızlı bir şekilde yükselmiş olup % 94 olarak belirlenmiş ve 4.dk'da reaksiyonun tamamlandığı görülmüştür. 85 °C 2.dk'da verim, % 96.27 iken 4.dk'da reaksiyon tamamlanmıştır. 95 °C 2.dk'da verim % 95.37 olup, 85 °C 2.dk'daki değere yakın olduğu görülmüş ve 4.dk'da reaksiyon tamamlanmıştır. N-desilmerkaptan'dan kükürt giderme verim sonuçları Tablo 4.7'dedir.

Dietilsülfid'in reaksiyon süresine göre, aynı sıcaklıklarda yapılan reaksiyonlarından sonra kükürt giderme verim değişimleri Şekil 4.8'de çizilmiştir. 75, 85 ve 95 °C'de gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda 2.dk'da % 100 kükürt uzaklaştırma verimlerine ulaşılmıştır. Dietilsülfid'den kükürt giderme verim sonuçları Tablo 4.8'dedir.

Dietildisülfid'den reaksiyon zamanına bağlı olarak kükürt giderme verimleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda oksitlemeyle kükürt gidermenin, dietilsulfidle aynı sonuçları vererek 2.dk'da reaksiyonların tamamlandığı gözlenmiştir. Dietildisülfid'den kükürt giderme verim sonuçları Tablo 4.9'dadır.

Tüm model kükürtlü bileşiklerden kükürt giderme reaksiyonlarına ilaveten reaksiyonlar sırasında gözlenen basınç değişimleri incelendi.

Şekil 4.10, dibenzotiofen reaksiyon süresine göre reaktör basıncındaki değişimi gösterir. 75 °C'da reaksiyon basıncı 2.dk'da 5 atm iken, sürenin artmasıyla 4.dk'da 10 atm'e çıkmış ve 8.dk'da 25 atmosfer olmuştur. 85 °C'da 2.dk'da basınç, 7.5 atmosfer'den itibaren daha hızlı bir şekilde artarak 6.dk'da 35 atm'e ulaşmış ve bu değerden sonra artış hızı yavaşlayarak 8.dk'da 40 atm olmuştur. 95 °C'da basınç 4.dk'ya kadar doğrusal olarak artarak 40 atm olmuş ve bu basınç değerinden sonra artış hızı oldukça yavaşlayarak 45 atm e çıkmıştır. Grafikten görüldüğü gibi reaksiyon basıncı, süreye bağlı olarak yükselen sıcaklıkla reaksiyonun ilk anlarında doğru orantılı olmuştur. Yüksek sıcaklıklarda daha büyük basınçlar gözlenmiştir. Dibenzotiofen reaksiyon basınç değerleri Tablo 4.10'dadır.

Şekil 4.11, benzotiofen reaksiyon süresine göre reaksiyon basıncındaki farklılıkları vermiştir. 75 °C 2.dk'da basınç, 2.5 atm'den 6.dk'da 17 atm'e çıkmış ve artış hızı oldukça yavaşlayarak 8.dk'da 18 atm olmuştur. 85 °C'da ise basınç, 2.dk'da 10 atm'den 8.dk'da 27.5 atm'e çıkmıştır. 95 °C'da ise 2.dk'da 17.5 atmosfer'den 8.dk'da 35 atm e artmıştır. Benzotiofen reaksiyon basınç değerleri Tablo 4.11'dedir.

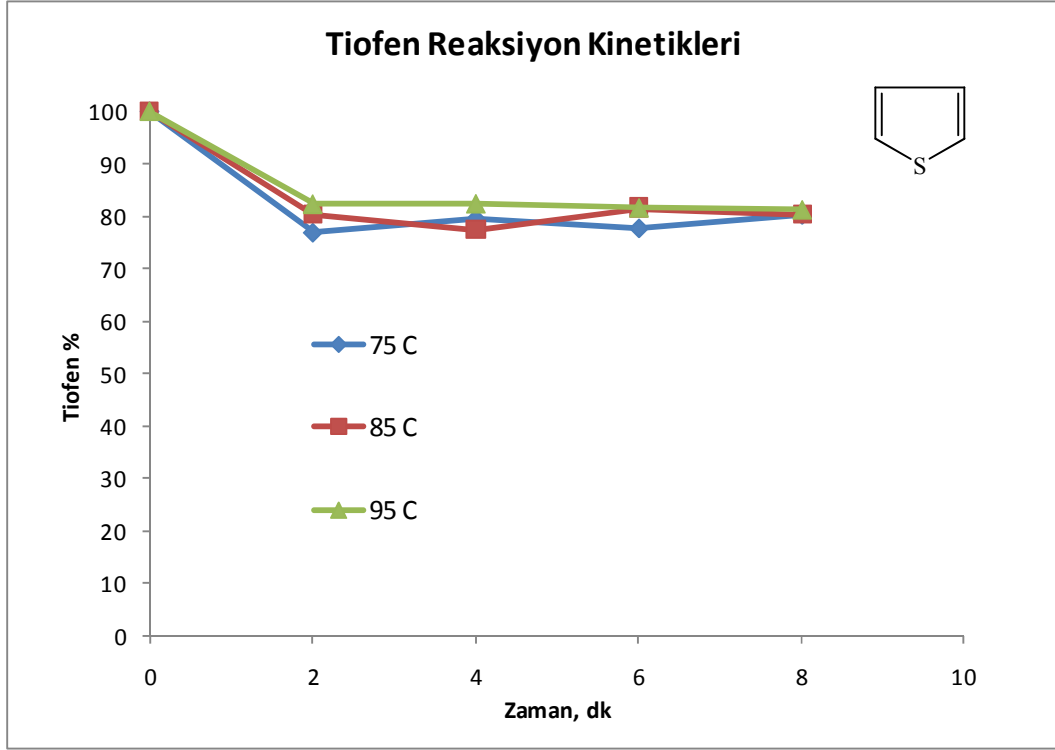
Tiofenden oksitlemeyle kükürt giderme reaksiyon basınçları (Şekil 4.12), diğer iki tiofenik sınıf bileşik olan dibenzotiofen ve benzotiofene göre daha düşüktür. Tiofen ile

yapılan reaksiyonlarda, yüksek sıcaklıklarda basınç artışı yine görülmüş ve özellikle 95 °C 8.dk'da basınç, 29 atm olmuştur. Tiofen reaksiyon basınç değerleri Tablo 4.12'dedir.

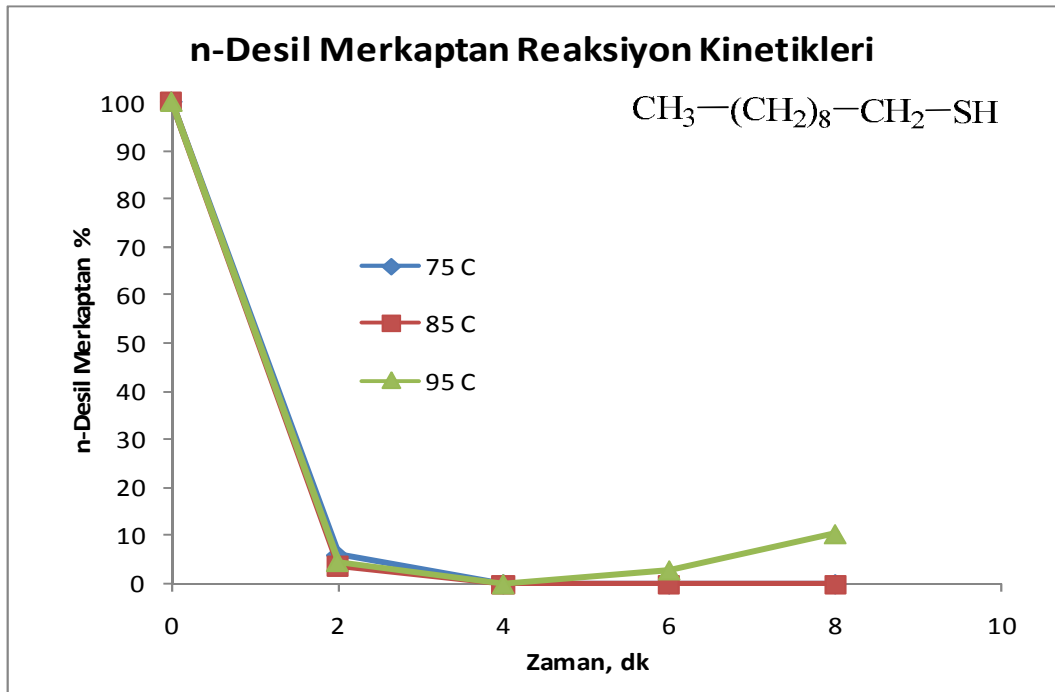
Halkalı yapıdaki kükürt bileşiklerinden sonra alifatik kükürt bileşiklerinden oksitlemeyle kükürt giderme reaksiyon basınçları da incelenmiştir. Reaksiyon süresine göre n-desilmerkaptan reaksiyon basıncındaki değişim Şekil 4.13'de gösterilmiştir. 75 °C'da gerçekleştirilen reaksiyonlarda basınç artışı hiç yokken, 85 °C 8.dk'da basınç 8 atm olmuştur. 95 °C 2.dk'da basınç artışı yokken, 4.dk'da basınç 3 atm'den itibaren artarak 8.dk'da 21.5 atm olmuştur. N-desilmerkaptan reaksiyon basınç değerleri Tablo 4.13'dedir.

Dietilsülfid'in aynı sıcaklıklarda süreye göre reaksiyon basınç değişimleri Şekil 4.14'de verilmiştir. 75 °C'da 2.dk'da basınç 2.5 atm'den itibaren doğrusal artarak 8.dk'da 26.5 atm'e çıkarken, 85 °C'da 2.dk'da 7.5 atm'den 8.dk'da 39 atm'e yükselmiştir. 95 °C'da yükselen sıcaklığa bağlı olarak basınç değerleri daha yüksektir ve 8.dk'da basınç 45 atm'dir. Dietilsülfid reaksiyon basınç değerleri Tablo 4.14'dedir.

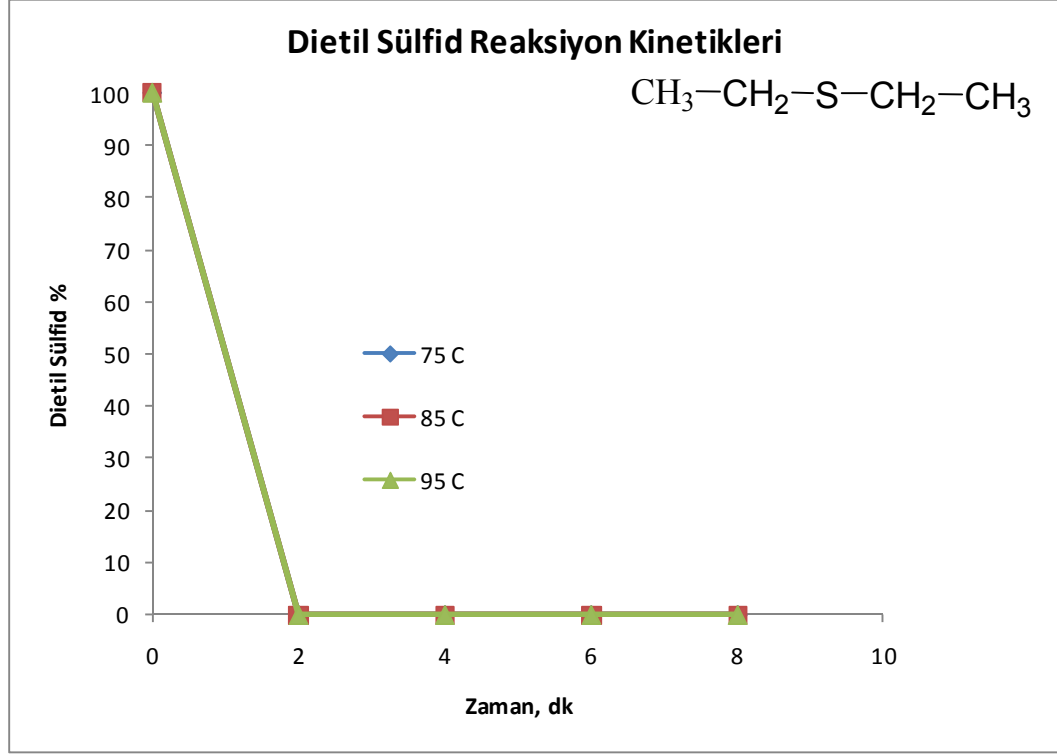
Dietildisülfid'in 75, 85 ve 95 °C sıcaklıklarda, reaksiyon süresiyle reaksiyon basınç değişimleri Şekil 4.15'de gösterilmiştir. 75 ve 85 °C'da yapılan tüm reaksiyonlarda basınç artışının olmadığı görülmüş, 95 °C'da ise 2. ve 4.dk'larda artış olmamakla beraber reaksiyon süresinin artmasıyla basınç 6.dk'da 7.5 atm'den 8.dk'da 22.5 atm'e yükselmiştir. Dietildisülfid reaksiyon basınç değerleri Tablo 4.15'dedir.



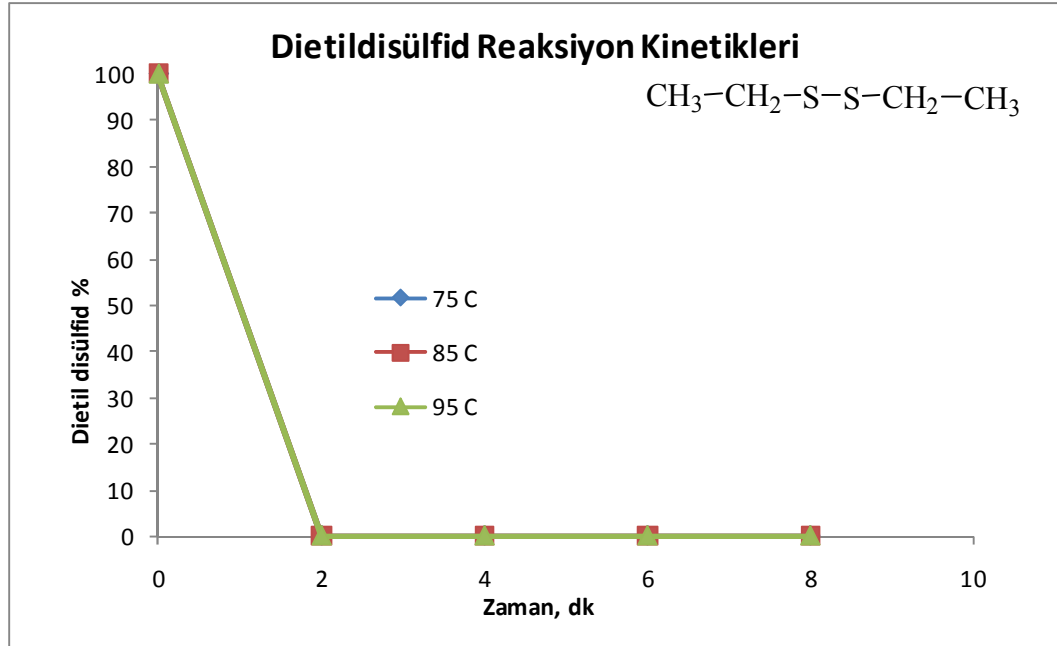
Şekil 4.6 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % tiofen değişimi



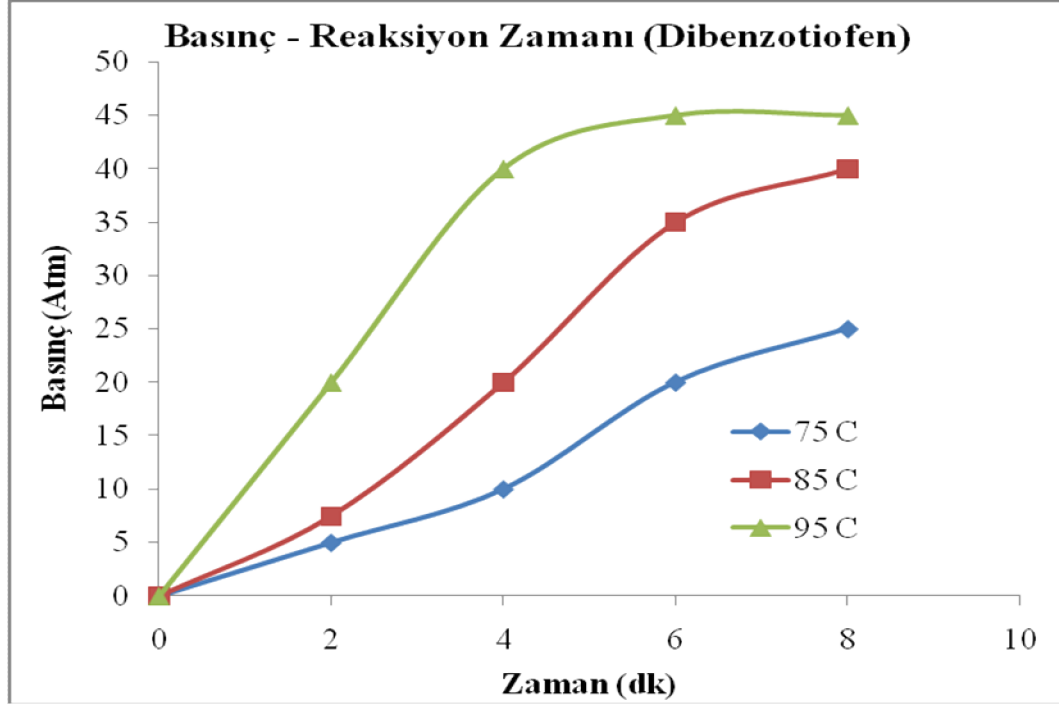
Şekil 4.7 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % n-desil merkaptan değişimi



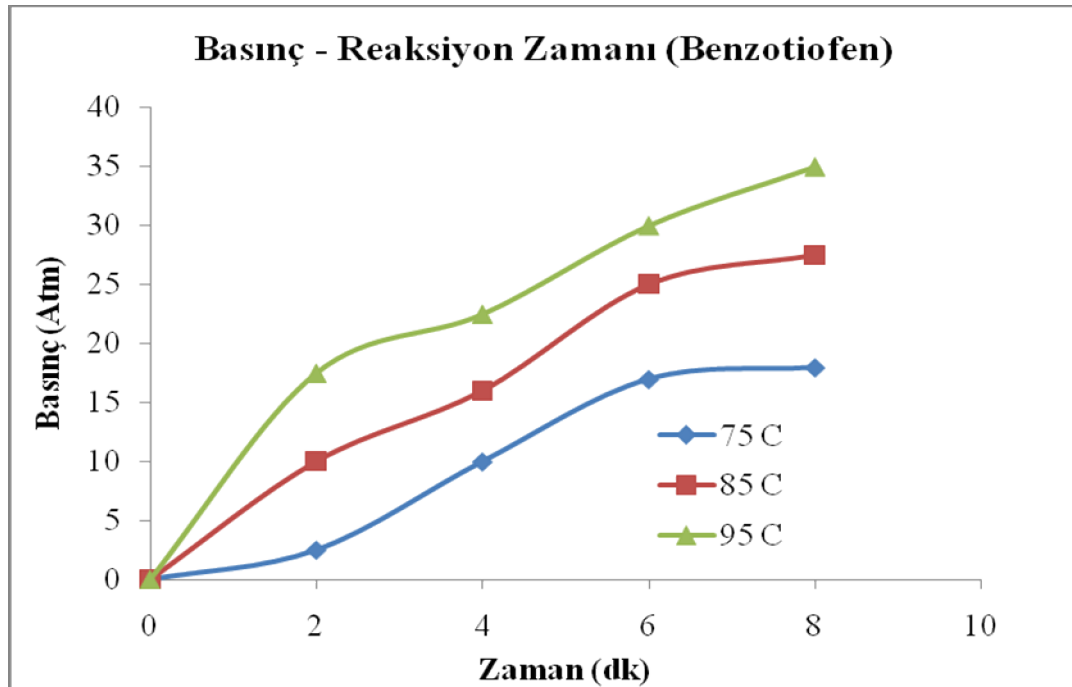
Şekil 4.8 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % dietil sülfid değişimi



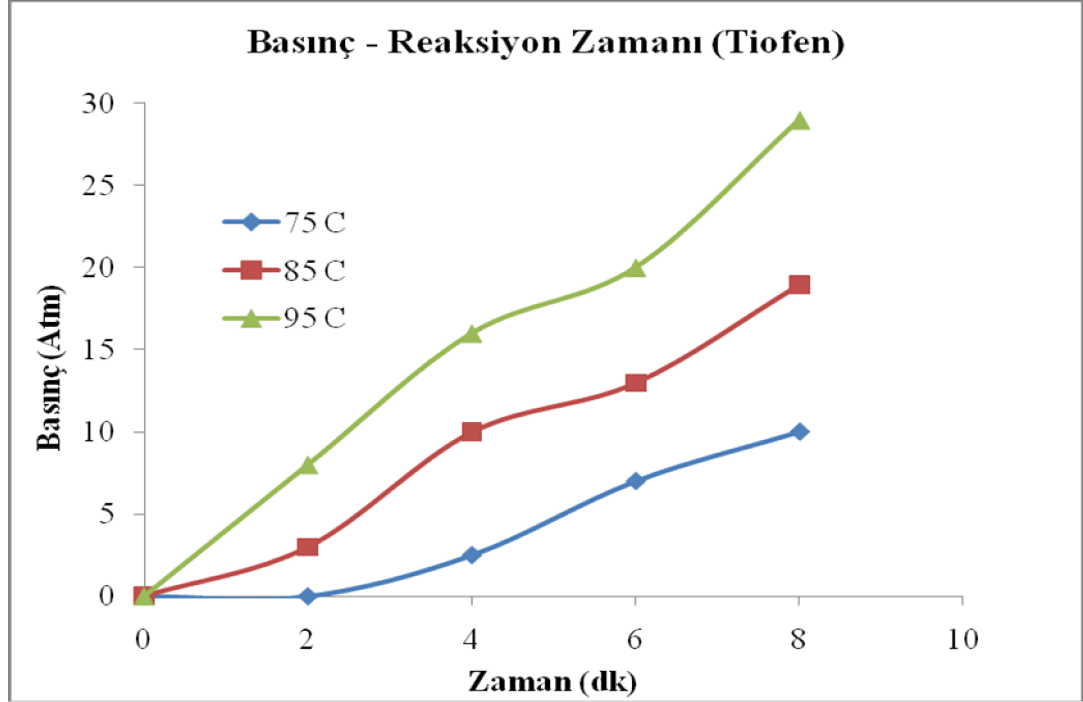
Şekil 4.9 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla % dietildisülfid değişimi



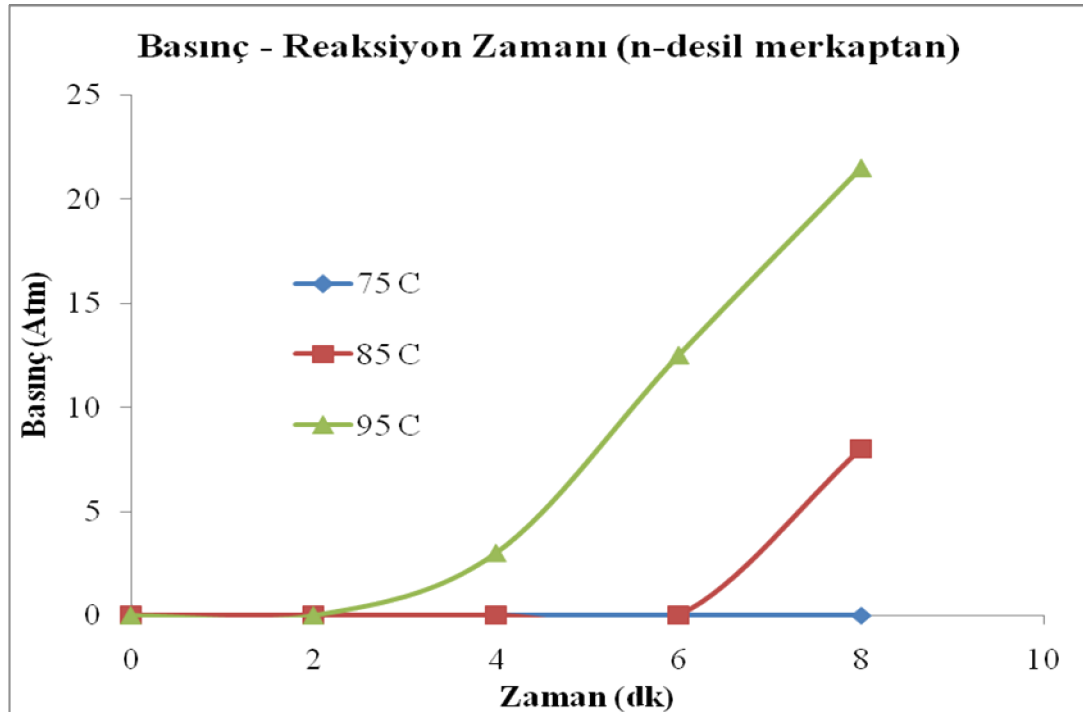
Şekil 4.10 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, dibenzotiofen reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim



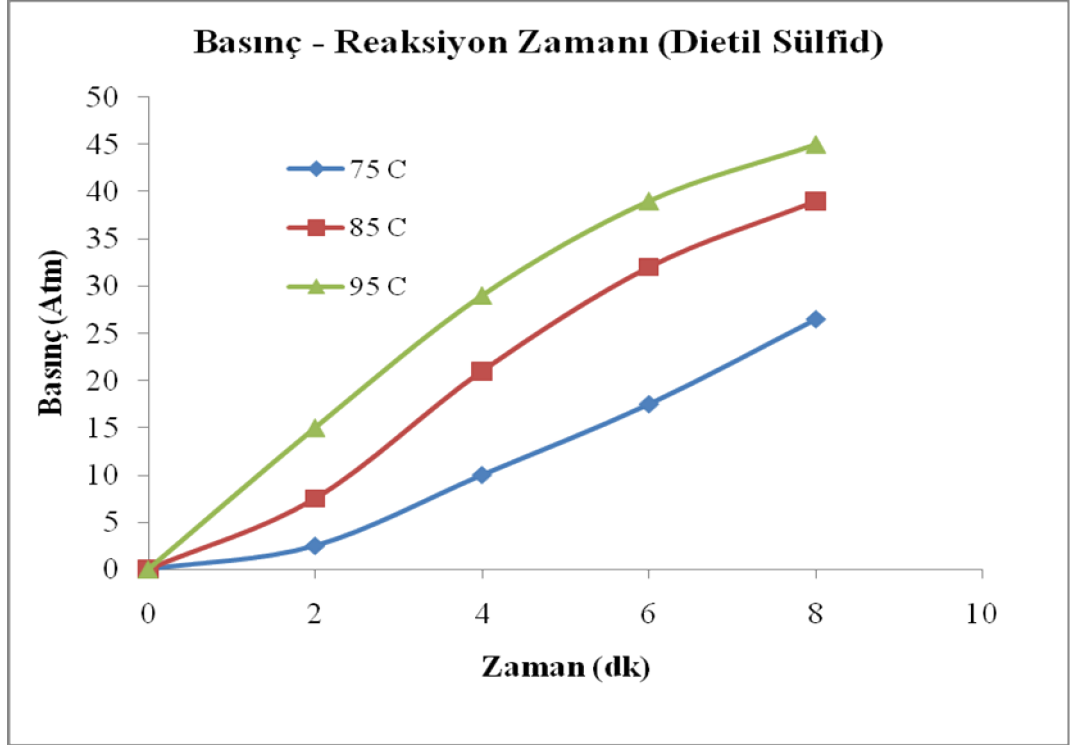
Şekil 4.11 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, benzotiofen reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim



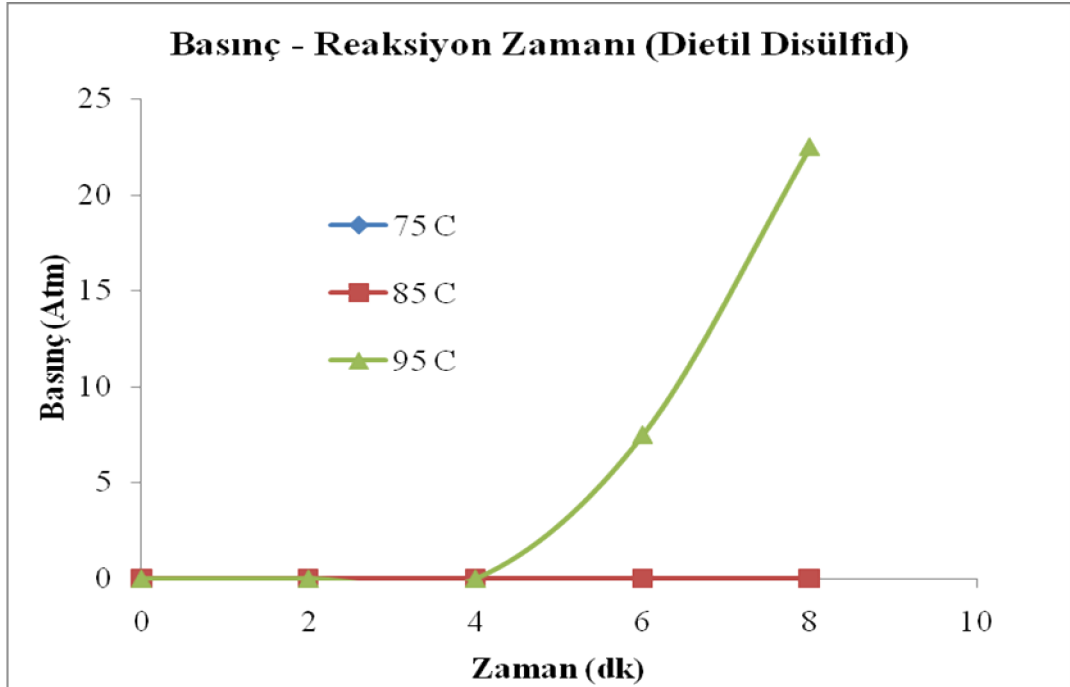
Şekil 4.12 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, tiofen reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim



Şekil 4.13 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, n-desil merkaptan reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim



Şekil 4.14 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, dietil sülfid reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim



Şekil 4.15 : 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, dietil disülfid reaksiyon zamanıyla reaktör basıncındaki değişim

Tablo 4.1 : TO 1400 dizel örneğinde 75, 85 ve 95 °C'da zamana göre toplam kükürt yüzdeleri

Zaman (dakika)	Toplam Kükürt (%Ağırlıkça)		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	0.14	0.14	0.14
5	0.07	0.05	0.03
10	0.05	0.04	0.03
15	0.05	0.02	0.02
20	0.03	0.025	0.02
25	0.03	0.025	0.02

Tablo 4.2 : BP 1300 dizel örneğinde 75, 85 ve 95 °C'da zamana göre toplam kükürt yüzdeleri

Zaman (dakika)	Toplam Kükürt (%Ağırlıkça)		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	0.13	0.13	0.13
5	0.02	0.02	0.02
10	0.04	0.02	0.01
15	0.04	0.03	0.01
20	0.04	0.02	0.01
25	0.04	0.02	0.01

Tablo 4.3 : PO 1300 dizel örneğinde 75, 85 ve 95 °C'da zamana göre toplam kükürt yüzdeleri

Zaman (dakika)	Toplam Kükürt (%Ağırlıkça)		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	0.13	0.13	0.13
5	0.02	0.02	0.01
10	0.01	0.02	0.01
15	0.02	0.02	0.01
20	0.03	0.01	0.01
25	0.03	0.02	0.01

Tablo 4.4 : Dibenzotiofen'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri

Zaman (dakika)	Kükürt Giderme Verimleri (%)		
	75 °C	85 °C	95 °C
2	91.64	95.85	99.13
4	91.95	99.28	100
6	94.36	100	100
8	99.6	100	100

Tablo 4.5 : Benzotiofen'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri

Zaman (dakika)	Kükürt Giderme Verimleri (%)		
	75 °C	85 °C	95 °C
2	8.87	12.82	22.08
4	17.88	22.45	27.82
6	19.49	30.23	74.69
8	25.17	88.29	85.08

Tablo 4.6 : Tiofen'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri

Zaman (dakika)	Kükürt Giderme Verimleri (%)		
	75 °C	85 °C	95 °C
2	23.19	19.85	17.73
4	20.55	22.6	17.65
6	22.36	18.43	18.45
8	19.75	19.67	18.81

Tablo 4.7 : N-desilmerkaptan'dan 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri

Zaman (dakika)	Kükürt Giderme Verimleri (%)		
	75 °C	85 °C	95 °C
2	94	96.27	95.37
4	100	100	100
6	100	100	97.12
8	100	100	89.62

Tablo 4.8 : Dietilsülfid'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri

Zaman (dakika)	Kükürt Giderme Verimleri (%)		
	75 °C	85 °C	95 °C
2	100	100	100
4	100	100	100
6	100	100	100
8	100	100	100

Tablo 4.9 : Dietildisülfid'den 75, 85 ve 95 °C'de % kükürt giderme verimleri

Zaman (dakika)	Kükürt Giderme Verimleri (%)		
	75 °C	85 °C	95 °C
2	100	100	100
4	100	100	100
6	100	100	100
8	100	100	100

Tablo 4.10 : Dibenzotiofen reaksiyon basınç değerleri

Zaman (dakika)	Basınç (atm)		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	0	0	0
2	5	7.5	20
4	10	20	40
6	20	35	45
8	25	40	45

Tablo 4.11 : Benzotiofen reaksiyon basınç değerleri

Zaman (dakika)	Basınç (atm)		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	0	0	0
2	2.5	10	17.5
4	10	16	22.5
6	17	25	30
8	18	27.5	35

Tablo 4.12 : Tiofen reaksiyon basınç değerleri

Zaman (dakika)	Basınç (atm)		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	0	0	0
2	0	3	8
4	2.5	10	16
6	7	13	20
8	10	19	29

Tablo 4.13 : n-desilmerkaptan reaksiyon basınç değerleri

Zaman (dakika)	Basınç (atm)		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	0	0	0
2	0	0	0
4	0	0	3
6	0	0	12.5
8	0	8	21.5

Tablo 4.14 : Dietilsülfid reaksiyon basınç değerleri

Zaman (dakika)	Basınç (atm)		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	0	0	0
2	2.5	7.5	15
4	10	21	29
6	17.5	32	39
8	26.5	39	45

Tablo 4.15: Dietildisülfid reaksiyon basınç değerleri

Zaman (dakika)	Basınç (atm)		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	0	0	0
2	0	0	0
4	0	0	0
6	0	0	7.5
8	0	0	22.5

4.3. DİZEL YAKIT İÇİNDEKİ KÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN OKSİTLENME KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ

TO 1400 dizel örneğine ait Tablo 4.1'deki veriler kullanılarak her bir sıcaklık (75, 85 ve 95 °C) için reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.



(4.1) reaksiyonuna göre, reaksiyonun 1.mertebeden olduğunu kabul ederek genel hız ifadesi

$$-\frac{dC_A}{dt} = k.C_A \quad (4.2)$$

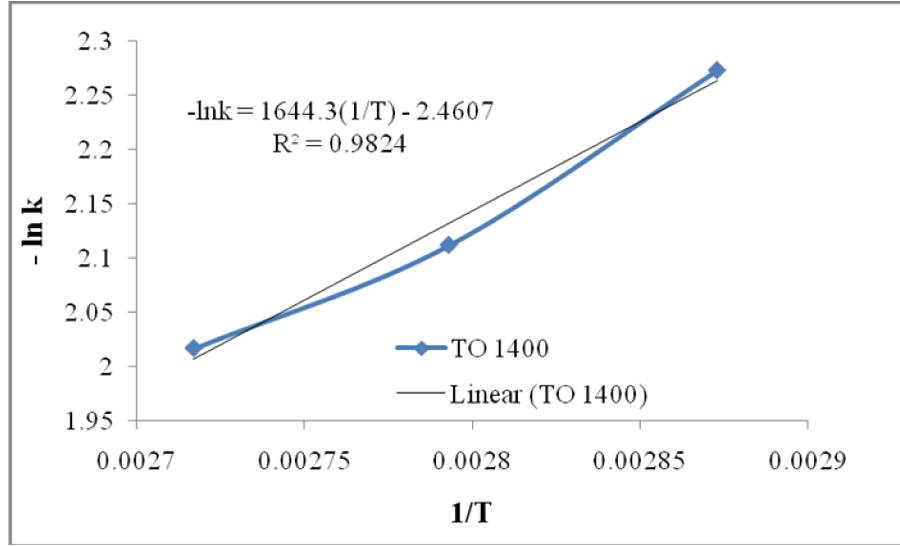
olarak yazılır. (4.2) denkleminin integrali alındıktan sonraki hali (4.3) ü kullanarak her bir sıcaklıktaki reaksiyon hız sabitleri belirlendi.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt \quad (4.3)$$

(4.3) ifadesinde, C_A , t anındaki kükürt bileşiği niceliği, C_{A_0} , başlangıç kükürt bileşiği niceliği ve k, reaksiyon hız sabitidir. Buna göre, 75 °C da TO 1400 örneğindeki kükürt bileşiklerinin oksitlenme reaksiyon hız sabiti 0.103 dk⁻¹, 85 °C'de 0.121 dk⁻¹ ve 95 °C'da ise 0.133 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Ayrıca 75, 85 ve 95 °C için belirtme katsayıları ($R^2 = \text{coefficient of determination}$), sırasıyla 0.98, 0.97 ve 0.99 olup, veriler doğru ile yüksek bir uyum içindedir. Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon hız sabitlerinin artması bilinen bir gerçektir ve buna bağlı olarak da hız sabitleri artmıştır. Arrhenius denklemini (4.4) kullanarak TO 1400 örneğindeki kükürt bileşikleri reaksiyonunun aktifleşme enerjisi ve ön üstel değişmez'i hesaplandı. R gaz sabiti, 1.987 cal/(mol K) alınmıştır.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} * \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.4)$$

(4.4) denklemine göre aktifleşme enerjisi E_a , 3267 kalori/mol ve ön üstel değişmez k_0 , 11.71 dk⁻¹ bulunmuştur (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 : TO 1400 dizel örneğinden oksitlemeyle kükürt giderme reaksiyonunun hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

Sonuçlardan, TO 1400 dizel yakıt örneğinden sesötesi katalitik oksitlemeyle kükürt gidermenin yalnızca 1.mertebeden bir reaksiyon olduğu bulunmuştur. Kükürt giderme kinetiklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda da, bu reaksiyonlar genellikle yalnızca 1.mertebe reaksiyonlar olarak tanımlanmıştır [23,28,54-58].

BP 1300 örneğine ait kükürt giderme reaksiyon sonuçlarına Tablo 4.2'den bakıldığı zaman, 75 ve 85 °C'da yapılan reaksiyonlardan sonra toplam kükürt yüzde değerlerinde bir sapma vardır. Örneğin 75 °C 5.dk'da bu değer % 0.02'den 10.dk'da % 0.04'e ve 85 °C da ise 10.dk'da % 0.02'den 15.dk'da % 0.03'e artmıştır. Bunun nedeni kullanılan enerji ayırmalı XRF cihazının hassasiyetinin yüksek olmaması nedeniyle tekrarlanabilirliklerin düşük çıkmasıdır. Bunun için ölçümlerin çok daha hassas olan ve yüksek tekrarlanabilirliğe sahip dalga boyu ayırmalı XRF cihazında yapılması gereklidir. 95 °C'daki toplam kükürt yüzdeleri uyumludur ve (4.3) denkleminde $k = 0.2565 \text{ dk}^{-1}$ bulunmuştur.

PO 1300 örneğine ait kükürt giderme reaksiyon sonuçlarından (Tablo 4.3), 85 °C'da toplam kükürt yüzdeleri 5 ila 15.dk'lar arasında değişmemiş, 20.dk'da % 0.01'e inmiş ve 25.dk'da % 0.02'ye yükselmiştir. Reaksiyon zamanı artışına bağlı olarak toplam kükürt yüzdelerinde azalma beklenirken yine bir artma meydana gelmesi cihaz

hassasiyetinden meydana gelen bir sorun olarak düşünölmüştür. 95 °C'da ise reaksiyon dönüştümü ilk 5 dk içerisinde çok yüksek olduğu için reaksiyon hız sabiti hesaplanamamıştır. 75 °C'daki reaksiyon hız sabiti $k = 0.2565 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Model kükürt bileşikleriyle yapılan reaksiyonlarda, dibenzotiofen, benzotiofen, n-desilmerkaptan, dietilsulfid ve dietildisulfid'den yaklaşık 2 dk içerisinde oldukça yüksek kükürt giderme verimleri elde edildiği için reaksiyon hız sabitleri hesaplanamamıştır (Tablo 4.4, 4.5, 4.7, 4.8 ve 4.9). Bu nedenden dolayı bu kükürt bileşiklerinin 15,30,45,60,75,90,105 sn veyahut 30,60,90,120 sn süren reaksiyonlarını gerçekleştirip elde edilen kükürt giderme verim değerlerinden hız sabitlerini belirlemek gereklidir. Tiofen'de (Tablo 4.6) ise durum biraz daha farklıdır. Tüm sıcaklıklarda reaksiyonun ilk 2 dk'sında kükürt giderme verimleri çok yüksek olmamakla birlikte, reaksiyonun ilerlemesiyle genelde yaklaşık olarak değişmediği görölmüştür.

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Fonksiyonel grup seviyesinde, ham petrol ve kesimlerinde belirlenen kükürt bileşikleri, tioller (merkaptanlar), sülfidler, disülfidler ve tiofenlerdir. Fakat, ham petrollerdeki kükürt yığını, genelde sülfidler ve tiofenler olarak meydana gelir. Sülfidler ve tiofenler arasındaki ayırım, reaktivliklerindeki geniş farklılıklardan dolayı büyük bir öneme sahiptir. Örneğin, sülfidlerden farklı olarak tiofenler, korozif değildir ve yakıtlardan uzaklaştırılması en zor kükürt türleridir.

Tiofen/sülfid kükürt türleri dağılımının ölçümü, elementel analiz gibi kolay anlaşılır değildir. Bir ham petroldeki kükürt genellikle, % 67 ve % 33 sülfid (tioeter) dir. Hidrojenle kükürt uzaklaştırma zorluğu parafinler < naftenler < aromatikler sırasında artar [14,59].

Şekil 4.1'de TO 1400 motorin örneğinin 3 farklı sıcaklıkta yapılan reaksiyonlarında zamana bağlı olarak toplam kükürt yüzdesinin değişimi görülmektedir. 75 °C sıcaklıkta 5.dk'da kükürt içeriği 700 ppm'e düşerken, 10. ve 15.dakika'da 500 ppm ve 25. dk'da 300 ppm'e düşmüştür. 85 °C'da değişmez sıcaklıkta 5.dk'da 500 ppm olan kükürt yüzdesi, artan reaksiyon zamanına bağlı olarak 25.dk'da 250 ppm'e düşmüştür. 95 °C'de kükürt içeriği 5.dk'da, 85 °C'ye göre daha az olup 300 ppm'e düşmekte ve 15. ve 25.dk'lar arasında 200 ppm olmaktadır.

Bu sonuçlara bağlı olarak, sıcaklığın reaksiyon hızı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Artan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak, TO 1400 örneğinin 75 °C 25.dk'da kükürt giderme yüzdesi yaklaşık % 78.6 iken, 85 °C ve 95 °C'da sırasıyla % 82 ve % 85.7 olmuştur.

Şekil 4.2'de BP 1300 örneğinin sıcaklığa bağlı olarak kükürt yüzdesi değişimi verilmiştir. 75 °C'da 5.dk'da kükürt niceliği 200 ppm iken, diğer reaksiyon zamanlarında 400 ppm olmuştur. 85 °C'da 5.dk'da kükürt içeriği 200 ppm iken, reaksiyonun ilerlemesiyle bu değer değişmez kalmıştır. Çalışılan en yüksek sıcaklık

olan 95 °C'da, 5.dk'da örnek, 200 ppm S içeriyorken, 10.dk'da 100 ppm'e düşmüş ve 25.dk'ya kadar 100 ppm'de değişmez kalmıştır.

Bu grafikte BP 1300 örneğiyle yapılan tüm reaksiyon sıcaklıklarında 5.dk'da kükürt içeriği 200 ppm iken, 75 °C'da diğer reaksiyon zamanlarında 400 ppm olması dikkat çekmektedir. Bu yükselme, dizel yakıt örneğinden oksidatif kükürt giderme uygulanırken, sesötesi dalga yayınımla meydana gelen oyuklaşma ve bu oyukların içe doğru göçmesiyle oluşan yüksek sıcaklıklarda yakıt içinde varolan uzun zincirli alifatik kükürt ve aromatik kükürt bileşiklerinin parçalanarak kükürt radikalleri oluşturması ve bu radikallerin birleşerek oksidatif kükürt gidermeye dayanıklı kükürt bileşikleri oluşturmasına bağlı olabilir. Bu örnekte, 75 °C'de 25.dk'da kükürt giderme yüzdesi % 69.23 iken, 85 ve 95 °C'da yapılan 25 dk'lık reaksiyonlarda sırasıyla % 84.6 ve % 92.3 olmuştur.

Şekil 4.3'de PO 1300 örneğinin oksidatif kükürt giderme reaksiyonlarında, 75 °C'da 5.dk'da toplam kükürt niceliği 200 ppm iken, 10.dk'da 100 ppm ve 25.dk'da ise 300 ppm olmuştur. 85 °C'da, 5.dk'da kükürt derişimi 200 ppm'e düşmekte, 20.dk hariç 10 ila 25.dk'lar arasında yaklaşık 200 ppm'de değişmez kalmıştır. 95 °C'da ise, yüksek sıcaklık etkisiyle 5.dk'da 100 ppm'e düşmüş, 25.dk'ya kadar kükürt içeriği bu değerde değişmez kalmıştır. PO 1300 örneğinde 25.dk'da kükürt giderme verimi % 77 iken, 85 ve 95 °C'da sırasıyla % 84.6 ve % 92.3 olmuştur.

Tüm dizel örnekleriyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda, sesötesi dalga kullanımıyla yüksek kükürt giderme verimlerine çok kısa zamanlarda ulaşıldığı açıkça görülmektedir.

Yapılan çalışmalarda ise sesötesi dalga kullanımı olmaksızın dizel yakıt ve model kükürt bileşiklerinden oksidatif kükürt giderme reaksiyonlarında, aşırı yüksek kükürt giderme verimlerine genellikle uzun zamanlarda ulaşıldığı görülmüştür [29,31,32,33,36,37].

Tüm dizel yakıt örnekleriyle yapılan kükürt giderme reaksiyonlarında, Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'den görüldüğü gibi en yüksek kükürt giderme verimlerine PO 1300 ve BP 1300

örneğiyle yapılan reaksiyonlarda ulaşılmıştır. TO 1400 örneğinde verim düşük çıkmıştır.

Bunun iki sebebi, kükürt içeren organik bileşiklerin tam olmayan oksitlenmesi ve etkin olmayan özütleme olabilir [23].

Bilindiği gibi dizel yakıt içerisinde çok sayıda alifatik ve aromatik yapıda organik kükürt bileşikleri vardır ve herbirinin reaktiflikleri değişmektedir. PO 1300 ve BP 1300 örneğinde kükürt giderme verimlerinin TO 1400 örneğine göre yüksek çıkması, yapı içinde varolan dayanıklı tiofenik sınıf bileşiklerin az olmasına bağlanabilir.

Bu çalışmada, dizel yakıt içinde var olan merkaptanlar, sülfidler, disülfidler ve tiofen gibi kükürtlü bileşikler oksitlemeyle sülfonlarına dönüştürülmüştür. Yakıtın seçimli polar bir özütleme çözücüsüyle (asetonitril) temasa getirilerek oksitlenmiş bileşiklerden uzaklaştırılması sağlanmış ve geriye kalan yakıt örneğinde toplam kükürt analizi yapılmıştır. Hidrokarbon yakıtların polarlığı, artan aromatik derişimle yükselmektedir ve buna bağlı olarak yakıt içindeki sülfonların çözünürlüğü artan aromatik derişimle artmaktadır. Dolayısıyla, yüksek aromatik içerikli yakıtdan sülfonların özütlenebilirliği görece düşüktür [15].

Sonuç olarak, ağır kükürt bileşiklerinin polarlığı, polar çözücü tarafından özütleme için yetersiz olmakta ve dolayısıyla kükürt bileşiğinin moleköl ağırlığı daha da yükselirken, uzaklaştırmak daha da zorlaşmaktadır [24].

Dizel yakıt denemelerinde 20 kHz'de sesötesi dalga kullanıldığı için bir karıştırmaya gerek duyulmamıştır. Oksitleyici olarak hidrojen peroksidin fosfotungstik asit gibi bir Kegg'in yapılı polioksometalatla aktifleşmesi, sülfidler gibi nükleofillerin oksitlenmesi için polioksoperokso kompleksler olarak daha etkin ve daha seçimli bir yükseltgen meydana getirmiştir. Dibenzotiofen gibi daha az nükleofilik kükürt bileşikleri bile, ılımlı koşullarda sülfonlara veya sülfoksitlere yüksek verimlerde yükseltgenebilir.

Faz iletim koşulları altında reaksiyon etkinliğini büyük ölçüde arttırabilmek için sesötesi dalga kullanılmıştır. Birçok faz iletim maddesi, yüzey gerilimini düşüren ve

sesötesi dalga altında mikrokabarcıkların kolayca oluşumuna izin veren yüzey aktif türlerdir. Gaz dolu kabarcıklar ve oyuk kabarcıkları içeren viskoz filmler için önemli olan sesötesi dalga, emülsiyonlaştırmayla sıvı-sıvı arayüzey alanını artırır. Filmler içerisinde sesötesi dalgadan dolayı salınım yapan ve ses akımıyla hareket eden gaz dolu kabarcıklar, film içerisine girer. Eşzamanlı olarak, oyuksal kabarcıklar, atım yapan gaz kabarcığını kaplayan film üzerine çözünüp püskürtür. Bu yüzden, gaz kabarcığının atımlama etkisi bozulur ve sıvının kabarcık yüzeyi üzerine saçılmasıyla yüksek olarak dağılmış emülsiyonlar meydana gelir.

Olağan olarak elde edilenden daha kararlı ve büyüklükçe çok daha küçük çok ince sesötesi dalgalı emülsiyonlar, reaktif maddelerin etkin yerel derişimini artırır ve arayüzey bölgedeki kütle iletimini zenginleştirir. Dolayısıyla, faz iletim koşulları altında reaksiyon hızında belirgin bir artış meydana gelir. Ayrıca, sesötesi dalga yayını sırasındaki oyuklaşma, aşırı yerel koşullar ve reaksiyonun anlık olarak ilerlemesine izin veren aktif araürünler de yaratabilen yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlı bir mikroçevre üretir [40].

Bu motorin denemelerinde, % 99 gibi çok yüksek kükürt giderme verimlerine ulaşamadı. Dizel içinde bulunabilen oksitlenmeye dayanıklı yüksek aromatik kükürtlü bileşiklerden dolayı, daha kuvvetli oksitleyiciler, daha etkin katalizör ve faz iletim maddeleri kullanmakla beraber sesötesi dalganın genliği ve frekansı değiştirilerek en yüksek kükürt giderme verimine ulaşmaya çalışılmalıdır.

Dizel yakıt içinde kükürt gidermeye karşı dayanımı yüksek kükürt içeren organik bileşiklerin belirlenmesi için, kükürt içeren saf bileşikler ayrı ayrı toluen içinde çözümlenerek her birinin sesötesi dalga yayını altında kükürt giderme reaksiyonu gerçekleştirildi.

Şekil 4.4'de, farklı sıcaklıklarda reaksiyon zamanına bağlı olarak 2000 ppm S içeren dibenzotiofen verimindeki değişimi gösterilmiştir. 75 °C'da gerçekleştirilen sesötesi dalga altındaki kükürt giderme reaksiyonlarında 2.dk'da kükürt giderme verimi % 91.64'e çok hızlı olarak artmış, 4.dk'da yaklaşık %92'den 6.dk'da %94.36'ya çıkarak 8.dk'da reaksiyonun tamamlandığı gözlenmiştir.

85 °C'da 2.dk'da kükürt uzaklaştırma daha da artmakta olup % 95.85 iken, 4.dk'da % 99.28 olmuş ve daha da uzun süren reaksiyonlarda uzaklaştırma işlemi tamamlanmıştır. 95 °C'de, 2.dk'da kükürt giderme yüzdesi % 99.13 olup reaksiyonun ilerlemesiyle reaksiyonun tamamlandığı görülmüştür.

Şekil 4.5, farklı sıcaklıklarda reaksiyon zamanına bağlı olarak benzotiofen verimindeki değişimleri gösterir. 75 °C 2.dk'da kükürt uzaklaştırma verimi % 8.87 iken, 8.dk'da % 25.17'ye kadar artmaktadır. 85 °C'da 2.dk'da bu verim %12.82 olup, 6.dk'da % 30.23'e artmakta ve 8.dk'da % 88.29'a yükselmiştir. 95 °C'da ise kükürt reaktifliği daha da artmakta, 2.dk'da kükürt giderme verimi % 22.08'den 8.dk'ya kadar artarak % 85.08 olmuştur.

Şekil 4.6, 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanıyla tiofen verimindeki değişimi göstermektedir. 75 °C'da 2.dk'da kükürt giderme verimi % 23.19 iken 8.dk'da % 19.75 olmuştur. 85 °C'da verim, tüm reaksiyon zamanlarında % 22.6 - % 18.43 civarında kalmıştır. 95 °C da ise 2.dk'da kükürt giderme % 17.73 iken 8.dk'da % 18.81 olmaktadır. Tiofen'de 95 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta çalışmanın olumsuz bir durum olduğu açıkça görülmektedir.

Tiofen'den kükürt giderme veriminin düşük çıkmasının nedeni, yüksek sıcaklıklarda reaksiyonların gerçekleştirilmesi ve buna bağlı olarak H₂O₂, katalizörle yüksek sıcaklıkta H₂O ve O₂'e bozduğu için H₂O₂ derişimindeki azalmadan kaynaklanabilir. Ayrıca, daha etkin bir faz iletim maddesi/katalizör sistemiyle kükürt uzaklaştırma verimi yükseltilebilir.

Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'dan tiofenik sınıf bileşiklerin (Dibenzotiofen (DBT), benzotiofen (BT) ve tiofen (T)) kükürt giderme yüzdelerine baktığımızda, oksidatif kükürt giderme reaktifliğinin DBT > BT > T sırasında azaldığı açıkça bellidir. Bunun nedeni, DBT, BT ve T bileşiklerinde kükürt atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun sırasıyla 5.758, 5.739 ve 5.696 olmasıdır. Dolayısıyla, daha yüksek elektron yoğunluklu bir kükürt atomu, oksitlenme için daha yüksek bir reaktifliğe sahip olmaktadır.

Şekil 4.7, 75 °C, 85 °C ve 95 °C değişmez sıcaklıklarda, reaksiyon zamanına bağlı olarak desil merkaptan verimindeki değişimleri göstermektedir. 75 °C'da 2.dk'da kükürt giderme verimi % 94'e ulaşırken, ilerleyen zamanlarda reaksiyonun tamamlandığı görülmüştür. 85 °C'da, 2.dk'da kükürt giderme verimi % 96.27'ye ulaşırken, 4.dk'da reaksiyon tamamlanmıştır. 95 °C'da ise reaksiyonun ilerleyişinde bir değişiklik vardır; 2.dk'da kükürt giderme yüzdesi % 95.37'ye çıkarken 4.dk'da reaksiyon tamamlanmakta, fakat ilerleyen zamanla birlikte 6.dk'da % 97.12'den 8.dk'da % 89.62'ye düşmüştür. Bu artış desil merkaptan molekülündeki uzun alkil zincirinde, sesötesi dalgadan dolayı oyuklaşma etkisiyle oluşan yüksek sıcaklıklarda parçalanmadan dolayı farklı uzunlukta alkil zincir radikallerinin oluşarak birleşmesiyle tekrar desil merkaptan'ı oluşturmasına bağlı olabilir.

Şekil 4.8 ve 4.9, dietil sülfid ve dietil disülfidin farklı sıcaklıklarda reaksiyon zamanına bağlı olarak kükürt giderme verimlerindeki değişimleri gösterir. Bu iki kükürtlü bileşiğin çalışılan tüm sıcaklıklarda, 2.dk'da kükürt giderme reaksiyonları tamamlanmıştır.

Model bileşiklerle yapılan reaksiyonlardan açıkça gözlenir ki, kükürtlü aromatik bileşiklerin reaktifliği, kükürtlü alifatik bileşiklerden daha azdır ve sonuçlar, diğer çalışmalarla uyumluluk göstermiştir [23,25].

Bu çalışmada, H₂O₂/faz iletim maddesi/fosfotungstik asit katalizör sisteminde dietil sülfid ve dietil disülfidin kükürt giderme reaktifliğinin, desil merkaptaninkinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu çalışmalara ilaveten, model bileşiklerle yapılan tüm reaksiyonlarda, her bir kükürt bileşiğinin zamana bağlı olarak reaktördeki basınç değişimleri manometreden okunarak kaydedilmiş ve Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15 grafiksel olarak verilmiştir. Şekil 4.10'da Dibenzotiofen oksitlenme reaksiyon sıcaklığının artışına bağlı olarak reaktör basıncının arttığı açıktır. Özellikle 95 °C, 8.dk'da basınç 45 atmosfer'dir. Reaktör basıncının artması, ortamdaki H₂O₂ in sıcaklığın etkisiyle H₂O ve O₂ oluşturarak bozunmasından ileri gelmektedir. Oluşan oksijen niceliğinin artmasıyla dolayısıyla reaktör basıncının artması oluşan oyuksal kabarcıkların içe doğru çökme

şiddetini arttırarak sesötesi kimyasal etkinin artmasına neden olabilir. Şekil 4.11’de benzotiofen oksitlenme reaksiyonunda, tüm sıcaklıklarda basıncın, dinbenzotiofen’e göre daha azaldığı, tiofende (Şekil 4.12) ise diğer iki tiofenik sınıf bileşiğe göre gözle görünür bir biçimde düştüğü görüldü. Şekil 4.13 ve 4.15’de sırasıyla, zamana bağlı olarak n-desil merkaptan ve dietil disülfid oksitlenme reaksiyonlarındaki basınç değişimleri gösterilmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde, diğer iki alifatik kükürt bileşiğine göre basınçların oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu üç grafikden, Dietil sülfid’in hidrojen peroksid’in bozunmasını hızlandırdığı çıkarılabilir.

Sonuçlardan görüldüğü gibi, reaksiyonlardan sonra, motorin içindeki kükürt içeriğinin 100 ppm ila 300 ppm arasına düştüğü, model bileşiklerle yapılan reaksiyonlarda ise farklılık olduğu görülmektedir. Halkalı yapıda model bileşiklerden olan dibenzotiofen’de kükürt giderme veriminin, benzotiofen’den daha yüksek olduğu ve tiofende ise benzotiofene göre çok daha fazla düştüğü açıkça gözlenmektedir. Alifatik yapıdaki bileşiklerden desilmerkaptan da kükürt giderme reaksiyonu 4.dk da tamamlanırken, dietilsülfid ve etilsülfid de ise 2.dk da tamamlanmaktadır. Bu sonuçlara göre, alifatik yapıdaki bileşiklerin kükürt giderme reaktifliğinin, genelde halkalı yapıdaki bileşiklerden daha yüksek olduğu görülmekte ve halkalı yapıdaki kükürtlü bileşikler arasında ise halka sayısı azaldıkça reaktifliğin azaldığı gözlenmektedir. Bunun nedeni, halkalı yapıdaki kükürtlü bileşiklerin, alifatik yapılara göre daha yüksek bir kararlılığa sahip olmasıdır. Halkalı bileşikler arasında reaktiflikde gözlenen bu düşüş ise, bitişik elektronca zengin aromatik halkalarla kükürt atomunda elektron yoğunluğunun yükselmesiyle, kükürt atomu üzerine elektrofilik atak arttığı için daha aromatik kükürtlü bileşiklerin reaktifliğinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda farklı oksitleyiciler, farklı faz iletim maddeleri, farklı katalizörler kullanıp nicelikleri değiştirilerek, yakıt örnekleri, farklı frekans ve genliklerde sesötesi dalga yayımına uğratarak kükürt giderme verimleri yükseltilmeye çalışılmalıdır. Ayrıca motorin içinde varolan kükürtlü bileşiklerin ikili, üçlü veya daha fazla karışımları hazırlanıp reaksiyona sokularak kükürt giderme reaktiflikleri üzerine aralarındaki etkileşim incelenecektir.

Hidrojenle kükürt giderme reaksiyonlarında reaktivliği dibenzotiofenden daha düşük olan 4,6-dimetildibenzotiofenin sonokatalitik oksidatif kükürt giderme reaksiyonunun incelenmesi bundan sonraki çalışmalar için önemle önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] SCHMITZ, C., DATSEVITCH, L., JESS, A., 2004, Deep desulfurization of diesel oil: kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phase reactor with pre-saturator, *Chemical engineering science*, 59 2821-2829.
- [2] WAN, M., YEN, T., 2007, Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) process, *Applied catalysis A: General*, 319 237-245.
- [3] SMITH, J. M., 1981, *Chemical engineering kinetics*, McGraw-Hill Inc., Singapore, 0-07-066574-5.
- [4] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 2006, *Program update: Introduction of cleaner-burning diesel fuel enables advanced pollution control for cars, trucks and buses* [online], USA, <http://www.epa.gov/otaq/highway-diesel/regs/420f06064.htm> [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2009].
- [5] EUROPEAN STANDARDS ORGANIZATION (CEN), 2005, *Fuels: European Union* [online], <http://www.dieselnet.com/standards/eu/fuel.php> [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2009].
- [6] T.C. ENERJİ PİYASASI DÜZENLEME KURUMU (EPDK), 2008, *Benzin türleri ve motorinlere ilişkin duyuru* [online], Ankara, http://www.epdk.gov.tr/lisans/petrol/petrolkalitesistemi/duyurular/duyuru_26122008.html [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2009].
- [7] ITO, E., ROB VAN VEEN, J. A., 2006, On novel processes for removing sulphur from refinery streams, *Catalysis today*, 116 446-460.
- [8] ETEMADI, O., YEN, T. F., 2007, Selective adsorption in ultrasound-assisted oxidative desulfurization process for fuel cell reformer applications, *Energy&Fuels*, 21 2250-2257.
- [9] CREMLYN, R. J., 1996, *An introduction to organosulfur chemistry*, Wiley Inc., England, 0-471-95512-4.
- [10] BLOCK, E., 1978, *Reactions of organosulfur compounds*, Academic Press Inc., USA, 0-12-107050-6.
- [11] GRAY, M. R., 1994, *Upgrading petroleum residues and heavy oils*, Marcel Dekker Inc., New York, 0-8247-9211-4.
- [12] MEYERS, R. A., 2003, *Handbook of petroleum refining process*, McGraw-Hill Professional, New York, 0071391096.

- [13] SCHOBERT, H. H., 1990, *The chemistry of hydrocarbon fuels*, Butterworth-Heinemann Ltd., Great Britain, 0-7506-0384-4.
- [14] SPEIGHT, J. G., 1999, *The desulfurization of heavy oils and residua*, Marcel Dekker Inc., New York, 0824789210.
- [15] KHAN, M. R., AL-SAYED, E., 2008, Hydrocarbon desulfurization to clean fuels by selective oxidation versus conventional hydrotreating, *Energy Sources, Part A*, 30 200-217.
- [16] BALLISTRERI, F., TOMASELLI, G., TOSCANO, R., CONTE, V., DI FURIA, F., 1994, Spectroscopic and structural properties of some molybdenum and tungsten polyoxoperoxo complexes. A comparison with mononuclear complexes, *J. Mol. Catal.*, 89 295-301.
- [17] DISHUN, Z., FENGXIA, S., ERPENG, Z., YAN, L., 1994, A review of desulfurization of light oil based on selective oxidation, *Chem. J. Internet*, 6 17-21.
- [18] SONG, C., 2003, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catalysis today*, 86 211-263.
- [19] GORE, W., 2001, Method of desulfurization of hydrocarbons, *U.S. Pat. No.* 6,274,785.
- [20] BONDE, S., GORE, W., DOLBEAR, G., 2000, *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 45:364.
- [21] DOLBEAR, G., SKOV, E., 2000, *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 45:375.
- [22] KONISHI, J., ISHII, Y., OKUMURA, K., SUZUKI, M., 2000, High-temperature desulfurization by microorganisms, *U.S. Pat. No.*, 6,130,081.
- [23] OTSUKI, S., NONAKA, T., TAKASHIMA, N., QIAN, W., ISHIHARA, A., IMAI, T., KABE, T., 2000, Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction, *Energy&Fuels*, 14 1232-1239.
- [24] QIAN, E. W., 2008, Development of novel nonhydrogenation desulfurization process - Oxidative desulfurization of distillate -, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 51 (1) 14-31.
- [25] DE FILIPPIS, P., SCARSELLA, M., 2003, Oxidative desulfurization: Oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes, *Energy&Fuels*, 17 1452-1455.
- [26] CAMPOS-MARTIN, J. M., CAPEL-SANCHEZ, M. C., FIERRO, J. L. G., 2004, Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation, *Green chemistry*, 557.

- [27] WANG, D., QIAN, E. W., AMANO, H., OKATA, K., ISHIHARA, A., KABE, T., 2003, Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide, *Applied catalysis A: General*, 253 91.
- [28] CAERO, L. C., HERNANDEZ, E., PEDRAZA, F., MURRIETA, F., 2005, Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst, *Catalysis today*, 107-108 564-569.
- [29] HULEA, V., FAJULA, F., BOUSQUET, J., 2001, Mild oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves – A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels, *Journal of catalysis*, 198 179-186.
- [30] DE FILIPPIS, P., SCARSELLA, M., 2008, Functionalized hexagonal mesoporous silica as an oxidizing agent for the oxidative desulfurization of organosulfur compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 973-975.
- [31] CUI, S., MA, F., WANG, Y., 2007, Oxidative desulfurization of model diesel oil over Ti-containing molecular sieves using hydrogen peroxide, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 92 No.1 155-163.
- [32] ZHAO, D., ZHANG, J., WANG, J., LIANG, W., LI, H., 2009, Photocatalytic oxidation desulfurization of diesel oil using Ti-containing zeolite, *Petroleum science and technology*, 27 1-11.
- [33] WANG, Y., LI, G., WANG, X., JIN, C., 2007, Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene with hydrogen peroxide over Ti-HMS, *Energy&Fuels*, 21 1415-1419.
- [34] COLLINS, F. M., LUCY, A. R., SHARP, C., 1997, Oxidative desulphurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 117 397-403.
- [35] YAZU, K., SATO, S., SUGIMOTO, Y., MATSUMURA, A., SAITO, I., 2007, Tungstophosphoric acid-catalyzed oxidative desulfurization of naphtha with hydrogen peroxide in naphtha/acetic acid biphasic system, *Journal of the Japan petroleum institute*, 50 (6) 329-334.
- [36] LU, L., CHENG, S., GAO, J., GAO, G., HE, M., 2007, Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H₂O₂, *Energy&Fuels*, 21 383-384.
- [37] ZHU, W., LI, H., JIANG, X., YAN, Y., LU, J., XIA, J., 2007, Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids, *Energy&Fuels*, 21 2514-2516.
- [38] HUANG, D., LU, Y. C., WANG, Y. J., YANG, L., LUO, G. S., 2008, Intensification of catalytic oxidation with a T-junction microchannel reactor for deep desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 3870-3875.

- [39] MATSUZAWA, S., TANAKA, J., SATO, S., IBUSUKI, T., 2002, Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO₂: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 149 183-189.
- [40] MEI, H., MEI, B. W., YEN, T. F., 2003, A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization, *Fuel*, 82 405-414.
- [41] DESHPANDE, A., BASSI, A., PRAKASH, A., 2005, Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system, *Energy&Fuels*, 19 28-34.
- [42] WU, Z., ONDRUSCHKA, B., 2006, Aquasonolysis of thiophene and its derivatives, *Ultrasonics sonochemistry*, 13 86-91.
- [43] CHAN, N. Y., LIN, T., YEN, T. F., 2008, Superoxides: Alternative oxidants for the oxidative desulfurization process, *Energy&Fuels*, 22 3326-3328.
- [44] WAN, M., YEN, T., 2008, Portable continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization unit for marine gas oil, *Energy&Fuels*, 22 1130-1135.
- [45] DAI, Y., QI, Y., ZHAO, D., ZHANG, H., 2008, An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel, *Fuel processing technology*, 89 927-932.
- [46] CHENG, S., YEN, T. F., 2008, Use of ionic liquids as phase-transfer catalysis for deep oxygenative desulfurization, *Energy&Fuels*, 22 1400-1401.
- [47] HALPERN, M., 2007, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 3527316027.
- [48] 2007, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Wiley Inc., New York, 978-0-471-48494-3.
- [49] GOLDBERG, Y., 1992, *Phase transfer catalysis-Selected problems and applications*, Gordon and Breach Science, Langhorn, PA, 2881248705.
- [50] THOMPSON, L. H. and L. K. DORAISWAMY, 1999, Sonochemistry science and engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 1215-1249.
- [51] 2004, *Sievers model 355 SCD sulfur chemiluminescence detector with dual plasma controller and burner*, Ionics Instruments, USA.
- [52] SETTLE, F., 1997, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 0-13-177338-0.
- [53] 2002, *What are ultrasonics and ultrasonic processing?*, Sonics & Materials Inc., New York.

- [54] TE, M., FAIRBRIDGE, C., RING, Z., 2001, Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems, *Applied catalysis A: General*, 219 267-280.
- [55] LIU, S., WANG, B., CUI, B., SUN, L., 2008, Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems, *Fuel*, 87 422-428.
- [56] ZHAO, D., SUN, Z., LI, F., LIU, R., SHAN, H., 2008, Oxidative desulfurization of thiophene catalyzed by (C₄H₉)₄NBr•2C₆H₁₁NO coordinated ionic liquid, *Energy&Fuels*, 22 3065-3069.
- [57] KONG, L., LI, G., WANG, X., 2004, Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H₂O₂ under mild conditions, *Catalysis letters*, Vol. 92 3-4 163-167.
- [58] ZHAO, D., REN, H., WANG, J., YANG, Y., ZHAO, Y., 2007, Kinetics and mechanism of quaternary ammonium salts as phase-transfer catalysts in the liquid-liquid phase for oxidation of thiophene, *Energy&Fuels*, 21 2543-2547.
- [59] SPEIGHT, J. G., 2001, *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley&Sons, Inc., USA, 0-471-36167-4.

ÖZGEÇMİŞ

09.06.1972 yılında İstanbul'da doğdum. Lise öğrenimimi 1989 yılında Etiler Lisesi'nde tamamladım. Daha sonra İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1996 yılında mezun oldum. 2000 yılında İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı'nda Yüksek Lisansımı bitirdim. 1998 yılından itibaren İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Ana bilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.