



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KLORLAMA REAKSİYONU SONUCU ELDE EDİLEN
MONOKLOROASETİK ASİT'İN SAFLAŞTIRILMASI**

**Ercan ÖNÜR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK**

MAYIS - 2004

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Klorlama Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Monokloroasetik Asit'in Saflaştırılması isimli bu Doktora çalışmamın konusunun belirlenmesinde , deneysel ve teorik çalışmalar sırasındaki katkılarından dolayı danışman hocam, Sayın Prof. Dr. M. Ali Gürkaynak'a teşekkür etmek benim için büyük bir mutluluktur.

Tez izleme komitemde yer alarak bu çalışmamın ortaya çıkmasında büyük katkılar sağlayan hocam, Sayın Prof. Dr. Selahattin Gültekin 'e teşekkür etmeyi kendime bir borç bilirim.

Bu çalışmamın ortaya çıkmasında büyük emek sahibi olan, tüm tez çalışmam boyunca değerli zamanlarını ayırarak bana büyük katkılar sağlayan Sayın Doç. Dr. İsmail BOZ'a şükranlarımı sunarım.

Tezimin katalizör karakterizasyon çalışmalarında bana yardımcı olan Hollanda Engelhart firması de Meern tesisleri araştırma müdürü Ad Roetgering'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezimin deneysel aşamalarında bana her zaman destek olan Ak-kim Kimya San. ve Tic. A.Ş. Yalova tesisi çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ercan Önür

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZ	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
TABLO LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
1.1 Monokloroasetik Asit ve Üretim Metotları	1
1.2 Katalizörler ve Katalizörlerin Kullanım Alanları	7
1.2.1 Katalizör Seçimi ile İlgili Kriterler	10
1.2.2 Katalizör – Destek etkileşimi ve çoklu bileşenli katalizörler	14
1.2.3 Katalitik Etkiyi artıran maddeler	15
1.2.4 Heterojen katalitik sistemlere ait reaksiyon mekanizmaları	16
1.3 Çamur (slurry) tipi reaktör modeli	21
1.3.1 Çamur Yatak Reaktörlerde Gaz – Sıvı arası Kütle Transfer Katsayıları	25
1.3.2 Çamur Yatak tipi Reaktör Modeli	26
2. MALZEME VE YÖNTEM	28
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
2.2 Katalizörlerin Hazırlanması	30
2.3 Katalizörlerin Karakterizasyonu	33

2.4	Katalitik Reaksiyon Çalışmaları	34
2.4.1	Kesikli Hidrojenasyon Deney Düzenegi	34
2.4.2	Reaksiyon Koşulları ve Analiz Sistemi	37
2.4.2.1	Reaksiyon Ürünlerinin Analizi	38
2.5	Reaksiyon Hızlarının Hesaplanması	39
3.	BULGULAR	40
3.1	Katalizör Yüzey Alanları Sonuçları	40
3.2	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	41
3.3	Reaksiyon Hızları	43
3.3.1	Çamur tipi reaktöre ait başlangıç reaksiyon hızları	43
3.4	Değişik Sıcaklıklara Ait Başlangıç Reaksiyon Hızları	44
3.4.1	Palladyum Bazlı Katalizörlerde Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	44
3.3.2	Rodyum Bazlı Katalizörlerde Başlangıç Reaksiyon Hızlarına Sıcaklığın Etkisi	45
3.3.3	Platin bazlı katalizörlere ait sonuçlar	46
3.3.4	Çeşitli ikili katalizörlere ait sonuçlar	46
3.5	Değişik İşletme Basınçlarındaki Reaksiyon Hızları	47
3.5.1	Palladyum bazlı katalizörlere ait sonuçlar	47
3.5.2	İkili katalizörlere ait sonuçlar	48
3.5.2.1	Palladyum / Platin katalizörlere ait sonuçlar	48
3.5.2.2	Palladyum / Rodyum katalizörlere ait sonuçlar	48
3.5.3	Reaktör basıncıyla HCl (Hidroklorik Asit) oluşumu arasındaki ilişki	50
3.6	Değişik Katalizör Konsantrasyonlarındaki Reaksiyon Hızları	51
3.6.1	Palladyum bazlı katalizörlere ait sonuçlar	51

3.6.2	Palladyum/Platin katalizörlere ait sonuçlar	51
3.6.3	Palladyum/Rodyum Katalizörlere ait sonuçlar	52
3.7	Katalizör Aktivitesinin Zamana Karşı Değişimi (Kararlılık)	52
3.7.1	Katalizör üzerindeki Platin Grubu Metal oranının değişimi	53
3.8	Katalizöre Ait Partikül Dağılım Analizi	53
3.9	Katalizörlerin Seçimliliği Üzerine Bulgular	54
3.9.1	Değişik Tip Katalizörlere Ait Seçimlilik	54
3.10	DCA Başlangıç Konsantrasyonunun Reaksiyon Üzerine Etkisi	56
3.11	Değişik kalsinasyon sıcaklıklarının reaksiyon hızına etkisi	57
4.TARTIŞMA VE SONUÇ		58
4.1	Reaksiyon Kinetiğiyle İlgili Sonuçlar	58
4.1.1	Başlangıç DCA konsantrasyonlarının reaksiyon üzerine etkisi	62
4.1.2	Kalsinasyon sıcaklığının katalizör aktivitesi üzerine etkileri	63
4.1.3	Geliştirilen Katalizörlerin Karakterizasyonu	64
4.1.3.1	Geliştirilen Katalizörlerin Yüzey Alanı Ölçümleri	64
4.1.3.2	TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme) sonuçları	64
4.1.3.3	X- Işını Fotoelektron Spektrumu (XPS)' e ait sonuçlar	67
4.1.4	Reaksiyon Hızıyla Başlangıç DCA yüzdesi Arasındaki İlişki	68
4.1.5	Reaksiyon mekanizması üzerine yorumlar	69
4.2	Reaksiyon Seçimliliğine Ait Sonuçlar	73
4.3	Reaksiyon Ortamı İçerisindeki Karışma Etkisinin İncelenmesi	76
4.4	Geliştirilen Katalizör Üzerine Yorum	77

5.KAYNAKLAR	80
6.ÖZGEÇMİŞ	86

ÖZ

KLORLAMA REAKSİYONU SONUCU ELDE EDİLEN MONOKLOROASETİK ASİT'İN SAFLAŞTIRILMASI

Bu çalışmada, dikloroasetik asit'in (DCAA) monokloroasetik asit'e (MCAA) seçimli hidrogenasyonu, pahalı metal bazlı değişik katalizörler kullanılarak incelenmiştir. Bütün denemelerde destek malzemesi olarak toz aktif karbon kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan aktif karbon 100 mikronun altında bir ortalama partikül büyüklüğüne sahiptir ve katalizörler empregnasyon methoduyla hazırlanmışlardır.

Hazırlanan katalizörler daha sonra elektrik rezistans tipi ısıtıcılı bir fırında 300 ila 800 ° C sıcaklık aralığında azot baskısı altında kalsinasyona tabii tutulmuşlardır. Daha sonra 130 °C civarında indirgenen katalizörler reaksiyon ortamında denenmişlerdir.

Denemeler emaye kaplı, mekanik salmastıra düzenekli bir karıştırmalı akışlı bir reaktör kullanılarak 110 – 145 ° C sıcaklıkları arasında ve 1-3 bar basınç aralığında yapılmıştır.

Denemelerde hem monometalik (Pd, Rh, Pt) hem de bimetalik Pd/ Rh, Pd/Pt, Rh /Pt katalizörler kullanılmıştır. Katalizör içerisinde en yüksek reaksiyon hızını ve en yüksek seçiciliği ağırlıkça % 0.8 / 0.2 Pd /Rh içeren katalizör göstermiştir. Denenen bütün katalizörler yüksek seçicilik göstermişlerdir. (% 98'den fazla)

Yeni hazırlanmış ve kullanılmış katalizörlere ait azot adsorpsiyonu , X-Işını kırınımı (XRD) , Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) , sıcaklık programlı indirgeme (TPR) ve partikül büyüklüğü ölçümleri yapılmıştır. Katalizör karakterizasyon sonuçları katalizörlerin reaksiyon ortamında kısmi olarak okside olduklarını ve reaksiyon boyunca kristal yapılarını kaybetmediklerini göstermektedir.

Bu kısmi okside olmuş yapıları katalizörün (% 0.8 / 0.2 Pd /Rh içeren) performansı incelendiğinde reaksiyon hızı yüzde 25'ten fazla artırdığı anlaşılmıştır.

ABSTRACT

PURIFICATION OF MONOCHLOROACETIC ACID PRODUCED BY CHLORINATION OF ACETIC ACID

Activity of 1 wt % Pd, 1 wt % Rh and various Pd/Rh mixtures on activated carbon for hydrodechlorination of dichloroacetic acid (DCAA) into monochloroacetic acid (MCAA) in the presence of MCAA was studied. During the experiments activated carbon with a grain size < 100 microns was used as catalyst support. All the catalysts were prepared by incipient wetness method.

Impregnated catalyts are then subjected to calcination at the different temperatures between 300 – 800 °C in an oven under nitrogen atmosphere. The prepared catalysts were then reduced by hydrogen gas under atmospheric pressure at 130 °C.

Experiments were carried out in a mechanically sealed, continuous stirred tank reactor at temperatures between 110 - 145 ° C and at pressures between 1- 3 bar (a).

In experiments, both monometallic and bimetallic catalysts were tested. Monometallic catalysts showed high activity and high selectivity (more than 98 %) but bimetallic catalysts with a Pd / Rh ratio of 4/ 1 had the highest activity and selectivity.

Fresh and used catalyts were characterized by nitrogen adsorption , X-ray diffraction (XRD) , transmission electron microscopy (TEM) , temperature programmed reduction (TPR) and particle size measurement. Characterization results indicate that catalysts under reaction conditions stay partially oxidized and there is no change in the crystallographic structure after long times-on-stream.

The performans of the most active catalyst showed that this abundant partially oxidized phase improved the reaction rate by more than 25 %.

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1	Çamur yatak tipi reaktöre ait genel görünüm	23
Şekil 2.1	Palladyum – Rodyum Bazlı Katalizörlerin Hazırlanması	31
Şekil 2.2	Platin Bazlı Katalizörlerin Hazırlanması	32
Şekil 2.3	Çamur Yatak Sistemi	36
Şekil 3.1	Pd/Rh (% 0.8/0.2) katalizörlere ait 1500 kez büyütülmüş SEM fotoğrafı	41
Şekil 3.2	Pd/Rh (% 0.8/0.2) katalizörlere ait 2000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafı	42
Şekil 3.3	Pd/Rh (% 0.8/0.2) katalizörlere ait 3500 kez büyütülmüş SEM fotoğrafı	43
Şekil 3.4	Hidrojen basıncının Pd/ Rh katalizörlerinde reaksiyon hızı üzerine etkisi	49
Şekil 3.5	DCA tüketimi ve HCl oluşum hızlarının basınca karşı etkileşimi	51
Şekil 4.1	Adsorbsiyon hız sabiti (K_1) ile sıcaklık arasındaki etkileşim	59
Şekil 4.2	Adsorbsiyon hız sabiti K_2 ile sıcaklık arasındaki etkileşim	60
Şekil 4.3	Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi	61

Şekil 4.4	Değişik kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan Pd / Rh (0.8 / 0.2) katalizörlerdeki başlangıç reaksiyon hızlarının değişimi	63
Şekil 4.5	Çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilmiş katalizörlere (0.8 Pd / 0.2 Rh) ait hidrojen adsorbsiyon kapasiteleri (atomik birim)	66
Şekil 4.6	Değişik DCA başlangıç konsantrasyonlarına ait Reaksiyon Hızları	68
Şekil 4.7	Hesaplanmış ve Deneysel R. Hız Değerleri Karşılaştırılması	72
Şekil 4.8	Reaksiyon Hızının Karıştırma devriyle bağıntısı	77

TABLO LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1	Monokloroasetik asit'e ait bazı fiziksel özellikler	1
Tablo 1.2	Monokloroasetik asit'in yer aldığı bazı reaksiyonlar	2
Tablo 1.3	Endüstride yaygın olarak kullanılan katalizörler ve bu Katalizörlerin yer aldıkları bazı reaksiyonlar	9
Tablo 1.4	Katı fazdaki katalizörlerin genel özellikleri	9
Tablo 1.5	Değişik metallerin kemisorbsiyon özelliklerine göre sınıflandırılması	10
Tablo 1.6	Bazı önemli katalizör destekleri	15
Tablo 3.1	Çeşitli katalizörlere ait yüzey alanları	39
Tablo 3.2	Çeşitli toz formundaki katalizörlere ait 125 °C'de 1 bar (a) 'daki reaksiyon hızları	43
Tablo 3.3	Palladyum bazlı katalizörlerde (%1) sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi (1 bar (a))	44
Tablo 3.4	Rodyum bazlı katalizörlerde (%1'lik) sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi	45
Tablo 3.5	Platin bazlı katalizörlerde (% 1'lik) sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi	46
Tablo 3.6.	Çeşitli ısılardaki Pd/Pt (0.8/0.2) katalizörlere ait reaksiyon hızları	46

Tablo 3.7	Çeşitli sıcaklıklardaki Pd/Rh (0.8/0.2) katalizörlere ait reaksiyon hızları	47
Tablo 3.8	Değişik basınçlarda Pd bazlı katalizörlerin reaksiyon hızları (125 °C)	47
Tablo 3.9	Pd/Pt (0.8/0.2) katalizörlere ait 125 °C’de değişik basınçlardaki reaksiyon hızları	48
Tablo 3.10	Pd / Rh (0.8/0.2) katalizörlere ait 125 °C’de değişik basınçlardaki reaksiyon hızları	48
Tablo 3.11	Değişik metal yüzdelerdeki palladyum bazlı katalizörlerin 125 °C’de ve 1.0 bar’daki (a) reaksiyon hızları	51
Tablo 3.12	Değişik yüzdelerdeki Pd/Pt katalizörlere ait reaksiyon hızları (125 °C, 1 bar (a)).	51
Tablo 3.13	Değişik yüzdelerdeki Pd/Rh Katalizörlere ait hız bulguları . (125 °C, 1 bar (a))	52
Tablo 3.14	Katalizör aktivitesinin zaman karşı değişimi Pd / Rh katalizör (0.8 / 0.2) 125 °C , 1 bar (a)	52
Tablo 3.15	Katalizördeki soy metal oranının zamana bağlı değişimi	53
Tablo 3.16	İkili Pd/Rh (0.8/0.2) katalizöre ait reaksiyon öncesi ve sonrası partikül dağılımı	54
Tablo 3.17	Pd/Pt/Rh bazlı katalizörlere ait 125 °C ‘deki seçimlilik değerleri (3 bar (a))	55
Tablo 3.18	Pd/Pt/Rh katalizörlere ait 135 °C’deki seçimlilikler	55
Tablo 3.19	Değişik katalizörlere ait 145 °C ‘deki seçimlilikler	55

Tablo 3.20	Yüksek DCA konsantrasyonlarındaki reaksiyon başlangıç çözelti bileşimi	56
Tablo 3.21	Pd/Rh (% 0.8 /0.2) katalizörler için değişik zamanlardaki reaksiyon hızları	57
Tablo 3.22	Çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan katalizöre ait reaksiyon hızları	57
Tablo 4.1	Pd/Rh (0.8/0.2) katalizörlere ait sıcaklık reaksiyon hız sabiti değişimi.	58
Tablo 4.2	Reaksiyon hız sabitlerine ait Arrhenius parametreleri	62
Tablo 4.3	Değişik DCA konsantrasyonlarındaki Reaksiyon Hızları	62
Tablo 4.4	Değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiş Pd / Rh katalizörlere ait XPS sonuçları	67
Tablo 4.5	Pd / Rh katalizörlere ait 125 °C ‘deki değişik konsantrasyonlardaki ve basınçlardaki reaksiyon hızları	71
Tablo 4.6	Değişik basınçlarda hesaplanmış teorik hız ile gerçek hız değerleri	72
Tablo 4.7	Pd / Rh katalizörlere ait değişik sıcaklıklardaki seçimlilikler	75
Tablo 4.8	Pd katalizörlere ait değişik sıcaklıklardaki seçimlilikler	75
Tablo 4.9	Pd / Pt katalizörlere ait değişik sıcaklıklardaki seçimlilikler	75

1. GİRİŞ

1.1 Monokloroasetik asit ve üretim metodları

Asetik asit'in önemli türevlerinden biri olan Monokloroasetik asit, haloalkoksilik asitler grubundadır. Saf Monokloroasetik asit (MCA) renksiz, su çekici, kristal yapıda olan bir maddedir. Oluşturduğu kristal yapıları genelde monoklinik prizmatik yapılardır ve alfa, beta, gamma formlarını içerir. Bu yapıların içinde en kararlı olan ve endüstriyel anlamda değer içeren alfa formudur. Monokloroasetik asit'e ait bazı kimyasal ve fiziksel özellikler Tablo 1.1'de sunulmuştur.[1]

Tablo 1.1 : Monokloroasetik asit'e ait bazı fiziksel özellikler

Özellik	Değer
Yoğunluk	1.3703 g/cm ³ (sıvı) (65 ° C)
Yoğunluk	1.58 g/cm ³ (katı) (20 ° C)
Viskozite	2.16 mPa.s (70 ° C)
Viskozite	1.32 mPa.s (100 ° C)
Refraktif endeks	1.4297 (65 ° C)
Donma noktası	62 – 63 ° C (alfa)
Donma noktası	55 – 56 ° C (beta)
Donma noktası	50 – 51 ° C (gamma)
Kaynama noktası	189 ° C (1 bar)
Buhar basıncı	128 mbar (130 ° C)

Monokloroasetik asit içinde yer alan karboksilik grubun yüksek reaktifliği ve alfa pozisyonundaki klor atomunun kolayca yer değiştirebilmesi maddenin iki önemli fonksiyonudur. Bu iki özellik sonucunda monokloroasetik asit oldukça talep gören bir sentetik organik ara madde olmuştur. Monokloroasetik asit'in diğer türevleri (ester, amid, v.s...) 'de benzeri özelliklere sahip olduğundan, onlar da endüstride kullanılmaktadır. Monokloroasetik asit'in yer aldığı bazı reaksiyonlar Tablo 1.2'de sunulmuştur.

Tablo 1.2 : Monokloroasetik asit'in yer aldığı bazı reaksiyonlar

Reaksiyon	Yardımcı Madde	Ürün
Esterleşme	Alkoller	Kloroasetik Asit Esterleri
Nükleofilik değişim	Bazik Maddeler	Glikolik Asit
Nükleofilik değişim	Potasyum Siyanür	Siyanasetik Asit
Eterleştirme	Selüloz	Karboksimetil Selüloz

Monokloroasetik asit (MCA) endüstride başlıca CMC (karboksimetilselüloz) ve 2,4 diklorofenoksiasetik asit (2,4 D asidi) yapımında kullanılmaktadır. Monokloroasetik asit (MCA), başlıca sıvı fazındaki asetik asit'in katalizör yardımıyla (asetik anhidrit, asetil klorür, v.s.) klorlanması tekniğiyle üretilmektedir. Reaksiyon normal olarak atmosferik basınçta yürütülmekte ve klorlama hızına ve şekline bağlı olarak değişik konsantrasyonlarda yan ürün oluşumu gözlenmektedir. Bu yan ürünler başlıca dikloroasetik asit (DCA) ve trikloroasetik asit (TCA) olmaktadır.

MCA üretimindeki diğer bir metot ise trikloroetilen'in sülfürik asit bulunan ortamda hidrolizidir. Bu metotla üretilen MCA aşırı klorlanmış yan ürünler içermemektedir ancak işletme güçlüğü ve hammadde giderlerinin yüksekliği bu metodu günümüzde ekonomik kılmamakta ve hali hazırda bu prosese sahip tesislerin önemli bir kısmı çalışmamaktadır. Bundan dolayı günümüzde dünya üzerinde MCA üretiminin % 95'nin üzerindeki bir kısmı asetik asit'in klorinasyonu prosesiyle gerçekleşmektedir.

Normal olarak klorlama reaksiyonu sonucu oluşan ham MCA çözeltisi % 80 – 85 MCA , % 5- 10 DCA ve % 0.5 civarında TCA içermektedir. [2] Buna karşılık günümüzde, özellikle gıda sanayinde kullanılan MCA'nın % 99.8'lik olması istenmektedir. Bu nedenle kristalizasyon tekniğinin yanında alternatif ikinci bir metot olarak hidrojenasyon vasıtasıyla ortamda bulunan aşırı klorlanmış maddelerin MCA'ya indirgeme tekniğinin kullanımına son yıllarda başlanmıştır.[3] Hidrodeklorinasyon prosesi sayesinde % 99.9'luğa kadar varan konsantrasyonlarda monokloroasetik asit üretimi mümkün olmaktadır.

Geleneksel metotlarda gerçekleştirilen monokloroasetik asit üretiminde reaksiyon sonucunda elde edilen MCA çözeltisi kristallendirilmekte ve kristallerden arındırılmış ana çözelti başka maksatlarla kullanılmak üzere saklanmakta ya da nötralize edilerek yeraltına gömülmektedir.

Kristalizasyon metoduyla tek bir kademede yaklaşık olarak başlangıç DCA konsantrasyonunu üçte bir oranında azaltmakta ancak gerek işletme problemleri gerekse ana çözümlerde kalan DCA ve TCA'nın ekonomik olarak bir değer içermemesi bu prosesin başlıca dezavantajlarını teşkil etmektedir.[4] Bu sebeple günümüzde reaksiyon sonucu elde edilen MCA çözeltisinin hidroklorinasyon metoduyla saflaştırılması yapılmakta ve son olarak kristallendirilerek saf MCA eldesi sağlanmaktadır.

Bu tez çalışmamızın konusu olan Dikloroasetik asit'in katalitik olarak seçimli hidroklorinasyonu literatürden de anlaşıldığı üzere hali hazırda başlıca palladyum soy metali katalizörlüğünde uygulanmakta ve reaktör tipi olarak da sabit ve çamur yataklı reaktör tipleri kullanılmaktadır. Bu süreçte karşılaşılan en önemli sorunlardan birisi düşük reaksiyon hızlarıdır. Şu anda bu süreçte kullanılan katalizörlerle ulaşılabilen reaksiyon hızları ancak tatminkar seviyelere ulaşabilmiştir.

Hidroklorinasyon prosesinin yukarıda belirtilen bazı dezavantajlarından ötürü üreticiler, çevresel kaygıları göz ardı ederek kristalizasyon prosesini kullanmaya devam etmektedirler. Hidroklorinasyon sürecinde yüksek reaksiyon hızları elde edildiği takdirde zaman içerisinde üreticilerin hidroklorinasyon sürecine geçmeleri sağlanabilecektir. Bu sayede hem atık ürün oluşumu azalacak, hem de monokloroasetik asit'in üretim maliyetleri düşürülecektir.

Knapck A.G.'den Opitz ve arkadaşlarının 1972 tarihli çalışmasında,[5] aktif karbon destek üzerine emdirilmiş ağırlıkça % 1 Pd ihtiva eden katalizör granülleri (2x2 mm) kullanılarak 400 g DCA tüketimi / kg katxsaat mertebesinde bir başlangıç reaksiyon hızı elde ettikleri bildirilmektedir. Ancak reaktörün sabit yatak tipi bir reaktör olması reaksiyon sonucu oluşan HCl gazının bir kısmının (% 1-5) reaksiyon ortamına geri çevrilmesini gerektirmekte ve bu da tesise ait sabit yatırım giderlerini artırmaktadır.

Hidroklorinasyon başlığı altında yer alan başka bir çalışma ise Hooker Chemical Cooperation adlı şirketin US 2863917 nolu Amerikan patentidir.[6] Bu çalışmada , atmosferik şartlarda gerçekleştirilen hidroklorinasyon reaksiyonunda; 200 g DCA / kg kat xsaat 'lik bir reaksiyon hızına ulaşıldığı belirtilmektedir. Aynı çalışmada toz aktif karbon üzerine empregne edilmiş Pd katalizör, ağırlıkça % 0.1 ila %2 Palladyum içeren aralıkta incelenmiş ve optimum şartlara ağırlıkça % 1 Pd içeren katalizörlerde ulaşıldığı bildirilmiştir.

Ayrıca söz konusu bu çalışmada, Palladyum yüzdesiyle reaksiyon seçimliliği arasındaki ilişki incelenmiş ve ağırlıkça %1'in üzerinde Palladyum içeren aktif karbon destekli katalizörlerin seçimliliğinin olası muhtemel yan reaksiyonlardan ötürü % 96'dan % 92'ye kadar indiği belirtilmektedir.

Bunun yanında literatürden anlaşıldığı üzere reaksiyon tam anlamıyla bir katalitik hidroklorinasyon reaksiyonu şeklindedir.[7] Yani reaksiyon hızı belirli bir dereceye kadar katalizör konsantrasyonuyla ve hidrojen gazının kısmi basıncıyla doğru orantılıdır. Arrhenius denkleminde uygun olarak reaksiyon hızı sıcaklıkla yükselmekte ancak yükselen sıcaklık beraberinde bir kısım monokloroasetik asit'in asetik aside dönüşmesine sebep olmasının yanında birtakım istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna da sebebiyet verebildiği bildirilmektedir. (Aldehitler , ketonlar, v.s....)

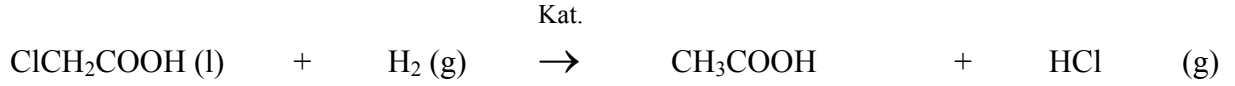
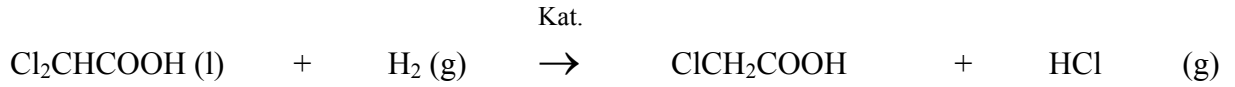
Yan reaksiyonlar sonucu oluşan bazı aldehitler ve bunların klorlanmış türevleri reaksiyona ait seçiciliği azaltmasının yanında, ürün içerisine karışarak ürünün rengini de etkilemektedirler. Katalizörün deliklerine yerleşen bu klorlanmış aldehitler reaksiyon hızını da düşürerek sistemi olumsuz etkilemektedirler.[8]

Literatüre baktığımızda Monokloroasetik asit'in saflaştırılmasında destilasyon tekniğinin de denendiğini görmekteyiz. Bununla beraber MCA, DCA ve TCA'nın kaynama noktaları birbirine oldukça yakındır. (189,191 ve 193 ° C) Bu maddelerin kaynama noktalarının birbirine bu kadar yakın olması destilasyon tekniğiyle ayırma işlemini zorlaştırmaktadır. Bu konuda gerçekleştirilen ekstraktif destilasyon denemeleri de ya başarısızlıkla sonuçlanmış ya da olumsuz işletme şartlarından ötürü hayata geçirilememiştir. [9]

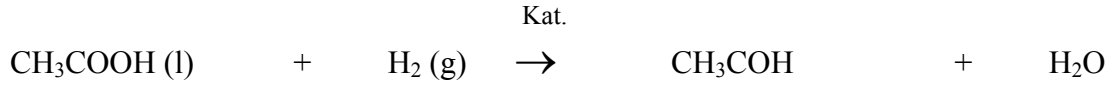
Günümüzde saf olmayan MCA çözeltilerinin hidrojenasyonu likit fazda 120 – 150 °C aralığında ve aktif karbon destek üzerine yüklenmiş palladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir.[10] Sabit yatak reaktörlerin yanı sıra son yıllarda karıştırılmalı akışlı reaktörler de kullanılmaya başlanmıştır.

Katalizörlerde kullanılan destek malzemeleri daha önce bahsedildiği üzere genel olarak aktif karbon ve silika jel tipidir. Palladyum metalinin katalizör içindeki ağırlıkça oranı % 1 – 1.5 aralığında değişmektedir. Palladyum metalinin yüksek fiyatının yanı sıra yüksek çalışma sıcaklıkları ve oldukça korozif özellikli ortam hidrojenasyon prosesinin sabit yatırım giderlerini oldukça yükseltmektedir.

Hidrodeklorinasyon reaksiyon sistemi içindeki oluşan başlıca reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir.



Yukarıda yer alan üç reaksiyon denklemlerinin yanında, bir organik asit olan asetik asit'in, asetaldehit'e indirgenmesi de mümkün olabilir. (Oxo sentezi)



Bu reaksiyon denklemlerinden anlaşılacağı üzere, hidrojenasyon reaksiyonlarında sadece trikloroasetik asit ve dikloroasetik asit MCA'ya indirgenmekle kalmayıp bir kısım MCA'da asetik asit'e indirgenebilmektedir. Bu reaksiyon, sistem içerisindeki oluşması en muhtemel olan yan reaksiyondur ve katalizörün seçimliliğini belirlemektedir.

Bu bakımdan, çalışmamızın esas amaçlarından biri ve belki de en önemlisi dikloroasetik asit'in seçimli hidrojenasyonudur. Aksi takdirde önemli bir miktar monokloroasetik asit'in asetik asit'e indirgenmesi işletme ekonomisini olumsuz yönde etkileyecektir.

Mamül madde olan Monokloroasetik asit'in fiyatının hammadde olan asetik asit'e göre yaklaşık üç kat daha pahalı olması ve iki maddenin ayırma güçlüklerinden ötürü bu reaksiyonun minimize edilmesi gerekmektedir.

Ayrıca bu noktaya kadar yaptığımız çalışmalar, sistem üzerinde % 5 civarında bir HCl gazı baskısının seçimlilik üzerine olumlu etkisinin olduğunu göstermektedir. Bunun yanında literatür verilerinden elde ettiğimiz bilgiler , reaksiyon hızının 140 °C'de, 400 g DCA tüketimi / kg kat × saat gibi düşük bir değer olduğunu göstermektedir.[11] Palladyumun diğer platin grubu metallere olduğu gibi oldukça pahalı olması ve düşük reaksiyon hızları yüzünden büyük reaktör hacimlerine ihtiyaç duyulması bu sistemin başlıca dezavantajlarıdır.

Literatürde Dikloroasetik asit'nin Monokloroasetik asite seçimli hidroklorinasyonu üzerine sayısız patent başvurusu yapılmıştır. Bunlardan bir kısmı aşağıda belirtilmiştir.

Alman Hoechst firmasının 1974 tarihli ve GB1411214 nolu İngiliz Patentinde % 10 Dikloroasetik asit içeren çözeltinin 150 °C'deki hidroklorinasyonuna yer verilmiştir.[12] Bu çalışmada % 1 Pd içeren aktif karbon granülleri kullanılmıştır. Reaktör tipi olarak ise sabit yataklı reaktör tipi seçilmiştir.

Yukarıda bahsedilen çalışmada reaksiyon hızı olarak 240 g DCA / lt kat x saat gibi bir reaksiyon hızı verilmektedir. Hidroklorinasyon reaksiyonuna ait seçimlilik ise % 96 olarak verilmiştir. Başka bir deyişle % 4 civarında monokloroasetik asit'in aşırı hidrojenlenerek asetik asit'e dönüştüğü gözlemlenmiştir.

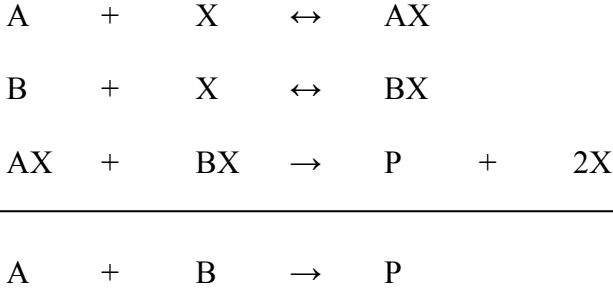
Söz konusu çalışmada reaksiyon ortamında % 5 ila 10 arasında HCl basıncının reaksiyon seçimliliğine olumlu etkisi olduğu belirtilmektedir. Bu değer altındaki ve oldukça üstündeki HCl konsantrasyonlarında ise reaksiyon hızının ve özellikle reaksiyon seçimliliğinin olumsuz etkilendiği belirtilmektedir.

Bu tez çalışmasının başlıca amacı, yüksek saflıkta ve ekonomik bir şekilde monokloroasetik asit eldesi için yüksek seçicilik ve yüksek reaksiyon hızı sağlayacak katalizörler geliştirmektir. teminidir.

Ayrıca kullanılan palladyum bazlı ve/ veya değişik metal katalizörlerin karakterizasyonu (yüzey alanı, partikül büyüklüğü, partikül büyüklük dağılımı, içerdiği safsızlıklar) ve reaksiyon üzerine etkileri araştırılacaktır.

1.2 Katalizörler ve Katalizörlerin Kullanım Alanları

Katalizör en temel anlamda mevcut aktivasyon şartlarında yeterli reaksiyon hızına sahip olmayan reaksiyonları mümkün hale getiren, mevcut reaksiyonun hızını artıran ve reaksiyon sonucunda hiçbir şekilde ürünler tarafında yer almayan kimyasal madde/maddeler olarak tanımlanabilir.[12]Bugün kimya endüstrisinde pek çok üretim ve proses katalizör destekli reaksiyon örneği mevcuttur.[13]



Burada katalizör X maddesidir ve reaksiyonların içine girmiş fakat ürünlerin arasında yer almamıştır. Katalizörler reaksiyon içinde harcanmayan, ancak reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmek suretiyle reaksiyon hızını artıran maddelerdir. Katalizörler reaksiyon hızını artırmalarına rağmen reaksiyonun nihai dengesini değiştiremezler.

Katalizörler günümüzde endüstriyel önemi olan bir çok kimyasal ve özellikle biyolojik reaksiyonların vazgeçilmez unsurudurlar. Katalizörlerin içerisinde yer aldığı sistemler katalitik sistemler olarak adlandırılmaktadır.

Metaller, metal kompleksler, alaşımlar katalizör teknolojisinde anahtar rol oynarlar. Oksidasyon ve hidrojen transferi gibi endüstriyel sentez, biyolojik ve hidrokarbon dönüşüm reaksiyonlarında yoğun şekilde kullanılırlar.

Katalizörler gaz, sıvı, katı olabilirler. Hazırlanmış metal veya alaşım haldeki katalizörün hangi atom düzlemlerinin reaktanlarla temas halinde olduğu da katalitik aktivite açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle bu metal kristal yüzeylerin koordinasyon sayısının da bir parametre olarak değerlendirilmesi katalitik reaksiyonlar açısından önemli bir rol oynamaktadır. [14]

Katalitik sistemleri homojen ve heterojen sistemler olarak ikiye ayırabiliriz. Heterojen sistemler isminden anlaşıldığı üzere birden fazla fazı birarada içeren sistemlerdir. Ancak genellikle katı fazlı katalizör ve gaz ve/veya sıvı reaktanlar bulunan sistemleri içermektedirler. [15] Günümüzde dünya üzerinde üretilen kimyasalların birçoğunun üretiminde katalizör kullanılması ve bunların çoğunlukla katı olması, heterojen proseslerin önemini arttırmaktadır.

Katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar da mevcuttur. Ancak bunlar sadece metal indirgenmesi gibi belirli birkaç alanda kullanılmaktadır.

Katalizörlerin reaksiyon hızlarını artırmalarının haricinde daha önemli görevleri de mevcuttur. Reaksiyon seçiciliğini artırma özelliği en az reaksiyon hızı kadar önem taşımaktadır. Günümüzde değişik katalizör kombinasyonlarıyla aynı hammaddelerden çok değişik ürünler elde edilebilmektedir.[16]

Teorik olarak reaksiyon içerisinde katalizörün harcanmadığı kabul edilir ancak pratikte durum böyle olmamaktadır. Yan reaksiyonlar neticesinde katalizörler bir miktar aşınıp, harcanabilmektedir. Böyle bir durumda katalizörün değiştirilmesi gerekmekte ya da rejenerasyonu söz konusu olmaktadır.

Tablo 1.3: Endüstride yaygın olarak kullanılan katalizörler ve bu katalizörlerin yer aldıkları bazı reaksiyonlar

Katalizör fazı	Reaktan fazı	Reaksiyon	Örnek katalizör
Sıvı	Gaz	Alkenlerin Polimerizasyonu	Fosforik Asit
Katı	Sıvı	H ₂ O ₂ Dekompozisyonu	Altın Platin
Katı	Gaz	Amonyak Sentezi	Demir
Katı	Sıvı/Gaz	Nitrobenzenin Aniline Hidrojenasyonu	Palladyum

Tablo 1.4: Katı fazdaki katalizörlerin genel özellikleri

Sınıf	Fonksiyonları	Örnekler
Metaller	Hidrojenasyon Dehidrojenasyon Oksidasyon	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Yarı iletkenlerin oksitleri	Oksidasyon Dehidrojenasyon	NiO, ZnO, MnO ₂
Asitler	İzomerizasyon Alkilasyon Parçalanma	CrO ₃ , BiO ₃ -MoO ₃ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , Zeolitler
Yalıtkan Oksitler	Dehidratasyon	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO

Katalitik etki gösteren maddeler genel olarak,

a) Geçiş Sırası Metalleri : Hidrojen ve hidrokarbonların yer aldığı reaksiyonlarda oldukça iyi katalizörlerdir. Özellikle Platin grubu metallerinin hidrojen adsorblama kapasitesi oldukça yüksektir. (Hidrojen molekülü metal yüzeylerde kolayca adsorbe olur)

Tablo 1.5’de değişik metallerin kemisorbsiyon özelliklerine göre sınıflandırılması sunulmuştur.

Tablo 1.5 : Değişik metallerin kemisorbsiyon özelliklerine göre sınıflandırılması
(+) kuvvetli kemisorbsiyon, (-) zayıf kemisorbsiyon

Metal Grupları	O₂	CO	H₂	N₂
Ti,Zr,Ru,Cr,Os	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	-
Mg,Ag,Zn,Cd	+	-	-	-
Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	-

b) Çoğu oksitler mükemmel oksidasyon katalizörleridir. Bu özellikleri, oksijeni çok iyi adsorbe etmelerinden kaynaklanmaktadır. Kötü hidrojenasyon katalizörleridir.

c) Alüminyum oksit, silisyum oksit, magnezyum oksit katalizörler kötü oksidasyon katalizörleridir ancak bunun yanında su molekülerini kolayca adsorbe ederler.

1.2.1 Katalizör Seçimi ile İlgili Kriterler

Günümüzde laboratuvar şartlarında katalizörün test edilmesinde optimum üretime ulaşmak için toplam kalite yönetimi (TQM) modeli uygulanmaktadır. Katalizör testi süresince etkinlik ve verimlilik 2 önemli anahtar prensiptir. Laboratuvarda kullanılacak uygun reaktör ve ideal akış tipini belirlemek, çalışmanın izotermal şartlarda olmasını sağlamak, reaktör-faz arası ve pelletler arası taşınım tarafından meydana gelen ısı ve kütle transfer etkilerini minimum hale getirmek ve katalizör kararlılığının bir an önce belirlenmesi yüksek verim elde etmek açısından çok önemlidir.

Etkinlik açısından ise belirlenmiş stratejiler; mevcut kaynaklardan yararlanmak, katalizör performans sorularında tekrarlanabilir ve doğru cevaplar elde edilebilecek yönde anlamlı veriler elde etmek, katalizör test etme programını zamanında ve mutlaka prosesin ilerleyişi süresince yapmak ve elde edilen bilgileri düzenleyip, rapor haline getirmektir.[16]

Belirli bir reaksiyonu katalizleyen maddeyi bulmak için ise ilk yapılması gereken şey, bu reaksiyonu hızlandıran malzemeyi doğru seçmektir. Uygun malzemeyi seçtikten sonra dikkat edilmesi gereken nokta, sadece etkinlik ve seçimliliğin endüstride kullanılacak bir katalizör için yeterli olması değildir.[17]

Reaktördeki işletme sıcaklık ve basınç şartlarına dayanamayacak olan bir katalizör bu reaksiyon için uygun olmayacaktır. Aynı zamanda, reaktör ortamında bulunan bazı maddeler katalizörü zehirleyebilir. Bundan dolayı , seçilen katalizörün hangi maddeler tarafından zehirlenebileceği iyi bilinmelidir.

Katalizör seçiminde dikkat edilmesi gereken noktalardan birisi de katalizörün fiyatıdır. Pahalı olan bir katalizör, reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerin maliyet fiyatını olumsuz yönde etkileyecektir.

Endüstride genellikle katalizörlerin aktif fazları reaksiyona girmeyen başka malzemeler üzerine yerleştirilmektedir. Bu şekilde desteklenen katalizörlerin destek malzemesinin genellikle inert olması beklenir.

Katalizörlerin seçiminde etkili olan başlıca etkenler ise,

1. Etkinlik (aktivite)
2. Seçimlilik
3. Kararlılık
4. Fiyat
5. Daha önceki denemelere ait sonuçlar

şeklinde tanımlayabiliriz.

Ancak genel olarak endüstriyel proseslerde; katalizörün uygunluğu için 3 özelliğe bakılır.

1) Aktivite : Katalizör varlığında yapılan bir ya da birçok reaksiyonun ne kadar hızlı olduğunun bir ölçüsüdür. Sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarına bağlı olarak reaksiyon hızlarının ölçülmesi esasına dayanır. Reaksiyon hızı, A reaktanının NA değişimine bağlı olarak hesaplanır. Katalizör aktivitesi için reaksiyon hızı, hız sabiti ve aktivasyon enerjisi önemli parametrelerdir.

Aktivite ölçümlerinde diğer bir yol ise TON (Turnover number) ölçümüdür. Homojen reaksiyonlarda, TON direkt olarak bulunurken, heterojen reaksiyonlarda yapı her yerde eşit olmadığı için TON'un bulunması çok zordur. Katalizör aktivitesini takip etmenin pratik uygulamaları; sabit reaksiyon şartlarında dönüşümü, [18]

STY'i [Space-time Yield (mol.L⁻¹.h⁻¹) = İstenen ürün miktarı / Katalizör hacmi x zaman]

ve sabit dönüşümde;

SV'i [Space Velocity (SV) (m³ kg⁻¹ s⁻¹) = V₀ / m_{katalizör}] elde etmektedir.

Katalizörün kimyasal ve fiziksel yapısı, komponentlerin kompozisyonu ve dağılımı, katalizör yüzey büyüklüğü aktivite ve seçimliliğini etkileyen bazı faktörlerdendir. Çeşitli fiziksel ve kimyasal faktörler sonucunda katalizör aktivitesinde bir azalma görülür. Katalizörün aktivitesini kaybetmesi, hem verimliliği hem de seçimliliği azaltır. Katalizör deaktivasyonunun bazı yaygın sebepleri ise; katalizör zehirlenmesi, katalizör aktif merkezlerinde çöküntülerin oluşması, gözenek yapısının değişmesi, katalizörün sinterleşmesi ve ısı işlemlerin aktif yüzey alanının kaybına sebep olmasıdır.[19]

2) Seçimlilik : İstenilen ürünün, A reaktantının dönüşen miktarına oranı olarak ifade edilir. Kullanılan katalizöre bağlı olarak tamamen farklı reaksiyonlar ve ürünler meydana gelir.

3) Kararlılık (Stabilité) : Kimyasal, termal ve mekanik kararlılık olmak üzere üçe ayrılır. Kısaca katalizörün ömrü ile ilgili bir ifadedir. Katalizörlerin belli bir ömrü vardır. Birkaç dakika içinde ya da 10 yıl sonra bozulabilirler. Katalizörün ömrü bir prosesin ekonomisi için önemli bir kriterdir. Reaksiyon sırasında meydana gelen koklaşma, bozunmalar ve reaksiyon sırasında çıkan bazı gazlar katalizörün zehirlenmesine neden olur. Bu da katalizörün aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

İfade edilen kriterler endüstriyel bir proseste önem sırasına göre sıralanacak olursa;

Seçimlilik > Kararlılık > Aktivite

şeklinde yazılabilir.

Reaksiyonda A bileşeni için verim; dönüşüm ile seçimlilik çarpımından oluşur.

$$V_A = X_A * S_A$$

Heterojen sistemlerde belirli bazı tip faz sınırları vardır ve reaksiyonun gerçekleşmesi için bu sınırların aşılması gerekir. Bu nedenle reaktör tasarımında reaksiyon kinetik denkleminin yanında bazı faz transfer mekanizmalarının da göz önüne alınması gerekir. Heterojen bir gaz – katı reaksiyonunda gerçekleşen adımlar şunlardır. [20]

- 1) Ortamda dolaşan reaktanların katı – sıvı ara yüzeyine ulaşmaları. (Katalizör taneciğinin dış yüzeyine)
- 2) Katalizör delikli ise reaktanların katalizör partikülüne iç transferi,
- 3) Katalizörün iç yüzeyinde reaktanların adsorbe olması,
- 4) Aktif yüzeyde adsorbe olmuş reaktanların reaksiyona girip adsorbe olmuş ürünlere dönüşmesi,
- 5) Adsorbe olmuş ürünlerin desorbsiyonu,
- 6) Katalizörün aktif merkezlerinden katalizör yüzeyine ürünlerin transferi,
- 7) Ürünlerin katı – akışkan yüzeyinden ortama taşınması.

Sistem kararlı hale geldiğinde yukarıdaki yedi adımın tükenme veya oluşma hızı aynı olmaktadır ve dolayısıyla zamana karşı türevi sifıra eşittir. Ancak genellikle bu yedi adımdan birisi reaksiyonun hızını belirleyen adım olmaktadır.

Bu konuda bir örnek verirek, dördüncü adım hız belirleyen adım olursa, hız ifadesini yüzey reaksiyon hızı belirleyecektir.

1.2.2 Katalizör – Destek etkileşimi ve çoklu bileşenli katalizörler

Destek malzemeli katalizörler endüstride geniş yer teşkil etmektedirler. Başlıca petrokimya endüstrisi ve kimya endüstrisinde kullanılmakta ve senede onmilyarlarca dolar değerinde üretilmektedirler. Destekli katalizörler adından da anlaşılacağı üzere küçük miktarlarda katalik aktivite gösteren madde içeren ve gerisi inert özellik gösteren destek malzemesi içeren katalizörlerdir. Destek malzemesi değişik şekillerde olabilir. (pelet, halka, granül, ekstrüde, v.s.) [21]

Özellikle hidrojenasyon ve hidrodhalogenasyon reaksiyonlarında aktif madde olarak kullanılan pahalı metallerin yüksek fiyatları, ucuz destek malzemesi kullanılarak düşürülmektedir. Buna örnek olarak hidrojenasyon katalizörü olarak kullanılan Rh, Re ve Ru metallerini verebiliriz. Bazı katalizörlerde metal yüzdesi % 0.1 mertebelerine kadar inebilmektedir.

Destek malzemesi bazı reaksiyonlarda seçimliliği artırmak için de kullanılabilir. Özellikle reaksiyon seçimliliğinin aktif yüzey alanıyla ilişkili olduğu durumlarda destek malzemesinin seçimi önem kazanmaktadır. Yüksek seçimlilik, ürünün saflaştırma giderlerini azaltması ve verimlilik bakımından önemlidir. [22]

Genellikle destek malzemesi olarak gözenekli katılar kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak alüminyum oksit, silika jel, magnezyum oksit, titanyum oksit, aktif karbonu verebiliriz.

Hidrojenasyon reaksiyonları destek malzemeli katalizörlerin en eski ve en geniş kullanım alanlarından biridir. Genel olarak kullanılan metaller başlıca, Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru ve Ag olarak verilebilir. Bu maddeler sayısız reaksiyonlarda kullanılmaktadır. [23]

Bir çok hidrojenasyon katalizörü çok ince dağılmış toz aktif karbon destek kullanılarak imal edilmektedir. Kloronitrobenzenin ve krotonik asit'in hidrojenasyonu reaksiyonunu bu tip bir reaksiyona örnek gösterebiliriz. Bu reaksiyonlarda % 1 Platin ya da % 2 Palladyum içeren aktif karbon katalizör kullanılmıştır. [24]

Tablo 1.6: Bazı Önemli katalizör destekleri

Destek Malzemesi	Yüzey Alanı (m²/g)	Uygulama Alanı
Gamma alumina	160-250	Parçalama Reaksiyonları
Alfa alumina	5-10	Asetilen hidrojenasyonu
Aktif karbon	600-1800	Hidrojenasyon
Silika jel	200-800	NO _x indirgemesi
Seramik (Korundum)	0.5-1	Seçimli oksidasyon
TiO ₂	40-200	Oksidasyon

Destekli katalizörlerde, destek malzemesi her zaman yüksek metal dispersiyonu sağlayamaz çünkü metal ile destek arasında değişik fiziksel ve kimyasal etkileşimler söz konusu olabilir. Bu etkileşimler başlıca ,

- a) Elektronik etkiler : elektron transferi
- b) Çekim kuvvetleri : Van der Waals kuvveti
- c) Metal yüzeyinde indirgenmiş destek malzemesi oluşumları
- d) Sınır yüzeyinde yeni faz oluşumlarıdır.

1.2.3 Katalitik Etkiyi artıran maddeler

Katalitik etkiyi artıran maddeler (promotörler), kendileri katalitik etkileri olmamalarına rağmen beraber oldukları katalitik özellik gösteren malzemelerin aktivitelevlerini artıran maddelerdir. Bu malzemelerin katalitik aktivitelevyi nasıl artırdığı tam olarak bilinmemektedir. Genel olarak üç çeşit katalitik etkiyi arttırıcı maddeler vardır.

-Yapısal promotörler katalizör yüzey yapısını değiştirerek reaksiyon seçimliliğini pozitif yönde etkilerler.

- Elektronik promotörler aktif fazda disperse olmuşlardır ve katalizörlerin elektronik karakterini değiştirirler.

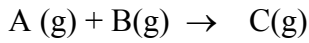
- Zehirlenmeyi önleyici promotörler aktif fazı ortamda bulunması muhtemel zehirlerden korur.

Tablo 1.7 : Kimya Endüstrisinde kullanılan başlıca katalizörler

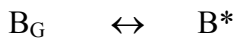
Katalizör	Katalitik etki arttırıcı	Fonksiyon
Alumina	Silika	Termal dayanıklılık
Pt/ Alumina	Re	Sinterleşmeyi engelleyici
Silika jel	Pt	CO oksidasyonu artırıcı
Ni/ seramik	K	Koklaşmayı engelleyici

1.2.4 Heterojen katalitik sistemlere ait reaksiyon mekanizmaları

Langmuir-Hinshelwood Mekanizması ilk kez 1921 yılında ortaya atılmıştır. Mekanizma, her iki reaktanın katalizör yüzeyinde farklı aktif merkezler üzerinde adsorbe olduğunu ve reaksiyona girdiği kabulünü içermektedir. [25]



Reaksiyonuna ait denge reaksiyonlarını,



şeklinde yazabiliriz.

Yukarıdaki reaksiyon denklemlerinde * işaretli parçacıklar, katalizör aktif merkezinde adsorbe olmuş reaktan ve ürünleri göstermektedir.

Yukarıdaki bütün reaksiyon denklemlerinden herhangi biri reaksiyon hızını belirleyen adım olabilir ancak biz burada 3. adımı yani yüzey reaksiyon kademesini hızı belirleyen adım seçelim. Bu durumda aşağıdaki hız ifadesini türetebiliriz,

$$r_{A'} = k \theta_A \theta_B = \frac{k K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

Yukarıdaki denklemde θ_A ve θ_B aktif merkezleri A ve B gazları tarafından işgal edilmiş fraksiyonları belirtir.

Bu denklemi çeşitli sınır halleri belirleyerek değişik reaksiyon hız ifadelerini ulaşabiliriz. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir.

1) Eğer her iki reaktanın zayıf olarak adsorbe olduğu kabul edilirse, K_A ve $K_B \ll 1$ olur ve bu durumda reaksiyon hız ifadesi,

$$r_{A'} = k' p_A p_B$$

olur.

k' ise ,

$$k' = k K_A K_B$$

olarak alınmıştır.

Başka bir deyişle reaksiyon hızı her iki reaktana göre birinci dereceden , toplam 2. dereceden olur.

2) Eğer A reaktanı zayıf, B reaktanı kuvvetli adsorbe oluyorsa $K_A \ll 1 \ll K_B$ olur ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi sadeleşir.

$$r_A' = \frac{k'' p_A}{p_B}$$

bu denklemde k''

$$k'' = \frac{k K_A}{K_B}$$

şeklinde olur.

Olası diğer iki durumu düşünelim.

a) A reaktanının düşük kısmi basınçlarında B'nün kısmi basıncı sabit kabul edilebileceğinden reaksiyon hız denklemi aşağıdaki ifadeye dönüşür.

$$r_A' = k K_A p_A \frac{K_B p_B}{1 + K_B p_B} \approx k' p_A$$

Bu durumda reaksiyon hızı A reaktanın kısmi basıncı ile doğru orantılıdır.

b) Reaksiyon hızı $\theta_A = \theta_B$ olduğunda maksimuma ulaşır.

Bu durumda $K_A p_A = K_B p_B$ olur.

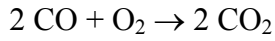
c) A reaktanının yüksek kısmi basıncında ise,

$$r_A' = \frac{k''}{K_A p_A} \approx k' \frac{1}{p_A}$$

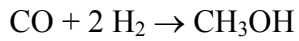
bu durumda reaksiyon hızı A reaktanın kısmi basıncı ile ters orantılıdır.

Langmuir-Hinshelwood mekanizmasının birçok reaksiyon için geçerliliği kanıtlanmıştır . Bu reaksiyonlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir.

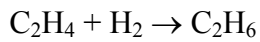
1) Platin bazlı katalizörlerde CO oksidasyonu,



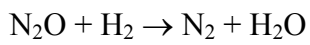
2) ZnO katalizör üzerinde metanol sentezi,



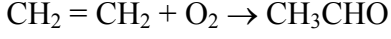
3) Bakır katalizörlerde etilen hidrojenasyonu



4) Platin ve Altın katalizörler üzerinde N_2O indirgenmesi



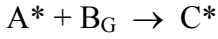
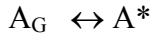
5) Palladyum bazlı katalizörlerde etilen oksidasyonu,



örnek olarak verebiliriz.

Eley-Rideal Mekanizması, 1943 yılında sadece reaktanlardan birinin aktif merkez üzerinde kemisorbsiyonu esasına dayanarak ortaya atılmıştır. Kimyasal olarak adsorbe olan komponent daha sonra gaz fazındaki diğer reaktanla reaksiyona girerek kemisorbe olmuş ürünü oluşturur. [26]

Reaksiyon mekanizmasını aşağıdaki gibidir.



Bu durumda A reaktanının aktif yüzeyde kemisorbsiyon kademesi hızı belirleyen adım olmaktadır. Bu mekanizmaya göre türetilen reaksiyon hız ifadesini yazalım,

$$r_{\text{eff}} = k \theta_A P_B = \frac{k K_A P_A P_B}{(1 + K_A P_A)}$$

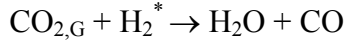
Yukarıdaki reaksiyon hız denklemine göre p_A arttıkça reaksiyon hızı,

$$r_{\text{eff}} = k p_B$$

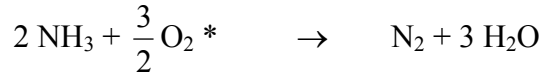
değerine ulaşacaktır.

Eley-Rideal mekanizmasıyla açıklanabilecek bazı önemli katalitik reaksiyonlar aşağıdaki belirtilmiştir.[27]

1) CO₂ 'nin hidrojenle indirgenmesi



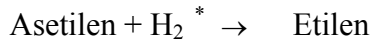
2) Platin katalizörlerde amonyak oksidasyonu,



3) Siklohekzenin hidrojenasyonu,



4) Asetilenin Nikel veya Demir katalizör üzerinde seçimli hidrojenasyonu, [28]



örnek olarak gösterebiliriz.

1.3 Çamur tipi reaktör

Çamur (slurry) tipi reaktör, 3 fazı da beraberinde içeren reaksiyonlarda kullanılan bir reaktör tipidir. Yani katı, sıvı ve gaz fazları içerir. Genel olarak katalizör katı fazındadır ve sıvı – gaz fazındaki reaktanlarla tepkimeye girer. [29]Antrakinin prosesiyle hidrojen peroksit üretimi ve doymamış sıvı yağların hidrojenasyonu bu reaktör tipine örnek olarak gösterilebilir.[30] Şekil 1.1’de bu reaktör tipine ait bir şekil sunulmuştur.

Çamur yatak tipi reaktörlerin akışkan yatak tipli reaktörlerden farkı olduğu nokta sıvı fazda bulunan akışkandan kaynaklanmaktadır. Yani akışkan yataklarda gaz habbecikleri katı faz içerisinde yükselirken, çamur yataklarda gaz faz sıvı-katı faz içerisinde yükselmektedir.

Bir başka farklı nokta ise çamur yataklarda katalizör sıvı içerisinde askıda bulunurken akışkan yataklarda askıda bulunan reaktan olan gazın kendisidir.

Bu yatak tipinin en önemli avantajlarından birisi partiküller arası difüzyon direncinin oldukça düşük olmasıdır. Bu nedenle çamur tipi reaktörlerin oldukça yüksek aktiviteli katalizörler için anlamı, global reaksiyon hızının sabit yataklı reaktörlere göre oldukça yüksek olmasıdır. Partikül içi difüzyon direncinin düşük olabilmesi için partiküllerin oldukça küçük olması gerekir. (mikron mertebesinde)

Katalizör içinde bulunan delikler içerisindeki reaktan gazların difüzyon hızları genelde oldukça düşüktür. (10^{-5} cm²/s) Genelde gazların kendi difüzyon hızlarının 10^{-2} cm²/s civarında olduğu düşünüldüğünde oldukça düşük bir değer olduğu düşünülebilir. [31]

Çamur yatak tipi reaktörlerde karşılaşılan başlıca işletme problemi, toz halindeki katalizörü yatak içerisinde askıda tutabilmektir. Diğer önemli bir problem ise, reaksiyon bitiminde katalizörü sıvı ortamdan ayırabilmek için yaşanan vakit kaybıdır. Çıkış hatlarına konulan elek ve benzeri filtreler genellikle tıkanmakta veya problemlere yol açabilmektedir. [32]

Günümüzde birçok hidrojenasyon reaksiyonu çamur tip reaktörlerde yapılabilmektedir. Katalizör toz şeklinde olup genel olarak ortalama 100 mikron civarında bir büyüklüğe sahiptir ve sıvı içerisinde asılı pozisyonda bulunmaktadır. Akışkan yatak tipinden farkı, mekanik olarak sistem karıştırılmasına rağmen katalizör tanecikleriyle sıvı arasındaki bağıl hızın çok daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Başka bir deyişle çamur reaktör tipinde, katalizör tanecikleri sıvıyla beraber hareket etmektedirler.[33]

Küçük tanecik boyutları, sıvı içerisindeki düşük difüzyon katsayıları ve düşük bağıl hızlar kütle transfer katsayısının düşük olmasına sebep olmaktadır. Bununla beraber, yüksek ısı iletkenliği ısı transfer katsayısını artırır. Bu da katalizör taneciğiyle ortam arasındaki sıcaklık farkını azaltıcı yönde bir özellik göstermesi anlamına gelmektedir. Bu nedenle, çamur tipi reaktörlerde dış ısı transfer katsayısı sınırlaması oldukça azdır ve ihmal edilebilir. [34][35]

Çamur tipi reaktör modelinde katalizör partiküllerinin sıvı içerisinde iyi karıştığı kabul edilmektedir (karıştırmalı akışlı reaktör modelinde olduğu gibi). Halbuki gaz habbecileri tam anlamıyla bir karışma olmadan sıvı içerisinde yükselip sistemi terk edebilmektedirler. Bu yüzden hidrojenasyon reaksiyonları haricinde sıvı seviyesiyle gaz konsantrasyonu arasında bir bağlantı vardır. Aşağıda reaksiyon ortamında gerçekleşen adımlar seri halinde sunulmuştur.[36]

1) Ortamda dolaşan reaktanların katı – sıvı ara yüzeyine ulaşmaları. (Katalizör taneciğinin dış yüzeyine)

2) Katalizör delikli ise reaktanların katalizör partikülüne iç transferi,

3) Katalizörün iç yüzeyinde reaktanların adsorbe olması,

4) Aktif yüzeyde adsorbe olmuş reaktanların reaksiyona girip adsorbe olmuş ürünlere dönüşmesi ve tekrar desorbsiyonu.

Yukarıda belirtildiği gibi sıvı yatak boyunca yükselen gaz tanecikleri mekanik karıştırma olmaksızın da ana fazda homojen şartlar oluşmasını sağlar. Bu nedenle 3 numaralı adımdan oluşabilecek reaksiyon hız kayıpları göz ardı edilebilir. Diğer dört adım için genel reaksiyon ifadesini yazalım.

Burada birinci dereceden reaktan konsantrasyonuna bağımlı tek yönlü katalitik bir reaksiyon düşünülmüştür. Bu durumda reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki ifadeyi alır.[37]

$$r_v = k a_c C_s$$

Kütle transfer işlemleri için hız ifadeleri de aşağıda verilmiştir.

$$r_v = k_g a_g (C_g - C_{ig})$$

$$r_v = k_g a_g (C_{iL} - C_L)$$

$$r_v = k_c a_c (C_L - C_{s,,})$$

Yukarıdaki reaksiyon denklemlerinde a_g ve a_c gaz ve katı ara yüzey alanlarını, k_g ve k_c kütle transfer katsayılarını, C_g ve C_L gaz ve sıvı ortamdaki madde konsantrasyonlarını, C_{ig} , C_L ve C_s ise ara yüzeylere ait madde konsantrasyonlarını belirtir.

Şekil 1.1 Çamur yatak tipi reaktöre ait genel görünüm

Eğer gaz – sıvı ara yüzeyinde denge oluştuysa, $C_{ig} = H C_{iL}$

olur.

Yukarıdaki beş denklemi toplarsak reaksiyon hızını gazdaki reaktan konsantrasyonuna bağımlı olarak aşağıdaki gibi yazabiliriz.[38]

$$r_v = k_0 a_c C_g$$

Bu ifadeyi yukarıdaki denklemlerde yerini koyduğunda,

$$\frac{1}{k_0} = \frac{a_c}{a_g} \frac{1}{k_g} + \frac{a_c}{a_g} \frac{H}{k_L} + \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right)$$

şeklinde ifade edilir.

1.3.1 Çamur Yatak Reaktörlerde Gaz – Sıvı arası Kütle Transfer Katsayıları

Yukarıdaki denklemde yer alan k_g katsayısına ait değerler genellikle yetersiz kalmaktadır. Sıvı içerisinde yukarı çıkan gaz habbesi bir gaz karışımı olsa bile, bu tür ortamlarda az çözünen gazlar için en büyük direnç sıvıdadır. Dolayısıyla k_L genellikle gaz – sıvı kütle transferinde önemli bir katsayıdır. Literatürde birçok değişik reaksiyon için k_L değerleri verilmiştir. [39]

Sıvı kütle transfer katsayısını belirleyen faktörlerden birisi de reaktörün geometrisidir. Burada reaktör geometrisi ile kasıt edilen, karıştırıcı çapı, reaktörün çapı, reaktör boyu ve karıştırıcının dönüş hızıdır. Aşağıdaki verilen korelasyonda bu etkilerin katsayı üzerindeki etkileri belirtilmiştir.[40]

$$k_L = 0.592 D_A^{1/2} (\sigma / \nu)^{1/4}$$

Yukarıdaki denklemde birim sıvı miktarı için gerekli enerji dağılım oranı olarak tanımlanan σ [erg / (s) (g)] ise

$$\sigma = \frac{N_p \rho_L N^3 D_I^5}{W} \phi$$

tanımlanmıştır.

Bu denklemde D_I karıştırıcının çapını, D_A reaktanın sıvı içerisindeki moleküler difüzyon katsayısını, ν kinematik viskoziteyi, k_L sıvı tarafı kütle transfer katsayısını, N reaktöre ait karıştırıcının devir sayısını, W ise çamur yatak içindeki toplam kütleyi göstermektedir.

N_p ise reaktöre ait güç numarasını belirtmektedir. Aşağıdaki denklemde açılımı bu sayının açılımı belirtilmiştir

$$N_p = \frac{P}{\rho_L N^3 D_I^5}$$

Güç sayısı başlıca reaktör geometrisiyle ilgilidir ancak genel olarak gaz – sıvı sistemlerinde 10 olarak kabul edilir. P ise karıştırıcıya uygulanan gücü simgelemektedir. Yukarıdaki denklemde yer alan Φ ise ,[41]

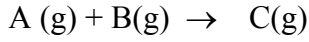
$$\Phi = 1 - 12.6 Q / ND_I^3$$

olarak verilmiştir.

Bu korelasyon metodu, çamur yatak tipi reaktörlerde reaktör geometrisinin reaksiyon hızı üzerindeki etkilerini açıklamaktadır.

1.3.2 Çamur Yatak tipi Reaktör Modeli

Çamur yatak tipi reaktörde giriş ve çıkış akımlarının olmadığını kabul edersek basit bir kesikli reaktör tipi olarak sadeleştirilmiş oluruz. Çamur yatak reaktör içinde gerçekleşen ve reaktanları gaz fazında olan aşağıdaki reaksiyonu düşünelim. [42]



Reaksiyon üç fazlı ortamda gerçekleşmektedir. Burada gaz taneciklerinin inert olan sıvı içerisinde katı katalizör partikülleriyle karşılaştıklarını varsaymaktayız.

Reaktörün mükemmel karıştığını kabul edersek konsantrasyonların reaktör içerisinde homojen dağıldığını düşünebiliriz. Bu noktada dV büyüklüğünde bir reaktör hacminde kütlenin korunumu denklemini yazıp bütün reaktör boyunca bu denklemi genişletmek gerekir. Eğer r_v pozitif bir reaksiyon hızı olarak kabul edersek,[43]

$$-d(Q_g C_g) - r_v dV = 0$$

olur.

Buradan da temel dizayn denklemini aynen kesikli reaktörlerde olduğu gibi,

$$\theta = \int_{C_f}^{C_g} \frac{dC}{r_v}$$

şeklinde tanımlayabiliriz.

Bu denklemde θ kesikli reaktöre ait alıkonma süresini tanımlamaktadır.[44]

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

2.1.1 Monokloroasetik asit

Denemelerde kullanılan MCA, Ak-kim Kimya San. ve Tic. A.Ş. üretimi ilaç kalitesi MCA olup % 99.5 saflıktadır.

2.1.2 Dikloroasetik asit

Denemelerde kullanılan Dikloroasetik asit, Clairant AG üretimi olup % 99.0 safiyettedir..

2.1.3 Asetik Asit

Denemelerde kullanılan Asetik Asit British Petroleum üretimi olup % 99.5 saflıktadır.

2.1.4 Monokloroasetik asit çözeltisi

Denemelerde, besleme çözeltisi olarak % 85 MCA, % 10 DCA ve % 5 Asetik Asit içeren ham monokloroasetik asit çözeltisi kullanılmıştır. Bu karışım kendisini oluşturan maddeler birbiri içerisinde karıştırılarak hazırlanmıştır.

2.1.5 Hidrojen gazı

Denemelerde BOS firmasından kromatografik saflıkta (% 99.999) hidrojen gazı temin edilmiştir.

2.1.6 Azot Gazı

Denemelerde, tartetme işleminde kullanılmak üzere yine BOS firmasından kromatografik saflıkta azot gazı (% 99.999) temin edilmiştir.

2.1.7 Palladyum Nitrat Çözeltisi

Deneylerde katalizör amaçlı kullanılan Palladyum Nitrat çözeltisi Johnson Matthey firmasından temin edilen % 100'lük toz paladyum metalinin, nitrik asit içerisinde çözülmesiyle elde edilmiştir.

2.1.8 Rodyum Nitrat Çözeltisi

Denemelerde kullanılan Rodyum Nitrat çözeltisi Johnson Matthey firması üretimi olup, % 100 saflıktadır.

2.1.9 Hegzakloroplatinik Asit Çözeltisi

Platin bazlı katalizörleri hazırlamak amacı ile kullanılan hegzakloroplatinik asit çözeltisi Hereaus A.G. üretimi olup, % 100 saflıktadır.

2.1.10 Nitrik Asit

Denemelerde platin grubu metalleri çözmek amacı ile kullanılan nitrik asit Merck A.G. üretimi reaktif kalite olup, 2.5 litrelik ambalajda satın alınmıştır.

2.1.11 Hidroklorik asit Çözeltisi

Denemelerde platin grubu metalleri çözmek amacı ile kullanılan hidroklorik asit % 37'lik olup, Merck A.G. üretimi reaktif kalitedir.

2.1.12 Sodyum Hidroksit Çözeltisi

Deneylerde kullanılan % 32'lik sodyum hidroksit çözeltisi Ak-kim Kimya San. ve Tic. A.Ş. üretimi olup teknik kalitedir.

2.1.13 Aktif Karbon

Bütün çamur tipi yatak denemelerinde destek malzemesi olarak CECA (Fransa) şirketinin 3S kodlu toz aktif karbonu kullanılmıştır. (10 – 200 μ). Şirket tarafından verilen değerlerde aktif karbon yüzey alanı 980 m²/g olarak verilmiş ve bu değerler \pm % 5 hassasiyetle BET cihazıyla doğrulanmıştır.

2.2 Katalizörlerin hazırlanması

Deneylerde kullanılan katalizörlerin destek malzemesi olarak literatürde de olduğu gibi aktif karbon seçilmiştir. Bunun temel sebebi diğer destek malzemeleri ile Palladyum metali arasındaki bağın zayıf karakterde olmasından ve diğer destek malzemelerinin oldukça korozif olan ortam şartlarına dayanmamasından kaynaklanmaktadır.[45]

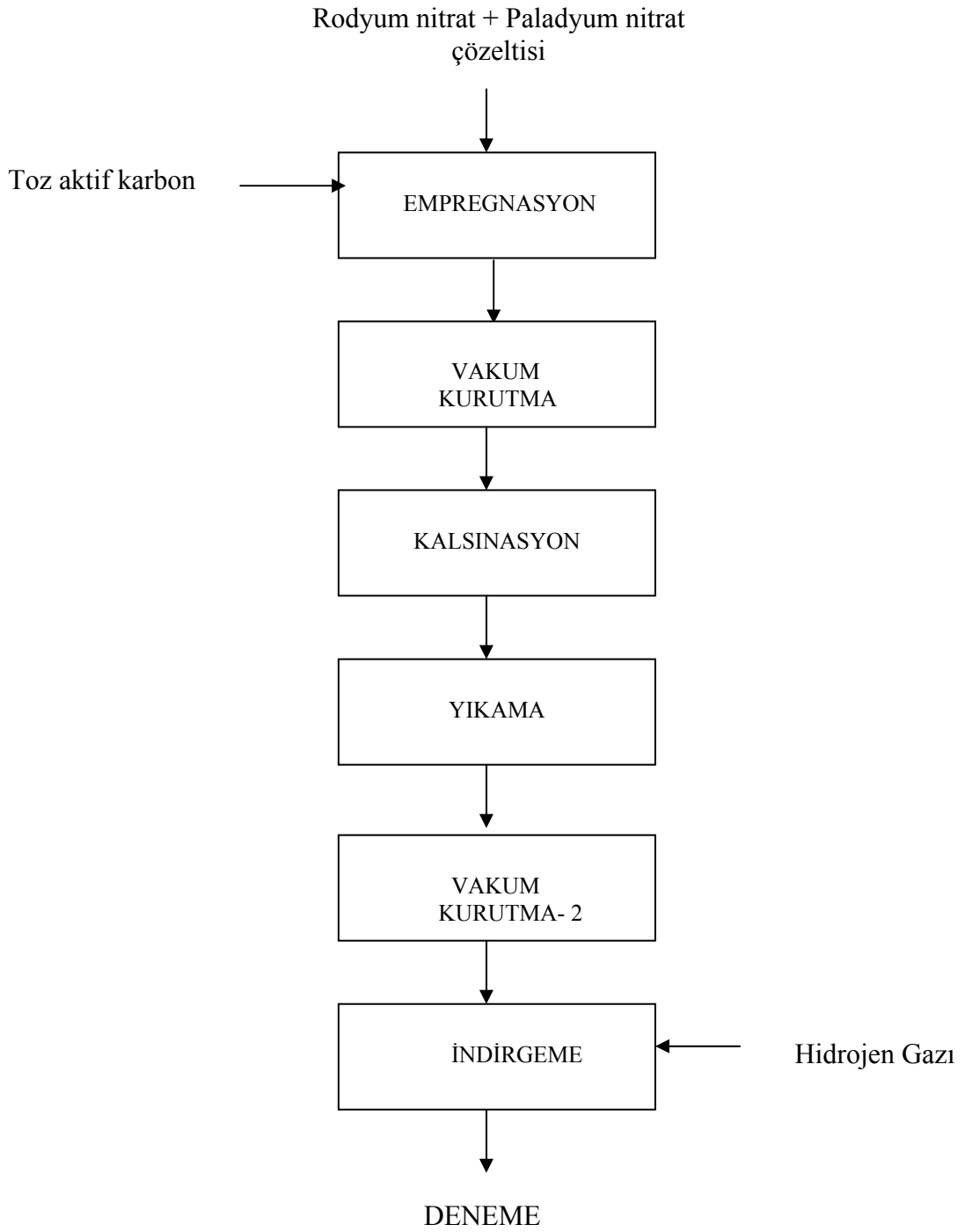
Destek malzemesi olan aktif karbon olası bir sülfür ya da yabancı metal kirlenmesini önlemek için, empregnasyon öncesi % 5'lik HCl sulu çözeltisiyle yıkanmış ve tekrar saf suyla yıkanıp vakumda 50 °C'de kurutulmuştur.

5 litrelik polietilen kaplar içine alınan 1'er litrelik % 5 Rh, % 5 Pd ve % 5 Pt içeren sulu çözeltiler aktif karbon destek malzemesine homojen bir şekilde emdirilmiş, sonra 70 °C'de havayla daha sonra da , 50 °C 'de vakum altında 4 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır .

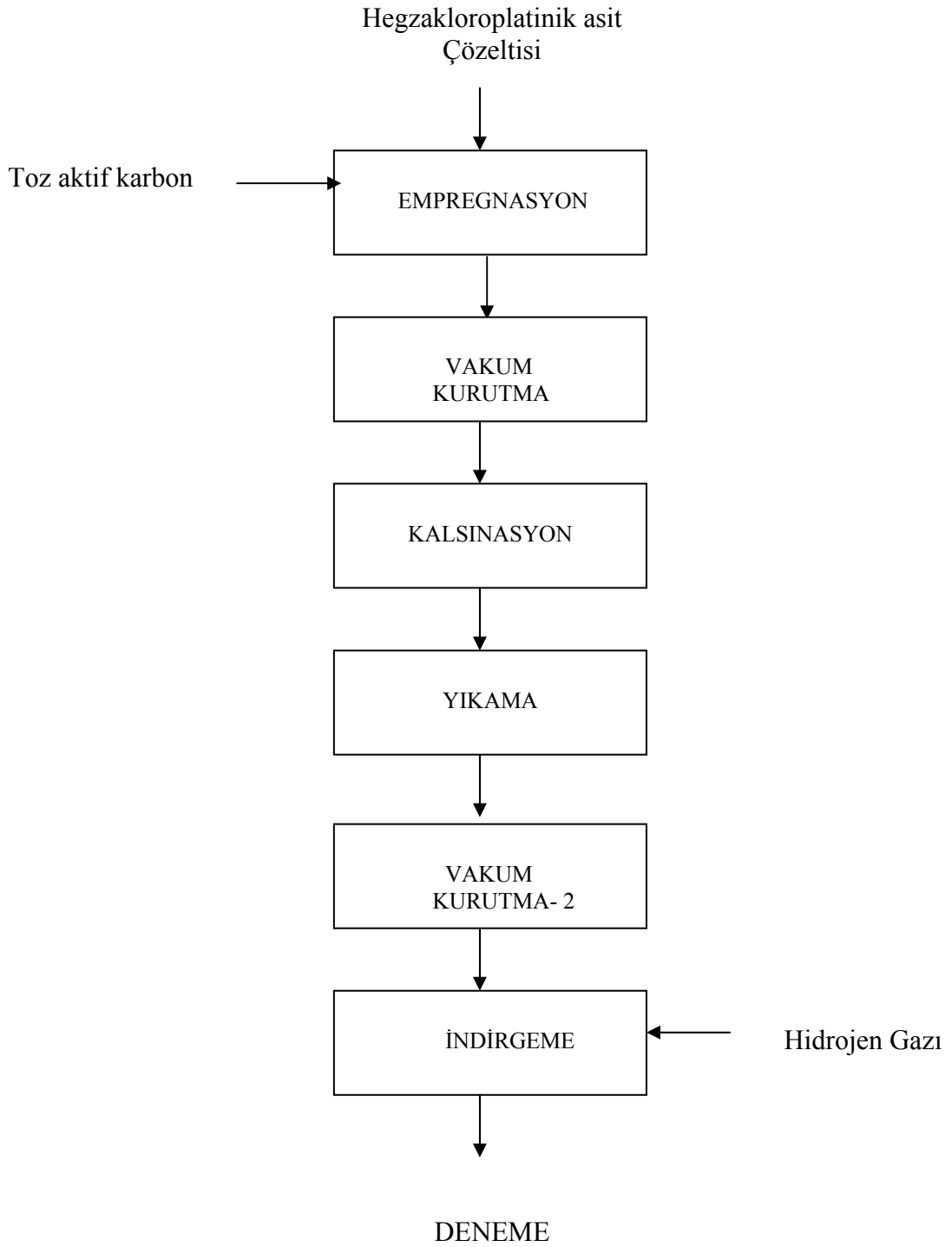
Kullanılan empregnasyon çözeltileri ise sırasıyla; Amonyum hegzaklororodat (Rh) , Palladyum nitrat (Pd), Hegzakloroplatinik asit (Pt) çözeltileridir. Kurumuş katalizörler içi sızdırmaz refrakter malzemeden mamul boru tipi bir kül fırınına alınmış ve sonra azot basıncı altında 300 - 800 °C arasında kalsinasyona uğratılmıştır. 2 saat süren kalsinasyon işleminden sonra katalizör yine azot basıncı altında yavaş bir şekilde 6 saatte oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Elde edilen katalizörler son olarak 130 °C 'de atmosferik basınçta kromatografik safliktaki hidrojen gazıyla indirgenip kullanıma hazır hale getirilmiştir. Başka bir deyişle deneylerde kullanılan katalizörler, her zaman metalik halde olacak şekilde hazırlanmışlardır.

Şekil 2.1 ve 2.2'de Platin grubu katalizörlerin hazırlanmalarına ait akım şeması verilmiştir.



Şekil 2.1 Palladyum – Rodyum Bazlı Katalizörlerin Hazırlanması



Şekil 2.2 Platin Bazlı Katalizörlerin Hazırlanması

2.3 Katalizörlerin karakterizasyonu

2.3.1 Katalizör Yüzey Alanı Ölçümü

Katalizörlere ait yüzey alanları azot gazının fiziksel adsorbsiyonuna dayanan Brunauer-Emmett – Teller metodu kullanılarak tayin edilmiştir. Bu amaçla katalizör alanları Quantachrome 17S marka ve model bir BET cihazıyla ölçülmüştür.

2.3.2 Metal Yüzey Alanı Ölçümü

Geliştirilen katalizörlere ait metal yüzey alanı hesaplanması için karbon monoksit kemisorbsiyon metodu kullanılmış ve Quantachrome ChemBET 3000 cihazıyla ölçüm yapılmıştır.

2.3.3 Katalizör Partikül Dağılımı Analizi

Elde edilen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası partikül dağılımı analizleri ise TÜBİTAK'ta Master Sizer-X adlı lazer tarama cihazı tarafından yapılmıştır.

2.3.4 Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) Ölçümleri

Denemeler, Quantachrome ChemBET 3000 marka ve model bir cihazda önde silindirik bir fırını olan, programlanabilen bir kontrol edici ile sıcaklık kontrolünün yapıldığı bir sistemde gerçekleştirilmiştir.

Numuneler (yaklaşık 70 mg elenmiş numune) denemeden önce vakum altında 2 saat kurutulmuştur. Denemeler 600 ° C 'ye kadar 10 ° C/dk ısıtma hızı ile 70 ml/dk hidrojen akış hızında % 10 H₂ + % 90 N₂ gaz karışımı kullanılarak yapılmıştır.

2.3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri

Geliştirilen katalizörlere ait görüntüler, uyarma gerilimi 1 – 20 kV ve 25 – 10,000 büyütme kapasitesine sahip olan FP4 PLUS marka ve model Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) elde edilmiştir.

2.3.6 Katalizörlerin Metal Yüzdelerinin Tayini

Seçilen destek (support) tipine ve şekline göre değişen yüzey alanları ve partikül dağılım olduğundan her denenen katalizör tipine göre analizler yapılmıştır. Reaksiyon öncesi ve sonrası katalizör konsantrasyonu spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. (Palladyum , Rodyum ve Platin metal yüzdelerinin tayini)

2.4 Katalitik Reaksiyon Çalışmaları

Gerek deneysel çalışma kolaylığı, gerekse kinetik parametreleri daha ayrıntılı olarak inceleme olanağı, tez çalışmalarımızda çamur (slurry) tipi reaktör modelinin uygulanmasına yol açmıştır. Bu nedenle reaksiyona ait kinetik parametreler incelenirken, çamur tipi reaktör modeli kullanılmıştır.

Literatürdeki araştırmalara baktığımızda hem sabit yatak hem de akışkan yatak sistemlerin kullanıldığını görmekteyiz. Ancak hem her belgede reaksiyon hız ifadesinin çamur yatak sisteminde belirlenmesi, bize literatür ile karşılaştırma yapma fırsatı vermektedir.

2.4.1 Kesikli Tip Hidrojenasyon Deney Düzeneği

Çamur (slurry) tipi reaktör modelinde katalizör reaktör içerisinde askıda tutulmaya çalışılır. Bu da iyi bir karışma neticesinde mümkün olabilmektedir. Karışım içerisindeki yukarı doğru yükselen gaz tanecikleri de katalizörü askıda tutmaya yardım etmektedir.

Askıdaki katalizör partikülleri, genellikle boyutlarının büyük olabilmesi için bir destek (support) üzerinde empregne edilmişlerdir. Bu sayede reaksiyon sonucunda tüm katalizörün filtrasyonla tutulabilir. Sıvı – gaz film tabakasını geçen gaz reaktan daha sonra aktif merkeze diffüze olarak sıvı reaktanla reaksiyona girmektedir.

Çamur tipi yatak denemeleri için karıştırılmalı akışlı emaye kaplı bir reaktör kullanılmıştır. Hidrojen gazı bir dip dağıtıcısından gelmekte olup dağıtıcı 250 –500 mikron arasında delik çapına sahiptir. Çıkış gaz hattına konan bir PTFE kaplı RICHTER CHEMIE marka diyafram tipi bir vana ile basınç ayarlanmaktadır.

Bu amaçla 1995 Pfaudler A.G. marka ve model emaye kaplı 5 lt'lik karıştırıcılı reaktör kullanılmıştır. Reaktör içinde sızdırmazlığı sağlamak üzere karıştırıcı üzerinde Burgmann marka mekanik salmastıra düzeneği mevcut olup 6 bar basınçta çalışabilmektedir.

Reaktör içerisindeki karıştırmanın muntazam olabilmesi için iki adet emaye kaplı dalgakıran mevcuttur. Bu dalgakıranlardan birisinin içerisinde bulunan numune hattı sayesinde reaksiyon karışımına ait numune alınabilmektedir.

Reaktör sıcaklığı, reaktör gövdesinde bulunan ısı ceketi sayesinde kontrol edilmektedir. Reaktör sıcaklık kontrolü cekete bağlı ½ “'lik 6 atü'lük (163 ° C) doygun buhar ile yine cekete bağlı olan ½ “ soğutma suyu hatlarıyla yapılmaktadır.

Reaktan olan hidrojen gazı % 99.99 (kromatografik) saflıkta olup kalibre edilmiş bir rotametreden geçmek suretiyle akış miktarı ölçülmekte ve reaktöre bağlı olan PTFE kaplı bir diyafram tipi manometre vasıtasıyla reaktör basıncı ölçülebilmektedir.

Reaksiyon sonucunda karıştırma durdurularak katalizörün dibe çökmesi sağlanmakta ve üstte kalan temiz çözelti SCHOTT marka poröz camdan yapılmış bir filtreden geçerek numune alınıp analiz edilmektedir. Ayrıca gaz çıkış hattına bağlanan bir gaz yıkama şişesi sayesinde gaz analizleri yapılabilmektedir. Çıkış hattına koyulan bir yoğunlaştırıcı vasıtasıyla çıkan asetik asit buharları reaktöre geri gönderilebilmektedir. Bu sayede reaksiyon stokiyometrisi bozulmamakta ve dönüşüm hesaplamaları doğru olarak yapılabilmektedir.

Deney düzeneğine ait akım şeması Şekil 2.3'de sunulmuştur.

Şekil 2.3 Çamur Tipi Reaktör ve Sistemi

Hidrodeklorinasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin kararlılıklarını incelemek amacı ile mevcut olan reaksiyon sistemine ilave olarak Prominent marka 40 lt/saat maksimum kapasiteli PTFE gövdeli bir diyafram pompa eklenmiştir. Bu pompa vasıtasıyla reaksiyon karışımına sürekli bir ham MCA çözeltisi besleme olanağı sağlayıp, katalizördeki olası bir deaktivasyon süreci incelenmiştir.

Bunlara ilave olarak reaktör çıkışına 1 inçlik PTFE (teflon) kaplı bir diyafram vana yerleştirilerek ürünlerin çıkışı sağlanmıştır.

Toplam 200 saat'lik çalışma esnasında herhangi bir deaktivasyon ya da çözültide renk oluşumu gözlenmemiştir.

2.4.2 Reaksiyon Koşulları ve Analiz Sistemi

Denemelere başlanmadan önce hidrojen ve gaz rotametreleri kalibre edilmiştir. Daha sonra monokloroasetik asit çözeltisi reaktör içerisinde hazırlanmakta ve tüm sistem 10 L /dak debili azot gazıyla olası oksijen birikmelerine karşı temizlenmiştir.

Absorber'e deionize su konularak sirkülasyon sağlandıktan sonra reaktörün karıştırıcısı açılmış ve katalizör reaktöre konulmuştur. Daha sonra reaktörün tüm flanşları kapatılarak buhar vanasını açmak suretiyle reaktör ısıtılmaya başlanmıştır.

Reaktör istenilen sıcaklığa geldikten sonra azot gazı kapatılarak sisteme 100 L /saat debide hidrojen gazı beslenmiş ve 1 saat sonunda karıştırıcı kapatılarak numune vanasında numune alınmıştır.

Numune alındıktan sonra reaktöre bağlı 6 atü'lük buhar vanası kapatılır. Sonra yine reaktöre ısı ceketine bağlı soğutma suyu hattı açılmak suretiyle reaktör soğumaya alınmıştır. Karışım 60 ° C'ye geldikten sonra ise 100 litrelik bir polietilen bidona alınmış ve donma tehlikesine karşılık üzerine 50 litre deiyonize su ilave edilmiştir. Daha sonra içindeki katalizör dekantasyonla ayrılmak üzere bekletilmeye alınmıştır.

Alınan numune mavi bant filtre kağıdından süzildikten sonra analiz için HPLC cihazına gönderilmiştir.

2.4.2.1 Reaksiyon Ürünlerinin Analizi

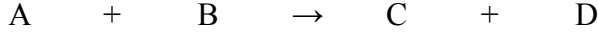
Reaksiyon sonucu mavi bant filtre kağıdından süzülen 5 gram numune 100 ml'lik bir bajon jöjeye tartılır. Daha sonra üzerine deionize su ilavesi ile 100 ml'ye seyreltilir. Son olarak da 50 µL 'lik bir cam şırıngayla HPLC cihazına verilir.

Denemelerde harcanan dikloroasetik asit (DCA) miktarının tayini için HP 1100 serisi bir HPLC cihazı kullanılmıştır. Cihazın ultraviolet (uv) detektörü vardır ve 210 nm'deki absorpsiyonlar ölçülmüştür

Enjeksiyon kısmında 20 µL'lik bir enjeksiyon sarmalı vardır. Cihazın pompası isotaktik modda, 0.6 mL/dak hızda ve 45 barda çalıştırılmıştır. Çalışma çözeltisi olarak HPLC kalitesinde %1'lik fosforik asit çözeltisi kullanılmıştır. Wescan marka anyon değiştirici kolon vasıtasıyla klorlanmış asetik asit türevleri (MCA, DCA, TCA) ,asetik asit ve ortamda bulunması muhtemel olabilecek hidroliz ürünleri (glikolik asit , aldehitler , vs...) birbirinden ayrılarak konsantrasyonları belirlenmiştir

Gaz ürün hattına konan bir yoğunlaştırıcı vasıtasıyla yoğunlaşan gazlardan sonra geriye kalan Hidroklorik asit buharları bir absorpsiyon sistemine yönlendirilerek suda absorblanmakta ve 1 N'lik potasyum kromat çözeltisi indikatörlüğünde 0.25 N'lik AgNO₃ titrasyonu yapılarak oluşan HCl (Hidroklorik asit) miktarı ve hızı belirlenmektedir.

2.5 Reaksiyon Hızlarının Hesaplanması



Şeklinde olan gaz – sıvı reaksiyonumuzda reaksiyon hızını tanımlayalım.

$$r = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{-dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt}$$

Burada başlangıç reaksiyon hızını herhangi bir reaktan için kolayca yazabiliriz.

$$r_0 = \frac{-dC_{A0}}{dt} = \frac{-dC_{B0}}{dt} = \frac{dC_{C0}}{dt} = \frac{dC_{D0}}{dt}$$

Denemelerde başlangıç reaksiyon hızını belirlemek için, reaksiyon başlangıcından 1 saat sonra sistem durdurularak numune almak suretiyle 1 saat içindeki dönüşüm hesaplanmakta ve buradan da reaksiyon hızları hesaplanmaktadır.

Gerçekleştirilen denemelerde genel olarak 1 saat içindeki dönüşüm miktarları ağırlıkça % 8 – 12 arasında değişim göstermiştir.

3. BULGULAR

3.1 Katalizör Yüzey Alanları Sonuçları

Bu çalışmalarda reaksiyon hızıyla katalizör yüzey alanları arasındaki ilişkiyi tespit etmek ve metal yüklemesi neticesindeki katalizöre ait yüzey alanı değişimini incelemek amacıyla BET cihazıyla katalizörlerin yüzey alanları ölçümleri yapılmıştır.

CECA firmasından alınan ve destek malzemesi olarak kullanılan ekstrude aktif karbon malzemeden platin grubu metalleri emregnasyonu öncesi BET metoduyla yüzey alanı tayini yapılmış ve 985 m² /g yüzey alanı bulunmuştur.

Tablo 3.1’de toz halindeki çeşitli katalizörlere ait yüzey alanları sunulmuştur.

Tablo 3.1: Çeşitli katalizörlere ait yüzey alanları

Katalizör tipi	Metal Oranı (%)	Yüzey alanı (m ² /g)
Pd/-	0.5/-	950
Pd/-	0.8/-	950
Pd/Pt	0.8/0.2	960
Pd/Pt	0.5/0.5	975
Pd/Rh	0.8/0.2	970
Pd/Rh	0.5/0.5	965
Pd/Rh	0.2/0.8	955
Rh/-	1.0/0.0	950

3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları

SEM çalışmalarında geliştirilen ve en yüksek aktivite göstermiş olan Pd/Rh (% 0.8 / 0.2) katalizörlerin farklı büyütme oranlarında çekilmiş ve değişik bölgeleri içeren fotoğrafları çekilmiştir. Katalizörleri en iyi temsil ettiği düşünülen bölgelere ait SEM fotoğrafları Şekil 3.1 – 3.3’de görülmektedir.

Şekil 3.1 Pd/Rh (% 0.8/0.2) katalizörlere ait 1500 kez büyütülmüş SEM fotoğrafı

Şekil 3.2 Pd/Rh (% 0.8/0.2) katalizörlere ait 2000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafı

Şekil 3.3 Pd/Rh (% 0.8/0.2) katalizörlere ait 3500 kez büyütülmüş SEM fotoğrafı

3.3 Reaksiyon Hızları

3.3.1 Çamur tipi reaktöre ait başlangıç reaksiyon hızları

Bu bölümde en yüksek katalitik aktiviteyi sağlayan katalizörü tespit etmek amacıyla, geliştirilen değişik katalizör tiplerinin reaksiyon ortamındaki performansları incelenmiştir.. Sonuçları sağlıklı bir şekilde karşılaştırabilmek için reaktör basıncı ve sıcaklığı sabit tutulmuştur.

İlgili sonuçlar aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 3.2: Çeşitli toz formundaki katalizörlere ait 125 °C’de 1 bar (a) ‘da reaksiyon hızları

Katalizör tipi	Metal Oranı (%)	Reaksiyon Hızı (g DCA/ kg kat ×saat)
Pd/-	0.5/-	249
Pd/-	0.8/-	335
Pd/-	1.0/-	367
Pd/Pt	0.8/0.2	412
Pd/Pt	0.5/0.5	386
Pd/Rh	0.8/0.2	618
Pd/Rh	0.5/0.5	608
Pd/Rh	0.2/0.8	502
Rh/-	1.0/0.0	364

3.4 Değişik Sıcaklıklara ait başlangıç Reaksiyon Hızları

3.4.1 Palladyum Bazlı Katalizörlerde reaksiyon sıcaklığının etkisi

Bu bölümde % 1 'lik Palladyum katalizörlere ait reaksiyon hızları incelenmiş ve ilgili sonuçlar Tablo 3.3'te sunulmuştur. Çalışmamızda denenmiş olan % 1'lik Pd katalizörle, literatürde yeralan %1'lik Pd katalizörün yaklaşık olarak aynı reaksiyon hızına sahip olması, çalışmamızın tutarlılığı açısından önemlidir.

Tablo 3.3: Palladyum bazlı katalizörlerde (%1) sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi (1 bar (a))

Katalizör tipi	Sıcaklık (° C)	Reaksiyon Hızı (g DCA/ kg kat xsaat)
Pd/-	115	316
Pd/-	120	326
Pd/-	125	367
Pd/-	130	378
Pd/-	135	388

3.3.2 Rodyum Bazlı Katalizörlerde Başlangıç Reaksiyon Hızlarına Sıcaklığın Etkisi

Bu bölümde saf %1 Rodyum içeren aktif karbon destekli katalizörlerin değişik sıcaklıklardaki (115 – 135 °C) performansları incelenmiştir.

Tablo 3.4: Rodyum bazlı katalizörlerde (%1'lik) sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi

Katalizör tipi	Sıcaklık (°C)	R. Hızı (g DCA/ kg kat × saat)
Rh	115	326
Rh	120	336
Rh	125	363
Rh	130	377
Rh	135	392

3.3.3 Platin bazlı katalizörlere ait sonuçlar

Bu bölümde % 1 Platin içeren katalizörlerin değişik sıcaklıklardaki (115 – 135 °C) performansları incelenmiş ilgili sonuçlar Tablo 3.5'te sunulmuştur.

Tablo 3.5 : Platin bazlı katalizörlerde (% 1'lik) sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi

Katalizör tipi	Metal Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	R. Hızı (g DCA/ kg kat×saat)
Pt	1.0/-	115	322
Pt	1.0/-	120	335
Pt	1.0/-	125	355
Pt	1.0/-	130	372
Pt	1.0/-	135	390

3.3.4 Çeşitli ikili katalizörlere ait sonuçlar

Bu çalışmalarda, değişik sıcaklıklardaki (115 – 135 °C) Pd/Pt, Pd/Rh katalizörlerinin katalitik etkisi incelenmiş, ilgili sonuçlar Tablo 3.6 ve Tablo 3.7'de sunulmuştur.

Tablo 3.6: Çeşitli sıcaklıklardaki Pd/Pt (0.8/0.2) katalizörlere ait reaksiyon hızları

Katalizör tipi	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Hızı (g DCA/ kg kat ×saat)
Pd/Pt	115	330
Pd/Pt	120	357
Pd/Pt	125	408
Pd/Pt	130	438
Pd/Pt	135	470

Tablo 3.7: Çeşitli ısılardaki Pd/Rh (0.8/0.2) katalizörlere ait reaksiyon hızları

Katalizör tipi	Metal Oranı (%)	Temp. (°C)	R. Hızı (g DCA/ kg kat×saat)
Pd/Rh	0.8/0.2	115	530
Pd/Rh	0.8/0.2	120	567
Pd/Rh	0.8/0.2	125	612
Pd/Rh	0.8/0.2	130	632
Pd/Rh	0.8/0.2	135	663

3.5 Değişik Basınlardaki Reaksiyon hızları

Bu bölümde reaksiyon değişik basınçlarda (1 – 3 bar) incelenmiş, ilgili reaksiyon hızları hesaplanmış ve reaksiyon kinetiği hakkında bilgi edinilmiştir.

3.5.1 Palladyum bazlı katalizörlere ait sonuçlar

Tablo 3.8: Değişik basınçlarda Pd bazlı katalizörlerin reaksiyon hızları (125 ° C)

Katalizör tipi	Basınç (bar)	R. Hızı (g DCA/kg kat×saat)
Pd/-	1.0	368
Pd/-	1.5	526
Pd/-	2.0	690
Pd/-	2.5	786
Pd/-	3.0	775

3.5.2 İkili katalizörlere ait sonuçlar

Bu çalışmalarda Pd/Pt ve Pd/Rh katalizörlerinin değişik basınçlardaki (1 – 3 bar) katalitik etkileri incelenmiş ve ilgili sonuçlar Tablo 3.9 ve Tablo 3.10’da sunulmuştur.

3.5.2.1 Palladyum / Platin katalizörlere ait sonuçlar

Tablo 3.9: Pd/Pt (0.8/0.2) katalizörlere ait 125 °C’de değişik basınçlardaki reaksiyon hızları

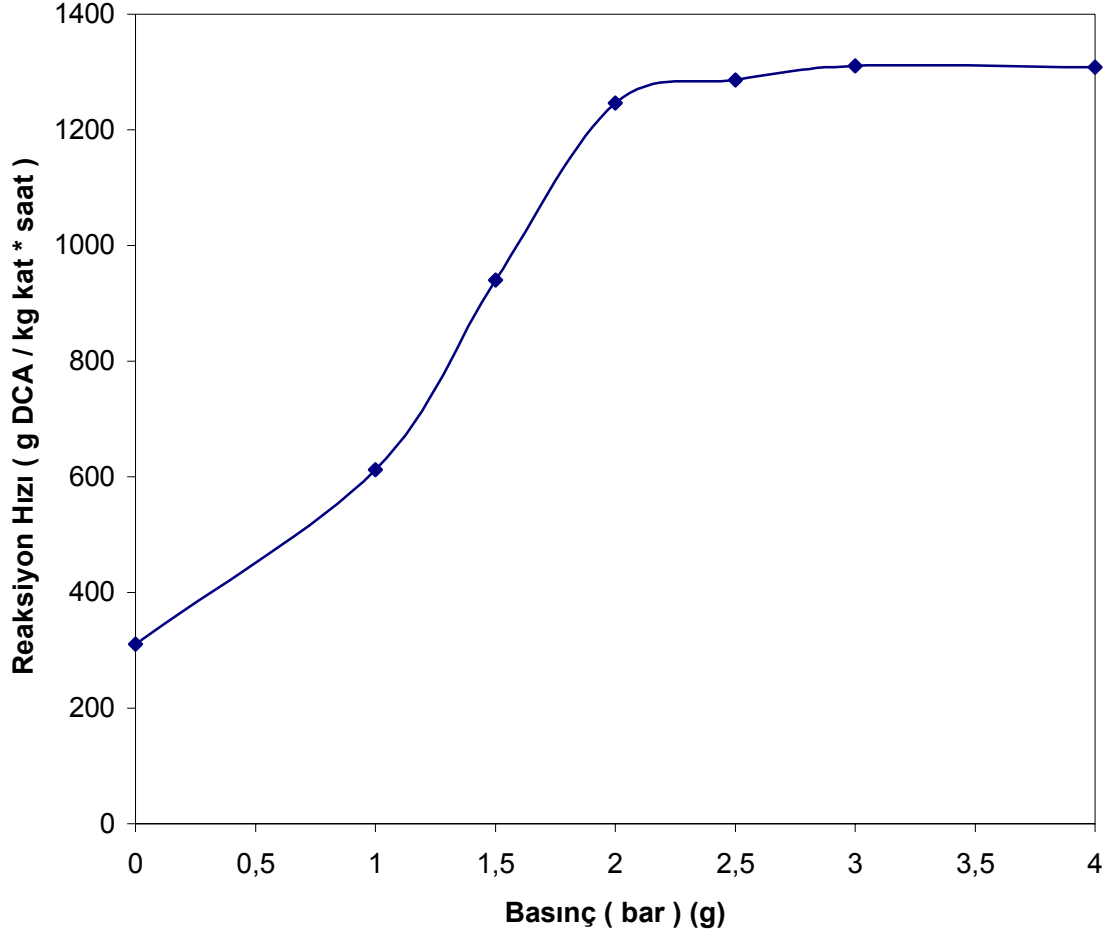
Katalizör tipi	Basınç (bar)	R. Hızı (g DCA/ kg kat × saat)
Pd/Pt	1	408
Pd/Pt	1.5	592
Pd/Pt	2.0	836
Pd/Pt	2.5	920
Pd/Pt	3.0	940

3.5.2.2 Palladyum / Rodyum katalizörlere ait sonuçlar

Bu bölümde Palladyum / Rodyum bileşimli katalizörlerin değişik işletme basınçlarındaki reaksiyon hızları incelenmiş ve ilgili sonuçlar Tablo 3.10’ ve Şekil 3.1’de sunulmuştur.

Tablo 3.10: Pd / Rh (0.8/0.2) katalizörlere ait 125 °C’de değişik basınçlardaki reaksiyon hızları

Katalizör tipi	Basınç (bar)	R. Hızı (g DCA / kg kat×saat)
Pd/Rh	0	310
Pd/Rh	1	612
Pd/Rh	1.5	940
Pd/Rh	2.0	1240
Pd/Rh	2.50	1290
Pd/Rh	3.0	1310

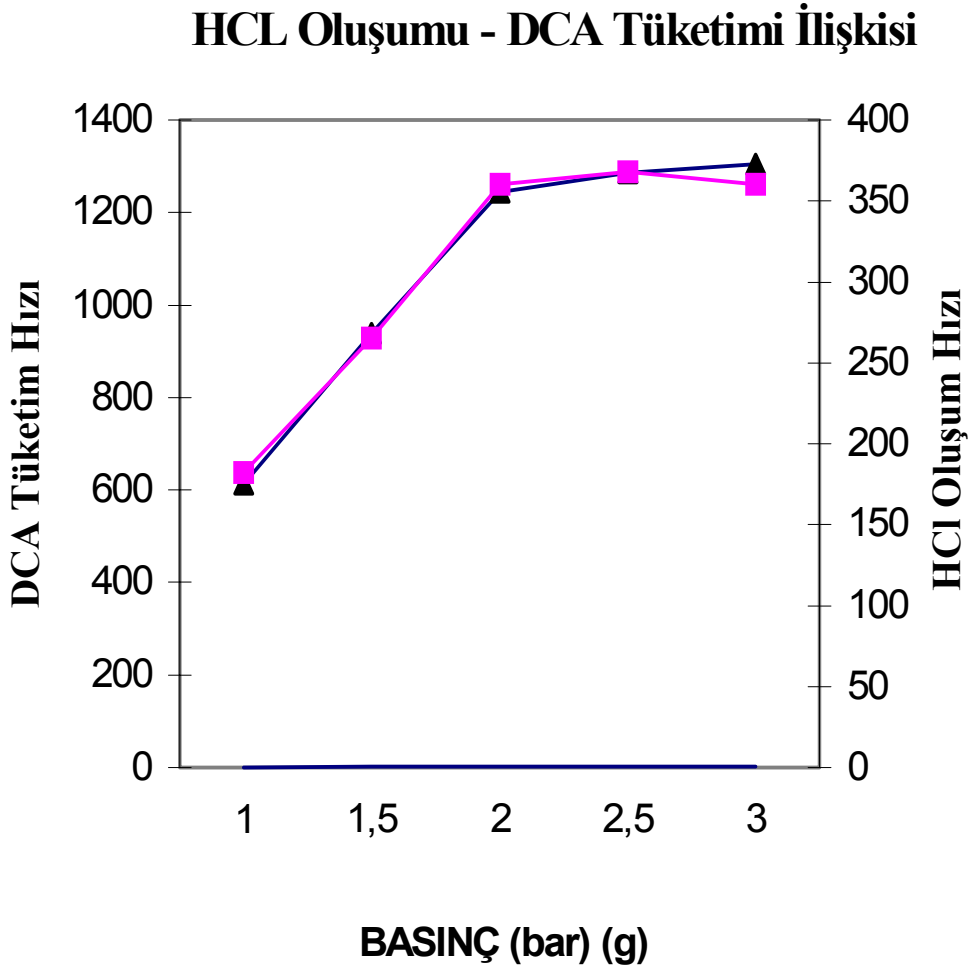


Şekil 3.4 Hidrojen basıncının Pd/ Rh (0.8 / 0.2) katalizörlerinde reaksiyon hızı üzerine etkisi (125 ° C)

3.5.3 Reaktör basıncıyla HCl (Hidroklorik Asit) oluşumu arasındaki ilişki

Reaksiyona ait seçimliliği detaylı incelenmek amacı ile HCl (Hidroklorik asit) oluşum hızı Dikloroasetik asit oluşum (DCA) hızıyla beraber incelenmiştir.

Bu anlamda reaksiyona ait yan ürün olan HCl (hidroklorik asit) gaz çıkış miktarı ve hızı belirlenmiş ve Fig 3.2'de görülebileceği üzere DCA tüketim hızıyla karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.5 Değişik basınçlarda DCA tüketimi ve HCl oluşum hızları

3.6 Değişik katalizör konsantrasyonlarındaki reaksiyon hızları

Bu çalışmalarda, Pd,Pt,Rh bazlı katalizörle ait kinetik parametreleri ve yine bu katalizörlere ait aktiviteleri belirlemek amacı ile değişik metal kombinasyonlarındaki ve yüzdelerindeki katalizörler kullanılarak ilgili reaksiyon hızları belirlenmiştir.

3.6.1 Palladyum bazlı katalizörlere ait sonuçlar

Bu denemelerde, sadece Paladyum metali kullanılarak hidrodeklorinasyon reaksiyonu incelenmiştir. Ayrıca kullanılan paladyum metal konsantrasyonu değiştirilmek suretiyle de reaksiyon hızları incelenmiştir.

Tablo 3.11: Değişik metal yüzdelerdeki palladyum bazlı katalizörlerin 125 °C’de ve 1.0 bar’daki (a) reaksiyon hızları

Katalizör tipi	Metal Oranı (%)	Reaksiyon Hızı (g DCA/ kg kat×saat)	Oluşan GAMA Miktarı (mg/kg)
Pd/-	1.0/-	368	230
Pd/-	1.5/-	527	460
Pd/-	2.0/-	710	500
Pd/-	2.5/-	902	712
Pd/-	3.0/-	920	1006

3.6.2 Palladyum/Platin katalizörlere ait sonuçlar

Tablo 3.12: Değişik yüzdelerdeki Pd/Pt katalizörlere ait reaksiyon hızları (125 °C, 1 bar (a)).

Katalizör tipi	Metal Oranı (%)	Reaksiyon Hızı (g DCA/ kg kat×saat)	Oluşan GAMA Miktarı (mg/kg)
Pd/Pt	0.8/0.2	408	212
Pd/Pt	1.2/0.3	592	460
Pd/Pt	1.6/0.4	826	600
Pd/Pt	2.0/0.5	1040	980
Pd/Pt	2.4/0.6	1204	1020

3.6.3 Palladyum/Rodyum Katalizörlere ait sonuçlar

Tablo 3.13: Değişik yüzdelerdeki Pd/Rh Katalizörlere ait hız bulguları . (125 °C, 1 bar (a))

Katalizör tipi	Metal Oranı (%)	Reaksiyon Hızı (g DCA/kg kat×saat)	Oluşan GAMA (mg/kg)
Pd/Rh	0.8/0.2	612	80
Pd/Rh	1.2/0.3	914	200
Pd/Rh	1.6/0.4	1204	460
Pd/Rh	2.0/0.5	1561	700
Pd/Rh	2.4/0.6	1816	910

3.7 Katalizör aktivitesinin zamana karşı değişimi (Kararlılık)

Bu çalışmalarda elde edilen katalizörlerin kararlılıkları incelenmiştir. Bilindiği üzere hidroklorinasyon reaksiyonu sonucu oluşan ve genel olarak GAMA (glycolic acid monoacetylaldehyde) diye adlandırılan aldehitlerin oluşumunun reaksiyon hızını düşürdüğü bildirilmektedir.

Bu amaçla reaktör kesikli reaktör tipinden sürekli karıştırılmalı reaktöre tipine dönüştürülerek reaksiyon hızları incelenmiştir.

Bu konu ile ilgili sonuçlar Tablo 3.14’te sunulmuştur.

Tablo 3.14: Katalizör aktivitesinin zaman karşı değişimi (Pd / Rh katalizör (0.8 / 0.2) 125 °C , 1 bar (a))

Zaman (saat)	Reaksiyon Hızı (g DCA/ kg kat×saat)
0	612
10	615
20	614
30	610
40	612
50	617
100	613
150	612
200	614

3.7.1 Katalizör üzerindeki Platin Grubu Metal oranının değişimi

Reaksiyon ortamının mevcut reaktanlardan dolayı oldukça korozif olması, katalizörün zamanla harcanabileceğini ya da deaktive olabileceğini düşündürmektedir. Bu nedenle katalizör içindeki toplam platin grubu metal yüzdesinin zamana karşı değişimi araştırılmıştır.

Toplam metal oranının katalizör içerisindeki değişim miktarı spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

Bu konu ile ilgili sonuçlar Tablo 3.15’te sunulmuştur.

Tablo 3.15 : Katalizördeki soy metal oranının zamana bağlı değişimi

Zaman (saat)	Toplam soy metal oranı (%)
0	1.02
100	1.01
200	1.02

Yukarıdaki tablodan 200 saatlik toplam reaksiyon süresi boyunca katalizör içinde bulunan soy metal yüzdesinin değişmediğini görmekteyiz.

3.8 Katalizöre ait partikül dağılım analizi ile ilgili bulgular

TÜBİTAK MAM bünyesinde yer alan “Master sizer – X” marka ve model bir laser tarama cihazıyla elde edilen aktif karbon katalizöre ait partikül dağılım analizi yapılmıştır. Yapılan analizler hem reaksiyon öncesi hem de reaksiyon sonrası katalizörün partikül dağılımını yansıtmaktadır.

Tablo 3.16: İkili Pd/Rh (0.8/0.2) katalizöre ait reaksiyon öncesi ve sonrası partikül dağılımı.

Çap (μ)	R. Öncesi (%)	R. sonrası (%)
< 20	15	14
20 –50	25	25
50-100	55	56
>100	5	5

3.9 Katalizörlerin Seçimliliği üzerine bulgular

3.9.1 Değişik tip katalizörlere ait seçimlilik

Bu bölümde geliştirilen Paladyum – Rodyum – Platin katalizörlere ait seçimlilik değerlerini incelemek amacı ile değişik sıcaklıklarda katalitik reaksiyon araştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı artırıldığında reaksiyonun seçimliliğinin azaldığı anlaşılmaktadır.

Yapılan denemelerde sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek için, aşağıda belirtilen sabit giriş bileşimi kullanılmış ve Paladyum-Platin-Rodyum bazlı katalizörün aktivitesinin yanında ilgili seçimlilik değerleri de belirlenmiştir.

Giriş Bileşimi : (ağırlıkça yüzde)

MCA : % 82.0

DCA : % 10.0

AA : % 8.0

Tablo 3.17: Pd/Pt/Rh bazlı katalizörlere ait 125 ° C ‘deki seçimlilik değerleri (3 bar (a))

Katalizör	AA giriş (%)	AA çıkış (%)	DCA giriş (%)	DCA çıkış (%)
Pd/Rh (0.8/0.2)	8.5	8.5	10.0	0.05
Pd/Rh (1.6/0.4)	8.5	8.5	10.0	Yok
Pd (%1)	8.5	8.6	10.0	0.4
Pd/Pt (0.8/0.2)	8.5	8.8	10.0	0.6

Bu bölümde geliştirilen Paladyum – Rodyum katalizörlere ait seçimlilik değerlerini incelemek amacı ile değişik sıcaklıklarda katalitik reaksiyon araştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı artırıldığında reaksiyonun seçimliliğinin azaldığı anlaşılmaktadır.

Tablo 3.18: 135 °C’deki Pd/Pt/Rh katalizörlere ait seçimlilikler (3 bar (a)):

Katalizör	DCA giriş (%)	DCA çıkış (%)	AA giriş (%)	AA çıkış (%)
Pd/Rh (0.8/0.2)	10.0	0.02	10.0	10.5
Pd/Rh (1.6/0.4)	10.0	yok	10.0	10.8
Pd (%1)	10.0	0.1	10.0	10.7
Pd/Pt (0.8/0.2)	10.0	0.4	10.0	11.0

Tablo 3.19: 145 °C’deki değişik katalizörlere ait seçimlilikler (3 bar (a)):

Katalizör	DCA giriş (%)	DCA çıkış (%)	AA giriş (%)	AA çıkış (%)
Pd/Rh (0.8/0.2)	10.0	yok	10.02	11.0
Pd/Rh (1.6/0.4)	10.0	yok	10.02	11.1
Pd (%1)	10.0	yok	10.02	11.2
Pd/Pt (0.8/0.2)	10.0	yok	10.02	11.5

3.10 DCA başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon üzerine etkisi

Çalışma konusu olan Dikloroasetik asit'in (DCA) seçimli hidrodeklorinasyon reaksiyon denklemini yazalım.



Bu çalışmalarda aşağıda belirtilen konsantrasyondaki giriş bileşimi karıştırmalı akışlı reaktöre beslenerek değişik zamanlarda numuneler alınıp reaksiyon dönüşümü incelendi. Katalizör olarak önceki denemelerde en etkin ve en yüksek seçimlilik gösteren katalizör olarak belirlenen Pd/Rh (% 0.8 / 0.2) tipi katalizör kullanıldı. Reaksiyon 125 ° C , 3 bar şartlarında gerçekleştirildi.

Ayrıca, başlangıç DCA konsantrasyonu ile seçimlilik arasında olası bir etkileşimi belirlemek amacıyla Asetik Asit çıkış yüzdeleri de incelenmiştir.

Tablo 3.20: Yüksek DCA konsantrasyonlarındaki reaksiyon başlangıç çözelti bileşimi

Komponent	Yüzdesi
DCA	30.1
MCA	53.9
AA	16.0

Tablo 3.21: (Pd/Rh) katalizörler için değişik zamanlardaki başlangıç reaksiyon hızları (1 bar (a))

Deneme	DCA yüzdesi (%)	Asetik Asit yüzdesi (%)	Başlangıç reaksiyon hızı (g DCA / kg kat × saat)
1	30.1	16.0	643
2	25.0	16.0	674
3	21.0	16.0	643
4	15.0	16.0	643
5	10.0	16.0	632
6	6.0	15.9	643
7	3.0	16.1	572
8	1.0	16.1	551
9	0.6	16.1	343

3.11 Değişik kalsinasyon sıcaklıklarının reaksiyon hızına etkisi

Tablo 3.24'te 300 , 500, 600 ve 800 °C'lerde kalsine edilen katalizörlere ait başlangıç reaksiyon hızları sunulmuştur. Burada görüldüğü üzere 500 °C'de kalsine edilen Pd/Rh katalizörün aktivitesinin daha yüksek olduğu 600 °C'nin üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarının ise katalizörün aktivitesine olumlu bir etki göstermediği anlaşılmaktadır.

Tablo 3.22: Çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan katalizöre ait hızlar

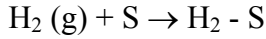
Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Başlangıç Reaksiyon Hızı (g DCA / kg kat ×saat)
300	567
500	612
600	650
800	630

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

4.1 Reaksiyon mekanizması üzerine yorumlar

Şekil 3.4'ü incelersek 3 bar'a kadar reaksiyon hızının hidrojen gazının kısmi basıncıyla doğru orantılı olarak değiştiğini görmekteyiz. Bulgular kısmında da belirtildiği üzere reaksiyon hızı hidrojen kısmi baskısıyla birinci dereceden bağımlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu da bize hidrojenin aktif merkezde birleştirici olarak adsorbe olduğunu göstermektedir. Reaktan olan hidrojen gazının katalizörün aktif yüzeyindeki adsorblanma şekli aşağıda belirtilen denklemlerde verilmiştir. Bu noktada reaksiyon mekanizmasının Eley-Rideal tipi reaksiyon mekanizmasıyla benzeştiği düşünülmektedir.

Hidrojenin aktif yüzeyde birleştirici adsorbsiyonu aşağıdaki gibidir.



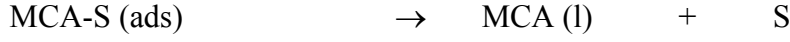
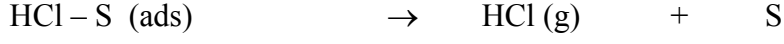
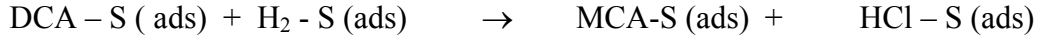
Burada S aktif katalizör merkezini belirtmektedir.

Dikloroasetik asit (DCA) 'in katalizör yüzeyindeki adsorbsiyonu ise daha farklıdır. Reaksiyon hızının, % 3'ün üzerindeki başlangıç DCA konsantrasyon değerlerinde başlangıç DCA konsantrasyonundan bağımsız olduğu gözlenmiştir. Başka bir deyişle bu konsantrasyon aralığında başlangıç DCA konsantrasyon ifadesini içeren adım , reaksiyon hız denklemini belirleyen adım değildir.

Reaksiyon esnasında yan ürün olarak oluşan HCl gazı ise reaksiyon dengesini etkilemektedir. Bu aşamada HCl adsorbsiyonunun veya desorbsiyonunun reaksiyon dengesini etkilediğini düşünmekteyiz. HCl gaz konsantrasyonu ile reaksiyon seçiciliği arasındaki bağlantı bulgular bölümde verilmiştir.

Katalizöre ait aktif merkezi S ile tanımlayalım. Olası diğer muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.





Yukarıdaki ifadeler ve bulgular bölümündeki reaksiyon hızı ile reaktanlar arasındaki etkileşimleri incelersek aşağıdaki hız ifadesine ulaşabiliriz. Bu eşitlikte k tüm reaksiyona ait hız sabiti, K_1 ve K_2 ise DCA ve H_2 adsorbsiyon kademelerine ait denge sabitleridir.

$$r_{DCA}^- = \frac{k \times P_{H_2} \times C_{DCA}}{1 + K_1 \times C_{DCA} + K_2 \times P_{H_2}}$$

Yukarıdaki eşitliğin sağ tarafındaki ifadeyi düzenlemek suretiyle aşağıdaki denklik elde edilmiştir.

$$\frac{1}{r_{DCA}^-} = \frac{1}{k \times P_{H_2} \times C_{DCA}} + \frac{K_1}{k \times P_{H_2}} + \frac{K_2}{k \times C_{DCA}}$$

Eşitliğin sağ tarafının üst kesrinde yer alan P_{H_2} ve C_{DCA} çarpanlarını karşı tarafa alarak aşağıdaki denklige ulaşırız.

$$\frac{r_{DCA}^-}{P_{H_2} \times C_{DCA}} = \frac{k}{1 + K_1 \times C_{DCA} + K_2 \times P_{H_2}}$$

Şimdi denkleminin her iki tarafını da ters çevirirsek aşağıdaki ifadeyi türetmiş oluruz.

$$\frac{p_{H_2} x C_{DCA}}{r_{DCA}} = \frac{1}{k} + \frac{K_1}{k} x C_{DCA} + \frac{K_2}{k} x P_{H_2}$$

Yukarıdaki eşitliği doğrusal regresyon tekniği kullanarak 2 değişkenli ve tek sabitli bir denkleme uyarlamak suretiyle öngörülen reaksiyon modelinin geçerliliğini sınavabiliriz. Bu durumda eşitliği aşağıdaki şekle uyarlayabiliriz.

$$y = m_1 \cdot x_1 + m_2 \cdot x_2 + n$$

Yukarıdaki denklemde m_1 ve m_2 doğruya ait eğimleri, n ise y eksenine kesişim noktasını göstermektedir.

Hız sabitleri olan m_1 , m_2 ve n çok noktalı regresyon tekniğiyle hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak k , K_1 ve K_2 değerlerine ulaşılmıştır. İlgili sonuçlar Tablo 4.4'te sunulmuştur.

Tablo 4.1'de ortaya çıkan reaksiyon modelini denemek amacı ile örnek bazı konsantrasyonlara yer verilmiştir.

Tablo 4.1: Pd / Rh katalizörlere ait 125 °C 'deki değişik DCA konsantrasyonlarındaki ve değişik operasyon basınçlardaki reaksiyon hızları

P_{H_2} (bar)	C_{DCA} (mol/l)	r^- (g DCA / g kat xsaat)
1.0	0.70	640
1.0	0.30	653
1.0	0.03	632
1.0	0.01	551
1.5	0.10	940
2.0	0.10	1244
2.5	0.10	1290
3.0	0.10	1310

DCA molar konsantrasyonları hesaplanırken çalışma çözeltisinin yoğunluğu 1.3 gr/cm^3 olarak alınmıştır.

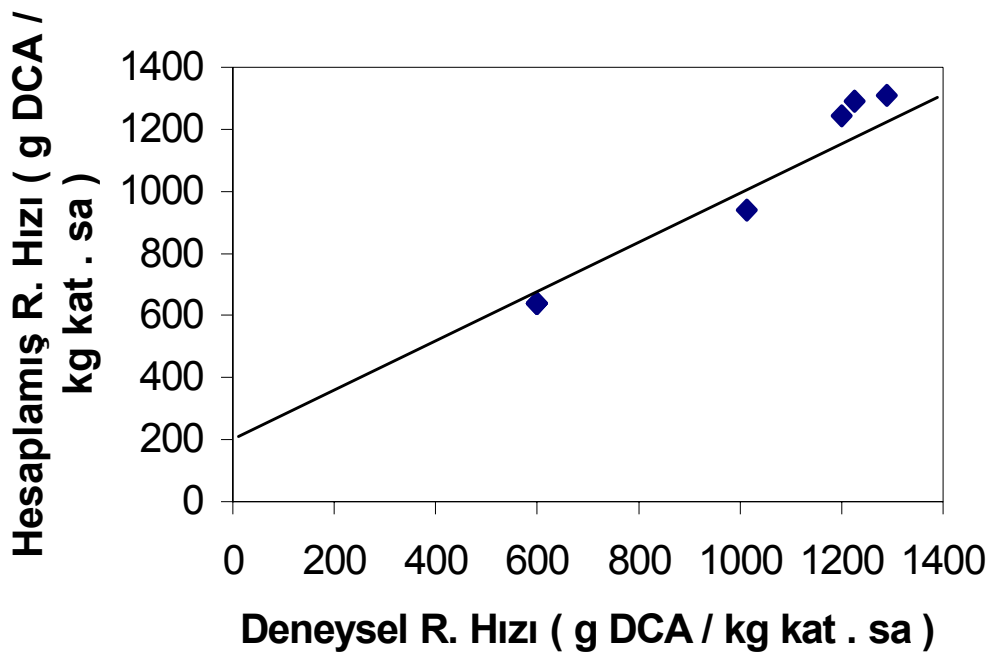
Başlangıç ağırlıkça DCA yüzdeleri bilinen çözeltilerin DCA konsantrasyonları DCA'nın mol ağırlığına bölünerek DCA molar konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Reaksiyon sonucu elde edilen verileri yerleştirmek suretiyle, k , K_1 ve K_2 değerleri sırasıyla olarak hesaplanmıştır. Modelin öngördüğü hesaplanmış hız değerleriyle gerçek değerlerin karşılaştırılması yapılmıştır.

Tablo 4.2 ve Şekil 4.1'de ilgili sonuçlar sunulmuştur.

Tablo 4.2: Değişik basınçlarda hesaplanmış teorik hız ile gerçek hız değerleri

P_{H_2} (bar)	C_{DCA} (mol/lit)	R_{hes} (g DCA / g kat \times saat)	R_{den} (g DCA / g kat \times saat)
1.0	0.70	600	640
1.0	0.30	600	653
1.0	0.03	623	632
1.0	0.01	623	551
1.5	0.10	1053	940
2.0	0.10	1278	1244
2.5	0.10	1321	1290
3.0	0.10	1534	1310



Şekil 4.1 Kinetik Modele Göre Hesaplanmış ve Deneysel Reaksiyon Hız Değerleri

4.2 Başlangıç DCA konsantrasyonlarının reaksiyon üzerine etkisi

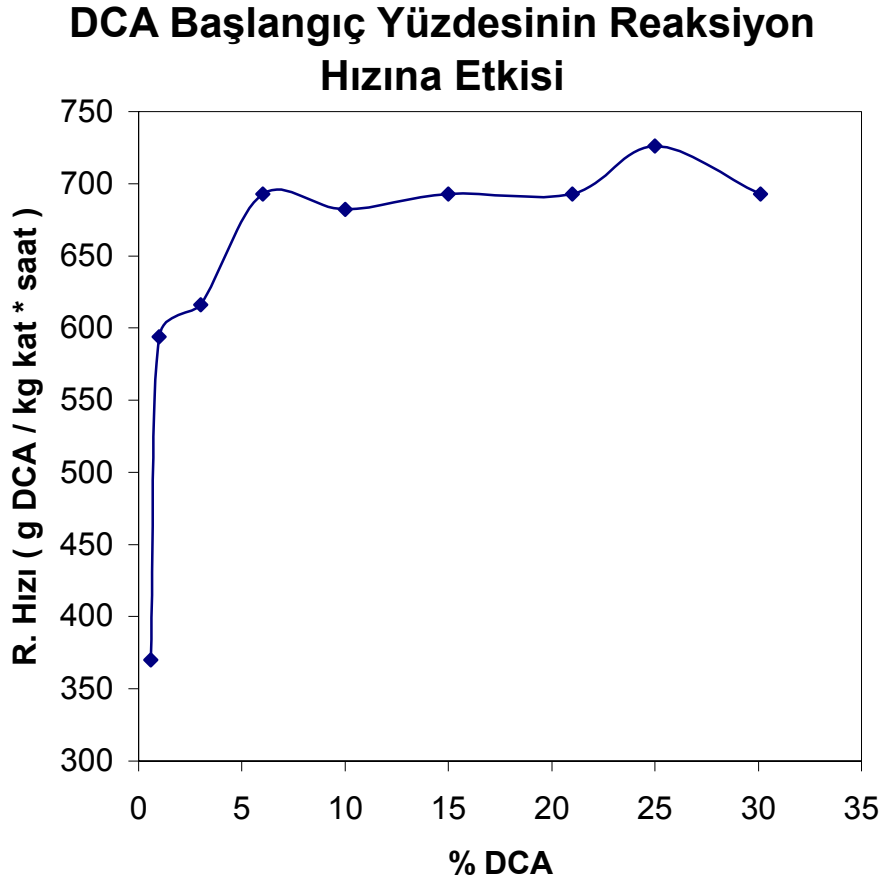
Reaksiyon mekanizmasının ve dolayısıyla reaksiyon hız ifadesinin belirlenebilmesi amacıyla değişik başlangıç dikloroasetik asit yüzdelerinde (ağırlıkça % 1 - %20) reaksiyon incelenmiştir.

Bulgular bölümünde yer alan Tablo 3.21'i incelediğimizde, reaksiyon hızının % 3 dikloroasetik asit konsantrasyonunun altında DCA konsantrasyonuna bağımlı olduğu ancak bu değerin üstünde DCA konsantrasyonundan bağımsız olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.3'de ve Şekil 4.2'de ilgili sonuçlar sunulmuştur.

Tablo 4.3: Pd/Rh (0.8 / 0.2) katalizörlere ait değişik başlangıç DCA konsantrasyonlarındaki reaksiyon hızları (1 bar , 125 °C)

Deneme no :	DCA konsantrasyonu (%)	R. Hızı (g DCA / kg kat × saat)
1	30.1	640
5	10.0	653
7	3.0	632
8	1.0	551



Şekil 4.2 Değişik DCA başlangıç konsantrasyonlarına ait Reaksiyon Hızları

4.3 Reaksiyon Kinetiğiyle ilgili sonuçlar

Bulgular bölümünde görüldüğü üzere denemeler sonucunda elde edilen bulgular neticesinde reaksiyon denklemi şekillendirildi. Bu tablolar incelendiğinde reaksiyon hız denkleminin katalizör ve hidrojen konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle reaksiyon hızı katalizör konsantrasyonuna ve hidrojen gazı konsantrasyonuna dolayısıyla hidrojen basıncına 3 bar basınca kadar birinci dereceden bağlıdır.

Şekil 3.4'de gösterildiği gibi reaksiyon hızı hidrojen gazı konsantrasyonuna 3 bar basınca kadar birinci dereceden bağlıdır.

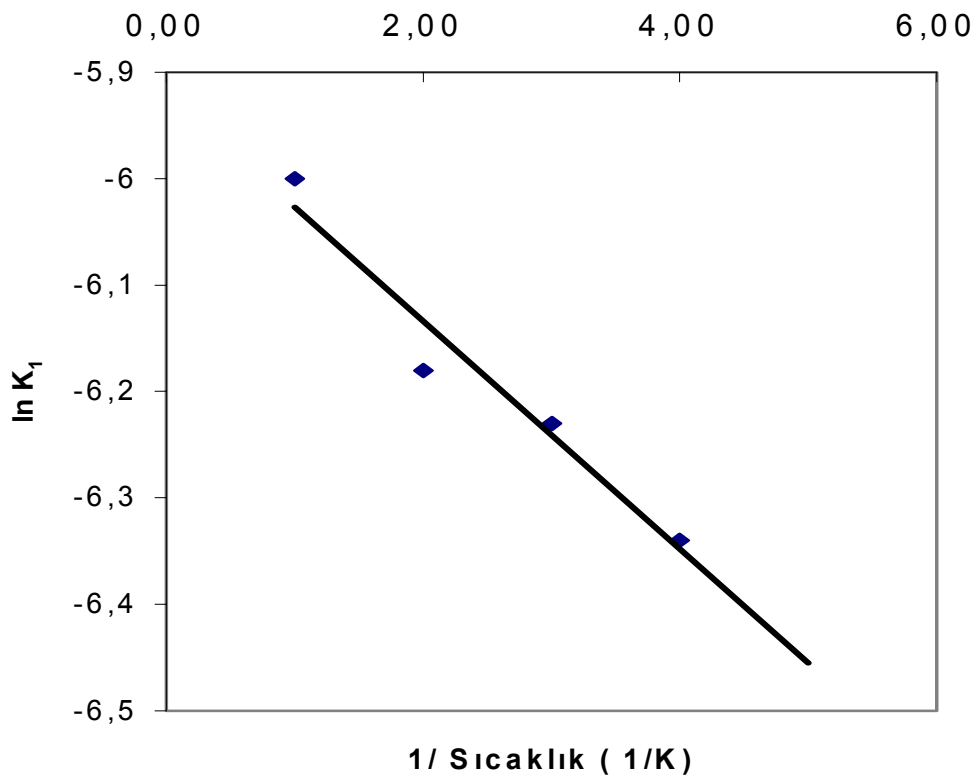
Benzeri şekilde yapılan araştırmalarda bu sonuçları onaylamaktadır. Gehrman ve arkadaşlarının 1987 tarihli çalışmalarında reaksiyon hız denkleminin belirli bir hidrojen baskısına kadar, katalizör ve hidrojen konsantrasyonuna birinci dereceden bağlı olduğuna işaret etmektedirler.

Reaksiyon mekanizması olarak ise bölüm 4.1'de de belirtildiği üzere Eley-Rideal tipi mekanizma belirlenmiştir.

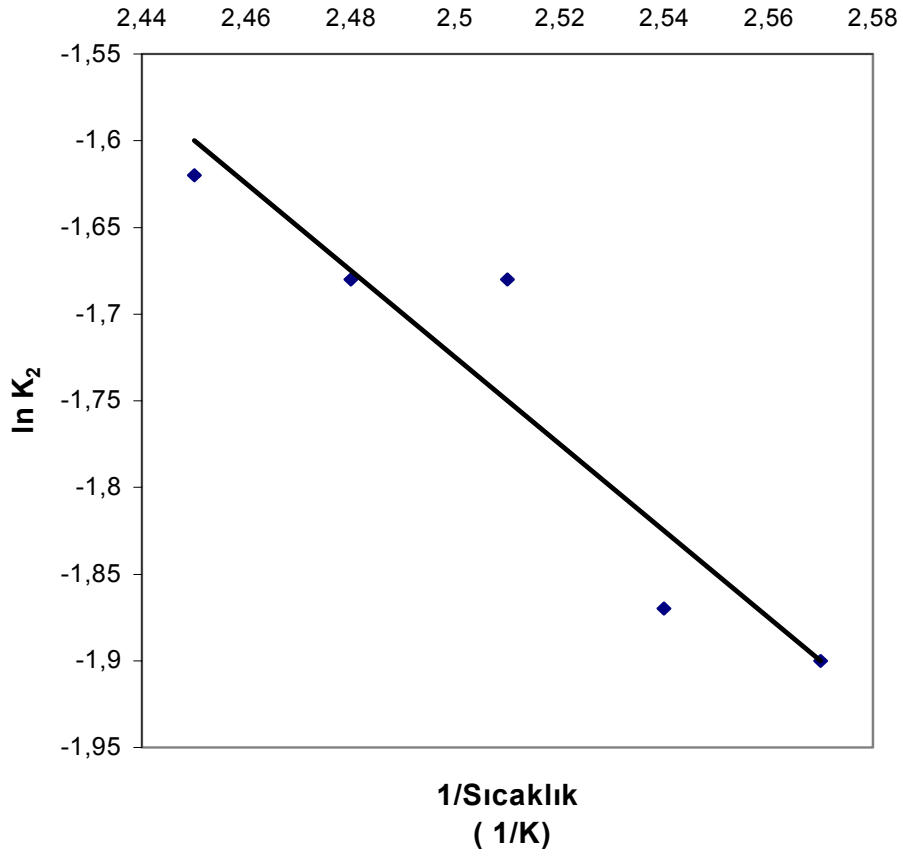
Reaksiyon hız sabiti k değerini bulabilmek için deneysel olarak bulunan reaksiyon hızları ve öngörülen reaksiyon kinetik mekanizması kullanılmıştır. Bunun neticesinde reaksiyon hız sabitini olan k 'nın ve adsorbsiyon denge sabitleri olan K_1 ve K_2 'nin doğal logaritmaları alınarak, reaksiyon sıcaklığının tersine karşı değerleri çizilmiştir.

Tablo 4.4: Pd/Rh (% 0.8/0.2) katalizörlere ait sıcaklık reaksiyon hız sabiti değişimi (1 bar)

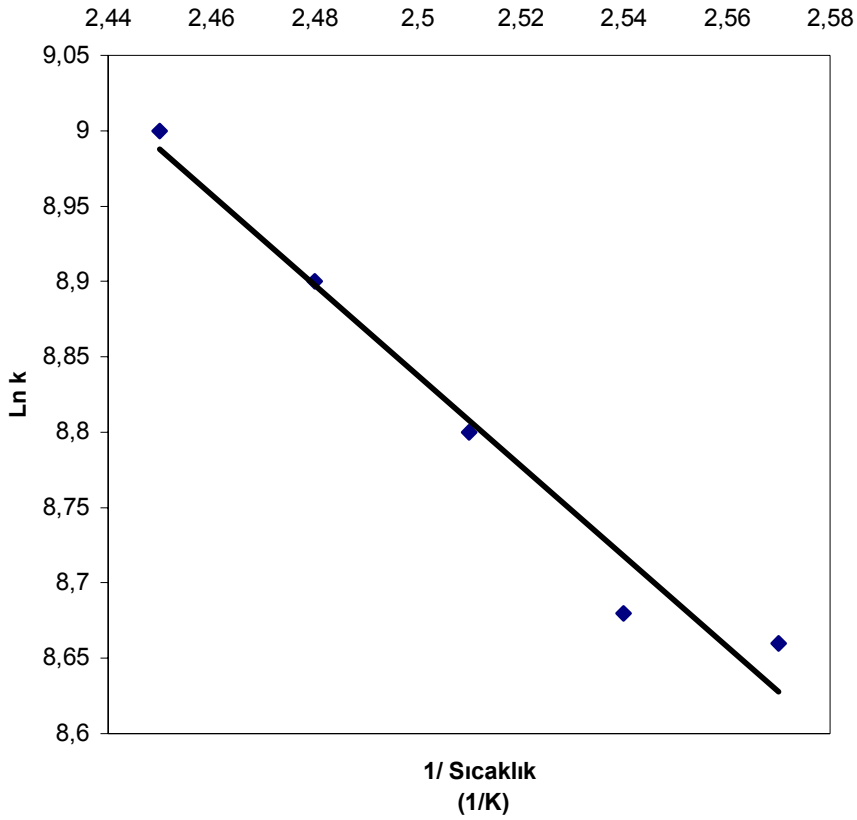
Katalizör tipi	Temp. (°C)	Ln k değeri	1/T (1/K) 10 ³
Pd/Rh	115	8.71	2.57
Pd/Rh	120	8.82	2.54
Pd/Rh	125	8.91	2.51
Pd/Rh	130	8.94	2.48
Pd/Rh	135	9.02	2.45



Şekil 4.3. DCA'nın adsorbsiyon denge sabiti olan K_1 'in sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.4. Hidrojen gazının adsorbsiyon denge sabiti olan K_2 'nin sıcaklığa karşı değişimi.



Şekil 4.5. Reaksiyon hız sabiti olan k 'nın sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'te yer alan değerler doğrultusunda Arrhenius sabitleri olan A (frekans faktörü) ve E (aktivasyon enerjisi) hesaplanmış ve Tablo 4.5'te sunulmuştur.

Tablo 4.5: Reaksiyon hız sabiti ve adsorbsiyon denge sabitlerine ait Arrhenius parametreleri

Sabit	A	E (kkal / gmol)
k	12×10^6	34
K_1	120	12
K_2	100	25

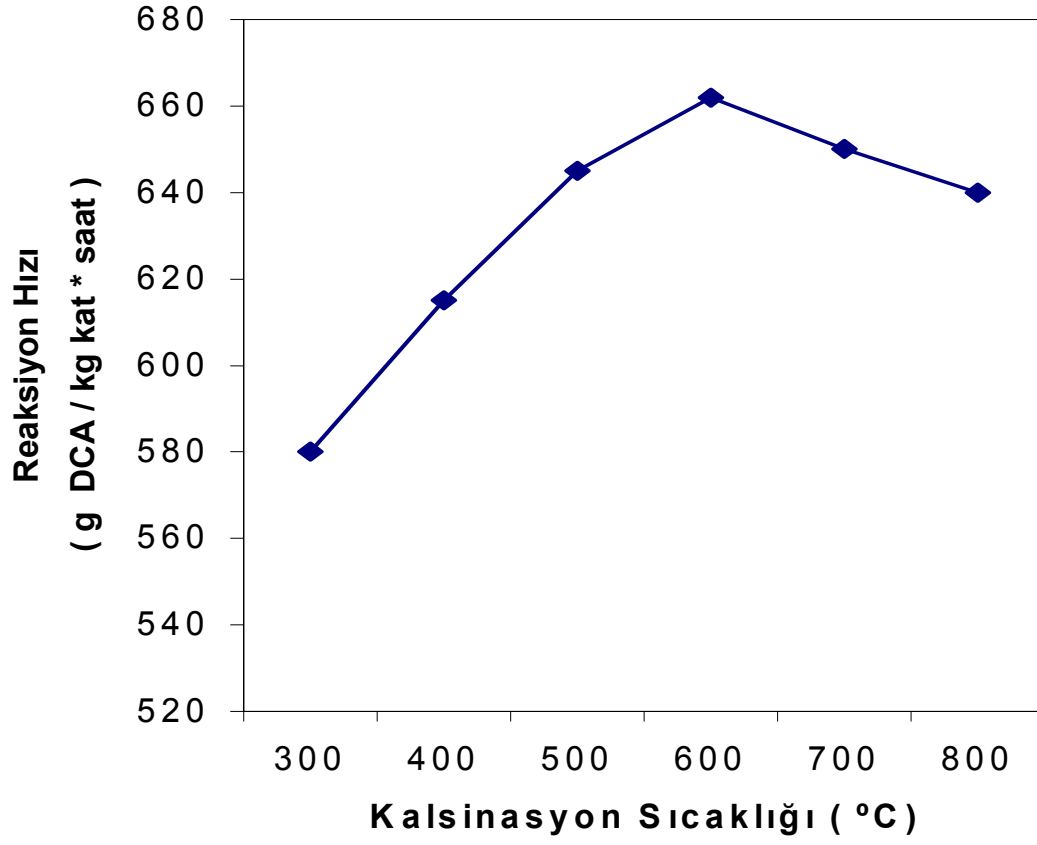
Reaksiyon modellenmesi çalışmalarında Langmuir- Hinshelwood reaksiyon mekanizması da incelenmiş, ancak regresyon sayılarının çok kötü olması ve DCA'nın adsorbsiyon entalpisinin pozitif çıkması nedeniyle bu mekanizmaya uymadığı anlaşılmıştır.

4.3.1 Kalsinasyon sıcaklığının katalizör aktivitesi üzerine etkileri

Bulgular bölümünde yer alan Tablo 3.22'de görüldüğü üzere en etkin Pd/Rh (0.8 / 0.2) katalizör 600 ° C'de kalsine edilmiş olan katalizörlerdir.

Bu noktada kalsinasyon sıcaklığı ile başlangıç reaksiyon hızı arasındaki bir ilişki olduğu görülmektedir ve bu ilişkinin olası nedenleri araştırılmaktadır. Şu ana kadar elde edilen veriler yüksek sıcaklarda oluşması kuvvetli köşe tipi aktif merkez yüzey yapısının reaksiyon üzerinde etkin olduğunu düşündürmektedir.

600 ° C'nin üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarında ise muhtemelen katalizör sinterleşmekte ve aktif merkezlerin bir kısmının kaybı neticesinde reaksiyon hızı azalmaktadır.



Şekil 4.6 Değişik kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan Pd / Rh (0.8 / 0.2) katalizörlerdeki başlangıç reaksiyon hızlarının değişimi

4.3.2 Geliştirilen Katalizörlerin Karakterizasyonu

4.3.2.1 Geliştirilen Katalizörlerin Yüzey Alanı Ölçümleri

Bu bölümde olması muhtemel destek yüzey alanı – reaksiyon hızı arasındaki ilişki incelenmiştir. Tablo 3.1’i incelediğimizde katalizör yüzey alanı ile reaksiyon hızı arasında bir ilişkinin gözlemlenmediği anlaşılmaktadır.

Katalizör yüzey alanları 2. bölümde belirtildiği gibi bir BET cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

Katalizör yüzey alanının reaksiyon hızını etkilememesi reaktanların (Dikloroasetik asit) ve ürünlerin (Monokloroasetik asit- asetik asit) por içi difüzyonları aşamasının reaksiyon hızını etkilemediği veya reaksiyon hızının katalizörün aktif yüzey alanına değil yüzeysel reaksiyon hızına bağlı olduğunu düşündürmektedir.

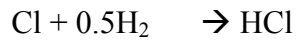
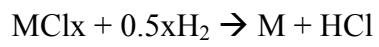
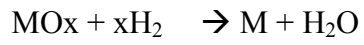
4.3.2.2 TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme) sonuçları

Katalizör karakterizasyonu ile ilgili başlıca TPR (sıcaklık programlı indirgeme) analizleri yapılmıştır. TPR çıktıları farklı metal yüklemesi ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında değişik Pd-Rh türlerinin oluştuğunu göstermiştir. Bu noktada göze çarpan önemli bir nokta ise oda sıcaklıklarında oluşması muhtemel Pd-β-H (Palladyum beta hidrür) fazının analiz edilememiş olmasıdır.

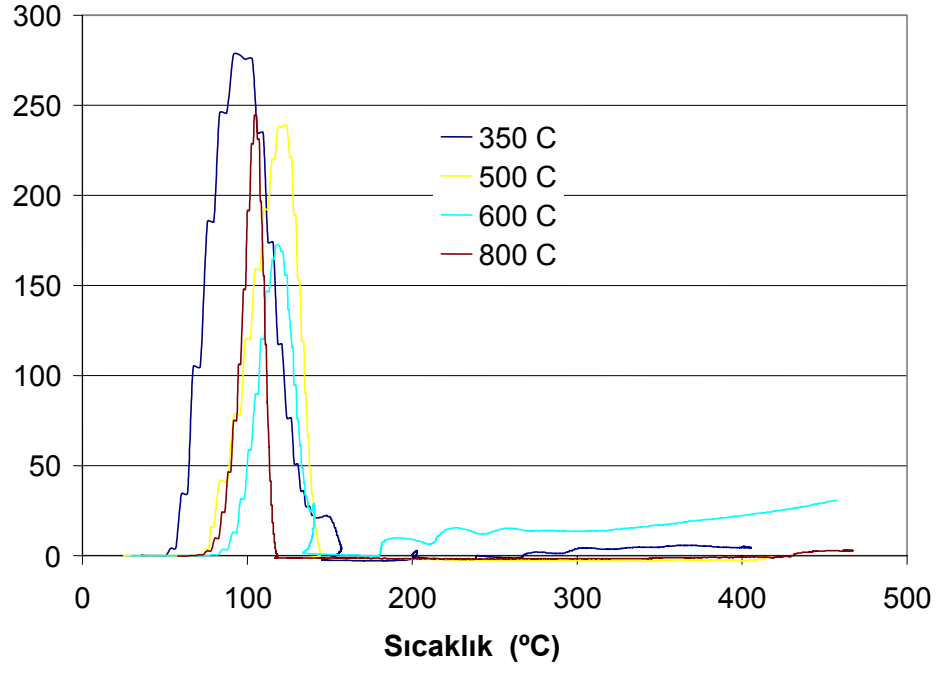
TPR denemelerinde % 10 Hidrojen içeren azot-hidrojen karışımı kullanılmıştır. Azot-hidrojen gaz karışımı denenen katalizörle yüklenmiş yataktan geçtikten sonra TCD detektörüne gelmekte ve katalizörün hidrojen adsorbsiyon kapasitesi ölçülmektedir.

Literatürde yeralan bir çok çalışmada aktif alumina destekli Pd katalizörlerde Pd-β-H fazının oluştuğu bildirilmektedir ancak Krishnankutty ve Vannice tarafından aktif karbon destekli Pd katalizörlerde bu fazın oluşmadığı bildirilmiştir. Bu da çalışmamızı destekler niteliktedir.

TPR denemelerinde oluşması muhtemel reaksiyonlar aşağıda sunulmuştur. Bu denklemlerde M metal iyonlarını temsil etmektedir.



Ayrıca yukarıdaki denklemlerde yer alan Cl - klorür iyonlarını temsil etmektedir.



Şekil 4.7 Çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilmiş Pd/Rh katalizörlere ait hidrojen adsorbsiyon kapasiteleri (atomik birim)

4.3.2.3 X- Işını Fotoelektron Spektromu (XPS)' e ait sonuçlar

Bu bölümde değişik kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilmiş ve reaksiyonda kullanılmış katalizörler suyla yıkanıp vakum altında 40 °C'de kurutulmuşlardır. Daha sonra bu katalizörlere ait numunelerin XPS (X-Işını Fotoelektron Spektromu) çıktıları incelenmiştir.

İncelenen katalizör yüzeyleri üzerinde Pd ^{+2, +4} – Rh fazının oluştuğunu düşündürmektedir. 600 °C'de kalsine edilen katalizörlerin en yüksek aktiviteyi göstermiş olması ve bu katalizörde artı değerlikli palladyum tipinin yüksek oranda bulunması Pd ^{+2, +4} – Rh fazının reaksiyon hızı üzerinde olumlu etkisi olduğunu düşündürmektedir. Muhtemelen metalik Pd'a göre daha aktif olan bu faz daha yüksek reaksiyon hızlarına ulaşmayı sağlamaktadır

Tablo 4.6: Değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiş Pd / Rh (% 0.8 / 0.2) katalizörlere ait XPS ve EDAC sonuçları

	300 °C	400 °C	500 °C	600°C	700°C
O	3,20	3,50	3,60	3,55	3,60
Pd Pd ⁰	4,00	3,70	3,30	3,30	3,20
Pd Pd ⁺²⁺⁴	3,60	3,80	4,00	4,05	4,10
Rh Rh ⁰	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80
C grafitik	85,30	85,10	85,00	85,00	85,00
Cl ⁻	0,00	0,20	0,28	0,28	0,29
Br ⁻	0,0012	0,0012	0,0013	0,0012	0,0011
Pd ⁰ /Pd ⁺²⁺⁴	1,11	0,97	0,83	0,81	0,78
Pd(Pd ⁰ /Pd ⁺²⁺⁴)/Rh(Rh ⁰)	2,00	1,97	1,92	1,93	1,92

4.4 Reaksiyon seçimliliğine ait sonuçlar

Herhangi bir seri reaksiyona ait reaksiyon yollarını yazalım.

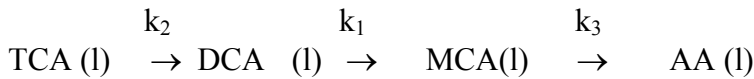


Yukarıdaki reaksiyonda istenilen ürün P, istenmeyen ve yan reaksiyon sonucu oluşan ürün ise C olduğunu kabul edelim.

Genel olarak bir reaksiyona ait seçimliliği (S_R) mol temelinde, istenilen ürün olan P ile başlangıç maddesi olan madde A arasındaki oran olarak açıklayabiliriz.

Değişik katalizörlere ait seçimlilik değerlerinin sağlıklı bir şekilde karşılaştırılabilmesi için ilk önce reaksiyon şartlarını belirleyen faktörler sıcaklık ve dönüşüm miktarlarının sabitleştirilmesi gerekir. Bu amaçla seçimlilikle ilgili denemelerde bu iki parametre sabit tutulmuştur.

Reaksiyon ortamındaki olası reaksiyon yollarını yazarsak aşağıdaki reaksiyon ifadelerine ulaşırız.



Ancak deney ortamımızda yok denecek kadar az konsantrasyonda trikloroasetik asit (TCA) bulunması ilk reaksiyonun ihmal edilebileceğini göstermektedir. Bu nedenle k_2 hız sabiti ve bu hız sabitine ait reaksiyon dikkate alınmamıştır.

Bu durumda reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi olacaktır,



Reaksiyon ortamında denenen katalizörler arasında daha iyi bir seçim yapmak amacı ile seçimlilik kriteri aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

$$S_R = \frac{\text{İstenilen Ürünün oluşum yüzdesi}}{\text{Azalan Reaktan yüzdesi}}$$

Yukarıdaki denklemde S_R katalizöre ait seçimliliği ifade etmektedir. İstenilen ürün oluşum yüzdesiyle ortamda hidrodeklorinasyon reaksiyonu sonucu oluşan MCA yüzdesi, Azalan reaktan yüzdesiyle de reaksiyon sonucunda azalan DCA yüzdesi belirtilmektedir.

Tablo 4.7, 4.8, 4.9'da geliştirilen değişik katalizörlere ait değişik sıcaklıklardaki seçimlilik değerleri sunulmuştur.

Tablo 4.7: Pd / Rh katalizörlere ait değişik sıcaklıklardaki seçimlilikler (ağırlıkça yüzde olarak)

Katalizör	125 ° C	135 ° C	145 ° C
Pd / Rh (0.8 / 0.2)	100	95	90
Pd / Rh (1.6 / 0.4)	100	94	89

Tablo 4.8: Palladyum katalizörlere ait değişik sıcaklıklardaki seçimlilikler (ağırlıkça yüzde olarak)

Katalizör	125 ° C	135 ° C	145 ° C
Pd (%1)	98	94	88
Pd (% 2)	97	94	86

Tablo 4.9: Pd / Pt katalizörlere ait değişik sıcaklıklardaki seçicilikler (ağırlıkça yüzde olarak)

Katalizör	125 ° C	135 ° C	145 ° C
Pd / Pt (%1)	98	94	88

Yukarıda verilen tabloları incelersek 135 ve 145 ° C 'lerdeki reaksiyon seçiciliğinin azaldığını, MCA'dan AA'ya dönüşümün arttığını, 125 ° C'de ise böyle bir dönüşümün anlamlı bir şekilde gerçekleşmediği gözlenmektedir.

MCA'nın asetik asit'e indirgenmesinin 135 ve 145 ° C'lerde 125 ° C'ye göre daha fazla gerçekleşmesi, yüksek sıcaklıkta HCl gazının reaksiyon ortamındaki çözünürlüğünün azalmasıyla bağlantılı olarak azaldığına işaret etmektedir.

Şuana kadar literatürden elde ettiğimiz verilerde reaksiyon seçiciliğiyle ortamdaki HCl konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermesi seçiciliğin sıcaklığa bağımlılığını açıklamaktadır.

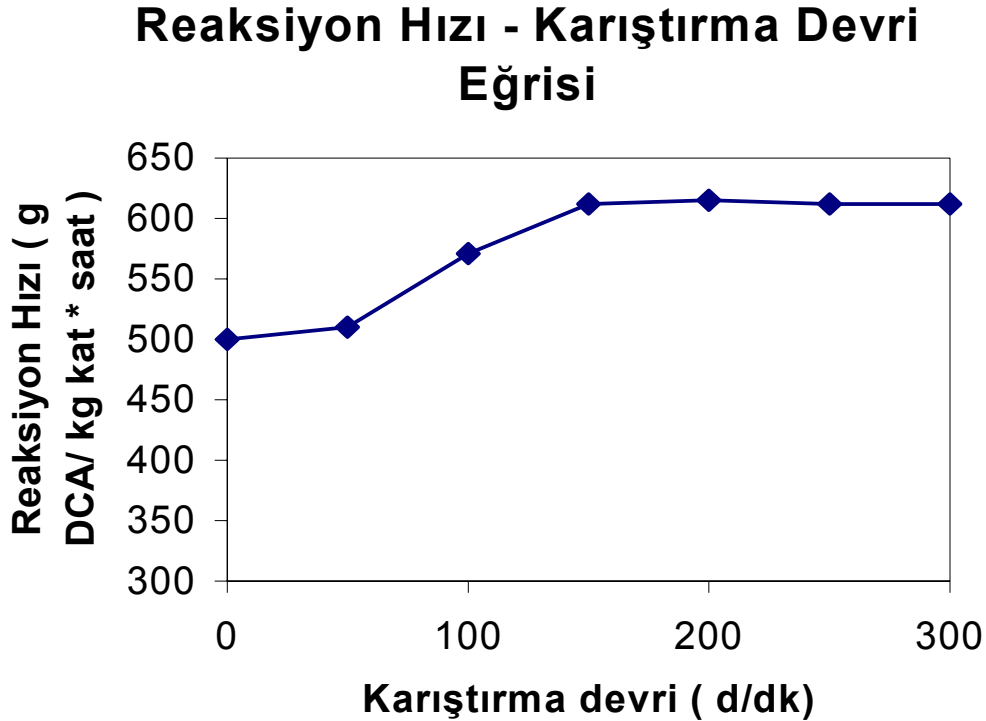
Aynı zamanda Monokloroasetik asit'in 130 ° C'nin üzerinde bozunmaya başladığı düşünülürse (termal bozunma) sıcaklık artışının bozunmayı hızlandıracağı açıktır.

Son olarak, yan ürün olan asetik asidi oluşturan reaksiyonun aktivasyon enerjisinin ana reaksiyonun aktivasyon enerjisinden büyük olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda muhtemelen seçiciliğin bu nedenle azaldığını söyleyebiliriz.

4.5 Reaksiyon Ortamı İçerisindeki Karıştırma Etkisinin İncelenmesi

Reaksiyon hızının reaktör karıştırıcısının devriyle, dolayısıyla reaktör içerisinde karıştırmanın bir ölçüsü olan Reynolds sayısı ile değişip değişmediğini tayin etmek için reaksiyon hızı değişik karıştırma devirlerinde incelenmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde 150 d/dk'ya kadar reaksiyon hızı karıştırma devriyle doğru orantılı olarak arttığını ancak daha sonra da sabit bir değerde kaldığı anlaşılmaktadır. Bu duruma difüzivitesi oldukça yüksek bir gaz olan hidrojen gazının da karıştırmaya olumlu bir katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlara göre sisteme ait kinetik incelemeler, elde edilen verilerin güvenli olması için 300 d/dk 'da incelenmiş ve ilgili sonuçlar Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.8 Reaksiyon Hızının karıştırma devriyle bağıntısı

4.6 Geliştirilen Katalizörün Değerlendirilmesi

Monokloroasetik asit (MCA) %99'dan yüksek bir seçimlilikle % 10 dikloroasetik asit (DCA) içeren karışımdan elde edilmiştir. Pd/Rh içeren katalizörler 200 saatlik reaksiyon süresi boyunca katalitik özelliklerini kaybetmemişlerdir. Yapılan araştırmalar sonucunda en etkin katalizörün 600 °C'de kalsine edilmiş Pd/Rh (0.8 / 0.2) katalizör olduğu anlaşılmıştır.

Çamur tipi reaktörde hidrodeklorinasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Monokloroasetik % 99 'u aşan bir seçimlilik göstermiştir. Diğer bir taraftan değişik kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilen katalizörlerle reaksiyon ortamında değişik reaksiyon hızlarına ulaşılmıştır. Şekil 4.6'da ilgili sonuçlar sunulmuştur.

Katalizör örnekleri XPS (X-Işını Foton Spektroskopisi) tekniğiyle incelendiğinde 600 ° C'de kalsine edilmiş katalizörün yüzeysel oksitlenmiş Pd ve metalik Rodyum konsantrasyonunun diğer katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülür. Bu da katalizör yüzeyi üzerinde Pd^{+2,+4} – Rh alaşımının oluştuğunu düşündürmektedir.

Wedler ve arkadaşlarının aktif karbon üzerine yüklenmiş soy metal katalizörlerin hidrodehalojenasyon reaksiyonlarında aktif merkezler üzerinde oluşan, yüzey metal oksit tabakasının zehir etkisi gösterdiği bildirilmektedir.[70]

Rodyum'un katalizör yüzeyinde metalik halde kalması yüzeyde oksit oluşumunun azalmasına yol açmaktadır. Yüzey tabakasında metalik halde bulunan rodyumca zenginleşmiş bir tabakanın mevcut olması, oksit tabakasının gelişmesini muhtemelen engellemekte veyahutta yüzeysel olarak oldukça disperse olmuş bir metal oksit tabakasının oluşmasına sebep olmaktadır.

Klor-Alkali endüstrisinde DSE (boyutsal olarak stabilize edilmiş elektrodlar) olarak kullanılan Pd/Rh yüzey alaşımı, nikel katot yüzeyinde yüksek dispersiyon eldesiyle hidrojen gazının oluşum enerjisini düşürmede kullanılmaktadır.[71]

Bu çalışmamızda da yer alan Pd/Rh alaşımı, yukarıdaki uygulamanın çalışmamızla paralel özellik göstermesi bakımından anlamlıdır.

Bu alanda kullanılan geleneksel katalizör olan ve tek başına metalik halde bulunan Palladyum'a göre çok daha fazla aktif olan bu faz daha yüksek reaksiyon hızlarına ulaşmayı sağlamaktadır.

Bu çalışma sonucunda geliştirilen Pd/Rh katalizörler aynı zamanda literatürde yer alan katalizörlere göre yüksek seçicilik göstermiş olması, yüzeyde oldukça iyi disperse olmuş metalik fazın polaritesi yüksek olan dikloroasetik asiti bünyesine daha kolay almasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu hipotezin tersi düşünüldüğünde DCA'ya göre daha az polaritesi olan MCA'nın yüzey tarafından itilmekte ve bunun sonucunda Monokloroasetik asit'in asetik asite dönüşüm reaksiyonu oluşmamaktadır.

Son olarak, katalizörlerin reaksiyon ortamındaki olası deaktivasyon şartları incelenmiştir. Geliştirilen Pd / Rh katalizörler 200 saatlik operasyon sırasında hiçbir aktivite kaybına uğramamışlardır. Literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında oldukça tatmin edici bir değer anlamı taşımaktadır. Literatürden elde ettiğimiz değerler ortalama 150 saatlik bir rejenerasyon süresini şart koşturmaktadır.

Birinci deaktivasyon metodu olarak katalizöre ait delikler içerisinde reaktan veyahutta ürün çökmesi şeklinde bir açıklama bildirilmektedir. Bu bakımdan reaksiyon ortamına % 20 oranında asetik asit solventi verilerek deaktivasyon ihtimalinin azaltılması söz konusu olmuştur. Bu da daha sonra asetik asit'in ileri bir aşamada distilasyonla ayrılmasını gerektirmektedir. Bizim çalışmamızda % 10 civarında bir asetik asit konsantrasyonu ile çalışılmıştır.

İkinci ve de en önemli deaktivasyon metodu olarak katalizör yüzeyinde aşırı indirgenme belirtilmiştir. Bu durumda oldukça büyük oranlarda asetik asit oluşumu gerçekleşmekte, başka bir deyişle katalizörün seçiciliği düşmektedir.

Böyle bir durumda katalizör, önce klor gazıyla okside edilmekte daha sonra da hidrojen gazıyla tekrar indirgenmektedir. Bizim çalışmamızda kullanılan Palladyum/ Rodyum katalizörler yüzeyde oluşan kısmi oksit tabakayla her zaman yüksek seçicilik göstermişlerdir.

5. KAYNAKLAR

- 1) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1999 , Wiley – VCH Verlag.
- 2) HOFMANN R., 1966, Anorganische Chemie, 19. Edition, Vieweg Verlag.
- 3) JOHN T. RUCKER, J.S. SCONCE, 1956, Niagara Falls , N.Y., US Patent US2563917.
- 4) OPITZ R., 1972, Knapsack A.G., Deutsches Patentamt, DE2023452.
- 5) JOHN T. RUCKER, 1958, Niagara Falls , N.Y., US Patent 2863917.
- 6) BURROWS L.S., 1943, Dupont Corp., US Patent, 2455405.
- 7) SUZUKI S., 1985, Chevron Research, US Patent, 4221921.
- 8) NORIKOV J. N., 1983, Chemical Abstracts 99, 5218 f.
- 9) KOWALSKI A., 1972, Chemical Abstracts 78 941v.
- 10) SENNEWALD K., HUNDECK J., 1969, Deutsches Patentamt, DE 1920806.
- 11) OPITZ R., Knapsack A.G., 1973, Deutsches Patentamt, DE2123276.

- 12) SENNEWALD K., 1974, British Patent, GB 1411214.
- 13) JENS HAGEN, 2000, Industrial Catalysis, Wiley-Vch, First Edition.
- 14) J.F. LE PAGE, 1987, Applied Heterogeneous Catalysis, Editions Technip.
- 15) KOZACEK J., 1985, Chemical Abstracts, 63, 17908b.
- 16) Field Information Agency Technical (FIAT), 1947, Report No:1051, London.
- 17) MAKSIMOV G. G., 1974, Gig.Tr. Prof. Zabol, No:9, 32-35.
- 18) DONG JU MOON , 1998, Deactivation of Pd catalysts in the hydrodechlorination of chloropentafluoroethane, Applied Catalysis A, General 168, 159 –170 , Elsevier Science.
- 19) SKELLY N., 1982, Analytical Chemistry, 54 No:4 , 712-715.
- 20) NEURURER H., 1962, Pflanzenschutzberichte 28, 145-180.
- 21) RAFF F., Ciba A.G. , 1964, Belgium Patent, BE646398.
- 22) RAFF F., Ciba A.G., 1964, British Patent, GB1035340.
- 23) THEOBALD P.W., 1944, Dupont Cor., US2378048.
- 24) BRITTON E. C., 1941, Dow Chemical, US 2321278.

- 25) KRETOV M., 1961, SU 141150.
- 26) HOUGEN O. A., 1947, Chemical Process Principles, Vol III , Wiley, New York.
- 27) BRUNAUER S., TELLER W.E., 1940, J. Am. Chem. Soc., 62, 1723.
- 28) BENOIT H., 1997, "Palladium – Silver Sol-Gel Catalyst for Selective Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane into Ethylene", Journal of Catalysis 172, 322-335
- 29) WEISZ P. B., 1962, Adv. Catal., 13, 137.
- 30) WICKE E., 1975, Chemie Ing. Tech., 47, 547.
- 31) SATTERFIELD C. N., 1975, A. I. Ch. Eng. Journal, 21, 209.
- 32) A. MALINOWSKI, 1998, "Pd-Re/Alumina: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of CCl_2F_2 ", Journal of Catalysis 177, 153-163.
- 33) MORRIS F. N., 1959, Leek Chemicals, GB 859714, 1959
- 34) C. JIMENEZ, 1999, "Influence of the Reaction Conditions and Catalytic Properties on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium-Supported Catalysts: Activity and Deactivation", Journal of Catalysis 187, 392 – 399

35) BENOITS H., 2000, "Palladium – Silver Sol-Gel Catalysts for Selective Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane into Ethylene", *Journal of Catalysis* 192, 108 – 118 .

36) KRISHNANKUTTY N., VANNICE M. A., 1995, *J. Catal.* 155, 312-317.

37) DONG JU MOON, 1998, Deactivation of Pd catalyst in the hydrodechlorination of chloropentafluoroethane, *Applied Catalysis A, General* 168, 159 –170.

38) HEGEDUS L. L., (EDITOR) 1987, *Catalyst Design, Progress and Perspectives*.

39) Carberry, J., 1966, *J., Ind. Eng. Chem.*, 58, 10.

39) BISCHOFF K. B., and COXSON P. G., 1987, "in *Recent Trends in Chemical Reaction Engineering*" , Vol II, 434-455.

40) BOYD R. K. , 1977, *Chem. Rev.*, 77, 93.

41) FROMENT G. F., 1975, *A. I. Ch. E. J.*, 21, 1041.

42) HIMMELBLAU D. M., JONES C. R., BISCHOFF K. B., 1967, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 6, 536.

43) ARIS R., 1965, "Introduction to the Analysis of Chemical Reactors", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.

44) FROMENT G. F., 1987, *Catalysis Today*, 1, 455 (1987a).

- 45) FROMENT G. F. , 1987, Chem. Eng. Sci., 42, 1073 (1987b).
- 46) FROMENT G. F. , MEZAKI R., 1970, Chem. Eng. Sci., 25, 293.
- 47) BOUDART M., 1989, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 379.
- 48) THOMSON S. J., WEBB G., 1968, Heterogeneous Catalysis, Wiley, New York.
- 49) THOMAS C. L., 1970, Catalytic Processes and Proven Catalysts, Academic Press, New York .
- 50) BOUDART M., 1986, Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, 656.
- 51) BOUDART M., 1958, Ind. Chim. Belg., 23, 383.
- 52) BOUDART M., 1962, Chem. Eng. Prog., 58, No.73.
- 53) BISCHOFF K. B., FROMENT G. F., 1965, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1, 195 .
- 54) HOSTEN L. H., FROMENT G. F., 1976, “in Proc. 4th Int. Symp. Chem. React. Eng., Heidelberg 1976”, Dechema.
- 55) HOSTEN L.H., FROMENT G. F., 1971, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 10, 280.
- 56) BOUDART M., 1968, Kinetics of Chemical Processes, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.
- 57) TRIMM D. L., 1980, Design of Industrial Catalysts, Elsevier, Amsterdam.

- 58) HAGEN J., 1992 , Chemische Reaktionstechnik – Eine Einführung mit Übungen, VCH, Weinheim.
- 59) KIRK-OTHMER, 1993, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 5, 340.
- 60) HAGEN J., 1977, Chemie für Labor und Betrieb 28, (4), 125.
- 61) HAGEN J., 1987, Der Innovationberater (DIB), 2/87, Rudolf Haufe Verlag Freiburg.
- 62) HAGEN J., 1985, Chemiker Ztg., 109 (2), 63 (Teil I).
- 63) KEIM W., 1984, Chemisch Magazine Juli 1984, 417.
- 64) KEIM W., 1984, Chemie. Ing. Tech. 56 (11), 850.
- 65) PARSHALL G. W., 1978, J. Mol. Catal. 4, 243.
- 66) WEDLER G., 1982, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim.
- 67) WHITE M.G., 1990, Heterogeneous Catalysis, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- 68) SCHLOSSER E. G., 1972, Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim.
- 69) Katalyse, 1994, “ Topics in Chemistry, Heterogene Katalysatoren”, BASF AG Ludwigshafen

70) WEDLER G., 1982, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim

71) TRASATTI , 1980, Conductive Metal Oxides.

6 . ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında İstanbul Üsküdar'da doğdu. Sırasıyla Yalova Yusuf Ziya İlköğretim okulu , Ataköy Lisesinde öğrenim gördükten sonra 1989 yılında Boğaziçi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne birincilikle girdi.

Lisans öğrenimini 1994 'te bitirerek Kimya Mühendisi ünvanını aldı. 1995 yılında girdiği İ.Ü. Kimya Mühendisliği ABD, Proses ve Reaktör tasarımı Programında Yüksek Lisans Öğrenimine başladı.

1997 yılında “ Platin ve Metal Oksit Katalizörlerindeki Karbon Monoksit Oksidasyonu “ isimli tez çalışmasını bitirerek Kimya Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. 1997 yılında aynı bölümde Doktora öğrenimine başladı.

İngilizce ve Almanca bilen Ercan Önür'ün iki adet bilimsel tebliği ve 2 adet ulusal yayını vardır.