

**TRİMETİL BORAT ÜRETİM PROSESİ
GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Halit BALOĞLU
(506041007)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 2007**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. İ. Ersan KALAFATOĞLU (M.Ü.)
Prof. Dr. A. Nursen İPEKOĞLU (İ.T.Ü.)

OCAK 2007

ÖNSÖZ

Dünyada, sodyum borhidrür (NaBH_4) üretiminde, tekstil, kağıt ve ilaç sanayinde yaygın olarak kullanılan bor esteri trimetil borat ülkemizde üretilmemekte, yurt dışından ithal edilmektedir. Bor madeni açısından zengin olan ülkemizde bor türevlerinin ihracatını teşvik etmek amacıyla bu madde için yeni bir üretim yöntemi geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Trimetil borat ülkemizde daha çok kağıt ve tekstil sanayilerinde kullanılmaktadır. Ancak yakın zamanda kurulacak olan, halen TÜBİTAK ve ETİ MADEN İŞLETMELERİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ tarafından araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülen, sodyum borhidrür üretim tesisinde de oldukça fazla miktarlarda trimetil borat kullanılacaktır. BOREN (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü) tarafından desteklenen bu proje ve tez kapsamında yapılan çalışmalar ile önerilen yeni üretim yöntemleri ilerleyen yıllarda trimetil borat için alternatif üretim yöntemleri olarak kullanılabilecektir.

Projenin yazım aşamasında ve deneysel çalışmalar sırasında yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU'ya teşekkürlerimi sunarım ...

Ocak, 2007

Halit BALOĞLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TRİMETİL BORAT ÜRETİMİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. Bor Kaynaklarına Göre Üretim Yöntemleri	5
2.1.1. Susuz Borik Asit (B_2O_3) ile Trimetil Borat Eldesi	5
2.1.2. Borik Asit (meta, orto) ile Trimetil Borat Eldesi	6
2.1.3. Tinkal Kullanımı ile Trimetil Borat Eldesi	7
2.1.4. Susuz Boraks ile Trimetil Borat Eldesi	8
2.1.5. Boroksinlerden Trimetil Borat Eldesi	8
2.2. Reaksiyon Ortamından Su Giderme Yöntemleri	9
2.2.1. Kurutucular ile Su Giderme	9
2.2.2. Distilasyon ile Su Giderme	10
2.2.3. Çözücü İlavesi ile Su Giderme	10
2.2.4. Bor Oksit veya Borik Asitler ile Su Giderme	10
2.2.5. Moleküler Elek ile Su Giderme	10
2.3. Azeotropdan veya Reaksiyon Karışımından Metanol Ayırma	11
2.3.1. Kuvvetli Asitlerle Ekstraksiyon	11
2.3.2. İnorganik Tuzlarla Ekstraksiyon	12
2.3.3. Metilal Dönüşümü	12
2.3.4. Süperkritik Ekstraksiyon	12
2.3.5. Organik Çözücü İlavesi ile Ekstraktif Distilasyon	13
2.3.6. Vakum Distilasyonu	13
2.3.7. Azeotropik Distilasyon	13
2.3.8. Fraksiyonlu Distilasyon	14
2.3.9. Moleküler Eleklerin Kullanımı	14
2.3.10. Sıvı Faz Kondensasyon Reaksiyonları	14
2.3.11. Pervaporasyon ile Yapılabilen Metanol Ayırma	15
3. DENEYSEL TEKNİKLER VE ANALİTİK YÖNTEMLER	17
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri	17
3.1.1. Trimetil Borat ($B(OCH_3)_3$)	17
3.1.2. Trimetil Borat – Metanol Azeotropu ($[B(OCH_3)_3 - CH_3OH]$)	18
3.1.3. Metanol (CH_3OH)	18

3.1.4. Borik Asit (H_3BO_3)	19
3.1.5. Kullanılan Zeolitler	19
3.2. Kullanılan Ölçüm Yöntemleri	20
3.2.1. Yoğunluk Ölçümleri	22
3.3. Reaktan ve Ürünlerdeki Kimyasal B_2O_3 Analizi	22
3.4. Deney Düzenekleri	23
3.4.1. Reaksiyon Karışımından Zeolit 3A ile Sürekli Sistem Su Ayırma	23
3.4.2. Reaktif (Ekstraktif) Distilasyon Deney Düzeneği	25
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
4.1. Konsantrasyon-Yoğunluk Kalibrasyonları	28
4.2. Zeolit 3A ile Değişik Sıcaklıklarda Reaksiyonun İzlenmesi	30
4.2.1. Reaksiyonun Zeolit 3A Varlığında 30 °C’de İzlenmesi	31
4.2.2. Reaksiyonun Zeolit 3A Varlığında 40 °C’de İzlenmesi	33
4.2.3. Reaksiyonun Zeolit 3A Varlığında 50 °C’de İzlenmesi	35
4.3. Değişik B_2O_3 bileşimlerine Göre Reaksiyonların İzlenmesi	37
4.3.1. % 67,04 B_2O_3 İçerikli Kalsine Borik Asit ile Gerçekleştirilen Reaksiyon	37
4.3.2. % 88 B_2O_3 İçerikli Kalsine Borik Asit ile Gerçekleştirilen Reaksiyon	38
4.4. Zeolit 3A ile Metanolden Su Ayırma İşlemi	40
4.5. Trimetil Borat-Metanol Çözeltilerinden Zeolit 4A ile Metanol Ayırma	43
4.5.1. Trimetil borat-Metanol Karışımından 30 °C’de Metanol Ayırma	43
4.5.2. Trimetil borat-Metanol Karışımından 40 °C’de Metanol Ayırma	45
4.5.3. Kolon Kayıplarının Belirlenmesi	46
4.6. Trimetil Boratın Distilasyonla Üretim Deneyleri	47
4.6.1. Zeolit Kullanılmayan Distilasyon Kolonu Deneyleri	48
4.6.2. Zeolit Kullanılan Distilasyon Kolonu Deneyleri	48
4.7. Önerilen Üretim Yöntemlerinin Proses Akım Şemaları	50
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60

KISALTMALAR

TMB	: Trimetil Borat
C-C	: Karbon-Karbon
3A/4A	: Zeolitin Aktif Gözenek Çapı, 3/4 Angström
F	: Serbestlik Derecesi
P	: Faz Sayısı
PTFE	: Teflon, Polytetrafluoroethylene
YYPE	: Yüksek Yoğunluklu Poly(Ethylene)
TCD	: Thermal Conductivity Detector
GC	: Gaz Kromatografi Cihazı
UV/Vis	: Ultraviole Visible Spektrumu
DMA	: Yoğunluk Ölçer Modeli
TS	: Türk Standartları

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 : Trimetil boratın özellikleri	17
Tablo 3.2 : Trimetil borat-methanol azeotropunun özellikleri	18
Tablo 3.3 : Metanolün özellikleri	18
Tablo 3.4 : Borik asitin özellikleri	19
Tablo 3.5 : Trimetil borat-metanol-su sistemindeki kaynama noktaları	27
Tablo 4.1 : Reaksiyonda kullanılan kimyasallar ve stokiometri	31
Tablo 4.2 : 30 °C’de zeolit 3A ile su ayırma deney şartları	32
Tablo 4.3 : 30 °C’de kullanılan zeolit ve deneysel veriler	32
Tablo 4.4 : 40 °C’de zeolit 3A ile su ayırma deney şartları	33
Tablo 4.5 : 40 °C’de kullanılan zeolit ve deneysel veriler	33
Tablo 4.6 : 40 °C’de zeolit 3A ile su ayırma deneyleri	34
Tablo 4.7 : 40 °C’de kullanılan zeolit ve tutulan su miktarları	34
Tablo 4.8 : 50 °C’de zeolit 3A ile su ayırma deney şartları	35
Tablo 4.9 : 50 °C’de kullanılan zeolit ve deneysel veriler.....	36
Tablo 4.10 : % 67,04 B ₂ O ₃ içerikli borik asit kullanımında reaksiyon koşulları	37
Tablo 4.11 : 40 °C’de % 67,04 B ₂ O ₃ içeren borik asit reaksiyonu için deney şartları.....	38
Tablo 4.12 : 40 °C’de % 67,04 B ₂ O ₃ içeren borik asit reaksiyonunda kullanılan zeolit ve deneysel veriler	38
Tablo 4.13 : % 88 B ₂ O ₃ içerikli borik asit kullanımında reaksiyon koşulları .	39
Tablo 4.14 : 40 °C’de % 88 B ₂ O ₃ içeren borik asit reaksiyonu için deney şartları	39
Tablo 4.15 : 40 °C’de % 88 B ₂ O ₃ içeren borik asit/metanol reaksiyonunda kullanılan zeolit ve deneysel veriler	39
Tablo 4.16 : Metanol-su sisteminden zeolit 3A ile su ayırma deneyleri	40
Tablo 4.17 : 30 °C’de kullanılan başlangıç çözeltisinin bileşimi	44
Tablo 4.18 : 30 °C’de Trimetil borat – metanol çözeltisinden metanol ayırma deneyinde kullanılan zeolit ve deneysel veriler	44
Tablo 4.19 : 40 °C’de kullanılan azeotrop çözeltisinin bileşimi	45
Tablo 4.20 : 40 °C’de azeotrop çözeltisinden metanol ayırma deney şartları .	46
Tablo 4.21 : 30 °C’de metanol ayırma deneyinde belirlenen zeolit ile trimetil borat kayıpları	47
Tablo 4.22 : Distilasyon kolonunda yapılan zeolit kullanılmayan çalışmalar için deneysel şartlar ve veriler	48
Tablo 4.23 : Zeolit 3A ile yürütülen riflakssız reaktif distilasyon deneysel şartları ve deney sonuçları	49
Tablo 4.24 : Zeolit 3A ile yürütülen riflakslı reaktif distilasyon deneysel şartları ve deney sonuçları	50

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Trimetil boratın açık formülü	4
Şekil 2.2 : Değişik metilleme bileşikler	6
Şekil 2.3 : Boroksinlerin genel açık formülü	8
Şekil 3.1 : Kullanılan zeolit 3A - 4A pelletleri	19
Şekil 3.2 : Değişik şekillerdeki zeolit 3A - 4A pelletleri	19
Şekil 3.3 : Borik asit – metanol – trimetil borat - su sisteminin UV/Vis spektrumu (200-800 nm bölgesi)	21
Şekil 3.4 : Dijital sürekli (online) yoğunluk ölçer	22
Şekil 3.5 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi	24
Şekil 3.6 : Deney düzeneğinin fotoğrafları	24
Şekil 3.7 : Reaktif distilasyon deney düzeneği	26
Şekil 3.8 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi	27
Şekil 4.1 : Trimetil borat-metanol sisteminin konsantrasyon-yoğunluk değişimi	28
Şekil 4.2 : Metanol-su sisteminin yoğunluk-konsantrasyon değişimi	29
Şekil 4.3 : Zeolit kullanılmadan 1/8 mol oranlı borik asit/metanol reaksiyonunun 40 °C’de sürekli olarak izlenmesi	31
Şekil 4.4 : 30 °C’deki 1/8 mol oranlı borik asit/metanol reaksiyonunun zeolit 3A ile izlenmesi	32
Şekil 4.5 : 40 °C’deki 1/8 mol oranlı borik asit/metanol reaksiyonunun 3A zeolit ile izlenmesi	34
Şekil 4.6 : 40 °C’deki 1/8 mol oranlı borik asit/metanol reaksiyonunun 3A zeolit ile temas süresi artırılarak izlenmesi	35
Şekil 4.7 : 50 °C’deki 1/8 mol oranlı borik asit/metanol reaksiyonunun 3A zeolit ile izlenmesi	36
Şekil 4.8 : % 67,04 B ₂ O ₃ içerikli kalsine borik asit kullanıldığında 3A zeolit ile 40 °C’de su giderme ile yoğunluk değişimi	38
Şekil 4.9 : % 88,47 B ₂ O ₃ içerikli kalsine borik asit kullanıldığında 3A zeolit ile 40 °C’de su gidermenin yoğunluk ile izlenmesi	40
Şekil 4.10 : % 66,07 su içeren metanol çözeltisinden zeolit 3A ile 30 °C’de su gidermenin yürüyüşü	41
Şekil 4.11 : % 15,25 su içeren metanol çözeltisinden zeolit 3A ile 40 °C’de su gidermenin yürüyüşü	42
Şekil 4.12 : %10,38 su içeren metanol çözeltisinden zeolit 3A ile 40 °C’de su gidermenin yürüyüşü	42
Şekil 4.13 : 40 °C’de % 28 metanol içeren trimetil borat-metanol karışımının zeolit 3A ile izlenmesi	43
Şekil 4.14 : 30 °C’de azeotrop çözeltisinin 4A zeolit ile izlenmesi	45
Şekil 4.15 : 40 °C’de azeotrop çözeltisinin 4A zeolit ile izlenmesi	46
Şekil 4.16 : Trimetil borat üretim prosesi (metanol ayırma 4A zeolit ile) ...	51
Şekil 4.17 : Trimetil borat üretim prosesi (metanol ayırma LiCl ile)	53

SEMBOL LİSTESİ

Å	: Angström	(10 ⁻⁷ mm)
V	: Çözelti hacmi	(L)
E	: Eşdeğer gram	(g)
F	: Çözelti faktörü	
m	: Numune miktarı	(g)
d	: Yoğunluk	(g/cm ³)
t	: zaman	(dak)
x	: Saflık	(%)

TRİMETİL BORAT ÜRETİM PROSESİ GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Trimetil borat bir ortoborat olup metil borat, veya trimetoksi boran olarak adlandırılan $B(OCH_3)_3$ kimyasal yapılı bir bor esteridir. Trimetil borat piyasada genel olarak ağırlıkça % 98 ve üstündeki saflıklarda, asetonunda çözünmüş halde veya yaklaşık % 30 metanol içeren azeotropu olarak mevcuttur. Endüstride sayısız kullanım alanı olan trimetil boratın üretim yöntemleri hakkında ülkemizde yapılmış çok az sayıda araştırma mevcuttur. Dünyanın en büyük bor rezervine sahip olan ülkemizde trimetil borat endüstriyel ölçekte üretilmemekte ve yurt dışından ithal edilmektedir.

Trimetil borat; kaplama çözeltilerinden fluoborat tuzlarının ve metal bor hidrürlerin (sodyum borhidrür gibi) eldesinde kullanılmaktadır. Buna ek olarak TMB; pamuklu dokuma sanayinde yanma geciktirici olarak, hidrokarbonların oksidasyonlarında modifiye edici olarak, hidrolik sıvılarda yağlayıcı olarak, bazı malzemelerde (ağaç ürünleri gibi) yüzey koruyucu kaplama yapımında, alkoksitlerden silikat camlarının ve poliboratlarda eldesinde kullanılmaktadır. Azeotrop çözeltisi ise gazlarla yapılan oldukça yüksek ergime noktalı maddelerle (Altın, gümüş gibi) hızlı yürütülmesi gereken kaynak işlemlerinde ergime noktasını düşürücü madde (flaks) olarak kullanılmaktadır.

TMB'nin elde edildiği esterleşme reaksiyonlarında bor kaynağı olarak en ucuz olan değil, en ucuz üretim yapılabilen hammadde seçilmektedir. Bunun nedeni, ucuz olan bor kaynakları kullanılarak yapılan TMB üretiminin, daha pahalı olan bor kaynakları ile yapılan üretimden, üretim maliyeti ve kolaylığı açısından, daha dezavantajlı olmasıdır. Ayrıca üretimlerde kullanılan teknik ve teknolojiler de bu seçimi etkileyebilmektedir.

Trimetil borat üretimi genel olarak reaksiyon, reaksiyon ürünlerinden su ve trimetil borat-metanol azeotropu ayırma, azeotroptan da metanol ayırma aşamalarından oluşur. Bu aşamalar seçilen bor kaynağı ve kullanılan yöntemle göre de değişebilmektedir. Reaksiyon aşamasında metanol bor kaynağı ile reaksiyona sokularak trimetil borat ve su elde edilmektedir. Yapılan çalışmalarda bor kaynağı olarak borik asit ve kalsine borik asit kullanılmıştır. Reaksiyon aşaması ve azeotrop ayırma kademeleri zeolit kullanılarak ayrı ayrı incelenmiştir. İlk olarak reaksiyon aşamasında esterleşme reaksiyonunun gerçekleştirildiği ortamdan zeolit 3A ile su uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra reaksiyon sonucunda elde edilen reaksiyon karışımından ve karışımdan elde edilen azeotroptan zeolit 4A ile metanol giderme çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca kullanılan 3A ve 4A zeolitlerinin trimetil borat-metanol-su sisteminden metanol ve su tutma özellikleri belirlenmiş ve elde edilen veriler göz önünde bulundurularak zeolitin kullanıldığı üretim prosesleri önerilmiştir.

DEVELOPING TRIMETHYL BORATE PRODUCTION PROCESS

SUMMARY

Trimethyl borate the chemical formula of $B(OCH_3)_3$ is an orthoborate and is also called as methyl borate, boric acid trimethylene ester or trimethoxiborane, having. Trimethyl borate is supplied by manufacturers at 98 % and higher purities or as an azeotropic mixture of containing approximately 30% methanol.

There is very little research done in our country on trimethyl borate which has many application areas in the industry. Trimethyl borate is not produced in our country even though we have the greatest boron reserves in the world.

Trimethyl borate is used in the production of fluoroborate salts from coating solutions, metal boron hydrides (like sodium boron hydride). In addition trimethyl borate is used as a fire retarder in cotton textile, as a modifier in oxidation of hydrocarbons, as a lubricant in hydrolic liquids, as a protective coater of some materials (like timber products) and it is also used to produce polyborates and silicate glasses from alcohoxides. Azeotropic mixture of trimethyl borate is also used in welding metals (gold, silver) to lower their high melting points.

In the production of this boron ester the chemical used as a boron source is chosen by considering the cheapest manufacturing cost, not considering only its price. In addition to this production techniques and technologies may effect this boron source selection.

In general, trimethyl borate production is composed of the following steps: reaction, water removal, azeotrope removal, and methanol removal from azeotropic mixture. These stages may be changed according to the chosen boron supply and the production technique. In the reaction step methanol is reacted with the boron supplies, in liquid phase, to form trimethyl borate and water. Boric acid and calcined boric acid are used as a boron source in the studies. Reaction and the azeotropic separation stages are investigated separately. First of all removal of water from esterification reaction medium with zeolite 3A is examined. Then the azeotropic solution produced from the reaction solution is treated with zeolite 4A to remove methanol. On the other hand the water and the methanol adsorption properties of the zeolite 3A and 4A in trimethyl borate-methanol-water system are investigated. The possibilities of integrating zeolite usage in reactive distillation to produce trimethyl borate is also investigated. Depending on the results of these studies two production processes in which zeolite is used are proposed.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Endüstride çok sayıda kullanım alanı olan trimetil boratın üretim yöntemleri hakkında ülkemizde yapılmış çok az sayıda araştırma veya çalışma mevcuttur. Dünyanın en büyük bor rezervine sahip olan ülkemizde trimetil borat (TMB) endüstriyel ölçekte üretilmemektedir. Trimetil borat'ın kullanım alanları genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir,

- Kaplama çözeltilerinden fluoborat tuzlarının eldesinde [1]
- Metal bor hidrürlerinin de eldesinde [1]. Metal bor hidrürlerin eldesinde trimetil borat ile birlikte kullanılan metaller genelde Na, Li, veya K'dır. Bilindiği gibi metal bor hidrürlerin hidrojen depolama kapasiteleri oldukça yüksektir [2].
- Pamuklu dokuma sanayinde yanma geciktirici olarak [3]
- Hidrokarbonların oksidasyonlarında modifiye edici olarak [3]
- Hidrolik sıvılarda yağlayıcı olarak [3]
- Ağaç ürünleri gibi bazı malzemelerde, yüzey koruyucu kaplama yapımında
- Alkoksitlerden silikat camlarının ve poliboratlardan eldesinde [4,5,6].
- Trimetil borat-metanol azeotrop çözeltisi ise gazlarla yapılan kaynak işlemlerinde flaks olarak kullanılmaktadır [7].

Trimetil borat ayrıca birçok organik sentez reaksiyonlarında zayıf Lewis asitidir. Halojenür – keton birleşme (coupling) reaksiyonları, C – C birleşme reaksiyonlarındaki sentetik kullanımı buna örnek olarak verilebilir [8]. Diğer kullanım alanları ise:

- Reçine üretiminde çözücü veya katalizör olarak
- Mum, boya ve vernik yapımında
- Metilleme bileşiği veya bor kaynağı olarak

- Polimerlerde çapraz bağlama bileşeni olarak
- Dehidrasyon ajanı ve plastik stabilizör sentezi [9]

şeklindedir.

Yukarda açıklandığı gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmakta olan trimetil borat bor madeni zengini ülkemizde üretilmemekte olup halen yurt dışından ithal edilmektedir. Son ürün veya ara hammadde olarak sınıflandırılabilen bu bor esteri gerek fiyatı ve gerekse üretim maliyeti ve kolaylığı açısından ülkemizin bor ihracatında önemli bir yere sahip olabilir. Ülkemizdeki bor madenlerinin tenörleri, bor ihrac eden diğer ülkelerin bor madeni tenörlerinden daha yüksek olup rezervler açısından ise kıyas kabul etmez durumdadır. Bu potansiyelin kullanılması ancak hammadde değil son ürün satmakla mümkün olacaktır. Yapılan çalışma ile üretim yöntemi geliştirilmeye çalışılan trimetil borat bu son ürünlerden bir tanesidir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Yapılan çalışmanın amacı, halen yurt dışından temin edilen, ülkemizde üretilmeyen trimetil borat'nin, yurt içi üretimine olanak sağlayacak bir üretim yöntemi ve teknolojisinin geliştirilmesidir. Ülkemizde susuz borik asit üretimi olmadığı için geliştirilecek teknolojinin borik asite veya onun kolay elde edilebilen dehidrate ürünlerine yönelik olmalıdır. Yapılan proje ve tez çalışması ile kalite dışı (off-grade) borik asit ve ondan üretilebilecek dehidrate ürünlerin kullanılarak, ekonomik değeri düşük bu tip ürünlerin yeni bir ürün olarak ekonomiye kazandırılması da ayrıca hedeflenmektedir.

Trimetil borat üretimi konusundaki çalışmalar çoğunlukla patent literatürü olup üretim için yeterli temel bilgileri içermemektedir. Üretim tekniği hakkında yapılan çalışmaların çoğunluğu 1950 – 60'lı yıllara ait olup yakın zamanda yapılmış sadece birkaç tane iyileştirme çalışması mevcuttur. Yapılan bu çalışma ile bu boşluk giderilecek, uluslararası bilime de katkı sağlanacaktır.

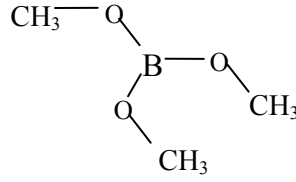
Çalışmada reaksiyon ve azeotrop ayırma kademeleri ayrı ayrı incelenmiştir. Kullanılacak hammadde olan borik asit genelde kullanılan susuz borik asite göre

daha fazla su içermektedir. Bu nedenle esterleşme reaksiyonunun gerçekleştirileceği ortamdan su uzaklaştırılması reaksiyon verimini artırmada büyük önem taşımaktadır.

Öncelikle kullanılan 3A ve 4A zeolitlerin metanol, trimetil borat ve su tutma özellikleri incelenmiştir. Daha sonra reaksiyon çözeltisinden suyu tutan ancak metanol ve trimetil borat'ı tutmayan zeolit kullanılarak değişik sıcaklıklarda reaksiyon izlenmiştir. İkincil olarak, doğrudan reaksiyon ortamından veya reaksiyon ortamından alınan reaksiyon sıvısının distilasyonu ile elde edilen trimetil borat – metanol azeotropundan saf trimetil borat üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bunun için metanolü tutan ancak trimetil borat'ı tutmayan değişik zeolitler kullanılarak geri kazanım verimi, sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Reaksiyon ve ayırma işlemlerinde sürekli proses kontrolü belirli sıcaklıklarda sürekli ölçülen yoğunluk ile yapılmıştır.

2. TRİMETİL BORAT ÜRETİMİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Trimetil borat bir ortoborat olup metil borat, borik asit trimetil esteri veya trimetoksiboran olarak da adlandırılabilir. Bileşiğin, $B(CH_3O)_3$, açık formülü Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Trimetil boratın açık formülü.

Trimetil borat ticari olarak % 98 ve üstündeki saflıklardaki ürün, ağırlıkça % 70 trimetil borat - % 30 metanol yapılı azeotrop halinde ve saf maddenin veya azeotropun asetonadaki uygun bileşimlerdeki karışımları halinde mevcuttur.

Trimetil borat’nin elde edildiği esterleşme reaksiyonlarında bor kaynağı olarak, en ucuz olan değil, en ucuz üretim yapılabilen seçilmelidir. Bunun nedeni ucuz olan bor kaynakları kullanılarak yapılan trimetil borat üretim maliyetinin, maliyet ve kolaylık açısından, daha pahalı olan bor kaynakları ile yapılan üretim maliyetinden daha fazla olmasıdır. Ayrıca üretimlerde kullanılan teknik ve teknolojiler de bu seçimi etkileyebilmektedir.

Esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan trimetil borat, reaksiyona giren maddelerden metanol ile minimum kaynama noktalı azeotrop oluşturur. Bu nedenle, trimetil borat üretim prosesi genel olarak; reaksiyon aşaması, su ve azeotrop ayırma ve azeotropu saf trimetil borat üretimi aşamalarından oluşur. Bu aşamalar, seçilen bor kaynağı ve kullanılan yöntemle göre de değişmektedir. Üretim prosesinin en önemli parametresi metanolün bor kaynağındaki B_2O_3 e oranıdır. Denge reaksiyonu olan esterleşmenin ürün lehine ilerletilebilmesi için metanol konsantrasyonunu yüksek tutulur. Bu nedenle metanol fazlası ile çalışılır. Kullanılan metanol fazlalığına göre reaksiyon homojen veya heterojen ortamda yürür. Örneğin, borik asitin metanolde 20 °C’de

tamamen çözünmesi için borik asit/metanol mol oranının en az 1/8 olması gerekir. Bu nedenle stokiometrik oranlardaki reaktan kullanımında (borik asit/metanol mol oranı ¼ olduğu durum) reaksiyon heterojen fazda yürür.

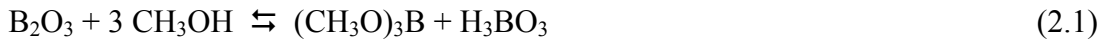
Trimetil borat eldesinin daha iyi anlaşılabilmesi için önceden yapılmış çalışmalar sınıflandırılmış ve her sınıftaki çalışmalar aşağıda verildiği gibi açıklanmıştır.

2.1. Bor Kaynaklarına Göre Üretim Yöntemleri

TMB üretiminde çok farklı bor kaynağının kullanımı önerilmiş olup bunlar aşağıda açıklanmıştır.

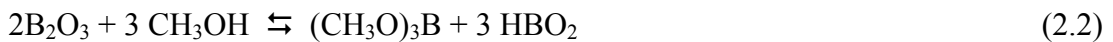
2.1.1. Susuz Borik Asit (B₂O₃) ile Trimetil Borat Eldesi

Trimetil borat eldesi için bor oksit kullanıldığında, bor oksitin metanol ile verdiği reaksiyon eşitlik 2.1'deki gibidir:



Bu reaksiyon ile stokiometrik elde edilen ürün çözeltisinin distilasyonu ile toplam % 71,6 verimle azeotropa dönüşüm sağlanmıştır. Bunun nedeni metanolün TMB ile azeotrop oluşturarak ortamdan daha hızlı uzaklaşması ve reaksiyonun tamamlanması için yeterli metanolün kalmamasıdır. Besleme 1/4 mol B₂O₃/CH₃OH oranında olursa (3 mol reaksiyon için, 1 mol CH₃OH ile oluşan azeotrop için) TMB'nin azeotropa dönüşümünün toplam % 99,4 verimle olduğu iddia edilmektedir. B₂O₃ bazında ise bu verim % 50 civarındadır. Ancak bu durumda da B₂O₃'ün sadece yarısı kullanılabilir [10,11].

Yine bor kaynağı olarak bor oksitin kullanıldığı, ancak beslenen B₂O₃/CH₃OH mol oranı 2/3 yapılarak, uygun reaksiyon sıcaklığında aşağıdaki reaksiyonun gerçekleştirildiği bir çalışma da mevcuttur.

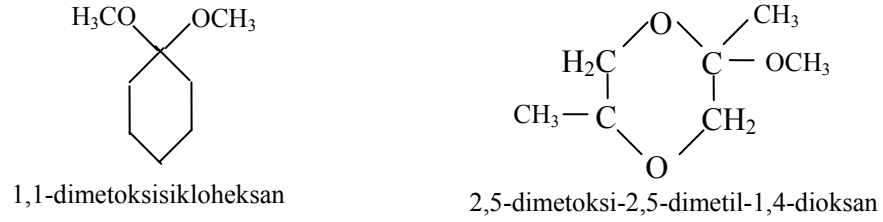


Fakat metaborik asit oluşumu sırasında reaksiyon ortamında H₂O oluşumuna izin verilmemelidir. Çünkü HBO₂, H₂O ile hidrasyona uğrar ve trimetil borat'ın yüksek saflıkta eldesini ters yönde etkiler. Eşitlik (2.2) de verilen reaksiyon ekzotermik bir

reaksiyondur ve yapılan çalışmalarda 25 °C'nin altında ve 70 °C'nin üstünde reaksiyonun kontrol dışı olarak gerçekleşmeye eğilimli olduğu belirlenmiştir. Schechter'in yapmış olduğu patent çalışmasında en uygun reaksiyon sıcaklığı 35 – 60 °C aralığı olarak belirlenmiş ve bu sıcaklık metanole borik asit ilave hızı, karıştırma işlemleri ile ayarlanmıştır [12].

William H. Schechter ayrıca B₂O₃' ü yüksek kaynama noktası olan bir ortamda (dibütil karbitol veya hekzil eter gibi) süspansiyon haline getirip, daha sonra metanol ile reaksiyonunun gerçekleştirilebileceğini söylemiş ve bu durumda trimetil borat veriminin, daha düşük, % 83-85 arasında olacağını ifade etmiştir [12].

Bor kaynağı olarak bor oksitler, alkil kaynağı olarak da, açık formülleri Şekil 2.2'de gösterilen, 1,1 – dimetoksi sikloheksan ve 2,5 – dimetoksi – 2,5 – dimetil – 1,4 – dioksan kullanılarak trimetil borat üretimi de yapılabilmektedir.

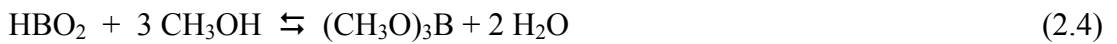


Şekil 2.2: Değişik metilleme bileşikleri.

Reaksiyon karışımı atmosferik basınçta, 0 ile 100 °C arasında bir sıcaklığa, genel olarak azeotropik distilasyonun gerçekleştiği 68 – 70 °C'ye ısıtılır. Bor oksitin sikloheksan ve dioksan türevlerine mol oranı 1:1 veya 1.5 oranında olduğu gibi 2:1 veya 1:3'te olabilmektedir [13].

2.1.2. Borik Asit (meta, orto) ile Trimetil Borat Eldesi

Bor kaynağı olarak orto veya meta borik asit kullanıldığı zaman:



reaksiyonları gerçekleşmektedir.

Bor kaynağı olarak bor oksit kullanıldığında, eşitlik (2.1) veya (2.2) de verilen reaksiyonlardan elde edilen (orto veya meta) borik asitlerden metanol ilavesi ile eşitlik (2.3) veya (2.4) de verilen reaksiyonlar gerçekleştirilebilmektedir. Ancak reaksiyon ortamında oluşan trimetil borat azeotropu sürekli olarak uzaklaştırılmıyorsa bu reaksiyonun sürdürülebilmesi için ortama sülfürik asit (H_2SO_4) ilavesi yapılmalıdır. H_2SO_4 ilavesinde ise metanol ile eter oluşumu metanol kaybına sebep olur ve bu da istenmeyen bir durumdur [10].

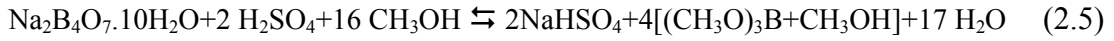
Literatürdeki bazı çalışmalarda H_2SO_4 , trimetil borat saflaştırma ünitelerinde de kullanılmaktadır. Elde edilen H_2SO_4 sürekli sistemlerde tekrar kullanıldığı için de saflaştırılmasından arta kalan kısım reaksiyon akımına geri beslenmektedir. Bu geri besleme B_2O_3 veya metaborik asit ortamında az da olsa H_2SO_4 bulunması demektir. Geri besleme olmadığı zaman ise trimetil borat'ın bir kısmı ayrılan metanol – sülfürik asit çözeltisi ile gitmektedir [14].

Reaksiyonlardan anlaşıldığı gibi her ikisi için de suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması gerekmektedir. Borik asit kullanılan üretim yöntemlerinde reaksiyonun verimi metanol / borik asit oranının artırılması ile sağlanmaktadır. Örneğin Di Cerrione ve Ferraris, yaptıkları patent çalışmasında bu oranın, teorik oranın 1 ile 5 katı arasında olması gerektiğini belirtmişlerdir [14]. Başka bir çalışmada ise sülfürik asitin reaksiyon üzerinde az bir etkisinin olduğu, dolayısıyla reaksiyona, metanol / borik asit oranının 1/3 yerine 1/8 gibi daha yüksek değerlere artırılmasıyla etki edilebileceği ifade edilmiştir [15].

Bunların dışında literatürde bir polihidrik alkol olan etilen glikol ile tinkal kullanarak trimetil borat ve distilasyon ile de trimetil borat azeotropu üretimi hakkında bilgi mevcuttur. Ancak bu yöntemde trimetil borat amonyak ile beyaz bir çökelek oluşturduğu için toplam verim oldukça düşük olmaktadır [7].

2.1.3. Tinkal Kullanımı ile Trimetil Borat Eldesi

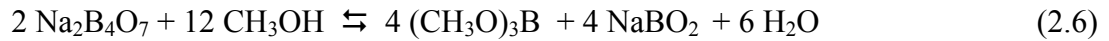
Trimetil borat üretimi için en ucuz bor kaynağı olan tinkal ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) kullanıldığı zaman ise metanolün yanında sülfürik asit de kullanılmaktadır. Gerçekleştirilen reaksiyon



şeklindedir. Bu reaksiyon ile elde edilen trimetil boratın saf olarak eldesindeki verim % 92-93 aralığındadır. Reaksiyonda metanol – bor oranı 4:1 gibi görünse de 8/1 gibi metanol fazlası kullanılarak dönüşüm ve reaksiyon hızı artırılabilir [10].

2.1.4. Susuz Boraks ile Trimetil Borat Eldesi

Susuz boraks kullanılarak,

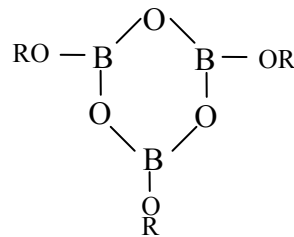


reaksiyonu ile trimetil borat üretilebilmektedir. Lawrance J. Edwards tarafından yapılan bir çalışmada, susuz boraks metanol ile doğrudan reaksiyona sokularak trimetil borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Ürünlerden ilk olarak trimetil borat ayrılarak alınmaktadır. Daha sonra sodyum metaborat metanol-su karışımından ayrılarak metanolde tekrar çözülerek reaksiyon kademesine geri beslenmektedir.

Lawrance J. Edwards yaptığı bir diğer çalışmasında ise karbonmonoksitin metanolde çözünmüş sodyum metaborat (NaBO_2) ile reaksiyona girerek, sodyum format ve daha asidik yine metanolde çözünmüş sodyum boratların oluştuğunu, bu çözeltiden de distilasyon ile trimetil borat üretilebileceğini belirtmiştir. Aynı yöntemle sodyum tetraborattan yani susuz borakstan da trimetil borat üretiminin mümkün olduğunu ifade etmiştir [16].

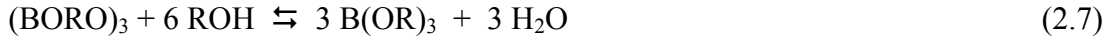
2.1.5. Boroksinlerden Trimetil Borat Eldesi

Boroksinler borik asit ile primer veya sekonder alkollerden elde edilen siklo yapıda bor bileşikleridir. Molekül formülleri Şekil 2.3'teki gibidir.



Şekil 2.3: Boroksinlerin genel açık formülü.

Boroksinler bor kaynağı olarak kullanıldığında gerçekleşen reaksiyon:



şeklindedir. Bu reaksiyonda R, metil olduğu zaman trimetil borat eldesi mümkün olmaktadır [17].

2.2. Reaksiyon Ortamından Su Giderme Yöntemleri

Trimetil borat esterleşme reaksiyonları ile elde edilmektedir. Bu esterleşme reaksiyonları geri dönüşümlü, yani denge reaksiyonlarıdır. Trimetil borat üretiminde verim düşüklüğüne neden olan ve bu nedenle istenmeyen geri yöndeki reaksiyonun önlenmesi için dengenin bir şekilde bozulması gerekir. Bunun için reaksiyonlarda oluşan suyun ve trimetil boratın reaksiyon ortamından sürekli olarak uzaklaştırılması veya fazla metanolün kullanılması gerekmektedir. [15]. Bu kısımda su uzaklaştırmaya yönelik literatür bilgileri sınıflandırılmış ve aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.2.1. Kurutucular ile Su Giderme

Suyun uzaklaştırılması için H_2SO_4 , CuSO_4 (susuz), MgSO_4 , CaCl_2 ve sülfolanmış kation değiştirici reçineler gibi kurutucu bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler mevcuttur. Fakat bu yöntemlerle ekonomik ve ticari saflıkta bir ürün elde etmek oldukça zordur [17]. Kurutucu olarak genelde CaCl_2 , H_2SO_4 ve LiCl kullanılmaktadır. LiCl en kolay kullanılabilen olmasına rağmen fiyatının yüksek olması CaCl_2 ve H_2SO_4 'ün daha yaygın kullanımına sebep olmuştur [12].

Bununla birlikte CaCl_2 gibi bileşiklerin bazıları hem suyun tutulması için hem de azeotropun bozulması için kullanılabilir. Ancak ZnCl_2 , MgCl_2 , CuCl_2 , FeCl_2 , MgSO_4 ve ZnSO_4 gibi kurutucular metanolle reaksiyona girdikleri gibi trimetil boratı da çözmezler. Bundan dolayı trimetil borat saflaştırmada ve su tutmada kullanılacak bileşik dikkatli seçilmelidir [11].

2.2.2. Distilasyon ile Su Giderme

Chiras yapmış olduğu bir çalışmasında, reaksiyon aşamasında bir reaksiyon – distilasyon sistemi kullanılmasını ve oluşan suyun distilasyon ile uzaklaştırılmasını önermektedir [15]. Yaptığı denemede iyon değıştirici sülfolanmış katyonik bir reçine (ZeoKarb H) kullanarak, suyun sürekli olarak reaksiyon sıvısından uzaklaştırılmasını sağlamış ve bunun da esterleşme hızını artırdığı sonucunu çıkarmıştır. İyon değıştiricide iki yatak kullanılmış olup, bir yataktan reaksiyon sıvısı geçerken diğeri yatak rejenere edilmektedir. Ömrü dolan reçinenin nafta gibi bir çözücü ile distile edilerek tekrar kullanılabilirdiği de ifade edilmiştir.

2.2.3. Çözücü İlavesi ile Su Giderme

Suyun reaksiyon sıvısından uzaklaştırılması için başka bir yöntem ise, ortama üçüncü bir madde ilavesi ile suyun alkolle azeotrop oluşturmalarını sağlama temeline dayanmaktadır. Bu üçüncü komponent genelde benzen, toluen, CCl₄ veya nafta olabilmektedir. Ancak bunlar metanolle düşük kaynama noktasına sahip azeotroplar oluşturdıkları için bu yöntemle ekonomik ve saf trimetil borat üretimi mümkün olmamaktadır [17].

2.2.4. Bor Oksit veya Borik Asitler ile Su Giderme

Bu yöntem Frank Henderson May tarafından önerilmiş ve denenmiştir. Temel olarak trimetil borat – metanol azeotropu su tutma özelliği olan ve bor içeren bir madde ile reaksiyona sokularak ayrılmaktadır. Bu maddeler bor oksit veya metaborik asit olabilir. Bu maddeler içinde en fazla su çekme verimi olan bor oksittir ve azeotrop çözeltiye metaborik asit gibi ayrıca su vermez. Metanolle reaksiyonundan ise trimetil borat elde edilir. Reaksiyon sıcaklığına, başlangıç reaktanlarına ve besleme oranlarına, çözelti bileşimine bağlı olarak prostenen uzaklaştırılan, kararlı borik asit katı fazı, metaborik asit (B₂O₃. H₂O) veya ortoborik asit (B₂O₃. 3H₂O) olabilir. Soğutma 15 °C'nin altında bir değere kadar buz banyosu ile yapılabilir [18].

2.2.5. Moleküler Elek ile Su Giderme

Uygun gözenek çapına sahip moleküler elekler kullanılarak reaksiyon sıvısından suyun uzaklaştırılması da mümkündür. Moleküler elek doğrudan reaksiyon ortamı ile karıştırıldıktan belli bir süre sonra tekrar rejenere edilerek kullanılabilir.

Hefferan, Hough ve Guibert'in yaptıkları bir çalışmada moleküler elek varlığında trimetil borat üretimini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon ortamında sentez devam ederken ortoboratlardan oluşan ayrılabilir sıvı bir faz ve suyun tutulduğu moleküler elek yani katı faz bulunmaktadır. Kullanılan moleküler eleğin gözenek boyutları alkolün adsorblanmayacağı kadar küçük seçilmiştir. 3 Å ve 4 Å gözenek boyutlu moleküler elek veya zeolitler ile trimetil borat üretimleri gerçekleştirilmiş 4 Å lik zeolitlerin metanolü adsorblayacak gözenek çapına sahip olmasına rağmen stokimetrik metanol miktarından % 5-10 fazla metanol ile % 90'ın üstünde dönüşümler sağlanmıştır. [17].

2.3. Azeotropdan veya Reaksiyon Karışımından Metanol Ayırma [14]

Saf trimetil borat üretiminde en büyük problem azeotrop olarak elde edilen reaksiyon ürününün azeotropdan kurtarılacak saflaştırılmasıdır. Trimetil borat azeotropunun ayrılması için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bazı üretim yöntemlerinde azeotrop reaksiyon ortamında oluşurken bazı yöntemlerde ise reaksiyon sıvısı reaktörden alınarak ayrı bir distilasyon ünitesinde trimetil boratça zenginleştirilir ve azeotrop oluşturulur. Bu durum çalışılan sisteme, kullanılan bor kaynağına, kurutma yöntem ve bileşiğine, reaksiyon süresine ve reaksiyon sıcaklığına göre değişebilmektedir. Aşağıda azeotrop ayırma ile ilgili yapılan çalışmalar ana başlıklar halinde verilmiştir.

2.3.1. Kuvvetli Asitlerle Ekstraksiyon

Trimetil borat-metanol azeotropundan derişik H_2SO_4 kullanılarak yapılan ekstraksiyon ile saf trimetil borat ayrılabilir. Schlesinger bu yöntemle çeşitli oranlardaki derişik H_2SO_4 kullanarak bir ayırma çalışması yapmış, pratik olarak saf denebilecek, 750 mmHg basınçta 67.5 – 68 °C kaynama noktasına sahip trimetil boratı % 89'luk bir verimle elde etmiştir [10]. Buna rağmen ayırmada sülfürik asitle %14,5 kadar trimetil borat kaybı olduğunu tesbit etmiştir [10]. Buna karşılık %100'lük H_2SO_4 kullanılarak yapılan ekstraksiyonlarda % 87'lik verimle % 99,5'e kadar saflıkta trimetil borat elde edilebilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda H_2SO_4 yerine vazelin yağı da kullanılmaktadır [14].

Schlesinger başka bir çalışmasında, azeotropa H_2SO_4 ile önceden yıkanmış ligroin ilavesi yaparak, trimetil boratı distile etmiştir. Distilasyon sonucunda % 4,8'lik bir trimetil borat kaybı olmuş ve % 91,2 verim elde edilmiştir [10].

Güçlü asitlerle yapılan yıkamalarda, saf trimetil borat elde edilirken çok fazla kayıp olmaktadır. Bu nedenle fazla tercih edilen bir yöntem değildir. Ancak kullanılan asit, azeotrop ayırmadan sonra distile edilerek, reaksiyon aşamasında kullanılıyorsa reaksiyon kademesine geri beslenerek veya eğer azeotrop ayırımı ayrı bir distilasyon ünitesinde gerçekleşiyorsa distilasyon ünitesine geri gönderilerek bu kaybın önüne geçilebilmektedir. Esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiği ortama H_2SO_4 geri beslendiğinde reaksiyon kurutucu bileşik varlığında gerçekleşmektedir. Bu nedenle kullanılacak asit iyi seçilmeli, temas veya yıkama süresi iyi ayarlanmalıdır [14].

2.3.2. İnorganik Tuzlarla Ekstraksiyon

Bir diğer yöntem ise metanolde çok iyi çözünen ancak trimetil boratta hiç çözünmeyen inorganik tuzların kullanıldığı ayırma yöntemidir. Bu yolla azeotroptan iki tabaka oluşur ve üst kısımda trimetil borat, alt kısımda ise metanol çözeltisi bulunur. Üst kısımdan neredeyse saf bir trimetil borat çözeltisi elde edilirken, alt tabakadan metanolün buharlaştırılarak elde edilmesi zordur. $LiCl$, $NaCl$, $CaCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ gibi tuzlar bu amaçla kullanılabilir [19].

Bununla birlikte $CaCl_2$ gibi kurutucu bileşiklerin bazıları hem suyun tutulması için hem de azeotropun bozulması için kullanılabilir. Ancak $ZnCl$, $MgCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_2$, $MgSO_4$ ve $ZnSO_4$ gibi kurutucular metanolle reaksiyona girdikleri gibi trimetil boratta da çözünmezler. Bundan dolayı trimetil borat saflaştırmada ve su tutmada kullanılacak bileşik iyi seçilmelidir [11].

2.3.3. Metilal Dönüşümü

Azeotroptaki metanolün metilale dönüştürülerek uzaklaştırılmasını amaçlayan bir çalışma da mevcuttur. Bu yöntemde azeotroptaki metanol, asitleme katalizörü (HCl veya H_2SO_4 olabilir) varlığında formaldehit ile reaksiyona sokularak metilal haline getirilir. Daha sonra metilal hemen çözeltiden distilasyon ile ayrılır. Çözeltide saf trimetil borat kalır metanol metilal olarak azeotroptan alınmış olur. Bu yöntem ile yapılmış bir denemede, oldukça saf trimetil borat yaklaşık % 88’lik bir verimle elde edilmiştir [20].

2.3.4. Süperkritik Ekstraksiyon

Trimetil borat-metanol azeotropunun kırılması için metan kullanılarak süperkritik ekstraksiyon yapıldığında trimetil borat ve metanın tek faz olarak elde edilmesi için

225 bar, metanol ve metanın tek bir faz olarak alınabilmesi için ise 2500 bar gibi oldukça yüksek basınçlar gerekmektedir. 35 °C ve 55 °C’de ayırma denemeleri mevcuttur. % 1,5 trimetil borat bileşimine sahip metanol-trimetil borat karışımından % 100 verimle, % 9,5 trimetil borat içeren karışımından ise % 8 verimle trimetil borat alınabilmektedir. Karbondioksit, etan ve etilen metandan daha iyi süperkritik çözücü olmasına rağmen trimetil borat ve metanolün ikisini de çözdüklerinden kullanılamamaktadırlar [21].

2.3.5. Organik Çözücü İlavesi ile Ekstraktif Distilasyon

Ekstraktif distilasyon ise bir diğer ayırma yöntemi olarak kullanılabilir. Bu yöntemde trimetil borat-metanol azeotropu rifleks içeren bir distilasyon kolonunda distile edilirken kolona bir apolar organik çözücü ilavesi yapılmaktadır. İlave edilen çözücünün kaynama noktası 100 ile 275 °C arasında olması gerekmektedir. Bu aralıktaki kaynama noktasına sahip olan ksilen, diklorbenzen, 8 ile 15 arasında karbon içeren parafinik hidrokarbonlar ve gazyağı kullanılabilir. Gazyağı ile yapılan iki kademeli distilasyon denemelerinde % 100’e yakın saflıktaki trimetil borat elde edilebilmiştir. Beslenen gazyağı / azeotrop oranı 5:1 yada 10:1 arasında yapılarak daha etkili ayırma yapmak mümkündür. Ayrıca dimetilformamit, dimetilsülfoksit, fenol ve fenollerin kısa zincirli alkil türevleri de kullanılarak oldukça yüksek saflıkta trimetil borat üretmek mümkündür [22].

2.3.6. Vakum Distilasyonu

William H. Schechter yapmış olduğu bir çalışmada uygun koşulları sağlayarak (2.2) numaralı reaksiyonu gerçekleştirmeye ve ortamda su oluşumunu azaltmaya çalışmış, reaksiyon ürünlerini reaksiyon ortamından belli zaman aralıklarında uzaklaştırmıştır [12]. Daha sonra reaksiyon ürünlerini vakum distilasyonu ile ayırmıştır. Vakum distilasyonu ile trimetil borat azeotropundan % 70-71’lik verimle % 91-94 saflıkta trimetil borat, % 77’lik verimle % 92 saflıkta trimetil borat elde etmiştir. Distilasyonda 50,8 mm - 127 mm Hg vakumda çalışmıştır.

2.3.7. Azeotropik Distilasyon

Trimetil borat – metanol karışımı karbondisülfürün kullanıldığı azeotropik distilasyon ile ayrılabilir. Karbondisülfür metanol ile 38 °C’de kaynayan bir azeotrop oluşturur. İlk olarak karışımdan karbondisülfür – metanol azeotropu alınır, kalan

trimetil borat çözeltisi distilasyon ile daha saf hale getirilebilir. Karbondisülfür – metanol azeotropu kondense edildiğinde alt fazda % 97 oranında karbondisülfür ve % 3 oranında metanol bulunmaktadır. Ancak karbondisülfür – metanol azeotropunun trimetil borattan ayrılması yavaş olarak gerçekleştirilen fraksiyonlu bir distilasyon ile mümkündür. Çünkü bu azeotrop içinde bulunan % 1,5 oranındaki trimetil borat azeotropun iki faza ayrılmasını oldukça zorlaştırır [23].

2.3.8. Fraksiyonlu Distilasyon

Trimetil borat ve çok miktarda metanol içeren reaksiyon sıvısı fraksiyonlu distilasyon ile ayrılabilir. İlk distilat % 75,5 trimetil borat ve % 24,5 metanol içerir. Bu oran fraksiyonlu distilasyonla azeotrop oranının üstüne çıkarılamaz [23].

2.3.9. Moleküler Eleklerin Kullanımı

Metanolü tutabilecek gözenek çapına sahip zeolitlerle trimetil borat azeotropunun ayrılması mümkündür. 3 Å gözenek çapındaki moleküler elekler hiçbir fenol ve alkolü tutmazlar, 4 Å gözenek çapındakiler ise alkollerden sadece metanol ve etanolü tutabilir. Hefferan, Hough, Guibert tarafından yapılan bir çalışmada 4 Å gözenek çaplı moleküler elekler ile trimetil borat azeotropundan metanol ayırma işlemi gerçekleştirilebilmiştir [17].

Diğer bir yöntem ise reaksiyon karışımının moleküler eleklerden yapılmış bir kolondan sürekli temas ile geçirilmesi esasına dayanır. Genel olarak kullanılan kolon sayısı birden fazla olur ve belli zaman aralıklarında rejenerasyon gerektiren bir uygulamadır. Kolondan geçen reaksiyon çözeltisinin suyu kolonda tutulur. Bu yöntemin sıcaklık, gözenek çapı, temas süresi ayarlanarak metanol tutma için de kullanıldığı yöntemler mevcuttur.

Böyle bir çalışma 11,4 Å gözenek çapı olan sodyum iyonlarının % 75'i kalsiyum iyonları ile değiştirilmiş kristal sodyum alumina silikat zeolitlerden yapılmış kolonlar kullanılmış ve trimetil boratın % 90-93 ü geri kazanılabildiği [24].

2.3.10. Sıvı Faz Kondensasyon Reaksiyonları

Trimetil borat üretimindeki reaksiyon, su ayırma ve azeotropun distilasyonu işlemlerinin tek bir kademede gerçekleştirildiği sistemler de mevcuttur. Bu sistem

bor kaynağının metanolde çözülerek beslendiği 24 raflı bir distilasyon kolonundan oluşur. Raflara besleme noktaları ve rafların sıcaklıkları ayarlanarak su buharı belli bir raftan ekstrakte edilir, azeotrop buharı birkaç raftan alınabilmektedir. Raflardan alınan akımlardan metanol içerene bor kaynağının çözülmesi için kolona geri beslenmektedir. Alınan azeotropun bir kısmı kolona riflaks olarak verilirken, kalan trimetil borat azeotropu ise ekstraksiyon ünitesine gönderilmektedir. 1981 yılında yapılmış olan bu çalışmada, ağırlıkça minimum % 70 trimetil borat içeren ürün elde edilebilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan su, ortamdaki fazla metanol ve reaksiyona girmemiş borik asit kolonun değişik bölgelerinden ayrılmaktadır [25].

2.3.11. Pervaporasyon ile Yapılabilen Metanol Ayırma

Laboratuar ve pilot ölçekte trimetil borat üretiminde pervaporasyon veya buhar geçiren membranların kullanımı ilk defa 1997 yılı sonbaharında yapılan bir çalışmada denenmiştir. Bu denemede trimetil borat-metanol azeotropundan metanol ayırmaya çalışılmıştır. Trimetil borat reaksiyonu reaktif bir distilasyon kolonunda gerçekleştirildikten sonra üst taraftan trimetil borat ve methanol buharı, kolonun alt kısmından ise oluşan su ve reaksiyona girmeyen borik asit alınmaktadır. Kolondan alınan azeotrop 2,5 bar basınçta çalışan bir membran sistemine verilmiş ve metanol konsantrasyonu bu sistem ile % 30'lardan % 3'lere kadar indirilebilmiştir. Elde edilen oldukça saf trimetil borat tekrar bir distilasyon kolonuna beslenmekte, pervaporasyondan elde edilen metanol ise tekrar reaktor, yani reaktif distilasyon kolonuna verilmektedir. İkinci distilasyonun amacı trimetil boratı daha saf hale getirmektir. Pervaporasyon, vakumlu borulara yerleştirilmiş tabaka halindeki 300 m² alana sahip bir membran ile yapılmıştır [26].

Ayrıca bu çalışmada, trimetil borat-metanol azeotropundan metanolün ayrılmasında, LiCl ile ekstraksiyon işlemini kullanan tesis ile pervaporasyonun kullanıldığı tesis ekonomik olarak karşılaştırılmıştır. LiCl ile ekstraksiyonun kullanıldığı tesis maliyeti 980.000 € iken, pervaporasyonun kullanıldığı tesis 850.000 € olarak belirlenmiştir. Buna ek olarak, pervaporasyon kullanılan tesisin kurulum maliyeti düşük olduğu gibi aynı zamanda yıllık işletme maliyeti de ekstraksiyon kullanılan tesise göre 111.000 € daha ucuz olduğu da tespit edilmiştir [26].

Yapılan bu pervaporasyon denemesi ile trimetil borat ilk defa bu kadar saf halde elde edilebilmiştir. Pervaporasyon ile saflık istenen şekilde ayarlanabilmektedir. Bu da pervaporasyonun getirdiği kolaylıklardan biridir [26].

3. DENEYSEL TEKNİKLER VE ANALİTİK YÖNTEMLER

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler: Metanol, borik asit, trimetil borat, 1/1 mol oranlı trimetil borat – metanol azeotropu, lityum klorür, Siliporite 3A ve 4A zeolitler. Kullanılan ana kimyasallar hakkındaki bilgiler aşağıda verilmiştir.

Trimetil borat üretiminin gerçekleştirildiği esterleşme reaksiyonunda bor kaynağı olarak borik asit, metil kaynağı olarak ise metanol kullanılmıştır. Reaksiyon aşamasında ve analiz çözeltilerinin hazırlanmasında analitik saflıktaki kimyasallar kullanılmıştır.

3.1.1. Trimetil Borat ($B(OCH_3)_3$)

Trimetil borat, malzeme güvenlik formlarında belirtildiği gibi 2. depolama grubu, 3. taşıma grubunda yer alan oldukça yanıcı tehlikeli kimyasallar sınıfındadır. Çelik fiçiler içerisinde muhafaza edilmeli, alev, ateş ve sıcak yüzeylerden uzak tutulmalıdır. Bilinen sert plastikler, PTFE (teflon), paslanmaz çelik, YYPE ve cam malzemeler dışındaki taşıyıcı olarak kullanılan malzemelerin yapısını bozmaktadır. Su veya su buharı ile bozunarak metanol ve borik asit oluşturmaktadır. Saf trimetil boratın kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo.3.1: Trimetil boratın özellikleri [8]

Kimyasal adı	Trimetil borat
Kimyasal formülü	$B(OCH_3)_3$
Molekül ağırlığı	103,91 gr/mol
Kaynama noktası	67-68 °C
Buhar basıncı	13,2 kPa (20 °C)
Yoğunluk*	0,9250 gr/cm ³ (20 °C)
Sudaki çözünürlük	Bozunur

* Deneylerde kullanılan kimyasal için ölçülen değer

3.1.2. Trimetil Borat – Metanol Azeotropu ($[B(OCH_3)_3 - CH_3OH]$)

Trimetil borat- metanol azeotropu yine saf trimetil boratta olduğu gibi 2. depolama grubu, 3. taşıma grubunda yer alan oldukça yanıcı tehlikeli kimyasallar sınıfındadır. Çelik fiçiler içerisinde muhafaza edilmeli, alev, ateş ve sıcak yüzeylerden uzak tutulmalıdır. Bilinen sert plastikler, PTFE (teflon), paslanmaz çelik, YYPE ve cam malzemeler dışındaki taşıyıcı olarak kullanılan malzemelerin yapısını bozmaktadır. Su veya su buharı ile dekompoze olarak metanol ve borik asit oluşturmaktadır. Trimetil borat – metanol azeotropunun kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo.3.2: Trimetil borat-methanol azeotropunun özellikleri [8]

Kimyasal formülü	$B(OCH_3)_3 \cdot CH_3OH$
Molekül ağırlığı	135,96 gr/mol
Kaynama noktası	53-55 °C
Yoğunluk	0,8830 gr/cm ³ (20 °C)
Sudaki çözünürlük	Dekompoze olur.

Azeotrop ayırma çalışmalarında ağırlıkça % 65-75 trimetil borat içeren trimetil borat -metanol azeotrop çözeltisi kullanılmıştır. Azeotrop çözeltileri, deneylerden elde edilen reaksiyon çözeltilerinin distilasyonundan elde edilmiş veya saf kimyasallardan (Merck) hazırlanmıştır. Saf kimyasallar kullanılarak hazırlanan % 15-20 su içerikli metanol çözeltisi ise reaksiyon ortamından su giderme çalışmalarında kullanılmıştır.

3.1.3. Metanol (CH_3OH)

Buharı ve sıvısı yanıcı olan bir sıvıdır. Yutulduğunda körlüğe sebep olabilir. Çelik tanklar veya metal varillerde depolanmalıdır. Pb, Mg veya alaşımlı bakır-çinko malzemelere koroziftir. Taşıma hatlarında bu malzemeler kullanılmamalıdır. Metanolün kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.3’te verilmiştir.

Tablo.3.3: Metanolün özellikleri

Kimyasal adı	Metanol, metil alkol
Kimyasal formülü	CH_3OH
Molekül ağırlığı	32,042 gr/mol
Kaynama noktası	64,7 °C
Yoğunluk*	0,7910 gr/cm ³ (20 °C)
Sudaki çözünürlük	Her oranda çözünür

* Deneylerde kullanılan kimyasal için ölçülen

3.1.4. Borik Asit (H_3BO_3)

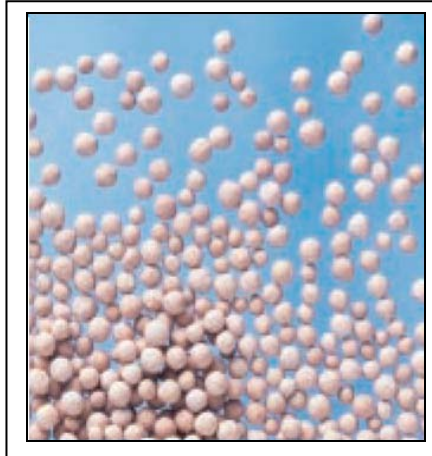
170 °C civarında dehidrasyona uğrayarak metaborik asite (HBO_2) dönüşür. 235°C’de erir, 300°C’de tamamen dehidrasyona uğrar. Daha yüksek sıcaklıklara ısıtılırsa susuz borik asit B_2O_3 oluşur. Borik asitin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.4’te verilmiştir.

Tablo.3.4: Borik asitin özellikleri

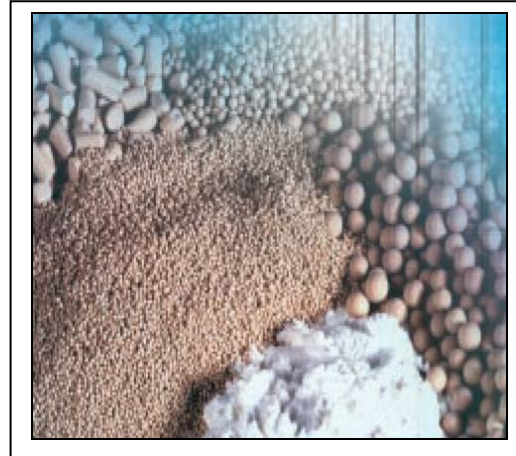
Kimyasal adı	Borik asit, orto borik asit
Kimyasal formülü	H_3BO_3
Molekül ağırlığı	61,832 gr/mol
Yoğunluk	1,43 gr/cm ³ (20 °C)
Sudaki çözünürlük	5,74 g/100 ml su (25 °C)

3.1.5. Kullanılan Zeolitler

Deneysel çalışmalarda sentetik olarak hazırlanmış ticari zeolitler (CECA S.A. isimli Fransız firmasının SILIPORITE markalı 3A ve 4A zeolitleri) kullanılmıştır. Ortalama tane boyutları sırası ile 1,6 ve 0,8 mm dir. Şekil 3.1’de deneysel çalışmalarda kullanılan boncuk şeklindeki 3A – 4A zeolitler, Şekil 3.2’de ise aynı gözenek çaplı faklı şekillerdeki 3A – 4A zeolitler görünmektedir.



Şekil 3.1: Kullanılan zeolit 3A - 4A pelletleri.



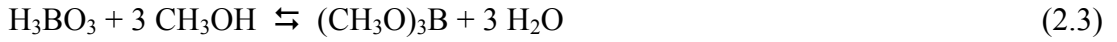
Şekil 3.2: Değişik şekillerdeki zeolit 3A - 4A pelletleri.

Deneylerde kullanılan zeolitlerin gözenek hacimleri Quantachrome Autosorb sistemi ile ölçülmüştür. Reaksiyonlarda kullanılmadan önce, zeolit 3A’nın 38,04 m³/g gözenek hacmine, deneysel çalışmalarda kullanıldıktan sonra 22,08 m³/g gözenek

hacmine sahip olduğu belirlenmiştir. Gözenek hacminde meydana gelen azalma reaksiyon zzeltisinin geçirilmesinden sonra zeolitlerin havayla teması ile gözeneklerde kalan trimetil boratın borik asite dekompoze olarak çökmesine bağlanmaktadır. Zeolit 4A'nın, orjinal halde 29,67 m³/g gözenek hacmine sahipken, metanol gidermelerde kullanıldıktan sonra 26,63 m³/g gözenek hacmine sahip olduğu belirlenmiştir. Gözenek hacmindeki azalma aynı sebepten kaynaklanmaktadır.

3.2. Kullanılan Fiziksel lm Yöntemleri

Borik asit ve metanolden trimetilborat üretimindeki reaksiyon eşitlik 2.3 ile verilmiş olup aşağıdaki şekildedir.:



Reaksiyona giren ve çıkanlar göz önüne alındığında, 4 farklı kimyasalın bir reaksiyonla birbirine bağlandığı bu sistem temelde 3 komponentli sistemi oluşturur. Gibbs'in faz kuralına göre bu sistemin serbestlik derecesi (F) :

$$F = \text{Komponent sayısı} - \text{Faz sayısı}(P) + 2 = 5 - P$$

şekline dönüşür. Reaksiyon sabit basınçta (retim atmosferik basınçta yapıldığında her zaman geçerli koşul) ve sabit sıcaklıkta yapıldığında sistemin serbestlik derecesi $F=3-P$ haline dönüşür. Minimum faz sayısının bir olduğu göz önüne alınırsa genel durumda $F=2$ olarak belirlenir. Bunun basit anlamı, böyle bir sistemin her koşulda incelenebilmesi için 2 farklı parametrenin (kimyasal veya fiziksel özelliğin) takip edilmesinin gerekmesidir.

Yapılan araştırmada, reaksiyon aşamasında oluşan suyun ortamdan zeolit ile uzaklaştırılması ngrlmştir. Bu zel durumda sistem tek parametre ile incelenebilir hale gelir. Ancak bu tek parametrelili inceleme, sadece sabit oranlı borik asit/metanol girdileri için geçerlidir. Her oran için ayrı bir kalibrasyon gerekmektedir.

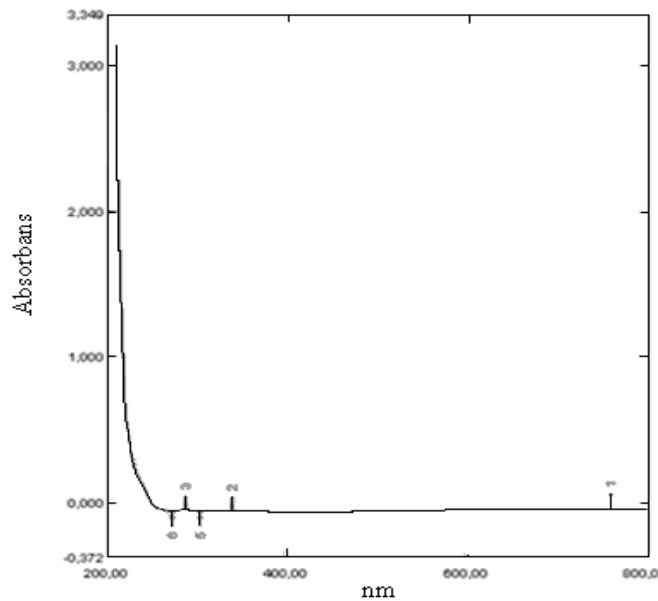
Trimetilborat-metanol azeotropu iki komponentli sistemi oluşturur. Bu sistem, sabit basınçta ve sıcaklıkta tek bir kimyasal veya fiziksel özelliğin ölçümü ile takip edilebilir.

Yukarıda açıklanan nedenlerle araştırılan sistemin incelenmesine elverişli, sürekli ölçüm olanağı sağlayan fiziksel bir ölçüm yöntemin bulunması önemli bir konudur.

Deneysel çalışmaların başlangıcında, trimetilborat-metanol-su'dan oluşan ikili ve üçlü karışımların yapısının farklı yöntemlerle ölçüm olanakları araştırılmıştır. İncelemeler, analitik tayinlerde en önemli faktörün trimetil boratın buhar basıncının oldukça düşük olması ve havanın nemiyle bile hızla bozunarak hemen borik asite dönüşmesi olduğunu göstermiştir. Gerek klasik B_2O_3 analizlerindeki numune tartımlarında, gerekse fiziksel özelliklerin (kırılma indisi gibi) ölçümlerinde bozunma sebebiyle katı borik asit kalıntılarından kaynaklanan hatalı sonuçlara sebebiyet vermektedir.

TCD kolonlu GC cihazında yapılan ölçümlerde, ilk okumalardan sonra %2-4 oranında hatalı analiz sonuçları alındığı belirlenmiştir. Hatalı sonuçlar trimetil boratın nem ve su ile hemen bozunması ve buhar basıncının oldukça düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

UV/Vis analizlerinde ise geniş bir dalga boyu aralığında (200-800 nm) tarama yapılmasına rağmen trimetil borat tayini için belirgin bir pik yakalanamamıştır. Sentetik olarak hazırlanan borikasit – metanol – trimetilborat - su karışımının (1/8 mol oranlı borik asit/metanol karışımında %50 verim gerçekleştiğinde oluşacak yapıya benzer olacak şekilde hazırlanan) çekilen UV/ Vis spektrumu Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3: Borik asit – metanol – trimetil borat - su sisteminin UV/ Vis spektrumu (200-800 nm bölgesi).

Trimetil borat sentez çözeltilerinde reaksiyonun takibi için pH ve iletkenlik anlamlı ölçüm parametreleri olmadığı için, kırılma indisi ise seri ölçümler yapılamadığından ve trimetilboratın havada hızlı bozunması nedeniyle yanlış değerler verdiği için kullanılmamıştır.

3.2.1. Yoğunluk Ölçümleri

Kapalı sistemde ve hava ile temas etmeden sürekli ölçüm olanağı sunan, tekrarlanabilirliği ve duyarlılığı yüksek yoğunluk ölçümleri, yapılan çalışmalarda kontrol parametresi olarak kullanılmıştır. Yoğunluk ölçüm yöntemindeki teknik, teknolojisi oldukça geliştirilmiş olan, içi yoğunluğu ölçülecek sıvı ile dolu bir U tüpünün titreşim periyodunun ölçümü esasına dayanmaktadır. Cihaz olarak sürekli ölçüm yapabilen Anton Paar marka DMA 4500 model yoğunluk ölçer kullanılmıştır. Cihaz, 0 – 90 °C aralığındaki istenen sıcaklıkta, 0,00001 gr/cm³ hassasiyetle çalışmaktadır. Yoğunluk ölçüm sıcaklığı, cihazın Peltier elemanı ile ±0,01°C hassasiyetle ayarlanabilmektedir. Kullanılan dijital sürekli (online) yoğunluk ölçer Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4: Dijital sürekli (online) yoğunluk ölçer.

3.3. Reaktan ve Ürünlerdeki Kimyasal B₂O₃ Analizi

TS 2481 e göre yapılan B₂O₃ analizinde sadece numune hazırlamada farklı yöntem kullanılmıştır. Trimetil boratın buhar basıncı oldukça yüksektir ayrıca havadaki nem veya su ile hemen borik aside dönüşebilmektedir. Bu nedenle trimetil borat

analizlerinde, numune tartımında, kapalı kaplar ve enjektörler kullanılarak doğrudan bir miktar damıtık su içine tartılmıştır.

Deneysel çalışmalar boyunca yapılan titrimetrik B₂O₃ analizleri, klasik olarak uygulanan, mannitollü ortamda fenolftalein indikatörü kullanılarak standard sodyum hidroksit çözeltisi ile titrasyona dayanmaktadır. İndikatör ile birlikte pH değişimi de kontrol için takip edilmiştir. Titrasyon, pH 4,5 civarına ayarlanan çözeltiye ilave edilen D-mannitten sonra pH 8,5 e kadar yapılmıştır. Analizlerde 0,01(ml) hassasiyette çalışan titratör, pH metre, manyetik karıştırıcı ve 0,1 normal NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Titrasyon sonucunda numunenin B₂O₃ içerikleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\%B_2O_3 = \frac{V \times E \times F \times 100}{m} \quad (3.1)$$

Bu ifadede,

V: Titrasyon için harcanan 1 N NaOH hacmi, ml

E: 0,1 N NaOH eşdeğeri B₂O₃, g

F: 0,1 N NaOH çözeltisinin faktörü

m: numune miktarı, g

3.4. Deney Düzenekleri

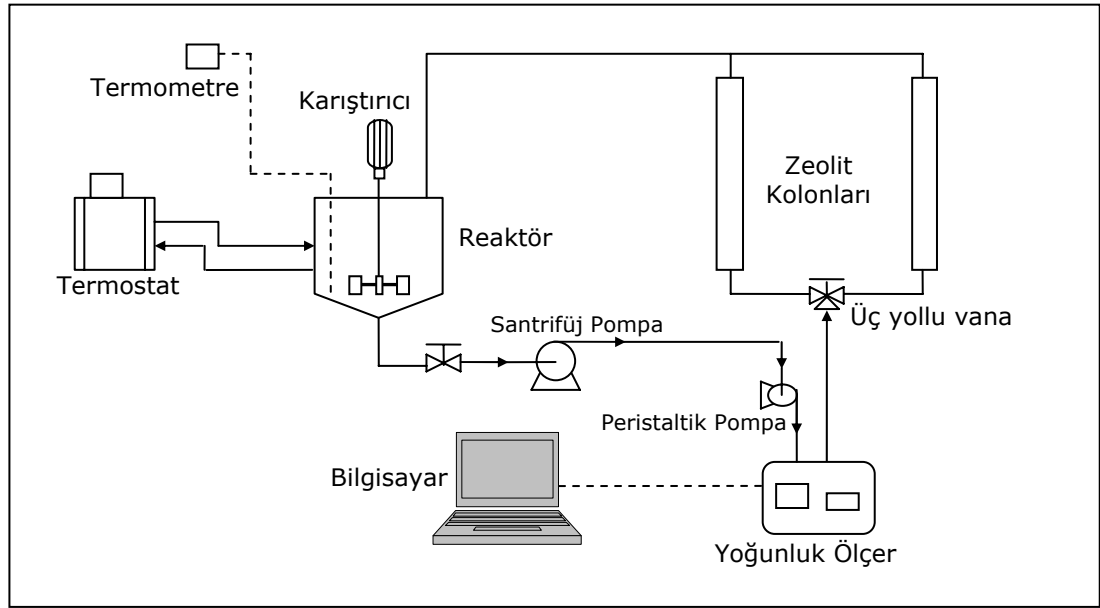
Trimetilborat sentezlerinde reaksiyonların yürüyüşü sürekli (online) yoğunluk ölçümü ile takip edilmiştir. Trimetil borat analizleri, ikili sistemler için, hem standardize edilmiş yoğunluk ölçümleri ile sürekli olarak ve hem de alınan numunelerdeki klasik B₂O₃ analizleri ile belirlenmiştir. Üçlü sistemlerde ise klasik B₂O₃ analizleri ile belirlenmiştir.

3.4.1. Reaksiyon Karışımından Zeolit 3A ile Sürekli Sistem Su Ayırma

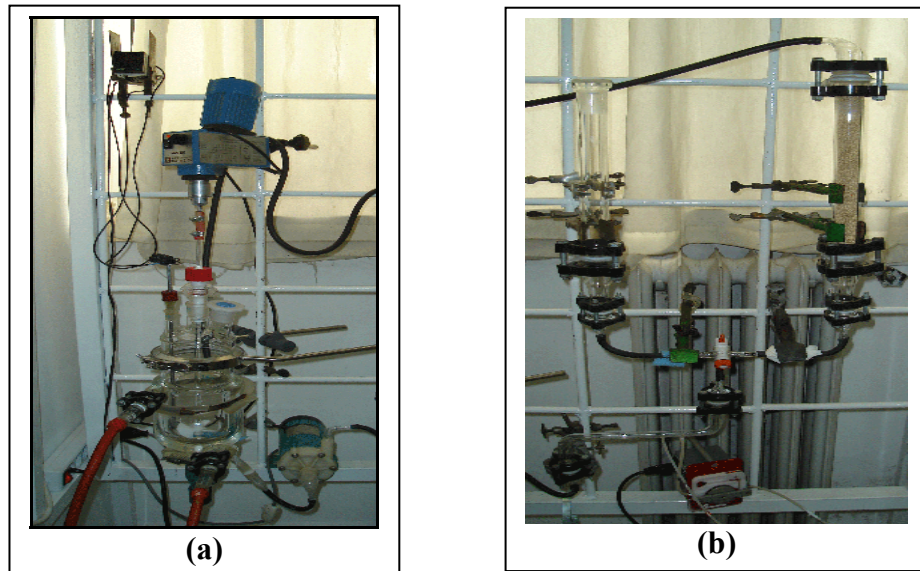
Sürekli çalışan deney sistemi; 1 litrelik alttan çıkışlı ceketli ve karıştırıcılı bir reaktör, teflon uçlu karıştırıcı, reaktörün ceketinden geçirilen su ile reaksiyon sıcaklığını sabit tutmaya yarayan termostat, reaksiyon sıcaklığının takip edildiği dijital termometre, reaksiyon karışımını moleküler elek içeren kolon üzerinden geçirilmesini temin eden santrifüj pompa, yoğunluk ölçer için by-pass hattı ve bu hattan yoğunluk ölçere numune beslenen bir peristaltik pompa, yoğunluk ölçer,

paralel çalışan 2 adet zeolit kolonu, reaksiyon karışımının hangi kolona besleneceğini belirleyen 3 yollu bir teflon vana ve reaktanların korrozif ortamına dayanıklı viton boru hatlarından oluşmaktadır.

Bu deney düzeneğinde, reaksiyon çözeltisinden değişik sıcaklıklar ve zeolitlerle su ayırma ve azeotropdan metanol ayırma çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.5’de , fotoğrafları ise Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.5: Deney düzeneğinin şematik gösterimi.



Şekil 3.6: Deney düzeneğinin fotoğrafları (a) üstte termometre, karıştırıcı, altta reaktör ve santrifüj pompa, (b) paralel zeolit kolonları, 3 yollu vana ve peristaltik pompa.

Şekil 3.6 (b)'de, paralel bağlı zeolit kolonları (soldaki boş sağdaki ise zeolitle doluyken), yoğunluk ölçümü için by-pass hattı ve çözeltinin geçirildiği kolonu değiştirmek için kullanılan üç yollu teflon vana görülmektedir. Peristatik pompa, by-pass hattı ile aldığı numuneyi önce yoğunluk ölçere sonra tekrar aynı hatta geri vermektedir. Ölçüm değerleri, yoğunluk ölçere bağlı bilgisayara eş zamanlı olarak kaydedilmektedir. 1,6-2 mm aralığındaki çapa sahip zeolitlerin, kolonların altına ve üstüne yerleştirilen, teflon eleklerin kolonda sızdırmazlık sağlayan teflon contalara silikon ile yapıştırılması ile imal edilmiş, eleklerle kolonda kalması sağlanmıştır. Cam bağlantılar, trimetilboratın malzeme üzerine etkileri göz önüne alınarak, vitong hortumlar, teflon contalar, konik şilifli cam bağlantılar ve yine konik geçmeli teflon hortumlar aracılığıyla yapılmıştır.

Zeolit 3A'nın tuttuğu su miktarı tartımla belirlenmektedir. Bunun için 200 °C'de kurutulmuş zeolit tartılarak kolona konmakta, kolonda suyu tutan zeolit metanolle yıkanıp havada kurutulduktan sonra tekrar tartılmaktadır. Kuru zeolit ile bu son tartım arasındaki fark tutulan su miktarını vermektedir.

Bu deney sisteminin zayıf yanı; reaksiyonda oluşan suyu almak için kullanılması gereken zeolit miktarının yüksek olması, bu zeolitin konacağı kolon hacminin reaktördeki çözelti hacmi gözönüne alındığında önem kazanması, kolon ve bağlantı borularındaki ölü hacmin yüksek oluşu, işlem sonucu zeolitin dış yüzeyinde ve porlarında önemli ölçüde çözelti tutulması olmuştur. Bu nedenle suyu giderilmiş reaksiyon ürününün tamamını alarak tartıma veya analize dayalı verim hesabı yapmak mümkün olmamıştır. Su giderme işleminden sonraki TMB-Metanol karışımından zeolit 4A ile yapılan saflaştırmalarda da benzer sorunlarla karşılaşmıştır. Bu sorunlar sürekli yoğunluk ölçümüne dayanan konsantrasyon takibi ve ona dayanan hesaplamalarla aşılmaya çalışılmıştır.

3.4.2. Reaktif (Ekstraktif) Distilasyon Deney Düzeneği

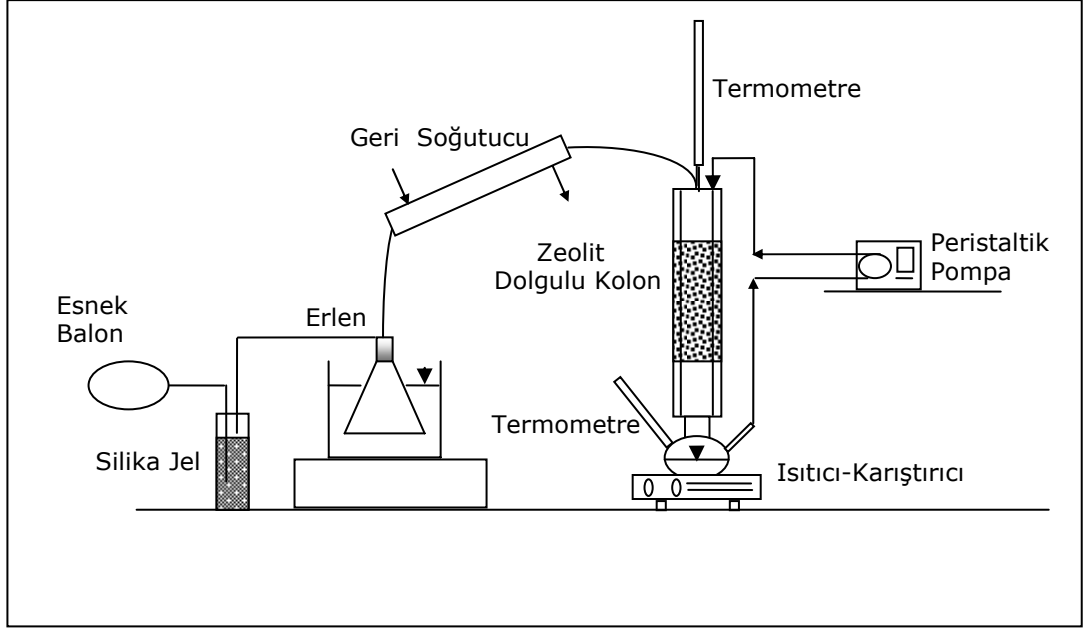
Bölüm 2'de açıklandığı gibi önceki çalışmaların büyük çoğunluğunda trimetil borat üretimi distilasyona dayandırılmaktadır. Bunun nedeni eşitlik (2.3) deki kimyasal reaksiyonun stokiometrik oran olan 1/3 borik asit/metanol mol oranında düşük verimle gerçekleşmesidir. Verimi artırmak için bu oran 1/8'lerde tutulurken reaktif

Bu çalışmada zeolitle su giderme işleminin distilasyon ile ürün uzaklaştırma işlemiyle aynı anda yapılması da denenmiştir. Bu amaçla zeolit 3A distilasyon kolonuna doldurulmuştur. Buna ek olarak reaktörden sabit debi ile çekilen reaksiyon karışımı kolona riflaks olarak beslenmiştir. Bu besleme zeolit dolgusu üzerine olduğu için su uzaklaştırma işlemi de aynı zamanda gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan deney düzeneğinin gerçek görünümü Şekil 3.7’de, şematik gösterimi ise Şekil 3.8’de verilmiştir. Şekil 3.7(a)’da sadece basit distilasyon işlemlerinin yapıldığı sistem görülmektedir, (b)’de ise peristaltik pompa kullanılarak reaksiyon çözeltisinin riflaks gibi, kazan (reboiler)’dan alınarak kolonun tepesinden beslenerek zeolit üzerinden geçirildiği sistem görülmektedir.



26



Şekil 3.8: Deney düzeneğinin şematik gösterimi.

Reaktif distilasyon kolonunda yapılan deneylerde çalışma şartları Tablo 3.5’de verilen değerler göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

Tablo 3.5: Trimetil borat-metanol-su sistemindeki kaynama noktaları [8]

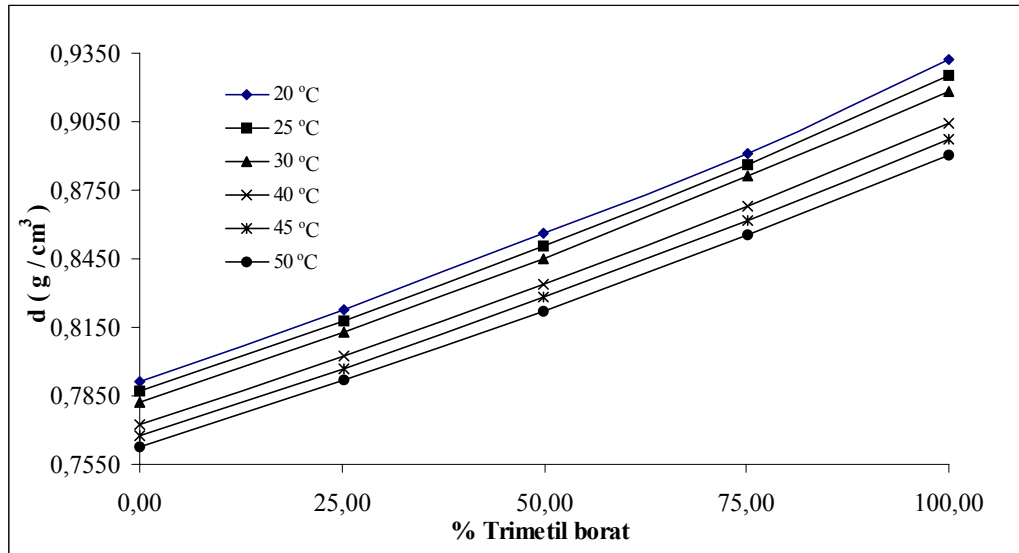
Sistem	Kaynama noktası, °C
Tekli sistemler	
CH ₃ OH	64,7
B (CH ₃ O) ₃	68,7
H ₂ O	100,0
İkili Sistemler	
B (CH ₃ O) ₃ -CH ₃ OH	52,0
CH ₃ OH-H ₂ O	Azeotrop oluşmaz.
Üçlü Sistemler	Üçlü azeotrop oluşmaz

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Konsantrasyon-Yoğunluk Kalibrasyonları

Borik asit ve metanolden trimetil borat üretim prosesinde; reaksiyonun, reaksiyon çözeltisinden su ayırma işleminin ve trimetil borat-metanol azeotropundan metanol ayırma işleminin sürekli izlenmesi için sürekli yoğunluk ölçümlerinden yararlanılmıştır. Ölçülen yoğunluk değerlerinden istenen konsantrasyon değerlerine geçmek için konsantrasyon-yoğunluk değişimlerinin bilinmesi gerekmektedir. Ölçülen yoğunluk değerlerinden aranan konsantrasyon değerlerine geçmek için, sentetik olarak hazırlanmış ve bileşimi bilinen karışımların yoğunlukları ölçülerek konsantrasyonun yoğunlukla değişimi belirlenmiştir.

Trimetil borat-metanol karışımları için, değişik sıcaklıklarda belirlenen yoğunlukların ağırlık yüzdesi cinsinden ifade edilen trimetil borat konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1: Trimetil borat-metanol sisteminin konsantrasyon-yoğunluk değişimi.

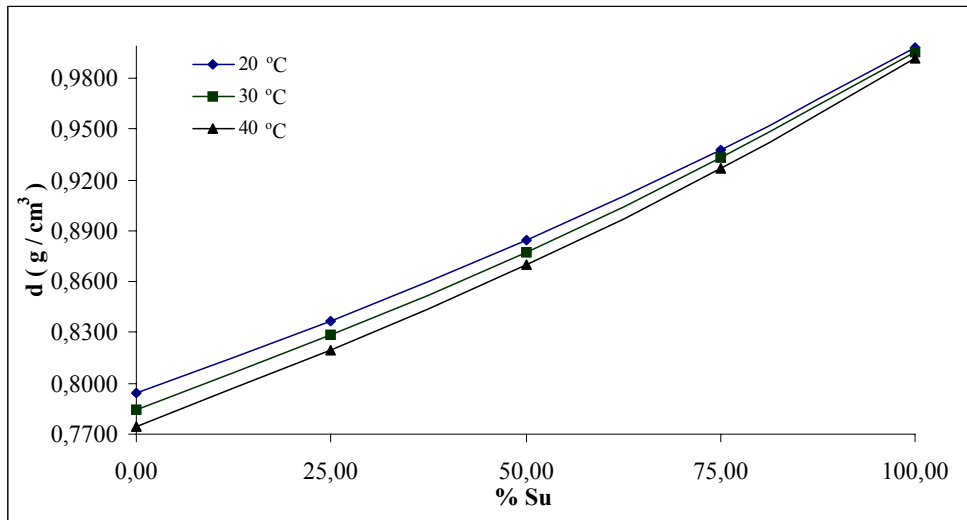
Şekil 4.1’de görülen yoğunluk – konsantrasyon grafiklerinden elde edilen lineer denklemler kullanılarak yoğunlukları bilinen trimetil borat-metanol çözeltilerinin

konsantrasyonları belirlenmiştir. Değişik sıcaklıklar için belirlenen lineer denklemler ve denklemlerin regresyon katsayıları eşitlik 4.1 de verilmiştir. Bu eşitliklerdeki x değeri ağırlık yüzdesi cinsinden trimetil borat konsantrasyonudur.

$$\left. \begin{array}{ll} 20\text{ }^{\circ}\text{C için:} & d = 0,0014x + 0,7888 \quad (R^2 = 0,9972) \\ 25\text{ }^{\circ}\text{C için:} & d = 0,0014x + 0,7842 \quad (R^2 = 0,9978) \\ 30\text{ }^{\circ}\text{C için:} & d = 0,0014x + 0,7796 \quad (R^2 = 0,9982) \\ 40\text{ }^{\circ}\text{C için:} & d = 0,0013x + 0,7702 \quad (R^2 = 0,9983) \\ 45\text{ }^{\circ}\text{C için:} & d = 0,0013x + 0,7655 \quad (R^2 = 0,9984) \\ 50\text{ }^{\circ}\text{C için:} & d = 0,0013x + 0,7607 \quad (R^2 = 0,9985) \end{array} \right\} \quad (4.1)$$

Regresyon katsayılarının yüksekliğinden görülebileceği gibi, Trimetil borat – metanol karışımlarındaki konsantrasyonlar (% ağırlık olarak) yoğunluk ölçümü ile oldukça duyarlı olarak belirlenebilmektedir. Yoğunluk ölçümleri ile belirlenen trimetil borat konsantrasyonlarının doğrulukları klasik B₂O₃ analizleri ile de kontrol edilmiştir.

Su ayırma işlemlerinde ise Şekil 4.2’de verilen metanol-su sistemine ait grafik kullanılarak metanolden su ayırma verimleri ve su konsantrasyonları belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Metanol-su sisteminin yoğunluk-konsantrasyon değişimi.

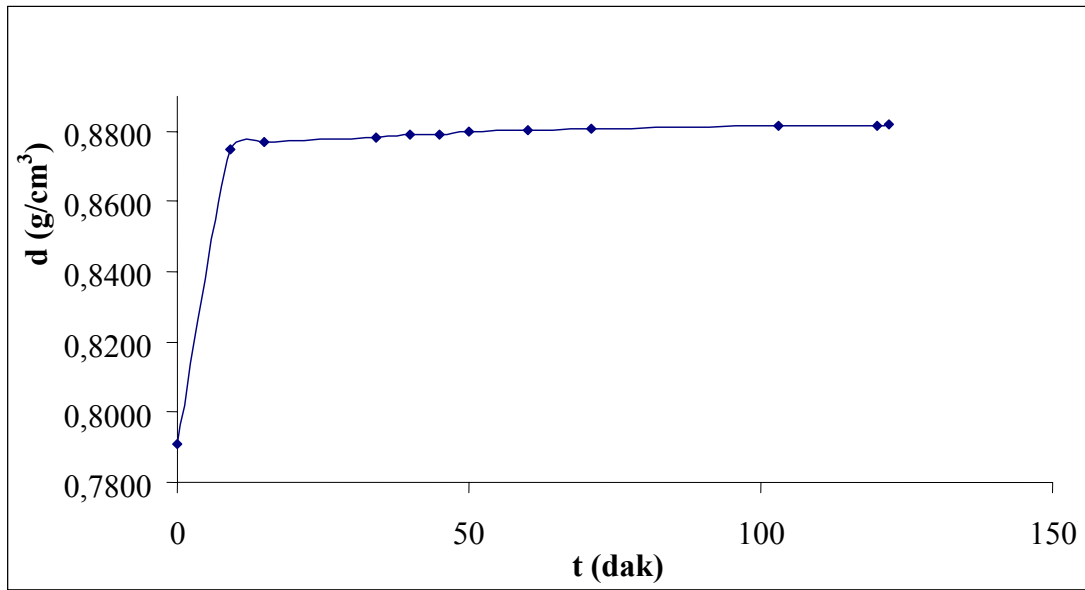
4.2. Zeolit 3A ile Değişik Sıcaklıklarda Reaksiyonun İzlenmesi

Zeolit 3A'nın por yapısı nedeni ile su moleküllerini tutabileceği, daha yüksek molekül ağırlıklı olan metanol ve trimetil boratı tutamayacağı varsayılarak reaksiyon ortamından sürekli olarak su giderilmesine ve bu yolla verimin artırılmasına çalışılmıştır.

Borik asit ve metanolden trimetil borat üretiminde karar verilmesi gereken ilk soru reaksiyonun homojen (katı borik asitin metanolde tamamen çözünmüş durumda olması) veya heterojen (reaksiyon ortamında katı borik asit varlığı) ortamda gerçekleştirilmesi ile ilgilidir. Borik asitin metanolde çözünürlüğü ile ilgili veriler, çözünürlüğün 20 °C'de % 20 civarında olduğunu göstermektedir [27]. Bu çözünürlük, borik asit / metanol mol oranının 1/8 civarında olması ile sağlanabilmektedir. Bu nedenle, öncelikle patentlerde ve makalelerde sıkça olarak tercih edilen 1/8 mol oranındaki borik asit-metanol karışımındaki reaksiyonunun doğrudan ve zeolit 3A varlığında yürütülmesi ve değişimin yoğunluk ölçer yardımıyla izlenmesi ile zeolit reaksiyona etkisinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

Zeolit kullanılan deneylerden önce, bütün deneylerin gerçekleştirildiği sistemde ve diğer deneylerle aynı şartlarda, 1/8 mol oranlı borik asit-metanol karışımındaki reaksiyonun yürüyüşü 40 °C'de zeolit kullanılmadan izlenmiş ve elde edilen yoğunluk-konsantrasyon değişimi Şekil 4.3'de verilmiştir.

Şekil 4.3'te $t = 0$ anındaki yoğunluk noktası, metanole aittir. 1/8 mol oranında metanol ile borik asitin çözünmesinden sonraki ilk yoğunluk ikinci noktadır. Şekil 4.3'e göre 40 °C için reaksiyonun tamamlanma süresi yaklaşık 1 saattir. % 56 B₂O₃ içeren borik asit kullanılarak 30, 40 ve 50°C'lerde gerçekleştirilen deney sonuçları aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 4.3 : Zeolit kullanılmadan 1/8 mol oranlı borik asit/metanol Reaksiyonunun 40 °C’de sürekli olarak izlenmesi.

4.2.1. Reaksiyonun Zeolit 3A Varlığında 30 °C’de İzlenmesi

1/8 mol oranında hazırlanan reaksiyon karışımı için eşitlik (2.3) deki reaksiyon denklemine göre kullanılan reaktiflerin ve oluşması gereken ürünlerin miktarları ve oranları Tablo 4.1’de verilmektedir. Buna göre % 100 verimle gerçekleştirilen reaksiyon için son karışımda % 17 oranında su bulunması gerekmektedir.

Tablo 4.1: Reaksiyonda kullanılan kimyasallar ve stokiometri

Madde	Miktar (g)	%	mol oranı
Reaktifler			
H ₃ BO ₃	95,22	19,43	1
CH ₃ OH	394,75	80,57	8
Toplam	489,97	100,00	-
Ürünler			
B(OCH ₃) ₃	160,03	32,67	1
H ₂ O	83,22	16,98	3
CH ₃ OH (kalan)	246,72	50,35	5
Toplam	489,97	100,00	-

30 °C için zeolit 3A ile su giderme işleminin şartları Tablo 4.2’de verilmiştir. Buna göre ilk yoğunluk reaksiyon başlarken 0,88325 (g/cm³) ve son durumda suyu tutulan reaksiyon karışımının yoğunluğu 0,86302 (g/cm³) olmuştur.

Tablo 4.2: 30 °C’de zeolit 3A ile su ayırma deney şartları

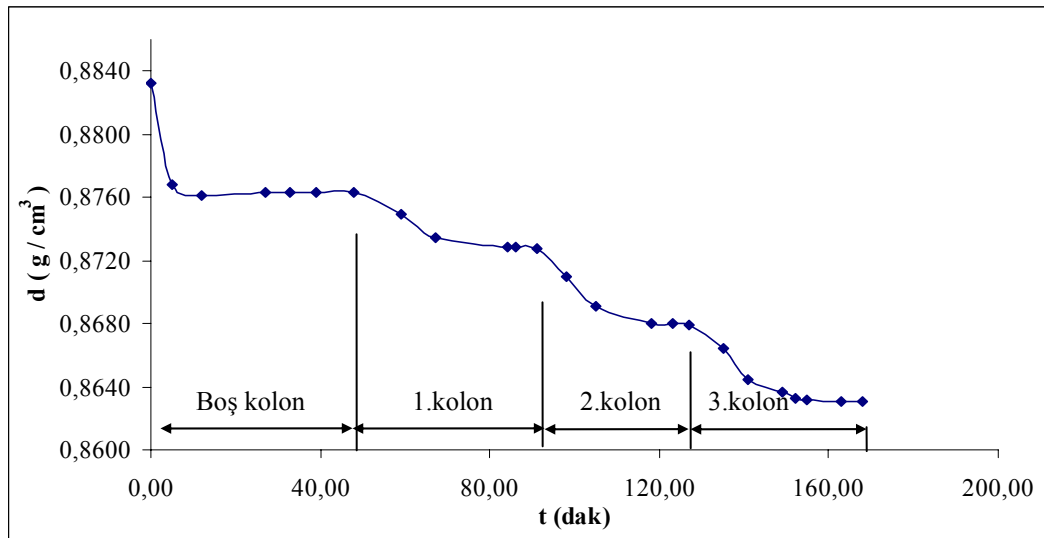
Reaktör sıcaklığı (°C)	30
Yoğunluk ölçüm sıcaklığı (°C)	30
İlk yoğunluk (g/cm ³ , 30°C)	0,88325
Son yoğunluk (g/cm ³ , 30°C)	0,86302

Tablo 4.1’de verilen bileşim ve toplam kütle için kullanılan zeolit miktarları ve su ayırma verimi değerleri Tablo 4.3’te verilmiştir. Buna göre zeolit 3A’nın su tutma kapasitesi 20 (g su/100 g zeolit 3A) değerindedir. Suyun tamamının tutulmamasının nedeni kolonlara daha fazla zeolit konamamasıdır. Bu durum pompa, numune hattı ve kolon hattını dolduran çözelti hacminin fazla olmasından ve zeolit yüzeyinde tutunarak giden çözeltiden kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.3: 30 °C’de kullanılan zeolit ve deneysel veriler

Kullanılan zeolit 3A (g)	341,01
Reaksiyondan çıkan H ₂ O (g)	83,22
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (g)	68,20
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (%)	92,26
Zeolitin su tutma kapasitesi (g su/100 g zeolit 3A)	20,00

Zeolit 3A ile su giderme işleminin de birlikte yürütüldüğü 30 °C deki reaksiyon için yoğunluğun zamanla değişimi Şekil 4.4’de verilmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi, yaklaşık eşit miktarlarda (tek kolonda yaklaşık 113 g) zeolit içeren ve paralel çalışan kolonlardan 3 kez reaksiyon çözeltisi geçirilmiştir. Herhangibir kolona beslenen çözelti yoğunluğu sabit kaldığında diğer kolon devreye alınmıştır. Şekilde yoğunluk değerlerinin oluşturduğu eğimi fazla olan bölgeler kolonların ilk temas sürelerini ifade etmektedir.

**Şekil 4.4 :** 30 °C’deki 1/8 mol oranlı borik asit/metanol reaksiyonunun zeolit 3A ile izlenmesi.

4.2.2. Reaksiyonun Zeolit 3A Varlığında 40 °C’de İzlenmesi

Reaksiyon stokiometrisi aynı tutularak 30 °C’de gerçekleştirilen reaksiyon ve reaksiyon takibi işlemleri 40 °C’de tekrarlanmıştır. Kullanılan stokiometri ve miktarlar Tablo 4.1’de görülmektedir. Tablo 4.4 ve Tablo 4.5’te çalışılan deney şartları ve deneysel veriler yer almaktadır.

Tablo 4.4: 40 °C’de zeolit 3A ile su ayırma deney şartları

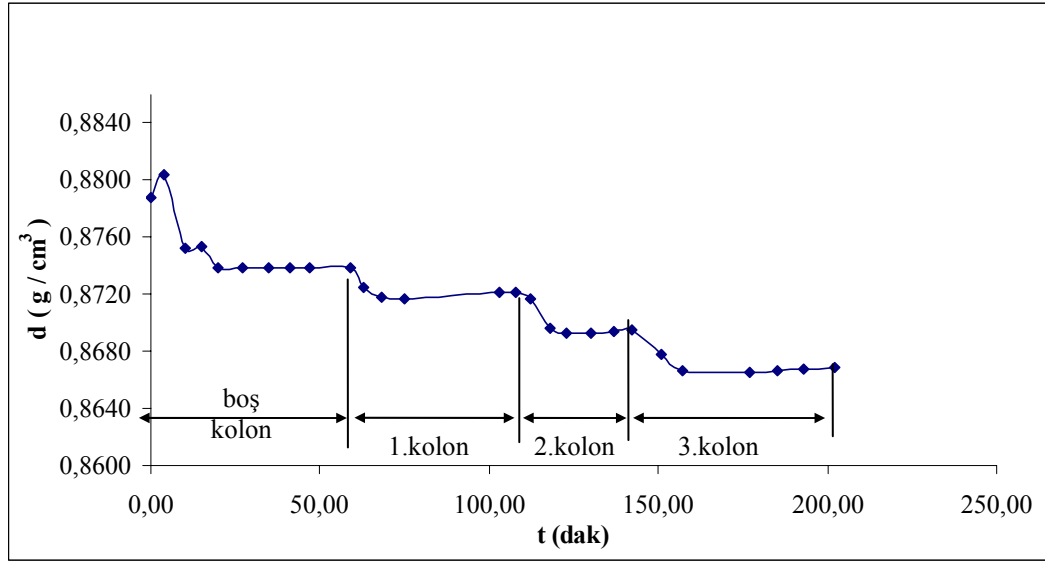
Reaktör sıcaklığı (°C)	40
Yoğunluk ölçüm sıcaklığı (°C)	40
İlk yoğunluk (40°C, g/cm ³)	0,88039
Son yoğunluk (40°C, g/cm ³)	0,86682

Kullanılan toplam zeolit miktarına göre teorik su ayırma verimi Tablo 4.5’te verildiği gibi % 92’dir. Buna göre zeolit 3A’nın su tutma kapasitesi % 20 (g su/100 g zeolit 3A cinsinden) olup 30 °C deki değerle aynıdır. İlk ve son yoğunluk değerleri 30 °C’de belirlenen yoğunluk değerlerine oldukça yakın olup aradaki fark kullanılan zeolit miktarındaki farktan ve sıcaklık farklılığından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.5: 40 °C’de kullanılan zeolit ve deneysel veriler

Kullanılan zeolit 3A (g)	340,37
Reaksiyondan çıkan H ₂ O (g)	83,22
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (g)	68,07
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (%)	92,09
Zeolit su tutma kapasitesi (g su/100 g zeolit 3A)	20,00

Buna göre yaklaşık 3 saat deney süresi boyunca gözlenen yoğunluk değişim grafiği Şekil 4.5’deki gibidir. Şekilde görülen ilk pik borik asitin çözünmesini ifade etmektedir. 30 °C de yapılan deneyde olduğu gibi Tablo 4.5’te verilen toplam zeolit kolonda 3 eşit porsiyon olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.5: 40 °C’deki 1/8 mol oranlı borik asit/metanol reaksiyonunun 3A zeolit ile izlenmesi.

40 °C’de gerçekleştirilen bu deney 3 kolon yerine sadece 2 kolona doldurulabilecek miktarda zeolit kullanılarak tekrarlanmıştır. Bu durumda zeolitlerin reaksiyon çözeltisi ile temas süresi iki katına çıkarılarak zeolitın su tutma davranışı ve reaksiyon çözeltisi bileşimine olan etkisi incelenmiştir. Kullanılan stokiometri Tablo 4.1’deki gibidir. Deney şartları ve verileri Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.6: 40 °C’de zeolit 3A ile su ayırma deneyleri

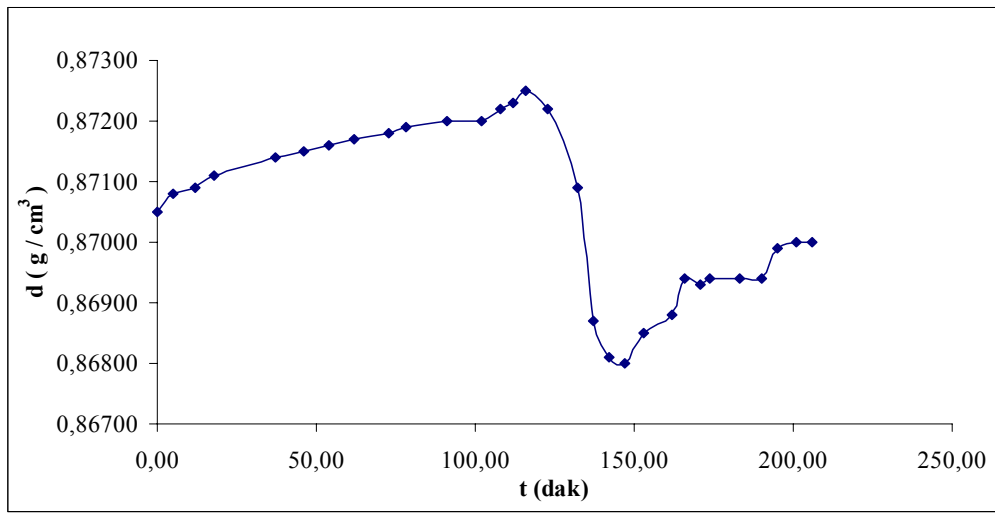
Reaktör sıcaklığı (°C)	40
Yoğunluk ölçüm sıcaklığı (°C)	40
İlk yoğunluk (40 °C, g/cm³)	0,8805
Son yoğunluk (40 °C, g/cm³)	0,8700

Bu deneyde 40 °C’de gerçekleştirilen ilk deneyde kullanılan zeolitın yaklaşık 2/3 ü kullanılmıştır. Bu nedenle teorik su ayırma verimi % 92’den % 59’a düşmüş gözükmesine rağmen zeolit 3A’nın su tutma kapasitesi için 20 (g su/100 g zeolit 3A) değeri elde edilmiştir. Bu değer önceki değerle aynıdır.

Tablo 4.7: 40 °C’de kullanılan zeolit ve tutulan su miktarları

Kullanılan zeolit 3A (g)	220,00
Reaksiyondan çıkan H ₂ O (g)	83,22
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (g)	44,00
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (%)	59,52
Zeolitın su tutma kapasitesi (g su/100 g zeolit 3A)	20,00

Bu deney süresince gözlenen yoğunluk değişimleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Birinci kolonun suyu tutma süresi çok kısa olduğu için (ikinci kolonda görüldüğü gibi) yoğunluk ölçer dengeye gelene kadar bu süre içinde yoğunluk ölçümü yapılamamıştır. Bu nedenle birinci kolonun su tutma sırasındaki davranışı grafikte görülmemektedir. Ancak ikinci kolonda net olarak görülmektedir. Şekil 4.6’ya göre zeolit 3A reaksiyon ortamındaki suyu 25-35 dakika arası temas süresince tutmaktadır. İlk temastan sonraki 25 dakikada su çok hızlı tutulurken, 25-35 dakikalar arasında bu hız oldukça yavaşlamaktadır. Bu dakikadan sonra ise suyu bırakmaya başladığı gözlenmektedir.



Şekil 4.6: 40 °C’deki 1/8 mol oranlı borik asit/metanol reaksiyonunun 3A zeolit ile temas süresi artırılarak izlenmesi.

4.2.3. Reaksiyonun Zeolit 3A varlığında 50 °C’de İzlenmesi

1/8 mol oranında hazırlanan reaksiyon karışımı için kullanılan ve oluşması gereken stokiometrik miktarlar ve oranlar Tablo 4.1’de verilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı yaklaşık olarak yoğunluk ölçüm sıcaklığı olan 50°C’de tutulmuştur. Buna göre ilk yoğunluk 0,85373 g/cm³ ve son yoğunluk 0,83615 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Bu değer 30 ve 40 °C’lerde ölçülen ilk yoğunluklardan, yüksek sıcaklık nedeniyle, daha düşük yoğunluk değerleridir. Deney şartları Tablo 4.8’de, kullanılan zeolit miktarı ve deneysel veriler Tablo 4.9’da verilmektedir.

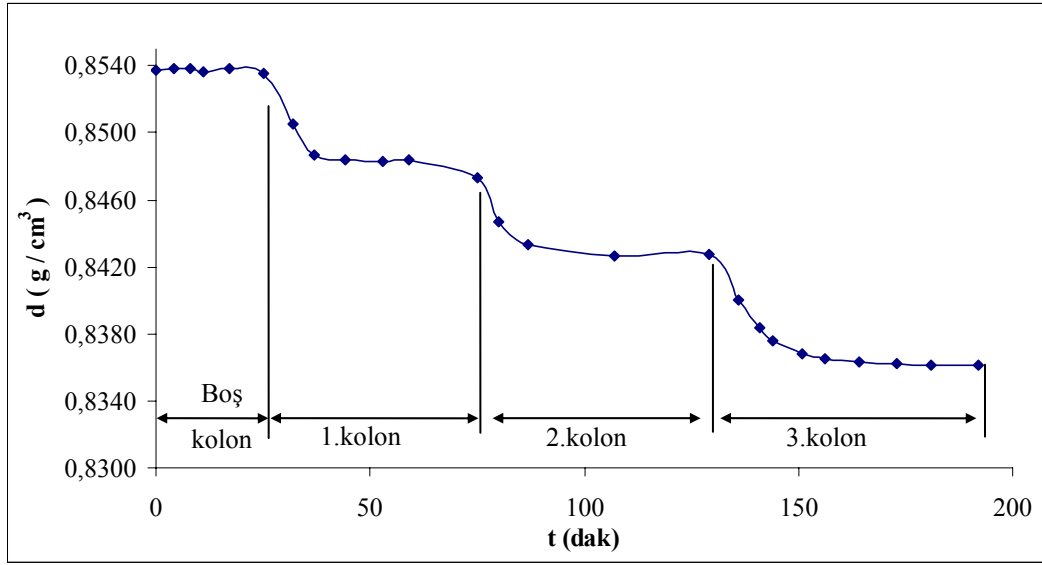
Tablo 4.8: 50 °C’de zeolit 3A ile su ayırma deney şartları

Reaktör sıcaklığı (°C)	50
Yoğunluk ölçüm sıcaklığı (°C)	50
İlk yoğunluk (50 °C, g/cm ³)	0,85373
Son yoğunluk (50 °C, g/cm ³)	0,83615

Şekil 4.7’de % 87 teorik su ayırma verimi için 50 °C’de zeolit 3A’nın kullanıldığı reaksiyon çözeltisinin yoğunluk-zaman grafiği verilmektedir. Grafikten de görülebileceği gibi su ayırma için 3 dolgulu kolon kullanılmıştır.

Tablo 4.9: 50 °C’de kullanılan zeolit ve deneysel veriler

Kullanılan zeolit 3A	(g)	320,03
Reaksiyondan çıkan H ₂ O	(g)	83,22
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O	(g)	64,01
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O	(%)	86,59
Zeolit su tutma kapasitesi (g su/100 g zeolit 3A)		20,00



Şekil 4.7: 50 °C’deki 1/8 mol oranlı borik asit/metanol reaksiyonunun 3A zeolit ile izlenmesi.

Zeolit 3A’nın 30, 40 ve 50 °C’lerdeki su tutma kapasiteleri göz önüne alındığında, kapasitenin incelenen sıcaklık bölgesinde sabit olduğu görülür. Bu nedenle reaksiyon ve ortamdan su giderme işlemi, azeotropun kaynama noktası altındaki her sıcaklıkta yapılabilecektir. Ancak 50 °C’de azeotropun kaynama noktasına çok yaklaşıldığı için buharlaşma eğilimi artmış, bu nedenle reaksiyonun ve su giderme işleminin daha düşük sıcaklıklarda (örneğin 40 °C’de) yapılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

4.3. Değişik B₂O₃ Bileşimlerine Göre Reaksiyonların İzlenmesi

Önceki reaksiyonlarda kullanılan ve %56 B₂O₃ içeren ticari borik asidin, 120-130 °C arasında değişik sürelerde kalsinasyonu ile, B₂O₃ içeriği yükselttilerek (içerdiği su oranını düşürerek) reaksiyondan çıkan suyu azaltmak mümkündür. Borik asitin azalan su içeriğinin reaksiyona ve zeolit 3A ile su giderme işlemine etkisi araştırmak için % 67 ve % 88 B₂O₃ içerikli kalsine borik asit reaksiyonlarda kullanılmıştır. 40 °C’de yürütülen bu deneylerde önceki deneylere benzer olarak 1/8 mol oranlı borik asit/metanol karışımına eşdeğer bileşim kullanılmıştır.

4.3.1. % 67,04 B₂O₃ İçerikli Kalsine Borik Asit ile Gerçekleştirilen Reaksiyon

% 67,04 B₂O₃ içerikli kalsine borik asit kullanılarak yürütülen reaksiyon ortamının stokiometrisi Tablo 4.10’da , deney koşulları Tablo 4.11’de verilmiştir. Bu deneyde, zeolitın önceki deneylerde belirlenen su tutma kapasitesi göz önüne alınarak, reaksiyon ortamından su gidermek için gerekli zeolitın fazlası kullanılmıştır. Kullanılan zeolit 3A nın tutabileceği su miktarı 86 g olup reaksiyon ortamında oluşan 67,97 g dan yüksektir.

Tablo 4.10: % 67,04 B₂O₃ içerikli borik asit kullanımında reaksiyon koşulları

Reaktifler	Kütle*		Mol Oranı
	g	%	
H ₃ BO ₃ (%67,04 B ₂ O ₃)	79,96	16,84	1
CH ₃ OH	394,75	83,16	8
Toplam	474,71	100,00	-
Ürünler			
B(OCH ₃) ₃	160,01	33,71	1
H ₂ O	67,97	14,32	2,15
CH ₃ OH (kalan)	246,73	51,97	5
Toplam	474,71	100,00	-

* Stokiometri B₂O₃ içeriğine göre hesaplanmıştır.

Tablo 4.11’de verilen sonuçlara göre, % 67,04 B₂O₃ içerikli borik asitin 40 °C’deki reaksiyonunda ilk ve son yoğunluk değerleri, % 56,30 B₂O₃ içerikli standart ticari ürün yapısındaki borik asit kullanımında elde edilen değerlere göre, daha düşük olmuştur. Reaksiyon ortamındaki su oranının düşük olması nedeniyle bu sonuç doğaldır.

Tablo 4.11: 40 °C’de % 67,04 B₂O₃ içeren borik asit reaksiyonu için deney şartları

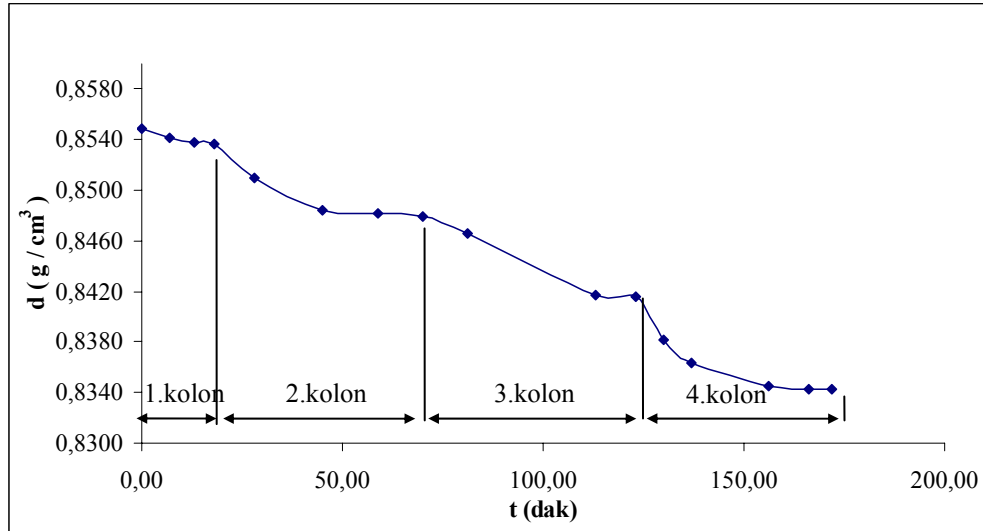
Reaktör sıcaklığı (°C)	40
Yoğunluk ölçüm sıcaklığı (°C)	40
İlk yoğunluk (40 °C, g/cm ³)	0,85492
Son yoğunluk (40 °C, g/cm ³)	0,83430

Tablo 4.12 den görüldüğü gibi yeterli miktarda zeolit 3A kullanıldığında reaksiyon ortamındaki suyun tamamı tutulabilmektedir. Bu durumda reaksiyon, borik asitin kullanımı açısından %100 verimle gerçekleşmektedir.

Tablo 4.12: 40 °C’de % 67,04 B₂O₃ içeren borik asit reaksiyonundaki veriler

Kullanılan zeolit 3A (g)	431,89
Reaksiyondan oluşan su (g)	67,97
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (g)	67,97
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (%)	100,00

Tablo 4.12’de verilen zeolit miktarı 4 ayrı kolona doldurularak çalıştırılan kolonlardan reaksiyon çözeltisi sıra ile geçirilmiştir. Reaksiyon çözeltisinin davranışı Şekil 4.8’de verilmektedir.



Şekil 4.8. : % 67,04 B₂O₃ içerikli kalsine borik asit kullanıldığında 3A zeolit ile 40 °C’de su giderme ile yoğunluk değişimi.

4.3.2. % 88 B₂O₃ İçerikli Kalsine Borik Asit ile Gerçekleştirilen Reaksiyon

Bu deneyde % 88,47 oranında B₂O₃ içeren kalsine borik asit kullanılarak, stokiometrisi Tablo 4.13’te ve deney şartları Tablo 4.14’te verilen reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.13: % 88 B₂O₃ içerikli borik asit kullanımında reaksiyon koşulları

Reaktifler	Kütle*		Mol Oranı
	g	%	
H ₃ BO ₃ (%88,47 B ₂ O ₃)	60,59	16,84	1
CH ₃ OH	394,75	83,16	8
Toplam	455,35	100,00	-
Ürünler			
B(OCH ₃) ₃	121,25	33,71	1
H ₂ O	51,51	14,32	1,04
CH ₃ OH (kalan)	282,58	51,97	5
Toplam	455,35	100,00	-

* Stokiyometri B₂O₃ içeriğine göre hesaplanmıştır.

Buna göre Tablo 4.1’de stokiyometrisi verilen % 56 B₂O₃ içerikli borik asitin ve Tablo 4.13’de stokiyometrisi verilen % 67 B₂O₃ içerikli borik asitin 40 °C’deki reaksiyonu için verilen değerlere göre ilk ve son yoğunluk daha düşük olmuştur. Ayrıca her iki reaksiyona göre de deney süresi daha kısa olmuştur.

Tablo 4.14: 40 °C’de % 88 B₂O₃ içeren borik asit reaksiyonu için deney şartları

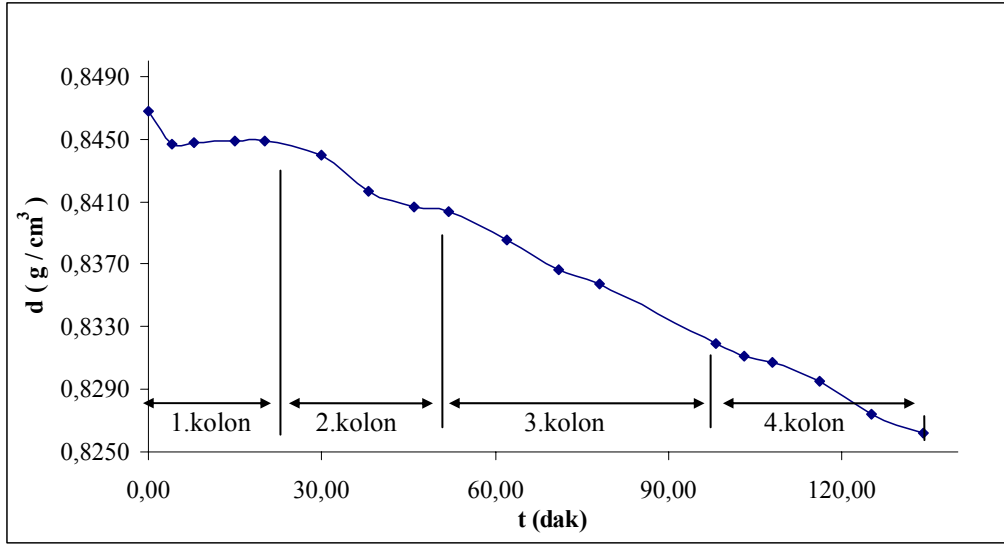
Reaktör sıcaklığı (°C)	40
Yoğunluk ölçüm sıcaklığı (°C)	40
İlk yoğunluk (40 °C, g/cm ³)	0,84679
Son yoğunluk (40 °C, g/cm ³)	0,82620

Kullanılan zeolit miktarı yine teorik su ayırma verimi % 100 olacak şekilde seçilmiştir.

Tablo 4.15: 40 °C’de % 88 B₂O₃ içeren borik asit/metanol reaksiyonunda kullanılan zeolit ve deneysel veriler

Kullanılan zeolit 3A (g)	425,00
Reaksiyondan oluşan su (g)	51,51
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (g)	51,51
Zeolit 3A ile Tutulan H ₂ O (%)	100,00

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi Tablo 4.15’te ifade edilen zeolit miktarı 4 kolona doldurularak kesikli olarak paralel çalışan kolonlardan reaksiyon çözeltisi geçirilmiştir. Reaksiyon çözeltisinin davranışı Şekil 4.9’da görülmektedir.



Şekil 4.9: % 88,47 B₂O₃ içerikli kalsine borik asit kullanıldığında 3A zeolit ile 40 °C'de su gidermenin yoğunluk ile izlenmesi.

4.4. Zeolit 3A ile Metanolden Su Ayırma İşlemi

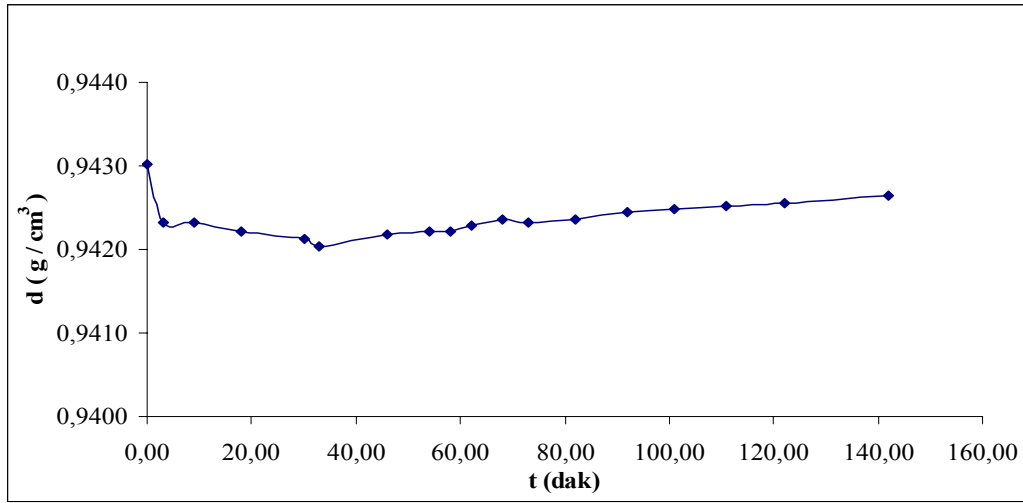
Zeolit 3A'nın su adsorpsiyonunun metanole göre seçiciliğini incelemek için değişik su içerikli metanol-su karışımlarının önceki deneylere benzer olarak zeolit 3A kolonlarından geçirilerek yoğunluk değişimleri izlenmiştir. Tablo 4.16'da metanol-su sisteminden zeolit 3A ile su ayırma deneylerine ait çalışma koşulları ve kullanılan kimyasal miktarları verilmiştir. Yaklaşık % 66, 15 ve 10 su içeren su-metanol karışımlarından su giderme işlemleri izlenmiştir. Tabloda verilen ilk yoğunluk değerleri zeolit ile çözelti temasının olmadığı başlangıç anına ait yoğunluk değerleridir. Yoğunluk değişim grafiklerinde bu değer en yüksek yoğunluk değeri olarak görünmektedir.

Tablo 4.16: Metanol-su sisteminden zeolit 3A ile su ayırma deneyleri

Deney	Metanol	Su	Zeolit	İlk Su	Son Su	Sıcaklık	İlk yoğ.	Son yoğ.
	g	g	g	%	%	°C	g/cm ³	g/cm ³
4.16.1	257,06	500,64	128,53	66,07	65,60	30	0,94301	0,94264
4.16.2	300,00	54,00	319,29	15,25	0,56	40	0,81449	0,77972
4.16.3	440,38	51,00	211,34	10,38	3,26	40	0,80040	0,78477

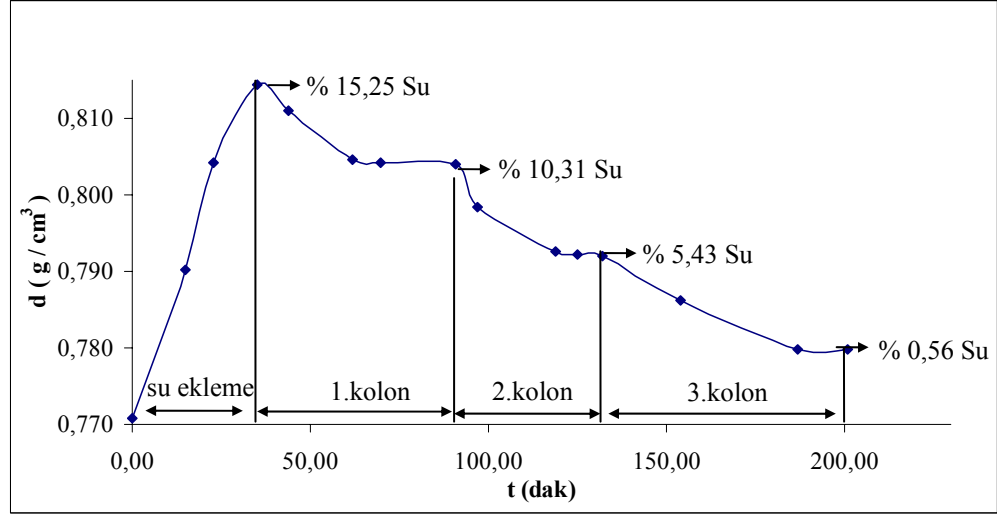
% 33,93 metanol % 66,07 su içeren çözelti kullanılarak zeolit 3A'nın yüksek su konsantrasyonundaki su tutma davranışının incelendiği (4.16.1) nolu deneyde yaklaşık olarak 25,7 g suyu (toplam suyun % 5'ini) tutacak miktarda zeolit kullanılmıştır. Buna göre 128 g zeolit dolgulu kolondan geçirilen çözeltinin

yoğunluk-zaman değişim grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Yoğunluk ölçümlerine göre, su tutma işlemi ilk 5 dakika içinde çok hızlı, daha sonra yavaşlayan bir hızda sürmekte ve sonra yön değiştirmektedir. Karışımın 30°C'deki başlangıç yoğunluğu 0,94301 g/cm³ iken belirtilen miktardaki zeolit ile su ayırma işleminde, yoğunluk önce minimum değer olan 0,94203 g/cm³ değerine kadar azalmış sonra 0,94264 g/cm³ değerine kadar yükselmiştir.. Yoğunluk artışı, suyun desorpsiyonu veya metanol adsorpsiyonu nedeniyle olabilir. Şekil 4.13 de gösterildiği gibi zeolit 3A metanolü adsorbe etmemektedir. Bu nedenle yoğunluk artışı, sistemden metanol kaybı olmadıkça, zeolit 3A'nın suyu adsorbe ettikten bir süre sonra tekrar bırakması şeklinde yorumlanmıştır. Ancak yüksek su konsantrasyonlarında görülen bu etki düşük etkinliktedir.



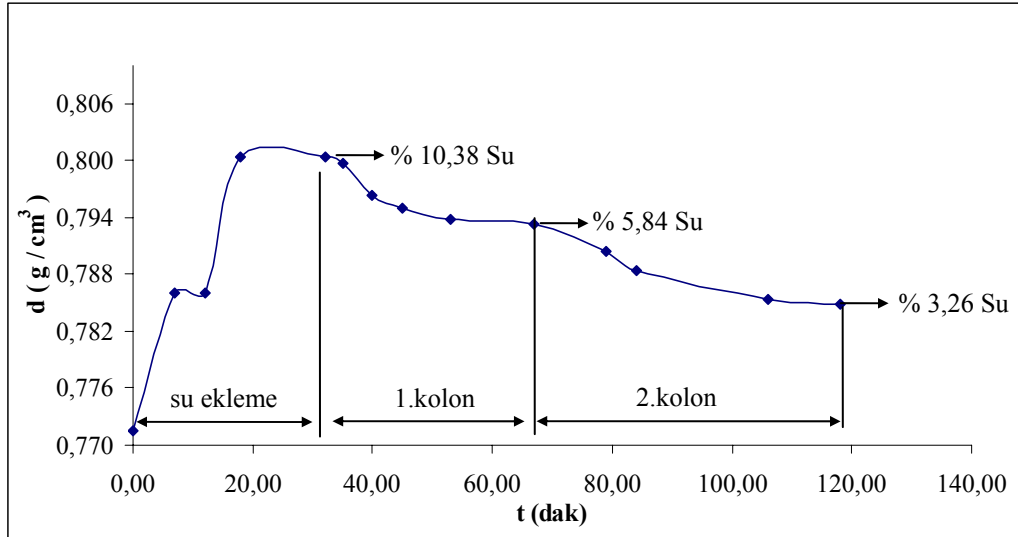
Şekil 4.10: % 66,07 su içeren metanol çözeltisinden zeolit 3A ile 30 °C'de su gidermenin yürüyüşü.

Deney (4.16.1)'den daha düşük su konsantrasyonunda gerçekleştirilen (4.16.2) nolu deney için belirlenen yoğunluk değişim grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu deneyde ortamdaki suyun tamamını alacak miktardan daha fazla zeolit kullanılmıştır. Bu grafikteki ilk yoğunluk noktası metanole ait olup sonraki artan değerler suyun ilavesi ile oluşan metanol-su karışımına ve azalan değerler ise çözeltinin kolondan geçme anlarındakilere aittir. 3 ayrı kolonda gerçekleştirilen su giderme işlemi sonucu 40 °C'deki metanolün yoğunluğuna çok yaklaşılmıştır. Bu sonuç zeolit 3A'nın suyu tercihli olarak tutarken metanolü tutmadığını göstermektedir. Ancak yeterinden fazla zeolit 3A varken suyun tamamen giderilememesi bir adsorpsiyon dengesini göstermektedir.



Şekil 4.11: % 15,25 su içeren metanol çözeltisinden zeolit 3A ile 40 °C’de su gidermenin yürüyüşü.

% 10,38 su içeren metanol-su karışımından zeolit 3A ile su giderme işleminin izlendiği deney (4.16.3) için belirlenen yoğunluk değişim grafiği ise Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu deneyde tam susuzlaştırma için 51 g su giderilmesi gerekirken sadece 42,3 g suyu (yaklaşık suyun % 83’ünü) uzaklaştırabilecek miktarda zeolit kullanılmıştır.



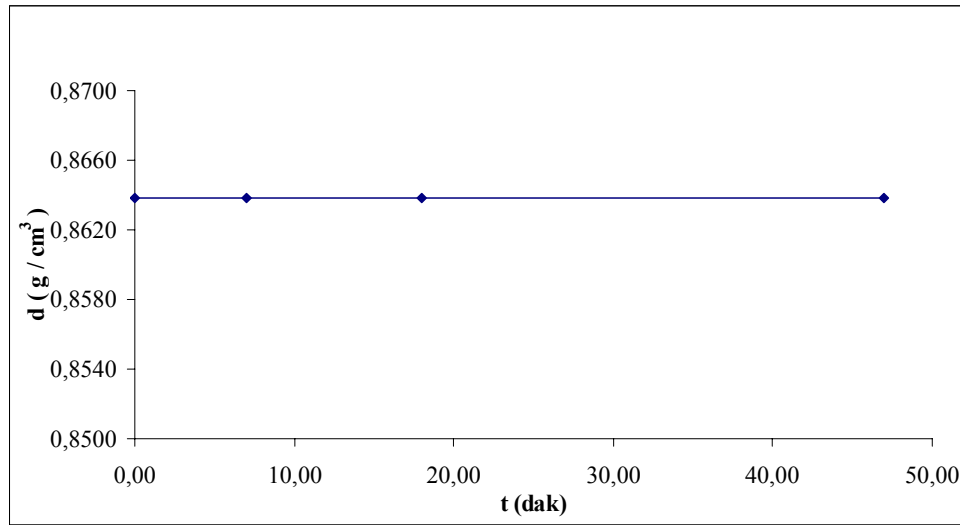
Şekil 4.12: % 10,38 su içeren metanol çözeltisinden zeolit 3A ile 40 °C’de su gidermenin yürüyüşü.

Şekil 4.12’de t=0 anındaki ilk yoğunluk noktası 40 °C’deki metanolün yoğunluğudur. Bundan sonraki yoğunluk artışları Tablo 4.16’da verilen toplam suyun iki aşamalı olarak metanol çözeltisine ilave edilmesinden kaynaklanmaktadır. Daha sonraki iki

basamaklı yoğunluk azalmaları ise yine Tablo 4.16’da verilen zeolitten çözeltinin iki aşamalı olarak geçirildiğini göstermektedir. Bu deneyde 42,3 g suyu uzaklaştırabilecek zeolit varlığında tüm su uzaklaştırıldığı durumda % 1,94 su içerikli metanol elde edilmesi gerekirken % 3,26 su içerikli metanol elde edilmesi işlemin % 100 verimle gerçekleşmediği ve su adsorpsiyonunda dengenin olduğunu göstermektedir. Ancak her durumda adsorpsiyon yüksek oranda su lehinedir.

4.5. Trimetil Borat -Metanol Çözeltilerinden Zeolit 4A ile Metanol Ayırma

Zeolit 3A ile su-metanol karışımlarından su giderilmesi sırasında, kullanılan zeolitın metanolü de tutup tutmadığı sorusu ortaya çıkmıştır. Bu sorunun cevabı, trimetil borat-metanol karışımlarının zeolit 3A ile muamelesi ile anlaşılabilir. Zeolit 3A metanolü de tutabiliyorsa karışımın yoğunluklarında değişim görülmelidir. % 28 metanol içeren ve azeotropik yapıya yakın trimetil borat –metanol karışımının zeolit 3A kolonundan geçirilmesi sırasında ölçülen yoğunluklar Şekil 4.13’de görülmektedir. Şekil 4.13’den görülebileceği gibi hiçbir yoğunluk değişimi olmaması zeolit 3A’nın metanolü hiç tutmadığını göstermektedir.



Şekil 4.13: 40 °C’de % 28 metanol içeren trimetil borat-metanol karışımının zeolit 3A ile izlenmesi.

4.5.1. Trimetil Borat-Metanol Karışımından 30 °C’de Metanol Ayırma

Zeolit 3A ile suyu giderilmiş reaksiyon ortamından, stokiometrik gereksinimden fazla miktardaki metanolü ayırma işlemi zeolit 4A kullanılarak incelenmiştir. Bu işlem trimetil borat-metanol azeotrop bileşimine yakın bileşimdeki metanol-trimetil

borat çözeltisinin kolonlardan geçirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. 30 °C ‘deki deney için saf komponentlerden hazırlanan çözelti Tablo 4.17’de verilen bileşimdedir. Tartımla % 72 trimetil borat içerecek şekilde hazırlanan bu çözeltinin yoğunluk ile belirlenmiş olan ağırlık yüzdesi Tablo 4.18’de verildiği gibi % 71’dir.

Tablo 4.17: 30 °C’de kullanılan başlangıç çözeltisinin bileşimi

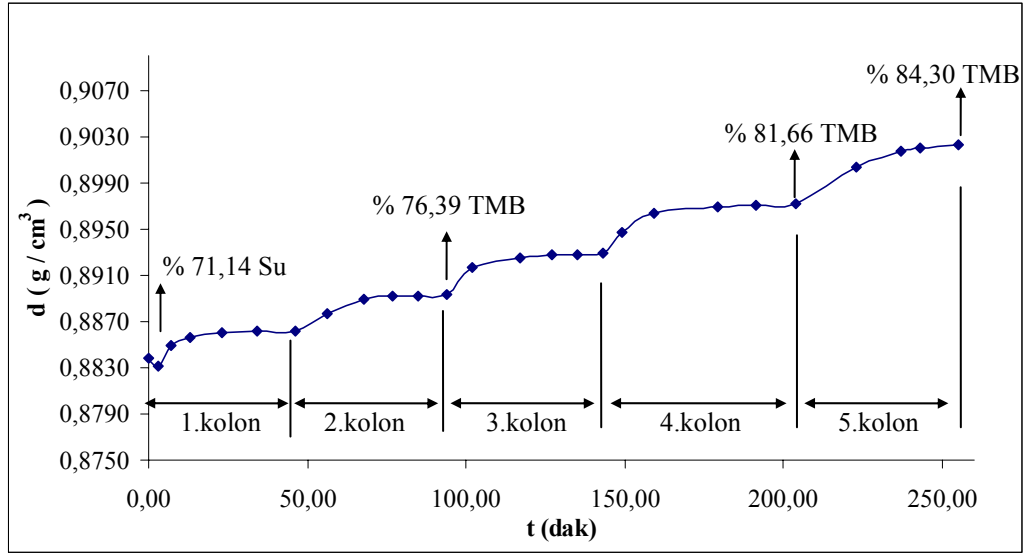
Başlangıç	g	%
B(OCH ₃) ₃	339,00	72,12
CH ₃ OH	131,08	27,88
Toplam	470,08	100,00

Bu çözeltinin zeolit 4A kolonundan geçirilmesi ile metanol giderme işlemindeki deney koşulları ve deney sonuçları Tablo 4.18 de verilmiştir. Deney sıcaklığı 30 °C iken yoğunluk ölçüm sıcaklığının 25 °C alınmasının nedeni, hatlardaki soğuma sonucu yoğunluk ölçerin sıcaklık ayarlaması için ölçümde gecikmesinin önlenmesidir. Bu deney için toplam zeolit 5 kolonda kullanılmıştır. Deneysel sonuçlara uygulanan komponent dengelerinden zeolit 4A nın % 13,26 seviyesinde metanol tuttuğu belirlenmiştir.

Tablo 4.18: 30 °C’de Trimetil borat – metanol çözeltisinden metanol ayırma deneyinde kullanılan zeolit 4A ve deneysel veriler

Reaktör sıcaklığı	(°C)	30
Çözeltinin başlangıç yoğunluğu	(25 °C, g/cm ³)	0,88380
Çözeltinin son yoğunluğu	(25 °C, g/cm ³)	0,90222
İlk ürünlerdeki trimetil borat (yoğunluk ile)	(%)	71,14
Son ürünlerdeki trimetil borat (yoğunluk ile)	(%)	84,30
Kullanılan zeolit 4A	(g)	512,41
Tutulması gereken CH ₃ OH	(g)	131,08
Zeolitin tuttuğu CH ₃ OH	(g)	67,94
Zeolit 4A nın metanol tutma kapasitesi (g Metanol/100 g zeolit)		13,26

Deney sırasında 5 ayrı kolondan geçirilen çözeltinin yoğunluk değişimleri Şekil 4.14’te verilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, hazırlanan yaklaşık % 71 trimetil borat içeren 470 g azeotrop karışımındaki 131 g metanolün uzaklaştırılması için 989 g zeolit 4A kullanılmalıdır.



Şekil 4.14: 30 °C’de azeotrop çözeltisinin 4A zeolit ile izlenmesi.

4.5.2. Trimetil Borat-Metanol Karışımından 40 °C’de Metanol Ayırma

30 °C’de gerçekleştirilen metanol ayırma deneyinin benzeri 40 °C’de de gerçekleştirilmiştir. 40 °C ‘deki deney için saf komponentlerden hazırlanan çözelti Tablo 4.17’de verilen bileşimdedir. Tartımla % 71 trimetil borat içerecek şekilde hazırlanan bu çözeltinin yoğunluk ile belirlenmiş olan ağırlık yüzdesi Tablo 4.19’da verildiği gibi %70,69’dur.

Tablo 4.19: 40 °C’de kullanılan azeotrop çözeltisinin bileşimi

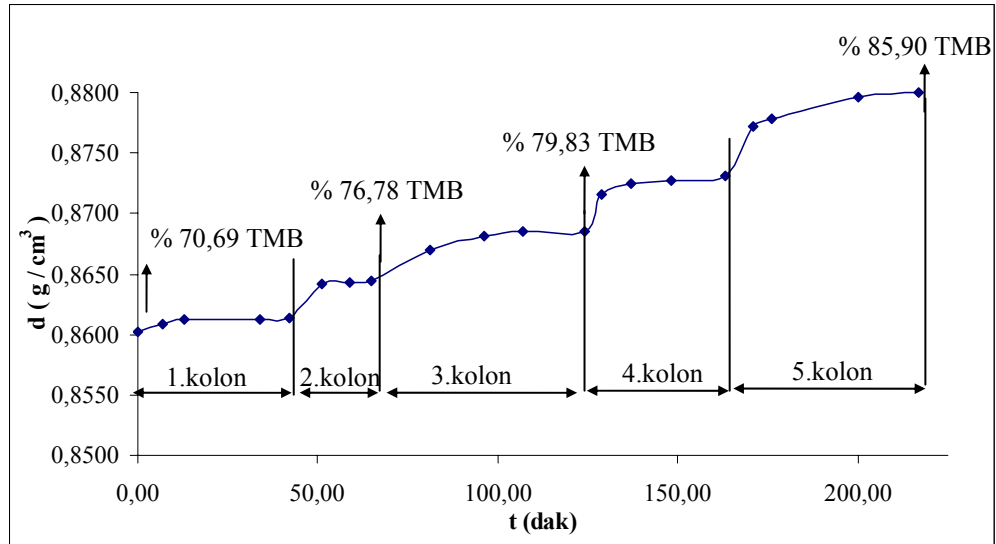
Başlangıç	g	%
B(OCH ₃) ₃	339,00	70,69
CH ₃ OH	140,60	29,31
Toplam	479,60	100,00

5 ayrı kolonda kullanılan toplam zeolit ile elde edilen son ürün konsantrasyonu % 85,9 civarındadır. 4.20’de diğer deneysel veriler ve sonuçlar gösterilmiştir. Deneysel sonuçlara göre zeolit 4A nın 40 °C deki metanol tutma kapasitesi % 16,67 olarak bulunmuş olup bu değer 30 °C deki metanol tutma kapasitesinden biraz yüksektir.

Tablo 4.20: 40 °C’de azeotrop çözeltisinden metanol ayırma deney şartları

Reaktör sıcaklığı (°C)	40
Çözeltinin başlangıç yoğunluğu (42 °C, g/cm ³)	0,86020
Çözeltinin son yoğunluğu (42 °C, g/cm ³)	0,87998
İlk ürünlerdeki trimetil borat (yoğunluk ile) (%)	70,69
Son ürünlerdeki trimetil borat (yoğunluk ile) (%)	85,90
Kullanılan zeolit 4A (g)	509,77
Tutulması gereken CH ₃ OH (g)	145,90
Zeolitın tuttuğu CH ₃ OH (g)	84,96
Zeolit 4A nın metanol tutma kapasitesi (g Metanol/100 g zeolit)	16,67

Trimetil borat-metanol azeotropuna yakın bileşimindeki çözeltiden zeolit 4A ile 40 °C’deki metanol giderilmesi işleminin yoğunlukla takip edilen değişimleri Şekil 4.15’de verilmektedir.



Şekil 4.15: 40 °C’de azeotrop çözeltisinin 4A zeolit ile izlenmesi.

4.5.3. Kolon Kayıplarının Belirlenmesi

Zeolit 3A ile su ayırma ve zeolit 4A ile metanol ayırma işlemlerinde, doymuş hale gelen kolon içindeki çözeltiler pompa durdurularak kolonun altından sızdırılarak alınmaktadır. Ancak kolon içindeki zeolit boşluklarında sızmadan kalan önemli miktarda çözelti kalmaktadır. Bu kayıp çözeltinin miktarı kolondaki çözeltinin boşaltılmasında son sızmalar için verilen süreye bağlıdır. Endüstriyel üretim prosesinde trimetil borat kayıplarının önlenmesi için boşluklarda kalan çözeltilerin metanolle yıkanarak alınması ve oluşan metanol-trimetil borat karışımlarının prosese uygun şekilde iade edilmesi gerekecektir. Bu nedenle kolonlardaki kayıpların mertebesinin belirlenmesi gereklidir.

Kolon kayıpları trimetil borat-metanol karışımından 30 °C’de metanol ayırma işlemi sırasında paralel olarak yürütülen deneyle belirlenmiştir. Metanol ayırma işlemi sırasında doygun hale gelen kolon diğer kolon çalışmaya başlar başlamaz alınarak metanolle yıkanmıştır. Metanol içine alınan trimetil borat distilasyon sisteminde distile edilerek ve distilatın yoğunluğu ölçülerek toplam miktarı belirlenmiştir. Belirlenen değerler Tablo 4.21’de verilmektedir.

Tablo 4.21: 30 °C’de metanol ayırma deneyinde belirlenen zeolit ile trimetil borat kayıpları

	Zeolit	Distilat	Yoğunluk	Trimetil borat	
	g	g	g/cm ³	%	g
1.kolon	102,33	57,03	0,82104	26,317	15,01
2.kolon	101,92	53,02	0,82491	29,081	15,42
3.kolon	102,11	61,76	0,82308	27,769	17,15
4.kolon	103,22	45,25	0,82858	31,700	14,34
5.kolon	102,83	60,44	0,82339	27,995	16,92

Tablo 4.21’e göre 5 kolondaki 512,41 g zeolit 4A için toplam 78,84 g trimetil borat kaybı tesbit edilmiştir. Bu değer deneyde kullanılan trimetil boratın yaklaşık % 23 üdür. Tablo 4.18 de gösterilen deney süresince değişen yoğunluklu trimetil boratın-metanol karışımlarının ortalama yoğunluğu 0,8930 gr/cm³ olarak alınırsa, kayıp olan çözeltinin 88 cm³ seviyesinde olduğu ve 1 g zeolit 4A nın yaklaşık 0,17 cm³ çözelti kaybına neden olduğu bulunur.

4.6. Trimetil Boratın Distilasyonla Üretim Deneyleri

Bölüm 3.4.2 de açıklandığı gibi zeolitler kullanılarak su ve metanol giderme işlemleri distilasyonla birleştirilerek üretim yöntemi denemeleri yapılmıştır. Deneylerde Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de verilen deney düzeneği kullanılmıştır. Deney şartları belirlenirken yine Tablo 3.5’te verilen trimetil borat-metanol-su sistemine ait veriler kullanılmıştır.

İlk olarak distilasyon kolonunda 1/8 mol oranında hazırlanan borik asit/metanol çözeltisi kesikli olarak distilasyona tabi tutulmuştur. Bu deney trimetil borat üretiminde ticari olarak kullanılan yöntemle ait verilerin elde edilerek zeolit kullanılarak yapılanlarla kıyaslanması amacı ile yapılmıştır. İkinci olarak distilasyon kolonuna zeolit doldurularak aynı bileşime sahip çözelti distile edilmiştir. Yapılan her iki deneyde de kolona riflaks beslemesi yoktur. Son olarak ise yine zeolit dolu kolonda aynı bileşime sahip metanol-borik asit çözeltisi distile edilmiştir. Ancak

riflaks olarak peristaltik pompa ile reaksiyon çözeltisi tepeden kolona verilmiştir. Tasarlanan bu üç deney için elde edilen sonuçlar 2 başlık altında açıklanmıştır.

4.6.1 Zeolit Kullanılmayan Distilasyon Kolonu Deneyleri

Zeolit kullanılmayan deneylerde bilinen distilasyon sistemi ile 1/8 mol oranında borik asit / metanol çözeltisi distile edilmiştir. Kullanılan kolon 3 cm çapında 100 cm uzunluğunda aynalı bir kolondur. Aynı şartlarda yapılan paralel 2 deney için deney şartları ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.22’de verilmiştir.

Tablo 4.22: Distilasyon kolonunda yapılan zeolit kullanılmayan çalışmalar için deneysel şartlar ve veriler

Kullanılan reaktifler	Deney 1	Deney 2
H ₃ BO ₃ (%56 B ₂ O ₃) (g)	19,02	19,48
CH ₃ OH (g)	78,15	79,05
Toplam kütle (g)	97,17	98,53
Toplam çözelti hacmi (ml)	98,80	99,94
Deneysel veriler		
Distilat buhar sıcaklığı (°C)	62-70	62-70
Toplam reaksiyon süresi (dak)	105,00	95,00
Ürün distilat miktarı (g)	57,01	68,90
Distilatta trimetil borat (%)	33,81	26,53
Distilatta trimetil borat (g)	19,28	18,28
Toplam verim (%)	60,17	57,07

Deneylerde distilasyon son çözelti kaybolana kadar yürütülmüş ve toplam distilasyon süreleri belirlenmiştir. Tabloda verilen distilat buhar sıcaklıkları ilk ve son buhar sıcaklıklarını ifade etmektedir.

Tablo 4.22’ye göre riflaks kullanılmadan yürütülen adi damıtma ile toplamda % 57-60 civarında bir verim ile trimetil borat eldesinin mümkün olduğu anlaşılmaktadır. Bu işlem için yaklaşık olarak 100 dakikalık bir reaktif distilasyon süresi söz konusudur.

4.6.2. Zeolit Kullanılan Distilasyon Kolonu Deneyleri

Kolonda zeolit kullanılarak gerçekleştirilen reaktif distilasyon deneylerinde yine 1/8 mol oranında borik asit/metanol çözeltisi kullanılmıştır. 1,6-2 mm çapındaki zeolit 3A’nın kolonda tutulması için kolon tabanına paslanmaz çelik elek monte edilmiştir. Zeolit dolu kolon ile herhangi bir riflaks kullanılmadan yürütülen paralel 2 deney için deney şartları ve deneysel sonuçlar Tablo 4.23’te verilmiştir.

Tablo 4.23: Zeolit 3A ile yürütülen riflakssız reaktif distilasyon deneysel şartları ve deney sonuçları

Kullanılan reaktifler	Deney 1	Deney 2
H ₃ BO ₃ (%56 B ₂ O ₃) (g)	20,44	19,28
CH ₃ OH (g)	80,55	81,65
Toplam kütle (g)	100,99	100,93
Toplam çözelti hacmi (ml)	101,83	103,22
Deneysel veriler		
Distilat buhar sıcaklığı (°C)	62-70	62-70
Toplam reaksiyon süresi (dak)	95,00	90,00
Ürün distilat miktarı (g)	76,70	78,51
Distilatta trimetil borat (%)	27,67	26,22
Distilatta trimetil borat (g)	21,22	20,59
Toplam verim (%)	66,26	64,26
Kolon çalışma prensibi	riflakssız	riflakssız
Gereken teorik zeolit miktarı (g)	89,25	84,19
Kullanılan zeolit miktarı (g)	109,40	110,88
Zeolit fazlası (%)	22,57	31,70

Kolona, reaksiyonun % 100 verimle gerçekleşmesi durumunda oluşacak suyu tutacak miktarın % 20-30 kadar fazlası zeolit 3A konulmuştur. Hiçbir şekilde kolona geri dönüş yapılmayan bu iki deneyde distilasyon öncekine benzer olarak son çözelti kaybolana kadar yürütülmüştür. Elde edilen trimetil borat veya toplam reaksiyon verimi %64-66 civarında olmuştur. Bu değerler riflakssız basit damıtma ile elde edilen reaksiyon veriminden biraz daha yüksektir. Reaksiyon süresinin de azaldığı görülmektedir. Verimde gözelenen az miktardaki artış, buhar fazına geçen suyun az olduğunu ve zeolitın ancak buhar fazındaki suyu giderebildiğini göstermektedir.

Kolonda zeolit 3A kullanılarak gerçekleştirilen ikinci seri deneylerde ise önceki deneylerde kullanılan çözeltilerle aynı bileşime sahip çözelti kullanılmıştır. Bir önceki deneyden tek fark ise reaksiyon çözeltisinin 3 ila 4 ml/dak debi ile riflaks olarak reaktörden zeolit dolu kolonun üstüne beslenmesidir. Reaksiyon şartları ve elde edilen deneysel veriler Tablo 4.24’de verilmiştir.

Toplam çözelti hacimlerine bakıldığı zaman, reaksiyon süresi olan 40-45 dakikada toplam reaksiyon çözeltisine eşdeğer hacimdeki çözelti zeolit üzerine yine 40-45 dakika arasında bir sürede beslenmiştir. Buna göre ürün debisi ortalama 2,7 g/dak iken riflaks ise ortalama 3,6 g/dak civarındadır.

Tablo 4.24: Zeolit 3A ile yürütülen riflakslı reaktif distilasyon deneysel şartları ve deney sonuçları

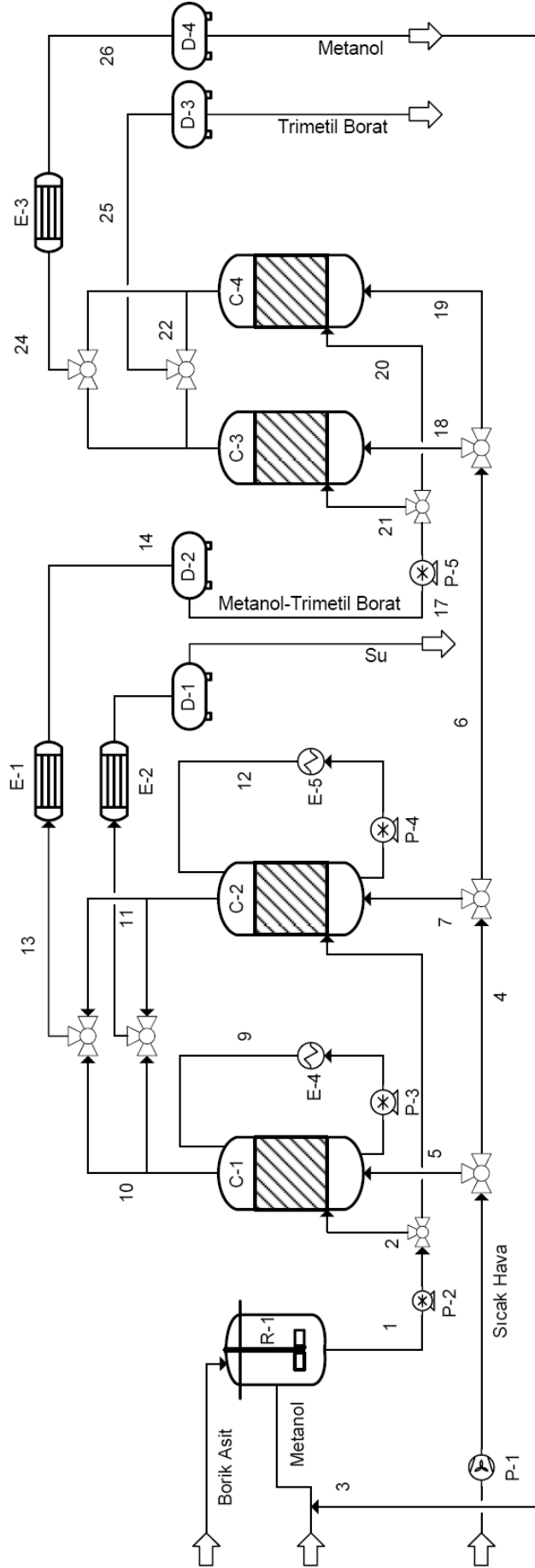
Kullanılan reaktifler	Deney 1	Deney 2	Deney 3
H ₃ BO ₃ (%56 B ₂ O ₃) (g)	28,32	28,12	28,07
CH ₃ OH (g)	120,35	121,44	125,00
Toplam kütle (g)	148,67	149,56	153,07
Deneysel veriler			
Distilat buhar sıcaklığı (°C)	60-62	60-64	60-62
Toplam reaksiyon süresi (dak)	45,00	40,00	39,00
Ürün distilat miktarı (g)	108,60	108,97	117,02
Distilatta trimetil borat (%)	37,40	39,58	36,70
Distilatta trimetil borat (g)	40,62	43,13	42,95
Toplam verim (%)	85,28	91,19	90,96
Kolon çalışma prensibi	riflasklı	riflasklı	riflasklı
Gereken teorik zeolit miktarı (g)	123,66	122,79	122,57
Kullanılan zeolit miktarı (g)	154,12	153,01	150,80
Zeolit fazlası (%)	24,63	24,61	23,03
Su ayırma verimi (%)	100,00	100,00	100,00

Bu deneylerde elde edilen en önemli sonuç, reaktif distilasyon süresinin önemli ölçüde kısılmasıdır. Riflakslı reaktif distilasyon ile yaklaşık % 90 verimle trimetil borat üretimi mümkün olmuştur. Kalan %10 ise kolondan alınamayan kısmı oluşturmaktadır. Alınamayan bu kısmın metanol ile yıkanarak alınabileceği göz önüne alınırsa %100 e yakın bir verimle trimetil borat üretililebilecektir.

4.7. Önerilen Üretim Yöntemlerinin Proses Akım Şemaları

Sürekli trimetil borat üretim prosesi geliştirilmesi amacıyla kesikli reaktif (ekstraktif) distilasyon deneyleri, su-metanol sisteminden su ve trimetil borat-metanol sisteminden metanol ayırma deneyleri gerçekleştirilmiş elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak iki proses önerilmiştir. Bu proseslerden ilki reaksiyon kademesinde reaktif (ekstraktif) distilasyonun esas olduğu prosestir ve akım şeması Şekil 4.16’da verilmiştir. Şekil 4.17’de akım şeması verilen ikinci proseste ise ilk prosesten farklı olarak metanol ayırma işlemi ticari olarak kullanılan LiCl ekstraksiyonu ile yapılmaktadır.

Bu proseste zeolit 3A dolgulu kolonda gerçekleştirilen reaktif distilasyonu (C-1 ve C-2 kolonları) metanol ayırma işlemi (C-3 ve C-4 kolonu) izlemektedir. Su ve metanol ayırma işleminden sonra diğer kolonlar devreye alınarak doygun 3A ve 4A zeolit kolonlarına sıcak hava verilir. Kolonlarda tutulan metanol ve su tekrar sıcak havayla taşınarak yoğunlaştırılıp alınmaktadır.



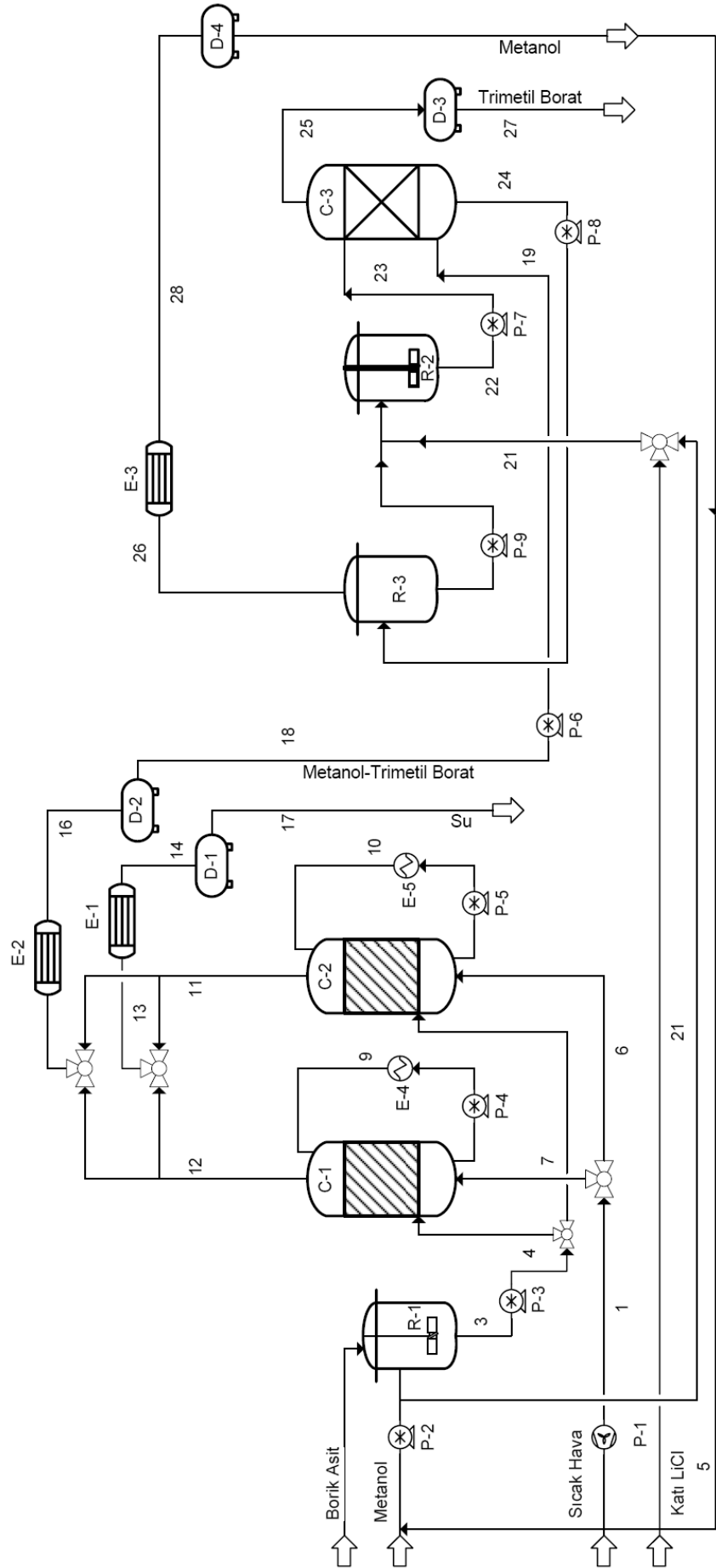
Şekil 4.16: Trimetil borat üretim prosesi (metanol ayırma 4A zeolit ile).

1/8 mol oranında R-1 karıştırmalı çözme tankına alınan borik asit metanolde çözüldükten sonra P-2 dozaj pompası ile C-1 3A zeolit dolgulu reaktif distilasyon kolonuna belli debide beslenir. Kolonun kazanından yine bir dozaj pompası olan P-3 ile alınan çözelti kolondaki dolgu üzerine verilir. P-3 ile kolon tepesine gönderilen çözelti kolona girmeden önce E-4 ısı değiştiricisi ile ısıtılır. C-1 reaktif distilasyon kolonundan gelen distilat buharı E-1 ısı değiştiricisi ile yoğuşturularak D-2 metanol-trimetil borat deposuna alınır. D-2 metanol-trimetil borat deposundan P-5 dozaj pompası ile C-3 4A zeolit dolgulu kolona beslenir. C-3 kolonunun üstünden alınan saf trimetil borat D-3 trimetil borat deposuna alınır.

Zeolit 3A dolgulu C-1 kolonu su ile doyduktan sonra rejenerasyona geçilmesi için metanol-borik asit çözeltisi C-2 kolonuna beslenmeye devam edilir. Aynı şekilde C-3 kolonu metanolle doyduktan sonra trimetil borat-metanol azeotropu C-4 kolonuna verilmeye başlanır. Bu şekilde prosesin sürekliliği sağlanmış olur. C-1 ve C-3 kolonu doyduktan sonra P-1 fanı ile kolonlara sıcak hava verilmeye başlanır. Sıcak havayla taşınan su buharı E-2 ısı değiştiricisi ile yoğunlaştırarak D-1'e, metanol ise E-3 ısı değiştiricisi ile D-4'e alınır.

Şekil 4.16'da akım şeması verilen prosesin cihaz spesifikasyonları aşağıdaki gibidir;

- P-1: sıcak hava kompresörü, C-1, C-2, C-3 ve C-4 kolonlarına sıcak hava basar.
- P-2: Dozaj pompası, C-1 ve C-2 kolonlarına ayarlı besleme yapar.
- P-3, P-4 : Dozaj pompası, C-1 ve C-2 kolon kazanlarından reaksiyon çözeltisini alarak kolon tepesinden riflaks olarak besleme yapar.
- P-5 : Dozaj pompası, D-2 deposundan C-3 ve C-4 kolonlarına besleme yapar.
- R-1: Borik asit çözme tankı
- C-1, C-2 : Zeolit 3A kolonları
- C-3, C-4 : Zeolit 4A kolonları
- E-1: Metanol-trimetil borat ürün yoğuşturucusu
- E-2: su buharı yoğuşturucusu
- E-3: metanol yoğuşturucusu
- D-1: Su deposu, D-2: Metanol-trimetil borat ürün deposu
- D-3: Ürün trimetil borat deposu, D-4: Metanol deposu



Şekil 4.17: Trimetil borat üretim süreci (metanol ayırma LiCl ile).

Önerilen ikinci prosesin akım şeması Şekil 4.17’de verilmektedir. Bu süreçte reaktif distilasyonu (C-1 ve C-2 kolonunu), metanol ayırma işlemi (C-3 kolonu) izlemektedir. Ancak metanol ayırma işlemi zeolit 4A ile değil, halen endüstriyel olarak kullanılan LiCl çözeltisi ile yapılmaktadır. Reaktif distilasyon kademesi ilk süreçteki gibidir. Ancak D-2 metanol-trimetil borat azeotrop deposundan alınan çözelti P-6 pompası ile C-3 ekstraksiyon kolonuna verilmektedir. Ekstraksiyon seyreltik LiCl-metanol çözeltisi ile yapılmaktadır. R-2’de derişik oranda LiCl-metanol çözeltisi hazırlanarak P-7 pompası ile C-3’e üstten beslenir, alttan alınan seyreltik LiCl-metanol çözeltisi ise R-3 tankına alınır ve tekrar derişikleştirilir.

Şekil 4.17’de verilen ikinci proses için cihaz spesifikasyonları aşağıdaki gibidir;

- P-1: Blower, sıcak hava pompası, C-1 ve C-2 kolonlarına sıcak hava basar.
- P-2: Metanol dozaj pompası,
- P-3: Dozaj pompası, R-1’den C-1 ve C-2 kolonlarına ayarlı besleme yapar.
- P-4, P-5 : Dozaj pompası, C-1 ve C-2’ye riflaks olarak ayarlı geri besleme yapar.
- P-6 : Dozaj pompası, D-2’den C-3 kolonuna ayarlı besleme yapar.
- P-7 : Dozaj pompası, R-2’den C-3 kolonuna ayarlı besleme yapar.
- R-1: Borik asit çözme tankı
- R-2: LiCl çözme tankı
- C-1, C-2 : 3A zeolit kolonları
- C-3: LiCl ile metanol ayırma kolonu
- E-1: Metanol-trimetil borat ürün kondenseri
- E-2: Metanol ürün kondenseri
- D-1: Su deposu, D-2: Metanol-trimetil borat ürün deposu
- D-3: Ürün trimetil borat deposu, D-4: Metanol deposu

Önerilen her iki proses de oldukça yüksek verim ve saflıklarda trimetil borat üretimini mümkün kılacaktır. Sürekli olarak çalıştığı düşünülen bu süreçlerde hem reaktif distilasyon (zeolit 3A kolonu) hemde metanol ayırmada kullanılan (zeolit 4A kolonu) kolonlar ikiye kolondan oluşmaktadır. Kolonlardan biri rejenere edilirken diğeri aktif olarak kullanılmaktadır.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalar ile zeolit 3A ve 4A kullanılarak yüksek verimli endüstriyel trimetil borat üretim prosesi geliştirilmeye çalışılmıştır. Zeolit 3A ve 4A'nın; 1/8 borik asit-metanol stokiometrik reaksiyon karışımı, reaksiyon ürünü azeotropu ve sentez kimyasalları ile hazırlanan aynı karışımlar ile olan davranışları incelenmiştir. Deneysel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. TMB-metanol-su reaksiyon sisteminin yoğunluk ile takip edilebileceği gösterilmiştir.
2. TMB-metanol ikili sistemi için 20 – 50 °C'ler arasında TMB için konsantrasyonu yoğunluğa bağlayan ifadeler çıkarılmıştır.
3. Zeolit 3A kullanılarak 30 – 40 – 50 °C'lerde gerçekleştirilen reaksiyonlardaki karışımdan su giderme işlemlerinde zeolit su tutma kapasitesinin sıcaklığa bağlı olmadığı ve 20 g su / 100 g zeolit 3A değerinde olduğu belirlenmiştir.
4. % 56 B₂O₃ içeren ticari borik asitle yürütülen deneylerde pompa, örnek ve kolon hattında bulunan çözelti hacminin yüksek olması nedeniyle tüm reaksiyon suyunu almaya yeterli zeolit 3A kullanılamamıştır. Buna karşılık, 120 – 130 °C'de kalsine edilerek su içeriği düşürülmüş borik asitle yürütülen deneylerde yeterli miktarda zeolit 3A kullanılabilmiş ve ortamdaki tüm su % 100 verimle ayrılmıştır.
5. Zeolit 3A'nın metanolü kesinlikle tutmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle zeolit 3A'nın metanolden su ayırma işlemlerinde kullanılabileceği belirlenmiştir.
6. Zeolit 4A'nın TMB-metanol karışımından metanolü uzaklaştırabildiği ve metanol tutma kapasitesinin 13 – 16 g metanol / 100 g zeolit 4A olduğu belirlenmiştir.
7. Kolon operasyonlarında 1 g zeolit 4A'nın 0,17 cm³ çözelti kaybına neden olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç kolondan rejenere edilmeden önce metanol yıkamasının gerektiğini göstermiştir.
8. 1/8 mol oranındaki borik asit / metanol çözeltisinden basit distilasyon ile TMB üretmeye yönelik işlemlerde % 60 seviyesinde verimlerle TMB üretimi yapılabilmektedir.

9. 1/8 mol oranındaki borik asit / metanol karışımının reaktif distilasyonunda distilasyon kolonu üzerine eklenen zeolit 3A kolonuyla reaksiyon yürütülmüş ve TMB ortalama % 65 verimle kazanılabilmektedir. Zeolit 3A'nın buhar fazına geçen az miktardaki suyu giderebildiği için reaksiyon veriminde çok fazla bir artış sağlanamamıştır.
10. Reaksiyon ortamının riflaks olarak zeolit 3A kolonundan geçirildiği reaktif distilasyonla yaklaşık % 90 verimle TMB üretilebilmiştir. Kolon rejenere edilip ele geçen çözelti tekrar prosese geri beslendiğinde TMB veriminin % 100'e yaklaşacağı öngörülmüştür.
11. Elde edilen deneysel bulgular ve literatür bilgileri kullanılarak TMB üretimi için iki farklı proses önerilmiş ve bu proseslerin akım şemaları verilmiştir.

KAYNAKLAR:

- [1] Akarsu, Ö., Akay, A., Aşkın, N., Atalay, Z., Avgören, S., Bayri D., Çapar, E., Dikmen, S., *Tarih, Bor Madeni, Mülkiye İktisadi Araştırmalar Topluluğu*.
<http://www.geocities.com/>
- [2] Güvendiren, M., Öztürk, T., 2003. Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen Ve Hidrojen Depolama, *Mühendis ve Makina*, Sayı **523**.
- [3] Madacsi, J.P., Knoepfler, N.B., 1979. Upgrading flammability classification of upholstary fabrics via vapor-phase deposition of boric acid, *Text. Res. J.*, **49(3)**, 176-84.
- [4] Yoshio, I., Composition for coating, *Japan Patent*, No:3290483 dated 20.12.1991.
- [5] Thomas I., M., 1977. Silicate glasses from alkoxides, *United States Patent Office*, No: 4028085 dated. 06.07.1977.
- [6] Frohnecke, J., Heller, G., 1972. Preparation of Cesium polyborates by boric acid ester hydrolysis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34 (1)**, 69-73.
- [7] Obut, A., Girgin, İ., 2003. Trimetil Borat [B(OCH₃)₃] Üretim Yöntemleri, *Madencilik*, **42(4)**, 37-42.
- [8] Trimethyl Borate Pure Precursor for Boroni Acids/Esters.
<http://www.hydridesolutions.com/>
- [9] Trimethyl Borate MSDS.
<http://www.chemicalland21.com/>
- [10] Schlesinger, H., I., Brown, H., C., Mayfield D., L., Gilbreath J., R., 1953. Procedures for the Preparation of Methyl Borate, *Journal of American Chemical Society*, **75**, 213 – 215.
- [11] Mason R., G., 1959. Improvements in or Relating to the Production of Trimethyl Borate, *United Kingdom Patent*, No: 818062 dated 12.08.1959.
- [12] Schechter, W., H., 1954. Production of Trimethyl Borate, *United States Patent Office*, No: 2689259 dated 14.09.1954.

- [13] **Bowman, C., M., Watson, E., J.,** 1961. Method for the Preparation of Trimethyl Borate, *United States Patent Office*, No: 2976313 dated. 21.03.1961.
- [14] **Di Cerrione, L., A., Ferraris., C., Ferraris., T.,** 1959. Process for the Preparation of Trimethylborate, *United States Patent Office*, No: 3099678 dated. 30.07.1963.
- [15] **Chiras, S., J.,** 1953. Process of Preparing Trimethyl Borate, *United States Patent Office*, No: 2 947 776 dated. 02.08.1960.
- [16] **Edwards, L., J.,** 1957. Preparation of Trimethylborate, *United States Patent Office*, No: 3128 299 dated. 07.04.1964.
- [17] **Hefferan, G., Hough, W., Guibert, C.,** 1974. Preparation of Orthoborates of Monohydric Alcohols and Phenols, *United Kingdom Patent*, No: 1373586 dated 12.10.1974.
- [18] **May, F., H.,** 1957. Process for the Manufacture of Methyl Borate, *United States Patent Office*, No: 2808424 dated. 01.09.1957.
- [19] **Cunningham, G., L.,** 1961. Separation of Trimethyl Borate from the Trimethyl Borate – Methanol Azeotrop, *United States Patent Office*, No: 3004058 dated. 10.10.1961.
- [20] **Wacker Chemie GmbH,** 1962. Process for Removing Methanol From Methanol – Containing Mixtures, *United Kingdom Patent*, No: 944785 dated 18.12.1963.
- [21] **Unterreiner, J., M., McHugh, M., A., Krukoni, V., J.,** 1991. Breaking the Trimethyl Borate – Methanol Azeotrope with Supercritical Methane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 740 – 745.
- [22] **Mccloskey, A., L., Taylor, D., S., Howard, S.,** 1962. Separation of Methyl Borate-Methanol Azeotrope, *United States Patent Office*, No: 3044943 dated 17.07.1962.
- [23] **Tully, T., J.,** 1959. Recovery of Trimethyl Borate from Methanolic Solutions of Thereof, *United States Patent Office*, No: 2889352 dated. 02.06.1959.
- [24] **US Borax & Chemical Corporation,** 1964. Separation of Trialkyl Borate – alcohol Mixtures, *United Kingdom Patent*, No: 961991, dated 24.06.1964.
- [25] **Carrillo, G., Bortolini, P.,** 1982. Liquid – Phase Condensation Reactions, *United Kingdom Patent*, No: 2095122 dated 29.09.1982.

- [26] **Maus, E., Brüscke, H., E., A.**, 2002. Separation of Methanol from Methylesters by Vapour Permeation: Experiences of Industrial Applications, *Desalination*, Vol.148, 315-319.
- [27] **Linke, W.F., Seidell, A.**, 1958. Solubilities, *Inorganic and metal-organic compounds*, A.Chem.Society, Washington D.C.

ÖZGEÇMİŞ

Halit Baloğlu 1981 yılında Konya / Ereğli’de dünyaya geldi. Orta ve lise öğrenimini Konya’da Anadolu ve Fen Liseleri’nde tamamladı. 1999 öğrenim yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2004 yılında mezun oldu. Halen, Temmuz 2004’te girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği A.B.D. programında yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.