

2094



İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ

POST DODESİL BENZENİN
YAPISI VE SÖLFOLANABİLME
ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

(DOKTORA TEZİ)

Yük. Müh. Bilsen BEŞERGİL

Tezin Fakülteye Verildiği Tarih : 12 Ekim 1982

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Ocak 1983

Doktorayı Yöneten

: Prof.Dr.Bahattin BAYSAL

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof.Dr.Cevdet AYDOĞAN

: Prof.Dr.Nevzat ÖNOL

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ OFSET ATÖLYESİ
1983 İSTANBUL

Y. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
SYNOPSIS	11
SEMBOLLER	111

BÖLÜM I

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM II

DODESİL BENZEN VE POST DODESİL BENZENİN KİMYASI VE TEKNOLOJİSİ

II.1. Dodesil Benzen (DDB) ve Yan Ürünlerinin Elde Edilmesi	4
II.1.1. Dodesil Benzen (DDB)	9
II.1.2. Dodesil Benzen Ara Ürünü (DBI)	10
II.1.3. Post Dodesil Benzen (PDB)	10
II.2. Petrol Yağları	12
II.3. Alkilasyon	12
II.4. Sülfonasyon	14

BÖLÜM III

KİMYASAL MADDELER, KULLANILAN ALETLER DENEYSEL YÖNTEMLER

III.1. Kimyasal Maddeler	17
III.1.1. Toluen ve Ksilenler	17
III.1.2. Dodesil Benzen (DDB)	17
III.1.3. Para-di-alkil Benzen (PDAB) Çözeltisi	17
III.1.4. Post Dodesil Benzen (PDB)	17



III.1.5. Spindle Oil	18
III.1.6. Oleum	18
III.2. Kullanılan Aletler	18
III.2.1. Damıtma Sistemi	18
III.2.2. Infrared Spektrofotometre	19
III.2.3. Sülfonasyon Reaktörü	19
III.2.4. Çeşitli Laboratuvar Aletleri	19
III.3. Deneysel Yöntemler	20
III.3.1. IR Spektroskopisi Analizleri	20
III.3.1.1. Kalitatif Analiz	20
III.3.1.2. Kantitatif Analiz	21
III.3.2. Sülfonasyon	22
III.3.2.1. Sülfonasyon Prosesleri	22
III.3.2.2. Sülfolanmış Ürünün Analizi	24
III.3.2.3. Oleum Miktarına Göre Sülfonasyon Ürünleri	27
III.3.2.4. Asit Çamurunun Ayrılma Süresi	28

BÖLÜM IV

DENEY SONUÇLARI

IV.1. PDB nin IR Spektroskopisi Yöntemi ile Yapısal Analizi	31
IV.1.1. Kalitatif Analiz	31
IV.1.1.1. Toluen (0,03 mm KBr/hava)	32
IV.1.1.2. DDB (0,1 mm KBr/hava)	33
IV.1.1.3. Para-Ksilen (0,03 mm KBr/hava)	34
IV.1.1.4. PDAB/Spindle Oil (0,10 mm KBr/0,05 mm KBr.)	34
IV.1.1.5. Ksilenler (orto-; meta-) (0,03 mm KBr/hava)	35
IV.1.1.6. Toluen ve Ksilenler Karışımı (0,03 mm KBr/hava)	35
IV.1.1.7. Toluen, m-ksilen, p-ksilen karışımı (0,03 mm KBr/hava)...	37
IV.1.1.8. PDB (0,1 mm KBr/hava).....	37



IV.1.2. Kantitatif Analiz	39
IV.1.2.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Çizilmesi	41
IV.1.2.2. PDB nin Bileşiminin Bulunması	43
IV.2. PDB nin Sülfonasyonu	47
IV.2.1. Oleum Miktarına Göre Sülfonasyon Ürünlerinin İncelenmesi...	49
IV.2.2. Asit Çamuru Fazının Ayrılma Süresinin İncelenmesi	53
IV.2.2.1. Sıcaklığın Etkisi	54
IV.2.2.2. Sülfonik Asit Miktarının Etkisi	55

BÖLÜM V

SONUÇLAR	61
EK - I	63
EK - II	67
CETVELLER	80
ŞEKİLLER	95
KAYNAKLAR	125



- 1 -

Ö Z E T

Alkil-benzen sülfonatlar, lubrikasyon yağlarına temizleyici özellik kazandıran büyük molekül ağırlıklı ürünlerdir. Dodesil benzen üretimi sırasında elde edilen post dodesil benzen de bu amaçla kullanılan ham maddelerden biridir.

Bu çalışmada, Petkim Petrokimya A.Ş.'nde üretilen post dodesil benzenin lubrikasyon yağı deterjan katkı maddesi üretimine uygun yapıda olup olmadığı incelendi. Çalışmaya post dodesil benzenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin saptanmasıyla başlandı. Daha sonra çalışma, post dodesil benzenin yapısal analizinin ve sülfolanma özelliğinin incelendiği iki bölümde toplandı.

Yapısal analiz IR spektroskopik yöntemle yapıldı. İlk aşamada post dodesil benzenin içerdiği alkilatların türleri, ikinci aşamada bu alkilatların miktarları saptandı. Bu bölümdeki çalışmalar, post dodesil benzenin mono-ve meta-di-alkilatlar ağırlıklı olduğunu gösterdi. Mono- ve meta-di-alkilatların kolay sülfolanabilen maddeler olması nedeniyle çalışma sonunda post dodesil benzenin sülfolanmaya yatkın bir ürün olduğu kanıtlandı.

Çalışmanın ikinci bölümünde, post dodesil benzenin sülfonasyon koşulları belirlendi. Bu amaçla iki ayrı prosese göre, sülfolayıcı ve seyreltici madde konsantrasyonları değiştirilerek sülfonasyonlar yapıldı. Sülfonasyon ürünleri verim, molekül ağırlığı, içerdiği inorganik asit ve sülfolanmamış yağ miktarları yönünden incelendi. Bu bölümdeki çalışmalar ile de endüstriyel üretime yönelik sülfonasyon prosesi ve sülfonasyon koşulları saptandı.

SYNOPSIS

Alkylbenzene sulphonates are high molecular weight products which impart cleaning properties to lubricating oils. By product of dodesyl benzene production, post dodesil benzene, is one of the raw materials to be used for their synthesis.

Suitability of the post dodesil benzene produced by Petkim Petrokimya A.Ş. for the production of detergent additives for lubricating oils is investigated by determining its physical and chemical properties, it's chemical structure and it's sulphonation parameters.

The structure of Petkim's post dodesil benzene is investigated by IR spectroscopy. Alkylate types are determined both, qualitatively and quantitatively by this technique. As a result of these studies it is understood that post dodesil benzene in question consists of mostly mono and meta-di-alkyl benzenes. Since these alkylates are easily sulphonated, post dodesil benzene is defined as "suitable" for sulphonation.

In the second part of our work sulphonation conditions of post dodesil benzene is investigated. For this purpose, sulphonations are carried out according to two different processes by using different consantrations of the sulphonating agent and the diluent. Products obtained are investigated from the point of view of yield, molecular weight, inorganic acid content and unsulphonated oil. Thus, an industrial sulphonation process and sulphonation conditions are determined.



- 111 -

SEMBOLLER

DDB	Dodesil benzen
PDB	Post dodesil benzen
PDAB	Para-di-alkil benzen
DBI	Dodesil benzen ara ürünü (intermediate)
IR	Infrared spektroskopi
λ	Dalga boyu
$\tilde{\nu}$	Dalga sayısı
ν	Frekans
E	Enerji
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
A	Absorbans
I	Işık şiddeti
HAS	Ham sülfonik asit
a	Sülfolanmamış yağ
b	Saf sülfonik asit
TAN	Toplam asit numarası
C	Konsantrasyon
c	İnorganik asit



- 1 -

BÖLÜM I

Lubrikasyon yağları, ağır petrol fraksiyonlarının damıtılması hafif petrol ürünlerinin polimerizasyonu ile üretilir. Ayrıca, büyük moleküllü esterler ve benzeri ürünler son yıllarda "sentetik yağlar" adı altında bu amaçla kullanılmaktadır.

Lubrikasyon yağları, genellikle üretildiği şekli ile kullanılamaz. Yağın, kullanma amacına uygun özellikler içermesi istenir. Bu özellikler çeşitlidir; örneğin bir motor yağının etkin ve uzun süreli yağlama yapabilmesi için :

- (1) Motorda oluşacak kirleri temizlemesi,
- (2) Yanma olayı sonucu çıkan asitli maddeleri nötralleştirerek korozyonu önlemesi,
- (3) Viskozitesinin soğukta fazla artmaması, sıcakta fazla azalmaması,
- (4) Bulunduğu yerde tabakalaşma, çökelme yapmaması, homojen kalması istenir.

Bu saydığımız özellikler, ham lubrikasyon yağına söz konusu fonksiyonları kazandıracak katkı maddeleri katılması ile sağlanır⁽¹⁻²⁾.

Lubrikasyon yağlarına temizleyici özellik, yağa "deterjan katkı maddeleri"⁽³⁾ konması ile kazandırılır. Bu amaçla kullanılan ilk deterjan katkı maddeleri, büyük molekül ağırlıklı karboksilli asitlerin çok değerlikli metal tuzlarından üretilen sabunlardır (alüminyum naftanat, kalsiyum di-kloro stearat, v.b.). Daha sonra salisilik asi-

tin uzun zincirli alkollerle yaptığı esterlerin metal tuzları (fenatlar) kullanıldı. Yağlama sanayiine paralel olarak sürdürülen yağ katkı maddeleri üzerindeki çalışmalarla, deterjan katkı maddeleri olarak fosfonatlar, tiofosfonatlar ve sülfonatların kullanılabileceği saptandı.

Sülfonat bazlı yağda çözünebilen deterjan maddeler, alkil benzen sülfonik asitler⁽⁴⁾ ve petrol yağları sülfonik asitlerin normal ve bazik metal tuzlarıdır. Buradaki alkil benzenin büyük molekülü, bundan üretilen tuzun yağda çözünebilir özellikte olması gereklidir. Petrol yağları ise genellikle büyük moleküldür.

Bu çalışma, Petkim dodesil benzen fabrikası yan ürünü post dodesil benzenin (PDB), sülfonat türü lubrikasyon yağı deterjan katkı maddesi üretimine uygunluğunu saptamak amacı ile yapıldı.

PDB, uzun ve dallanmış parafin yapılı moleküllerin, benzen ile vermiş olduğu alkilasyon ürünüdür. Molekül ağırlığının büyüklüğü, bir maddeden üretilcek sabunun yağda çözünebilirliğini doğrudan saptayan bir parametre niteliği taşır. Ayrıca, deterjan katkı maddesi üretiminde kullanılabilecek PDB'nin sülfolanmaya yatkın olması istenir. Sülfonasyon işleminden sonra kalan sülfolanmamış kısım, üretilcek deterjan maddesinin özelliğini bozar. PDB'nin sülfolanma verimi, içerdiği alkilatların (mono- ve di-alkil benzenler) türüne ve miktarlarına göre değişir.

Çalışmamızın ilk aşamasında, PDB'nin molekül ağırlığının, literatürde verilen değerler arasında olduğu saptandı. Daha sonra çalışma iki grupta toplandı :



- 3 -

(1) PDB'nin içerdığı alkilat türleri ile bu alkilatların miktarlarının IR spektroskopisi yöntemi ile bulunması,

(2) PDB'nin sülfonasyonu ve sülfonasyon veriminin incelenmesi.

Bu iki yönlü çalışma sonunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile PDB'nin lubrikasyon yağı deterjan katkı maddesi üretimine uygun bir ürün olup olmadığı konusu açıklığa kavuşturuldu.

Lubrikasyon yağı deterjan aktif maddesi, bu amaç için uygun PDB sülfonik asitin, kalsiyum, baryum, gibi metaller ile yaptığı tuzlardır. Bu tuzlar, yağ içinde çözünabilirler. Ayrıca, özel yöntemlerle bu karışımın içinde kolloidal boyutlarda kalsiyum karbonat dağıtılır. Böylece oluşan kalsiyum sülfonat-kalsiyum karbonat- yağ kombinasyonu, deterjan-korozyon önleyici katkı maddesidir⁽⁵⁾. Bu karışımın elde edilmesi çalışmamız dışında bırakılmıştır.

BÖLÜM II

DODESİL BENZEN VE POST DODESİL BENZENİN KİMYASI VE TEKNOLOJİSİ

II.1. Dodesil Benzen (DDB) ve Yan Ürünlerinin Elde Edilmesi :

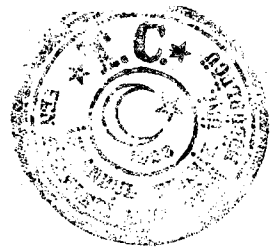
Sentetik deterjanlar eskiden beri bilinmesine ve çeşitli sülfonatlar şeklinde pazarlanmasına karşın, bu konudaki bilimsel çalışmalar 1930 sonlarında başlamış ve endüstriyel gelişmeler ikinci dünya savaşının sonlarına doğru hızlandırılmıştır⁽⁶⁾.

Anyonik sentetik deterjanlar olarak tanımlanan alkil-aril sülfonatlar ilk kez 1936 yılında National Anilin Co. (A.B.D.) tarafından üretilmiştir⁽⁶⁾. Bu tür deterjanlar iki ana grupta ele alınabilir :

- (1) Alkil benzen veya alkil toluenden üretilen sülfonatlar,
- (2) Naftalin veya petrol ekstraktlarından üretilen sülfonatlar.

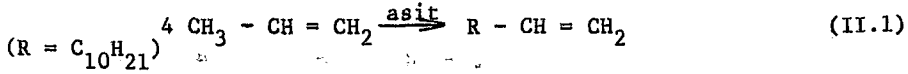
Dodesil benzen ve yan ürünlerinin ana maddeleri benzen ve propilen tetramerdir. Benzen, petrol rafinasyonundan, kömür katranından ve etilen üretimi sırasında elde edilir. Propilen tetramer, propilenin katyonik polimerizasyonu (oligomer) ile üretilir.

Propilen'in polimerizasyonunda fosforik asit veya sülfirik asit kullanılır. Reaksiyon sonucu oluşan ürün dimer, trimer, tetramer ve pentamer karışımıdır. Dimer ve trimerler ayrılarak ya benzine karıştırılır veya tekrar polimerizasyona uğratılır. % 60-80 tetramer, % 40-20 pentamerlerden oluşan kısım ise deterjan ham maddesi olan alkil benzenlerin üretiminde kullanılır.

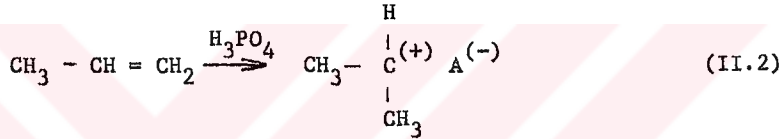


- 5 -

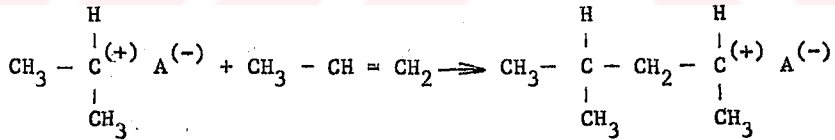
Propilenin polimerizasyonu ile oluşan ana ürün propilen tetramer (dodesen) dir. Reaksiyon topluca aşağıdaki şekilde yazılabilir :



Reaksiyonda asit katalizör kullanıldığından ilk aşamada, propilene bir proton katılarak karbonyum iyonu oluşur (katyonik polimerizasyon)⁽⁷⁾ :



burada A⁽⁻⁾, katalizörden gelen anyonu gösterir. Karbonyum iyonu, elektron yoğunluğu düşük olduğundan yüksek elektron yoğunluklu gruplara karşı aktiftir. Propilen, karbon karbon çift bağı nedeni ile kuvvetli bir elektron kaynağıdır, karbonyum iyonuna kolaylıkla katılır :



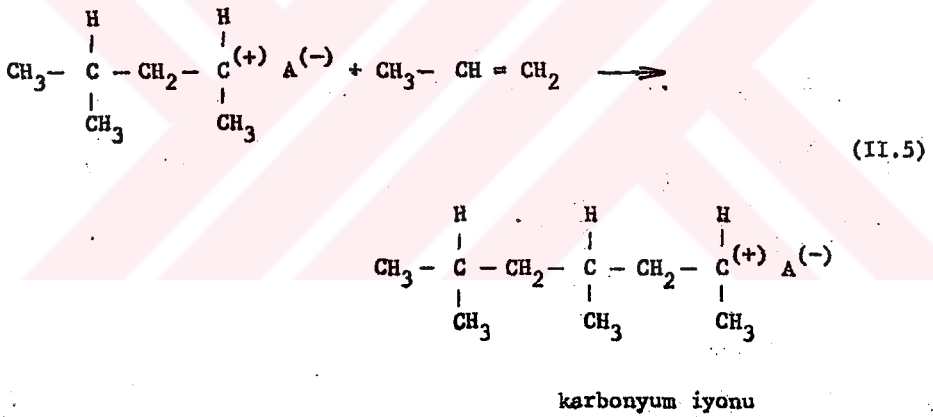
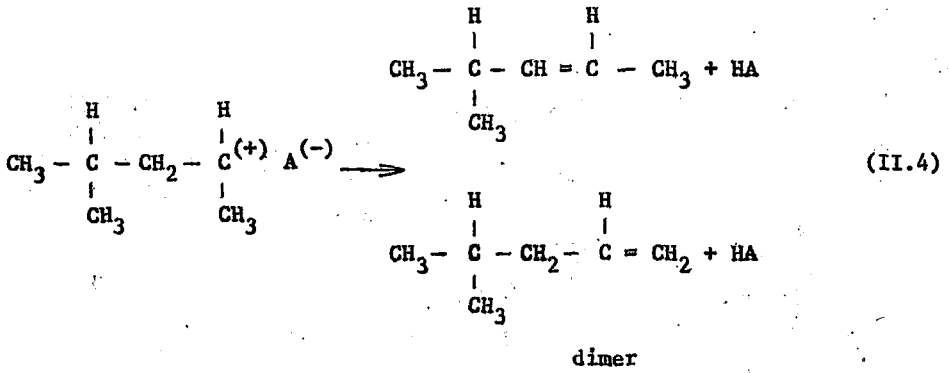
(II.3)

Böylece iki molekül propilenin katılma ürünü olan karbonyum iyonu oluşur. Karbonyum iyonu :

(1) Bir hidrojen vererek dimer (II.4),

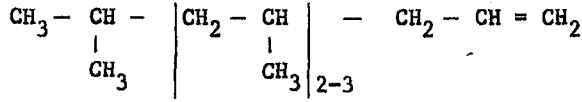
(2) Bir molekül propilen ile birleşerek daha büyük bir karbonyum iyonu (II.5) şekline dönüşür.

- 6 -



Reaksiyon devam ederek (II.4 ve II.5 de olduğu gibi) trimer, tetramer ve pentamerler oluşur.

Tetramer ve pentamerler genel olarak aşağıdaki formülle verilir :

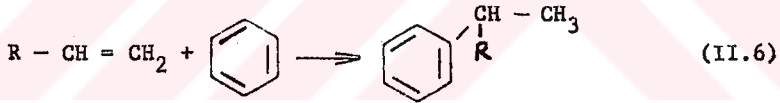


bu ürün kısaca,

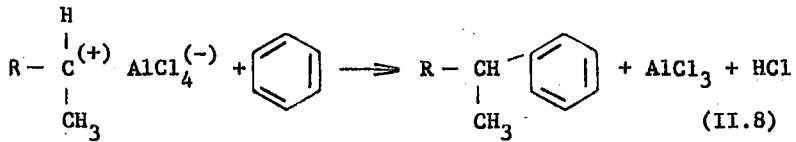
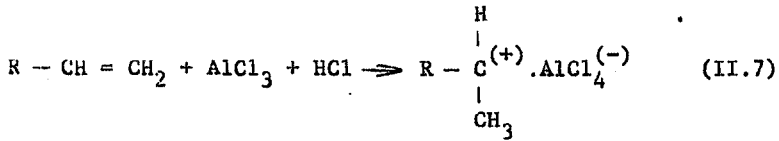


şeklinde gösterilir. Burada R doymuş hidrokarbon zinciridir.

Tetramer ve pentamerler karışımı, alkilasyon reaksiyonu ile alkil benzenlere dönüştürülür. Reaksiyonda aromatik madde olarak benzen kullanılır. Alkilasyon katalizörü AlCl_3 , H_2SO_4 veya HF olabilir. Reaksiyonu topluca aşağıdaki şekilde yazabiliriz⁽⁸⁾:

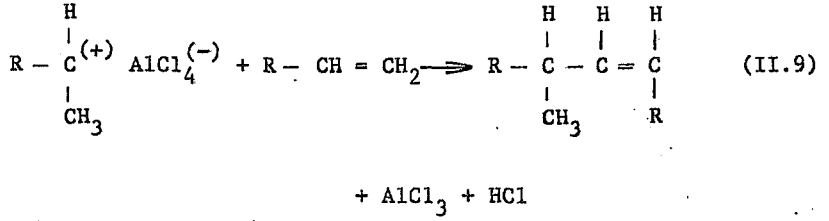


II.6 reaksiyonu iki aşamada gerçekleşir :



(R = $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ise, DDB)

II.8 reaksiyonu yanında;



reaksiyonu da ilerler. Bu tür olefinlerin ve propilenin polimerizasyonu sırasında oluşan pentamerlerin benzen ile alkilasyonu sonucu post dodesil benzen (PDB) adını alan mono- ve di-alkil benzenler elde edilir.

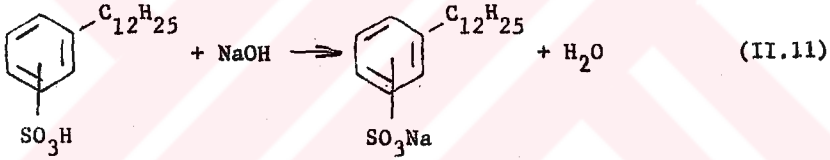
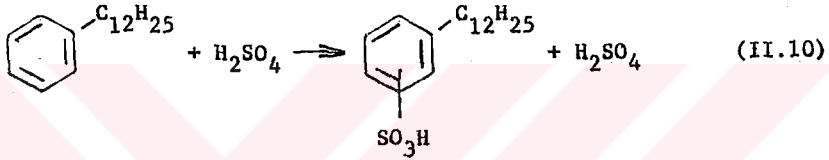
Ham alkil benzen karışımında DDB ve PDB dışında, dealkilasyon ve depolimerizasyon ürünleri ile reaksiyona girmemiş benzen, tetramer (dodesen) ve pentamerler de bulunur. Reaksiyona girmeyen benzen, fraksiyonlu damıtma ile ayrılır. Geri kalan karışım, tetramer, pentamer ve hafif alkilatların oluşturduğu dodesil benzen "intermediate" (DBI) denilen ürün ile DDB ve PDB nin bir karışımıdır. Bu karışımındaki ürünler de fraksiyonlu damıtma ile birbirlerinden ayrılırlar. Damıtma sırasında önce DBI, daha sonra DDB alınır, PDB ise dip ürün olarak kalır.

DDB ve yan ürünlerinin elde edilmesinde propilen yerine, daha büyük molekül olan butilen kullanılması düşünülebilirse de, butilenin polimerizasyonu sırasında oluşan büyük dallanmış grupların, alkilasyon ve sülfonasyon reaksiyonlarında depolimerizasyon, dealkilasyon ve oksidasyon reaksiyonlarını artırması nedeni ile son ürünlerdeki sülfolanmamış yağ miktarı artar, ürün koyu renkli ve yapışkan olur.



II.1.1. Dodesil Benzen (DDB) :

Dodesil benzen, suda çözünebilen deterjanların üretiminde kullanılan maddedir. Sülfolanarak (II.10) DDB sülfonik asite, sodyum hidroksit ile nötralleştirilerek (II.11) DDB sülfonik asit sodyum tuzu şekline dönüştürülür⁽¹⁰⁾.



Reaksiyon sonucu oluşan tuz, deterjan aktif maddesidir.

Dodesil benzen sülfonat, dallanmış (branched) veya düz (lineer) zincirler halinde alkil grupları içerebilir. Alkil grubunun yapısına göre, alkil benzen (AB) sülfonat ve lineer alkil benzen (LAB) sülfonat olarak adlandırılır.

AB-sülfonatlar, propilenin tetramerizasyonu ve daha sonra benzen ile alkilasyonu sonucu elde edilen alkil benzenlerden üretilir. Ana madde olan propilen ve reaksiyon koşulları nedeni ile alkil benzenin yan zinciri dallanmış yapıdadır.



LAB- sülfonatlar, benzen ile 1-alkenlerin alkilasyon ürünü olan alkil benzenlerden üretilir. 1-alkenler, etilenin polimerizasyonu, n-parafinlerin dehidrojenasyonu veya mumların (wax) krakingi ile hazırlanır. LAB-sülfonatlarda, aromatik gruba bağlı alkilin yapısı düz zincir şeklindedir.

Dallanmış parafinik gruplar, bakteriyolojik parçalanmaya dayanıklıdır. Düz zincirli parafinik gruplar ise kolaylıkla bakteriyolojik bozunmaya uğrarlar. Bu nedenle LAB-sülfonat bazlı deterjanlar, doğada zamanla birikim yapmayacağı için, çevre kirliliği yönünden AB-sülfonat bazlı deterjanlara tercih edilirler.

II.1.2. Dodesil Benzen Ara Ürünü (DBI) :

Dodesil benzen ara ürünü, herhangi bir ayırma işlemine uğratılmadan asfalt, çeşitli boyalar ve pas önleyici maddelerin inceltmesinde kullanılır. Bunun dışında DBI'nın oktan sayısı 87-90 arasında olduğundan, belirli oranlarda benzine katılarak yakıt olarak da kullanılabilir.

II.1.3. Post Dodesil Benzen (PDB) :

Dodesil benzen üretimi sırasında dip ürün olarak ayrılan ve kısaca PDB şeklinde tanımlanan post dodesil benzen veya poli (dodesil benzen), mono- ve di-alkil benzenlerin bir karışımıdır⁽¹¹⁾. Bu üründe benzen halkasına bağlı alkil yan zincirler, 16-24 karbon içeren büyük gruplardır. PDB'nin özellikleri Cetvel-1 de topluca verilmiştir.

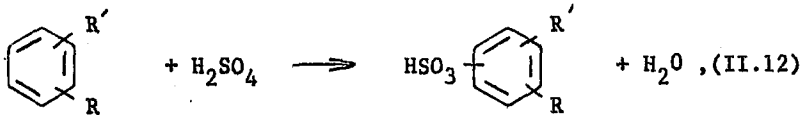
PDB'nin yapısı, DDB üretim yöntemlerine göre değişir. Uygulanan alkilasyon ile fraksiyonlu damıtma koşulları DDB'nin özelliklerini

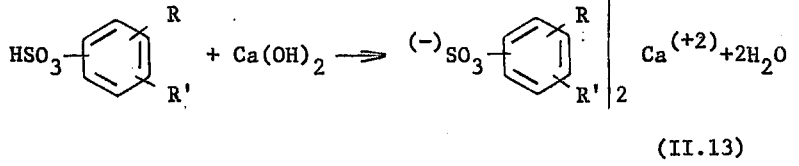


saptadığı gibi PDB'nin yapısını da belirler. Bu nedenle, tek bir madde olmayıp alkilatlar karışımı olarak tanımladığımız PDB, DDB proseslerine göre değişik özellikler gösterir. İçerdiği mono- ve di-alkil miktarları, di-alkillerin türleri ve kendi aralarındaki dağılım oranları değişir. Literatür bilgilerine göre, ortalama molekül ağırlığı 330-387, ilk kaynama sıcaklığı 189-354°C, % 50 damıtma sıcaklığı 219-390°C ye kadar değişen PDB ler vardır. Ayrıca, PDB içindeki mono-alkil benzenler % 20-48, meta-di-alkil benzenler % 20-47, para-di-alkil benzenler % 17-45 aralığında değişebilir⁽¹²⁾.

PDB özelliklerine göre iki fraksiyona ayrılarak kullanılabilir. 315-390°C arasında kaynayan kısım, post dodesil benzen "overhead" (PDBOH) adını alır ve poli (vinil klorür) için ikincil plastikleştirici olarak kullanılabilir. Bu maddeden ayrıca, sülfolanarak endüstriyel yüzey aktif maddeler, emülsiyon yapıcılar, temizleyiciler elde edilir. 390°C nin üstünde kaynayan ağır kısım ise post dodesil benzen "bottom" (PDBB) olarak adlandırılır ve lubrikasyon yağları deterjan ham maddesi üretiminde kullanılır. PDB herhangi bir ayırmaya uğratılmadan ısı transfer yağı, plastikleştirici, proses yağı olarak da kullanılabilir.

PDB den, özellikleri uygun ise, yağda çözünen deterjan aktif maddesi üretilir. Bunun için PDB sülfolanarak (II.12) PDB sülfonik asitte, toprak alkali metal oksit veya metal hidroksitlerle nötralleştirilerek (II.13) PDB sülfonik asit toprak alkali metal tuzlarına dönüştürülür⁽¹³⁾.





R ve R', 16-24 karbon atomu içeren alkil gruplarıdır. Reaksiyon sonucu oluşan tuz, lubrikasyon yağlarında çözünen deterjan aktif maddesidir.

II.2. Petrol Yağları :

Lubrikasyon yağları deterjan katkı maddeleri üretiminde kullanılan ve PDB ye kısmen benzerlik gösteren bir başka ürün de, petrolün işlenmesi sırasında doğrudan doğruya elde edilen sülfonatlardır. Ham petrolde, doğal olarak uzun yan zincirli aromatik hidrokarbonlar bulunur. Petrolün sülfürik asit ile rafinasyonu sırasında söz konusu hidrokarbonların sülfonatları oluşur. Bu sülfonatlar, yapılarına göre iki gruba ayrılırlar :

(1) Mahogany asitleri olarak adlandırılan yağda çözünen sülfonatlar,

(2) Green asitleri adını alan suda çözünen sülfonatlar⁽¹⁴⁻¹⁵⁾.

Mahogany asitleri emülsiyon yapıcı, pas önleyici ve lubrikasyon yağları deterjan ham maddesi olarak kullanılabilir. Yapısal olarak PDB sülfonatlara benzer⁽¹⁶⁾.

II.3. Alkilasyon :

Alkilasyon, bir organik moleküle alkil gruplarının bağlanması reaksiyonudur. Reaksiyon, uygun koşullarda (çözücü, sıcaklık gibi) AlCl_3 ,



HF, BF₃ gibi katalizörlerle yürütülür.

Alkilasyon reaksiyonları çok çeşitlidir⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. Karbon-karbon, karbon-oksijen, karbon-azot alkilasyonlarını örnek olarak sayabiliriz. Bu çalışmada aromatik alkilasyon önem taşıdığından, karbon-karbon alkilasyonu içinde yer alan aromatik alkilasyon üzerinde durulacaktır.

Aromatik alkilasyonda alkilin karbonu, aromatik bileşikteki karbona bağlanır. R-H şeklinde belirtilen bir hidrokarbonunda, R ve H arasındaki bağın koparılması halinde karbanyon (R⁻), serbest radikal (R[•]) veya karbonyum (R⁺) iyonları oluşur. R⁻ karbanyon iyonu, düşük elektron yoğunluklu reaksiyon merkezi arar, R⁺ karbonyum iyonu, elektron yoğunluğu yüksek merkezler içeren moleküllerle reaksiyona girer. R[•] radikaller ise yüksek ve düşük elektron yoğunluklu reaksiyon merkezlerine karşı seçimli bir ilgi göstermezler. Aromatik hidrokarbonların sübstitüsyon reaksiyonları, genellikle karbonyum iyonu üzerinden yürür. Alkilasyon reaksiyonu da bu grup reaksiyonlardan birisidir.

Aromatik hidrokarbonların alkilasyonunda birinci alkilasyonu ikinci, üçüncü alkilasyonlar izler. Örneğin benzenin alkilasyonu ile oluşan mono-alkil benzene ikinci bir alkil grubunun girmesi çok kolaylaşır. Böylece mono-, di-, tri- alkiller oluşur. Bu tür polisübstitüsyon reaksiyonları engellenmek istenirse, benzenin olefine oranının artırılması, alkilasyon katalizörünün seçimi, katalizör miktarının ayarlanması gibi hususlar üzerinde önlemler alınabilir.

Bir mono-alkil benzene girecek ikinci alkil grubunun (sübstituent) yeri, halkanın ve sübstituentin polar ve sterik özelliklerine göre belirlenir.⁽²⁰⁾

Aromatik halkanın polar özelliklerini, halkadaki birinci alkil belirler. Birinci alkil, $-CH_3$ grubu gibi elektron vermek isteyen bir grup ise halka reaksiyona karşı aktiflenir, $-NO_2$ grubu gibi halkadan elektron almak isteyen bir grup ise, aromatik halkanın reaksiyona karşı aktifliği azalır. Aktifleyici gruplar ($-NH_2$, $-OH$, $-CH_3$, vb.), ikinci substituenti halkadaki orto- ve para- ya yönlendirirler. Aktifliği azaltan gruplar ($-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$, vb.) ise aromatik halkadaki orto- ve para- yerlerini pozitif yükle yoğunlaştırarak huralara ikinci substituentin girmesini önlerler. Bu durumda meta- substitüsyon gerçekleşebilir.

Aromatik haldaka orto- substitüsyonun gerçekleşmesi, halkada bulunan birinci alkilin sterik özelliklerine göre değişir. Örneğin, birinci alkil metil ise orto-izomer verimi yüksek, tersiyer butil ise verim oldukça düşüktür.

Aromatik halkaya girecek ikinci alkil grubunun aktiflik derecesi, halkada meta-süstitüsyonun artmasına neden olan bir faktördür. İkinci alkilin aktifliği yükseldikçe, meta-süstitüsyonun gerçekleşme olasılığı artar.

Aromatik halkaya girecek ikinci alkil grubunun sterik özellikleri, orto- süstitüsyonu kısıtlar. Örneğin, metil grubu orto- yerine girebildiği halde, tersiyer butil grubu orto-süstitüsyon yapamaz.

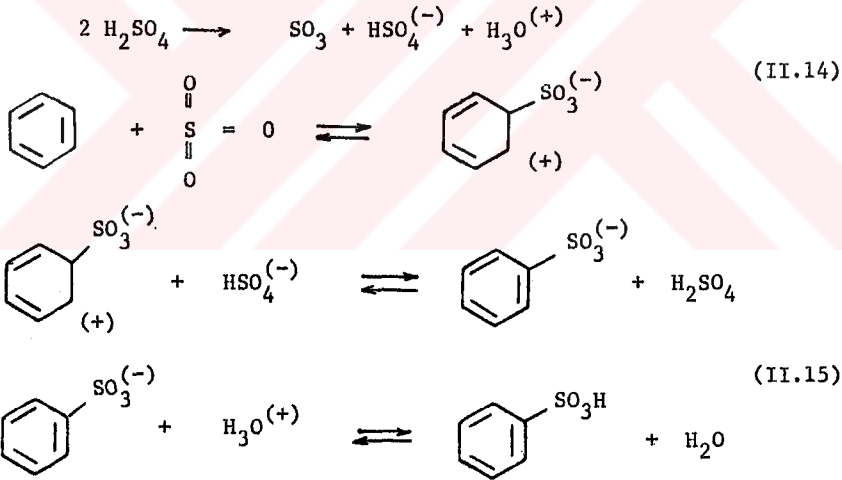
II.4. Sülfonasyon :

Sülfonasyon, sülfonik asit grubunun ($-SO_3H$), bu asitin tuzunun ($-SO_3Na$) veya sülfonil klorürün ($-SO_2Cl$) bir karbon atomuna bağlanması olayıdır.



Sülfonasyon çeşitli maddelerle yapılabilir. Sülfürik asit, oleum, kükürt tri oksit, kloro sülfürik asit sülfolayıcı olarak kullanılan kimyasal maddelerdir.

Sülfonatların üretilmesinde, çeşitli yöntemler vardır. Bu çalışmada, doğrudan sülfonasyon yönteminin uygulandığı aromatik sülfonasyon önem taşımaktadır. Aromatik hidrokarbonlar kolaylıkla sülfolanabilen bileşiklerdir. Sülfonasyon oleum, kükürt tri oksit veya sülfürik asit ile yapılır. Reaksiyon iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, halkaya sülfonat grubu girer (II.14), ikinci aşamada ise meydana gelen ara molekülden bir proton ayrılır⁽¹⁰⁾ (II.15).



Mono-alkil benzenlerin sülfonasyonu işleminde, halkadaki alkil grubu büyük bir grup ise sadece para-sülfonasyon gerçekleşir. Para-di-alkil benzenler sülfolanmazlar veya zor ve az miktarda sülfolanırlar.



- 16 -

Sülfolayıcı olarak kullanılan oleum ve kükürt tri oksit, sülfonasyon reaksiyonlarında birbirine benzer davranışlar gösterirler. Oleum ile yapılan sülfonasyonlarda, farklı olarak, asit çamuru (kirlenmiş artık asit) adı verilen artık kısım oldukça fazladır. Kükürt tri oksit, sülfonasyonunda ise artık asit bulunmaz. Oleum ve kükürt tri oksit, sülfürik asite göre daha avantajlı sülfolayıcıdır. Bu maddelerin sülfonasyon işleminde gösterdikleri sülfolayıcı özellikleri Cetvel-2 de toplanmıştır⁽²¹⁾.





BÖLÜM III

KİMYASAL MADDELER, KULLANILAN ALETLER DENEYSEL YÖNTEMLER

III.1. Kimyasal Maddeler :

III.1.1. Toulén ve Ksilenler :

Toulén mono-alkil benzen, ksilenler ise di-alkil benzenler olduğundan, IR analizde mono-, orto-di-, meta-di- ve para-di-alkil absorbsiyon bandlarının yerlerinin saptanmasında kullanıldı⁽²²⁾.

III.1.2. Dodesil Benzen (DDB) :

Petkim Petrokimya A.Ş. dodesil benzen fabrikasında üretilen DDB kullanıldı. DDB bir mono-alkil benzen olduğundan, PDB nin içerdiği mono-alkil benzen miktarının saptanmasında standard olarak kullanıldı.

III.1.3. Para-di-alkil Benzen (PDAB) Çözeltisi :

PDAB çözeltisi, PDB nin sülfolanması ile laboratuarda hazırlandı⁽²³⁾. Bu madde, PDB nin içerdiği PDAB miktarının saptanmasında standard olarak kullanıldı.

PDAB çözeltisinin hazırlanması ve çözeltideki PDAB konsantrasyonunun hesaplanması Ek-1 de verilmiştir.

III.1.4. Post Dodesil Benzen (PDB) :

Petkim Petrokimya A.Ş. dodesil benzen fabrikası yan ürünü olan



PDB kullanıldı. PDB nin özellikleri Cetvel-1 de verilmiştir.

III.1.5. Spindle Oil :

Spindle oil, Türkiye Petrolleri A.Ö. İzmir Aliğa Rafineri'sin-
de üretilmekte olan ticari bir üründür. Bu ürün, IR spektroskopik ince-
lemelerin yapıldığı frekanslarda absorpsiyon bandlarının bulunmaması
nedeni ile PDB nin yapısal analizi çalışmalarında seyreltici olarak,
sülfolanmayan bir madde olması nedeni ile de sülfonasyon işlemlerinde
çözücü olarak kullanıldı. Spindle oil'ün özellikleri, Cetvel-1 de ve-
rilmiştir.

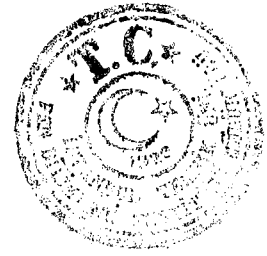
III.1.6. Oleum :

Bu çalışmadaki sülfonasyon işlemleri, % 26 lık oleum ile ya-
pıldı.

III.2. Kullanılan Aletler :

III.2.1. Damıtma Sistemi :

ASTMD 1160 standard vakum damıtma sistemi kullanıldı. Sistem,
ısıya dayanıklı cam malzemeden kurulmuştur. Damıtma balonu, kolon ve
kondenser amyant iplikle sarılarak izöle edilmiştir. Ayrıca kolon te-
pesine köpük kırıcı yerleştirilmiştir. Sıcaklık demir-konstantan termo-
kupl yolu ile sistem üzerine monte edilmiş bir göstergeden, sisteme uy-
gulan vakum ise bir manometreden izlenebilmektedir.



III.2.2. Infrared Spektrofotometre :

Bu çalışmada, Perkin Elmer-377 Grating IR spektrofotometre kullanıldı. Spektrofotometrenin çalışma tekniği, Ek-2 de verilmiştir.

III.2.3. Sülfonasyon Reaktörü :

Sülfonasyon işlemleri, laboratuarda hazırlanan termostatik bir banyo içinde dört litrelik bir balonda yapıldı (Şekil-1). Üç ağızlı balonun orta ağızına, mekanik bir karıştırıcı yerleştirildi. Yan taraflarda bulunan ağızlara ise, oleumun bulunduğu ayırma hunisi ile reaksiyon karışımının sıcaklığını ölçen termometre kondu. Reaksiyon ürünlerinin soğutulmasında su ve buz karışımından, ısıtılmasında ise 40-70°C arasında ayarlanabilen termostat sisteminden yararlanıldı.

III.2.4. Çeşitli Laboratuvar Aletleri :

pH Metre : Beckman araştırma tipi pH metre kullanıldı. Deneylerde kalomel ve cam elektrod sisteminden yararlanıldı. Ölçme hassasiyeti 0.5 mv. dur.

Viskozimetre : ASTM D 445 kinematik viskozimetre kullanıldı. PDB nin koyu renkli olması nedeni ile deneyler ters-akışlı (reverse-flow type) canon-fenske tüplerde yapıldı. Termostatik sistem, banyo sıcaklığını ± 0.01 °C hassasiyetle kontrol edebilmektedir.

Alevlenme Noktası Cihazı : ASTM D 92 açık kap alevlenme cihazı kullanıldı. Sistem, ısıtıcı, test kabı (metal), test alevi düzeneği, ve termometreden oluşmaktadır,



III.3. Deneysel Yöntemler :

Çalışmada kullanılan maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri, III.2 de belirtilen aletlerin de kullanılmasıyla ASTM (American Society Testing of Materials), UOP (Universal Oil Product Company) ve genel analitik kimya deney metotlarına göre saptandı. PDB ve spindle oil'ün deney sonuçları Cetvel-1 de toplandı.

PDB nin yapısının aydınlatılması IR spektroskopik analiz yöntemleri ile, sülfonasyona yatkınlığının incelenmesi ise iki ayrı sülfonasyon prosesi uygulanarak elde edilen ürünlerin analizi ile saptandı.

III.3.1. IR Spektroskopisi Analizleri :

IR spektroskopisi tekniği, yapısal analizlerde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Organik moleküllerin içerdiği grupları, substituentlerin yerlerini kalitatif olarak saptamada kesin ve çabuk sonuç verir. Ayrıca, karakteristik grupların absorbsiyon bandlarından yararlanılarak kantitatif analizler yapılır.

IR spektroskopisi ile ilgili olarak teoriye ve uygulamaya yönelik kısa bilgi Ek-2 de verilmiştir (24-27).

III,3.1.1. Kalitatif Analiz :

Mono- ve di-alkilatlar karışımı bir ürün olan PDB nin teorik olarak mono-, meta-di- ve para-di-alkilatları içermesi, orto-di-alkilatları bulundurmaması beklenir. Substituentlerin sayısı ve aromatik halkadaki yeri PDB nin IR spektrumundaki özel absorbsiyon bandlarının incelenmesiyle saptanabilir.



Bu amaçla, küçük moleküllü mono-alkil benzen olan toluen ve di-alkil benzenler olan ksilenlerin IR spektrumları incelendi. Mono-, orto-di-, meta-di- ve para-di-alkil gruplarını belirten karakteristik frekanslar saptandı. Daha sonra, standard olarak kullanılan DDB ve PDAB nin mono- ve para-di-alkil gruplarını gösteren absorbsiyon bandlarının yerleri, toluen ve ksilenlerin spektrumlarından yararlanılarak belirlendi. Son aşamada, elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile PDB nin spektrumu incelendi ve PDB de hangi tür alkilatlar bulunduğu saptandı.

IR spektrumlar, teflon contalı KBr hücreler ile alındı. Çalışmaların bir kısmında yalnızca örnek hücresi, bir kısmında ise örnek-referans hücre çifti kullanıldı. Hücrelerin conta kalınlıklarının ne olması gerektiği çeşitli deneyler ile saptandı.

III.3.1.2. Kantitatif Analiz :

PDB de bulunan alkilat türlerini belirten karakteristik absorbsiyon band frekanslarının 3.1.1. de açıklanan kalitatif analiz yöntemi ile saptanmasından sonra kantitatif analize geçildi (Ek-2).

Kantitatif analiz için :

(1) PDB nin içerdği alkilat sayısının bir eksiği sayıda standard maddeye,

(2) Absorbsiyon şiddeti, başka grupların absorbsiyonundan etkilenmeyen, kantitatif analiz yapılabilecek absorbsiyon bandlarına,

(3) Kantitatif analizin yapılacağı frekanslarda % 100 geçirgen olan bir çözöcüyeye gerek vardır.

PDB nin kalitatif analizi, bu maddenin üç alkilattan oluştuğunu

göstermiştir (IV.1.1.8). Bu durumda iki standard madde yeterlidir. Standard madde olarak DDB ve PDAB çözeltisi, çözücü olarak da spindle oil kullanıldı.

İlk aşamada, kantitatif analizin yapılacağı absorbsiyon bölgesi ($1100 - 600 \text{ cm}^{-1}$) saptandı. Bundan sonra, hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki (C) kalibrasyon standartlarının ve PDB çözeltilerinin belirlenen frekanslar aralığını kapsayan spektrumları çizildi. Elde edilen absorbsiyon bandlarından, Beer-Lambert eşitliği kullanılarak absorbsiyon (A) değerleri hesaplandı.

DDB den hazırlanan kalibrasyon eğrileri mono-alkil benzenlerin, PDAB çözeltisinden hazırlanan kalibrasyon eğrileri para-di-alkil benzenlerin kantitatif tayininde kullanıldı. Bunun için değişik konsantrasyonlarda PDB çözeltileri hazırlanarak spektrumları çizildi, spektrumdaki mono- ve para-di-alkil absorbsiyon bandlarının A değerleri hesaplandı. Kalibrasyon eğrilerinden, bulunan A değerlerinin karşılıdığı konsantrasyonlar (C) okundu. C değerleri ile PDB çözeltilerinin konsantrasyonları arasındaki ilişkiden, PDB de bulunan mono- ve para-di-alkil benzenlerin miktarı, mono- ve para-di-alkil benzenler toplamının tüm alkilattan çıkarılması ile de meta-di-alkil benzenlerin miktarı saptandı.

III.3.2. Sülfonasyon :

III.3.2.1. Sülfonasyon Prosesleri :

Bu çalışmada, oleum ile doğrudan sülfonasyon işlemi uygulandı.

Sülfonasyon işlemleri, Proses I⁽²⁸⁾ ve proses II olarak adlandırdığımız iki ayrı işleme göre yapıldı. Her iki prosesde de Şekil-1 de görülen sistemden yararlanıldı.



1) Proses I :

Sülfonasyon reaktörüne ilk olarak PDB konur. Balonun iç sıcaklığı $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ iken bir ayırma hunisinden yavaş yavaş oleum ilâve edilir. Oleum ilâvesi sırasında balon içindeki madde mekanik karıştırıcı ile devamlı olarak karıştırılır. Oleum ilâvesi 60 ± 10 dakikada tamamlanır. Bu arada reaktör içindeki karışımın sıcaklığı $25-40^{\circ}\text{C}$ arasında tutulmalıdır.

Oleumun tümü reaktöre alındıktan sonra karışımın sıcaklığı $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$ de kalmak üzere karıştırmaya 1.5 saat devam edilir. Bundan sonra sıcaklık 50°C ye yükseltilir, seyreltici spindle oil ilâve edilir ve 10 dakika daha karıştırılır. Bu sürenin sonunda karışım reaktörden bir ayırma hunisine alınır, fazların ayrılması için uygun bir süre bekletilir. Üst faz PDB sülfonik asiti içeren ham sülfonik asit çözeltisi, alt faz asit çamurudur,

2) Proses II :

Sülfonasyon reaktörüne PDB ve spindle oil aynı zamanda konur. Karışımın sıcaklığı $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ iken, proses-I deki koşullarda oleum ilâve edilir. Oleum ilâvesi süresince reaktör içi $60-70^{\circ}\text{C}$ arasında tutulmalıdır.

Oleum ilâvesi tamamlandıktan sonra karışımın sıcaklığı $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ de kalmak üzere karıştırmaya 2 saat devam edilir. Bu sürenin sonunda karışım bir ayırma hunisine alınır, proses-I de olduğu gibi bekletilir ve fazlar ayrılır,

Her iki prosesde de asit çamuru fazları atılır. Asit çamuru fazında reaksiyona girmemiş inorganik asitler (SO_3 , H_2SO_4) ile, sülfonasyon

işleminde oluşan organik parçalanma ürünleri bulunur. Ham sülfonik asit çözeltisi dediğimiz organik kısım kantitatif analiz ile tanımlanır. Bu kısımda saf sülfonik asit, sülfolanmamış yağ ve az miktarda $SO_3 + H_2SO_4$ vardır. Fazların birbirinden ayrılması uygun koşullarda yapılırsa, organik fazda H_2SO_4 kalmaz veya çok az kalır. Ancak reaksiyona girmemiş fakat absorblanmış bir miktar SO_3 fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılamadığından organik faz içinde hapsedilmiş olarak kalır.

III.3.2.2. Sülfolanmış Ürünün Analizi :

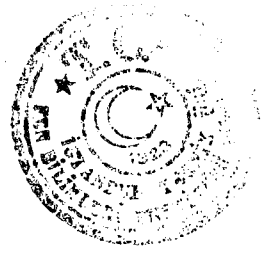
PDB'nin oleum ile sülfolanması sonucu elde edilen organik faz üzerinde aşağıdaki deneyler yapıldı. Deney sonuçlarından, yaklaştırma metodu ile karışımdaki bileşenlerin miktarları hesaplandı (29).

1. Sülfolanmamış Yağ Tayini (a) :

Organik fazdan bir behere 10 gr. kadar (0.01 gr. duyarlılıkla) örnek (t) alınarak 50 ml. isopropil alkolde çözülür, 1 N NaOH ile nötralleştirilir (ind. fenolftalein) ve su ile yaklaşık 100 ml. ye seyreltilir. Beher içindeki maddenin tümü bir ayırma hunisine alınır. Karışım-
daki sülfolanmamış ürün hekzan veya petrol eteri ile ekstrakt edilerek çekilir. Hekzan ekstraktları alkol-su (% 50) karışımı ile yıkanır. Hekzan, su banyosunda buharlaştırılarak uzaklaştırılır, kalan kısım tartılır (a). Sulu faz, deney (3) için saklanır. Sülfolanmamış yağ :

$$a, (\%) = \frac{a \times 100}{t}$$

bağıntısından hesaplanır. Organik fazda sülfolanmamış yağdan arta kalan kısım ham sülfonik asittir (HSA).



- 25 -

$$\text{HSA, (\%)} = 100 - a, (\%)$$

2. Sülfonik Asitin Ortalama Molekül Ağırlığı (M.A.ort) :

Deney (1) de ayrılan sulu faz, içindeki alkolün tümü uzaklaştıncaya kadar buharlaştırılır. Daha sonra bir balonjojede su ile 100 ml. ye seyreltilir. Bu çözeltiden bir ayırma hunisine 50 ml. alınır, 25 ml. su, 25 ml. para-toluidin hidroklorür çözeltisi (% 13.5 luk, sulu) ve 50 ml. CCl_4 ilâve edilerek 10 dakika kuvvetle çalkalanır; para-toluidin hidroklorür-PDE sülfonik asit kompleksi oluşur. Bu kompleks CCl_4 fazına geçer. Ayrılan CCl_4 fazı bir balonjojede CCl_4 ile 100 ml. ye tamamlanır.

CCl_4 lü çözeltiden 40 ml. alınır, su banyosunda CCl_4 ü uzaklaştırılır, kalan kısım tartılır (b). Aynı çözeltiden alınan 40 ml. de alkol-lü ortamda 0.1 N NaOH ile titre edilir. Ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır :

$$\text{M.A. ort.} = \frac{b \times 1000 - s \times 0.1 \times 107}{s \times 0.1}$$

Burada s, harcanan 0.1 N NaOH i gösterir (ml.).

3. Toplam Asit Miktarının Tayini (TAN) :

Toplam asit miktarı, organik fazın içerdiği saf sülfonik asit, SO_3 ve H_2SO_4 ün tümünü ifade eder. Deney ASTM D 664⁽³⁰⁾ metoduna göre yapıldı.

Organik fazdan alınan uygun miktardaki örnek, 0.1 N alkollü KOH ile potansiyometrik titrasyon yöntemi ile titre edilir. Titrasyonun

son noktası, pH = 11.5 olan bir tamponla saptanır. Titrasyonda harcanan KOH miktarı s ml. ile gösterilirse, toplam asit miktarının NaOH % cinsinden değeri :

$$\text{TAN (NaOH, \%)} = \frac{s \times 0.1 \times 40}{t \times 10}$$

bağıntısından hesaplanır.

Organik Fazın Bileşiminin Bulunması :

Sülfonasyon sonunda ayrılmış olan organik fazda yukarıdaki deneyler yapıldı ve organik fazın bileşimi aşağıda açıklanan yöntemle bulundu. Hesaplarda, iki yaklaştırma uygulandı. İşlemler sırası ile şöyledir :

Ham sülfonik asitin (HSA), NaOH, % cinsinden değeri :

$$\text{HSA, (NaOH, \%)} = \frac{\text{HSA (\%)} \times 40}{\text{M.A.}_{\text{ort.}}}$$

Birinci Yaklaştırma :

Ham sülfonik asitin NaOH, % si cinsinden hesaplanan değeri, saf sülfonik asitin NaOH % si cinsinden değeri olarak kabul edilir. Bu durumda toplam asit miktarından ham sülfonik asit miktarı çıkarılırsa geriye inorganik asitler ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) kalır.

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4, (\%) = \text{TAN (NaOH, \%)} - \text{HSA (NaOH, \%)}$$

Ham sülfonik asit, saf sülfonik asit (b) ve inorganik asitler toplamı olduğundan, birinci yaklaştırmaya göre b değeri hesaplanır :

$$b, (\%) = \text{HSA} (\%) - (\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4), (\%)$$

Saf sülfonik asit c değerini, aşağıdaki bağıntı ile NaOH % si cinsinden ifade edebiliriz :

$$b (\text{NaOH}, \%) = \frac{c (\%) \times 40}{\text{M. A.}_{\text{ort.}}}$$

İkinci Yaklaştırma :

Saf sülfonik asitin NaOH, % si cinsinden değeri, birinci yaklaştırma HSA (NaOH, %) e eşit olarak kabul edilmişti. Oysa b (NaOH, %) değeri de saf sülfonik asitin NaOH, % si cinsinden ifadesidir. İkinci ifadenin birinciye kıyasla daha doğru olması nedeni ile, inorganik asit miktarı $(\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4)$, ikinci kez aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır :

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4, (\%) = \text{TAN} (\text{NaOH}, \%) - b (\text{NaOH}, \%)$$

Bu işlemlerle elde edilen saf sülfonik asit (b, %), inorganik asitler $(\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4, \%)$ ve sülfolanmamış yağ (a, %) değerlerinin toplamı 100 dolaylarındadır. Hata limiti % 0.5 i aşmamaktadır.

III.3.2.3. Oleum Miktarına Göre Sülfonasyon Ürünleri :

Proses I ve proses II sülfonasyonları, PDB ve spindle oil miktarları aynı kalmak üzere oleum miktarları değiştirilerek yapıldı. Sülfonasyon ürünlerinin organik ve asit çamuru fazları ayrıldı. Organik fazların III.3.2.2. deki yöntemler ile analizi yapılarak, her sülfonasyon sonunda elde edilen ürünün bileşimi bulundu.

3.2.4. bölümünde açıklanan asit çamuru fazının ayrılma süresi de dikkate alınarak, oleum miktarına göre PDB nin sülfonlama verimleri incelendi.

III.3.2.4. Asit Çamurunun Ayrılma Süresi :

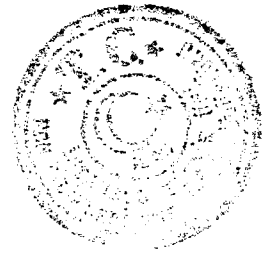
Sülfonasyon işlemi sonunda elde edilen organik ve asit çamuru fazlarının birbirinden iyi bir şekilde ayrılabilmesi için karışımın ayırma hunisinde uygun koşullarda bir süre bekletilmesi gerekir. Bu süre,

- (1) Karışımın sıcaklığına,
- (2) Karışımın içerdiği sülfonik asit miktarına göre değişir.

Organik faz düşük yoğunluklu, koyu kahve renkli ve oldukça viskozdur. Asit çamuru fazı fazla miktarda sülfürik asit içerdiğinden, yüksek yoğunluklu, düşük viskoziteli ve organik parçalanma ürünleri bulunması nedeniyle de siyah renklidir. Her iki fazın da koyu renkli olması, fazları ayırma işlemini zorlaştırır. Bu çalışmada fazların viskozite ve yoğunluklarının çok farklı olmaları nedeniyle faz ayırma işleminde, fazların akışkanlık farkından yararlanıldı.

(1) Sıcaklığın Etkisi :

Proses I ve proses II ye göre elde edilen sülfonasyon ürünleri 25°C de tutulan bir termostata kondu. Belirli zaman aralıkları ile organik fazdan örnekler alınarak III.3.2.2. deki yöntemlere göre analiz edildi. Bu işlemler, termostat sıcaklığı 50 ve 70°C lere çıkarılarak aynı bileşimdeki sülfonasyon ürünleri için tekrarlandı.



25, 50 ve 70°C lerde, aynı bekleme süresi sonunda analiz edilen organik faz örneklerinin bileşimlerinin farklı olduğu görüldü. Organik ve asit çamuru fazlarının ayrılmasında uygulanacak optimum sıcaklık, organik fazın bileşimindeki inorganik asit miktarı ve fazların ayrılma süresi dikkate alınarak saptandı.

(2) Sülfonik Asit Miktarının Etkisi :

Organik ve asit çamuru fazlarının ayrılma süresi, karışımın içerdiği sülfonik asitin miktarından önemli ölçüde etkilenir.

Alkali ve toprak alkali metal sülfonatları, alkil-aril-sülfonik asitler yüzey aktif maddeler olduklarından inorganik asitleri ve suyu kolloidal olarak tutarlar. Karışımındaki parafin yapılı spindile oil, emülsiyonu kolaylaştırır. Sülfonik asit miktarı azaldıkça, organik fazda bulunan inorganik asitlerin asit çamuru fazına geçmeleri kolaylaşır.

Proses I ve proses II ye göre, değişik miktarlarda sülfonik asit içeren ürünlerin elde edildiği sülfonasyon işlemleri yapıldı. Sülfonasyon ürünleri, ayırma hunisinde 50°C de tutulan bir termostata kondu. Belirli zaman aralıklarında organik fazdan örnekler alınarak III.3.2.2. ye göre analiz edildi, her örneğin bileşimi bulundu.

Organik fazın içerdiği inorganik asit miktarının, karışımında bulunan sülfonik asit miktarına göre değiştiği, sülfonik asitin artması ile inorganik asitlerin de arttığı görüldü.

Sülfonasyon üzerinde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen verilerden,



- (1) Sulfonasyonda izlenecek en uygun proses,
- (2) Sülfolandırılacak karışımın reçetesi,
- (3) Organik ve asit çamuru fazlarının ayrılma sıcaklığı,
- (4) Organik ve asit çamuru fazlarının ayrılma süresi saptandı.





BÖLÜM IV

DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada yapılan deneyler, birbirini tamamlayan iki bölümde toplandı.

- (1) PDB nin yapısal analizi,
- (2) PDB nin sülfonasyonu.

PDB nin yapısı, PDB nin sülfolanma özelliğini belirler. Mono- ve meta-di-alkilatlar çok kolay sülfolanırken, para-di-alkilatlar şiddetli sülfonasyon koşullarında bile kısmen sülfolanırlar. PDB nin endüstriyel boyutlarda sülfonasyonu için uygulanacak koşulları saptamadan önce ilk aşamada, içerdiği alkilatların türleri ve miktarlarından en az ne kadarının sülfolanabileceği saptandı. İkinci aşamada ise, PDB nin sülfonasyon verimini artıracak yönde sülfonasyon çalışmaları yapıldı, endüstriyel uygulamaya yönelik üretim parametreleri saptandı.

IV.1, PDB nin IR Spektroskopisi Yöntemi ile Yapısal Analizi :

PDB nin yapısal analizi IR spektroskopisi yöntemi ile yapıldı. Bu bölümdeki çalışmalar, PDB nin kalitatif ve kantitatif analizini kapsar.

IV.1.1. Kalitatif Analiz :

PDB nin içerdiği alkilat türlerinin tespiti, bilinen standard alkilatların IR spektrumlarının incelenmesi ile elde edilen verilerin, PDB spektrumundaki absorpsiyon bandlarına uygulanması yöntemi ile yapıldı. Bu amaçla, mono-alkil standardı toluen ve DDB, para-di-alkil standardı

PDAB ve p-ksilen; orto-ve meta-di-alkil standardı olarak da o-ksilen ve m-ksilen kullanıldı.

Deneylerde kullanılan IR spektrofotometre, $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ aralığını kapsamaktadır. Bu bölgeyi üç bölümde tanımlayabiliriz :

(a) $3100-2800 \text{ cm}^{-1}$: Yüksek enerjili bölgedir. Bu bölgede, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşim (stretching vibrations) bandları bulunur.

(b) $2000-1700 \text{ cm}^{-1}$: Orta enerjili bölgedir. Bu bölgede overton ve kombinasyon bandları vardır.

(c) $1100-650 \text{ cm}^{-1}$: Düşük enerjili bölgedir, Bu bölgede düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim (bending vibrations) bandları bulunur. Bu bandların dalga boyları, aromatik halkaya bağlı alkil grupları veya atomların ağırlıklarına ve alkil gruplarının aromatik halkadaki orto-, meta-, para- durumlarına göre değişir. Bandların dalga boyları ve birbirlerine göre spektrumdaki sıralanmaları, sübstituentin halkada bulunduğu yerin tanımlanmasını sağlar.

Çalışmalarımızda PDB de bulunan alkil benzen türlerinin tespiti amaçlandığından, alkil grupları için karakteristik $1100-650 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi seçildi, Standard maddelerin spektrumları doğrudan doğruya çizildi, Spindle oilde çözünmüş olarak bulunan PDAB için, referans spindle oil çözücüsü kullanıldı.

IV.1.1.1. Toluen (0,03 mm KBr/hava) :

Toluen, küçük moleküllü bir mono-alkil benzendir, Mono-alkil benzeni karakterize eden üç şiddetli (strong, s), bir orta şiddette



(medium, m) dört absorbsiyon bandı bulunur (Şekil-2 ve 4-a),

1030	cm ⁻¹	(s)
895	cm ⁻¹	(m)
730	cm ⁻¹	(s)
690	cm ⁻¹	(s)

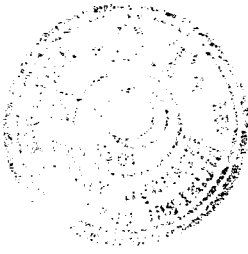
IV.1.1.2. DDB (0.1 mm KBr/hava) :

DDB (dodesil benzen), büyük molekül ağırlıklı bir mono-alkil benzendir. Mono alkil benzeni karakterize eden üç şiddetli, bir orta şiddette dört absorbsiyon bandı vardır (Şekil-3 ve 4-b).

1030	cm ⁻¹	(s)
905	cm ⁻¹	(m)
765	cm ⁻¹	(s)
705	cm ⁻¹	(s)

Toluen ve DDB, aromatik halkaya bağlı tek alkil grubu bulunan, ancak alkil gruplarının büyüklüğü çok farklı olan mono-alkil benzenlerdir. Alkil grubunun büyüklüğünün, absorbsiyon bandlarına etkisi, IV.1.1.1. ve IV.1.1.2. deki bandların frekansları kıyaslanarak görülebilir.

Toluen (cm ⁻¹)	DDB (cm ⁻¹)	dalga sayısındaki kayma (shift)(cm ⁻¹)
1030	1030	değişmiyor
895	905	10
730	765	35
690	705	15



Yukarıdaki değerlerden 1030 cm^{-1} bandı, her iki standard madde için de aynıdır. Bu band mono-alkil benzen için karakteristik olmasına karşın, alkil grubunun büyüklüğünden etkilenmez. Diğer üç band, alkil grubunun büyümesi ile daha yüksek frekanslara doğru kayar. Bunlardan en belirginini toluenin 730 cm^{-1} de bulunan bandının, DDB de 35 birim artarak 765 cm^{-1} e kaymasıdır.

IV.1.1.3. Para-Ksilen (0.03 mm KBr/hava) :

Para-ksilen, küçük molekül ağırlıklı bir di-alkil benzendir. p-di-alkil benzeni karakterize eden bir şiddetli, bir orta şiddette iki absorbsiyon bandı vardır (Şekil-5a).

1015	cm^{-1}	(m)
795	cm^{-1}	(s)

IV.1.1.4. PDAB/Spindle Oil (0.10 mm KBr/0.05 mm KBr.) :

PDAB (para-di-alkil benzen, Bölüm III.1.3.) çözücü olarak spindle oil içerdiğinden spektrumu referans spindle oil kullanılarak çizildi. Spindle oilin (Şekil-9) 725 cm^{-1} de keskin bir bandı vardır. PDAB (örnek)/spindle oil (referans) spektrumu alınırken, referans hücrenin kalınlığı, spindle oilin 725 cm^{-1} de bulunan absorbsiyon bandının tamamen kaybolduğu kalınlık olarak seçildi.

PDAB, büyük molekül ağırlıklı bir di-alkil benzendir. p-di-alkil benzeni karakterize eden bir şiddetli, bir orta şiddette iki absorbsiyon bandı vardır (Şekil-5b).

1015	cm^{-1}	(m)
830	cm^{-1}	(s)



Toluen ve DDB de olduğu gibi, para-ksilen ve PDAB nin absorbsiyon bandlarının frekansları kıyaslandığında :

p-ksilen (cm^{-1})	PDAB (cm^{-1})	dalga sayısındaki kayma (shift)(cm^{-1})
1015	1015	değişmiyor
795	830	35

1015 cm^{-1} deki bandın her iki p-di-alkil benzende aynı kaldığı, 795 cm^{-1} p-ksilen bandının, PDAB de 35 birim artarak 830 cm^{-1} dalga boyuna kaydığı görülür.

IV.1.1.5. Ksilenler (orto-; meta-) (0.03 mm KBr/hava) :

Orto-ksilenin üç şiddetli, bir orta şiddette dört (Şekil-6a); meta-ksilenin iki şiddetli, iki orta şiddette dört absorbsiyon bandı bulunur (Şekil-6b).

o-ksilen (cm^{-1})	m-ksilen (cm^{-1})
1050 (s)	910 (m)
1020 (s)	875 (m)
985 (m)	765 (s)
740 (s)	695 (s)

Küçük molekülü orto-di- ve meta-di-alkil benzen için karakteristik olan yukarıdaki değerlerin uygun standard maddeler bulunmadığından, büyük molekülü benzen di-alkil benzenlerle kıyaslaması yapılamadı.

IV.1.1.6. Toluen ve Ksilenler Karışımı (0.03 mm KBr/hava) :

Karışım, küçük molekülü mono-, orto-di-, meta-di-, para-di-alkil benzenleri içerir, Karışımın spektrumundaki bandların yerleri ve



alkil benzen türlerine göre izledikleri sıra önemlidir.

Şekil - 7a daki karışımın absorpsiyon bandları, karışımında bulunan bileşenlerin ayrı ayrı çizilmiş spektrumlarından yararlanarak tanımlandı.

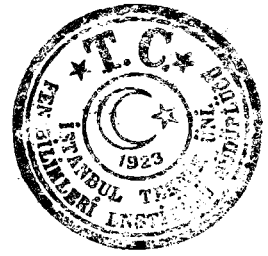
1050	cm ⁻¹	(m)	o-di-alkil	(o-ksilen)
1030	cm ⁻¹	(m)	mono-alkil	(toluen)
1020	cm ⁻¹	(m)	o-di- ve p-di- üstüste	(o-ksilen, p-ksilen)
985	cm ⁻¹	(w)	o-di-alkil	(o-ksilen)
910	cm ⁻¹	(m)	m-di-alkil	(m-ksilen)
895	cm ⁻¹	(w)	mono-alkil	(toluen)
875	cm ⁻¹	(m)	m-di-alkil	(m-ksilen)
795	cm ⁻¹	(s)	p-di-alkil	(p-ksilen)
765	cm ⁻¹	(s)	m-di-alkil	(m-ksilen)
740	cm ⁻¹	(s)	o-di-alkil	(o-ksilen)
730	cm ⁻¹	(s)	mono-alkil	(toluen)
695/690	cm ⁻¹	(s)	meta/mono dublet	(m-ksilen, tolue)

(w, weak = zayıf band)

Karışımın pkestrumu incelendiğinde, aşağıdaki yargılara varıldı :

1. Karışımında bulunan maddelerin her biri kendine ait bandların orijinal frekanslarını korumuşlardır. Sadece 1020 cm⁻¹ (orto-di-) ve 1015 cm⁻¹ (para-di-) bandları üstüste gelerek, karışımın spektrumunda 1020 cm⁻¹ de tek band elde edilmiştir.

2. 695/690 cm⁻¹ meta-/mono-dubleti, bileşimi bilinmeyen bir maddede, meta-/mono- teşhisinde kullanılabilecek karakteristik bir özelliştir.



- 37 -

3. 795-765-740-730 cm^{-1} bandları, para-meta-orto-mono-alkil sırasını izler. Burada, bandların dalga sayıları arasında sırasıyla 30-25-10 cm^{-1} kadar fark vardır.

IV.1.1.7. Toluen, m-ksilen, p-ksilen karışımı (0.03 mm KBr/hava) :

Burada, IV.1.1.6. daki örnekten farklı olarak, karışım orto-di-alkil benzen içermez (Şekil-7b). Karışımın spektrumunda bulunan bandları aşağıya çıkarılmıştır:

1030	cm^{-1}	(m)	mono-alkil	(toluen)
1015	cm^{-1}	(m)	p-di-alkil	(p-ksilen)
910	cm^{-1}	(m)	m-di-alkil	(m-ksilen)
895	cm^{-1}	(w)	mono-alkil	(toluen)
875	cm^{-1}	(m)	m-di-alkil	(m-ksilen)
795	cm^{-1}	(s)	p-di-alkil	(p-ksilen)
765	cm^{-1}	(s)	m-di-alkil	(m-ksilen)
730	cm^{-1}	(s)	mono-alkil	(toluen)
695/690	cm^{-1}	(s)	meta/mono dublet	(m-ksilen, tolue)

IV.1.1.8. PDB (0.1 mm KBr/hava) :

Standard örneklerin spektrumlarının incelenmesinden sonra PDB (post dodesil benzen) in spektrumu çekildi (Şekil-8 ve 8a).

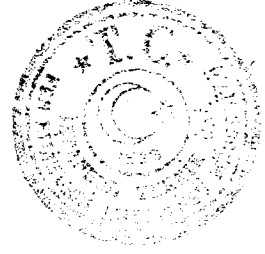
PDB spektrumunda bulunan bandlardan bir kısmı, IV.1.1.2. ve IV.1.1.3. de incelenen DDB ve PDAB in spektrumlarından yararlanılarak tanımlandı.

1030	cm ⁻¹	(m)	mono-alkil	(1.1.2)
1015	cm ⁻¹	(m)	p-di-alkil	(1.1.3)
920	cm ⁻¹	(w)	-	
905	cm ⁻¹	(w)	mono-alkil	(1.1.2)
890	cm ⁻¹	(w)	-	
830	cm ⁻¹	(s)	p-di-alkil	(1.1.3)
795	cm ⁻¹	(s)	-	
765	cm ⁻¹	(s)	mono-alkil	(1.1.2)
710/705	cm ⁻¹	(s)	-	

920, 890 ve 795 cm⁻¹ bandları ise standard örneklerin spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile aşağıdaki yargılar sonucu tanımlandı :

1. Orto-di-alkil benzen bandları, IV.1.1.6. örneğinin spektrumunda üç ayrı dalga sayısında görüldü. 1050, 985 ve 740 cm⁻¹ karakteristik o-ksilen bandlarıdır. IV.1.1.2. deki toluen ve DDB bandlarının kıyaslamasında, 1000 cm⁻¹ dolaylarında bulunan bandların, aromatik halkaya bağlı alkil grubunun büyüklüğünden etkilenmediği görülmüştü. Buna göre, PDB nin orto-di-alkil içermesi durumunda, PDB spektrumunda 1050 ve 985 cm⁻¹ bandları bulunmalıdır. Şekil-8a da söz konusu iki band da yoktur.

2. Yukarıdaki absorbsiyon bandlarından 830 cm⁻¹ bandının p-di-alkil bandı olduğu biliniyor. Bu bölgede, IV.1.1.6. da elde edilen bilgilere göre, para-meta-orto-mono band sırasının bulunduğunu, bunu meta/mono dubletinin izlediğini biliyoruz. PDB spektrumunda 830 cm⁻¹ para-di-bandını izleyen 795 cm⁻¹ bandı, bundan sonra 765 cm⁻¹ mono- bandı ve 710/705 meta/mono dubleti gelmektedir. Band sıralaması 830 (para-)-795 (?)-765(mono) şeklindedir. 795 cm⁻¹ ya orto-di- veya meta-di- bandıdır. Oysa, 1050 ve 985 cm⁻¹ de bulunan o-di-alkil bandları spektrumda yoktur. Buna



göre 795 cm^{-1} bandının meta-di-alkili gösterme olasılığı büyüktür,

3. 920 ve 890 cm^{-1} bandları, $920-905-890 \text{ cm}^{-1}$ üçlü grup olarak incelendiğinde, IV.1.1.6. ve IV.1.1.7. de gözlenen $910-895-875$ üçlü band sistemi ile kıyaslanır. Bu bandlar, üç spektrumda da şekil olarak aynıdır. IV.1.1.6. ve IV.1.1.7. spektrumları, standard spektrumlar olduğundan, $910-895-875$ üçlüsünün meta-mono-meta bandları olduğu önceden bilinmektedir. Bu durumda PDB de bulunan $920-905-895$ band sistemi de, standard maddelere göre 10 cm^{-1} kadar yüksek dalga sayısında bulunan meta-mono-meta bandlarıdır.

4. 920 , 890 cm^{-1} bandlarının meta-di-alkilleri karakterize etmesi, 795 cm^{-1} bandının da meta-di-alkillere ait olduğunu kesinleştirir.

5. Spektrumda bulunan $710/705$ dubleti ise tipik meta/mono bandıdır.

Yukarıdaki gözlemlere dayanılarak, PDB nin orto-di-alkiller içermediği; mono-alkil, meta-di-alkil ve para-di-alkillerin bir karışımı olduğu kanıtlanmış olur.

IV.1.2. Kantitatif Analiz :

PDB nin kalitatif analizi ile mono-, meta-di- ve para-di-alkilatları belirleyen absorbsiyon bandlarının dalga sayıları IV.1.1. de saptanmıştı. Üç alkilat karışımının kantitatif analizi için iki standard maddeye gerek vardır (Ek-2). Standard maddeler DDB (mono-alkil) ve PDAR (para-di-alkil) dir. Bu durumda kantitatif analizin uygulanacağı bandlar, PDB de bulunan mono-alkil ve para-di-alkilin absorbsiyon bandlarıdır.



PDB nin mono-alkil bandları 1030, 905, 765 cm^{-1} ; para-di-alkil bandları 1015, 830 cm^{-1} dedir. (IV.1.1.8) 905 cm^{-1} de bulunan mono-alkil bandı, zayıf bir band olduğundan kantitatif analize uygun değildir. Diğer bandlar kantitatif analiz yapılabilecek şiddette bandlardır. Deneylerde, mono-alkil benzen için 1030 ve 765 cm^{-1} para-di-alkil benzen için 1015, 830 cm^{-1} dalga sayısındaki absorbsiyon bandları kullanıldı.

Kantitatif analizde, standard maddelerin türlerinin ve kantitatif analizin uygulanacağı absorbsiyon bandlarınının saptanmasından sonra yapılan çalışma iki aşamada tamamlandı. Birinci aşamada,

- (1) Kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi için standard maddelerden uygun konsantrasyonlarda (C) örnekler hazırlanması,
- (2) Bu örneklerin spektrumları çizilerek, belirlenmiş absorbsiyon bandlarının absorbsiyon (A) değerlerinin hesaplanması,
- (3) Konsantrasyon-absorbsiyon (C-A) kalibrasyon eğrisinin çizilmesi çalışmaları yapıldı.

İkinci aşamada, kantitatif analizi yapılacak örneğin (PDB çözeltileri) spektrumu çizildi. Mono-alkil (1030, 765 cm^{-1}) ve para-di-alkil (1015, 830 cm^{-1}) bandlarının A değerleri hesaplandı. Elde edilen dört ayrı A değeri için, kendi band frekanslarına ait kalibrasyon eğrilerinden C değerleri bulundu. 1030 ve 765 cm^{-1} dalga sayısı için elde edilen C değerleri, PDB nin içerdiği mono-alkil benzen miktarlarını, 1015 ve 830 cm^{-1} için elde edilen C değerleri ise, PDB nin içerdiği para-di-alkil benzen miktarını belirtir. Meta-di-alkil benzen ise diğer iki alkilat toplamını 100 e tamamlayan değer olarak hesaplandı.



Absorbsiyon bandlarının A değerleri, Ek-2 de açıklanan "base-line" yöntemine göre hesaplandı. Çalışmalarda seyreltici olarak spindle oil kullanıldı. Spindle oil, Şekil-9 daki spektrumunda görüldüğü gibi, kantitatif analizin yapıldığı 1030, 1015 ve 830 cm^{-1} dalga sayılarında tamamen geçirgendir. 765 cm^{-1} de ise bir miktar absorbsiyonu vardır. Ancak, "base-line" in AB doğrusu (Şekil-9) boyunca alınması durumunda, 765 cm^{-1} bandının A değeri hatasız olarak hesaplanır.

Örneklerin spektrumları, aynı kalınlıkta hücreler kullanılarak çizildi. Hücre kalınlığını belirlemek amacı ile yapılan ön denemelerde, 0.03 mm. kalınlığındaki hücre ile, her konsantrasyondaki örnek için uygun şiddette absorbsiyon bandı elde edilebileceği saptandı. Bu nedenle çalışmalarda, örnek/referans sistemi olarak 0.03 mm. KBr/hava hücre sistemi kullanıldı.

IV.1.2.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Çizilmesi :

Mono-alkil benzen kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için mono-alkil benzen standardı DDB nin, Spindle oilde 4.30, 9.00, 18.16, 32.83, 42.31 ve 59.07 gr/100 ml. konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin $1100-650\text{ cm}^{-1}$ bölgesini kapsayan spektrumları çizildi. (Şekil-10a, 10b, 11a, 11b, 12a, 12b).

Altı standard örneğin 1030 ve 765 cm^{-1} de bulunan absorbsiyon bandlarının A değerleri hesaplandı, sonuçlar Cetvel-3 de toplandı.

Örnek olarak Şekil-10a da bulunan bandlardan 1030 cm^{-1} in A değerini hesaplayalım :

Beer-Lambert kanununa göre :



$$A_{\tilde{\nu}} = \log \frac{I_0}{I}$$

$$\tilde{\nu} = 1030 \text{ cm}^{-1}$$

$$I_0 = h_2 = 785$$

$$I = h_1 = 680$$

$$A = \log \frac{78.5}{68} = 0.062$$

absorbsiyon değeri, 0.062 bulunur (Cetvel-3).

Cetvel-3 deki değişik konsantrasyonları karakterize eden A değerleri C değerlerine karşı grafiğe alınarak, mono-alkil benzen kalibrasyon eğrileri çizildi (Şekil-13, 14), Şekil-13, 1030 cm^{-1} bandına ait kalibrasyon eğrisi; Şekil-14 ise 765 cm^{-1} bandına ait kalibrasyon eğrisidir.

Para-di-alkil benzen kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için, para-di-alkil benzen standardı PDAB nin, spindle oilde 7.79, 10.56, 17.25, 24.30 gr/100 ml, konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı, spektrumları çizildi (Şekil-15a, 15b, 16a, 16b).

Dört standard örneğin 1015 ve 830 cm^{-1} de bulunan absorbsiyon bandlarının A değerleri hesaplandı, sonuçlar Cetvel-4 de toplandı. Cetvel-4 deki değişik konsantrasyonlar için elde edilen A değerleri, C değerlerine karşı grafiğe alınarak para-di-alkil benzen kalibrasyon eğrileri çizildi (Şekil-17, 18). Şekil-17; 1015 cm^{-1} bandına; Şekil-18 ise 830 cm^{-1} bandına ait kalibrasyon eğrileridir.



IV.1.2.2. PDB nin Bileşiminin Bulunması :

PDB nin bileşimi, üç ayrı konsantrasyonda PDB çözeltileri kullanılarak hesaplandı. Üç örnek için elde edilen değerlerin ortalaması, sonuç olarak alındı.

PDB nin spindle oil içinde 28.19 ve 43.88 gr/100 ml. olmak üzere iki çözeltisi (t) hazırlandı. Üçüncü örnek olarak, spindle oil içermeyen PDB alındı. Her üç örneğin spektrumları çizildi. 1030, 765, 1015, 830 cm^{-1} deki absorbsiyon bandlarının A değerleri hesaplandı (Şekil-19a, 19b, 20a, 20b, 21a, 21b). Mono-alkil benzen bandları olan 1030 ve 765 cm^{-1} e ait A değerleri Cetvel-5 de, di-alkil-benzenleri belirleyen 1015 ve 835 cm^{-1} bandlarına ait A değerleri ise Cetvel-6 da toplandı.

Mono-alkil-benzen miktarınının bulunması :

Hesaplar, Cetvel-5 deki veriler ile Şekil-13 ve 14 deki kalibrasyon eğrilerinden yararlanılarak yapıldı. (Burada $\tilde{\nu}$ = dalga sayısı, cm^{-1} ; t = örneğin konsantrasyonu, gr/100 ml, C = standardın konsantrasyonu, gr/100 ml. dur.)

(a) $\tilde{\nu} = 1030 \text{ cm}^{-1}$ bandı için (Cetvel-5, Şekil-13).

$$t_1 = 28.19, \quad A_1 = 0.115, \quad C_1 = 8.5$$

$$\text{mono-alkil-benzen, \%} = \frac{8.5 \times 100}{28.19} = 30.15$$

$$t_2 = 43.88, \quad A_2 = 0.176, \quad C_2 = 12.8$$

$$\text{mono-alkil-benzen, \%} = \frac{12.8 \times 100}{43.88} = 29.17$$

$$t_3 = 88.00, \quad A_3 = 0.377, \quad C_3 = 26.2$$

$$\text{mono-alkil-benzen, \%} = \frac{26.2 \times 100}{88.00} = 29.77$$

Yukarıdaki üç değerin ortalaması alındığında, mono-alkil benzen, % = 29.70 bulunur.

(b) $\tilde{\nu} = 765 \text{ cm}^{-1}$ bandı için (Cetvel-5; Şekil-14)

$$t_1 = 28.19, \quad A_1 = 0.480, \quad C_1 = 8.4$$

$$\text{mono-alkil-benzen, \%} = \frac{8.4 \times 100}{28.19} = 29.80$$

$$t_2 = 43.88, \quad A_2 = 0.684, \quad C_2 = 13.0$$

$$\text{mono-alkil-benzen, \%} = \frac{13.0 \times 100}{43.88} = 29.63$$

$$t_3 = 88.00, \quad A_3 = 1269, \quad C_3 = 26.4$$

$$\text{mono-alkil-benzen, \%} = \frac{26.4 \times 100}{88.00} = 30.00$$

Yukarıda üç değerin ortalaması alındığında, mono-alkil benzen, % = 29.81 bulunur.

(a) ve (b) de elde edilen değerlerin ortalaması, % 29.76 dir.

Bu sonuçlara göre, PDB nin % 30 mono-alkil benzen içerdigi görülür.



Para-di-alkil benzen miktarının bulunması :

Hesaplarda, Cetvel-6 ile Şekil-17, 18 kullanıldı.

(a) $\tilde{\nu} = 1015 \text{ cm}^{-1}$ bandı için (Cetvel-6; Şekil-17)

$$t_1 = 28.19, \quad A_1 = 0.092, \quad C_1 = 5.8$$

$$\text{Para-di-alkil benzen, \%} = \frac{5.8 \times 100}{28.19} = 20.57$$

$$t_2 = 43.88, \quad A_2 = 0.147, \quad C_2 = 9.4$$

$$\text{Para-di-alkil benzen, \%} = \frac{9.4 \times 100}{43.88} = 21.42$$

$$t_3 = 88.00, \quad A_3 = 0.295, \quad C_3 = 18.8$$

$$\text{Para-di-alkil benzen, \%} = \frac{18.8 \times 100}{43.88} = 21.36$$

Yukarıdaki üç değerin ortalaması alındığında, para-di-alkil benzen, \% = 21.12 bulunur,

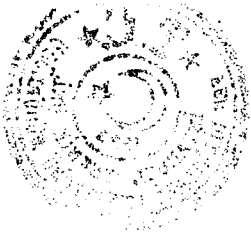
(b) $\tilde{\nu} = 830 \text{ cm}^{-1}$ bandı için (Cetvel-6; Şekil-18)

$$t_1 = 28.19, \quad A_1 = 0.238, \quad C_1 = 6.0$$

$$\text{Para-di-alkil benzen, \%} = \frac{6.0 \times 100}{28.19} = 21.28$$

$$t_2 = 43.88, \quad A_2 = 0.369, \quad C_2 = 9.3$$

$$\text{Para-di-alkil benzen, \%} = \frac{9.3 \times 100}{43.88} = 21.19$$



$$t_3 = 88.00, \quad A_3 = 0.729, \quad C_3 = 18.2$$

$$\text{Para-di-alkil benzen, \%} = \frac{18.2 \times 100}{88.00} = 20.68$$

Yukarıdaki üç değerin ortalaması alındığında, para-di-alkil benzen, % = 21.05 bulunur.

(a) ve (b) de elde edilen değerlerin ortalaması, % 21.08 dir.

Bu sonuçlara göre, PDB % 21 para-di-alkil benzen içermektedir.

Meta-di-alkil benzen miktarının bulunması :

PDB de üç bileşen bulunduğu ve bunların mono-, meta-di- ve para-di-alkil benzenler olduğu bilindiğinden, meta-di-alkil benzenlerin miktarı, doğrudan doğruya hesapla bulunabilir. Buna göre, PDB de % 49 meta-di-alkil benzen vardır.

Özet olarak, kantitatif spektroskopik analiz sonuçlarına dayanılarak PDB nin bileşimi

mono-alkil benzen, % = 30

meta-di-alkil benzen, % = 49

para-di-alkil benzen, % = 21

bulundu.

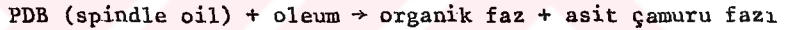


IV.2. PDB nin Sülfonasyonu :

PDB nin bileşiminin IR spektroskopisi yöntemi ile belirlenmesinden sonra, endüstriyel boyutlardaki sülfonasyon işlemlerinde en yüksek verimin elde edilebileceği optimum sülfonasyon koşullarının saptanması çalışmalarına geçildi.

Sülfonasyon işlemleri, iki ayrı prosese göre (proses I ve proses II, Bölüm III.3.2.1.), Şekil-1 de görülen düzeneğe yapıldı. Seyreltici olarak, % 2 den az sülfolanabilen spindle oil, sülfolayıcı olarak da % 26 lık oleum kullanıldı (III.1.5 ve 1.6).

Sülfonasyon işlemini özetle,



şeklinde gösterebiliriz. Reaksiyon sonucu oluşan organik fazda sülfonasyon ürünleri (PDB sülfonik asit veya kısaca sülfonik asit), sülfolanmamış PDB, spindle oil, organik maddeler üzerinde asılı kalan H_2SO_4 ile adsorblanmış SO_3 bulunur. Asit çamuru fazında, seyreltik oleum ile organik parçalanma ürünleri vardır. Her iki faz da koyu renklidir.

PDB nin sülfonasyonu çalışmaları iki bölümde toplandı.

Birinci bölümde, PDB ve spindle oil miktarlarını aynı kalmak üzere, oleum miktarları değiştirilerek sülfonasyon işlemleri yapıldı. Reaksiyonlar sonucu elde edilen iki fazdan organik faz alınarak analiz edildi, bileşimleri çıkarıldı.

Oleum miktarının artırılmasının,

- (1) Organik fazda bulunan sülfonik asit miktarını,
- (2) Organik fazda tutulan inorganik asit miktarını,
- (3) PDB nin sülfonasyon verimini,
- (4) Elde edilen sülfonik asitin ortalama moleköl ağırlığını

hangi yönde etkilediği incelendi.

İkinci bölümde, sülfonasyon işleminden sonra oluşan organik ve asit çamuru fazlarının birbirinden ayrılma süresini etkileyen parametreler (sıcaklık ve sülfonik asit miktarı) üzerinde çalışıldı.

Bu amaçla, ilk aşamada organik ve asit çamuru fazlarının bileşimleri aynı kalmak üzere, faz ayrılma sıcaklığı değiştirilerek, belirli zaman aralıkları ile organik faz analiz edildi. İkinci aşamada ise aynı faz ayrılma sıcaklığında organik fazdaki sülfonik asit miktarı değiştirilerek, belirli zaman aralıkları ile organik faz analiz edildi.

İkinci bölümdeki çalışmalar sonunda, organik ve asit çamuru fazlarının birbirinden ayrılma süresini,

- (1) Faz ayrılma sıcaklığının,
- (2) Organik fazda bulunan sülfonik asit miktarının

ne yönde etkilediği incelendi.



IV.2.1. Oleum Miktarına Göre Sülfonasyon Ürünlerinin İncelenmesi :

PDB 1020 gr, spindle oil 680 gr. olmak üzere 1780, 1700, 1510, 1122, 831 ve 566 gr. oleum ile proses I ve proses II ye göre yedişer adet sülfonasyon yapıldı. Reaksiyon ürünleri birer hafta oda sıcaklığında bekletildikten sonra fazlar ayrıldı. Organik fazlar, Bölüm III.3.2.2. de belirtilen yöntemlere göre analiz edildi.

Organik fazların analiz sonuçları Cetvel-7 ve 8 de toplanmıştır. (Burada S, sülfonasyonu; I ve II prosesi; 1,2,3,... ise deney numarasını göstermektedir. Örneğin, proses I e göre yapılmış 4 numaralı sülfonasyon deneyi, S-I/4 şeklinde ifade edilmiştir.)

Organik fazların anizlerine ait ayrıntılı hesaplara bir örnek olarak Cetvel-7 deki S-I/4 deneyine ait sonuçları irdeleyelim (Bölüm III.3.2.2.).

S-I/4 deneyinde, 1020 gr. PDB, 680 gr. spinde oil, 1259 gr. oleum kullanıldı. Reaksiyondan sonra 1905 gr. organik faz alındı. Organik fazda sülfolanmamış yağ (a), ortalama molekül ağırlığı ($M.A_{ort}$) ve toplam asit numarası (TAN) testleri yapılarak aşağıdaki değerler bulundu.

$$a = \% 35,8$$

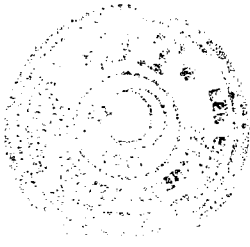
$$H.S.A = 100 - 35,8 = \% 64,2$$

$$M.A_{ort} = 470$$

$$TAN = 154,3 \text{ mgr KOH/gr} = \% 11,00 \text{ NaOH}$$

Burada HSA, ham sülfonik asiti gösterir.

Deneysel yöntemlerle elde edilen yukarıdaki değerlerden iki



yaklaştırma uygulayarak Cetvel-7 ve 8 deki saf sülfonik asit (b) ve $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (c) değerleri hesaplandı.

$$\text{H.S.A., \% (NaOH cinsinden)} = \frac{64.2 \times 40}{470} = 5.46$$

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4, \% (\text{I. yaklaştırma}) = 11.00 - 5.46 = 5.54$$

$$b, \% = 64.2 - 5.54 = 58.7$$

$$b, \% (\text{NaOH cinsinden}) = \frac{58.7 \times 40}{470} = 5.00$$

$$c, \% (\text{II. yaklaştırma}) = 11.00 - 5.00 = 6.00$$

Bu sonuçlara göre, S-I/4 deneyinden elde edilen sülfonasyon ürünlerinin bileşimi

$$\text{Sülfolanmamış yağ (a) \%} = 35.8$$

$$\text{Saf sülfonik asit (b) \%} = 58.7$$

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (c) \% = 6.0$$

olarak bulunur.

Cetvel-7 ve 8 deki değerlerden, her deney için PDB sülfonasyon verimi hesaplanarak, sülfonasyonda kullanılan oleuma eşdeğer SO_3 miktarları için bulunan M.A_{ort} , b, verim (%) ve c değerleri Cetvel-9 ve 10 da toplandı. Bu cetvellerdeki PDB bazına göre verim (%) değerlerinin bulunmasına, yine S-I/4 deneyine ait verim değerini hesaplayarak bir örnek verelim :

S-I/4 sülfonasyonunda, 1020 gr. PDB alınmıştı. PDB nin tamamı sülfolansa idi,



$$1020 \times \frac{470}{370} = 1295.7 \text{ gr.}$$

1295.7 gr. saf sülfonik asit elde edilecekti. Burada 370, PDB nin, 470 ise PDB sülfonik asitin ortalama molekül ağırlıklarıdır. Sülfonasyona giren toplam organik faz, PDB ve spindle oil toplamı olduğundan,

$$1020 + 680 = 1700 \text{ gr.}$$

dır. Sülfonasyondan sonra alınan organik faz 1905 gr. bulunmuştur. Saf sülfonik asit, organik fazın % 58.7 si (Cetvel-7) olduğuna göre, organik fazın içerdiği saf sülfonik asit, b :

$$b = 1095 \times \frac{58.7}{100} = 1118.2 \text{ gr.}$$

dır. Buradan PDB nin sülfonasyon verimi :

$$\text{Verim, \%} = \frac{1118.2 \times 100}{1295.7} = 86.3$$

bulunur.

Cetvel-9 (proses I) ve Cetvel-10 (proses II) da toplanmış bulunan verilerden, değişen sülfonik asit miktarlarına (b) karşı inorganik asit değerleri (c) grafiğe alınarak Şekil-22 deki eğri; değişen oleum miktarlarına (gr. SO_3 /100 gr. PDB) karşı sülfonik asit değerleri (b) grafiğe alınarak Şekil-22 deki eğri; değişen oleum miktarlarına (gr. SO_3 /100 gr. PDB) karşı PDB sülfonasyon verimleri (%) grafiğe alınarak Şekil-24 deki eğri; değişen PDB verimlerine (%) karşı sülfonik asitlerin ortalama molekül ağırlıkları (M.A_{ort}) grafiğe alınarak Şekil-25 deki eğri elde edilmiştir.



Yukarıda toplanan bilgilere göre, sülfonasyon işleminde :

1. Oleum miktarı artırıldıkça, sülfonik asit miktarı da artar. Ancak belirli bir konsantrasyondan sonra artan oleum miktarları, sülfonik asit miktarının azalmasına neden olur. Bu durum, çok şiddetli sülfonasyon koşullarında, oluşan sülfonik asitin parçalanmaya başladığını belirtir. (Şekil-23) Sülfonik asitin parçalanmaya başladığı oleum konsantrasyonu, proses I de 140, proses II de ise 150 gr. SO_3 /100 gr PDB dir.

2. Sülfonik asit miktarı (b) arttıkça organik fazda adsorblanmış ve asılı olarak tutulan inorganik asitlerin ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) miktarı (c) da artar (Şekil-22). Burada Proses I ve Proses II için elde edilen sonuçlar aynıdır.

3. Oleum miktarının artırılması ile sülfonik asit miktarı artar, yani PDB nin sülfolanma verimi artar (Şekil-24). En yüksek verim, Proses I için % 88.2 (198 gr SO_3 /100 gr. PDB), Proses II için ise % 76.7 (148 gr. SO_3 /100 gr. PDB) dir. Bu değerlerden sonra, verimlerde azalma görülür.

4. Sülfonik asitin ortalama molekül ağırlığının, % 40 ın üstündeki verimlerde değişmediği, % 40 ın altındaki verimlerde ise arttığı görülür. (Şekil-25). Burada, proses I ve proses II için elde edilen sonuçlar aynıdır.

Bu çalışmalar sonucu elde edilen yukarıdaki bilgiler, bundan sonra (IV.2.2.) elde edilecek verilerle birleştirilerek, sülfonasyonda uygulanacak proses seçimi ve sülfonasyon koşullarının saptanmasına geçilecektir.



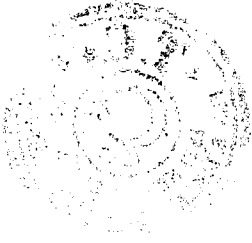
IV.2.2. Asit Çamuru Fazının Ayrılma Süresinin İncelenmesi :

Bu bölümde yapılan deneylere geçmeden önce, organik ve asit çamuru fazlarının birbirinden ayrılma işlemini kısaca açıklayalım :

Organik ve asit çamuru fazları, Bölüm IV.2. de belirtildiği gibi koyu renklidir. Organik faz koyu kahve, asit çamuru ise siyahtır. Faz ayrılma bölgesi izlenerek fazların ayrılması olanaksızdır. Bu nedenle faz ayırma işlemi, fazların fiziksel özelliklerinden yararlanılarak yapılır. Organik fazın yoğunluğu 1.0 dolaylarında, viskozitesi oldukça yüksektir. Asit çamuru fazının yoğunluğu ise 1.9 dolaylarında olup, viskozitesi organik faza göre düşüktür. Bu nedenlerle iki fazın akışkanlık özellikleri, gözle izlenebilecek kadar büyük farklılıklar gösterir. Faz ayırma işlemleri, fazların akışkanlıkları farkından yararlanılarak yapılır.

Organik ve asit çamuru fazları birbirinden kolaylıkla ayrılmaz, bazan uzun zaman beklemeyi gerektirir. Fazların birbirinden ayrılma derecesi, organik fazın bileşimi ile ifade edilir. Organik fazın içerdği inorganik asit miktarını ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) belirten c değerinin büyüklüğü, fazların iyi ayrılmadığını, asit çamuru fazındaki asitin bir kısmının organik faz içinde asılı kaldığını belirtir. c değerinin küçülmesi, organik fazda tutulan inorganik asitlerin azaldığını gösterir. Ancak, fazların birbirinden kantitatif anlamda ayrılması durumunda bile c değeri sıfıra inmez, belirli bir değerde değişmez olarak kalır. Bu değer, organik fazda adsorblanmış SO_3 miktarını ifade eder.

Çalışmalarda elde edilen veriler, organik fazın bileşimine göre değerlendirildi. Organik fazda bulunan sülfolanmamış yağ (a, gr.) sülfonik asit (b, gr.) inorganik asit (c, gr) değerlerinden, $a+b=100$



olmak üzere c değerleri hesaplandı. Cetvel ve grafiklerde kullanılan b ve c değerleri yukarıda belirtilen anlamdaki değerlerdir.

Organik fazın c değerinin değişmez bir değere ulaşması için, sülfonasyon sonunda elde edilen karışımın oda sıcaklığında bir hafta gibi uzun bir süre bekletilmesi gerekir. Ancak, bu çalışmada, endüstriyel uygulamaya yönelik veriler elde edilmesi amaçlandığından, organik ve asit çamuru fazlarının kantitatif anlamda birbirinden ayrılması değil, organik fazda en az inorganik asitin bulunacağı, en kısa faz ayrılma süresinin söz konusu olduğu koşulların saptanması önem taşımaktadır.

Sülfonasyon işleminden sonra oluşan organik ve asit çamuru fazlarının ayrılma süreleri iki parametreye bağlıdır :

- (1) Sıcaklık,
- (2) Sülfonik asit miktarı,

IV.2.2.1. Sıcaklığın Etkisi :

Fazların ayrılma süresinde sıcaklığın etkisi S-I/4 deneyi ile incelendi. S-I/4 deneyi üç kez tekrarlanarak, üç değişik sıcaklıkta (25, 50, 70°C) fazların ayrılması izlendi. Bu amaçla aşağıdaki çalışmalar yapıldı :

S-I/4 deneyi ile elde edilen ürün bir ayırma hunisine alınarak 25°C deki termostata kondu. Organik fazdan (Üst faz) 30, 45, 120, 240, 300 ve 360 dakikalarda örnekler alınarak, Bölüm III.3.2.2. deki analiz yöntemlerine göre, her örneğin bileşimi bulundu. Aynı çalışma, S-I/4 deneyi ile elde edilen ikinci ürünün 50°C de, üçüncü ürünün de 70°C de bekletilmesi ile tekrarlandı. Deney sonuçları Cetvel-11 de toplandı,



Cetvel-11 in son sütununda bulunan inorganik asit, c değerleri, zamana karşı grafiğe alındığında, Şekil-26 da görülen eğriler elde edildi. Bu eğrilere göre, organik ve asit çamuru fazlarının ayrılma sürelerinde sıcaklık etkin bir faktördür. Örneğin, 240 dakika sonra S-I/4 ürününün organik fazında, 100 gr. sülfolanmamış yağ + sülfonik asite karşı ($a+b=100$), faz ayrılma sıcaklığı 25°C ise 8.8 gr, 50°C ise 7.5 gr., 70°C ise 5.4 gr. inorganik asit bulunur.

Bu sonuçlar, organik fazda asıllı durumda bulunan H_2SO_4 ün, yüksek sıcaklıklarda daha kısa zamanda asit çamuru fazına geçtiğini belirtir.

IV.2.2.2. Sülfonik Asit Miktarının Etkisi :

Sülfonasyon işlemi sonucu oluşan organik ve asit çamuru fazlarının ayrılma sürelerini etkileyen ikinci parametre, organik fazda bulunan sülfonik asit miktarıdır.

Bu çalışma için değişik sülfonik asit içeren örnekler hazırlandı. Proses I ve proses II ye göre, Cetvel-12 de verilen formüller kullanılarak dörder sülfonasyon yapıldı. Sülfonasyon ürünlerinin içerdiği sülfolanmamış yağ ve sülfonik asit miktarları bulundu.

Cetvel-12 nin son sütunundaki b değerlerini incelediğimizde, proses I'e ait dört örneğin sülfonik asit miktarlarının % 63.7, 56.2, 49.4, 49.2 olduğu; proses II ye ait değerlerin ise % 60.5, 55.1, 49.7, 41.3 olduğu görülür. Oysa deney sonuçlarının irdelemesi yapılırken, proses seçimine yardımcı olacak bilgilere de gerek olduğundan, her iki proses ile elde edilen ürünlerden, S-I/8.1 ile S-II/8.1, S-I/8.2 ile S-II/8.2; S-I/8.3 ile S-II/8.3; S-I/8.4 ile S-II/8.4 ün aynı miktarlarda



sülfonik asit içermeleri gerekir. Ürünler arasında olması istenen bu paralellik, sülfonasyon koşulları ile sağlanamaz veya çok sayıda sülfonasyon yapılarak, aralarından aynı değerde sülfonik asit bulunan ürünlerin seçilmesi ile sağlanabilir. Bu çalışmada aşağıdaki yöntem uygulandı.

S-I/8.1; 8.2; 8.3; 8.4 ve S-II/8.1; 8.2; 8.3; 8.4 ürünleri, 50°C deki termostata konarak, organik fazdan (üst faz) 5, 15, 30, 240, 300, 360 dakikalarda örnekler alındı, Bölüm III.3.2.2. deki analiz yöntemlerine göre bileşimleri bulundu. Deney sonuçları Cetvel-13 ve 14 de toplandı.

Cetvel-13 ve 14 deki c değerlerinin, b değerlerine karşı grafiğe alınmasıyla Şekil-27 ve 28 deki eğriler elde edildi. Bu eğrilerden Şekil-27, proses I, Şekil-28 ise proses II ye göre elde edilen değişik sülfonik asit konsantrasyonlarındaki ürünlerin, 15, 30, 240, 300, 360 dakika sonra içerdikleri inorganik asit miktarlarını gösterir. Örneğin, Şekil-27 de $b=63.7$ gr. sülfonik asit içeren bir örnekte ($a+b=100$ koşulu ile) 15 dak. sonra 22.1 gr. inorganik asit bulunur. Bu örnekte 30 dak. sonra 13.3 gr; 240 dak. sonra 7.6 gr; 300 dak. sonra 7.0 gr.; 360 dak. sonra 6.6 gr. inorganik asit kaldığı görülür.

Şekil-27 ve 28 deki zaman eğrilerinde beş farklı b değerine (% 63.7; 60.5; 56.2; 49.7; 41.3) ait c değerleri okundu. Böylece proses I ve proses II nin aynı miktarda sülfonik asit (b) içeren organik fazlarında değişik zamanlarda bulunması gereken inorganik asit miktarları saptandı. Bu değerler Cetvel-15 de toplandı.

Cetvel-15 deki c değerlerinin zamana karşı grafiğe alınmasıyla Şekil-29 daki eğriler elde edildi. Bu eğriler, değişik sülfonik asit



içeren örneklerdeki inorganik asit miktarlarının zamanla nasıl azaldığını gösterir. Şekildeki 1, 2, 3, 4, 5 eğrileri, b=63.7; 60.5; 56.2; 49.7; 41.3 sülfonik asit bulunduran örnekleri ifade eder.

Organik ve asit çamuru fazlarının ayrılması ile ilgili olarak yapılan çalışmalar sonucu aşağıdaki bilgiler edinildi :

1. Fazların ayrılması ilk 30 dakikada çok hızlı olur, zamanla faz ayrılma hızı düşer (Şekil-26, 29).

2. Yüksek sıcaklıklarda, fazlar birbirinden daha kısa sürede ayrılır (Şekil-26).

3. Organik fazda bulunan sülfonik asitin artması, faz ayrılma zamanını artırıcı yönde etkiler (Şekil-29).

4. Aynı sülfonik asit içeren proses I ve proses II ürünlerinden, proses II ürünleri ilk beş dakikada, proses I e kıyasla daha az inorganik asit içerirler, yani faz ayrılması daha hızlıdır.

5. Faz ayrılma zamanını etkileyen parametrelerden sıcaklık ancak belirli bir süre parametre özelliğindedir. Örneğin oda sıcaklığında bir hafta gibi bir faz ayrılma süresi sonunda, aynı miktarda sülfonik asit bulunduran ürünlerin c değerleri aynı olur, sıcaklıkla değişmez. Prosesler arasında başlangıçta görülen c değerleri arasındaki fark da zamanla sifıra iner. Yani, Şekil-29 daki proses I'e ait 1 eğrisi (düz çizgili) ile, proses II ye ait 1 eğrisi (noktalı çizgi), belirli bir süre sonra birleşir ve tek çizgi halinde devam eder.

6. Uzun zaman sonunda elde edilen c değeri, organik fazın adsorbladığı reaksiyona girmemiş SO_3 miktarını ifade eder. Bu değer, organik fazda bulunan sülfonik asit miktarı ile artar.

İki bölümde toplanan PDB sülfonasyonu çalışmalarından, aşağıdaki sonuçlar saptandı:

(a) PDB nin en yüksek sülfonasyon verimi, 100 gr. PDB için 148 gr. SO_3 ün kullanıldığı 3 numaralı deneylerde elde edilen, % 88.2 (proses I) ve % 76.7 (proses II) dir. (Cetvel-9 ve 10). Aynı miktar SO_3 ile daha yüksek verim elde edilmesi nedeniyle proses I, proses II ye tercih edilir.

(b) Proses I in 3 ve 4 nolu deneyleri kıyaslandığında, 4 nolu deneyde verimin % 1.3 düşük olduğu görülür (Cetvel-9). Ancak, harcanan SO_3 miktarı dikkate alındığında, S-I/3 de 148 gr., S-I/4 de 123 gr. SO_3 tüketimi vardır ki, bu S-I/3 işleminde % 20 fazla oleum kullanıldığını ifade eder. Uygulanılacak sülfonasyon reçetesinin ekonomik yönden de kıyaslanması durumunda % 1.3 verim kaybına karşın 4 nolu deney reçetesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

(c) S-I/4 ürününün 25, 50, 70°C faz ayrılma sıcaklıklarında içerdikleri inorganik asit miktarlarının (c) zamanla değişimi, Cetvel-11 de görülmektedir. Buna göre, 360 dakika sonra c değeri 8.1, 6.5, 4.4 gr. dır. Bu sonuçlar, 70°C de inorganik asitlerin organik fazı daha çabuk terkettiğini ifade eder (Şekil-26). Faz ayrılma sıcaklığının 70°C nin üstünde tutulması halinde, faz ayrılma süresi daha kısılacaktır. Ancak yüksek sıcaklıklar, sülfolanmış ürünün renginin koyulaşmasına neden olacağından sakıncalı görülebilir.



Deney sonuçlarına göre, fazların 70°C de 6 saat bekletildikten sonra ayrılması uygundur.

(d) S-I/4 sülfonasyon reçetesi ile elde edilen üründen 70°C de 6 saat bekletildikten sonra ayrılan organik faz aşağıdaki özelliklerini gösterir :

Sülfolanmamış yağ (a), %	= 35.5
Saf sülfonik asit (b), %	= 60.8
İnorganik asit (c), %	= 4.2
Sülfonik asitin ortalama molekül ağırlığı (M.A _{ort})	= 470
PDB nin sülfonasyon verimi, %	= 86.9

Sülfolanmamış yağ, spindle oil ve sülfolanmamış PDB (PDAB) dir. PDAB nin miktarı hesapla bulunabilir:

$$\text{Sülfolanmamış yağ, gr.} = 35.5; \quad 36.83$$

$$\text{Saf sülfonik asit, gr.} = \frac{60.8}{96.4} ; \quad \frac{63.17}{100.00}$$

$$\text{Sülfonik asitin PDB eşdeğeri, gr.} = \frac{63.17}{470} \times 370 = 49.73$$

Burada, 370 PDB nin, 470 sülfonik asitin ortalama molekül ağırlıklarını gösterir. Sülfonik asitin PDB eşdeğeri olarak bulunan 49.73 gr. değerini, spindle oil ile % 100 bazına göre ifade edelim:

$$\text{PDB, gr.} = 49.73 ; \quad 57.45$$

$$\text{Spindle oil, gr.} = \frac{36.83}{86.56} ; \quad \frac{42.55}{100.00}$$



- 60 -

Sülfonasyon reaksiyonu, 1020 gr. PDB, 680 gr. spindle oil kullanılarak yapılmıştı. Yani PDB ve spindle oil % 60 ve % 40 oranlarında kullanılmıştı. Oysa reaksiyondan sonra organik fazda % 57.45 PDB eşdeğeri sülfonik asit ile % 42.55 spindle oil bulunur. Spindle oildeki % 2.55 lik artış sülfolanmamış PDAB den gelmektedir.





BÖLÜM V

SONUÇLAR

Bu çalışma, Petkim dodesil benzen fabrikası yan ürünü olan post dodesil benzen (PDB)'in lubrikasyon yağı deterjan katkı maddesi üretimine uygun nitelikte olup olmadığının saptanması amacıyla yapılmıştır.

Çalışmaya, PDB nin fiziksel ve kimyasal bazı özelliklerinin saptanmasıyla başlandı. Yoğunluk, damıtma ve ortalama molekül ağırlıkları değerlerinin, literatürde (12, 29) belirtilen limitlere uygun olduğu görüldü.

Bundan sonraki çalışmalar, PDB nin yapısal analizi ve PDB nin sülfonasyonu olmak üzere iki bölümde toplandı.

PDB nin, yapısal analizi sonucu % 30 mono-alkil benzen, % 49 meta-di-alkil benzen ve % 21 para-di-alkil benzenler içerdiği saptandı. Orto-di-alkil benzenlerin ise bulunmadığı görüldü.

Sülfonasyon çalışmalarına geçmeden önce elde edilen değerlere göre PDB nin sülfolanmaya uygun bir ürün olup olmadığı konusu açıklığa kavuşturuldu. Bu amaçla PDB nin bileşimi, değişik bileşimdeki alkil benzenler ile kıyaslanarak sülfonasyon verimi yaklaşık olarak saptandı⁽¹²⁾. (Burada, A, B, C, D, E literatürden alınan alkil benzenlerdir.)



Alkil benzen	mono (%)	meta (%)	para (%)	mono + meta (%)	sülfonik asit verimi (%)
A	36	47	17	83	87
B	32	33	35	65	70
C	48	32	20	80	88
D	20	47	33	67	70
E	35	20	45	55	63
PDB	30	49	21	79	(?)

Yukarıdaki değerler incelendiğinde, PDB nin A türü alkilata yakın bir bileşimde olduğu görülür. Bu durumda PDB nin % 87 dolaylarında sülfolanması beklenir ki bu da PDB nin sülfolanmaya uygun bir ürün olduğunu ifade eder.

Çalışmanın ikinci bölümünde PDB nin sülfonasyonu incelendi. İki ayrı prosese göre değişik miktarlarda sülfonik asit ve spindle oil içeren ürünler elde edildi, sülfonasyon parametreleri incelendi. Bu bölümdeki çalışmalar sonunda endüstriyel uygulamaya yönelik sülfonasyon prosesi, sülfonasyon reçetesi ve sülfonasyon ürünlerinin faz ayrılma süresi saptanarak elde edilecek ürünün bileşimi çıkarıldı. Buna göre :

1. Sülfonasyonun proses I'e (Bölüm III.3:2.1) göre yapılmasının,
2. S-I/4 sülfonasyon reçetesinin kullanılmasının,
3. Sülfonasyondan sonra oluşan organik ve asit çamuru fazlarının 70°C de 6 saat bekletme süresi sonunda birbirinden ayrılmasının, uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Yukarıdaki koşullarda elde edilen sülfonasyon ürünü % 32.9 spindle oil, % 2.6 para-di-alkil benzen, % 60.8 saf sülfonik asit ve % 4.2 inorganik asit içerir. Saf sülfonik asitin ortalama molekül ağırlığı 470, PDB nin sülfonasyon verimi % 86.9 dur.



- 63 -

EK - I

PDAB Çözeltisinin Hazırlanması

PDB, mono- ve di-alkil benzenler karışımı bir üründür. Di-alkilatlardan para-di-alkil benzenler sülfolanmaya karşı direnç gösteren maddelerdir. PDAB, bu özelliği nedeni ile, PDB nin sülfonasyonu işleminden sonra sülfolanmadan kalır. Sülfonasyon ürünlerinden sülfolanmamış kısmın ayrılmasıyla saf olarak elde edilir.

PDB, seyreltici bir maddenin bulunmadığı ortamda doğrudan doğruya sülfolanırsa, sülfonasyon reaksiyonunda açığa çıkan ısı, oluşan PDB sülfonik asitin çok yüksek viskozitesi nedeni ile, homogen olarak dağıtılıp, kısa zamanda alınmaz. Bunun sonucu olarak üründe parçalanma ve kararma olur. Ayrıca çok yüksek viskoziteli reaksiyon karışımını asit çamurundan ayırmak işlemi de zorlaşır.

PDAB elde edilmesi amacı ile yapılan bu çalışmada seyreltici spindle oil kullanıldı (Bölüm III.1.5). Sülfolayıcı oleumun miktarı, PDB de bulunan mono- ve meta-di-alkillerin tümünü sülfolayacak şekilde seçildi.

Sülfonasyonda kullanılacak oleum miktarı, üç değişik konsant-rasyonda oleum ile yapılan sülfonasyon ürünlerinin IR spektroskopisi yöntemi ile analizi sonucunda saptandı. Bunun için aşağıdaki analiz sırası izlendi :

1. PDB nin sülfonasyon ürünlerinden sülfolanmayan kısım ayrıldı (Bölüm III.3.2.2.1).



2. DDB nin IR spektrumu çizilerek, mono-alkil absorbsiyon bandlarının frekansları saptandı.

3. Sülfolanmamış PDB örneklerinin (1) IR spektrumları çizildi. DDB nin mono-alkil benzen bandlarının bulunduğu frekanslarda (2) absorbsiyon bandı içermeyen sülfolanmamış ürün saf PDAB dir.

Meta-di-alkil benzenler, mono-alkil benzenlerden daha kolay sülfolandığından (Bölüm II.4), mono-alkil benzenlerin tümünün sülfolandığı bir reaksiyonda meta-di-alkil benzenler kalmamıştır.

Bu çalışmadan sonra, PDB nin sülfonasyon reçetesi belirlendi.

1020 gr. PDB, 680 gr. spindle oil, 1160 gr. oleum ile Bölüm III.3.2.1.1. deki işleme göre sülfolandı. Sülfonasyon ürünlerinden organik faz ayrılarak analiz edildi (Bölüm III.3.2.2.). Analiz sonuçlarından, elde edilen PDAB nin spindle oil içindeki konsantrasyonu saptandı.

Organik fazın analiz sonuçlarına göre, PDAB çözeltisinin bileşiminin çıkarılması :

Sülfolanmamış yağ = % 48.0

Ham sülfonik asit = % 52.0

TAN (% NaOH cinsinden) = 99.3 mgr. KOH/gr. (% 7.08 NaOH)

Ham sülfonik asitin asit değeri, % = $\frac{52 \times 40}{470} = 4.43$

$SO_3 + H_2SO_4$ (birinci yaklaştırma), % = 7.08 - 4.43 = 2.65

Saf sülfonik asit, % = 52 - 2.65 = 49.35



- 65 -

$$\text{Saf sülfonik asitin asit değeri, } \% = \frac{49.35 \times 40}{470} = 4.20$$

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ikinci yaklaştırma}), \% = 7.08 - 4.20 = 2.88$$

Bu sonuçlara göre, organik fazın bileşimi :

Sülfolanmamış yağ : % 48.00

Saf sülfonik asit : % 49.35

$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$: % 2.88

olarak bulunur. Sülfolanmamış yağ, PDAB ve spindle oil karışımıdır. Bu karışımındaki PDAB miktarı hesaplanarak, aşağıdaki hesaplar sonucunda PDAB nin konsantrasyonu bulundu.

Sülfolanmamış yağ ve saf sülfonik asit değerlerini, % 100 e göre ifade edelim :

$$\text{Sülfolanmamış yağ} = 48.00 \rightarrow \% 49.31$$

$$\text{Saf sülfonik asit} = \frac{49.35}{97.35} \rightarrow \frac{\% 50.69}{100.00}$$

PDB nin ortalama molekül ağırlığı 370 (Cetvel-1) olduğundan, 50.69 gr. sülfonik asitin PDB ekivaları :

$$\frac{50.69 \times 370}{470} = 39.91 \text{ gr.}$$

dır. 39.91 gr. PDB ve 49.31 gr. sülfolanmamış yağ değerlerini, % 100 e göre ifade edelim :



- 66 -

$$\begin{aligned} \text{PDB} &= 39.91 \rightarrow \% 44.73 \\ \text{Sülfolanmamış yağ} &= \frac{49.31}{89.22} \rightarrow \% 55.27 \\ &100.00 \end{aligned}$$

Sülfonasyon işleminde 1020 gr. PDB (% 60), 680 gr. spindle oil (% 40) kullanılmıştı. 60 gr. PDB nin 44.73 gr.ı reaksiyona girdiğine göre, reaksiyona girmeyen PDB, yani PDAB

$$60 - 44.73 = 15.27 \text{ gr.}$$

dır.

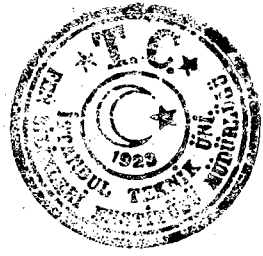
Buradan, sülfolanmamış yağ içinde bulunan PDAB nin % si bulunur:

$$\text{PDAB, \%} = \frac{15.27 \times 100}{55.27} = 27.63 \text{ (gr/100 gr.)}$$

Sülfolanmamış yağın yoğunluğu 0.880 gr/cm^3 olduğundan, PDAB nin 100 ml. deki konsantrasyonu :

$$\text{PDAB} = 27.63 \times 0.88 = 24.3 \text{ gr/100 ml.}$$

bulunur.



E K - II

IR Spektroskopî Tekniğı

1. Giriş :

IR radyasyon elektromagnetik spektrumunda (Şekil-30) görünür ışık ile mikrodalgalar arasında kalan geniş bir spektrumu ($12500-100 \text{ cm}^{-1}$) kapsar. IR spektrum üç bölgeye ayrılır :

- (1) Yakın IR bölge ($12500-4000 \text{ cm}^{-1}$),
- (2) Orta IR bölge ($4000-650 \text{ cm}^{-1}$),
- (3) Uzak IR bölge ($650-100 \text{ cm}^{-1}$).

Orta IR bölge, genellikle sadece "IR bölge" olarak ifade edilir ve pratikte organik kimyacıları en çok ilgilendiren bölge olarak bilinir⁽²⁴⁾.

Her organik maddenin karakteristik IR spektrumu vardır. Bu özellikten yararlanılarak bilinmeyen maddeleri teşhis etmek çok uygulanan bir yöntemdir. Bunun için teşhis edilecek maddenin spektrumu standard spektrumlar ile band-band kıyaslanır ve madde ile aynı spektrumu veren standard saptanarak bilinmeyen madde teşhis edilir.

IR spektrum molekülün tümü için karakteristik olmasına karşın, molekülde bulunan fonksiyonlu grupları da tanımlar. Değişik maddelerin içerdiği aynı fonksiyonlu gruplar, spektrumda aynı veya birbirine oldukça yakın frekanslarda absorpsiyon bandları verirler. Örneğin doymuş alifatik ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler ve esterlerde bulunan karbonil grubuna ait karakteristik band $1715-1750 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Organik moleküllerdeki fonksiyonlu grupların (vinil, karbonil, amin,

merkaptan, halojen, hidroksil, vb.) karakteristik grup frekanslarını gösteren cetveller hazırlanmıştır⁽²⁵⁾. Bu cetvellerden yararlanılarak bir maddenin spektrumundan maddenin içerdği gruplar ve maddenin yapısı hakkında önemli bilgiler edinilebilir.

2. Teori :

Bir molekül radyasyon absorblarsa enerjisi artar. Artan enerji (ΔE), molekülün elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinden birini, ikisini veya üçünü birden değiştirebilir. 100 cm^{-1} den küçük dalga sayılarında enerji absorpsiyonu, molekülün sadece dönme enerjisini artırır, $10000-100 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR radyasyonun absorblanması, molekülün titreşim ve dönme enerjilerini artırır. Daha yüksek dalga sayılarındaki (UV) enerji absorpsiyonu ise molekülün dönme, titreşim, elektronik enerjilerinin tümünün artmasına neden olur. Absorblanacak enerjinin frekansı, atomların kütleleri, geometrisi ve ayrıca atomlar arasındaki bağların kuvvet sabitleri tarafından saptanır.

IR spektrumdaki absorpsiyon bandlarının yerleri, dalga boyu veya dalga sayısı ile ifade edilir. Dalga boyu (λ) birimi mikron (μ), dalga sayısı ($\tilde{\nu}$) birimi cm^{-1} dir. Dalga sayısı terimi yerine "frekans (ν)" ifadesinin kullanılması yaygınlaşmış bir alışkanlıktır. Oysa frekans, c ışık hızını göstermek üzere, c/λ ya eşit bir terimdir. ν 'nın gerçek değerinde, ışık hızının fonksiyonu unutulmamak koşulu ile, dalga sayısının frekans terimi ile ifade edilmesinde önemli bir hata yapılmış olmaz⁽²⁵⁾.

Bu kısa açıklamalar ışığında, radyasyon absorblayan bir molekülün ΔE enerji artışını aşağıdaki bağıntı ile verebiliriz :



- 69 -

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\tilde{\nu}c ; \quad \nu = \frac{c}{\lambda} ; \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

SI birimlerine göre :

- ΔE = molekülün absorbladığı enerji (J)
- h = Planck sabiti (6.626×10^{-34} J.S.)
- ν = frekans (s^{-1} , Hz)
- c = ışık hızı (ms^{-1})
- λ = dalga boyu (μ veya $\mu m = 10^{-6}$ m)
- $\tilde{\nu}$ = dalga sayısı (cm^{-1})

Spektrumdaki absorbsiyon bandlarının şiddetleri, transmittans (T) veya absorbans (A) terimleri ile tanımlanır. Bu terimler :

$$T = \frac{I}{I_0} , \quad A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$$

bağıntıları ile ifade edilir. Burada :

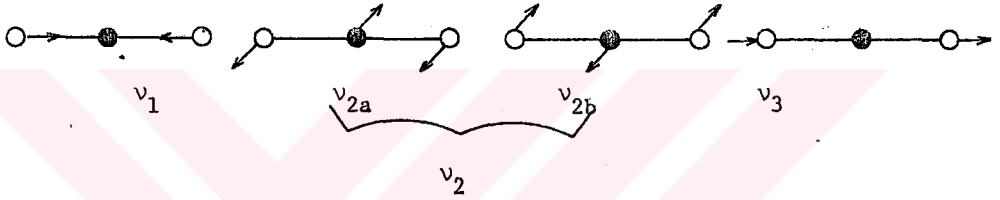
- I_0 = örneğe gönderilen radyasyonun şiddeti,
- I = örnekten geçen radyasyonun şiddeti,
- ϵ = molar absorpsivite,
- b = hücre kalınlığı (cm),
- C = örneğin konsantrasyonudur (mol/l).

Klasik teoriye göre, elektromagnetik radyasyonun bir molekül tarafından absorblanması, normal titreşim sırasında molekülün dipol momentinde değişiklik olması koşuluna bağlıdır. Normal titreşim sırasında bir molekülün dipol momentı değişmiyorsa veya dipol momentı sıfır olan (CO_2 gibi) bir molekülde değişken moment oluşmuyorsa, bu titreşim



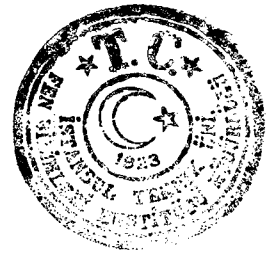
IR-inaktiftir. IR-aktif bir titreşimin absorpsiyonu ile elde edilen bandın şiddeti (A), moleküldeki dipol moment değişikliğinin karesi ile doğru orantılıdır.

Lineer ve simetrik CO_2 molekülü için aşağıdaki dört normal titreşim şekli gösterilebilir :



v_2 ve v_3 normal titreşimleri molekülde değişken moment yaratırlar ve bu nedenle IR-aktif titreşimlerdir. v_1 normal titreşimi ise IR-inaktiftir. Simetrik olmayan bir molekülün dipol momenti daima sıfırdan büyük olacağından normal titreşimlerinin tümünün IR-aktif olması beklenir. Ancak molekülün simetri özellikleri nedeni ile bazı titreşimler engellenir. Örneğin $\text{C}=\text{C}$ gerilme bandının trans-dikloroetilen spektrumunda bulunmamasına karşın cis-dikloroetilen spektrumunda olduğu görülür. Yani bir molekülün IR spektrumundaki temel absorpsiyon bandları, molekülün dipol moment ve simetri özellikleri tarafından beraberce belirlenir.

Moleküldeki simetri özelliklerinin önemi nedeni ile normal titreşimler simetri sınıflarına ayrılır. Tüm simetri özelliklerini (simetri eksen, simetri düzlemi, simetri merkezi, vb) içeren normal titreşimler, simetrik titreşimlerdir (v_1 gibi). Bunun dışında kalan titreşimler ise simetri özelliklerinin bir kısmını içerirler (v_2 ve v_3 gibi). Bu tür normal titreşimler IR-aktif titreşimlerdir.



Normal titreşimlerin sınıflandırılmasında bir molekülün simetri özellikleri ile potansiyel ve kinetik enerjilerinin değişmemesi gerçeği önem taşır. Bir molekülün simetri ve enerji durumları, "grup teorisi" adı altında teorik olarak analiz edilerek normal titreşim frekanslarının sayısı tam olarak saptanabilir. Buna normal titreşim analizi denir.

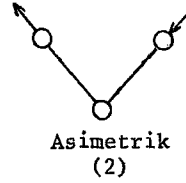
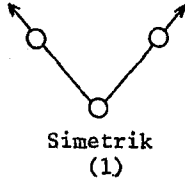
Bir molekülde bulunan her atom, diğer atomlara göre X, Y, Z koordinatları ile tanımlanır. Örneğin n atomlu bir molekülde $3n$ serbestlik derecesi söz konusudur. Lineer olmayan bir molekülün 3 dönme ve 3 kayma "translasyon" serbestlik dereceleri olduğundan, $3n-6$; lineer bir molekülde ise dönme serbestliği 2 olduğundan $3n-5$ titreşim serbestlik derecesi (temel titreşim) bulunur. Örneğin 3 atomlu su molekülünün $3 \times 3 - 6 = 3$ temel titreşim vardır ($3652, 3756, 1596 \text{ cm}^{-1}$). Bunlardan ilk ikisi birbirine çok yakın frekanslarda bulunduğundan geniş ve tek bir band halini alırlar.

Moleküler titreşim :

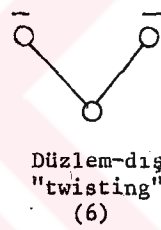
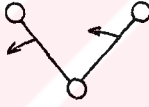
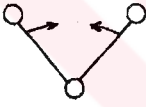
- (1) Gerilme "Stretching" titreşimler,
- (2) Bükülme "Bending" titreşimler.

olarak ikiye ayrılırlar. Gerilme titreşimi, atomlar arasındaki açıklığın uzayıp kışalmasına neden olan ve bağ eksenini boyunca gerçekleşen düzenli hareketlerdir. Bükülme titreşimi moleküldeki atomlardan biri veya bir grubu hareketsiz kalmak üzere diğer atom veya atom gruplarının hareketsiz birim ile aralarındaki bağ açılarını değiştirecek şekildeki düzenli hareketlerdir. Bükülme titreşimleri, ayrıca düzlem içi ve düzlem dışı bükülme olarak gruplandırılır.

Üç atomlu bir grubun (CH_2 gibi) gerilme ve bükülme titreşimleri aşağıdaki gibi gösterilebilir :



Gerilme Titreşimleri



Bükülme Titreşimleri

Burada CH_2 nin, molekülün sadece bir grubu olması nedeni ile $3n-6$ kuralı geçerli değildir.

IR spektrum,

- (1) Temel titreşim bandları ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$),
- (2) Overton bandlar ($2\nu_1, 2\nu_2$),
- (3) Kombinasyon bandları ($\nu_1+\nu_2, \nu_1+\nu_3, \dots$)

nın tümünü içerir. Temel titreşim bandları, genellikle hesapla bulunan sayıdan az olur. Bunun nedenleri çeşitlidir; bazı simetrik titreşimler, 2,5-15 μ dışında kalan titreşimler, birbirine çok yakın frekanslarda



bulunan ve üstüste düşen frekanslar gibi nedenler, temel titreşim bandlarının sayısını azaltır.

Gerilme frekanslar, Hooke kanununun uygulanması ile yaklaşık olarak hesaplanabilir. Örnek olarak basit bir X-Y grubunu (C-H gibi) alalım. X ve Y atomları arasında X-Y bağı boyunca periyodik uzayıp-kısılma hareketi vardır. Bu hareket bir helezon ile bağlanmış X, Y taneciklerinin osilasyonu gibi düşünülebilir. Hooke kanunundan aşağıdaki ifade çıkarılabilir :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)}$$

burada;

h = Planck sabiti

k = X-Y bağının kuvvet sabiti

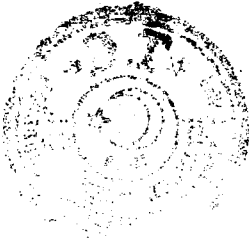
m = İndirgenmiş kütle $(m = \frac{M_H M_C}{M_H + M_C})$

Örneğin C-H gerilme dalga sayısı;

$$M_H = 1.01/6.02 \cdot 10^{23}, \quad M_C = 12.00/6.02 \cdot 10^{23},$$

$$k = 5 \times 10^5, \quad \tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$$

bulunur. Deneysel sonuçlar, bu yöntemle hesaplanan değerlerden kısmen farklılıklar gösterir. Bu durum, hesaplama bulunan değerlerin, atomlar arasındaki bağın kuvvet sabiti ve atomların kütleleri esas alınarak saptanmasından ileri gelir. Oysa molekül içinde, örnek olarak aldığımız C-H bağımsız bir grup değildir. C-H bağının ve C, H atomlarının değerleri, komşu atom ve grupların etkisi ile kısmen değişir. Ayrıca molekülün katı, sıvı, gaz halde bulunuşu da titreşim frekansını değiştiren etkenlerdir.



3. Enstrumantasyon :

Modern "double-beam" IR spektrofotometrede beş ana bölüm vardır:

- (1) Radyasyon kaynağı,
- (2) Örnek bölgesi,
- (3) Fotometre,
- (4) "Grating" (mono-kromator),
- (5) Detektör (termokupl).

Radyasyon kaynağı, 1000-1800°C ye ısıtılan Zr/Th/Ce oksitleri veya SiC₂ çubuktur. Kaynaktan gelen radyasyon uygun konumdaki iki ışık demetine ayrılarak örnek ve referans hücrelerinin bulunduğu örnek bölgesinde toplanır. Referans hücreden geçen ışık demeti döner bir aynaya yansıtılır. Döner ayna ışın demetini sırası ile,

- (1) Optik sistemin dışına yansıtır,
- (2) Başka bir aynaya geçirir.

Örnek hücresinden geçen ışık demeti de aynı döner aynaya yansıtılır ve sırası ile,

- (1) Optik sistemin dışına geçirilir,
- (2) Referans hücreden geçirilen ışık demetinin geldiği aynaya yansıtılır.

Fotometre bölgesi denilen bu bölgede her iki ışık demeti birleşir ve griş slitine gönderilir.

Işık demetlerinin ikisi de aynı şiddette ise sistem optik yönden ölüdür, yani spektrumda band görülmez.



Birleşen ışık demeti slitten monokromator bölgeye girer ve bir ayna ile gratinge yansıtılır. Gratingde çeşitli frekanslara ayrılan ışık demeti aynı aynaya tekrar yansıtılır ve buradan da çıkış slitine gönderilir. Çıkış slitine gelen ışık demetinin frekans aralığı, giriş slitinin genişliğine ve gratingin ayırma gücüne bağlıdır. Gratingin dönmesi ile çıkış slitine belirli frekanslardaki ışık demetleri yansıtılır. Radyasyonun yolu üzerin e otomatik olarak çıkan filtreler, ışık demetinden istenmeyen frekanslardaki ışığı absorblar, gerekli olanı geçirirler.

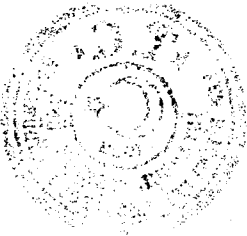
Çıkış slitinden sonra ışık yansıtılarak detektöre gönderilir. Burada gelen ışığın enerjisi ısıtma etkisi ile saptanır. Detektör, referans ve örnekten geçen ışık demetlerini sıra ile gördüğünden, radyasyon şiddetindeki değişiklik sinyalinin alır. Amplifiye edilen sinyal, referans ve örnek ışık demetlerini eşit şiddete getirecek şekilde optik "attenueteri" ayarlar. Optik attenueterdeki değişme miktarı, numunenin absorbladığı enerji ile doğru orantılıdır. Attenueterin hareketi, kaydedici kalem ile çizilir.

4. Örnek hazırlama :

IR spektroskopisi tekniği gaz, sıvı ve katı örneklerle uygulanabilir.

Gaz örnekler, uygun gaz hücreleri içinde analiz edilirler. Gaz hücreleri birkaç cm.den 40 m.ye kadar kalınlıkta olabilir. Standard spektrofotometrelerde 10 cm.den uzun örnek bölgesi bulunmadığından hücre kalınlığı çok sayıda optik yansıtma sistemleri ile artırılır.

Sıvı örnekler sıvı hücrelerinde incelenir. Sıvı hücreleri, KBr, NaCl veya AgCl tuzlarından hazırlanmış şeffaf levhalardır. Bir çift



levha arasına, kalınlığı bilinen metal veya teflon conta konarak hücreler metal bir tutucuya yerleştirilir. Örnek, hücre içine konur ve spekturumu alınır.

Sıvı örnekler ya doğrudan doğruya veya çözelti halinde analiz edilirler. Örneğin spektrumu doğrudan alınıyorsa 0.025-0.050 mm., çözelti halinde alınıyorsa 0.05-1 mm. kalınlıktaki hücreler kullanılır. Çözeltinin spektrumu alınırken referans hücreye çözgen konursa, örneğin saf spektrumu elde edilir. Çözgen saf, kuru ve çalışmanın önem taşıdığı IR bölgede geçirgen olmalı, örnekle kimyasal reaksiyon vermemelidir.

Katı örnekler, ezme, sıkıştırma veya film tekniği ile hazırlanır. Ezme yönteminde, katı örnek ince toz haline getirilir ve uygun bir taşıyıcı (nujol, fluorolube gibi) içinde dağıtılır ve sıvı hücresi içinde spektrumu alınır. Sıkıştırma yönteminde, örnek ve kuru KBr beraber toz haline getirilerek bir kalıpta basınç altında (10000-15000 pound/in²) sıkıştırılır. Hazırlanan pellet, pellet tutucu içine yerleştirilerek spektrumu alınır. Film hazırlama tekniği ise çoğunlukla polimer maddelere uygulanır. Bunun için polimer madde uygun bir çözgünde çözülür, çözelti düz yüzey üzerine dökülür ve çözgen buharlaştırılır. Yüzey üzerinde kalan film tabakası alınarak spektrumu çekilir.

5. Spektrumun İncelenmesi :

IR spektrum, belirli ve kesin kurallara göre incelenmez. Ancak bir maddenin spektrumu çizilirken dikkat edilmesi gereken önemli hususlar vardır. Bunlar :

- (1) Absorbsiyon bandları uygun şiddette olmalıdır,
- (2) Spektrumu alınan örnek saf olmalıdır,
- (3) Spektrometre bir standarda karşı kalibre edilmelidir,
- (4) Örnek hazırlama yöntemi doğru seçilmelidir.



IR spektrumun $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan yüksek enerjili bölgesi, "fonksiyonlu grup" bölgesidir. Örneğin OH, NH, C=O gruplarının gerilme frekansları bu bölgede bulunur, Ayrıca düşük enerjili bölgelerde yer alan temel titreşim frekanslarının, overton ve kombinasyon bandları da bu bölgede çıkar. Bölgenin $1600-1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında, aromatik ve heteroaromatik moleküllerin keskin iskelet gerilme bandları bulunur.

$909-650\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki keskin bandlar aromatik olmayan yapıyı belirtirler. Karboksilli asit dimerleri, aminler ve amidlerin düzlem-dışı bükülme titreşimleri örnek olarak verilebilir. Bu bölgede aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin süstitüsyon durumunu tanımlayan düzlem-dışı C-H bending vibrasyon bandları da yer alır.

Spektrumun $1303-909\text{ cm}^{-1}$ aralığını kapsayan kısmı, parmak-izi "finger-print" bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölgedeki absorbsiyon bandları her molekül için karakteristik bir görünüm içindedir. Örneğin yüksek enerjili bölgede OH grubu teşhis edilmişse, bu grubun alkol veya fenol OH'ı olduğu $1260-1000\text{ cm}^{-1}$ de çıkan bandın yerine göre kesin olarak saptanır.

Organik moleküllerin karakteristik grup frekanslarını gösteren cetveller hazırlanmıştır. Bu cetvellerden yararlanılarak spektrumda bulunan bandların tanımladığı fonksiyonlu gruplar hakkında bilgi edinilebilir (25).



6. Kantitatif Analiz :

Bazı karışımların kantitatif analizleri genel kimyasal metodlarla yapılamaz. Özellikle benzer fiziksel ve kimyasal özellikler içe-

ren maddelerle izomer maddelerin analizleri özel yöntemler gerektirir. IR spektroskopisi tekniği bu özel yöntemlerden biridir.

Bir karışımın kantitatif analizinde, bileşenleri belirten absorpsiyon bandlarından şiddetli ve komşu bandlardan etkilenmeyen bandlar seçilir. Birbiri üzerine düşen (overlep) bandlar analiz için uygun değildir.

Kantitatif analizde Beer-Lambert kanunu kullanılır (bak Bölüm-2):

$$A_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I_{\lambda}} = \epsilon b C$$

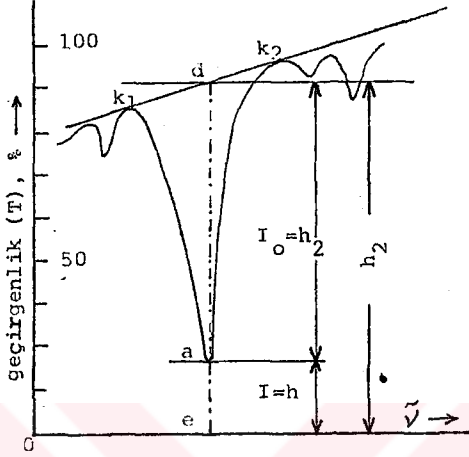
Yukarıdaki eşitliğe göre λ dalga boyundaki absorbans (A), konsantrasyon (C) ile lineer olarak değişir. Beer-Lambert eşitliği, örnekte hidrojen-köprüsü, molekül er birleşme gibi bazı özel durumların bulunması halinde uygulanamaz.

IR kantitatif analiz yönteminde band şiddetlerinin doğru olarak saptanması çok önemlidir. Bunun için çeşitli metotlar geliştirilmiştir, "base-line" alan, iç standard, diferansiyel metotları gibi⁽²⁷⁾.

"Base-line" metodunda, bir absorpsiyon bandının başlangıç (k_1) ve bitim (k_2) noktalarını birleştiren doğru, bandın "base-line"i olarak kabul edilir. Bandın tepe noktasından (a) geçirgenlik eksenine çizilen paralel doğrunun "base-line"i kestiği nokta (d) ile % 0 geçirgenlik noktası (e) arasındaki uzaklık (de) I_0 , d noktası ile e noktası arası (de) I ışık şiddetlerini ifade eder. I_0 ve I yerine, mm. cinsinden h_0 ve h_1 değerlerinin alınmasıyla A değeri hesaplanır.



- 79 -



$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{h_2}{h}$$

Absorbsiyon bandı asimetrik ve geniş bir görünümde ise, band şiddetinin saptanmasında "base-line" metodu uygulanamaz. Genellikle katı örneklerde görülen bu tür bandların şiddetleri alan metodu yöntemi kullanılır. Bandın kapsadığı alan, örnekteki madde konsantrasyonu belirttiğinden, band alanının doğru olarak saptanması yeterli olacaktır.

Band şiddetinin ölçülmesinde uygulanan "base-line" ve alan metodlarının her ikisi için de standard maddelere gerek vardır. Kantitatif tayininin yapılacağı örneklerin absorpsiyon değerlerinden, standard maddeler kullanılarak çizilen absorpsiyon-konsantrasyon kalibrasyon eğrileri yardımı ile madde miktarları hesaplanır.

Band şiddetinin saptanmasında kullanılan diğer yöntemlerden iç standard metodu katı örneklerle, diferansiyel metod ise çok bileşenli karışımlara uygulanır.

CETVEL - 1

PDB ve spindle oil'in özellikleri

Özellikler	PDB	Spindle Oil	Test Metodu
Yoğunluk, gr/cm ³			
15°C de	0.880	0.860	ASTM D 1298
20°C de	0.877	-	
25°C de	-	0.853	
API, 15°C	29.15	29.71	
Alevlenme Nok., °C	160	200	ASTM D 92
Akma Nok., °C	-25	-15	ASTM D 97
Viskozite, cst.			ASTM D 445
-10°C de	14800	170	
20°C de	357.1	33	
40°C de	77.8	16	
70°C de	17.5	7.0	
Anilin Nok. °C	69	-	ASTM D 611
Distilasyon, 760 mm			ASTM D 1160
i.K.N. °C	371	270	
% 5 "	390	375	
% 10 "	393	380	
% 30 "	403	390	
% 50 "	407	396	
% 70 "	415	410	
% 90 "	445	424	
S.K.N. "	477	456	
Verim, %	98.5	99.0	
Molekül Ağ. (ort.)	370	380	UOP 375/59
Brom Sayısı	0.312	-	-
Asidite	0.059	0.053	ASTM D 664



CETVEL - 2

H_2SO_4 ve SO_3 'ün sülfolayıcı özellikleri

Faktör	H_2SO_4	SO_3
Kaynama Nok, °C	330	44.8
Halojenli Organik- lerde Çözünürlülük	Çok az	Her oranda çözünür
Reaksiyon hızı	Yavaş	Ani ve hızla
Reaksiyon ısısı	Tamamlamak için ısı ister	Kuvvetli ekzotermik
Reaksiyonun faallığı	Kısmen	Tam
Kirlenmiş artık asit	Önemli miktarda	Yok
Yan ürün teşekkülü	Az	Bazı hallerde çok
Reaktör büyüklüğü	Büyük	Minimum
Reaksiyon karışımı- nın viskozitesi	Düşük	Bazı hallerde yüksek



CETVEL - 3

Mono-alkil benzen (DDB) standardı absorbsiyon değeri

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	C (gr/100ml)	h (mm)	h_1 (mm)	h_2 (mm)	A	Şekil
1030	4.30	10.5	68.0	78.5	0.062	10 a
"	9.00	19.5	58.0	77.5	0.126	10 b
"	18.16	37.5	45.0	77.5	0.236	11 a
"	32.83	48.0	28.0	76.0	0.434	11 b
"	42.31	55.5	19.5	75.0	0.585	12 a
"	59.07	61.5	12.0	73.5	0.787	12 b
765	4.30	43.0	43.5	86.5	0.299	10 a
"	9.00	60.0	26.5	86.5	0.514	10 b
"	18.16	75.5	11.0	86.5	0.896	11 a
"	32.83	84.0	2.5	86.5	1.539	11 b
"	42.31	-	-	-	-	12 a
"	59.07	-	-	-	-	12 b



CETVEL - 4

Para-di-alkil benzen (PDAB) standardı absorbsiyon değeri

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	c (gr/100ml)	h (mm)	h_1 (mm)	h_2 (mm)	A	Şekil
1015	7.79	18.5	58.5	77.0	0.119	15 a
"	10.56	23.5	53.0	76.5	0.159	15 b
"	17.25	34.5	40.5	75.0	0.268	16 a
"	24.29	43.0	31.0	74.0	0.378	16 b
830	7.79	43.5	40.0	83.5	0.320	15 a
"	10.56	51.0	32.0	83.0	0.414	15 b
"	17.25	66.5	16.5	83.0	0.702	16 a
"	24.29	73.5	9.5	83.0	0.941	16 b

CETVEL - 5

PDB de bulunan mono-alkil benzenlerin absorbsiyon değerleri

$\tilde{\nu}_{-1}$ (cm ⁻¹)	t (gr/100ml)	h (mm)	h_1 (mm)	h_2 (mm)	A	Şekil
1030	28.19	17.8	58.5	76.3	0.115	19 a
"	43.88	25.0	50.0	75.0	0.176	19 b
"	88.00	39.5	31.0	70.5	0.357	21 a
765	28.19	57.0	28.2	85.2	0.480	19 a
"	43.88	67.0	17.5	84.5	0.684	19 b
"	88.00	79.5	4.5	83.5	1.269	21 a

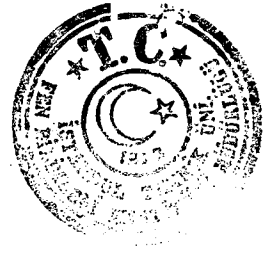


CETVEL - 6

PDB de bulunan para-di-alkil benzenlerin absorbsiyon değerleri

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	t (gr/100ml)	h (mm)	h_1 (mm)	h_2 (mm)	A	Şekil
1015	28.19	14.5	61.5	76.0	0.092	20 a
"	43.88	21.5	53.5	75.0	0.147	20 b
"	88.00	35.0	36.0	71.0	0.295	21 b
830	28.19	35.0	48.0	83.0	0.238	20 a
"	43.88	47.5	35.5	83.0	0.369	20 b
"	88.00	67.0	15.5	83.0	0.729	21 b

c = inorganik asit



CETVEL - 8

Proses-II sülfonasyon ürünlerinin bileşimi

S-II	Oleum (gr)	a (%)	H.S.A. (%)	M.Ağ. (ort)	TAN		b (%)	SO ₃ + H ₂ SO ₄ (%)	c (%)
					(mgr $\frac{KOH}{gr}$)	(NaOH, %)			
1	1778	40	60	470	134.1	9.56	55.5	4.45	4.83
2	1700	30.0	61.0	468	135.8	9.68	56.5	4.47	4.85
3	1510	42.3	57.7	466	138.1	9.85	52.8	4.90	5.32
4	1259	49.0	51.0	462	105.7	7.54	47.9	3.12	3.39
4'	1259	48.0	52.0	470	118.0	8.41	48.0	3.98	4.32
5	1122	54.5	45.5	465	77.6	5.53	43.9	1.62	1.75
6	831	66.2	33.8	483	65.9	4.70	31.9	1.90	2.06
7	566	76.8	23.2	494	39.4	2.81	22.3	0.93	1.01

H.S.A. = ham sülfonik asit

a = sülfolanmamış yağ

b = saf sülfonik asit

c = inorganik asit

CETVEL - 9

PDB nin sülfonasyon verimi
(Proses-I)

S-I	SO ₃ (gr/100 gr PDB)	b (%)	c (%)	M.Ağ. (ort.)	Verim (%)
1	175	61.9	6.28	463	87.7
1'	175	62.2	6.84	473	85.0
2	167	59.2	7.20	464	86.3
3	148	60.2	6.17	465	88.2
4	123	58.7	6.00	470	86.9
5	110	55.2	5.27	466	77.5
6	82	46.1	4.27	494	59.8
7	56	33.0	1.95	474	43.1

b = saf sülfonik asit

c = inorganik asit



CETVEL - 10

PDB nin sülfonasyon verimi
(Proses-II)

S-II	SO ₃ (gr/100 gr PDB)	b (%)	c (%)	M.Ağ. (ort.)	Verim (%)
1	175	55,5	4,83	470	74.0
2	167	56,5	4,85	468	75.3
3	148	52,5	5,32	466	76.7
4	123	47,9	3,39	462	62.0
4'	123	48,0	4,32	470	63.4
5	110	43,9	1,75	465	58.9
6	82	31,9	2,06	483	39.4
7	56	22,3	1,01	494	27.1

b = saf sülfonik asit

c = inorganik asit

CETVEL - 11

Değişik sıcaklıklarda ayrılan organik fazın bileşimi

a + b = 100 gr

S-I	T°C	Zaman (dak.)	TAN (mgrKOH/gr)	a (%)	b (%)	c (%)	a+b	a (gr)	b (gr)	c (gr)
4	25	30	343.1	29.1	51.3	20.1	80.41	36.2	63.8	25.0
		45	216.1	32.1	56.5	10.6	88.62	36.2	63.8	12.0
		120	195	33.1	58.4	8.9	91.56	36.2	63.8	9.7
		240	183	33.5	59.0	8.0	92.47	36.2	63.8	8.7
		300	181	33.6	59.1	7.9	92.63	36.2	63.8	8.5
		360	176	33.7	59.3	7.5	93.00	36.3	63.8	8.1
4	50	15	318	29.9	52.4	18.2	82.29	36.3	63.7	22.1
		30	234	32.2	56.4	11.9	88.62	36.3	63.7	13.4
		120	179.2	33.3	58.5	7.8	91.82	36.3	63.7	8.5
		240	170	34.0	59.5	7.1	93.44	36.3	63.7	7.6
		300	161	34.2	59.9	6.4	94.12	36.3	63.7	6.8
		360	158	34.3	60.1	6.2	94.34	36.3	63.7	6.5
4	70	5	287	31.2	53.4	15.9	84.59	36.8	63.2	18.8
		15	208	33.4	57.2	10.0	90.54	36.8	63.2	11.0
		30	176	34.2	58.7	7.6	92.95	36.8	63.2	8.1
		120	157	34.8	59.6	6.1	94.38	36.8	63.2	6.5
		240	143	35.2	60.3	5.1	95.43	36.8	63.2	5.3
		300	137	35.3	60.6	4.6	95.88	36.8	63.2	4.8
		360	132	35.5	60.8	4.2	96.26	36.8	63.2	4.4

a = sülfolanmamış yağ

b = saf sülfonik asit

c = inorganik asit



CETVEL - 12

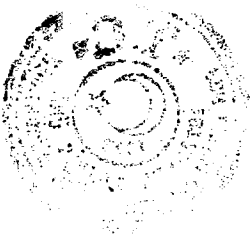
Değişik sülfonik asit içeren
Proses-I ve Proses-II ürünlerinin üretim reçeteleri

S	PDB (gr)	Oleum (gr)	Spinde Oil (gr)	a (%)	b (%)
I/S.1	100	130	66.7	36.3	63.7
I/S.2	100	130	80	43.8	56.2
I/S.3	100	130	140	50.6	49.4
I/S.4	100	130	150	50.8	49.2
II/S.1	100	167	66.7	39.4	60.5
II/S.2	100	167	80	44.9	55.1
II/S.3	100	167	140	41.3	49.7
II/S.4	100	167	150	58.7	41.3

a = sülfolanmamış yağ

b = sülfonik asit

a ve b değerleri a+b=100 bazına göre dir.



CETVEL - 13

Değişik sülfonik asit içeren ürünlerin bileşimi

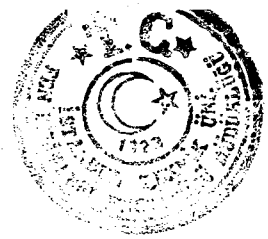
(Proses-I)

S	Zaman (dak.)	TAN ($\frac{\text{mgrKOH}}{\text{gr}}$)	a + b + c = 100			a+b (gr)	a + b = 100 gr*		
			a (%)	b (%)	c (%)		a (gr)	b (gr)	c (gr)
1	15	318	29.9	52.4	18.2	82.29	36.3	63.7	22.1
	30	234	32.2	56.4	11.9	88.62	"	"	13.4
	240	170	34.0	59.5	7.1	93.44	"	"	7.6
	300	161	34.2	59.5	6.4	94.12	"	"	6.8
	360	158	34.3	60.1	6.2	94.34	"	"	6.5
2	15	214	39.2	50.3	11.0	89.53	43.8	56.2	12.3
	30	194	39.6	51.2	9.5	91.02	"	"	10.4
	240	180	40.3	51.8	8.5	92.07	"	"	9.2
	300	145	41.5	53.2	5.8	94.67	"	"	6.1
	360	140	41.6	53.5	5.4	95.06	"	"	5.7
3	15	212	45.1	44.0	11.4	89.13	50.6	49.4	12.8
	30	159	47.1	46.0	7.4	93.07	"	"	8.0
	240	124	48.4	47.2	4.8	95.68	"	"	5.0
	300	123	48.5	47.3	4.7	95.76	"	"	5.0
	360	121	48.6	47.3	4.6	95.89	"	"	4.8
4	15	210	45.4	43.9	11.2	89.26	50.8	49.2	12.6
	30	163	47.2	45.6	7.7	92.76	"	"	8.3
	240	120	48.8	47.2	4.6	95.75	"	"	4.7
	300	118	48.9	47.3	4.4	96.11	"	"	4.6
	360	118	48.9	47.3	4.4	96.11	"	"	4.6

a = sülfolanmamış yağ

b = saf sülfonik asit

c = inorganik asit



CETVEL - 14

Değişik sülfonik asit içeren ürünlerin bileşimi

(Proses-II)

S	Zaman (dak)	TAN ($\frac{\text{mgrKOH}}{\text{gr}}$)	a + b + c = 100			a + b (gr)	a + b = 100 gr		
			a (%)	b (%)	c (%)		a (gr)	b (gr)	c (gr)
1	5	365	30.9	47.6	22.0	78.52	39.5	60.5	28.0
	15	155	37.1	57.2	6.2	94.31	"	"	6.6
	30	148	37.4	57.5	5.7	94.84	"	"	6.0
	240	144	37.5	57.7	5.4	95.13	"	"	5.7
	300	143	37.5	57.7	5.3	95.22	"	"	5.6
	360	142	37.5	57.8	5.2	95.29	"	"	5.5
2	15	139	42.7	52.3	5.5	95.04	44.9	55.1	5.7
	240	132	42.9	52.6	4.9	95.57	"	"	5.2
	300	129	43.1	52.8	4.7	95.79	"	"	4.9
	360	129	43.1	52.8	4.7	95.79	"	"	4.9
3	5	245	43.6	43.1	13.8	86.70	50.3	49.7	15.9
	15	130	47.9	47.3	5.2	95.26	"	"	5.5
	30	122	48.2	47.6	4.6	95.86	"	"	4.8
	240	118	48.4	47.8	4.3	96.16	"	"	4.5
	300	115	48.5	47.9	4.1	96.38	"	"	4.3
	360	114	48.5	47.9	4.0	96.45	"	"	4.2
4	5	117	56.1	39.4	5.0	95.5	58.7	41.3	5.2
	15	102	56.7	39.9	3.9	96.6	"	"	4.0
	30	100	56.8	40.0	3.7	96.8	"	"	3.9
	240	94	57.1	40.2	3.3	97.2	"	"	3.4
	300	93	57.1	40.2	3.2	97.3	"	"	3.3
	360	91	57.2	40.3	3.1	97.4	"	"	3.1

a = sülfolanmamış yağ

b = saf sülfonik asit

c = inorganik asit

CETVEL - 15

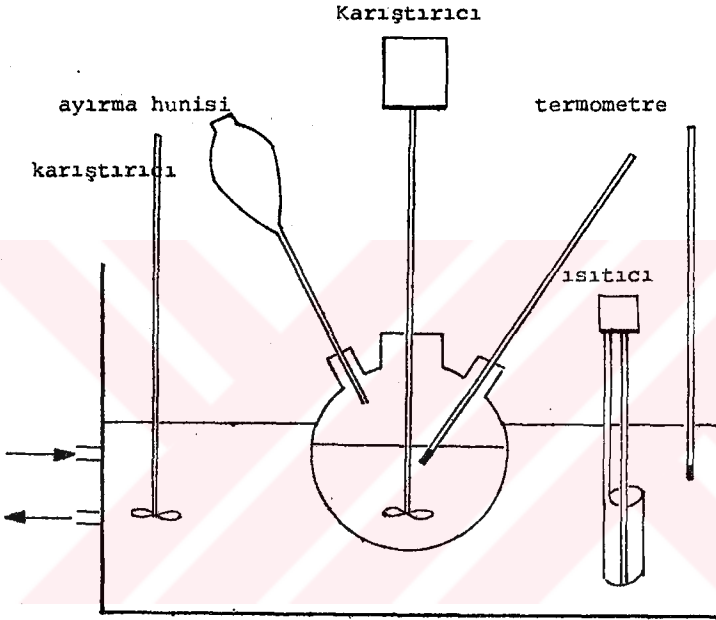
Aynı miktarda sülfonik asit içeren
Proses-I ve Proses-II ürünlerinin asit miktarları

S	b(gr)	c(gr)					
		5'	15'	30'	240'	300'	360'
I	63.7	-	22.1	13.3	7.6	7.0	6.6
"	60.5	-	20.0	12.2	7.1	6.6	6.2
"	56.2	-	17.2	10.6	6.3	5.9	5.6
"	49.7	-	12.9	8.3	5.2	5.0	4.7
"	41.3	-	7.4	5.3	3.8	3.7	3.6
II	63.7	-	7.0	6.5	6.1	6.0	5.9
"	60.5	28.0	6.6	6.1	5.7	5.6	5.5
"	56.2	-	6.0	5.5	5.2	5.1	5.0
"	49.7	15.9	5.2	4.8	4.4	4.3	4.2
"	41.3	5.2	4.0	3.7	3.3	3.2	3.1

b = saf sülfonik asit

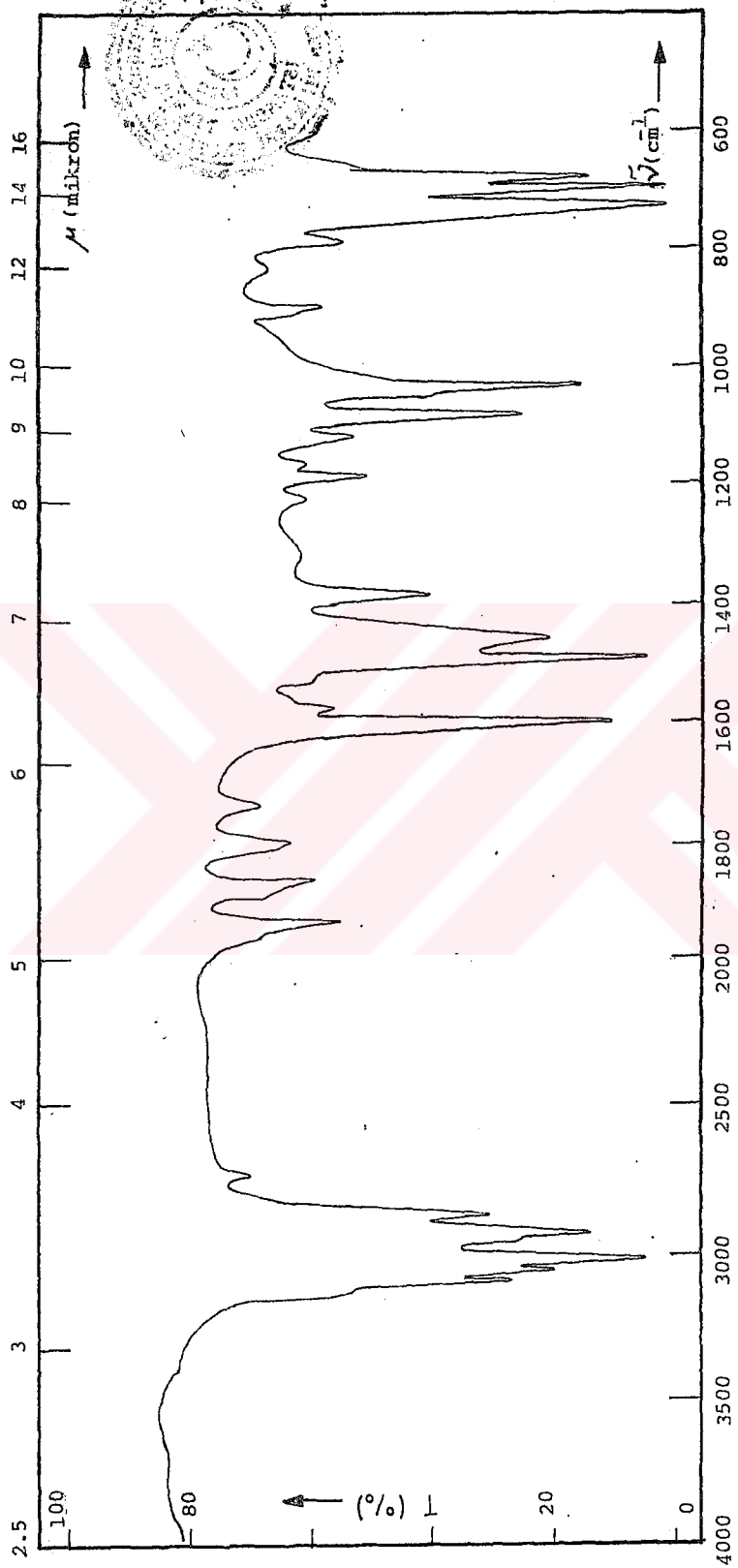
c = inorganik asit

' = dakika



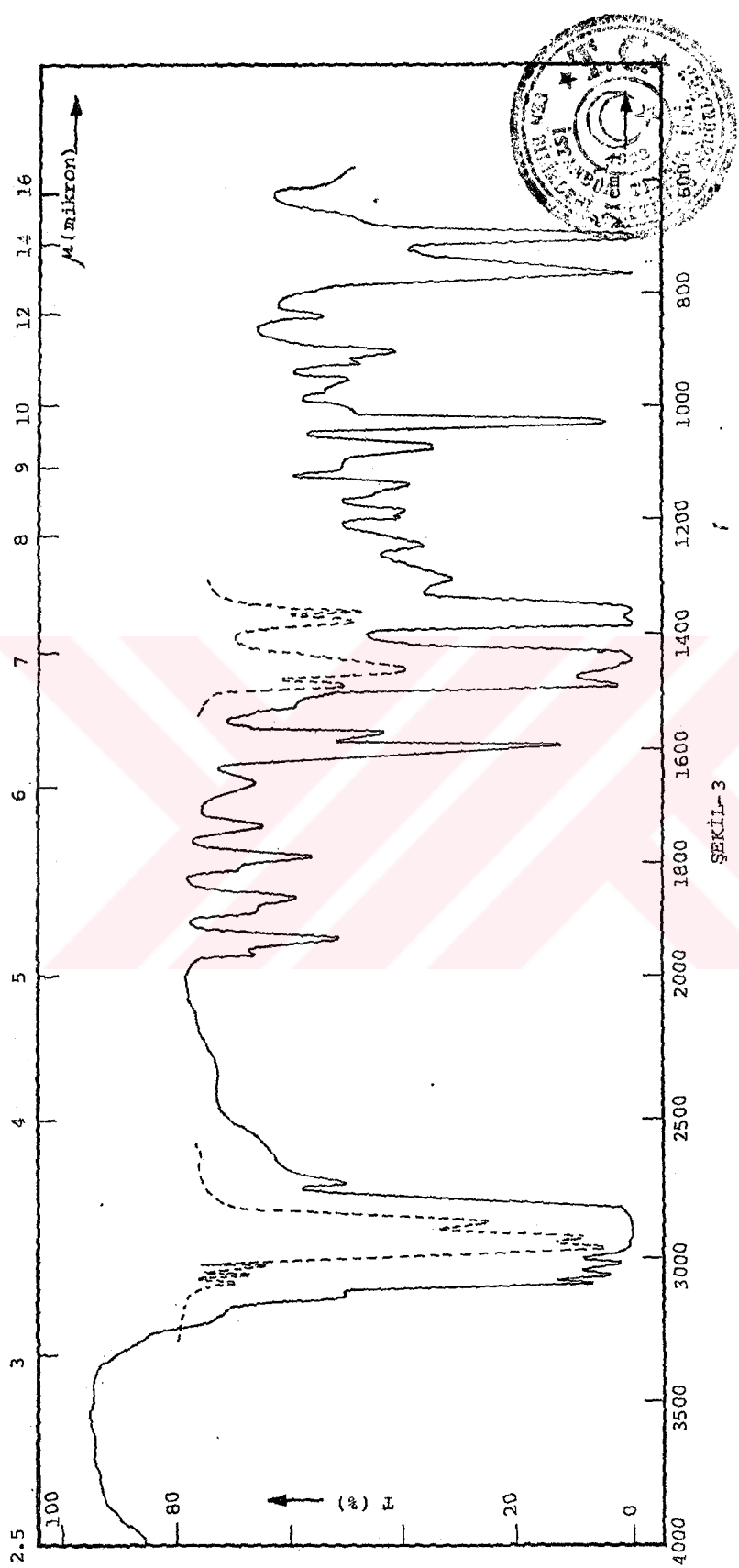
SEKİL-1

Sülfonasyon Reaktörü



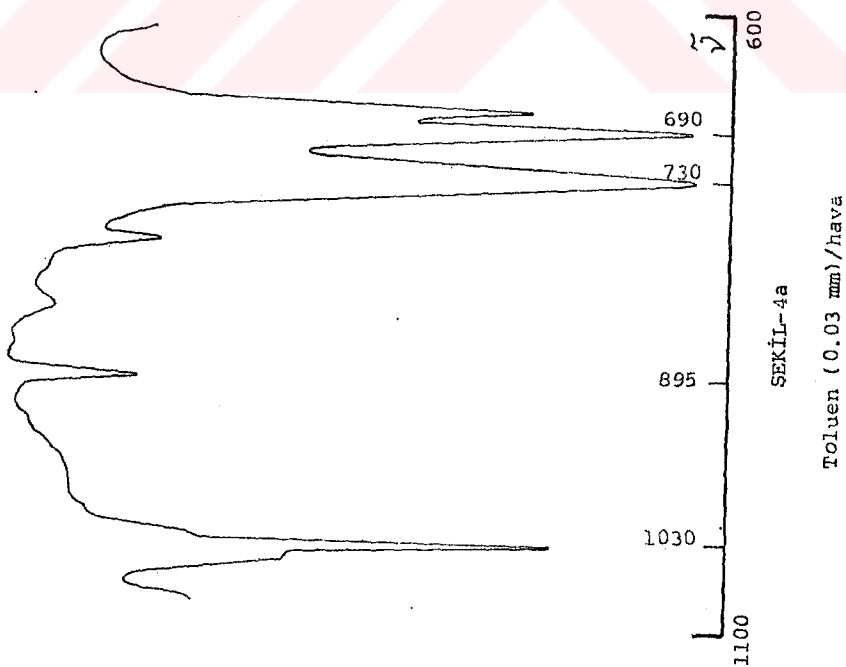
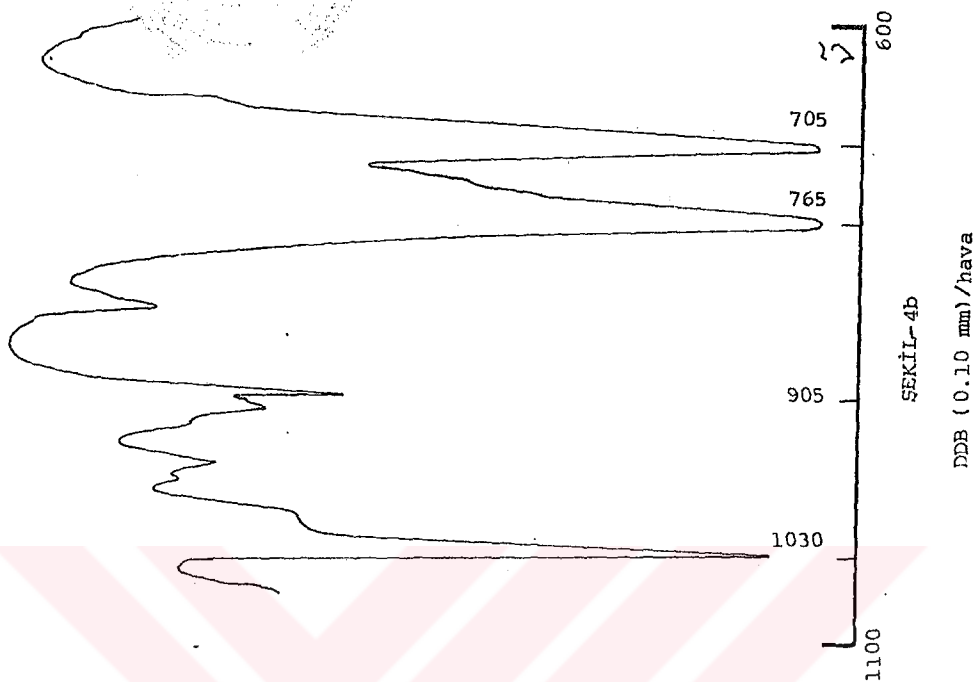
ŞEKİL-2

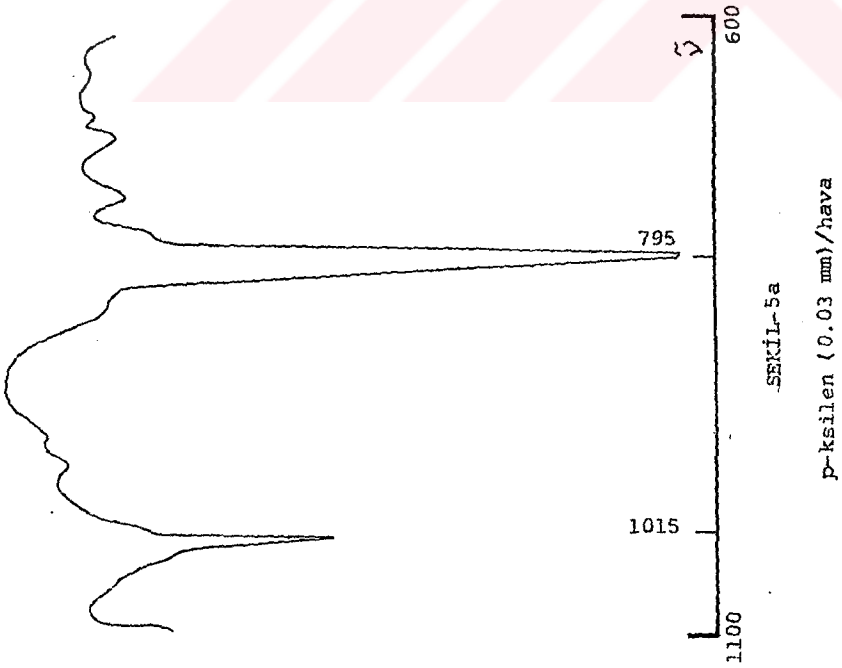
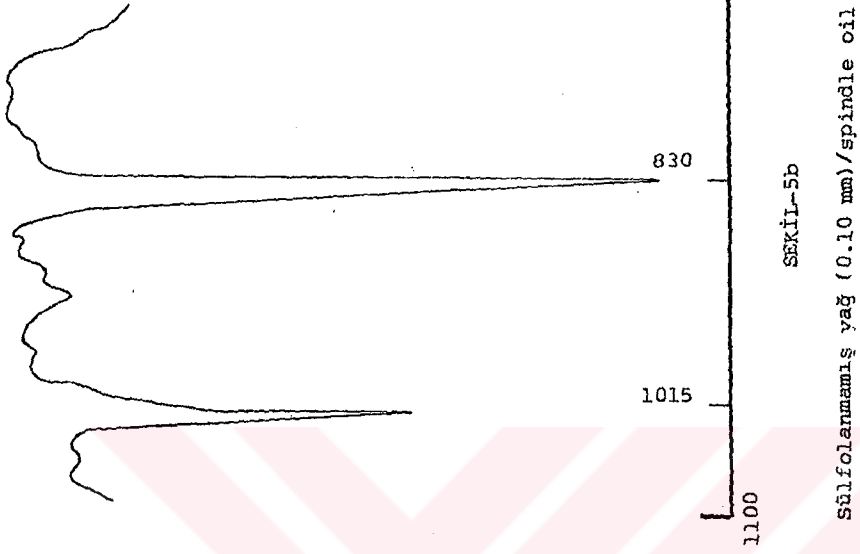
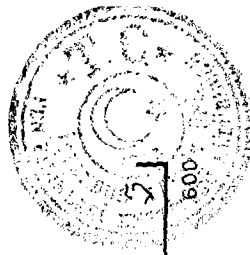
Toluen(0.03 mm) / hava

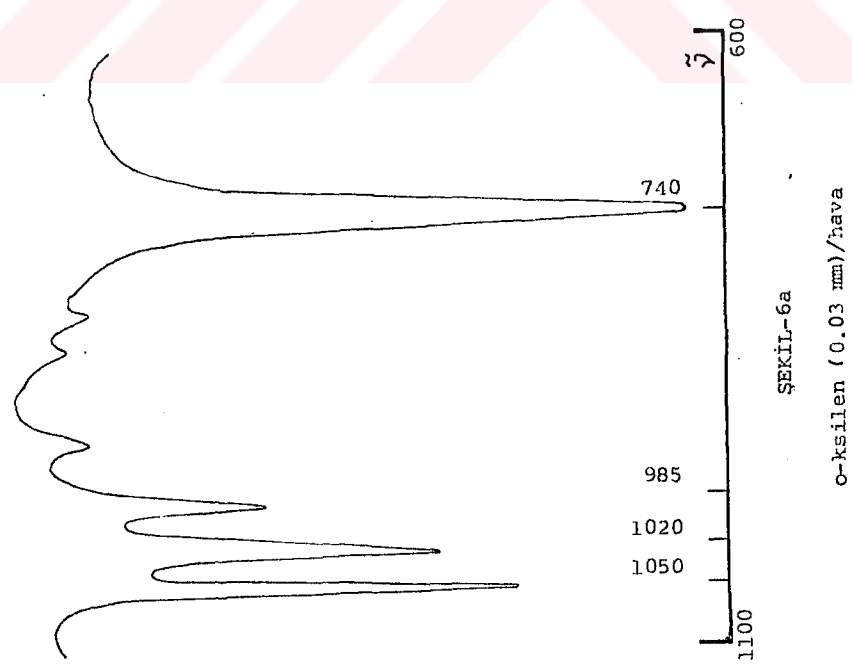
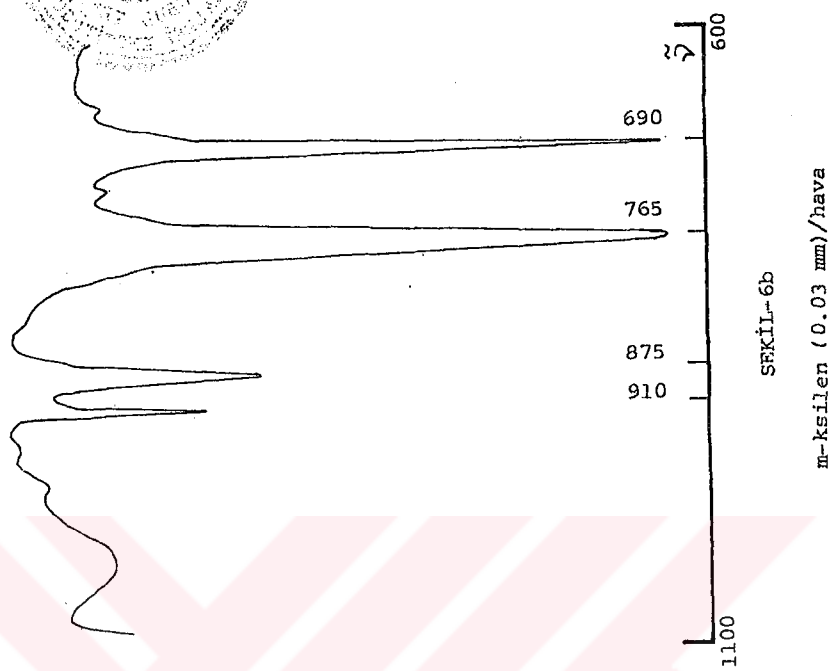


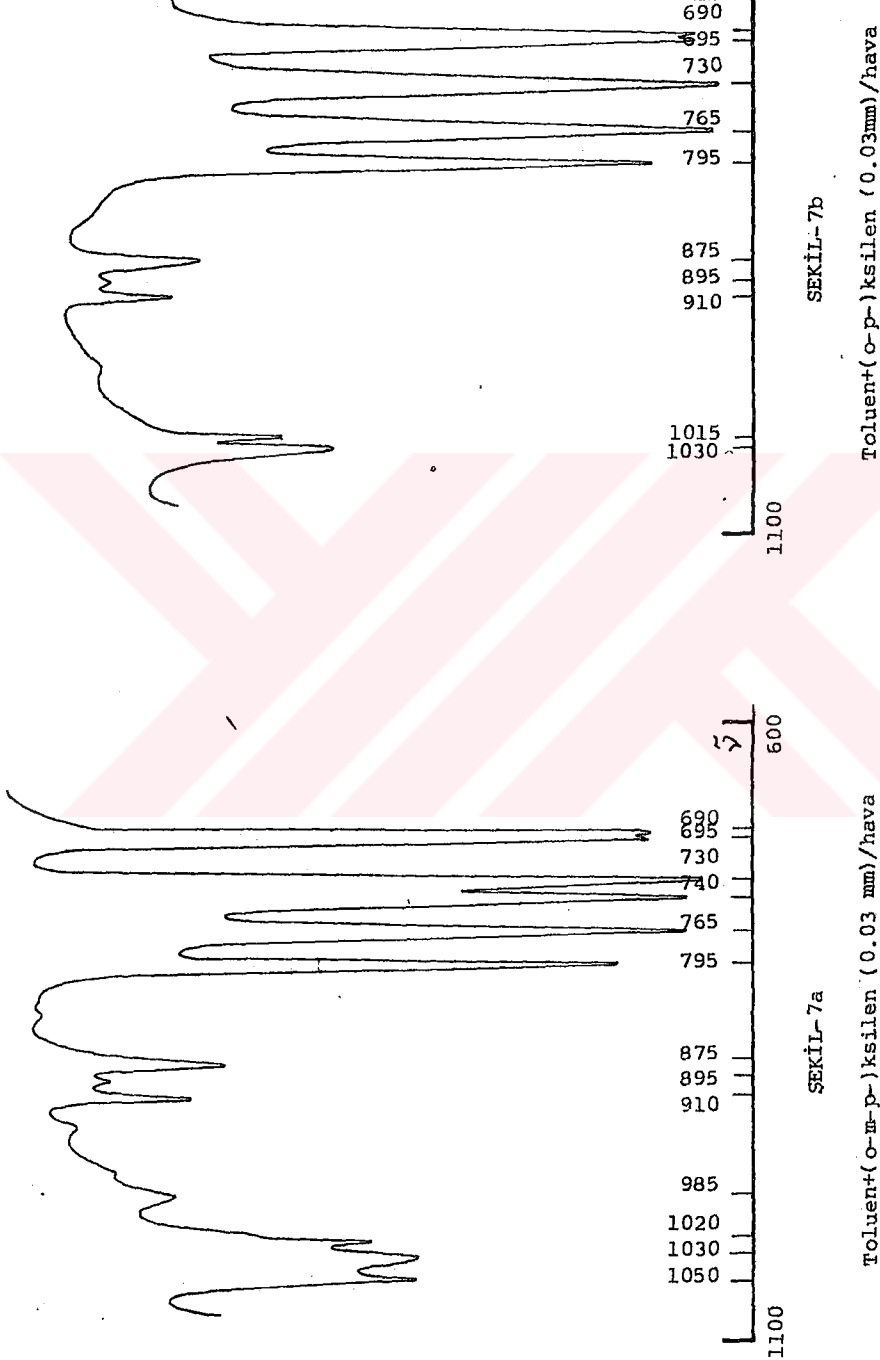
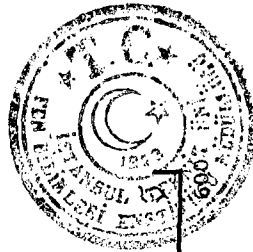
SEKIL-3

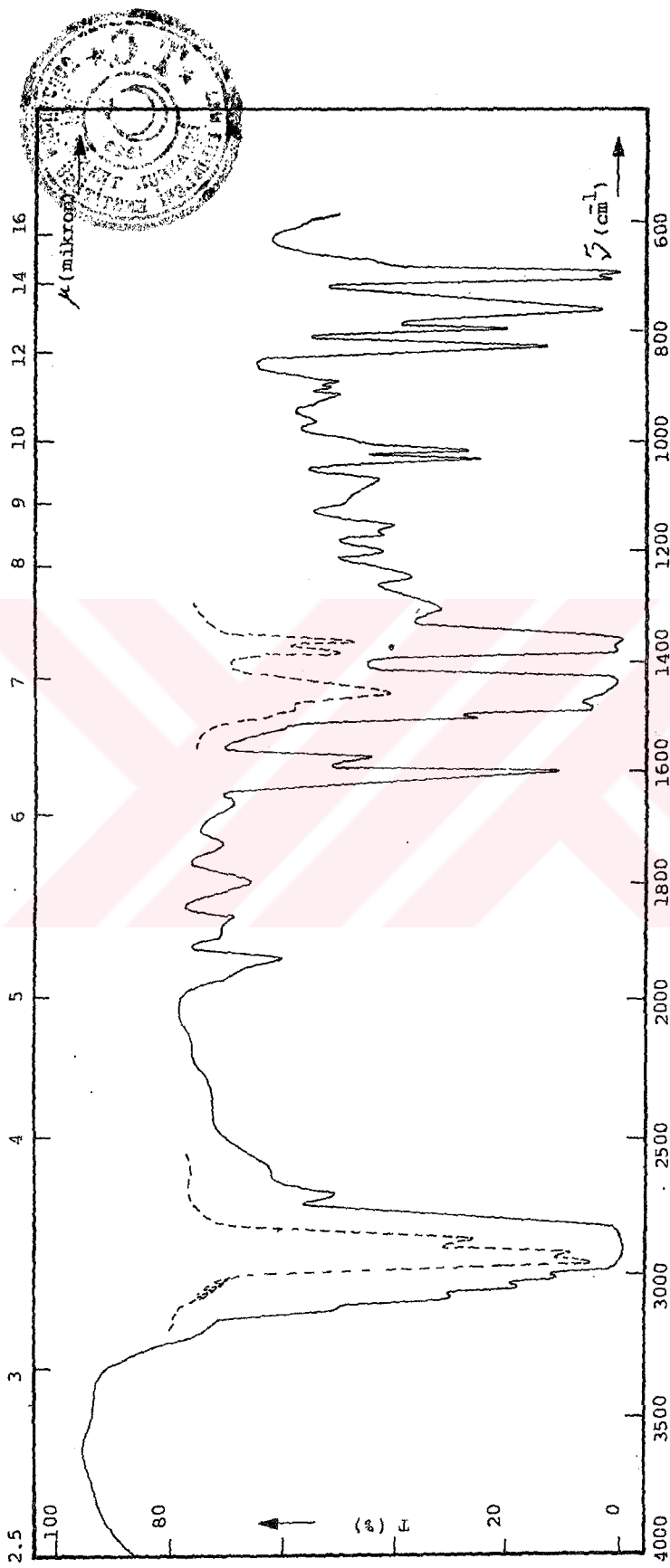
DOB (0.10 mm)/hava





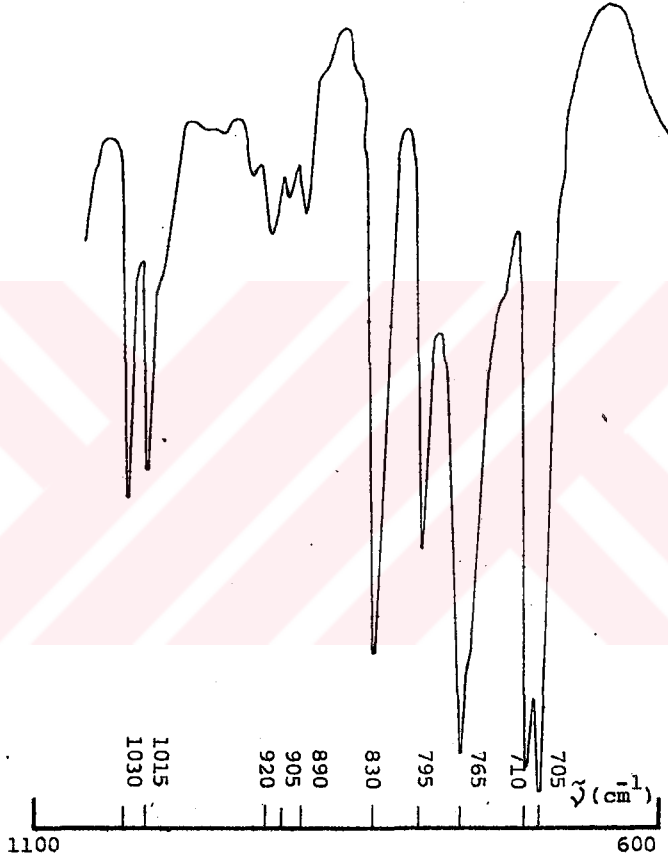
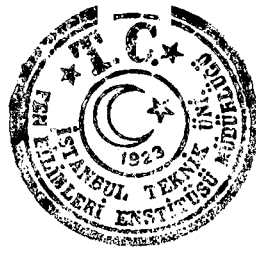






SEKİL-8

PDE (0.10 mm)/hava



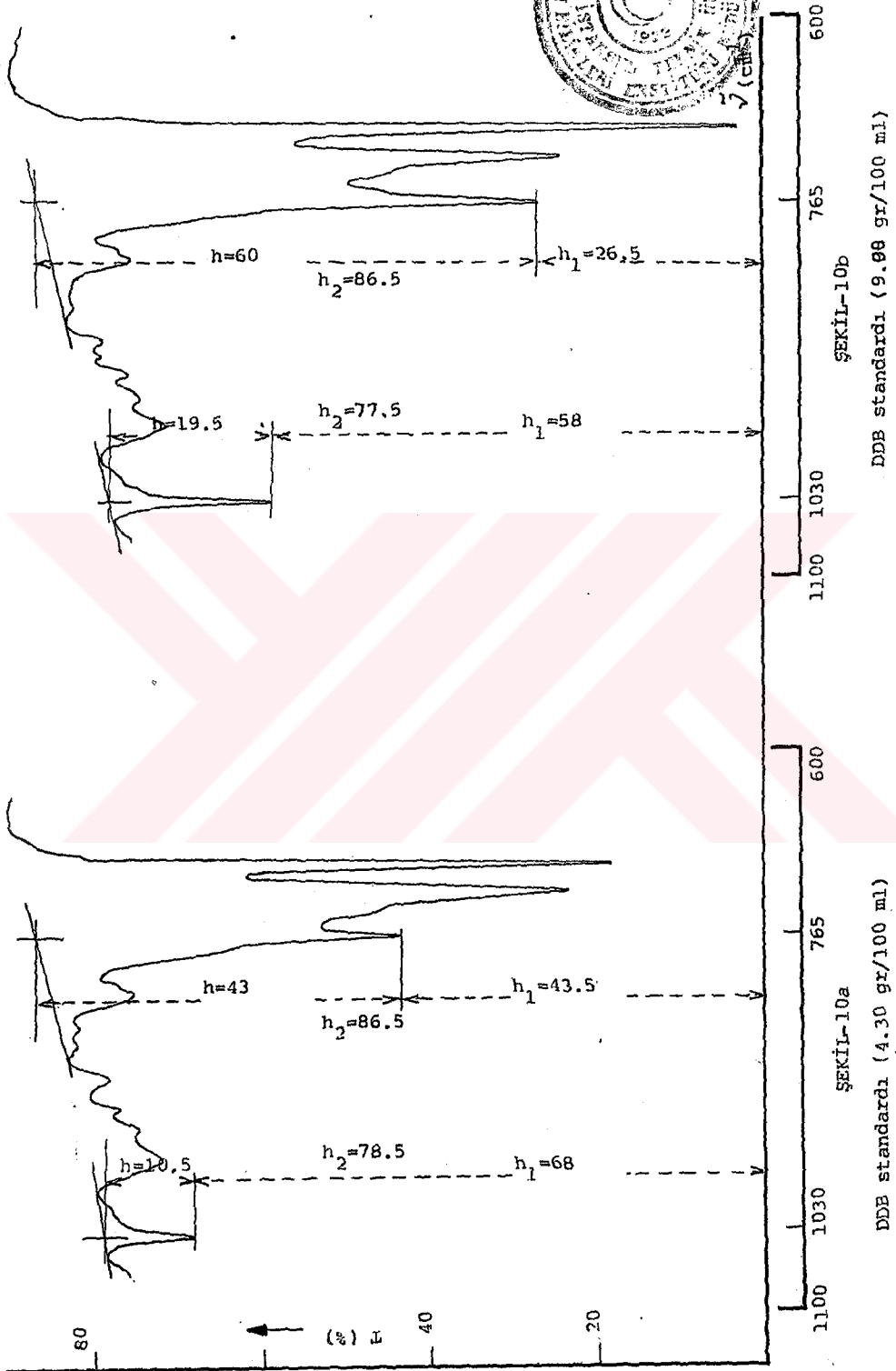
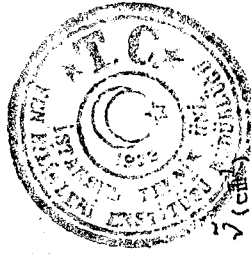
SEKİL-8a

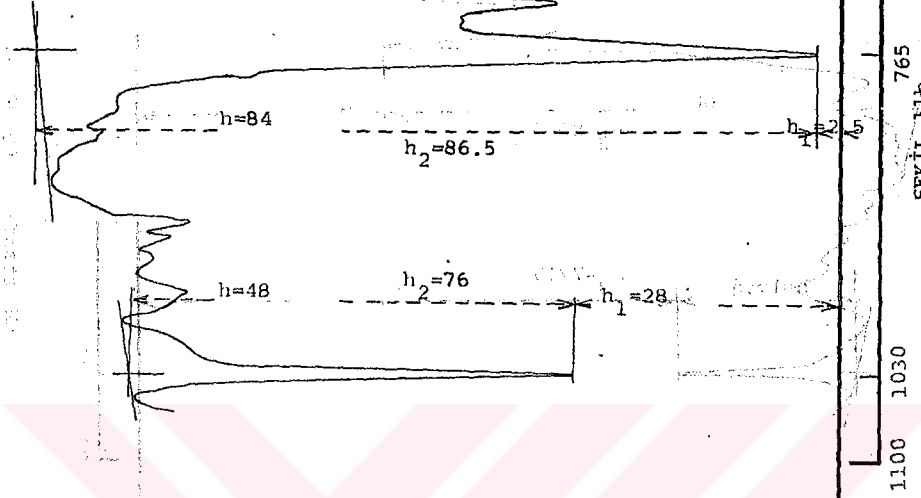
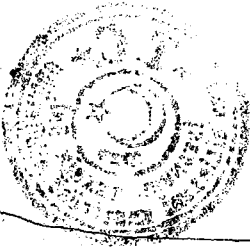
PDB (0.10 mm)/hava



ŞEKİL-9

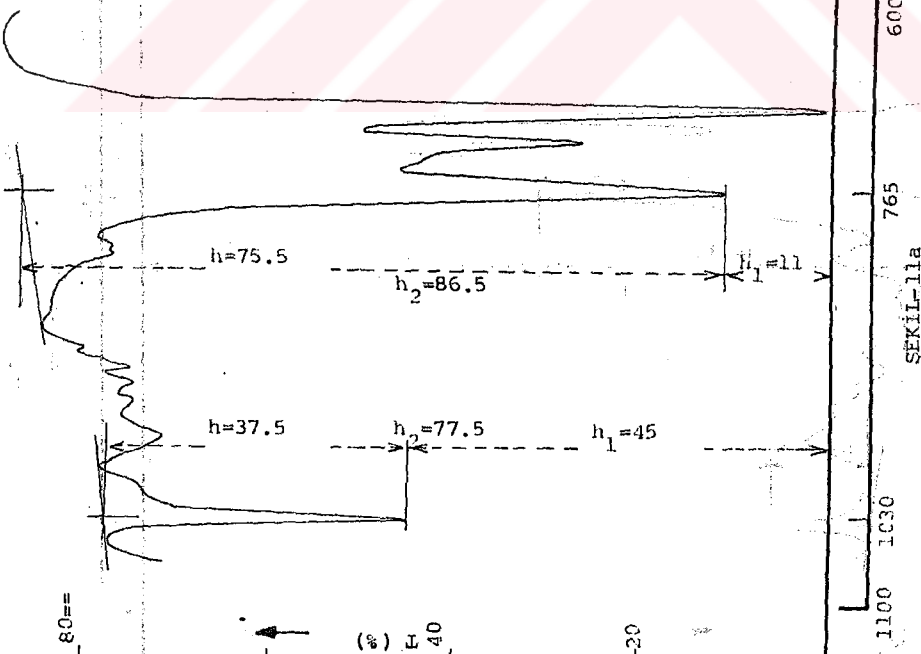
Spindle oil (0.10 mm)/hava





ŞEKİL-11b

DDB standardı (32.83 gr/100 ml)



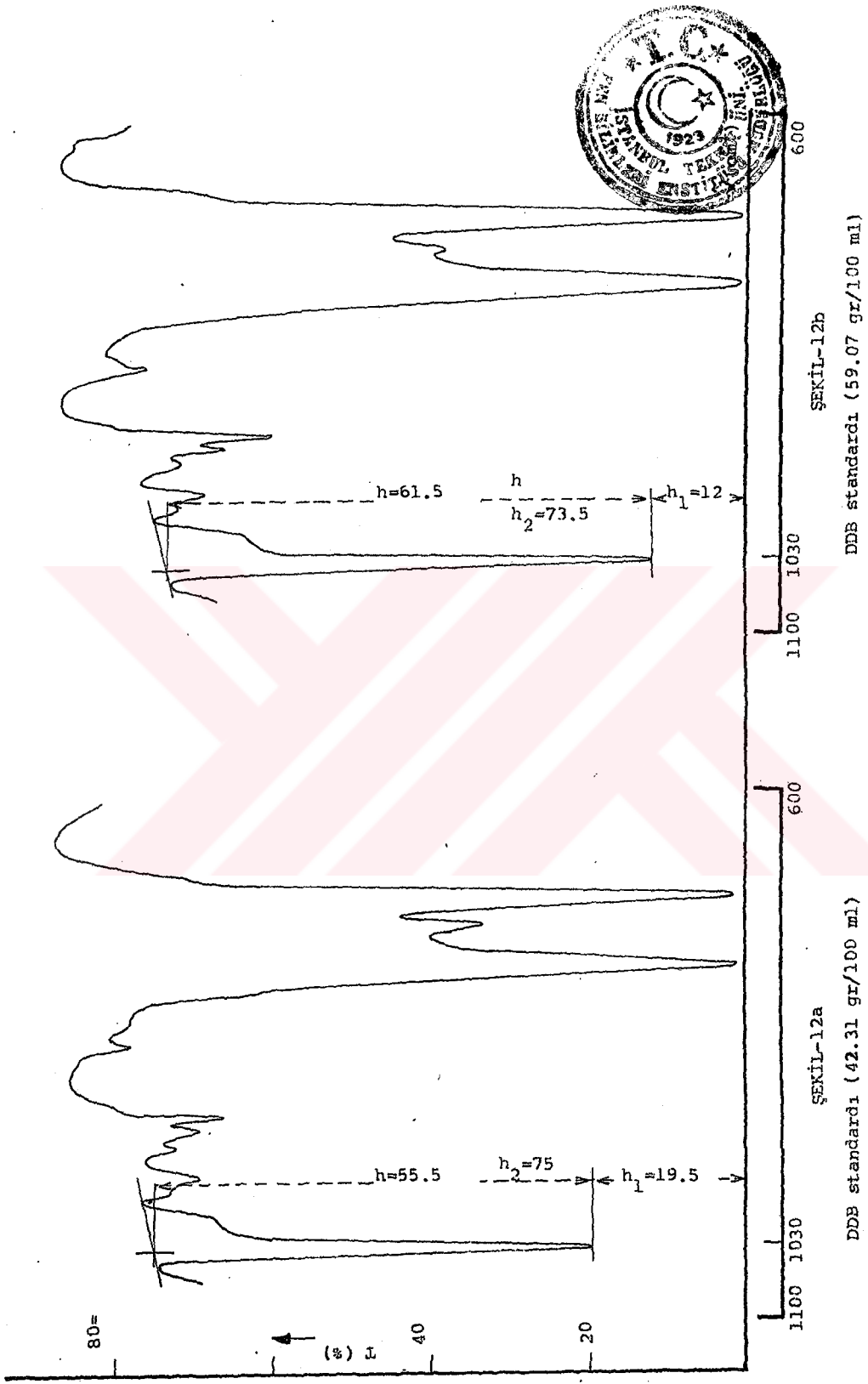
ŞEKİL-11a

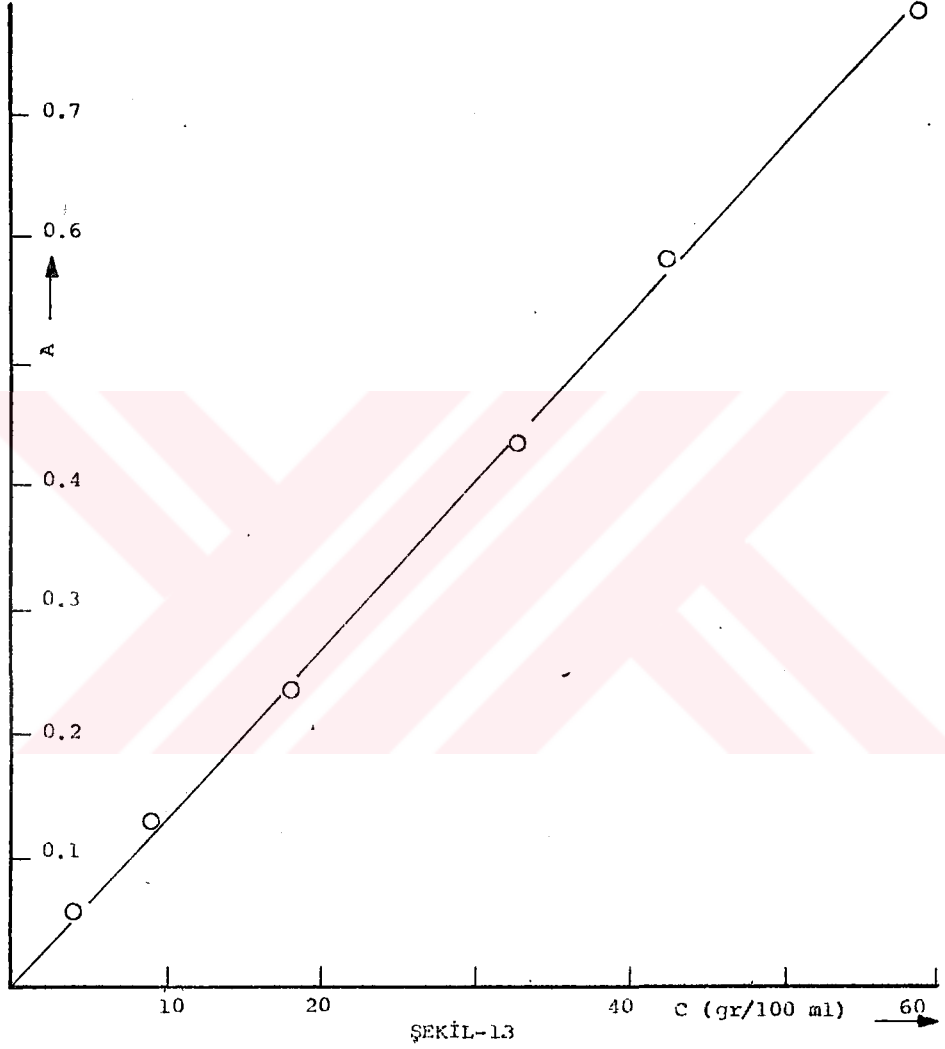
DDB standardı (18.16 gr/100 ml)

80=

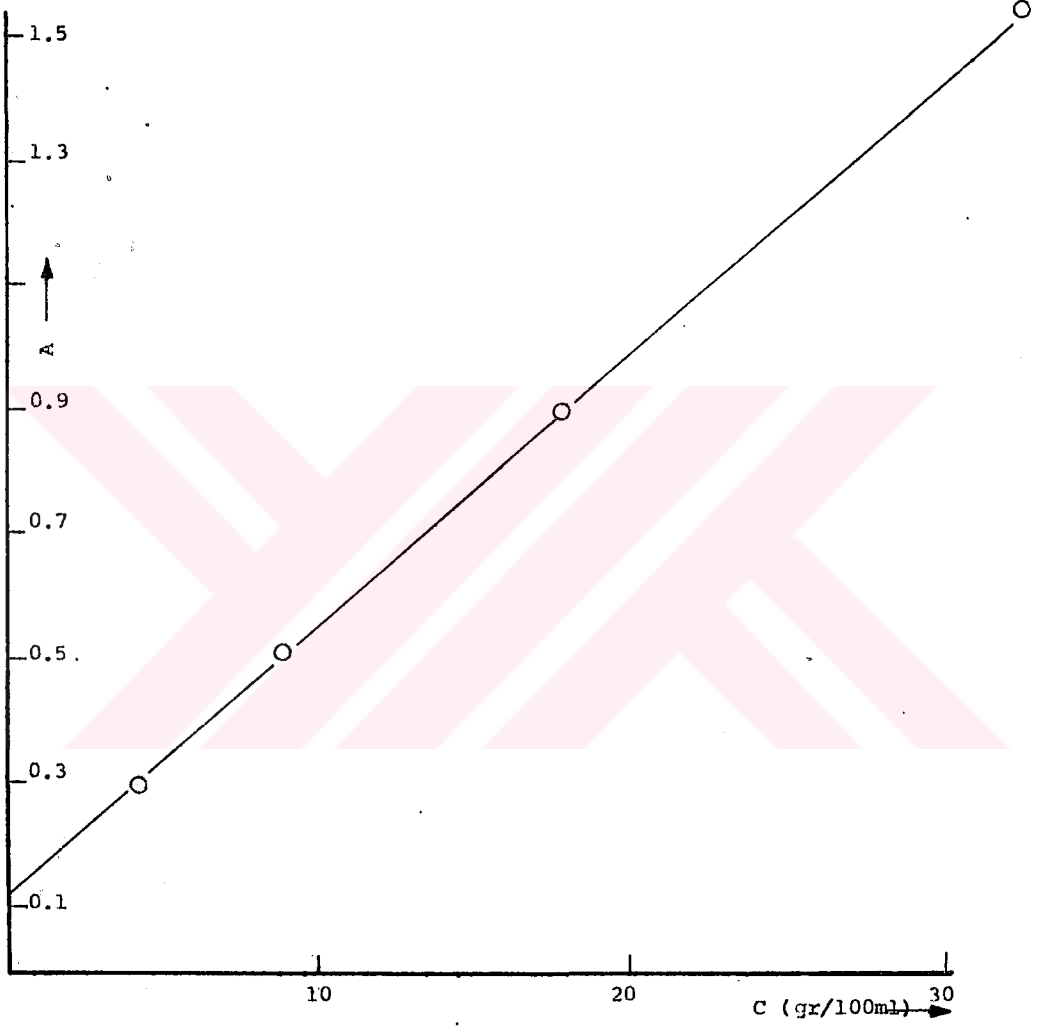
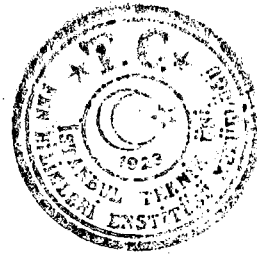
(%) 40

20



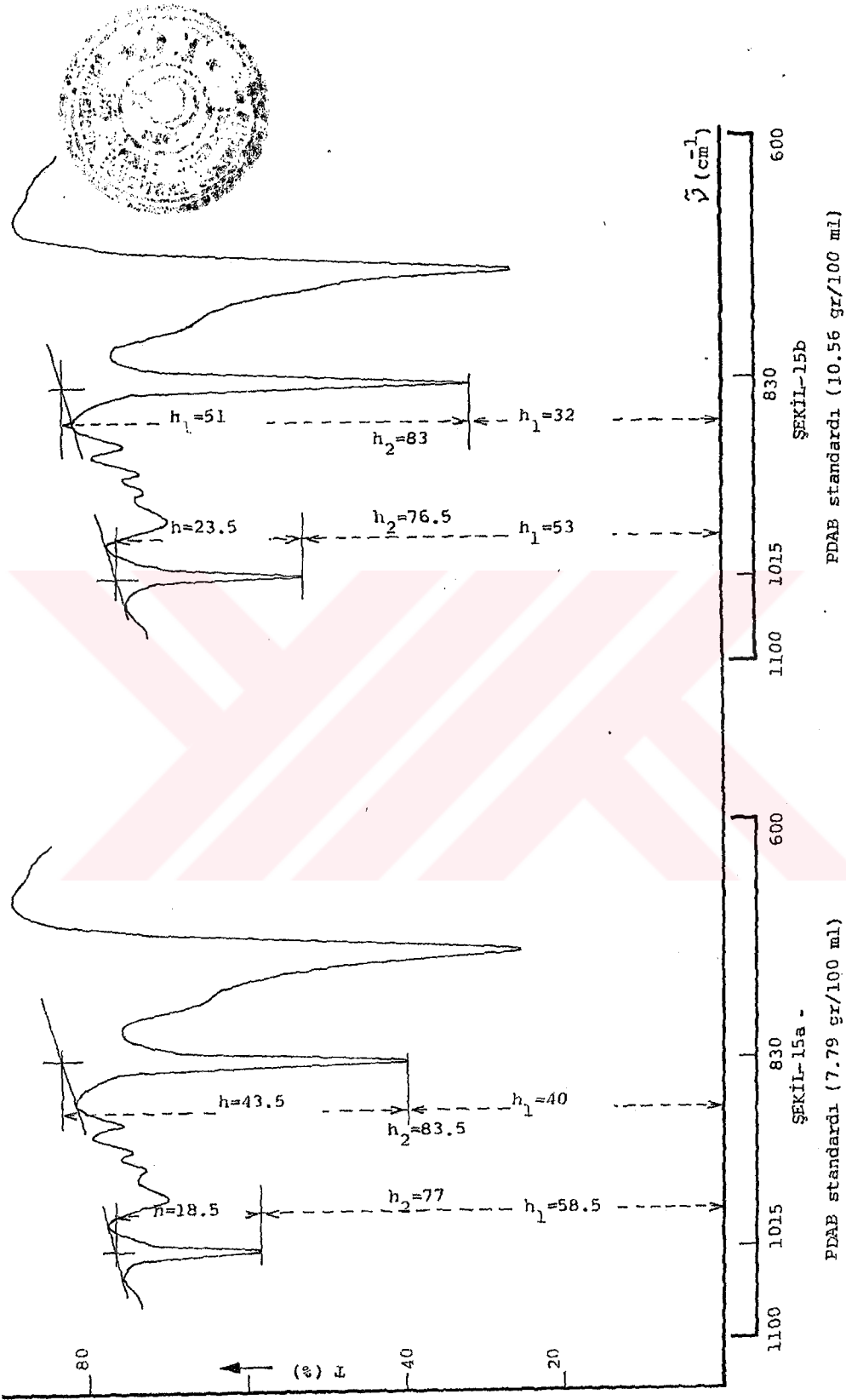


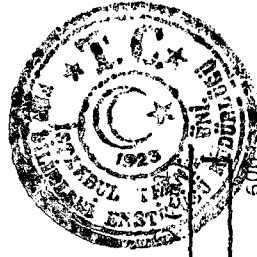
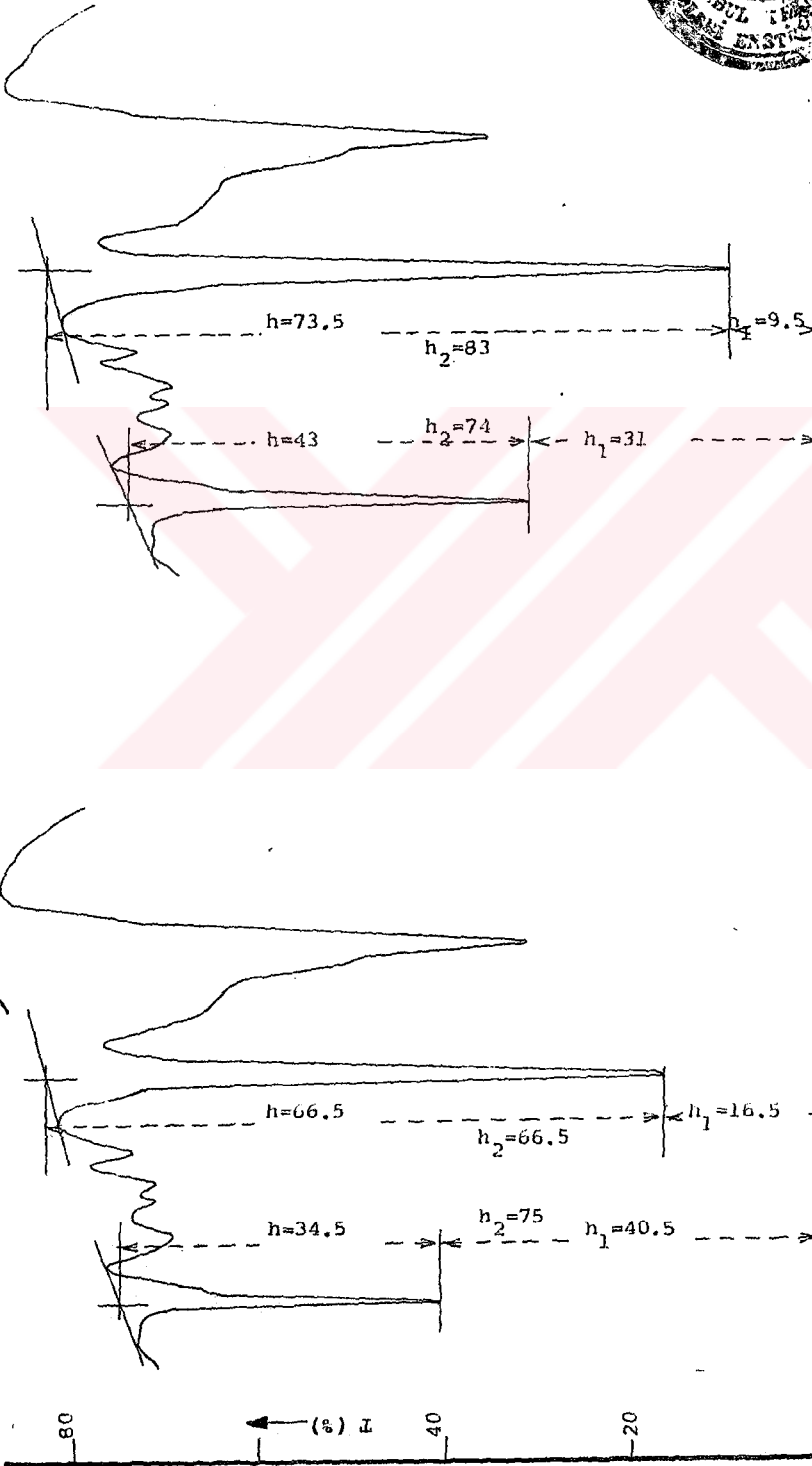
ŞEKİL-13
DDE kalibrasyon eğrisi ($\lambda = 1030 \text{ cm}^{-1}$)



ŞEKİL-14

DDB kalibrasyon eğrisi ($\lambda = 765 \text{ cm}^{-1}$)





830
ŞEKİL-16b

PDAB standardı (24.30 gr/100 ml)

1100 1015

600

830
ŞEKİL-16a

PDAB standardı (17.25 gr/100 ml)

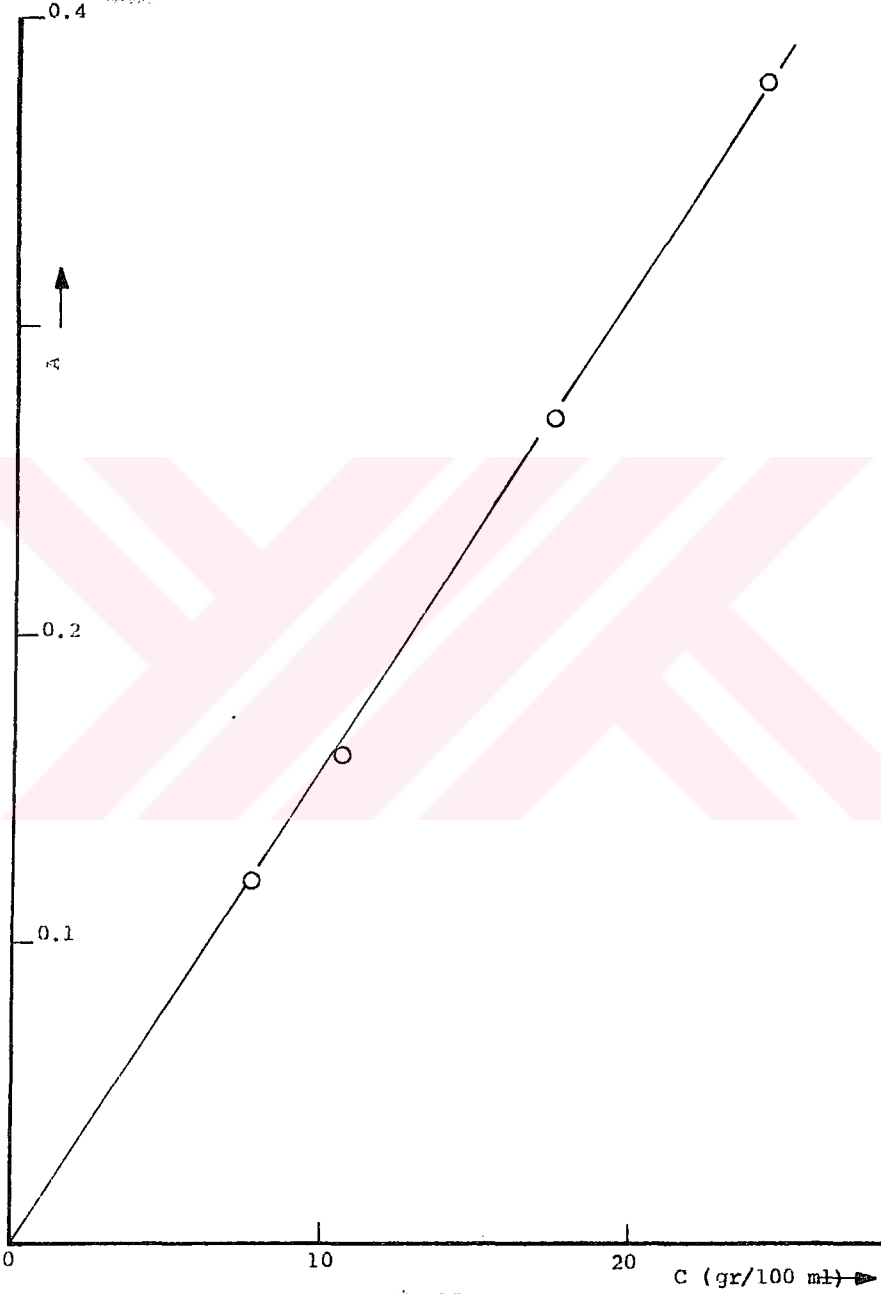
1100 1015

80

(%) I

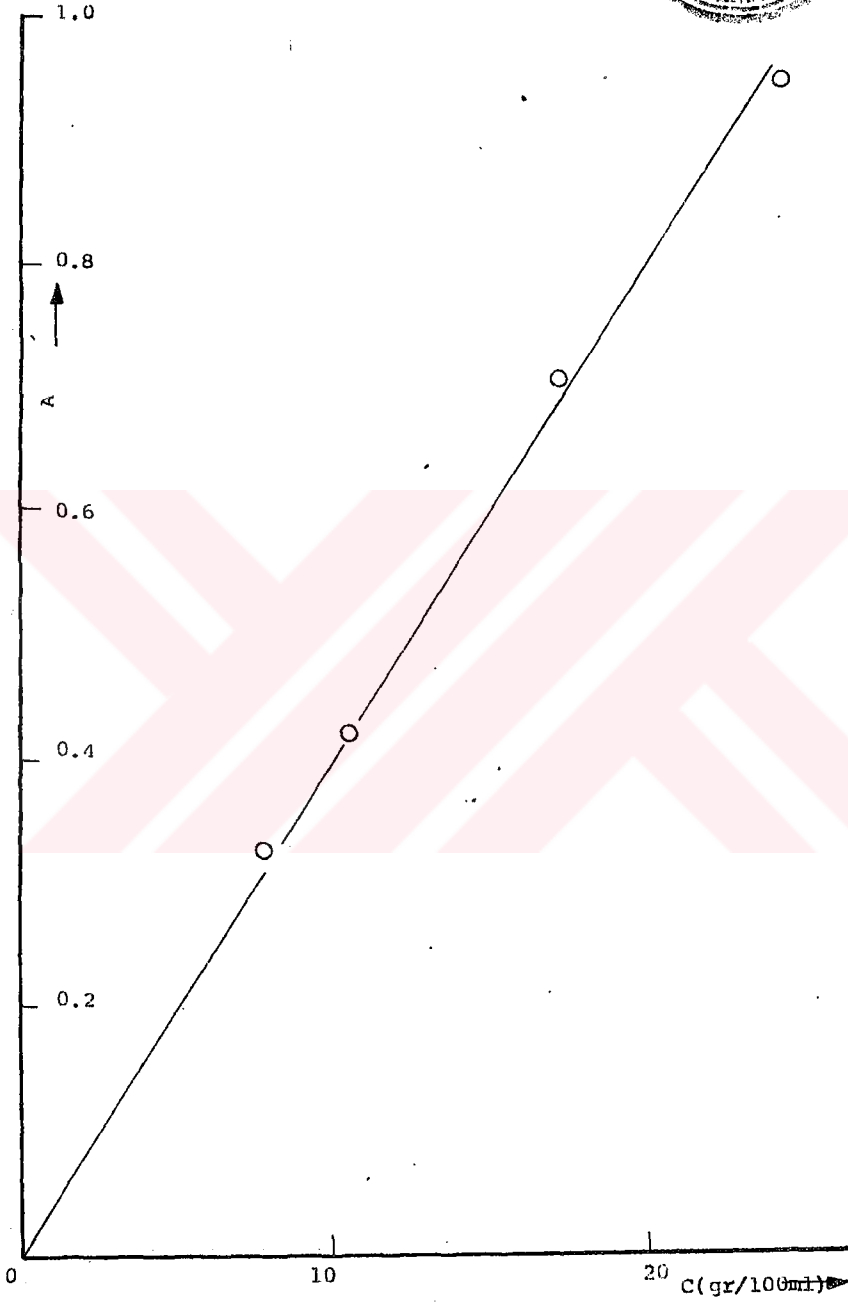
40

20



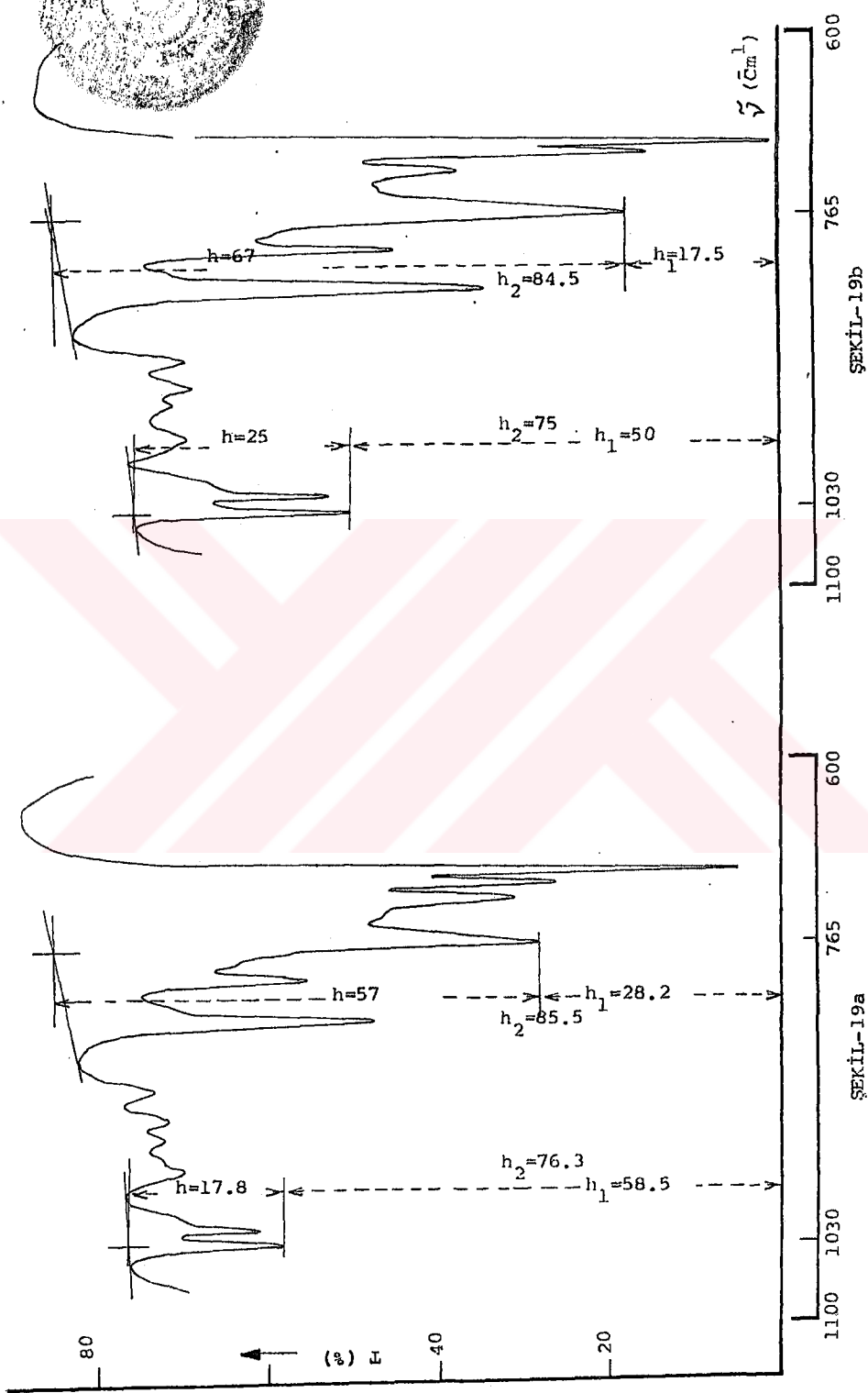
ŞEKİL-17

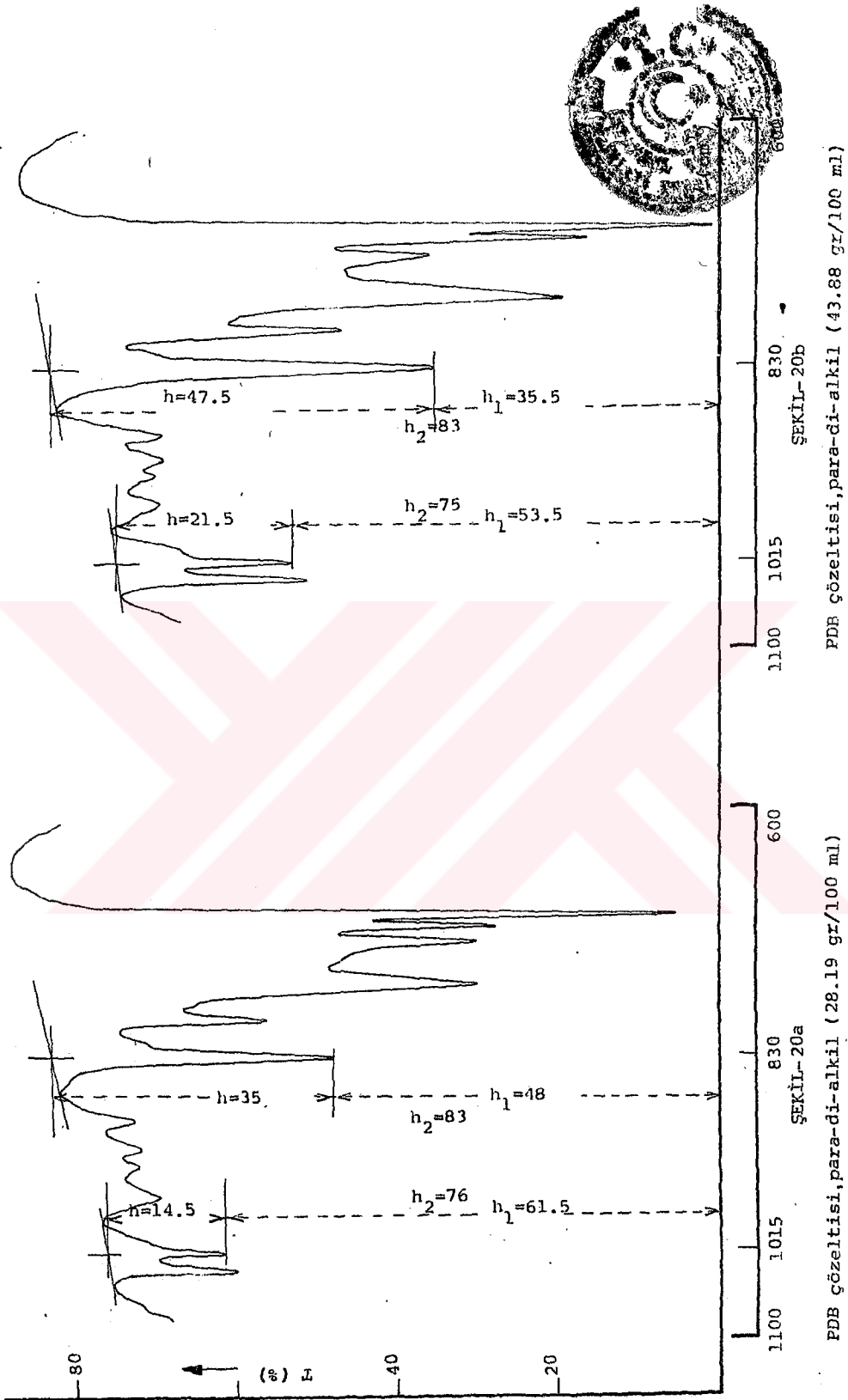
PDAB kalibrasyon eğrisi ($\lambda = 1015 \text{ cm}^{-1}$)

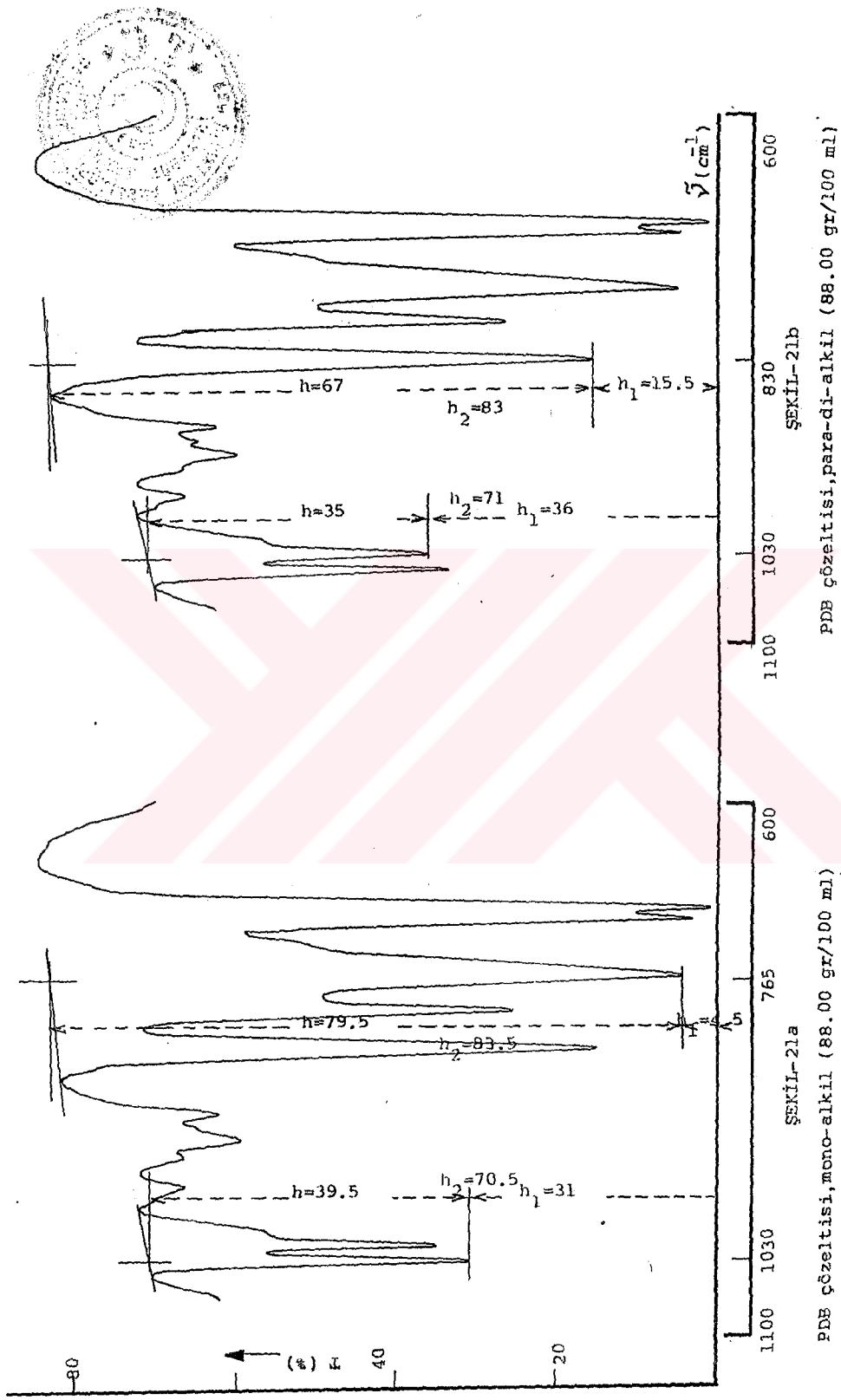


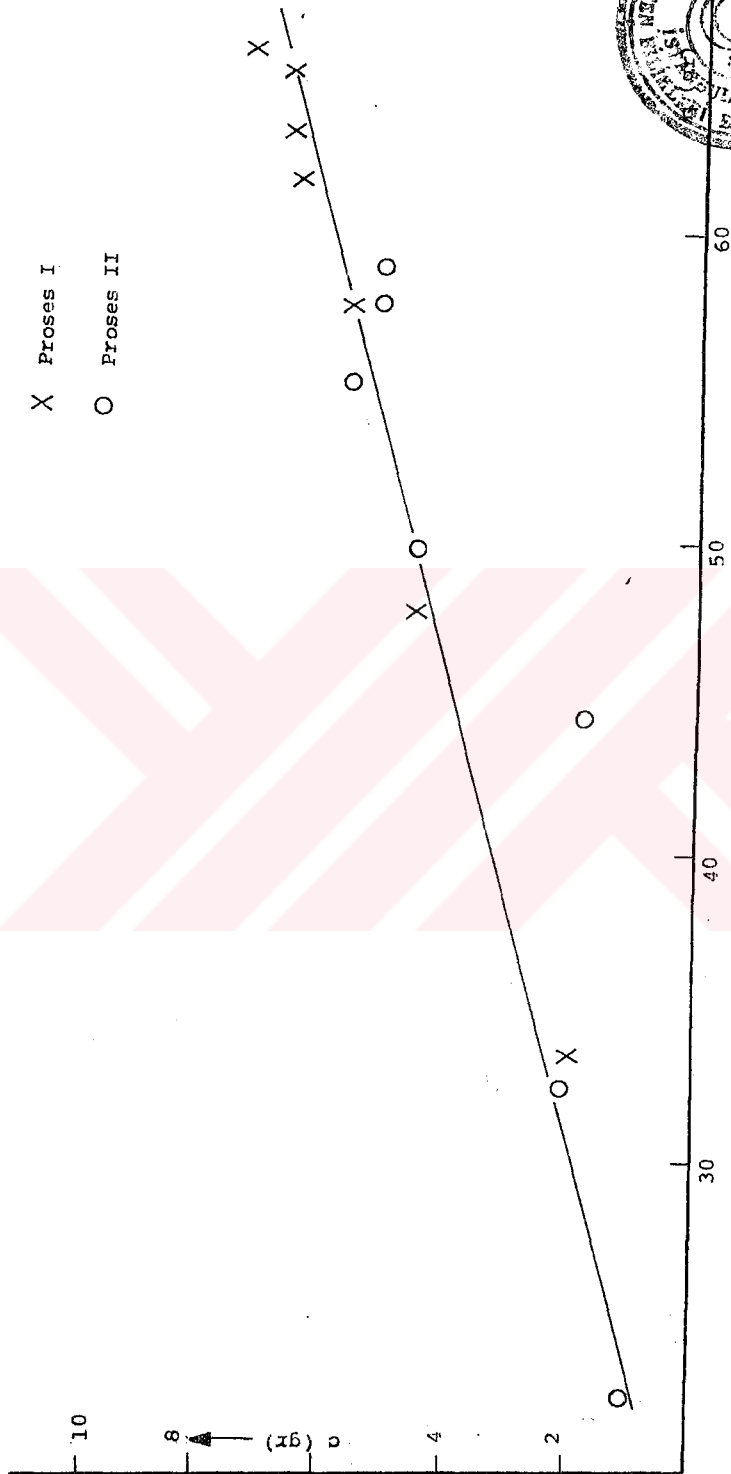
ŞEKİL-18

PDAB kalibrasyon eğrisi ($=830 \text{ cm}^{-1}$)



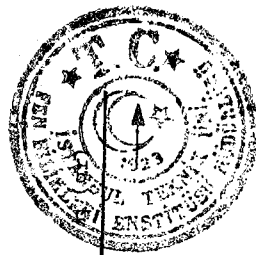


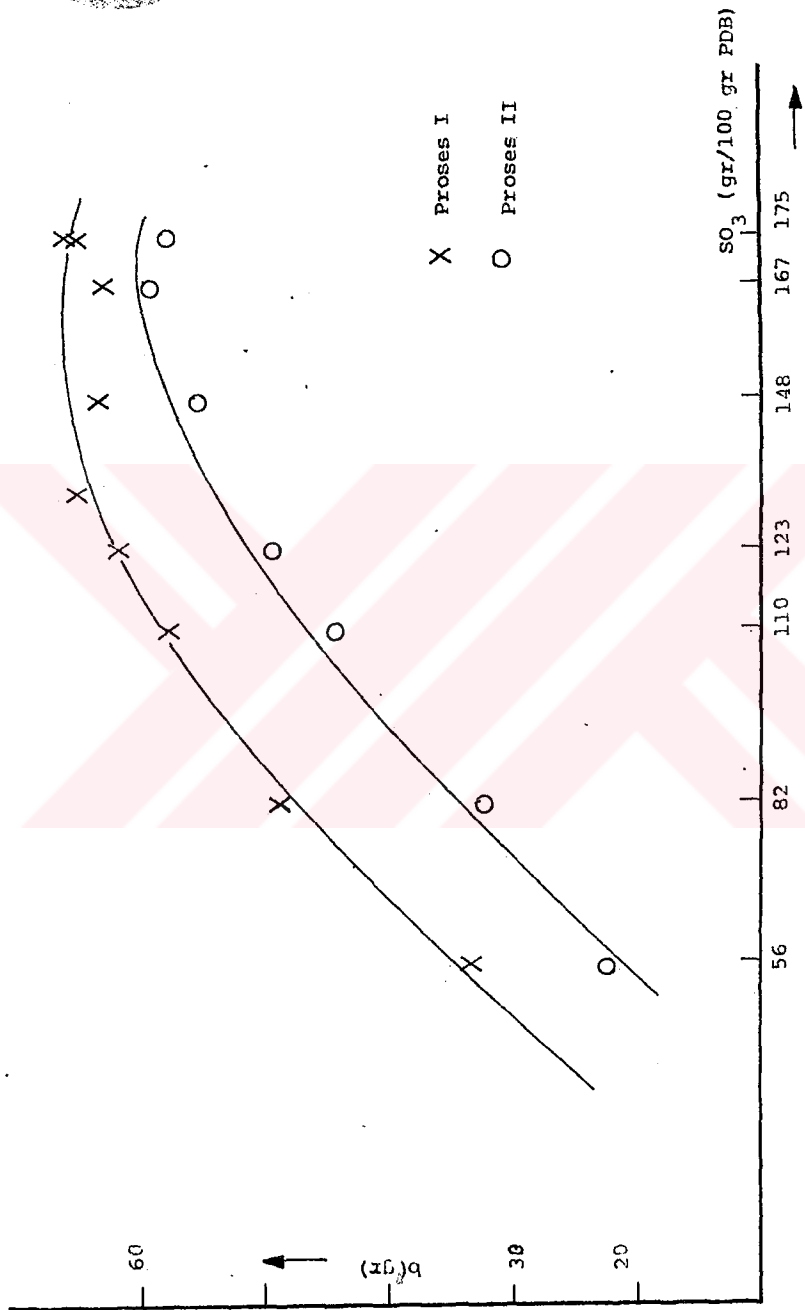




ŞEKİL-22

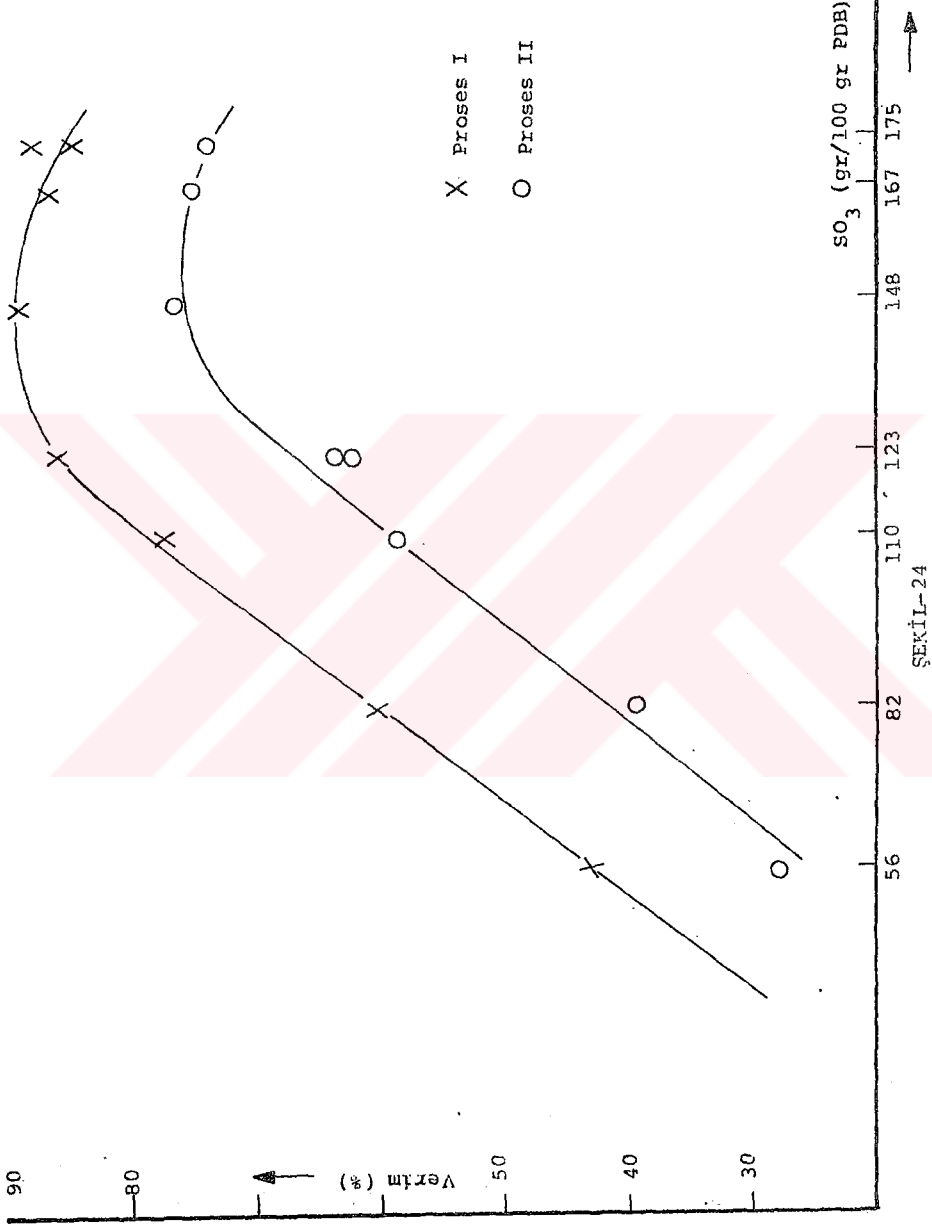
Sulfonik asit miktarının inorganik asit miktarına etkisi

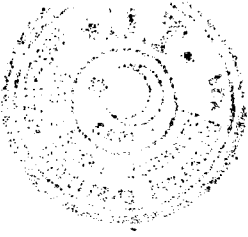




ŞEKİL-23

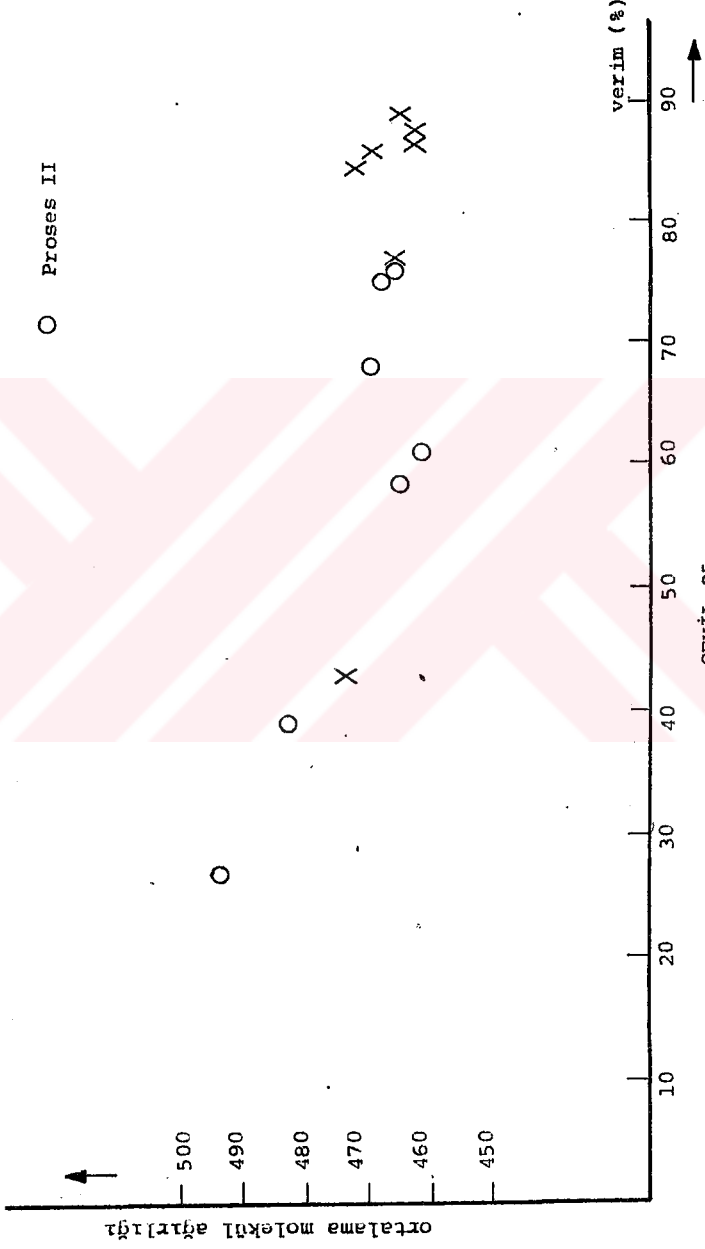
Oleum miktarının inorganik asit miktarına etkisi





X Proses I

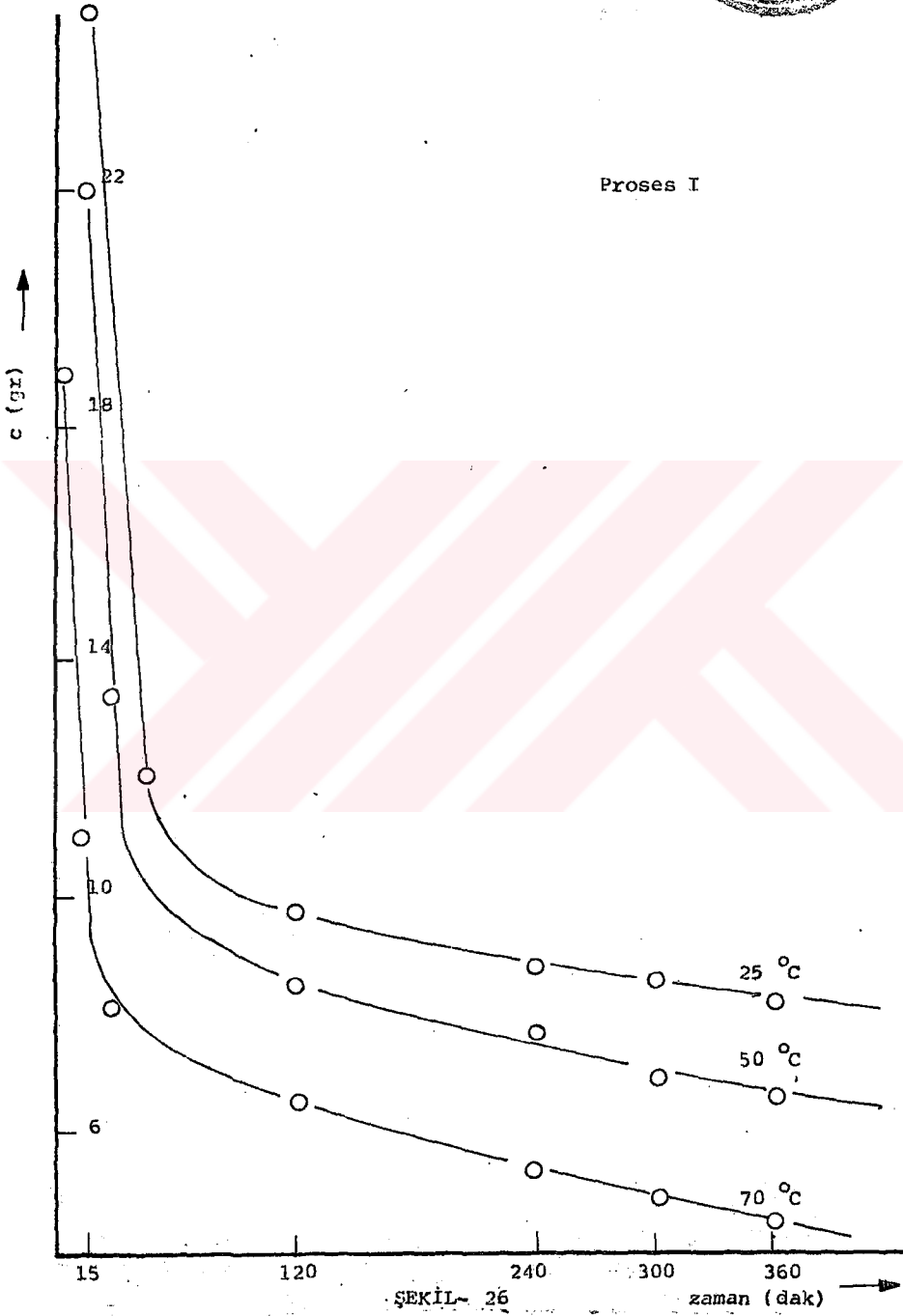
O Proses II



Sülfonasyon veriminin ortalama molekül ağırlığına etkisi



Proses I

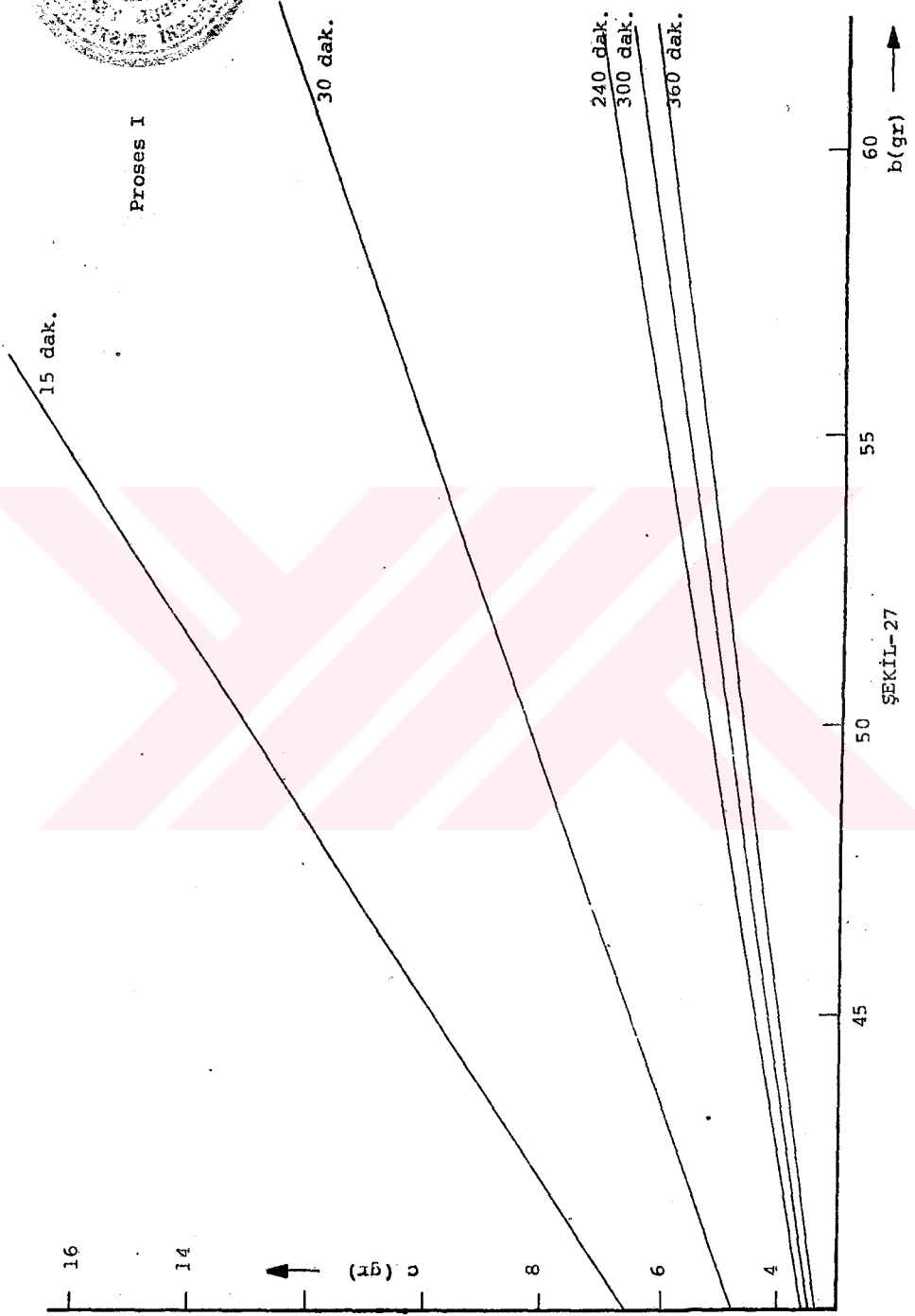


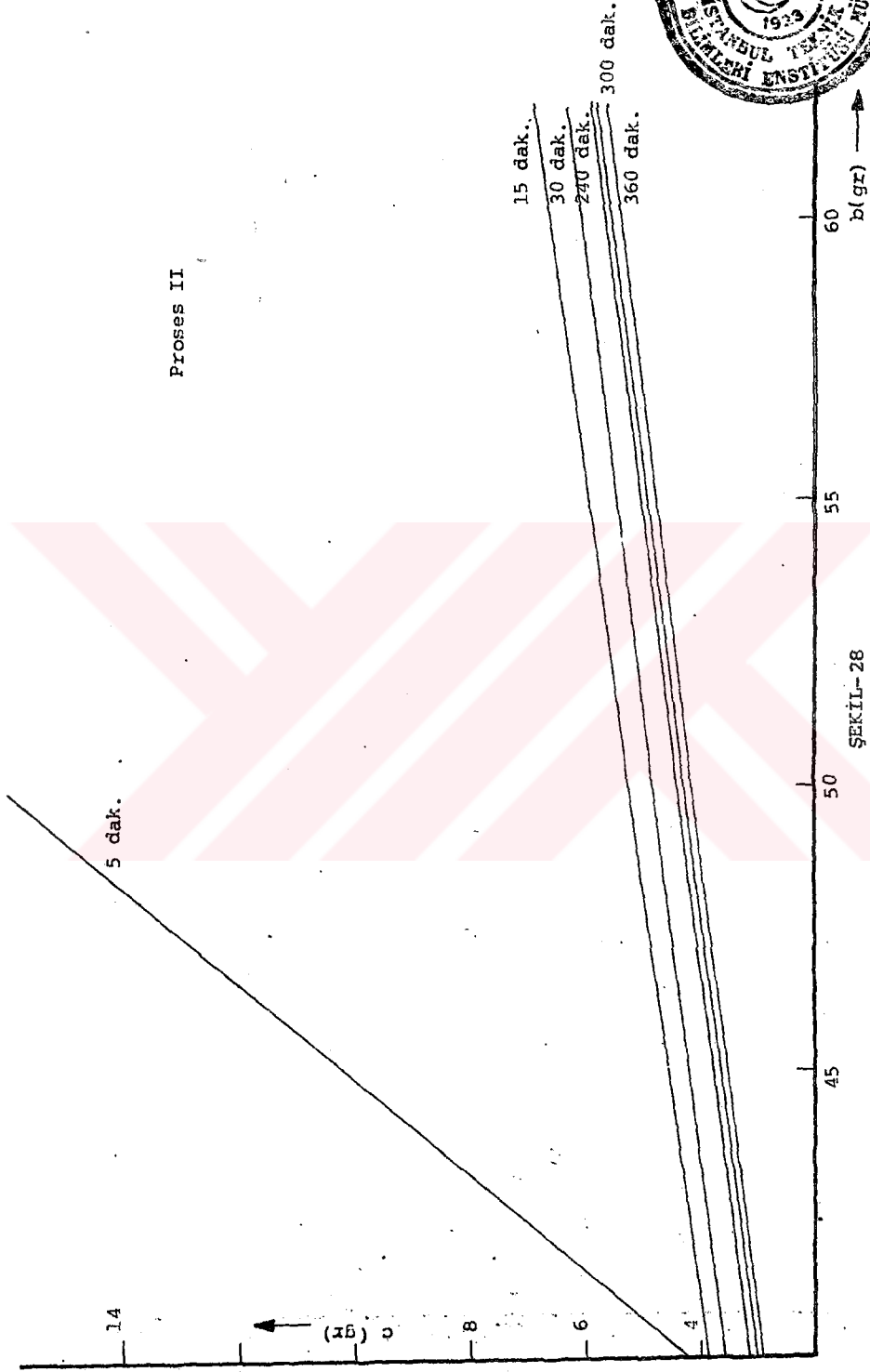
ŞEKİL- 26

Faz ayırma zamanının inorganik asit miktarına etkisi



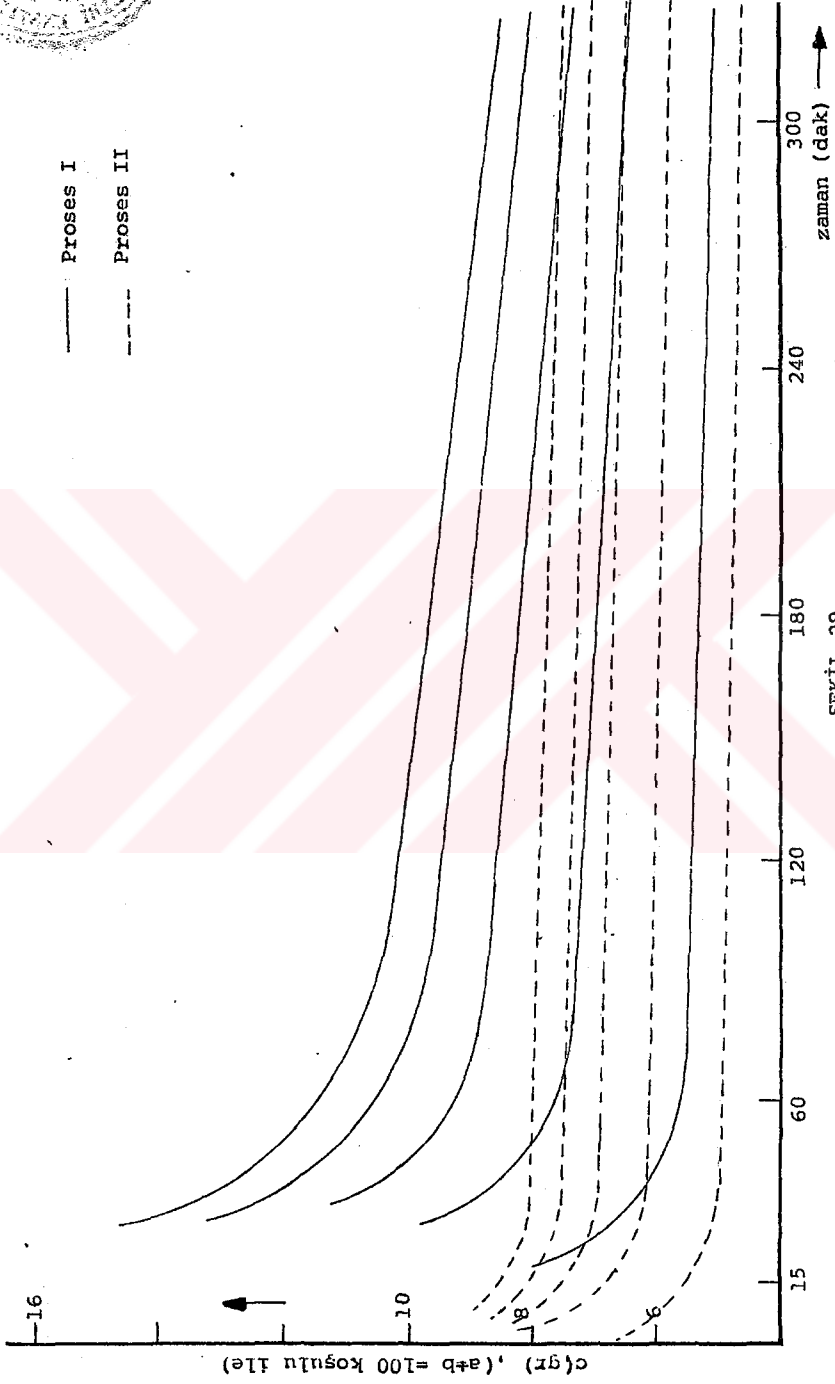
Proses I





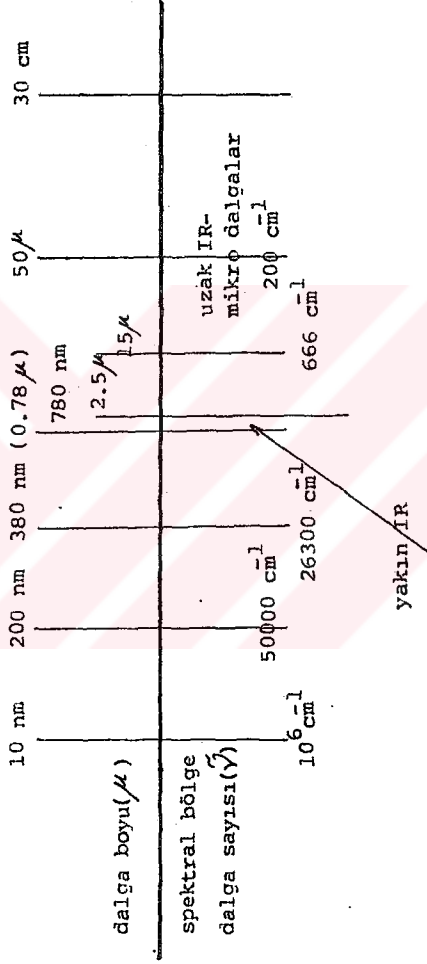
ŞEKİL-28
Sülfonik asit miktarının inorganik asit miktarına etkisi





ŞEKİL-29

Faz ayırma zamanının inorganik asit miktarına etkisi



ŞEKİL-30

Elektromagnetik spektrum



KAYNAKLAR

- [1] . Motor Oil Composition, U.S.Patent 3 732 167, May, 1973.
- [2] . Mineral Lubricating Oil Composition, U.S.Patent 3 655 558, April 1972.
- [3] . Karl, R.E., Peterson, J.V., "Advances in Technology of Motor Oil Detergents", F.Haab, Section VI/19, June 1963, U.S.A.
- [4] . Smalheer, C.V., and Mastin, T.W., "Lubricant Additives and Their Action", Journal of Institute of Petroleum, Vol. 42, p. 337-346 (1956).
- [5] . Dawson, C.R., Ratner, H., Roberts, L.R., "Manufacture of a Higyl Basic Engine Oil Detergent Additive", American Chemical Society Atlantic City Meeting, Sept. 1959.
- [6] . Brooks, B.T., Kurtz, S.S., Boord, C.E., Schmerling, L., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", Vol. 3, p. 597, Reinhold, New York, 1955.
- [7] . Shubkin, R.L., Baylerian, M.S., and Maler, A.R., "Olefin Oligomer Synthetic Lubricants", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 19, p. 15-19 (1980).
- [8] . Groggins, P.H., "Unit Process in Organic Synthesis", p. 820-821, McGraw-Hill Inc., 1958.
- [9] . Brooks, B.T., Kurtz, S.S., Boord, C.E., Schmerling, L., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", Vol.3, p.598, Reinhold, New York, 1955.



- |10|. Alexander, "Principles of Ionic Organic Reactions", Grogins, P.H., "Unit Process in Organic Synthesis", p. 252, McGraw-Hill Inc., 1958.
- |11|. Preparation of Basic Barium Sulfonates in a Nonvolatile Solvent, U.S. Patent 2 982 726, May 1969.
- |12|. Gilbert, E., and Veldhuis, B., "Sulfation with Sulfur Trioxide", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 50, p.997-1000 (1969).
- |13|. Overbased di-alkyl-benzene sulfonates, U.S. Patent 3.470.097, Sept. 1969.
- |14|. Axe, W.N., Gragson, J.T., Logan, R.S., American Chemical Society, Petroleum Div. Meeting, Detroit, Mich., April 1965.
- |15|. Pritzker, G.G., "Sulfonic Derivatives as Lubricating Additives", National Petroleum News, Vol. 37, p. 793-800 (1945).
- |16|. Brown, A.B., Knoblock, J.O., ASTM Technical Bulletin, No. 24, p. 213 (1958).
- |17|. Grogins, P.H., "Unit Process in Organic Synthesis", Chapter 14, McGraw-Hill Inc., 1958.
- |18|. Brooks, B.T., Kurtz, S.S., Boord, C.E., Shmerling, L., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", Chapter 57, Reinhold, New York, 1955.
- |19|. Rosenwald, R.H., "Alkilation", Mark, H.F., Gaylord, N.G., Bikales N.M., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 2, p. 50-72, Interscience, New York, 1978.

- |20|. Brooks, B.T., Kurtz, S.S., Board, C.E., Shmerling, L., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", p. 492-509, Reinhold, New York, 1955.
- |21|. Grogins, P.H., "Unit Process in Organic Synthesis", p. 309, McGraw-Hill Inc., 1958.
- |22|. Rao, C.N., "Chemical Application of IR Spectroscopy", p. 2, 156-163, Academic Press, New York and London, 1963.
- |23|. Gilbert, E., Veldhuis, B., Carlson, E.J., and Giolite, S.L., Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 45, p. 2068 (1953).
- |24|. Rao, C.N., "Chemical Application of IR Spectroscopy", p. 7-15, Academic Press, New York and London, 1963.
- |25|. Silverstein, R.M., Bassler, C.G., Morrill, T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", p. 73-150, John Wiley and Sons., Inc., New York, 1974.
- |26|. Rao, C.N., "Chemical Application of IR Spectroscopy", p. 535, Academic Press, New York and London, 1963.
- |27|. Rao, C.N., "Chemical Application of IR Spectroscopy", p. 533-550, Academic Press, New York and London, 1963.
- |28|. Process for the Preparation of Substantially Pure Metal Salts of Organic Sulfonic Acids, U.S. Patent 2 760 970, August 1956.
- |29|. Holzman, S., Milwidsky, B.M., "SO₃ Sulfonation of Heavy Alkylates", Soap and Chemical Specialties, Vol. 41, p. 64-67 (1965).
- |30|. American Society of Testing Materials, Vol. 28, D664, 1981.

Bu çalışmamın yönetimini kabul eden değerli hocam Sayın
Prof. Dr. Bahattin BAYSAL'a çalışmalarım süresince ve tezin yazılmasında
gösterdiği yakın ilgi ve kıymetli katkıları için teşekkür eder, sonsuz
saygılarımı sunarım.

T. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ÖZGEÇMİŞ

1941 yılında Ankara'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi aynı şehirde tamamladım. 1959 yılında girdiğim A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1964 yılında mezun oldum.

1964-1965 arası, Millî Sayınma Bakanlığı ARGE Laboratuvarlarında araştırma mühendisi, 1965-1969 arası ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde asistan, 1969-1976 arası Petrol Ofisi Madeniyag ve Gres Fabrikaları'nda laboratuvar müdürü olarak görev yaptım. 1976 yılında Petkim Araştırma Merkezi'ne araştırma uzmanı olarak girdim ve hâlen aynı görevi sürdürmekteyim.

Evliyim, bir kız çocuğum var.