

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİSFENOL-A ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMUM İŞLETME VE YATIRIM  
MALİYETLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Buğra AKMAN**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**OCAK 2020**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİSFENOL-A ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMUM İŞLETME VE YATIRIM  
MALİYETLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Buğra AKMAN  
(182080501)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ömür ARAS  
Eş Danışman: Doç. Dr. Yunus KAYA**

**OCAK 2020**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün ..... numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi Adı SOYADI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TEZ BAŞLIĞI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Dr. Öğr. Üyesi Ömür ARAS** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Eş Danışman :** **Doç. Dr. Yunus KAYA** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**

**Savunma Tarihi :**

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı:

İmzası :





*Değerli Aileme,*

## ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında gerek fikirleriyle gerek tecrübe ve tavsiyeleriyle, bana destek veren, yol gösteren başta tez danışmanlarım Dr. Öğretim Üyesi Ömür ARAS ve Doç. Dr. Yunus KAYA olmak üzere,

Yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör Enver BAYDIR, Arş Gör. Numan YÜKSEL ve Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümündeki araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli meslektaşlarım Tuğçe KADAKAL, Selin ÇEKİN ve Ecem COŞKUN'a,

181N04 numaralı proje kapsamında temin edilen malzeme ve imkanlar sebebiyle Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi (BAP) Koordinatörlüğüne,

Bölüm başkanımız Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR'a,

Ve son olarak bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan AİLEME ve DOSTLARIMA teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2020

Buğra AKMAN

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. BİSFENOLLER VE BİSFENOL-A.....</b>	<b>5</b>
2.1 Bisfenol A'nın Kimyasal Reaksiyonları.....	5
2.2 Bisfenol-A Sentezi.....	11
2.2.1 Bisfenol-A üretimi için kullanılan katalizörler.....	12
2.2.2 Bisfenol-A üretiminde kullanılan ko-katalizörler.....	13
2.2.3 Bisfenol-A üretimi sırasında oluşan yan ürünler.....	13
<b>3. LİTERATÜR.....</b>	<b>16</b>
3.1 BPA ile İlgili Çalışmalar.....	16
3.2 Yarı-kesikli Reaktör Literatür Çalışmaları.....	19
3.3 BPA Kinetik Çalışmaları.....	21
<b>4. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>29</b>
4.1 Kullanılan Kimyasallar.....	29
4.2 Kullanılan Cihazlar.....	29
4.3 Deneysel Çalışmalar.....	29
4.3.1 Yarı kesikli reaktör denemeleri.....	30
4.3.2 Amberlist katalizör denemeleri.....	32
4.3.3 Kesikli denemeler.....	32
4.3.4 Ko-katalizör kullanılarak yürütülen denemeler.....	33
4.4 GC-MS ve GC-FID Analizleri İçin Kullanılan Yöntem.....	33
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>34</b>
5.1 Yapılan Analizler ve Elde Edilen Veriler.....	34
5.1.1 Erime noktası tayini.....	34
5.1.2 Ürün rengi.....	34
5.1.3 FTIR spektroskopisi.....	35
5.1.4 NMR Spektroskopisi.....	36
5.1.5 GC-MS Analizi.....	39
5.1.6 GC-FID Analizi.....	40
5.1.6.1 Yarı-kesikli deneme sonuçları.....	41
5.1.6.2 Kesikli denemelerdeki saflık ve dönüşüm değerleri.....	43
5.1.6.3 Amberlist-15 heterojen katalizör sonuçları.....	43
5.1.7 Chemcad ile enerji hesapları simülasyonu.....	46



5.1.7.1 Distilasyon kolou simülasyonu.....	46
5.1.7.2 Isı değiştirici ve reaktör simülasyonları.....	50
<b>6. SONUÇLAR VE TARTIşMA.....</b>	<b>52</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>53</b>
<b>ÖZGEÇMİş.....</b>	<b>56</b>



## KISALTMALAR

<b>BPA</b>	: Bisfenol-A
<b>K</b>	: Adsorpsiyon Katsayısı
<b>A</b>	: Aseton
<b>P</b>	: Fenol
<b>W</b>	: Su
<b>C</b>	: Konsantrasyon
<b>MCH</b>	: Metilsiklo Hekzan
<b>GC-MS</b>	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrumu
<b>FTIR</b>	: Fourier Transform Infrared
<b>C-NMR</b>	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
<b>H-NMR</b>	: Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
<b>k</b>	: Reaksiyon Hız Sabiti
<b>ppm</b>	: Milyonda Bir Partikül

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 1.1 : Polikarbonat üretimi için kullanılan BPA hammaddesinin özellikleri[2]. .....	2
Çizelge 2.1 : Bisfenol-A'nın fiziksel özellikleri [1].	5
Çizelge 2.2 : Bisfenol-A sentezinde kullanılan katalizör çeşitlerinin avantaj ve dezavantajları [5].	13
Çizelge 3.1 : Tioglikolik asit ve sıcaklığa göre değişen reaksiyon hız sabitleri [26].	22
Çizelge 3.2 : O,p-p,p bisfenol dengesinin (K) sıcaklık ve fenol konsantrasyonlarıyla ilişkisini gösteren veriler.	23
Çizelge 3.3 : Reaksiyon süresi ve sıcaklığına göre değişen BPA izomer yüzdeleri ..	23
Çizelge 3.4 : Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda yapılan deneylerden elde edilen kinetik denklemler [27].	24
Çizelge 3.5 : Suyun reaksiyon hızına etkisini gösteren eşitlikler [27].	25
Çizelge 3.6 : Reaksiyon karışımına Bisfenol A ilavesi sonrası reaksiyon hız denkleminin deneysel ve hesaplanan değerleri.	25
Çizelge 3.7 : Modifiye edilmemiş katalizörle yapılan deneylere göre elde edilen reaksiyon hız denklemleri [28].	26
Çizelge 3.8 : 2. Denklemdaki sabitlerin değerleri ( Aa bütün sabitlerin regresyonla optimize edildiği durum, Ba sadece k sabitinin regresyonla optimize edildiği durum).	26
Çizelge 4.1 : Deney koşullarının bulunduğu genel tablo.	30
Çizelge 5.1 : Sentezlenmiş bisfenol-A'nın H-NMR ve C-NMR sonuçları.	38
Çizelge 5.2 : Reaktanların%5'i kadar katalizör ilave edilerek yapılan yarı kesikli denemeler ve analiz sonuçları.	41
Çizelge 5.3 : Reaktanların%15 i kadar katalizör ilave edilerek yapılan yarı kesikli denemeler ile analiz sonuçları.	42
Çizelge 5.4 : Reaktanların %25 i kadar katalizör ilave edilerek yapılan yarı kesikli denemeler ve analiz sonuçları.	42
Çizelge 5.5 : Kesikli koşulda yapılan deneyler ve analiz sonuçları.	43
Çizelge 5.6 : Amberlist katalizörü ile yapılan deneyler ve analiz sonuçları.	43
Çizelge 5.7 : Chemcadde farklı yüzdelerde karışmış fenol ve BPA'yı ayırmak için oluşturulan distilasyon simülasyonlarında kullanılan parametreler ve gereken enerji miktarları.	49
Çizelge 5.8 : Isı değiştirici ve reaktörlerde ısı yük hesabı için Chemcad simülasyonunda kullanılan parametreler ve bulunan sonuçlar.	51

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 : Bisfenol-A (BPA) molekül yapısı .....	1
Şekil 2.1 : Bisfenol-A ve epiklorohidrin reaktanları ile bisfenol-A diglisidil eter sentezi. ....	6
Şekil 2.2 : Bisfenol-A diglisidil eter moleküllerinin kondenzasyonu sonucu açığa çıkan, epoksi reçineleri oluşturan uzun zincirli yapılar.....	6
Şekil 2.3 : Bisfenol-A ve fosgen gazı ile polikarbonat oluşumunu sağlayan reaksiyon.....	6
Şekil 2.4 : Bisfenol-A alkali tuzu oluşumunu gösteren, bisfenol-A ve kostik alkalilerin reaksiyonu. ....	7
Şekil 2.5 : Bisfenol-A alkali tuzlarını alkillenme reaksiyonu. ....	7
Şekil 2.6 : Bisfenol-A'nın siyanoetilasyon reaksiyonu ve dinitril oluşumu. ....	7
Şekil 2.7 : Bisfenol-A ve eter ile poliester sentez reaksiyonu. ....	7
Şekil 2.8 : Bisfenol-A'nın dihalidlerle verdiği reaksiyon.....	8
Şekil 2.9 : Bisfenol-A ve dimetil karbonat yer değiştirme reaksiyonu, poli(arilenkarbonat) oluşumu.....	8
Şekil 2.10 : Karbonik asidin alifatik esterleri ile bisfenol-A'dan polimer eldesi.....	8
Şekil 2.11 : Polikarbonat reçine sentezinde yan reaksiyon sonucu izoprofenil oluşumu. ....	9
Şekil 2.12 : Bisfenol-A ve ftalatların reaksiyonu ile aromatik poliester prepolimer oluşumu. ....	9
Şekil 2.13 : Aromatik poliester oluşum reaksiyonu ikinci aşama. ....	9
Şekil 2.14 : Bisfenol-A molekülünde halojenasyon reaksiyonu ile alev geciktirici eldesi.....	9
Şekil 2.15 : Bisfenol-A ve fosfodiklorat ile alev geciktirici eldesi. ....	10
Şekil 2.16 : Bisfenol-A ve tetrafloro etilen reaksiyonu ile metil ester oluşumu.....	10
Şekil 2.17 : Bisfenol-A, formaldehid ve metilaminle benzokzazin sentezi.....	10
Şekil 2.18 : Hidrojen varlığında bisfenol-A bozunma reaksiyonu.....	11
Şekil 2.19 : Fenol-aseton kondenzasyon reaksiyonu ile BPA sentezi.....	12
Şekil 2.20 : Fenol-aseton kondenzasyonu ile bisfenol-A sentez reaksiyon mekanizması. ....	12
Şekil 2.21 : o,p ve o,o izomerleri .....	14
Şekil 2.22 : Trifenol I oluşum reaksiyonu .....	14
Şekil 2.23 : Trifenol II oluşum reaksiyonu .....	14
Şekil 2.24 : Flavan oluşum reaksiyonu.....	15
Şekil 2.25 : Kroman oluşum reaksiyonu .....	15
Şekil 2.26 : Foron ve spirobiindan oluşum reaksiyonu .....	15
Şekil 3.1 : Zaman göre aseton dönüşümü ve BPA verimi [26].....	22
Şekil 3.2 : 364 K'de fenol aseton kondenzasyon reaksiyon seçiciliği [29]. ....	27
Şekil 3.3 : Fenol-Aseton kondenzasyon reaksiyonunun ilk andaki hızını bulmak için kullanılan grafik [29].....	27

<b>Şekil 3.4</b> : Fenol aseton kondenzasyon reaksiyonunun başlangıçtaki reaktan kompozisyonuna bağlılığını gösteren grafik [29].	27
<b>Şekil 3.5</b> : Metilsikloheksan ve su ilavesi ile fenol aseton kondenzasyon reaksiyon hızındaki değişimi gösteren grafik [29].	28
<b>Şekil 4.1</b> : Deneylerde kullanılan besleme modlarının gösterimi.	30
<b>Şekil 4.2</b> : Deneylerde kullanılan yarı-kesikli sistem.	31
<b>Şekil 4.3</b> : Yarı kesikli sistem elemanları (şırınga pompası, ısıtıcılı karıştırıcı, geri soğutucu).	31
<b>Şekil 4.4</b> : Şırınga pompası debi kontrolörü.	32
<b>Şekil 4.5</b> : GC/MS ve GC-FID analizi için kullanılan sıcaklık profili [2].	33
<b>Şekil 5.1</b> : Kesikli ve yarı kesikli 2:1 fenol:aseton molar oranda ve 10:1 kesikli yapılan denemelerden alınan örnekler.	34
<b>Şekil 5.2</b> : Literatürde asetonun IR spektromu [30].	35
<b>Şekil 5.3</b> : Literatürde fenolün IR spektrumu [31].	35
<b>Şekil 5.4</b> : Literatürde bisfenol-A'nın IR spektrumu [32].	36
<b>Şekil 5.5</b> : Sentezlenen bisfenol-A'nın IR spektrumu.	36
<b>Şekil 5.6</b> : Literatürde bisfenol-A'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu [33].	37
<b>Şekil 5.7</b> : Literatürde bisfenol-A'nın <sup>13</sup> C NMR spektroskopisi [34].	37
<b>Şekil 5.8</b> : Sentezlenmiş bisfenol-A'nın H-NMR spektrumu.	38
<b>Şekil 5.9</b> : Sentezlenmiş Bisfenol-A'nın C-NMR spektrumu.	38
<b>Şekil 5.10</b> : Saf Bisfenol-A'nın GC-MS spektrumu.	39
<b>Şekil 5.11</b> : Fenol, Bisfenol A ve yan ürünleri gösteren GS spektrumu [2].	40
<b>Şekil 5.12</b> : Bisfenol-A MALDI-TOF-MS Spektrumu.	40
<b>Şekil 5.13</b> : 3. deney 6. saatte alınan numunenin GC/FID sonucu.	40
<b>Şekil 5.14</b> : Yarı kesikli çeşitli besleme modlarında zaman-aseton dönüşümü grafikleri. a) 45-15, b)50-10, c:60:30, d)75-15 modları, HCl miktarı %5, %15 ve %25'tir.	44
<b>Şekil 5.15</b> : Yarı kesikli çeşitli besleme modlarında) zaman-aseton dönüşümü grafikleri. a)90-30, b)120-60, c)180-180, d)360-0 modları, HCl miktarı %5, %15 ve %25'tir.	44
<b>Şekil 5.16</b> : Yarı kesikli, kesikli, amberlist (kesikli- yarı kesikli) ve ko-katalizör ilave edilerek yapılan deneyler. a)3,5/1 ve 5/1 fenol:aseton mol oranı, b) kesikli 2:1 fenol:aseton mol oranı, c) amberlist denemeleri, d) ko-katalizör ile yürütülen deneyler.	45
<b>Şekil 5.17</b> : 180-180 ve 45-15 besleme modlarında açığa çıkan ürünler (sol: 180-180, sağ: 45-15)	45
<b>Şekil 5.18</b> : Deney 41 için distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.	47
<b>Şekil 5.19</b> : Deney 3 için distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.	47
<b>Şekil 5.20</b> : Deney 43 distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.	48
<b>Şekil 5.21</b> : Deney 36 Distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.	48
<b>Şekil 5.22</b> : Deney 35 distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.	49

## BİSFENOL-A ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMUM İŞLETME VE YATIRIM MALİYETLERİNİN ARAŞTIRILMASI

### ÖZET

Bisfenol-A (BPA) özellikle polikarbonat ve epoksi reçinelerin üretiminde kullanılan önemli bir endüstriyel hammaddedir. Bunların dışında fenoksi, akrilik ve polisülfon reçineler, antioksidanlar (PVC) ve kompakt disklerin üretiminde kullanılmaktadır. BPA, teorik olarak stokiometrik 2 mol fenol ile 1 mol asetonun kondenzasyonu ile sentezlenmektedir. Homojen, sıvı (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve heterojen, katı (amberlist, zeolit) fazda katalizörler bu sentezde kullanılabilir. Her iki katalizör çeşidinin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Homojen katalizörler ile düşük sıcaklıkta kısa sürede yüksek dönüşümle BPA elde edilebilir. Buna karşılık yüksek korozyon ve katalizörün geri kazanılmasındaki zorluklar homojen katalizörlerin önemli problemleri arasındadır. Heterojen katalizörler düşük korozyon ve üründen kolay ayrılması gibi avantajlara sahip olsa da seçicilik homojen katalizörlere kıyasla düşük olup reaksiyon daha yavaş gerçekleşir.

Stokiometrik (2:1) fenol:aseton oranında çalışılması asidik ortamda yan ürünlerin oluşmasına sebep olmaktadır. Şöyle ki asidik reaksiyon ortamında bulunan aseton belirtildiği üzere kendi içinde kondenzasyon reaksiyonu vermekte ve mesitil oksit oluşmaktadır. Bu sebeple ortamda fazla miktarda aseton bulunması dönüşüm ve saflığı düşürecektir. Yan ürünlerin olumsuz etkisini azaltmak için endüstride 10:1, 15:1 gibi yüksek mol oranlarında üretim yapılmaktadır.

Bu çalışmada literatürde görülen fazla miktarda fenol kullanımının azaltılması dolayısıyla maliyetin düşürülmesi istenmektedir. Bu sebeple stokiometrik fenol:aseton 2:1 oranında çalışmalar yürütülmüştür. Sentezler HCl ve amberlist-15 katalizörleriyle gerçekleştirilmiştir. Asetonun ortamdaki konsantrasyonunu minimumda tutmak adına, aseton reaksiyon ortamına yarı kesikli bir şekilde beslenmiştir. Yarı kesikli besleme şekli çeşitli modlarda gerçekleştirilmiş ve ürün dönüşüm ve saflıkları araştırılmıştır.

BPA üretimi için maliyet hesabı tez kapsamındadır. Yukarıda bahsedilen modlar dışında farklı miktarlarda (molce %5-15-25) HCl asit ile BPA sentezi denenmiştir. Bu denemelerdeki amaç katalizör miktarının farklı olması sebebiyle elde edilen farklı dönüşüm ve saflıktaki ürünün ortamdaki ayrılması için gerekli olan enerji yani işletme maliyeti düşünülerek optimum maliyetin hesaplanmasıdır. Yukarıda belirtilen döngüler ve katalizör miktarlarıyla yapılan denemelerin içinden en yüksek dönüşüm ve saflığın elde edildiği deneme; merkaptan etanol ek katalizörü ilavesiyle ve aynı deneyin amberlist ve farklı fenol:aseton (5:1-3,5:1) oranları ile tekrarlanmıştır. Bütün bu denemelere göre tasarım maliyeti göz önünde bulundurularak olabilecek optimum dönüşüm ve saflığın bulunması hedeflenmiştir. Sonuçlar, erime noktası tayin cihazı, NMR, GC-MS, GC-FID kullanılarak analiz edilmiştir. Deneylerde elde edilen sonuçlar kullanılarak, zamana karşılık dönüşüm grafikleri Matlab ile çizdirilmiş ve Chemcad ile reaktör ve distilasyon için gerekli ısı yükleri hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, katalizör artışı ile aseton dönüşümünde artış görülmüştür. Ayrıca ko-katalizör kullanımı aseton dönüşümünü artırmıştır. Sitokiometrik 2:1 fenol:aseton molar oranda yürütülen kesikli reaktör deneylerinden elde edilen sonuçların yarı kesikli reaktörde yürütülen deneylere göre daha fazla safsızlık içerdiği görülmüştür. Aynı zamanda kesikli reaktördeki örneklerin daha koyu renkte olduğu görülmüştür. BPA ürünü saf halde beyaz renktedir ve üründeki koyu renk safsızlık belirtisidir. Chemcad'den faydalanılarak yapılan simülasyonlar, safsızlıkları gidermek adına fazla miktarda fenol ile yapılan denemelerde (fenol:aseton molar oranı 10:1-5:1-3,5:1) sitokiometrik besleme ile yürütülen (2:1) denemelere kıyasla daha fazla enerjiye gereksinim olduğunu göstermektedir. Ayrıca reaktör ve distilasyon kolonu çap ve boyu daha fazla madde beslemesi sebebiyle artacaktır ve bu sebeple sitokiometrik orana nazaran yatırım maliyeti de artacaktır.

**Anahtar kelimeler:** Bisfenol-A, yarı-kesikli reaktör, dönüşüm, saflık.



## **EXPLORING OPTIMAL OPERATING AND INVESTMENT COSTS OF BISPHENOL-A PRODUCTION PROCESS**

### **SUMMARY**

Bisphenol-A (BPA) is an important industrial raw material which used in the production of polycarbonates and epoxy resins. Beside these materials, it uses to produce phenoxy resins, acrylic and polysulfone resins, antioxidants (PVC) and compact discs. Theoretically, BPA is synthesized with the condensation of the stoichiometric 2 mole phenol and 1 mole acetone. Homogeneous, liquid (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and heterogeneous, solid (amberlist, zeolite) catalysts are used at this reaction. Both catalyst types have advantages and disadvantages. High conversion at low operating temperature among the advantages of the homogeneous catalysts. However, high corrosion and recycling difficulty is the major problems of these catalysts. Lesser corrosion and easy separation from the reaction media are the advantages of the heterogeneous catalysts. Nevertheless, lesser selectivity and lower reaction rate (so conversion) are the main issues of this type of catalysts.

Production of the BPA with stoichiometric 2:1 phenol:acetone molar ratio is not preferred in the industrial scale because of the side reaction which occurs due to high amounts of acetone in the reaction media. At the acidic reaction media self-condensation of the acetone forms mesityl oxides, hence the high concentration of acetone reduces the conversion to BPA and BPA selectivity. To reduce the negative effect of the side products excess amount of phenol (which the mole ratios of the phenol to acetone are 10:1, 5:1 etc) is generally used in industry.

Decreasing of the usage of excess phenol hence reducing of the operation and plant cost is the main aim of this study. For that reason, studies of stoichiometric 2:1 molar ratio of phenol to acetone, were carried out. HCl and amberlyst-15 used as catalysts at the experiments. Semi-batch reactor with different feeding modes were used to minimize the concentration of the acetone in the reaction media. Purity of the products and conversion of acetone were investigated.

Production cost of the BPA is one of the contents of thesis. Beside, the experiments with different feeding modes, certain amounts of HCl (%5, %15 %25 of total reactants) were tested. The reason for these experiments are conversion of acetone and purity of BPA are varied with the using of different amounts of catalyst. Hence the separation cost is varied with the catalyst amount. Thus, the optimum energy necessity which is directly related with the operating cost can be calculated. Experiment resulted with highest conversion and purity was selected and then different experiments were conducted with these parameters. Additionally some experiments include 2-mercaptoethanol as co-catalyst, amberlyst-15 as heterogeneous catalyst and excess amount of phenol (3,5:1-5:1-10:1 molar ratio of phenol to acetone) were also explored. Considering the design cost, determining of potential optimum conversion and purity are aimed according to the results of all these experiments, Samples were analyzed with melting point analyzer, NMR, GC-MS and



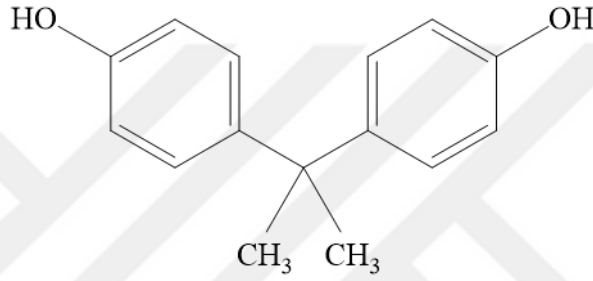
GC-FID. Using results, which are obtained from the experiments, the graphics of time/conversion are drawn with MATLAB© and heat duty of distillation, heat exchanger and reactors are calculated with CHEMCAD©.

As a conclusion, it is seen that increasing of catalyst amount the conversion of acetone is increased. Moreover, addition of co-catalyzer increased the conversion of acetone. Results of the batch and semi-batch condition of stoichiometric 2:1 phenol to acetone show that more impurity formed in the batch condition experiments. Also, the samples which taken from batch reactors have darker colour in regard of the sample taken from the semi-batch reactors. Colour of pure BPA is white and dark colour indicates impurities. Calculation of heat duties of distillation units of reboiler, condenser and heat exchanger and reactor from the simulated with CHEMCAD show that, excess amount of phenol (10:1-5:1-3.5:1 phenol:acetone molar ratio) causes more energy requirement in comparison with stoichiometric (2:1 phenol:acetone molar ratio) phenol. In addition, with the more phenol feeding, height and diameter of distillation column and reactor size increase along with plant cost.

**Keywords:** Bisphenol-A, semi-batch reactor, conversion, purity.

## 1. GİRİŞ

Ticari olarak Bisfenol-A (BPA) olarak adlandırılan 2,2-Bis(4-hidroksifenil)propan epoksi reçine, polikarbonat gibi malzemelerin üretiminde kullanılan önemli bir reaktandır. Bu ticari isim yapının iki fenol molekülü ve bir aseton molekülünden oluştuğunu ifade eder. İki aromatik halka arasında bir alkil köprüsü bulunur [1,2]. Molekül yapısı Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 1.1 :** Bisfenol-A (BPA) molekül yapısı.

1930’ların sonunda plastik endüstrisinde yaşanan gelişmeyle bisfenollerin önemi artmıştır. Bisfenoller yüksek kalitede termoset malzemeler ve termoplastiklerde aramaddeler olarak, verniklerde hammadde olarak, kauçuk ve plastiklerde antioksidan olarak kullanılır. A. Dianin tarafından 1891’de tanımlanan bisfenol-A bu gruptaki en önemli bisfenoldür. Endüstride fenol ve asetonla üretilen BPA, 1945’ten bu yana epoksi reçine üretiminde başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır. Hammaddesi BPA olan bir diğer önemli malzeme polikarbonatlar ise 1950’lerin sonundan itibaren üretilmeye başlanmıştır [1].

1923 yılında Alman firma Chemischen Fabriken tarafından kaplama reçinelerinde kullanılmak üzere BPA’nın endüstriyel çapta üretimi ilk defa yapılmıştır. Bu tarihten itibaren epoksi aramaddesi olan BPA’nın dünya çapında üretiminde artış görülmüştür. Dünyada ilk defa geniş çapta BPA üreten firmalardan bazıları şunlardır: Fransa’da Firma Resins & Vernis Artificiels, Almanya’da Farbenfabriken Bayer, Amerika’da; Dow Chemical Company (1941’den bu yana), General Aniline and Film (1941-1954 arası), Shell Chemical Co. (1954’ten bu yana), Monsanto Co. (1956 – 1971 arası): Union Carbide (1960 – 1982 arası) ve General Electric Co. (1967’den

bu yana), Kanada'da Shawinigan Chemicals, Meksika'da Esquira, İngiltere'de Shell Chemicals U.K. ve R. Graesser and Co., Hollanda'da Ketjen ve Shell, Japonya'da Mitsui Toatsu Chemicals, Honshu Chemical Industries ve Nippon Steel Chemical Co. ,Hindistan'da Raghunandan Chemical Industries [2].

BPA, Polikarbonat ve epoksi üretiminin yanı sıra fenoksi reçine, akrilik reçine, polisülfon reçine ve bazı poliesterlerde reaktan olarak, yarı-sentetik waxların üretiminde ise aramaddede olarak kullanılır. Halojenleşme sonrası alev önleyici olarak, alkilasyon sonrası ise kauçuk ve bazı plastiklerde stabilizatör ve antioksidan olarak kullanılır. Ayrıca yemek ambalajlarında bulunan yapıştırıcılarda ve mantar önleyici ilaçlarda kullanılmaktadır [2].

Yüksek kalitede, molekül ağırlığı fazla ve açık renkte polimer eldesi için yüksek saflıkta monomer kullanılması gerekmektedir. Bu sebeple epoksi sentezi için minimum %95 saflıkta BPA, polikarbonat sentezi içinse minimum %99 saflıkta BPA kullanılır [3,4].

Çizelge 1.1'de polikarbonat üretiminde kullanılan BPA'nın özellikleri verilmiştir:

**Çizelge 1.1 :** Polikarbonat üretimi için kullanılan BPA hammaddesinin özellikleri[2].

Özellik	Değer
Renk	Beyaz
Erime Noktası, °C	156
Eriyik rengi °Hz	50
Işık iletimi, % min	98
Su, %kütle maks.	0,1
Kül, %kütle maks	0,005
Demir, ppm	1
Fenol, %kütle maks.	0,05
Kroman, %kütle maks.	0,05
O,p- izomer, %kütle maks.	0,1
Trifenol, %kütle maks.	0,05

BPA kalitesini değerlendirmek için çeşitli yöntemler mevcuttur. BPA'yı karakterize eden en önemli özellik renktir. Renk veren kompleks yapılar ve demir saf halde beyaz olan BPA'nın rengini değiştirir. UV analizinde, BPA'nın aseton veya metanol ile kütlece %50'lik çözeltisininin 420 nm veya 350 nm'lik taranması sonucu renk tayini yapılabilir [2].

BPA'nın ne kadar saf olduğunu anlamak için en çok kullanılan tekniklerden bir diğeri erime noktası tayinidir. Saflaştırma işlemi yapılmadan BPA'nın erime noktası 140°C'dir. Saf BPA için bu değer 157°C'ye kadar yükselir. Piyasada bulunan iyi ticari ürünler için bu değer 154-155°C'dir. Kryoskopik değerlerin literatürde 10 ve 17°C'dir. Saflık yüzdesini ölçmek için yapılan başka bir test ise BPA'yı parafinik bir çözücüde (örneğin sikloheksan) çözmektir [2].

BPA kalitesi, bu hammaddeden üretilen ürünler adına büyük önem taşıdığı için BPA üretim yöntemlerine dair pekçok çalışma yürütülmüştür. BPA verim ve seçiciliğini yükseltmek için orijinal yöntem üzerinde pekçok modifikasyonlar yapılmıştır. Homojen ve heterojen farklı katalizörlerin seçimi ek katalizör kullanımı, katalizörlerin modifiye edilmesi gibi yöntemler bu çalışmalara örnek olarak verilebilir. BPA üretim prosesinde reaksiyon koşullarına ve katalizör çeşidine göre oldukça fazla sayıda yan ürün oluşur. Yan ürünlerin giderilmesi, ürün verim ve seçiciliğinin artırılması adına literatürde farklı katalizörler çalışmaları yürütülmüştür. Endüstriyel uygulamalara bakıldığında asetonun kendisiyle kondenzasyonu ile başlayan yan reaksiyonları önlemek için gerekenden daha fazla fenol:aseton oranı ile çalışıldığı görülmektedir[5]. Ancak bu durum pompalama, reaktörün ısıtılması, distilasyon v.b işletme giderlerinin artışına sebep olmaktadır.

Reaksiyon ortamında aseton konsantrasyonunun yüksek olması yan ürün oluşumu artırmaktadır. Yarı kesikli reaktörlerde temel bir bilgi olarak bilindiği üzere; reaktanların ortamdaki konsantrasyonu istenilen düzeyde tutarak verim ve seçiciliği yükseltmek ayrıca aşırı ekzotermik reaksiyonları kontrol altında tutmak için kullanılan reaktör çeşididir. Literatürde verim ve seçiciliği baz alan çeşitli yarı kesikli reaktör çalışmaları mevcuttur.

Bu çalışmada, literatür ve endüstriyel uygulamalar baz alınarak belirlenen, geleneksel olarak bu sentezde kullanılan çeşitli katalizörler seçilmiştir. Yatırım maliyetleri ve çevresel olarak dezavantajı bulunan fakat daha yüksek verimli ürün eldesi sağlayan HCl katalizörünün yanı sıra, reaksiyon ortamından kolay ayrılabilen, çevreci fakat seçiciliğin ve dönüşümün daha ziyade düşük olduğu iyon değiştirici reçine 'amberlist' katalizör olarak BPA üretiminde kullanılmıştır. Bu katalizörler varlığında BPA ürününün yüksek verim ve seçicilikte üretiminin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Literatürde stokiometrik oran dışında (genellikle molce 1/5 ve üstü) fenol aseton oranında çalışılarak asetonun ortamdaki konsantrasyonunun düşük

tutulması ile seçiciliğin artırılması gerçekleştirilmektedir. Yukarıda da bahsedildiği üzere bu çalışmada sözkonusu durumun getirdiği dezavantajların (enerji maliyetleri) giderilmesi hedeflenmiştir. Bunun için yarı kesikli reaktör tipi seçilerek stokiometrik oranlarda çeşitli besleme modlarında çalışmalar yürütülmüştür. Stokiometrik oranlarda kesikli ve yarı kesikli çalışmalar yürütülmüş verim ve seçicilikler kıyaslanmıştır. Ayrıca çeşitli oranlarda kesikli ve yarı kesikli (1/5 ve 1/10) çalışmalar yürütülerek yine sonuçların karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Katalizör enhancer olarak etantiyolün ürün verim ve seçiciliğe etkisi yine incelenmiştir. Yine katalizör miktarı değişken alınarak sonuçlar irdelenmiştir. Sonuç olarak stokiometrik oranlarda çalışılarak yüksek verim ve seçiciliği ulaştırarak minimum işletme maliyetli besleme modu belirlenmiştir.



## 2. BİSFENOLLER VE BİSFENOL-A

Bisfenoller oda sıcaklığında genellikle katı renksiz kokusuz materyallerdir. Önemli bisfenollerin erime noktası 100-200 °C arasındadır. Bisfenoller esasen suda çözünmezler. Organik çözücülerdeki çözünürlükleri yapılarında yer değiştiren veya bağlanan gruplarla belirlenir. Buna karşılık BPA, eter ve alkol gibi polar ortamda kolayca çözünebilir. Geniş alifatik gruplara sahip aralifatik ve alifatik hidrokarbonlarda çözünebilirler. Bisfenollerin alkali tuzları suda çözünebilir. Bisfenollerin polaritesi ve uzun molekül yapıları sebebiyle kaynama noktaları oldukça yüksektir. Bu sebeple ve kaynama sırasında sık sık bozunması sebebiyle bisfenoller nadiren distile edilir. BPA'nın özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1 : Bisfenol-A'nın fiziksel özellikleri [1].**

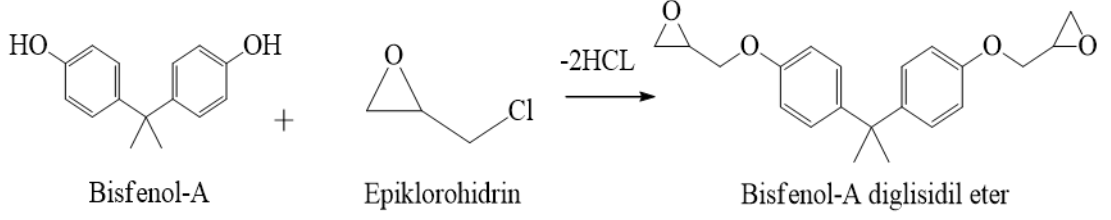
Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	228,3 g/mol
Kaynama noktası	190 °C (130 Pa)
Erime noktası	156-157 °C
Yoğunluk (20 °C)	1,04 g/ml
Dinamik viskozite (50 °C)	3,42 mPa.s
Buharlaştırma ısısı	404 kJ/kg
Yanma ısısı	-7,465 J/kmol

Bisfenollerin kimyasal özelliklerini fenolik OH grupları, aromatik halkalar ve alkil köprüleri belirler. Hidroksi gruplarında eterifikasyon ve esterleşme tepkimeleri olurken aromatik halkada yer değiştirme ve hidrojenasyon tepkimeleri meydana gelir. Bisfenoller bifonksiyel olmaları sebebiyle yüksek molekül ağırlığına sahip lineer poliester ve polieter üretimi için uygundur [1].

### 2.1 Bisfenol A'nın Kimyasal Reaksiyonları

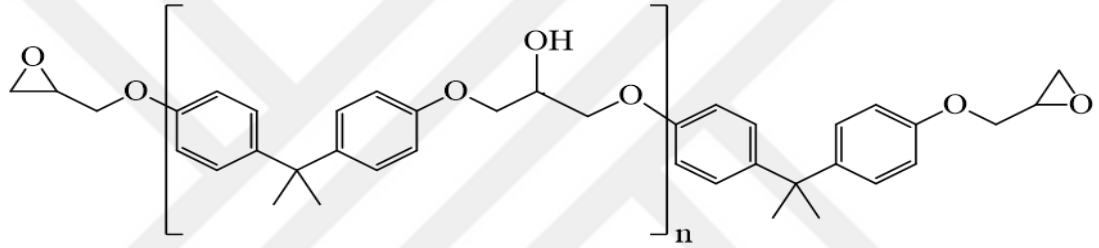
Bisfenol A ile sentezlenen bazı önemli maddelerin oluşum reaksiyonlarına değinilmiştir.

Bisfenol A, epiklorohidrin ile reaksiyona girerek Bisfenol A diglisidil eteri oluşturur.



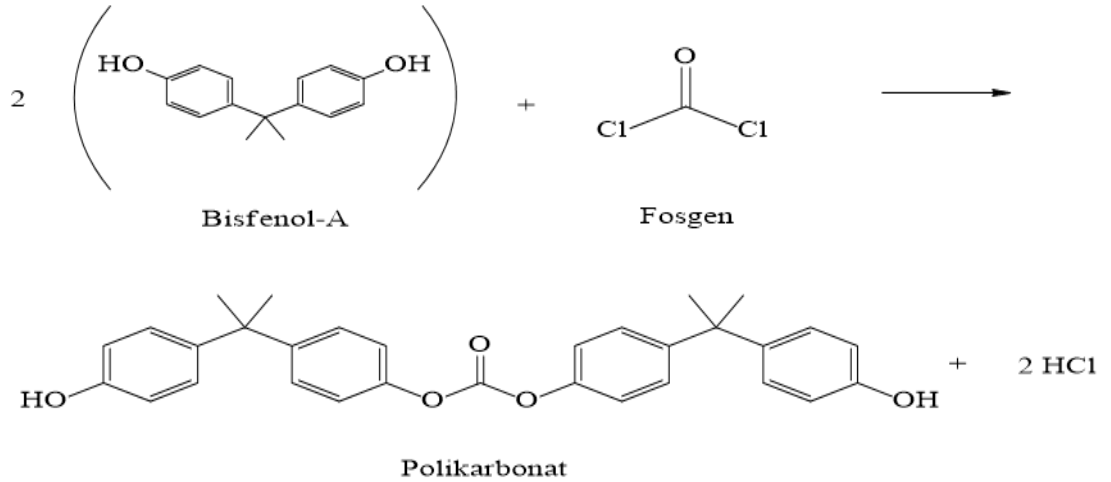
**Şekil 2.1** : Bisfenol-A ve epiklorohidrin reaktanları ile bisfenol-A diglisidil eter sentezi.

Sonrasında, kondense olan Bisfenol A glisidil eter molekülleri, BPA epoksi reçinelerini oluşturan düz uzun zincirli yapıları meydana getirir.



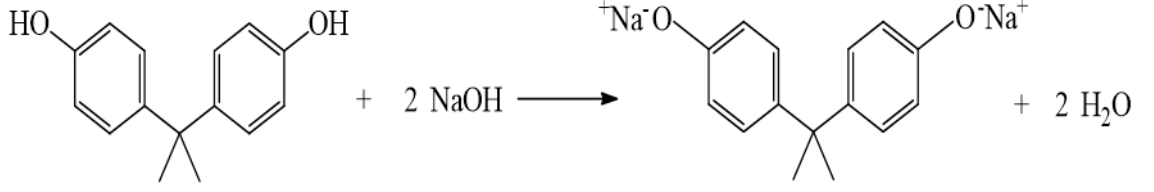
**Şekil 2.2** : Bisfenol-A diglisidil eter moleküllerinin kondenzasyonu sonucu açığa çıkan, epoksi reçineleri oluşturan uzun zincirli yapılar.

Bisfenol A ve fosgen gazının reaksiyonu sonucu polikarbonatlar elde edilir [1].



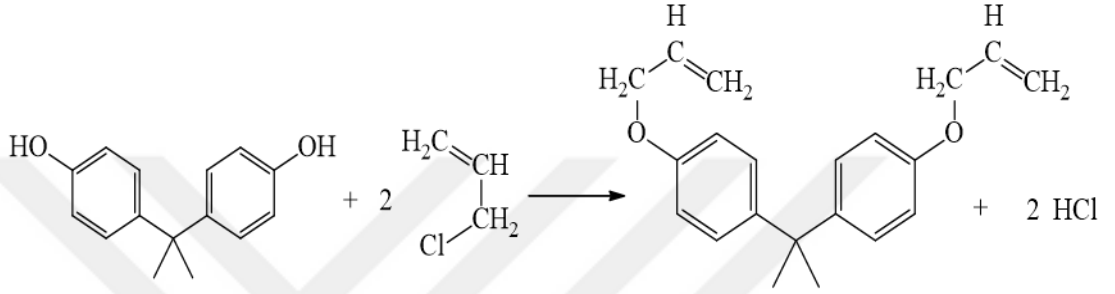
**Şekil 2.3** : Bisfenol-A ve fosgen gazı ile polikarbonat oluşumunu sağlayan reaksiyon.

Kostik alkalilerle reaksiyon sonucu BPA'nın alkali tuzları oluşur.

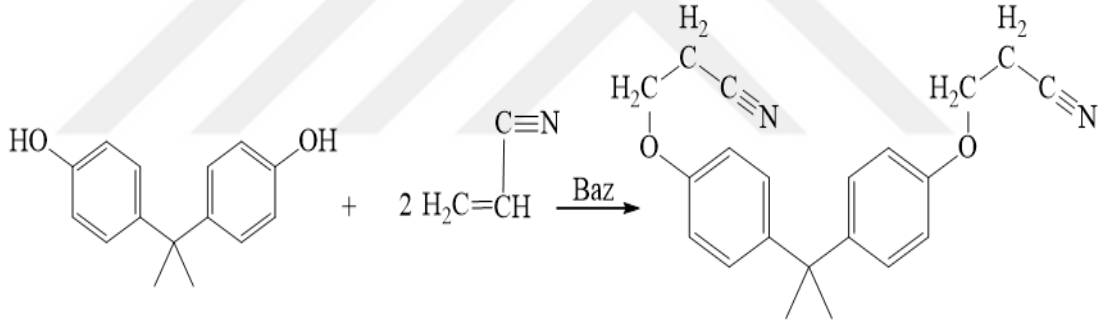


**Şekil 2.4 :** Bisfenol-A alkali tuzu oluşumunu gösteren, bisfenol-A ve kostik alkalilerin reaksiyonu.

Bu tuzlar, allil klorid gibi alkil halidlerle kolayca alkillenerek dieterleri meydana getirir.

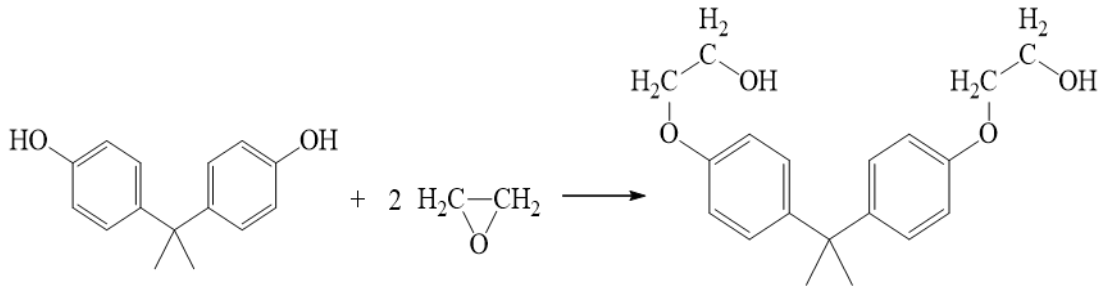


**Şekil 2.5 :** Bisfenol-A alkali tuzlarını alkillenme reaksiyonu.



**Şekil 2.6 :** Bisfenol-A'nın siyanoetilasyon reaksiyonu ve dinitril oluşumu.

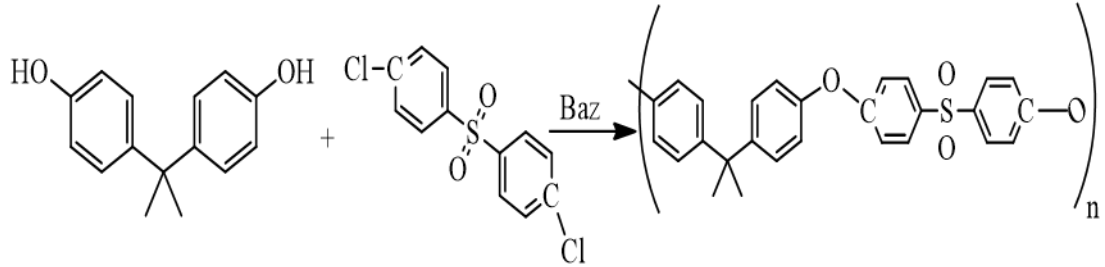
Dow ve ICI America şirketleri doymamış polyester eldesi için eter üretmişlerdir ve kaplama uygulamaları için BPA ve epoksitleri kullanmışlardır. Fenoksi gruplarının hidroksialkilasyon reaksiyonu açığa çıkar.



**Şekil 2.7 :** Bisfenol-A ve eter ile poliester sentez reaksiyonu.

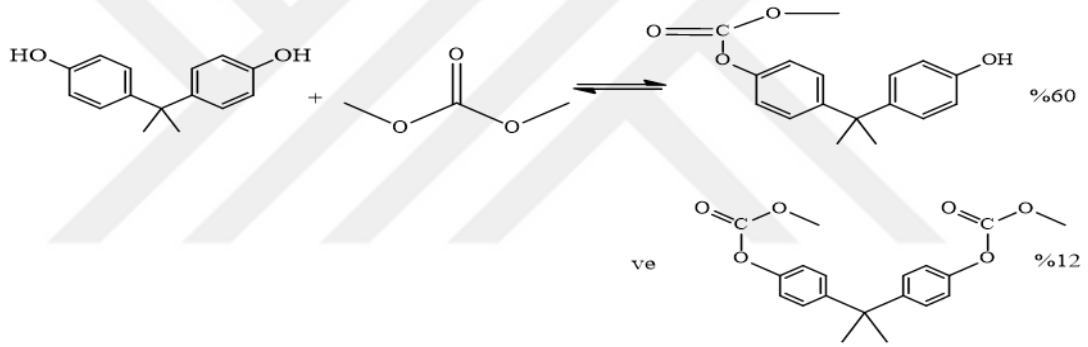


BPA 1 molar eşdeğerden az dihalidlerle (bis(2-kloroetil eter) ve 1,4-bis(klorometilbenzen) gibi) reaksiyonu sonucu uç fenolik gruplar içeren polimerler oluşur. Sitokimetric miktarda BPA ve bis(4-klorofenil)sülfonun reaksiyonu sonucu ticari polisülfon reçineleri üretilir.



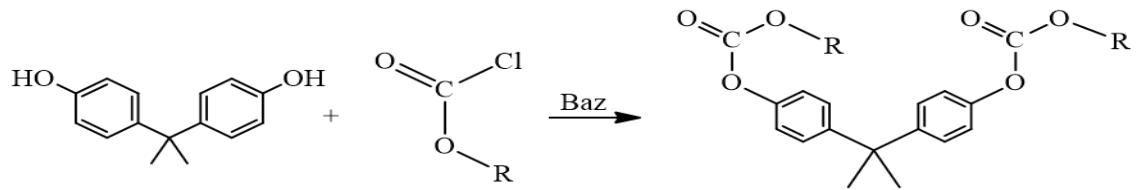
**Şekil 2.8 :** Bisfenol-A'nın dihalidlerle verdiği reaksiyon.

BPA ve dimetil karbonat ile karbonat yer değiştirme reaksiyonu sonucu poli(arilenkarbonatlar) oluşur.



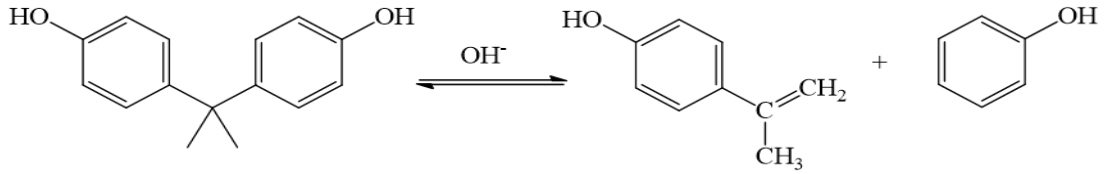
**Şekil 2.9 :** Bisfenol-A ve dimetil karbonat yer değiştirme reaksiyonu, poli(arilenkarbonat) oluşumu.

BPA, karbonik asidin alifatik esterleri ile reaksiyon vererek bis(alkil karbonat) ve benzer polimerlere dönüşür.



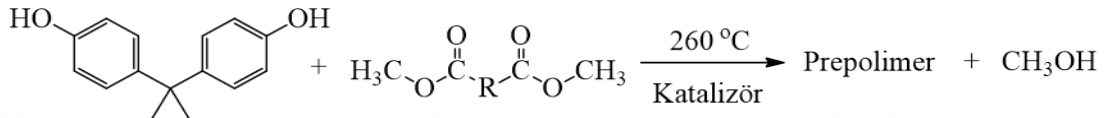
**Şekil 2.10 :** Karbonik asidin alifatik esterleri ile bisfenol-A'dan polimer eldesi.

Hidroksil gruplarını kararsız olmasından dolayı polikarbonat reçine üretiminde yan reaksiyon sonucu 150°C'nin üstünde oldukça reaktif izopropenilfenol oluşur.



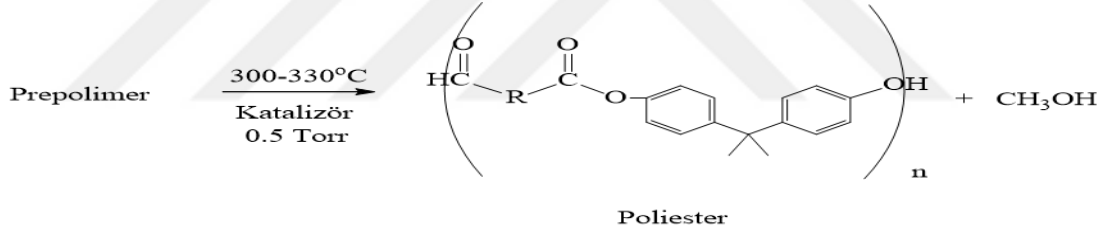
**Şekil 2.11** : Polikarbonat reçine sentezinde yan reaksiyon sonucu izoprofenil oluşumu.

BPA'nın dimetil ftalat/izoftalatlarla transesterifikasyonu ile aromatik poliesterler oluşur. Reaksiyonda iki aşama vardır. İlk aşamada aromatik poliester prepolimer açığa çıkar.



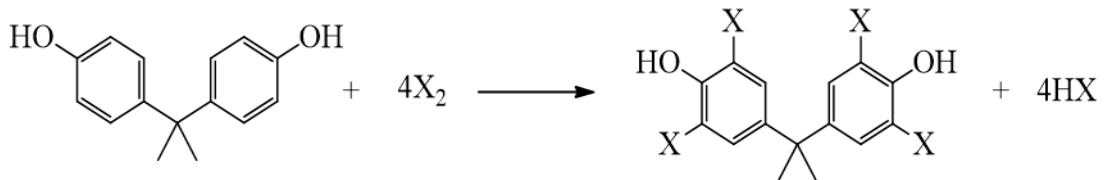
**Şekil 2.12** : Bisfenol-A ve ftalatların reaksiyonu ile aromatik poliester prepolimer oluşumu.

İkinci aşamada prepolimer etanolü yok eder ve yüksek molekül ağırlığında aromatik poliester oluşur.



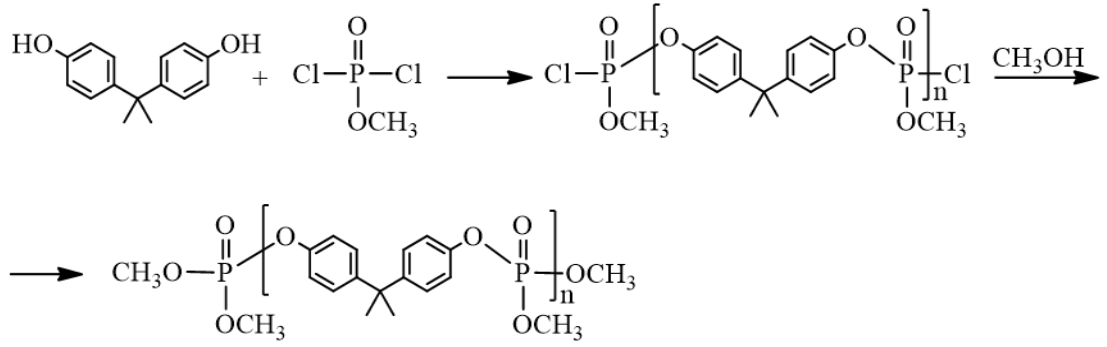
**Şekil 2.13** : Aromatik poliester oluşum reaksiyonu ikinci aşama.

BPA'daki hidroksil grupların bitişiğindeki protonlar kolayca yer değiştirebilir. Hidroksil gruplara göre orto pozisyonunda olan aromatik halkaların halojenasyonu ile alev geciktiriciler üretilir.



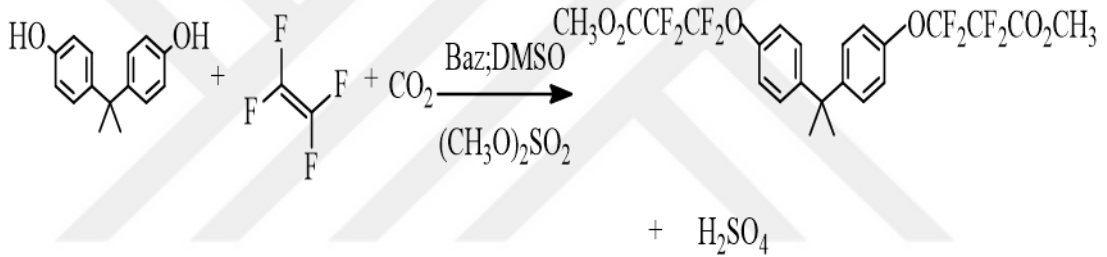
**Şekil 2.14** : Bisfenol-A molekülünde halojenasyon reaksiyonu ile alev geciktirici eldesi.

Fosfat esterler de alev geciktirici olarak kullanılır. Alkol ve POCl<sub>3</sub> ile hazırlanan fosforodikloratlar ile BPA'nın reaksiyonu sonucu alev geciktiriciler elde edilir.



**Şekil 2.15 :** Bisfenol-A ve fosfodiklorat ile alev geciktirici eldesi.

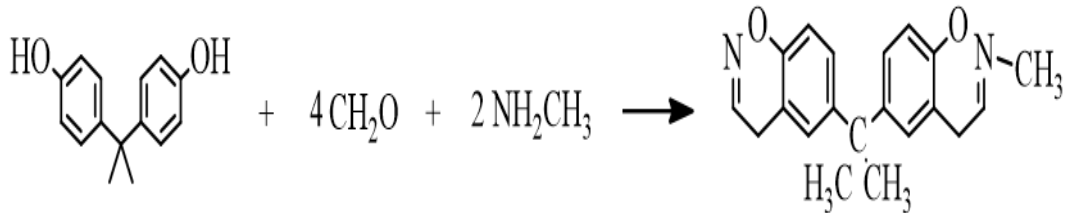
Farklı kullanışlı monomerler elde etmek için BPA tetrafloro etilen (TFE) ve karbondioksit ile dimetil sülfoksit ve sodyum hidroksit içeren ortamda muamele edilir. Karboksilik asit tuzları oluşur ve bu tuzlar dimetil sülfatla reaksiyona girerek metil esterleri oluşturur. Bu esterler poliüretanlar için değerli olan diol, diizosiyanat, diamin ve bis(metil karbamat) gibi yapılara dönüştürülür.



**Şekil 2.16 :** Bisfenol-A ve tetrafloro etilen reaksiyonu ile metil ester oluşumu.

İzobütülen ve stiren gibi reaktif olefinlerle BPA'nın asit katalizörü eşliğinde reaksiyonu sonucu kauçuk ve diğer plastikler için önemli dengeleyici ve antioksidanlar üretilir.

Dioksan solventiyle birlikte BPA'nın formaldehid ve metilaminle reaksiyonu sonucu benzokzazin sentezlenir.

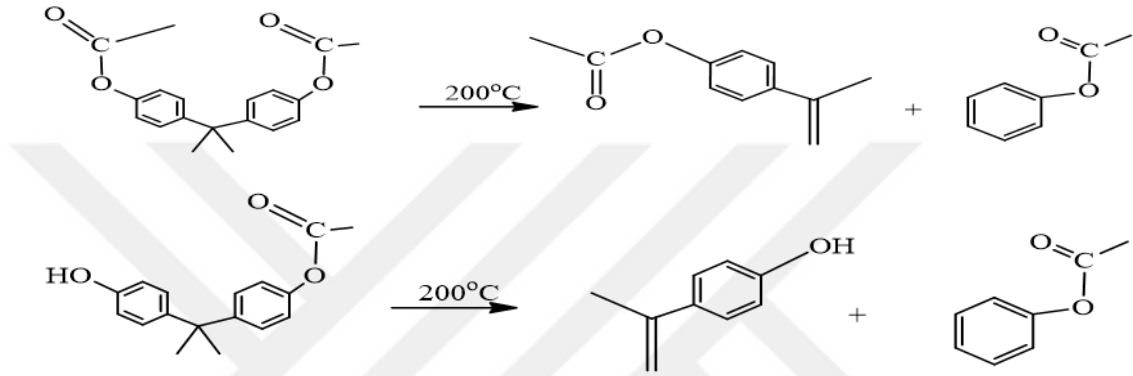


**Şekil 2.17 :** Bisfenol-A, formaldehid ve metilaminle benzokzazin sentezi.

BPA nitratlama, sülfonatlama, aminometilasyon, Kolbe reaksiyonu, nitrozasyon ve diazo çiftlenmesi gibi diğer reaksiyonlar yer alır.

BPA, 2-propanol ile birlikte 75°C'de 365 psi'de %5'lik rodyum/karbon katalizörü eşliğinde reaksiyon verir ve izopropilidendisikloheksanol açığa çıkar. İzopropilidendisikloheksanol, poliestерlerin kimyasal dayanımını artırmak için kullanılan bir dioldür.

BPA, hidrojen ile ısıtıldığında bozunma reaksiyonu gerçekleşir. Eğer proses yüksek hidrojen basıncında gerçekleşiyorsa sadece fenol açığa çıkar. Eğer süreç düşük hidrojen basıncında ilerlerse fenol ve izopropilfenoller oluşur. BPA'nın asetatları da ayrıca bozunur.



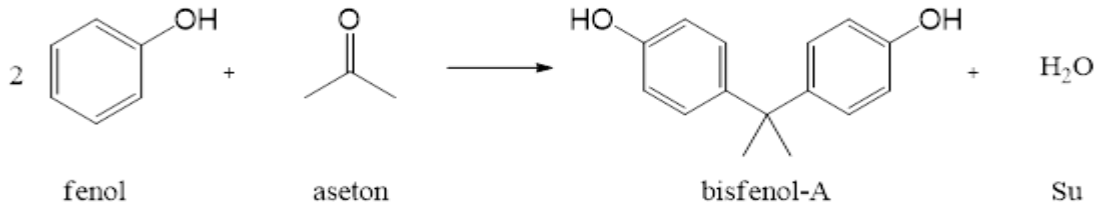
**Şekil 2.18 :** Hidrojen varlığında bisfenol-A bozunma reaksiyonu.

Bununla birlikte p-izopropilfenoller BPA'nın bazik ortamda kırılma işlemi ile en iyi şekilde elde edilir. Bu işlemde alkenilfenol ve fenol %90 verimle oluşur. Hidrokinon sentezi için asit çözeltisi içinde, izopropilfenoller hidrojen peroksit ile okside edilir. Sıvı alkalın çözelti otoklav kullanılarak aseton ve su oluşana kadar bozunur.

Platin mesh ile temas halindeki BPA'nın konsantre sıvı çözeltisinin elektrolizi sonucu tüm aromatik halkaların bozunması gerçekleşir. Bu yöntem atıksulardan BPA arıtımı için kullanılır [2].

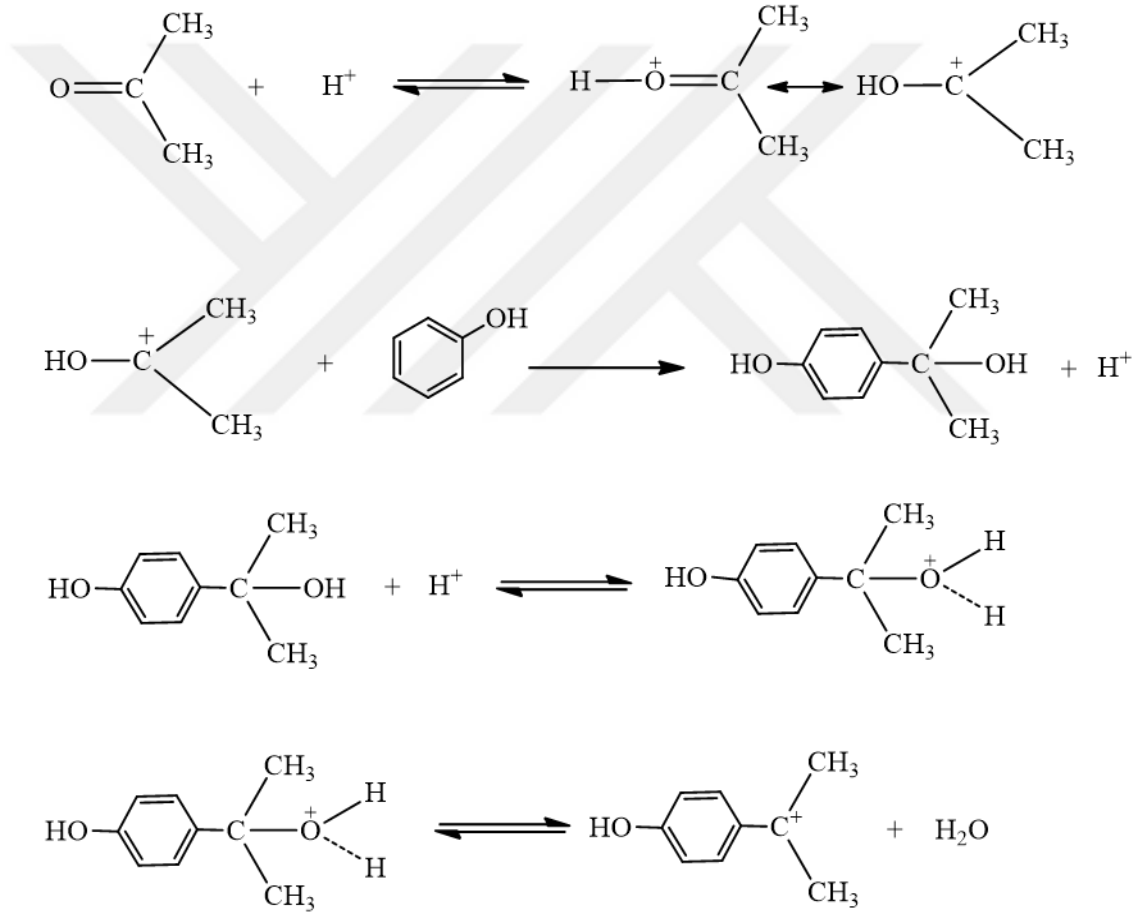
## 2.2 Bisfenol-A Sentezi

En eski ve günümüzde kullanılmaya devam eden yöntem fenolün aseton ile asit katalizörü kullanılarak kondenzasyonudur. Bu yöntemde sitokiometrik 2:1 oranda fenol ile aseton, derişik hidroklorik asit veya %70 sülfürik asit katalizörü kullanılarak reaksiyona girer ve oda sıcaklığında belirli süre sonunda ham BPA kristalleri oluşur. 25°C'de reaktan ve ürünlerin oluşum ısılarından yola çıkılarak reaksiyon ısısı 18,4 kcal olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 2.19 :** Fenol-aseton kondenzasyon reaksiyonu ile BPA sentezi.

Reaksiyon katalizördeki protonun elektrofilik bağlanması ile başlar. Bu ilk adım DDT, fenolftaleyn üretimi ve olefin ile fenol alkilasyonundaki adıma benzerdir. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.20’de verilmiştir [2].



**Şekil 2.20 :** Fenol-aseton kondenzasyonu ile bisfenol-A sentez reaksiyon mekanizması.

### 2.2.1 Bisfenol-A üretimi için kullanılan katalizörler

Bisfenol A üretiminde hidroklorik asit, sülfürik asit gibi homojen katalizörler ile iyon değiştirici reçineler ve zeolit gibi heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Endüstride genellikle hidroklorik asit ve iyon değiştirici reçineler tercih edilmektedir. Homojen

ve heterojen katalizörlerin üretimde ve sonrasında birtakım avantaj ve dezavantajları bulunur. Homojen katalizörler ile daha yüksek verim seçicilikte ürün elde edilebilirken katalizörün ham üründen ayrılması heterojen katalizöre göre zordur. Homojen katalizör ile daha kısa sürede reaksiyon gerçekleşir ancak yüksek korozif özellikte olmaları reaktör ömrünü etkiler. Heterojen katalizörler daha az koroziftir ancak termal dayanımları düşüktür ve kirliliğe bağlı aktivasyon kayıpları görülebilir. Çizelge 2.2’de heterojen ve homojen katalizörlerin avantaj ve dezavantajları gösterilmiştir [5].

**Çizelge 2.2** : Bisfenol-A sentezinde kullanılan katalizör çeşitlerinin avantaj ve dezavantajları [5].

Heterojen Katalizör		Homojen Katalizör	
Avantaj	Dezavantaj	Avantaj	Dezavantaj
Kabul edilebilir seçicilik	Çabuk deaktive olma	Düşük reaksiyon sıcaklığı	Şiddetli korozif özellik
Kolay ayrılma	Kirlilik sebebiyle aktivasyon kaybı	Kısa reaksiyon süresi	Katalizörün geri kazanılma gereği
Düşük korozif özellik	Düşük Termal Dayanım	Yüksek verim ve seçicilik	Çevreye verilen zarar
Doğa dostu olması	Düşük reaksiyon hızı		

### 2.2.2 Bisfenol-A üretiminde kullanılan ko-katalizörler

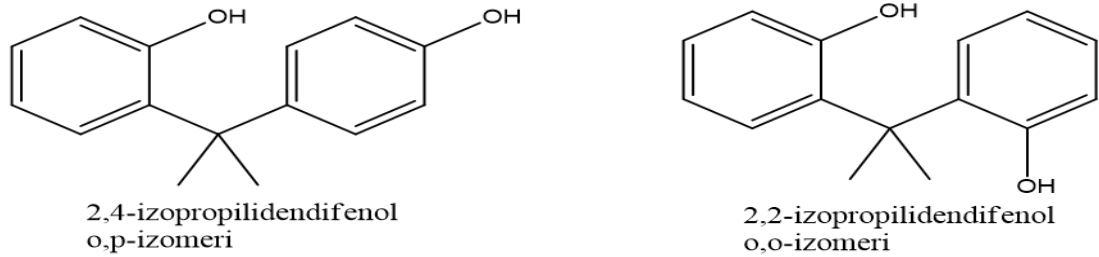
BPA oluşum hızı ve verim merkaptto grupları içeren ko-katalizörlerin kullanılması artırılabilir. Merkaptto grubu içeren sülfür diklorür, sodyum tiyosülfat, hidrojen sülfür, demir sülfür, alkantiyoller, arentiyoller, tiyoglikolik asitler, merkapttoalkan sülfonik asitler, alkali alkil ksatatlar ve diğer bileşikler ko-katalizör olarak kullanılabilir.

Reaksiyon hızındaki ve verimdeki artış,  $(CH_3)_2C^+SR$ ; sülfür içeren karbonyum iyonunun,  $(CH_3)_2C^+OH$  iyonundan daha kararlı olması ile açıklanabilir. Daha kararlı olan bu iyon reaksiyon ortamında daha yüksek konsantrasyonda bulunur böylece, alkilat fenol halkasını hızlandırır [2].

### 2.2.3 Bisfenol-A üretimi sırasında oluşan yan ürünler

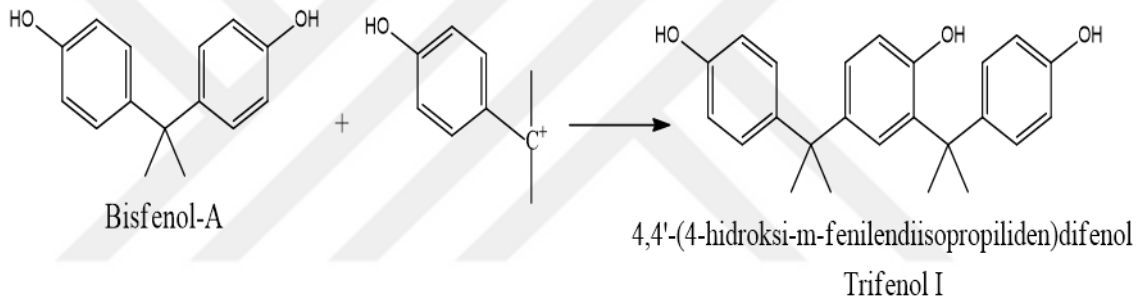
Eğer sterik etki yoksa, aromatik halkada proton yer değiştirmesi olan tepkimelerde ürün oluşumu merkezdeki elektron yoğunluğuna bağlı olarak değişir. Fenolde para

pozisyonundaki elektron yoğunluğu orto pozisyonuna göre daha fazla olduğu için p,p izomeri yani BPA oluşum eğilimindedir. Yine de bu reaksiyonda az miktarda o,p ve o,o izomerleri oluşmaktadır. Şekil 2.21’de oluşan izomerler gösterilmiştir [2].



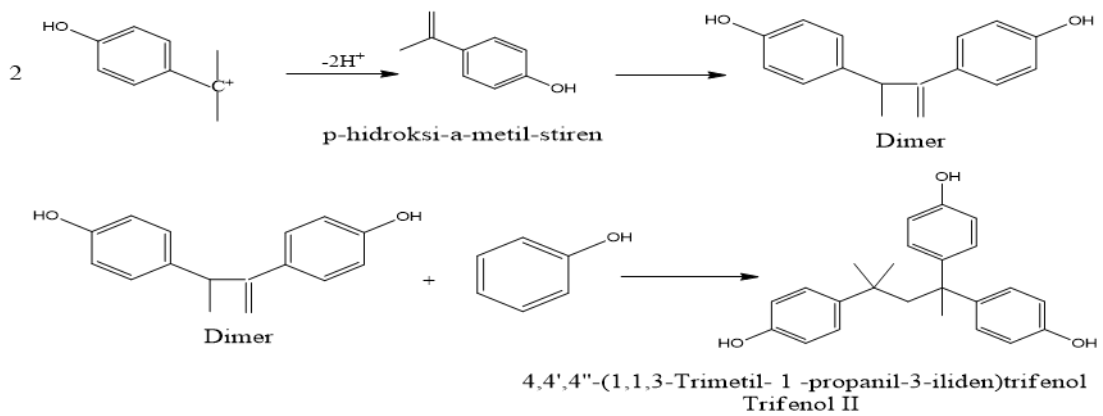
Şekil 2.21 : o,p ve o,o izomerleri.

O,o-izomeri ihmal edilebilir miktarda oluşur. Reaksiyon ortamında bulunan BPA’nın tertiarı karbonyum iyonundan trifenoller oluşabilir. Bu reaksiyon Şekil 2.22’de verilmiştir[2].



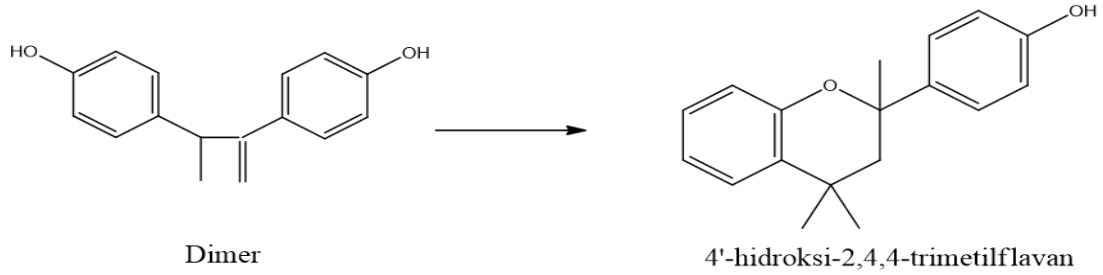
Şekil 2.22 : Trifenol I oluşum reaksiyonu.

P-fenil izopropiliden iyonu proton kaybederek p-izoprofenile fenole dönüşebilir. P-izoprofenil fenol dimerleşme reaksiyonu sonrası trifenol II’yi oluşturabilir [2]. Reaksiyon Şekil 2.23’te verilmiştir.



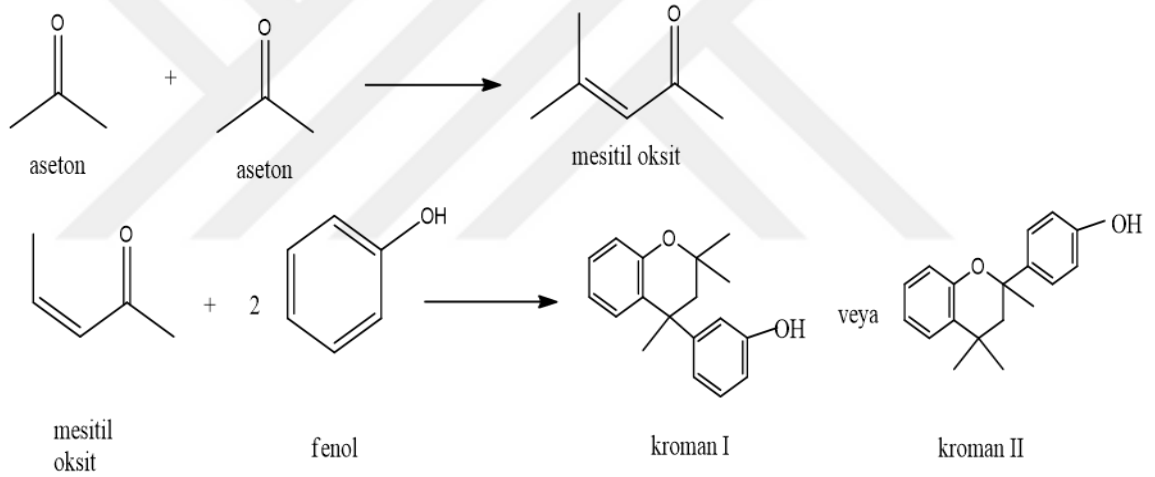
Şekil 2.23 : Trifenol II oluşum reaksiyonu.

Dimerdeki karbona göre orto pozisyonunda olan hidroksil grubunun metilen grubuna hareketmesiyle dimerin tersinmez siklizasyon reaksiyonu meydana gelir ve 4'-hidroksi-2,4,4-trimetilflavan oluşur [2]. Reaksiyon Şekil 2.24'te verilmiştir.



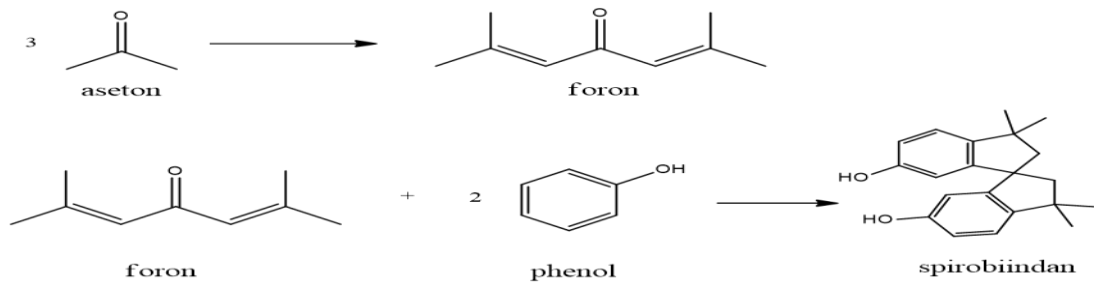
**Şekil 2.24** : Flavan oluşum reaksiyonu.

Asetonun kendi içinde kondenzasyonu sonucu mesitil oksit oluşur. Mesitil oksidin fenol ile reaksiyonu sonrası flavan izomerleri kromanlar oluşur[2]. Reaksiyonlar Şekil 2.25'te verilmiştir.



**Şekil 2.25** : Kroman oluşum reaksiyonu.

Asidik ortamda 3 mol asetondan foron oluşur. Sonrasında fenol ile forondan spirobiindan meydana gelir [2]. Reaksiyonlar Şekil 2.26'da gösterilmiştir.



**Şekil 2.26** : Foron ve spirobiindan oluşum reaksiyonu.



### 3. LİTERATÜR

#### 3.1 BPA ile İlgili Çalışmalar

Nowinska ve kaleta çalışmalarında mezopor MCM-41'e 12-tungstosforik asit (HPW) ile amonyum ve sezyum tuzlarını enkapsüle ederek sıvı fazda BPA üretimi için katalizör sentezleyip bu katalizör ile zeolit (H-Y, H-DY) katalizörünün BPA seçiciliğini kıyaslamışlardır. 120, 160 ve 180°C'de reaksiyon süresi 0,5 - 6 saat arasında 2,2/1 - 3,1/1 ve 5,2/1 fenol aseton oranları kullanarak denemeler yapmışlardır. En fazla seçiciliği 3/1 fenol aseton oranında 160°C'de 6 saat süren reaksiyon sonucunda %60 oranında CsHPW/MCM katalizörü için görmüşlerdir [6].

Jerabek ve arkadaşları yaptıkları çalışmada BPA sentezi için katalizör olarak iyon değiştirici reçine kullanmışlardır. Katalizör olarak sülfone edilmiş divinil benzen ve ticari amberlisti denemişlerdir. Bu katalizörlerin şişme özellikleri ve aktifliklerini incelemişlerdir. %1'den %8'e kadar katalizör oranlarıyla yapılan denemelerde en yüksek reaksiyon hızını %1 sülfone edilmiş divinil benzen katalizörü kullanıldığında görmüşlerdir. Bu reaksiyon 70°C'de 8:1 fenol:aseton molar oranında gerçekleşmiştir. Katalizörlerin şişmesi sonucu kesikli ortamda oluşabilecek sorunların önüne geçebilmek için CSTR mikroreaktör kullanmışlardır [7].

Wang ve arkadaşları hazırladıkları  $ZnCl_2$  ile modifiye edilmiş iyon değiştirici reçinenin aktiflik, seçicilik ve karalılığa olan etkilerini incelemiştir. Modifiye edilmiş katalizör yüksek asidite ve ısıl karalılığa sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.  $Zn^{2+}$  iyonu ile koordine sülfonik asit grubunun kararlı aktif bölge oluşturduğunu görmüşler ve böylece sülfonik asit grubunun bozunması ile açığa çıkan deaktifliğin önüne geçmişlerdir. BPA ortam basıncında 70°C'de 5:1 fenol:aseton molar oranda 5 saat süre ile sentezlemişlerdir. Asetona göre dönüşüm %69,5 ve BPA seçiciliği %95,2 olarak bulmuşlardır [3].

Kawase ve arkadaşları BPA sentezi için hareketli-yatak reaktör simüle etmişlerdir. Katı iyon değiştirici katalizörlerin suyu BPA'ya kıyasla daha fazla adsorbe etmesi sebebiyle reaksiyonun yavaşladığını söylemektedirler. BPA üretimi sırasında açığa

çıkan suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırmak amacıyla hareketli-yatak reaktör simüle etmişlerdir. Simülasyon için kesikli reaksiyon, kesikli adsorpsiyon ve sabit yataklı reaktörle denemeler yapmışlardır. Bu denemelerde katalizör olarak amberlist-31 kullanmışlar, reaksiyon sıcaklığını 50-90°C arasında fenol:aseton molar oranını 12:1 olacak biçimde 5 saat sürede denemelerini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu denemelerden elde edilen verilerle, simüle edilen hareketli yatak reaktördeki sıvı-katı hız oranı 5 olduğu takdirde suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırıldığını böylece katalitik aktifliğin arttığını savunmuşlardır [8].

Chen ve arkadaşları gözenekli SBA-15 materyalini arenülfonik asit ve merkaptogruplarıyla modifiye ederek BPA üretimi için katalizöre olan etkilerini incelemiştir. SBA-15'in ikili modifiye halinin fenol-aseton kondenzasyon reaksiyonunda bir kere modifiye edilmiş durumuna göre daha etkili olduğu görmüşlerdir. Deneyleri 24 saat boyunca 85°C'de yapmışlardır. Fenol:aseton molar oranını 5:1 olarak seçmişlerdir [9].

Hou ve arkadaşları borik, sülfürik ve fosforik asit kullanarak BPA sentezi için katı katalizör üretmişlerdir. Asetona göre dönüşümü %91,8 bulmuşlar, BPA seçiciliğinin ise %93,4 olduğunu görmüşlerdir. Yaptıkları deneylerde parametreler şu şekildedir: fenol:aseton molar oranı 8:1, reaksiyon sıcaklığı 70°C ve reaksiyon süresi 7 saat [10].

Singh yaptığı çalışmada BPA sentezi için katalizör olarak zeolit kullanmıştır. Zeolitin, katyon değiştirici reçine amberlist 15'ten daha az aktif olduğunu BPA seçiciliğinin de daha az olduğunu bulmuştur. Çalışmada kullandığı RE-Y, H-Y, H-mordenit, HZSM-5 zeolitleri aktif hale getirmek 4 saat boyunca 673 K'de ısıtmıştır. Benzer şekilde reaksiyon öncesi katyon-değiştirici reçine amberlist-15 katalizörü 393 K'de 4 saat boyunca ısıtmıştır. Yaptığı denemelerde fenol:aseton molar oranı 5:1'dir, katalizör miktarını reaktanların molce %20'si olacak biçimde kullanmış, 363 K'de, 4-27 saat arasında çalışmıştır. 5 saatte elde ettiği sonuçlarda zeolit katalizörlüğünde kütlece %1 fenol dönüşüm elde etmiş, amberlist-15'te bu oranın %8,74 olduğunu bulmuştur [11].

Das ve arkadaşları yaptıkları çalışmada MCM-41 ve -48 mezo gözenekli malzemelere sülfonik asit grupları eklenerek modifiye etmişlerdir. Üretilen katalizörlerin aktivitesi ticari amberlist-120 ile kıyaslamışlardır. Ayrıca bu katalizörlerle elde ettikleri seçiciliğin ticari katalizöre kıyasla yüksek olduğunu

görmüşlerdir. BPA'yı 5:1 fenol:aseton molar oranda 70-125°C arası sıcaklıkta 24 saat süreyle karıştırarak sentezlemişlerdir. 70 °C'de fenol dönüşümünü %29 ve seçiciliğini %92 bulmuşlardır [12].

Wagner ve arkadaşları patent çalışmalarında BPA sentezi için merkapt ve sülfonik asit gruplarıyla iyon-değiştirici reçineyi modifiye etmişlerdir. -SH/SO<sub>3</sub>H gruplarının katalizör üzerindeki oranlarını incelediklerinde 76°C'de 6 saatlik reaksiyonda 0,29:1 oranı için %94 BPA'ya dönüşüm olduğunu görmüşlerdir [13].

Rahimi ve arkadaşları BPA sentezinde sıcaklık, katalizör ve reaktan konsantrasyonu, promötör ilavesi ve reaksiyon süresinin saflık, dönüşüm ve verime olan etkisini incelemişlerdir. Fenol ve asetonun kondenzasyonu için HCl asit katalizörü, ve sülfür içeren promötör kullanmışlardır. Farklı sıcaklıklarda, farklı fenol aseton mol oranlarında, farklı aseton-HCl mol oranlarında ve farklı sürelerde yapılan deneylerden alınan sonuçlara göre %90 verim ve %92 saflıkta BPA sentezlemişlerdir. Sıcaklık 60°C'yi aştığında oluşan ürünün renginin beyazdan sarıya döndüğünü görmüşlerdir. Fenol:aseton molar oranı 3'ü geçtiği takdirde dönüşümün azaldığını gözlemlemişlerdir. En yüksek verimi asit:aseton mol oranı 1, (%90) promötör ilavesi ile 8 saatlik reaksiyon sonucu olduğunda elde etmişlerdir [14].

Rahimi ve arkadaşları BPA sentezinde reaksiyon kinetiğini incelemiştir. Fenol-aseton kondenzasyon reaksiyonu için HCl katalizörü ve tioglikolik asit promötörü kullanmışlardır. 6 saat süren reaksiyon sonucu asetona göre verimi %68,2 bulmuşlardır. 15. Saatte verimin %90,2 çıktığını görmüşlerdir. Ürettikleri BPA'yı IR, NMR, DSC-TG ile analiz etmişler ve yüksek saflıkta olduğunu gözlemlemişlerdir. Dönüşüm oranı %60-90 aralığında iken reaksiyonun 1. Dereceden olduğunu bulmuşlardır [15].

Wang ve arkadaşları BPA üretiminde kullanılmak üzere makrotekular iyon-değiştirici reçine katalizörü sentezlemiş ve sonrasında katalizörü alkilmerkaptaminle modifiye etmişlerdir. Merkaptan miktarı, çapraz bağların derecesi ve promoter yapısı gibi önemli faktörleri incelemiş ve optimum koşullarda modifiye edilmiş iyon-değiştirici reçinelerin yüksek aktiflik ve seçiciliğe sahip olduğunu bulmuşlardır. Deneylerde fenol:aseton molar oranı 8:1, reaksiyon sıcaklığı 70 °C, reaksiyon süresi 1 saattir. Modifiye ettikleri katalizör ile yapılan denemede %98 BPA seçiciliği görmüşlerdir [16].

Yadav ve arkadaşları kil (K-10) üzerine desteklenen heteropoliasit (dodekatungstosülfat DTP) ile katalizör üretmiş ve bu katalizörü amberlist-15, amberlist-31 ve amberlist-XE-717p katalizörü ile kıyaslamıştır. Üretilen katalizörün önemli bir özelliği olan yeniden kullanılabilirliği ve yüksek sıcaklığa dayanıklılığı vurgulamışlardır. BPA sentez deneyleri için parametreler: sıcaklık 135°C, fenol aseton molar oranı 5:1, reaksiyon süresi 4 saattir. DTP/K-10 katalizörü kullanıldığında dönüşüm %23 ve seçicilik %60 iken tio-glisolik asit ilavesi ile dönüşüm %13 seçicilik %83 bulunmuştur. Amberlist-XE-717p iyon değiştrici reçine kullanıldığında ise dönüşüm %60, seçicilik %90'dır [4].

Jia ve arkadaşları yaptıkları çalışmada trietilamin hidroklorür ve alüminyum klorürden oluşan iyonik sıvıların katalizörlüğünde bpa sentezlemiştir. Analiz için ters faz HPLC kullanmışlardır. Buldukları en yüksek verim ve seçicilik oranları %85,05 ile %94,7'dir. En iyi sonuçları 60°C'de 4 saat süren reaksiyon ile katalizör olarak kullanılan alüminyum klorürün mol fraksiyonu 0,6 ve fenol:aseton mol oranı 8:1 iken elde etmişlerdir [17].

Simon ve arkadaşları farklı katyon değiştrici reçineleri amin içeren yapılarla modifiye ederek BPA sentezindeki seçicilik ve dönüşümü incelemiştir. 70°C sıcaklık, 12:1 fenol:aseton mol oranı, 2:1 katalizör:aseton mol oranı parametrelerine göre yapılan denemelerde G5 katalizörünün serbest CO<sub>2</sub>HCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH ile modifiye olmasıyla açığa çıkan katalizör kullanarak %100 dönüşümle %24 oranında p,p izomeri bulmuşlardır [18].

### 3.2 Yarı-kesikli Reaktör Literatür Çalışmaları

Sreedhar ve arkadaşları para nitro toluen seçiciliğini artırmak amacıyla yarı kesikli reaktör ortamındaki toluene, nitrik asidi farklı debilerde beslemiştir. H-Beta ve ZSM-5 katalizöler olarak kullanılmıştır. Kaatalizör/toluen, toluen/nitrik asit oranı, karıştırma hızı ve sıcaklığın para nitro toluen verim ve seçiciliğine olan etkisini incelemişlerdir [19].

Başka bir çalışmada Park ve arkadaşları allil glisidil eter ve karbondioksit kullanarak kesikli ve yarı kesikli koşullarda siklik karbonat üretmişlerdir. Karbondioksit reaksiyon ortamına yarı kesikli olarak farklı basınçlarda beslenmiştir. Cl<sup>-</sup>, BF<sup>4-</sup>, PF<sup>6-</sup>

anyonları katalizör olarak kullanılmıştır. Atmosfer basıncında kesikli koşullarda siklik karbonat verimi %42 iken yarı kesikli koşullarda verimi artırarak ve %91,3'e ulaştırmışlardır. Ayrıca yarı kesikli koşulda 140 psi karbondioksit basıncı ile verim %97,2 bulunmuşlardır [20].

Laufer ve ark; benzenin direkt olarak hidroksilasyonu için reaksiyon ortamına gaz hidrojen ve oksijeni yarı kesikli beslemişlerdir. Ortamda bulunan H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gaz miktarının fenol dışındaki yan ürün oluşumuna etkisi incelemişlerdir. Katalizör olarak SAC-13-nafyon/silika kompozit katalizörleri, solvent olarak su, metanol, etanol gibi farklı çözücüler kullanmışlardır. Kesikli 3000 kPa ,yarı kesikli 700 ve 1400 kPa basınçları ile fenol verim ve seçicilik sonuçları kıyaslanmıştır. Kesikli reaktörde verim ve seçicilik %4,2 ve %40 iken yarı-kesikli reaktörde 700 kPa'da verim %3,2'ye düşmüş ancak seçicilik %63'e çıkarabilmişlerdir. Yarı-kesikli 1400 kPa basınçta ise verim %5,2 iken seçicilik azalmış ve %45 bulunmuşlardır. 1400 kPa basınçta ortama verilen gaz miktarındaki artış yan ürünlerin daha fazla oluşmasına sebep olarak seçiciliği düşürmüştür [21].

Ouk ve arkadaşları anisol eldesi için yarı kesikli ve kesikli reaktörlerde çeşitli değişkenlerin reaksiyon verimine olan etkisini kıyaslamışlardır. Anisol üretimi için Tetrabütil amonyum bromür, tetrabütil fosfonyum bromür, 4-dietilamino pridin gibi farklı katalizörler kullanmışlardır. Çalışmada fenolün tamamının reaktöre ilave edildiği ve DMC sürekli olarak beslendiği durum ile DMC ve fenolün birlikte beslendiği durumun anisol verimine ve reaksiyon kinetiğine olan etkisi kıyaslanmıştır. Ortamdaki fenol konsantrasyonunun artması fenolik eter oluşum hızını düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Reaksiyonda 8 saat sonucunda yarı kesikli koşul için verim %100'e ulaşmışken, kesikli durumda verimi %30 civarında bulmuşlardır [22].

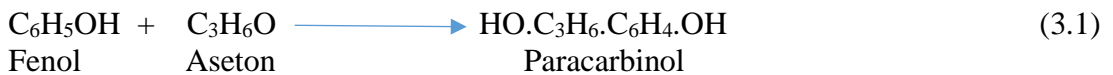
Al-Megren ve arkadaşları benzenin direkt hidroksilasyonu ile fenol eldesi için, yarı kesikli ve sürekli membran reaktörlerde reaksiyon ortamına farklı debilerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besleyerek ortamdaki peroksit konsantrasyonunu düşük miktarda tutmuşlardır. Bu sayede hidrokinon, benzokinon ve bifenil gibi yan ürün oluşumu azaltılarak fenol seçiciliği artırılmışlardır. Yarı kesikli reaktörde 2 ml/dk ve 5 ml/dk besleme debileri kıyaslanmış 5 ml/dk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gönderildiği durumda %94 seçiciliğe ulaşıldığını belirtmişlerdir [23].

Callanan ve arkadaşları fenolün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile hidroksilasyonu sonucu açığa çıkan farklı ürünlerin seçiciliklerini kontrol etmek amacıyla reaksiyon ortamına farklı molar oranlarda fenol: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yarı-kesikli olarak beslemiştir. Bu sayede aromatik halkanın istenilen şekilde hidroksilasyonu ile para seçiciliği hedeflemiştir. Fenolün para pozisyonunda hidroksile edilerek hidrokinon sentezini amaçlamışlardır. Fenolün bir diğer yan ürün olan katekole göre görece seçiciliğine bakılmış ve 0,1 mol oranında fenol:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beslemesi sonucunda fenol/katekol oranını 1,3 civarı bulmuşlardır [24].

Chiu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada gliserolün dehidrasyonu ile aseton eldesi için kesikli ve yarı kesikli reaktörlerde reaktif distilasyon ile suyu reaksiyon ortamından uzaklaştırmışlardır. Üretilen asetonün direkt olarak hidrojenasyonu ile propilen glikol üretilebileceğini savunmaktadırlar. Kütlece belirli oranlarda alumina, magnezyum, rutenyum, nikel, platin, paladyum, raney nikel, bakır-kromit katalizörleri kullanmışlardır. Gliserol reaksiyon ortamına yarı kesikli beslenmiştir. Bunun sebebi olarak ortamda bulunan fazla gliserolün katalizör üzerinde tortu oluşumuna sebep olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca gliserole belirli miktarlarda su ilave ederek katalizör aktifliğini etkileyen tortu oluşumuna suyun etkisini incelemişlerdir. Su eklenmeyen durumda seçicilik %85 iken kütlece %5 su eklenmesi seçiciliği %90'a çıkarmış ancak daha fazla su ilavesi verim ve seçiciliği azalttığını görmüşlerdir. Başlangıçta kütlece %5 su ilave edilmiş gliserolün yarı kesikli olarak farklı debilerde beslendiği sistemde 33,33 g/sa gliserol besleme hızıyla, kütlece %5 bakır-kromit katalizörünü kullanarak aseton eldesinde %90'ın üzerinde verim ve seçicilik bulmuşlardır [25].

### 3.3 BPA Kinetik Çalışmaları

De Jong ve Dethmers denklik (3.1) ve (3.2)'de gösterilen reaksiyon mekanizması ve paracarbonol substitution için bir açıklama bulmak amacıyla çalışma yapmışlardır.



Yaptıkları deneylerde fenol aseton reaktan, sülfürik asit katalizör ve tioglikolik ko-katalizör olarak kullanmışlardır. Örnek denemedeki miktarlar ve deney metodu şu şekildedir:

2 gr tioglikolik asit (%85 kons.) 188 gr fenol (2 mol), 58 gr aseton (1 mol), 6 gr tolueni karıştırıp sonra 900 gr %72,5'luk iyi karıştırılmış sülfürik aside damla damla 20 dk boyunca eklemişler, 40°C'de 3 saat devam eden reaksiyon sonrası, reaksiyon karışımını suyla muamaele edip, ham bisfenolü filtrasyonla almışlar ve yıkama ve kurutma işlemlerini uygulamışlardır [26].

Ayrıca 30 ve 50°C sıcaklıkta 1 mol keton başına 1 ve 3 mol tioglikolik asit ilavesi ile deneyler yapmışlardır. Çizelge 3.1'de yapılan deneyler ve bulunan k sabitleri verilmiştir.

**Çizelge 3.1** : Tioglikolik asit ve sıcaklığa göre değişen reaksiyon hız sabitleri [26].

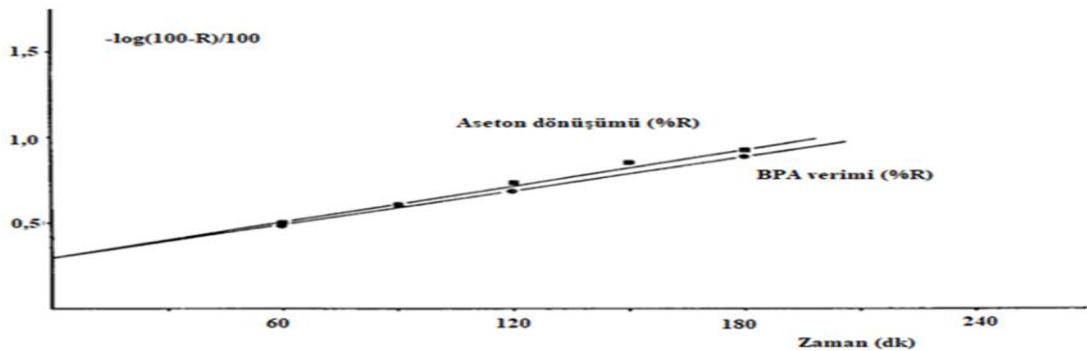
Sıcaklık°C	Tioglikolik asit(g/mol aseton)	k(sa <sup>-1</sup> )
50	3	13 x 10 <sup>-1</sup>
50	2	9,0 x 10 <sup>-1</sup>
50	0	1,5 x 10 <sup>-1</sup>
40	3	6,0 x 10 <sup>-1</sup>
40	2	4,2 x 10 <sup>-1</sup>
40	1	2,4 x 10 <sup>-1</sup>
30	3	3,0 x 10 <sup>-1</sup>

$$k_{50}(\text{hr}^{-1}) = 1,5 \times 10^{-1} + 3,6 \times 10^{-1}[T] \quad (3.3)$$

$$k_{40}(\text{hr}^{-1}) = 7,2 \times 10^{-2} + 1,8 \times 10^{-1}[T] \quad (3.4)$$

olarak bulunmuştur. Burada T mol başına düşen tioglikolik asit miktarını (gr) ifade eder. Aktivasyon enerjisi 15 kcal/mol olarak bulunmuştur.

Zamana göre aseton dönüşümü ve BPA verimin ifade eden grafik Şekil 3.1'de verilmiştir:



**Şekil 3.1** : Zaman göre aseton dönüşümü ve BPA verimi [26].

Buradan kinetik ifade  $-\log (100-R)/100 = kt$  olarak bulunmuştur.

Yapılan deneyler sonucunda basit reaksiyon hız denklemi türetilmiştir. Denklem şu şekildedir:

$$y=k[A][P]\{C_0+CT[T]\} \quad (3.5)$$

Burada; [A], [P] ve [T] sülfürik asit içinde bulunan aseton, fenol ve tioglikolik asit konsantrasyonlarını ifade eder. k, C<sub>0</sub> ve CT ise sabittir.

İzomer çözeltilerini ayırmak için numuneleri fazla miktarda fenol ve HCl ilave ederek farklı sıcaklıklarda ısıtmışlardır. Belirli zamanlarda numune alıp, sodyum karbonatla nötralize edip, uçucu maddeleri vakumla uzaklaştırmışlardır. Kalan örnek 1044 cm<sup>-1</sup> ve 1072 cm<sup>-2</sup> bantlarında I.R ile analiz etmişlerdir. Sonuçlar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir:

**Çizelge 3.2 :** O,p-p,p bisfenol dengesinin (K) sıcaklık ve fenol konsantrasyonlarıyla ilişkisini gösteren veriler.

Karışım	Sıcaklık °C	K(o,p/p,p)
6 mol fenol/ 1 mol p,p-bisfenol	60	0,08
3 mol fenol/ 1 mol p,p-bisfenol	80	0,11
3 mol fenol/ 1 mol p,p-bisfenol	100	0,16
3 mol fenol/ 1 mol o,p-bisfenol	80	0,11

BPA sentezi sırasında izomerizasyon ürün yüzdeleri ve denge sabitleri Çizelge 3.3’te gösterilmiştir [26].

**Çizelge 3.3 :** Reaksiyon süresi ve sıcaklığına göre değişen BPA izomer yüzdeleri.

Deney	Fenol(gr)	Aseton(gr)	Süre (sa)	Sıcaklık°C	O,p(%)	P,p(%)	O,p/p,p	K=o,p/p,p
1	256	10	2	60	13,8	82,8	0,167	0,083
2	322	29	2	40	8,9	92,3	0,970	0,067
3	425	10	20	40	5,7	94,3	0,060	0,067

Jerabek ve arkadaşları farklı sıcaklıklarda fenol aseton ve sistamin ile modifiye edilmiş iyon değiştirici reçine ile BPA sentezleyip reaksiyon kinetiğini incelemişlerdir. Deneysel dataları Langmuir-Hishelwood tipi hız denkleminde göre değerlendirmişlerdir. Reaksiyon hız sabiti ve reaksiyon sonucu oluşan suyun adsorbsiyon katsayısının sıcaklığa bağlı olduğunu ancak fenol ve asetonun adsorbsiyon katsayılarının belirledikleri sıcaklık aralığında (50-85°C) sabit olduğunu söylemişlerdir. Reinicker’in çalışmasında kullandığı 2-merkaptolanun dehidrasyonu sonucu ürünü kontamine ettiğini iddia etmişlerdir. Bunun yerine



katalizörü sisteminle modifiye ederek ortamdaki asidik grupların kısmi nötralizasyonu veya sülfü gruplarının kısmi indirgenmesi ile reaksiyon hızı ve seçiciliğini artırmayı hedeflemişlerdir.

Farklı sıcaklıklarda farklı fenol aseton mol oranlarında yapılan deneylerle reaksiyon hız denklemleri türetilmiştir. Denklemler Çizelge 3.4'te verilmiştir. Bu denklemlerde ürünlerin reaksiyon hızına etki etmediği varsayılmıştır [27].

**Çizelge 3.4 :** Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda yapılan deneylerden elde edilen kinetik denklemler [27].

Eşitlik No	Hız denkliği	$[Q(K)_{rel}]_{min}^a$
1	$r=kC_A C_P/(1+K_A C_A+K_p C_P)$	1240
2	$r=kC_A C_P/(1+K_A C_A+K_p C_P)^2$	544
3	$r=kC_A C_P/(1+K_A C_A+K_p C_P)^3$	1293
4	$r=kC_A C_P/(1+K_A C_A+K_p C_P)^4$	5297
5	$r=kC_A C_P^2/(1+K_A C_A+K_p C_P)$	885
6	$r=kC_A C_P^2/(1+K_A C_A+K_p C_P)^2$	417
7	$r=kC_A C_P^2/(1+K_A C_A+K_p C_P)^3$	296
8	$r=kC_A C_P^2/(1+K_A C_A+K_p C_P)^4$	246
9	$r=kC_A C_P^2/(1+K_A^2 C_A^2+K_p C_P)^4$	226
10	$r=kC_A C_P^2/(1+K_A^2 C_A^2+K_p C_P)^4$	279
11	$r=kC_A^2 C_P^2/(1+K_A^2 C_A^2+K_p C_P)^4$	1056
12	$r=kC_A C_P^2/(1+K_A' C_A)(1+K_A C_A+K_p C_P)^2$	296
13	$r=kC_A C_P^2/(1+K_A' C_A)(1+K_A C_A+K_p C_P)^3$	246
14	$r=kC_A C_P^2/(1+K_A' C_A)(1+K_A C_A+K_p C_P)^4$	219

Deneysel reaksiyon hız değerleri Marquardt algoritması kullanılarak non-lineer regresyon yöntemi ile bulunmuştur. Tablodaki Q(K) ifadesi her biri ayrı ve özgün modellerle bulunan, deneysel ve teorik reaksiyon hız denklemler arasındaki hat karelerinin toplamının minimizasyonunu göstermektedir.

Reaksiyon hız denklemin ürün olarak açığa çıkan suyun etkisini görebilmek adına reaksiyon karışımlarına belirli miktarlarda su ilave etmişlerdir. Reaksiyonda açığa çıkan suyun etkisini de içeren kinetik denklemler Çizelge 3.5'te verilmiştir.

**Çizelge 3.5 :** Suyun reaksiyon hızına etkisini gösteren eşitlikler [27].

Eşitlik No	Hız Denkliği	Q(K) <sub>rel</sub>
15	$r=kC_A C^2_P/(1+K_A^2C_A^2)(1+K_P C_P+K_w C_w)^4$	0,96
16	$r=kC_A C^2_P/(1+K_A^2C_A^2)(1+K_P C_P+K_w^2 C_w^2)^4$	1,76

Buldukları verilerle hesapladıkları mutlak reaksiyon hızları arasında fazla fark olması sebebiyle düzeltilmiş kriterlere göre optimum korelasyon formülüne göre işlem yapılmış bu formül şu şekildedir:

$$Q(K)_{rel} = (r_{den} - r_{teo}) / r_{exp} \quad (3.6)$$

Benzer biçimde oluşan BPA'nın reaksiyon hızına etkisini reaksiyon karışımına BPA ilave ederek incelemişlerdir. Çizelge 3.6'da deneysel ve hesaplanan reaksiyon hızları verilmiştir:

**Çizelge 3.6 :** Reaksiyon karışımına Bisfenol A ilavesi sonrası reaksiyon hız denklığının deneysel ve hesaplanan değerleri.

BPA miktarı (mol/dm <sup>3</sup> )	r (mmol/g.h)	
	Deneysel	Hesaplanan
0,207	23,3	21,8
0,443	19,3	19,3

Jerabek ve arkadaşları yaptıkları bir diğer çalışmada iyon değiştirici reçineyi modifiye etmeden reaksiyon kinetiğini incelemiş ve önceki çalışmalarında buldukları sonuçlarla kıyaslamıştır. Sabit sıcaklıkta yürüttükleri çalışma için iyon değiştirici KSC-1 reçine kullanmışlar ve bu katalizörü önceki çalışmada olduğu gibi 2-merkaptotilaminle modifiye etmişlerdir. CSTR'da yapılan deneylerde 4:1 ile 30:1 oranlarında fenol-aseton kullanmışlar ve bu deneylerde aseton dönüşümünü %10'dan düşük bulmuşlardır. Bazı denemelere suyun reaksiyon kinetiğine olan etkisini görmek adına %1 oranda su ilave etmişlerdir. Modifiye edilmemiş katalizörle yapılan çalışmalarda buldukları reaksiyon hız denklemleri Çizelge 3.7'de verilmiştir [28].

Görece hataların toplam karelerini aşağıdaki denklemlerle ifade etmişlerdir:

$$Q(K)_{rel} = \sum \left( \frac{r_{exp} - r_{calc}}{r_{exp}} \right)^2 \quad (3.7)$$

En az sapma değerinin 2. Denklemlerde olduğunu görmüşler ve bu denklemlerdeki katsayıların değerleri Çizelge 3.8'de verilmiştir:

**Çizelge 3.7 :** Modifiye edilmemiş katalizörle yapılan deneylere göre elde edilen reaksiyon hız denklilikleri [28].

Eşitlik No	Hız denkliliği	$[Q(K)_{rel}]_{min}^a$
1	$r=kC_A C^2_p/(1+K_A C_A+K_p C_p+K_w C_w)^2$	0,377
2	$r=kC_A C^2_p/(1+K_A C_A+K_p C_p+K_w C_w)^4$	0,288
3	$r=kC_A C^2_p/(1+K_A^2 C_A^2+K_p C_p+K_w C_w)^2$	0,717
4	$r=kC_A C^2_p/(1+K_A^2 C_A^2+K_p C_p+K_w C_w)^4$	0,731
5	$r=kC_A C^2_p/(1+K_A C_A^2+K_p C_p+(K_w C_w)^{0,5})^4$	0,291
6	$r=kC_A C^2_p/(1+K_A^2 C_A^2+K_p C_p+(K_w C_w)^{0,5})^4$	0,731
7	$r=kC_A C^2_p/[(1+K_A^2 C_A+K_w C_w)(1+K_p C_p+K_A C_A)^2]$	0,450
8	$r=kC_A C^2_p/[(1+K_A^2 C_A+K_w C_w)(1+K_p C_p+K_A C_A)^4]$	0,393

**Çizelge 3.8 :** 2. Denklemdaki sabitlerin değerleri ( Aa bütün sabitlerin regresyonla optimize edildiği durum, Ba sadece k sabitinin regresyonla optimize edildiği durum).

Sabitler	A <sup>a</sup>	B <sup>a</sup>
K(dm <sup>3</sup> / kg h mol <sup>2</sup> )	995	347
K <sub>A</sub> (dm <sup>3</sup> /mol)	3,46	2,53
K <sub>P</sub> (dm <sup>3</sup> /mol)	0,873	0,635
K <sub>W</sub> (dm <sup>3</sup> /mol)	11,1	9,82
$[Q(K)_{rel}]_{min}$	0,288	0,408

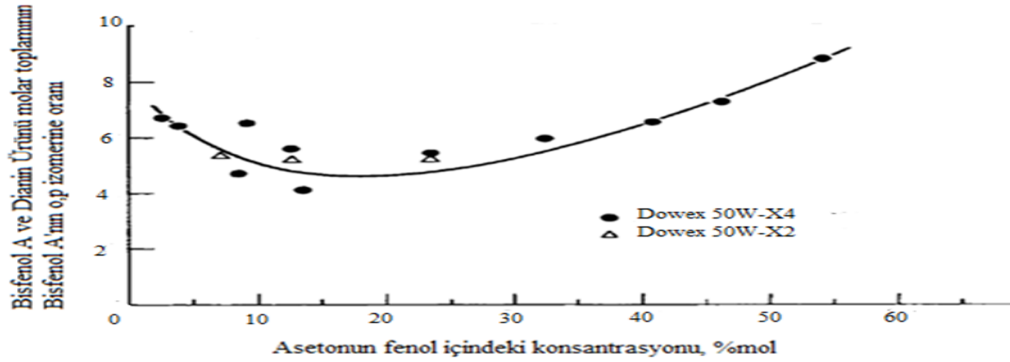
Reinicker ve arkadaşları iyon değiştirici reçineleri sülfür içeren farklı gruplarla (-SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na gibi) modifiye ederek fenol aseton kondenzasyonu ile BPA sentezi için reaksiyon kinetiğini incelemiştir.

Deneyle ilgili kesikli reaktörde Amberlist-15 ve Dowex-50W katalizörleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Farklı fenol aseton yüzdeleri ve farklı sıcaklıklarla denemeler yapmışlar ve reaksiyon kinetiğine bu parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Katalizörlerin modifikasyonu için 2-merkaptolanol kullanmışlardır.

Analiz için gaz sıvı kromatografisi kullanmışlardır. Reaksiyonlarda açığa çıkan -o,p ve -o,o izomerler, Dianin bileşiği ile mesitil oksit ve foron gibi yan ürünlerin miktarlarına göre BPA seçiciliği incelemişler ve sonuçları Şekil 3.2'deki grafikte göstermişlerdir [29].

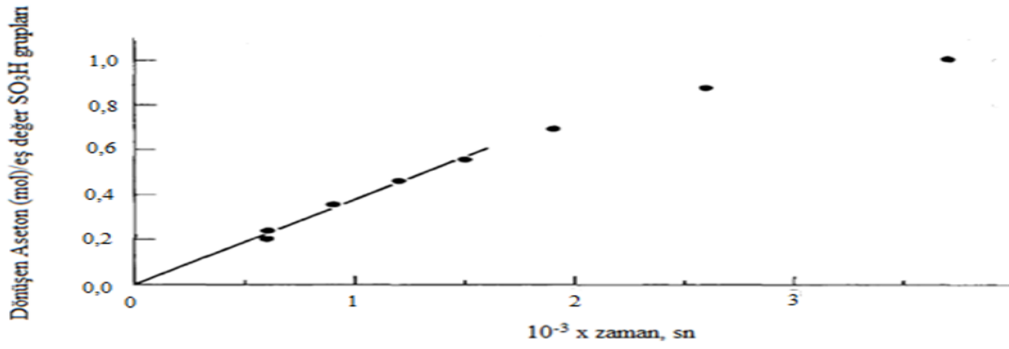
Fenoldeki aseton miktarı yaklaşık molce %3 iken Dianin bileşiği ve izomer miktarları %20'dir. Aseton miktarı %12'ye kadar arttıkça yan ürün miktarı azalmış ve %2-3 olduğunu görmüşlerdir. Sonrasında aseton miktarını daha da artırmışlar bu

durumun yan ürün oluşumunu hızlandırdığını ve aseton oranı %46 iken %15 kadar yan ürün oluşumu olduğunu görmüşlerdir.



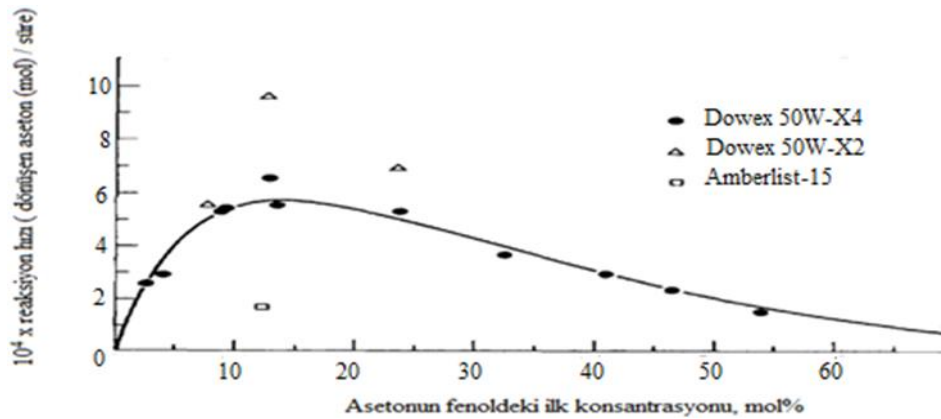
Şekil 3.2 : 364 K'de fenol aseton kondenzasyon reaksiyon seçiciliği [29].

Aşağıdaki grafikte sülfonik asit gruplarına karşılık dönüşen aseton miktarına göre oluşturulan ilk reaksiyon hızını ifade eden grafik Şekil 3.3'te verilmiştir:



Şekil 3.3 : Fenol-Aseton kondenzasyon reaksiyonunun ilk andaki hızını bulmak için kullanılan grafik [29].

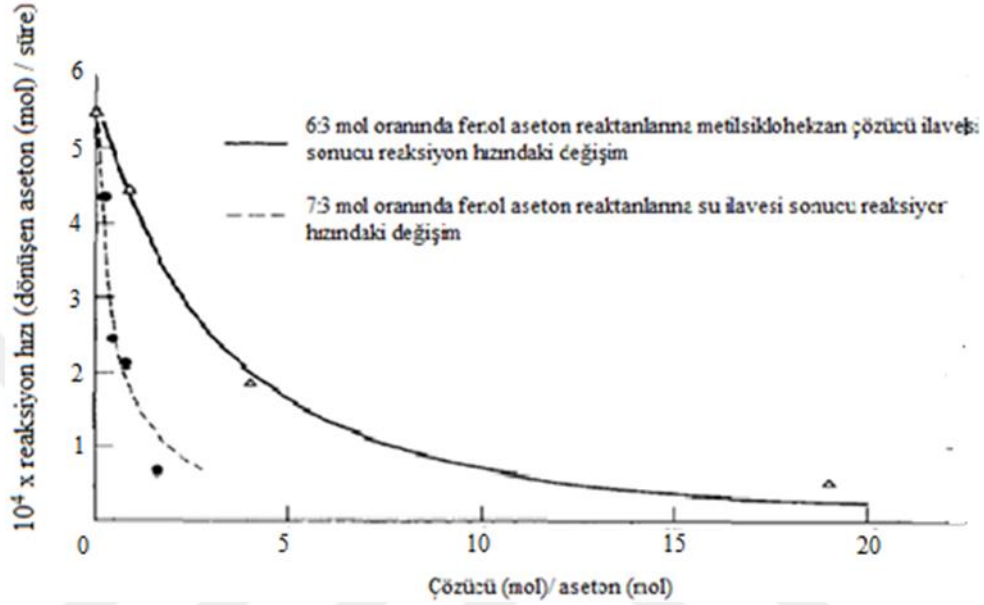
Çalışmada farklı fenol aseton mol oranlarında reaksiyon hız değişimini gösteren grafik Şekil 3.4'te verilmiştir:



Şekil 3.4 : Fenol aseton kondenzasyon reaksiyonun başlangıçtaki reaktan kompozisyonuna bağlılığını gösteren grafik [29].

Bu grafikte 12:88 oranında fenol-asetonun reaksiyona girmesi sonucu en yüksek reaksiyon hızını görmüşler ve bu oranın stokiometrik 2:1 oranından düşük olduğunu söylemişlerdir.

Reaksiyon karışımına çözücü ilave etmişler ve reaksiyon hızına olan etkisini Şekil 3.5'teki grafikte incelemişlerdir:



**Şekil 3.5 :** Metilsikloheksan ve su ilavesi ile fenol-aseton kondenzasyon reaksiyon hızındaki değişimi gösteren grafik [29].

Reaksiyon hız denklemini çıkarmak için yukarıda verilen (şekil 3.4 ve 3.5) grafiklerden faydalanmışlardır. Buradan:

$$r = \frac{kC_A^1 C_P^2}{(1 + [K_A C_A]^{a^3} + [K_P C_P]^{a^4} + [K_W C_W]^{a^6} + [K_{MCH} C_{MCH}]^{a^6, a^7})} \quad (3.8)$$

Reaksiyon hız denklemini elde etmişlerdir. Bu denklemde en iyi k ve K<sub>i</sub> değerlerini bulmak için a integral değerlerini 0 ve 3 arasında kabul etmişler ve Marquardt algoritmasını ve en küçük kareler yöntemini kullanmışlardır. Şekil 3.5'teki değerleri kullanarak en uygun değerleri veren denklemi elde etmişlerdir:

$$r = \frac{kC_A C_P^2}{(1 + K_A C_A + K_P C_P + K_W C_W + K_{MCH} C_{MCH})^2} \quad (3.9)$$

Bu denklemlerde K adsorpsiyon katsayısı, C konsantrasyonu, k ise sabitini ifade eder. İndislerde bulunan A asetonu, P fenolü, W suyu, MCH ise metilsikloheksanı ifade eder [29].

## **4. MATERYAL VE METOT**

### **4.1 Kullanılan Kimyasallar**

Yapılan deneylerde Sigma Aldrich'ten fenol ve Amberlist 15, Carla Ebra'dan aseton ve %37'lik HCl kullanılmıştır. Kimyasallar Bursa Teknik Üniversitesi'nden ve üniversite bünyesinde hazırlanan bilimsel araştırma projesinden (BAP) alınan kaynak ile temin edilmiştir.

### **4.2 Kullanılan Cihazlar**

Deneylerde DAIHAN marka Wisd-Wise MSH20D ısıtıcılı karıştırıcı kullanılmıştır. Analizlerde Bursa Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan SPECTRUM TWO marka FT-IR cihazı ve SCHIMADZU marka GC-2014AFsc model GC-FID cihazı kullanılmıştır. NMR, GC-MS analizleri ve erime noktası tayini Gebze Teknik Üniversitesi'nde yapılmıştır.

### **4.3 Deneysel Çalışmalar**

Çalışmada sitokiometrik oranda fenol-aseton ilavesi ile BPA sentezinde yüksek dönüşüm ve seçicilik amaçlanmaktadır. Deneylerde sitokiometrik 2:1 molar oranda fenol:aseton ortama ilave edilmiştir. Katalizör olarak %37'lik HCl kullanılmış ve reaktanların molce %5, %15 ve %25'i kadar HCl ortama eklenmiştir. Kimyasallar üç boyunlu balonda ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Deneyler 60°C'de 800 RPM karıştırma hızında 6 saat sürmüştür. 4, 5 ve 6. saatlerde örnek alınmıştır. Tüm denemeler geri soğutucu altında yürütülmüştür

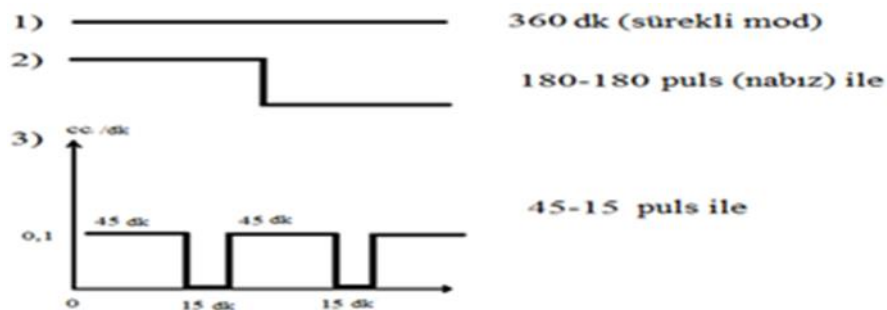
Sitokiometrik oranı aşan (5:1-10:1 fenol:aseton (mol) gibi) denemeler ayrıca homojen HCl katalizörü yerine, heterojen Amberlist-15 katalizörü içeren denemeler ve ko-katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen denemeler de ayrıca yapılmıştır. 4.1 numaralı çizelge deneylerdeki parametreleri içeren genel çizelgedir.

**Çizelge 4.1** : Deney koşullarının bulunduğu genel tablo.

D.no	Döngü	HCl (%)	Fenol:aseton	D. no	Döngü	HCl (%)	Fenol:aseton
1	45-15	5	2:1	22	120-60	5	2:1
2	45-15	15	2:1	23	120-60	15	2:1
3	45-15	25	2:1	24	120-60	25	2:1
4	50-10	5	2:1	25	kesikli	5	2:1
5	50-10	15	2:1	26	kesikli	15	2:1
6	50-10	25	2:1	27	kesikli	25	2:1
7	60-30	5	2:1	28	kesikli	25	10:1
8	60-30	15	2:1	29	kesikli	25	5:1
9	60-30	25	2:1	30	45-15	amberlist	2:1
10	75-15	5	2:1	31	kesikli	amberlist	2:1
11	75-15	15	2:1	32	kesikli	amberlist	5:1
12	75-15	25	2:1	33	kesikli	amberlist	10:1
13	90-30	5	2:1	34	kesikli	amber.+ko	2:1
14	90-30	15	2:1	35	45-15	25	3,5:1
15	90-30	25	2:1	36	45-15	25	5:1
16	360-0	5	2:1	37	45-15	25+ko	2:1
17	360-0	15	2:1	38	45-15	25+ko	2:1
18	360-0	25	2:1	39	45-15	25+ko.	2:1
19	180-180	5	2:1	40	kesikli	25+ko	10:1
20	180-180	15	2:1	41	kesikli	25+ko	10:1
21	180-180	25	2:1	42	kesikli	25+ko	2:1
				43	kesikli	25+ko	2:1

#### 4.3.1 Yarı kesikli reaktör denemeleri

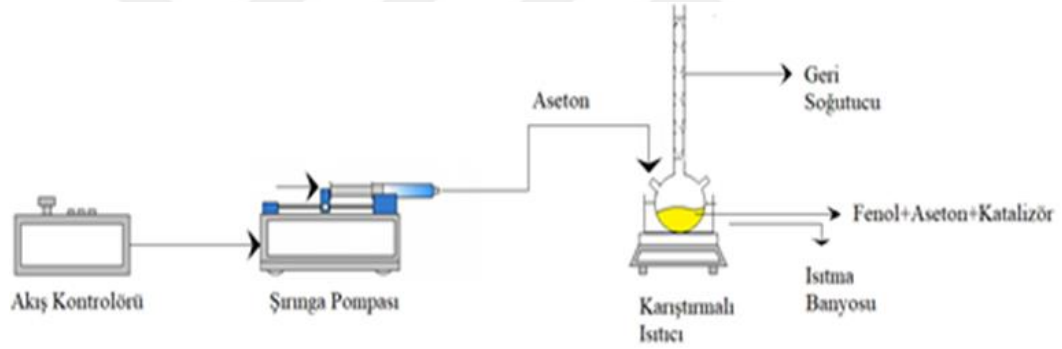
Yarı kesikli denemelerde 0,8 mol fenole 0,4 mol aseton belirli debilerde beslenmiştir. Asetonun ortamdaki konsantrasyonunu minimumda tutarak yan ürün oluşumunu azaltmak için aseton reaksiyon ortamına yarı kesikli bir şekilde beslenmiştir. Yarı kesikli besleme şekli çeşitli modlarda gerçekleştirilmiştir. Bu modlardan bazıları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



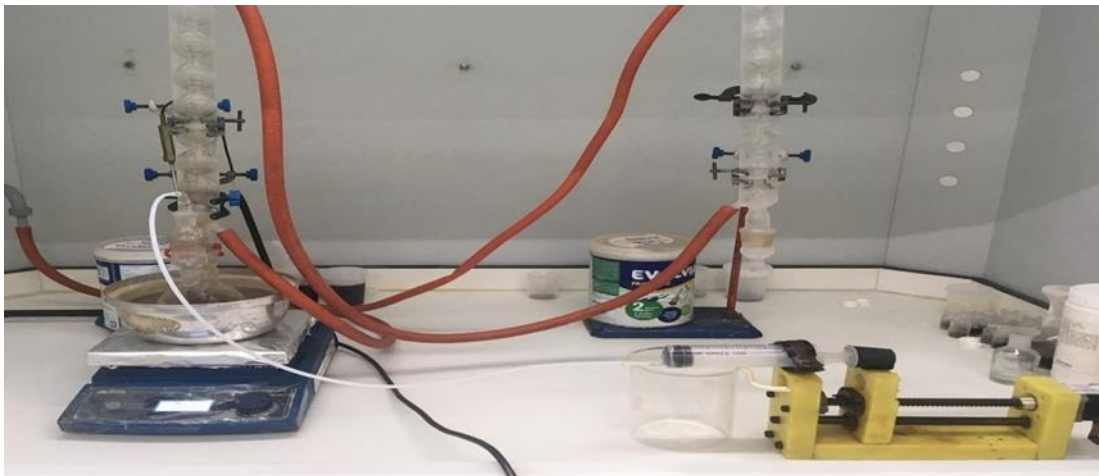
**Şekil 4.1** : Deneylerde kullanılan besleme modlarının gösterimi.

Tabloda döngü ile gösterilen sütundaki 75-15, 45-15, 60-30 gibi ifadeler yarı-kesikli denemelerdeki besleme modlarını belirtir. Besleme modları reaksiyon ortamına yarı kesikli durumda beslenen asetonun ne kadar süre beslendiğini ve sonrasında reaksiyon karışımının ne kadar dinlendirildiğini, bekletildiğini ifade eder. Örnek olarak 75-15 ifadesi asetonun 75 dakika boyunca belirli bir debi ile beslendiğini sonra 15 dakika beslemenin kesilip daha sonra tekrar 75 dakika boyunca besleme yapıldığını belirtmektedir. Bu döngü 6 saatlik reaksiyon boyunca devam etmektedir. Yani 360 dakika boyunca toplamda 300 dakika besleme ve 60 dakika dinlendirme uygulanmıştır. Başlangıçta reaksiyon ortamında 75 gr fenol (0,8 mol) bulunmaktadır. Yarı kesikli denemelerde stoikiyometrik 2:1 fenol aseton molar oranda olması için 0,4 mol (30 cc) aseton 0,1 cc/dk debi ile reaksiyon ortamına gönderilmiştir.

Aseton, şırınga pompası kullanılarak reaksiyon ortamına yarı-kesikli beslenmiştir. Yarı-kesikli sistem Şekil 4.2’de sistem elemanları Şekil 4.3’te ve şırınga pompasının bağlı olduğu kontrolör Şekil 4.4’te gösterilmiştir.

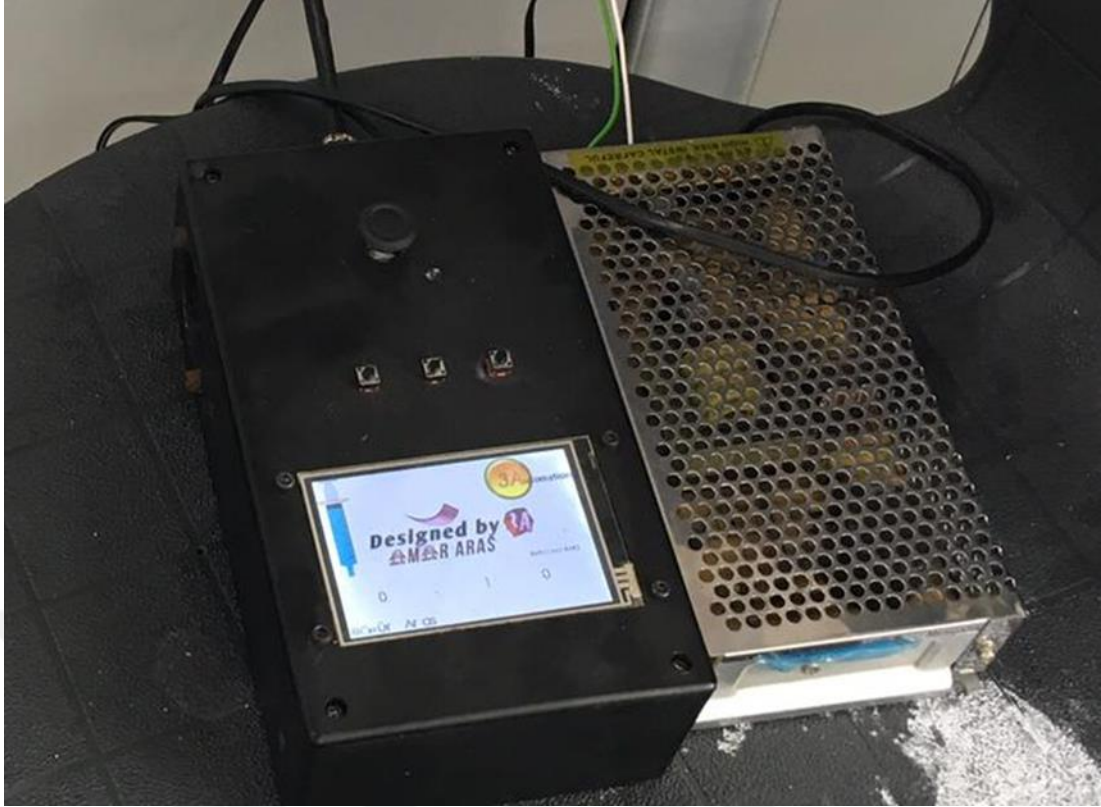


Şekil 4.2 : Deneysel kullanılan yarı-kesikli sistem.



Şekil 4.3 : Yarı kesikli sistem elemanları (şırınga pompası, ısıtıcılı karıştırıcı, geri soğutucu).





**Şekil 4.4 :** Şırınga pompası debi kontrolörü.

Bu denemelerde dönüşüm, saflık ve oluşan ürünün rengi göz önünde bulundurularak 45-15 besleme modunun en iyi sonucu verdiği görülmüş ve bu moda göre ilave denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde ko-katalizörün ve iyon değiştirici reçine Amberlist-15'in etkisi incelenmiştir. Ayrıca dönüşüm, saflık ve ürün renginde karşılaştırma yapmak için fenol:aseton molar; 3,5-1 ve 5-1 yarı kesikli denemeler ile sitokimetric oranda kesikli denemeler ve 10-1 kesikli denemeler yapılmıştır.

#### **4.3.2 Amberlist katalizör denemeleri**

HCl'in yanı sıra katalizör olarak katı amberlist-15 iyon değiştirici reçinesi kullanılmış olup reaktanların kütlece %10'u kadar katalizör ortama ilave edilmiştir.

#### **4.3.3 Kesikli denemeler**

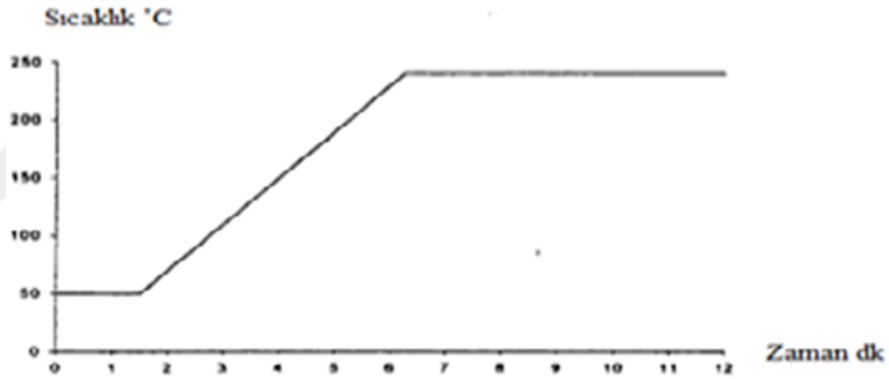
Kesikli denemelerde sitokimetric 2:1 mol oranıyla fenol ve aseton reaktöre ilave edilmiş ve deneyler tabloda belirtilen koşullarda yapılmıştır. Bulunan sonuçlar fenol-asetonun sitokimetric yarı-kesikli koşuldaki çeşitli besleme modlarında yapılan deneylerle kıyaslanmıştır.

#### 4.3.4 Ko-katalizör kullanılarak yürütülen denemeler

Ko-katalizör olarak çok çeşitli kimyasallar denenmiş fakat literatürde bulunan 2-merkaptan etanol ile yola devam edilmiştir. Reaktanların kütlesine %2'si kadar ko-katalizör reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Yarı-kesikli, kesikli %37'lik HCl katalizörü ve iyon değiştirici reçine amberlist-15 katalizörü ile birlikte kullanılmıştır.

#### 4.4 GC-MS ve GC-FID Analizleri İçin Kullanılan Yöntem

Numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri GC/MS ve GC/FID analizleri ile yapılmıştır. Literatürden elde edilen metotta ilk 2 dakika kolon sıcaklığı 50°C'dir. Sonrasında dakikada 50°C artışla 4 dakika boyunca gerçekleşen rampa ile kolon sıcaklığı 250°C'ye ulaşmaktadır. 6 dakika boyunca kolon sıcaklığı 250°C'dir ve bir numune için toplam analiz süresi 12 dakikadır [2]. Şekil 4.5'de bu analizlerde kullanılan sıcaklık profili verilmiştir.



Şekil 4.5 : GC/MS ve GC-FID analizi için kullanılan sıcaklık profili [2].

## 5. SONUÇLAR

### 5.1 Yapılan Analizler ve Elde Edilen Veriler

Yapılan deneylerden belirli sürelerde numune alınarak GC/MS ve GC/FID ile kalitatif ve kantitatif analiz yapılmıştır. Ayrıca FTIR analizi ile bağlar arasındaki titreşimler incelenmiştir. Asetondaki karbonil gerilme titreşimi ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) kaybolması ve fenoldeki aromatik CH ile asetonda bulunan CH gruplarındaki gerilme titreşimleri BPA moleküllerinin varlığını destekler. Ayrıca erime noktası tayini yapılmıştır. NMR spektroskopisi ile BPA oluşumu desteklenmiştir.

#### 5.1.1 Erime noktası tayini

Kurutulan bisfenol A kapiler tüpe alınarak erime noktası tayin edilmiştir. (Bisfenolün erime noktası:  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

#### 5.1.2 Ürün rengi

Bisfenol-A safsızlık barındırmadığı takdirde beyaz renkte bir malzemedir. Farklı renkteki ürünlerde safsızlık bulunmaktadır ve yan ürünlerin fazlalığı renk koyulaşmasına sebep olur. Aşağıdaki Şekil 5.1'de sitokiometrik 2:1 fenol:aseton molar oranda yarı kesikli deneme, yine 2:1 oranda kesikli deneme ve 10:1 oranda kesikli denemelere ait fotoğraflar verilmiştir:

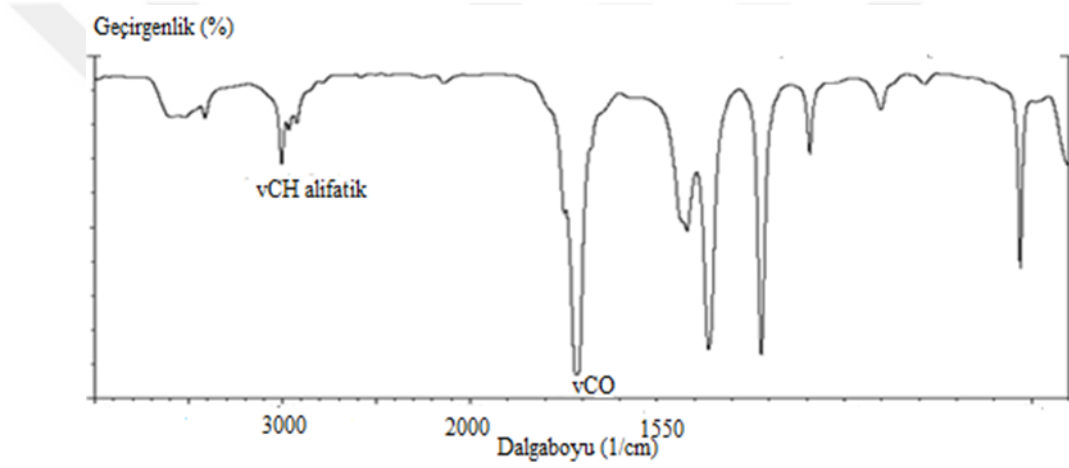


**Şekil 5.1** : Kesikli ve yarı kesikli 2:1 fenol:aseton molar oranda ve 10:1 kesikli yapılan denemelerden alınan örnekler.

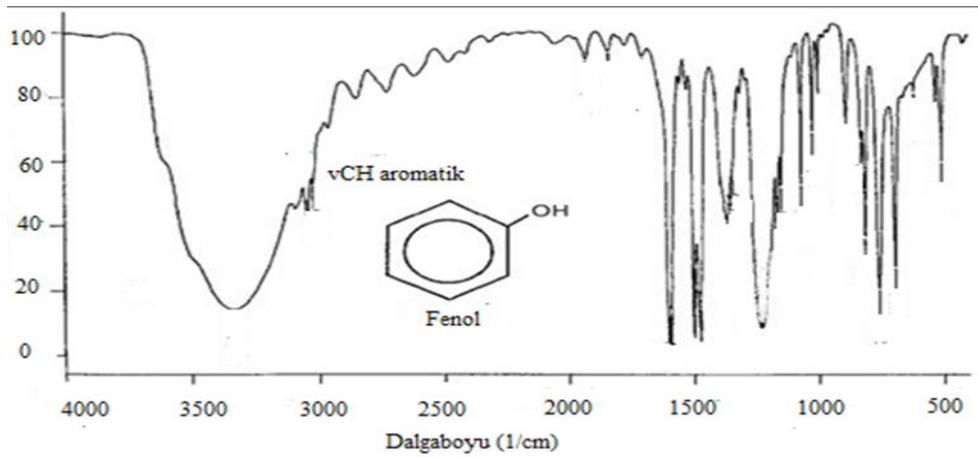
### 5.1.3 FTIR spektroskopisi

Elde edilen katının ATR tekniği kullanılarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığında spektrumu alınmıştır. Spektrumda beklenen, asetonun 1700  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen karbonil gerilme titreşiminin ortadan kalkması, spektrumda fenolden kaynaklı aromatik CH ve asetonun kaynaklı alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimlerinin bulunması bisfenol A'nın elde edildiğini gösteren delillerdir. Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 sırası ile aseton, fenol ve bisfenol A'nın literatürdeki IR spektrumlarıdır [30-32].

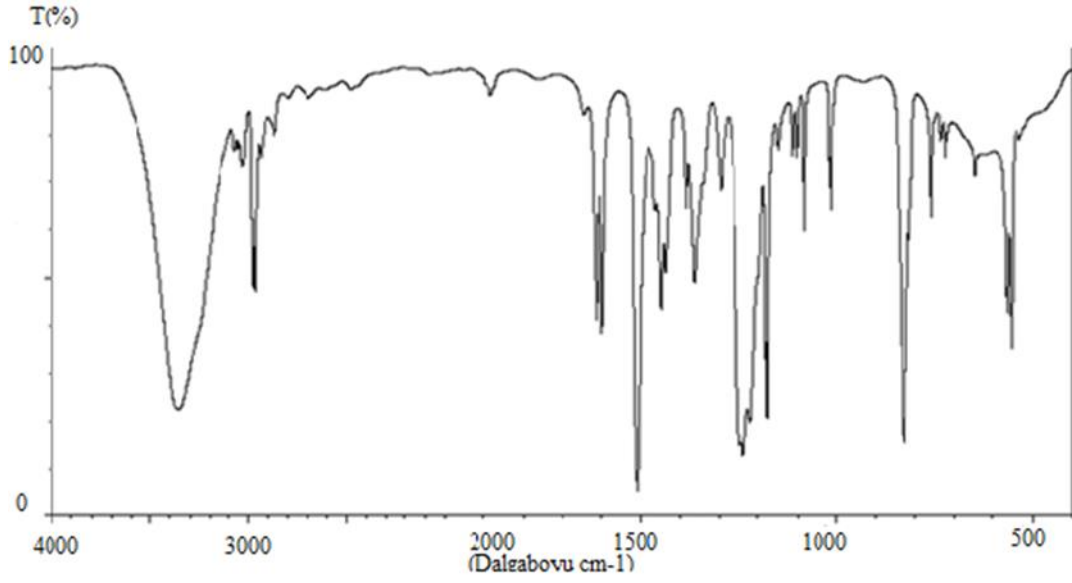
Sentezlenen BPA'nın IR spektrumu Şekil 5.5'te verilmiştir:



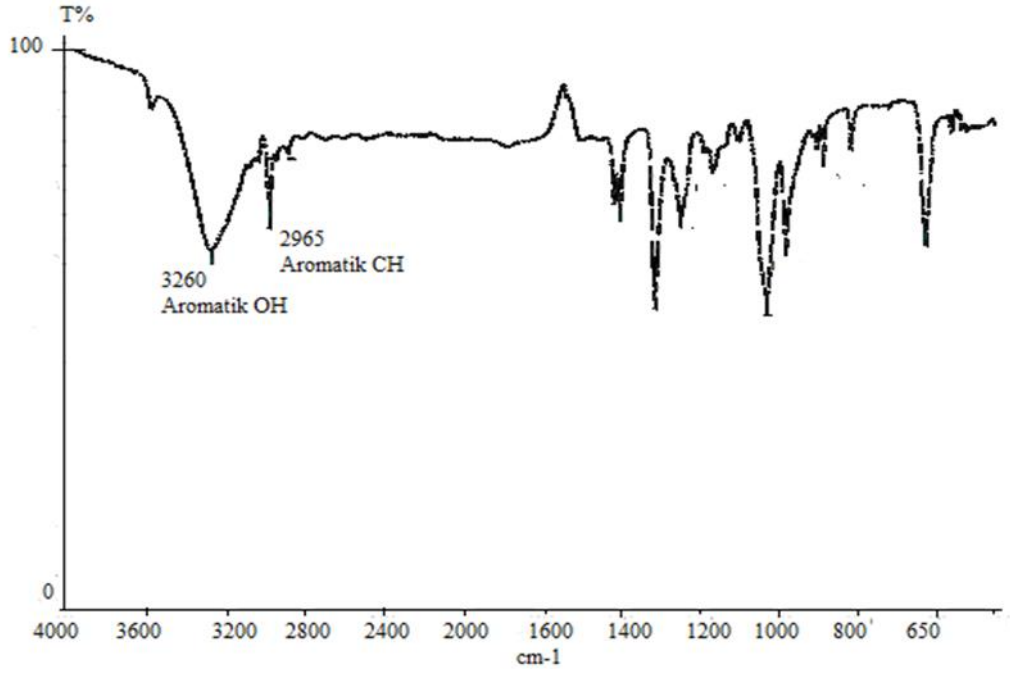
Şekil 5.2 : Literatürde asetonun IR spektrumu [30].



Şekil 5.3 : Literatürde fenolün IR spektrumu [31].



Şekil 5.4 : Literatürde bisfenol-A'nın IR spektrumu [32].

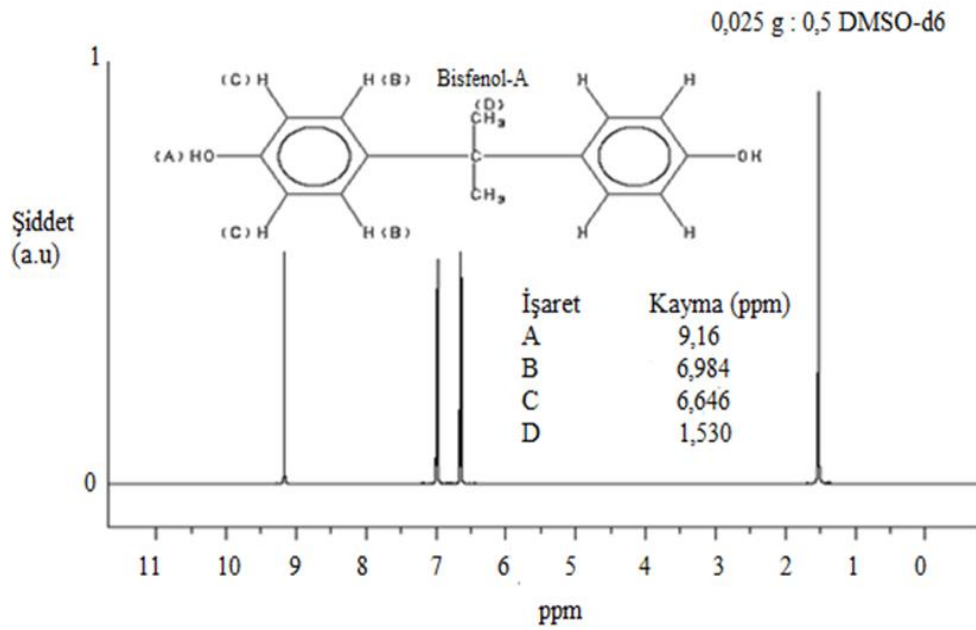


Şekil 5.5 : Sentezlenen bisfenol-A'nın IR spektrumu.

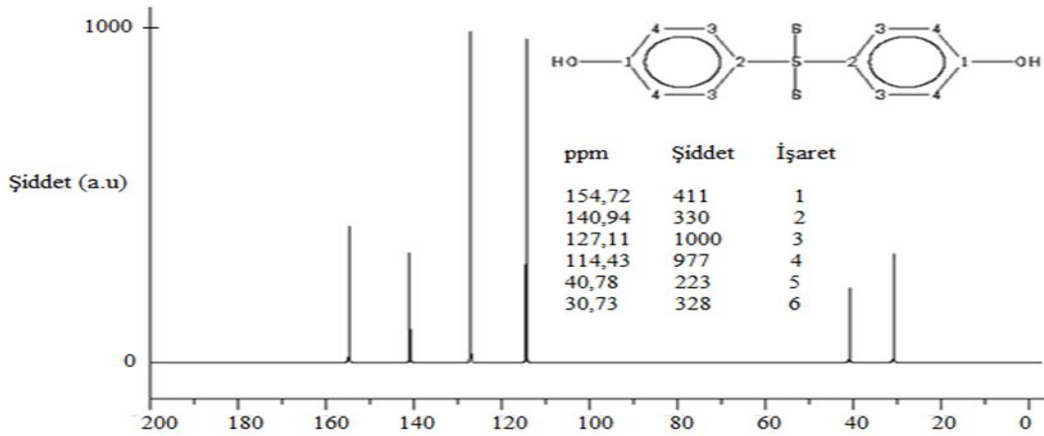
#### 5.1.4 NMR Spektroskopisi

Elde edilen bisfenol A'nın elde edilip edilemediğini veya içerisindeki safsızlık ve yan ürünlerin olup olmadığını bu spektroskopi tekniği ile belirleriz. Bisfenolün  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları alınarak moleküldeki hidrojen ve karbon atomları belirlenebilir. Şekil 2.4 ve 2.5'te bisfenol A'nın  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları görülmektedir.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 9,16 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen pik hidroksil hidrojenine aittir. Aromatik hidrojenler 9,98-6,65 ppm

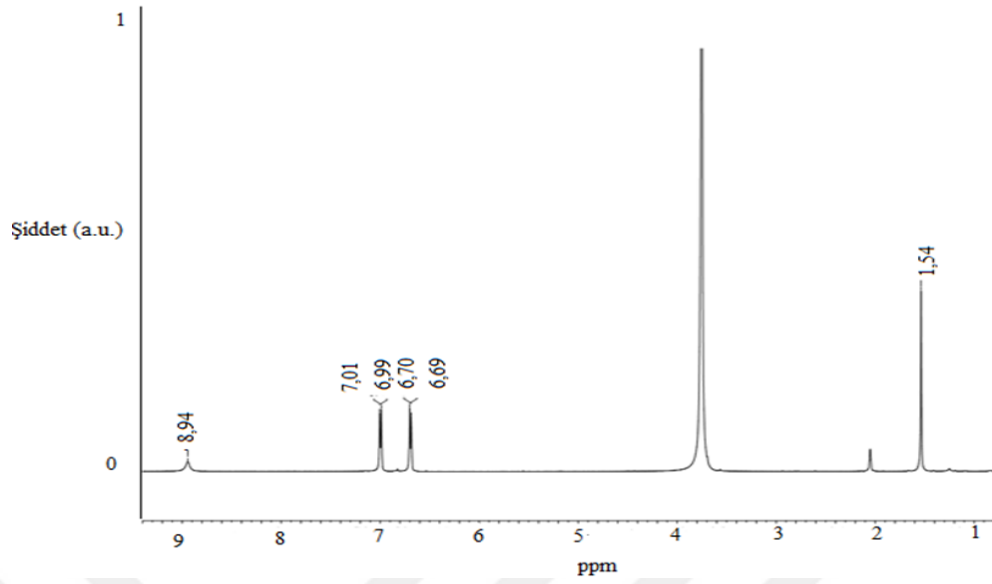
kimyasal kayma aralığında ve 6 adet alifatik hidrojen 1,53 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda ise 12 adet aromatik karbon atomları 154,72-114,43 ppm aralığında, alifatik karbonların ikisi 30,73 ppm de diğer alifatik karbon ise 40,78 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Sentezlenen bisfenol A için alınan NMR spektrumları Şekil 5.6 ve 5.7' te olduğu gibi temiz olması (safsızlık veya yan ürün içerdiğini gösteren piklerin olmaması) halinde yüksek saflıkta bisfenol A sentzlendiğini söyleyebiliriz (Spektrumlar SDBS sayfasından alınmıştır.) Şekil 5.8'de sentzlenen BPA'nın H-NMR spektrumu verilmiştir: [33].



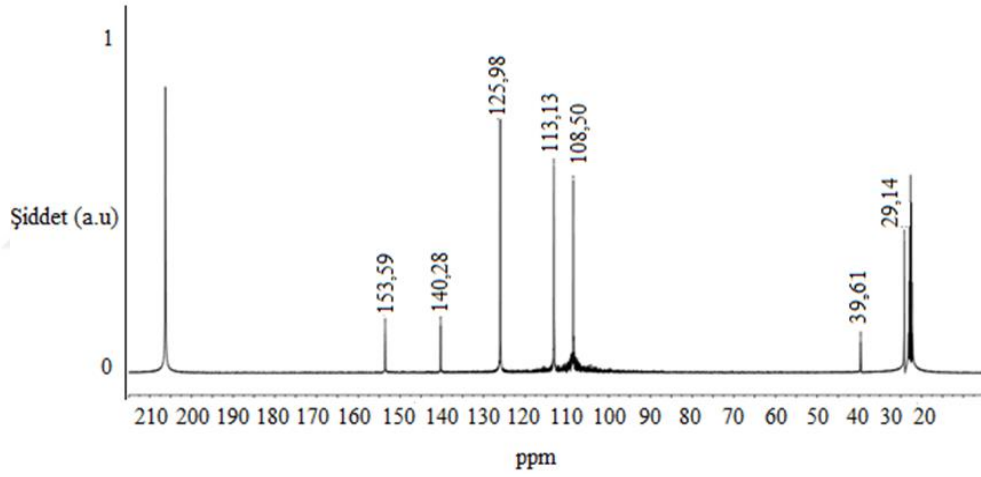
Şekil 5.6 : Literatürde bisfenol-A'nın <sup>1</sup>H NMR spektrumu [33].



Şekil 5.7 : Literatürde bisfenol-A'nın <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi [34].



Şekil 5.8 : Sentezlenmiş Bisfenol-A'nın H-NMR spektrumu.



Şekil 5.9 : Sentezlenmiş Bisfenol-A'nın C-NMR spektrumu.

Çizelge 5.1'de sentezlenmiş BPA'nın H ve C-NMR sonuçları verilmiştir:

Çizelge 5.1 : Sentezlenmiş bisfenol-A'nın H-NMR ve C-NMR sonuçları.

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)
1	8,94 (s, 2H)	-----
2	-----	153,4
3	6,99 (d, 4H)	113,3
4	6.69 (d, 4H)	125,9
5	-----	140,2
6	-----	39,61
7	1,54 (s 6H)	29,14

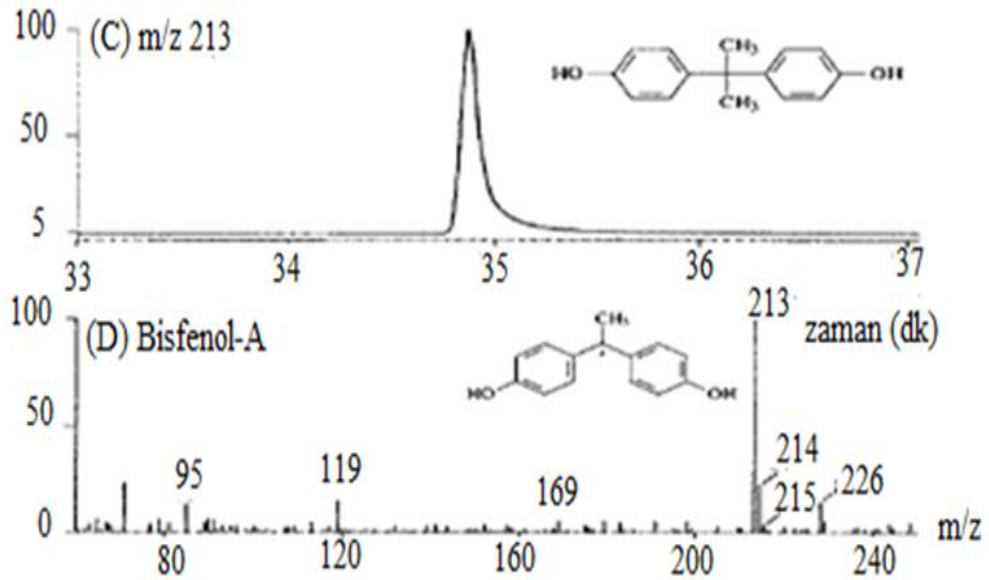


Bisfenol-A'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, asidik karaktere sahip OH hidrojeninin  $\delta = 8.94$  ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C-CH}_3$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta = 1.54$  ppm'de singlet vermektedir.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$  grubuna ait aromatik hidrojenler ise  $\delta = 6.69$  ve  $6.99$  ppm'de dublet olarak gözlenmektedir.

Bisfenol-A'nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde asidik hidrojenin bağlı olduğu aromatik OH karbonunun  $\delta = 153.4$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Kuarterner karbona bağlı aromatik karbon  $140,2$ , aromatik halkaya ait diğer karbonlar  $\delta = 113,3$  ve  $125,9$  ppm'de sinyal vermektedir. Kuarterner karbon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C-CH}_3$   $39,6$  ve metil gruplarına ait karbonlar  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C-CH}_3$   $29,14$  ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur.

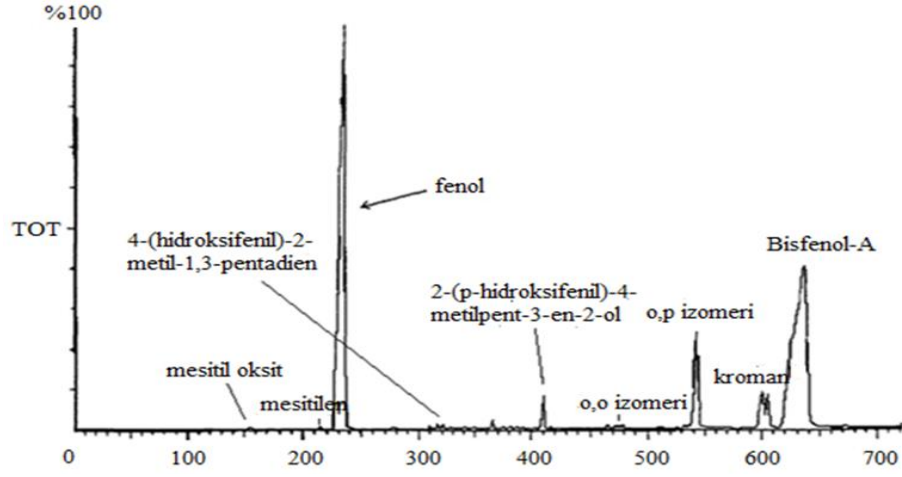
### 5.1.5 GC-MS Analizi

GC-MS analizinde önceden belirtilen metot kullanılmıştır. Şekil 5.10' da saf BPA'nın spektrumu verilmiştir [35]. Yapılan analiz sonucunda ortamda kalan fenol, elde edilen bisfenol ve diğer yan ürünleri gösteren spektrum Şekil 5.11' de özetlenmiştir. Şekil 5.12'de sentezlenmiş BPA'nın spektrumu verilmiştir:



Şekil 5.10 : Saf Bisfenol-A'nın GC-MS spektrumu[35].

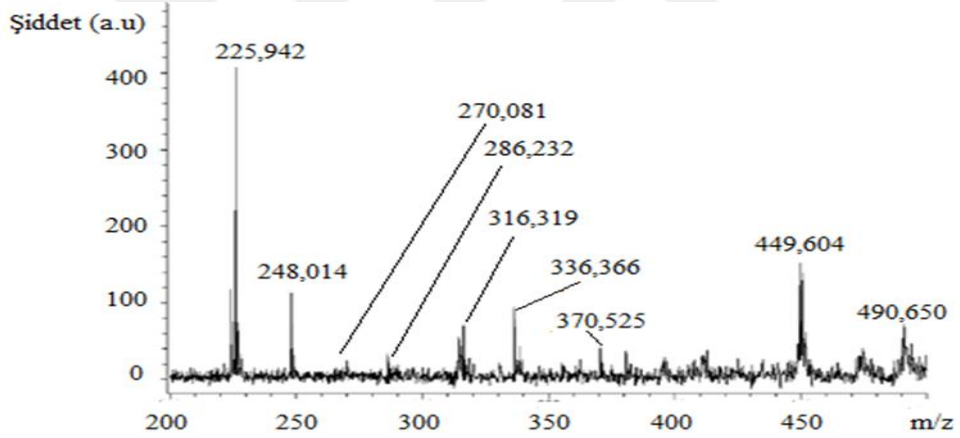




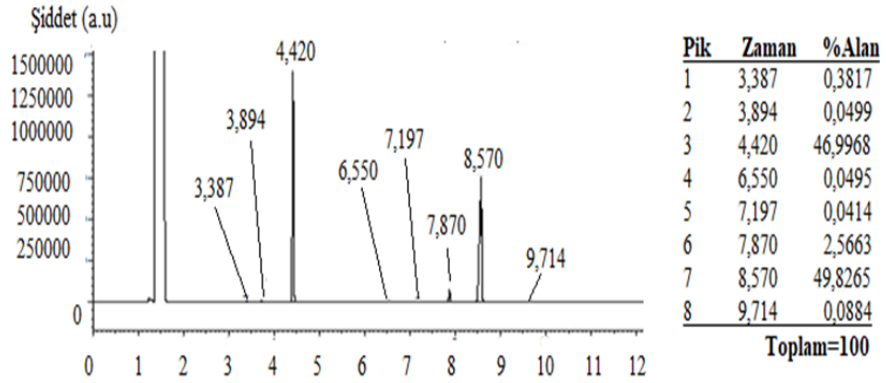
Şekil 5.11 : Fenol, Bisfenol A ve yan ürünleri gösteren GC spektrumu [2].

### 5.1.6 GC-FID Analizi

Yapılan deneylerden alınan numuneler GC/FID ile analiz edilmiş ve numunelerdeki maddelerin kütlece yüzdeleri bulunmuştur. Şekil 5.13’de 3. Deneyin GC-FID analizi verilmiştir.



Şekil 5.12 : Bisfenol-A MALDI-TOF-MS Spektrumu.



Şekil 5.13 : 3. deney 6. saatte alınan numunenin GC/FID sonucu.

Farklı koşullarda yapılan deneylerden alınan numunelerdeki fenol, BPA, o-p izomeri ve diğer yan ürünlerin yüzdeleri ile dönüşüm ve ürün saflığını içeren tablolar aşağıda verilmiştir. Aseton dönüşümü GC-FID ile bulunan kütleli oranlardan yola çıkılarak Chemcad simülasyonu ile bulunmuştur. Saflık değerleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\frac{\%BPA}{\%BPA+\%o,p+\%diğer} \quad (5.1)$$

Burada %BPA: Kütlece BPA yüzdesi

%o,p: Kütlece o,p-izomerinin yüzdesi

%diğer: Diğer yan ürünlerin yüzdesini ifade eder.

### 5.1.6.1 Yarı-kesikli deneme sonuçları

Çizelge 5.2-5.3 ve 5.4'te yarı-kesikli koşulda reaktanların %5, %15 ve %25 'i kadar HCl içeren deneylerin saflık ve aseton dönüşüm değerleri verilmiştir:

**Çizelge 5.2 :** Reaktanların%5'i kadar katalizör ilave edilerek yapılan yarı kesikli denemeler ve analiz sonuçları.

D. No	Mod	Fenol: aseton	HCl (%)	4 saat		5 saat		6 saat	
				Saflık	Aseton dön.	Saflık	Aseton dön.	Saflık	Aseton dön.
1	45/15	2:1	5	0,85	0,16	0,86	0,21	0,86	0,30
4	50/10	2:1	5	0,89	0,24	0,88	0,25	0,88	0,29
7	60/30	2:1	5	0,86	0,21	0,87	0,24	0,85	0,25
10	75/15	2:1	5	0,81	0,17	0,89	0,23	0,90	0,27
13	90/30	2:1	5	0,89	0,16	0,9	0,2	0,9	0,26
16	360/0	2:1	5	0,88	0,15	0,89	0,17	0,88	0,19
19	180/180	2:1	5	0,89	0,22	0,89	0,25	0,88	0,27
22	120/60	2:1	5	0,87	0,23	0,87	0,25	0,91	0,37

**Çizelge 5.3 :** Reaktanların%15 i kadar katalizör ilave edilerek yapılan yarı kesikli denemeler ile analiz sonuçları.

D. No	Mod	Fenol/aseton	HCl (%)	4 saat		5 saat		6 saat	
				Safılık	Aseton dön.	Safılık	Aseton dön.	Safılık	Aseton dön.
2	45/15	2:1	15	0,92	0,26	0,94	0,34	0,94	0,46
5	50/10	2:1	15	0,82	0,28	0,91	0,38	0,9	0,45
8	60/30	2:1	15	0,89	0,29	0,89	0,35	0,9	0,38
11	75/15	2:1	15	0,93	0,32	0,93	0,38	0,93	0,40
14	90/30	2:1	15	0,90	0,32	0,91	0,39	0,93	0,44
17	360/0	2:1	15	0,91	0,23	0,91	0,25	0,93	0,33
20	180/180	2:1	15	0,88	0,33	0,89	0,36	0,89	0,39
23	120/60	2:1	15	0,93	0,34	0,91	0,37	0,91	0,41
39	45/15+ko	2:1	15	0,95	0,43	0,96	0,49	0,96	0,49

**Çizelge 5.4 :** Reaktanların %25 i kadar katalizör ilave edilerek yapılan yarı kesikli denemeler ve analiz sonuçları.

D. No	Mod	Fenol/aseton	HCl (%)	4 saat		5 saat		6 saat	
				Safılık	Aseton dön.	Safılık	Aseton dön.	Safılık	Aseton dön.
3	45/15	2:1	25	0,92	0,35	0,94	0,42	0,94	0,47
6	50/10	2:1	25	0,91	0,39	0,93	0,47	0,93	0,48
9	60/30	2:1	25	0,89	0,36	0,89	0,41	0,90	0,46
12	75/15	2:1	25	0,93	0,36	0,94	0,42	0,94	0,46
15	90/30	2:1	25	0,94	0,39	0,94	0,45	0,94	0,50
18	360/0	2:1	25	0,89	0,34	0,89	0,41	0,88	0,49
21	180/180	2:1	25	0,95	0,49	0,94	0,51	0,95	0,54
24	120/60	2:1	25	0,93	0,42	0,92	0,46	0,93	0,51
35	45/15	3,5:1	25	0,95	0,49	0,94	0,62	0,95	0,69
36	45/15	5:1	25	0,92	0,53	0,92	0,65	0,88	0,72
37	45/15+ko	2:1	25	0,97	0,57	0,95	0,59	0,97	0,60

### 5.1.6.2 Kesikli denemelerdeki saflık ve dönüşüm değerleri

Çizelge 5.5'te kesikli koşulda reaktanların %5, %15 ve %25 'i kadar HCl içeren deneylerin saflık ve aseton dönüşüm değerleri verilmiştir:

**Çizelge 5.5 :** Kesikli koşulda yapılan deneyler ve analiz sonuçları.

D. No	Fenol/aseton	HCl (%)	4 saat		5 saat		6 saat	
			Saflık	Aseton dön.	Saflık	Aseton dön.	Saflık	Aseton dön.
25	2:1	5	0,81	0,1	0,81	0,12	0,82	0,13
26	2:1	15	0,88	0,28	0,89	0,31	0,90	0,35
27	2:1	25	0,92	0,40	0,90	0,44	0,91	0,46
41	10:1+ko	25	0,90	0,98	0,91	0,99	0,93	1
43	2:1+ko	25	0,89	0,5	0,90	0,56	0,92	0,6

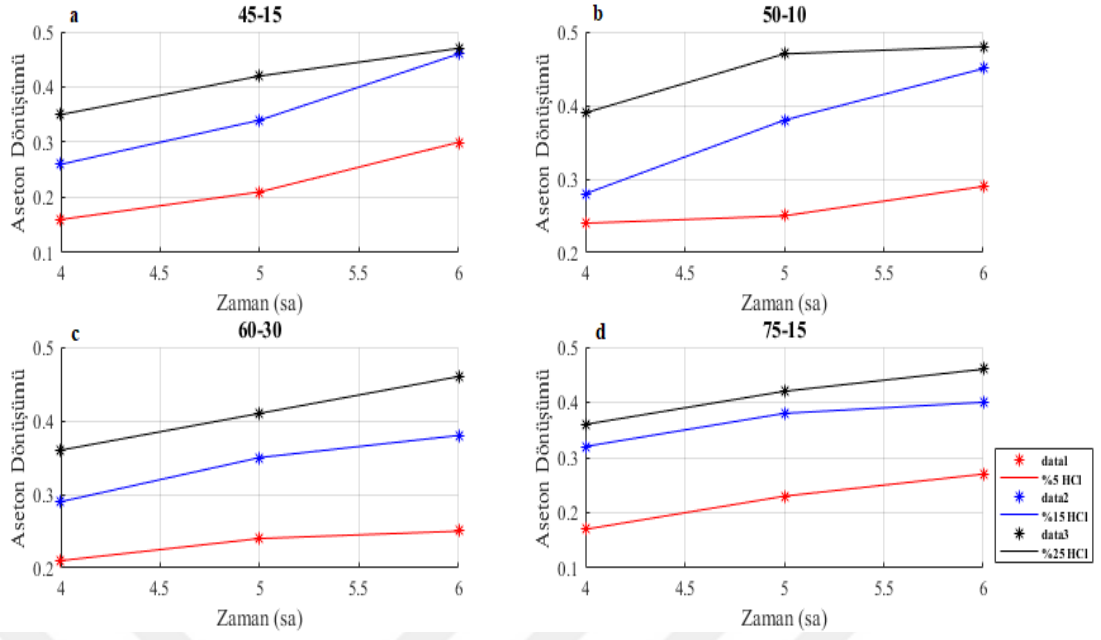
### 5.1.6.3 Amberlist-15 heterojen katalizör sonuçları

Çizelge 5.6'da reaktanların kütlece %10'u kadar amberlist-15 katalizörü içeren deneylerin saflık ve aseton dönüşüm değerleri verilmiştir:

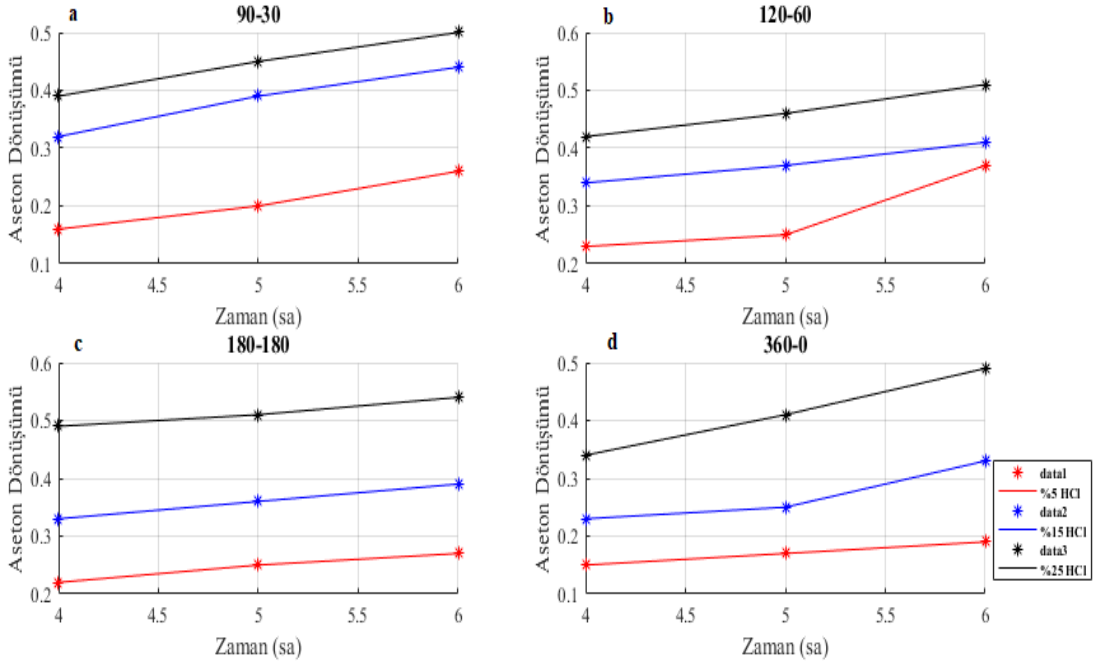
**Çizelge 5.6 :** Amberlist katalizörü ile yapılan deneyler ve analiz sonuçları.

D.No	Fenol/aseton	4 saat		5 saat		6 saat	
		Saflık	Aseton dön.	Saflık	Aseton dön.	Saflık	Aseton dön.
30	2:1 (45/15)	0,75	0,01	0,53	0,013	0,64	0,014
31	2-1 (kesikli)	0,50	0,012	0,50	0,018	0,43	0,023
32	5-1 (kesikli)	0,57	0,04	0,61	0,048	0,66	0,052
33	10-1 (kesikli)	0,79	0,028	0,79	0,031	0,79	0,034
34	2:1 (kesikli)+ ko	0,88	0,024	0,90	0,028	0,94	0,03

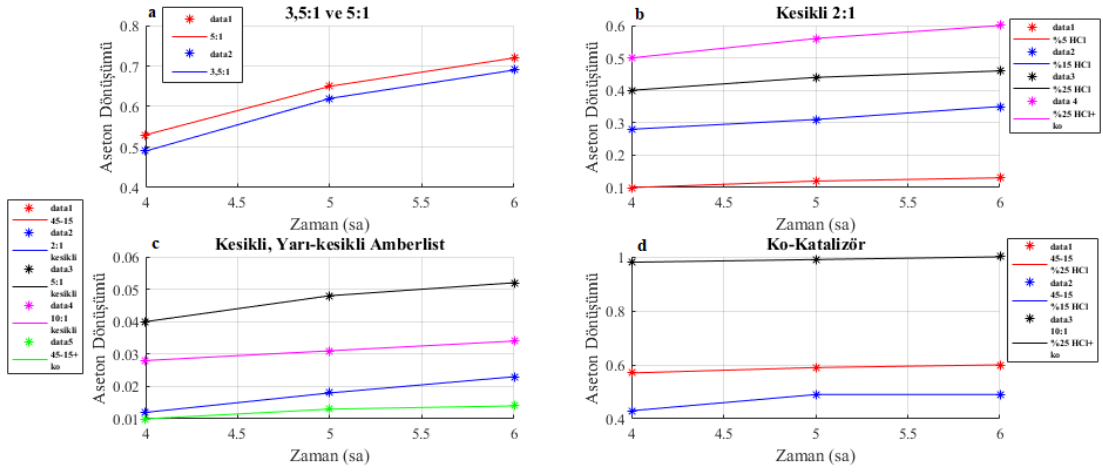
Zamana karşılık çeşitli katalizör miktarlarında meydana gelen aseton dönüşümünü gösteren grafikler Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir.



**Şekil 5.14** : Yarı kesikli çeşitli besleme modlarında zaman-aseton dönüşümü grafikleri. a) 45-15, b)50-10, c:60-30, d)75-15 modları, HCl miktarı %5, %15 ve %25'tir.

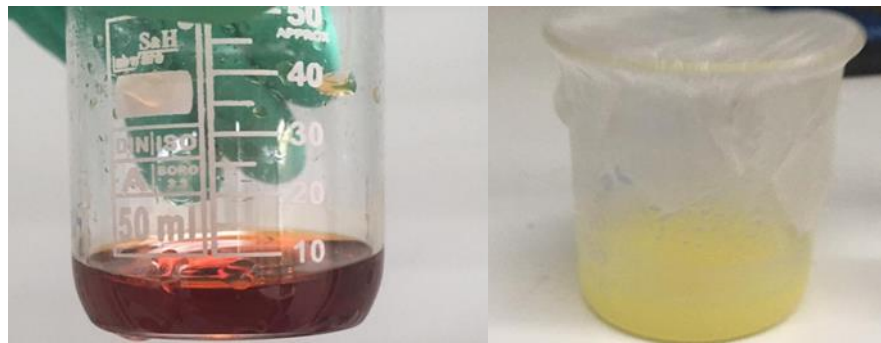


**Şekil 5.15** : Yarı kesikli çeşitli besleme modlarında) zaman-aseton dönüşümü grafikleri. a)90-30, b)120-60, c)180-180, d)360-0 modları, HCl miktarı %5, %15 ve %25'tir.



**Şekil 5.16 :** Yarı kesikli, kesikli, amberlist (kesikli- yarı kesikli) ve ko-katalizör ilave edilerek yapılan deneyler. a)Yarı kesikli 45-15 modunda 3,5/1 ve 5/1 fenol:aseton mol oranı, b) kesikli 2:1 fenol:aseton mol oranı, c) amberlist denemeleri, d) ko-katalizör ile yürütülen deneyler.

Yarı-kesikli reaktörlerde çeşitli besleme modlarında yapılan denemelerden farklı saatlerde alınan numunelere göre aseton dönüşümü ve saflıkları bulunmuştur. Bu sonuçlara göre 0,94 saflık ve %47 dönüşüm ile en uygun modun 45-15 olacağı düşünülmüştür. Verilere göre en yüksek değerlerin 180-180 modunda %95 saflık ve %54 dönüşüm olduğu görülmektedir. Ancak ürün rengi (Şekil 5.17) 45-15 moduna göre oldukça koyu olduğu görülmüş ve 45-15 modu tercih edilmiştir. Bunun sebebi o-p oluşumunun yanı sıra aslında renk verici yan ürünlerin (kroman, para-isopropenil fenol vb) oluşumunun fazla olmasından kaynaklı olabilir [5]. Bundan dolayı ek denemeler için tercih edilmemiştir.



**Şekil 5.17 :** 180-180 ve 45-15 besleme modlarında açığa çıkan ürünler (sol: 180-180, sağ: 45-15)

Grafiklerden ve tablolardan görüleceği üzere kullanılan katalizör (HCl) miktarının artmasıyla birlikte aseton dönüşümü artmıştır. Ayrıca genel olarak katalizör miktarının artması ile saflık değerlerinde de artış görülmektedir. Anlaşılabacağı üzere

37 numaralı deneyde 45-15 modunda ko-katalizör kullanılmış, Ko-katalizörsüz 3 numaralı deneyle kıyaslandığında saflık değerinin %94'ten %97'ye, dönüşüm değerinin %47'den %60'a çıktığı görülmüştür. 35 ve 36 numaralı, 45-15 modunda 3,5:1 ve 5:1 besleme oranlarında yapılan deneylerde aseton dönüşüm değerleri 3 numaralı sitokiometrik oranla gerçekleştirilen deneye göre sırasıyla %46 ve %53 artmıştır. Bu deneylerde 3,5:1 oranında saflık değeri %1 artmıştır. 5:1 oranında ise %6 azalma görülmektedir.

Yarı-kesikli denemelerde olduğu gibi kesikli denemelerde katalizör miktarının artması sonucu aseton dönüşümü artmıştır. Ko-katalizör kullanımı ile genel olarak saflık ve aseton dönüşümünü artırmıştır. Sitokiometrik fenol:aseton oranını aşan 10:1 molar orandaki denemeye (41 numara) bakıldığında 2:1 oranındaki (43 numara) denemeye göre saflık ve aseton dönüşümü değerleri sırasıyla %1 ve %40 artmıştır.

Yarı-kesikli denemelerden 3 numaralı deney (2:1 fenol:aseton) ile 41 numaralı kesikli deney kıyaslandığında, 4, 5 ve 6. saatlerde %5, %15 ve %25 katalizör miktarı için yarı-kesikli denemenin saflık değerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Benzer durum ko-katalizörlü 37 ve 43 numaralı deneylerde de görülmektedir.

Amberlist ile yapılan deneylerde aseton dönüşümü ve saflık, HCl katalizöründeki sonuçlara kıyasla oldukça düşüktür. Bu deneylerde en yüksek saflık değeri %94'tür ve kesikli durumda amberlistle birlikte ko-katalizör kullanılan 34 numaralı deneyde bu sonuç çıkmıştır.

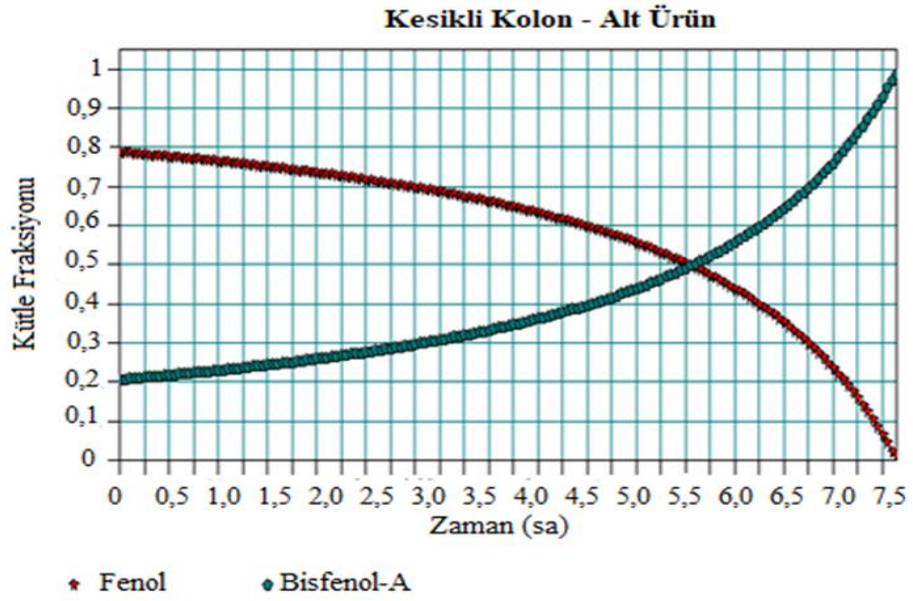
### **5.1.7 Chemcad ile enerji hesapları simülasyonu**

Deneyde kullanılan veriler ve elde edilen sonuçlar baz alınarak ısı değiştirici, reaktör ve distilasyon kolonu için chemcad programı vasıtasıyla simülasyonlar yürütülmüş ve bu sonuçlardan elde edilen enerji miktarları kıyaslanmıştır.

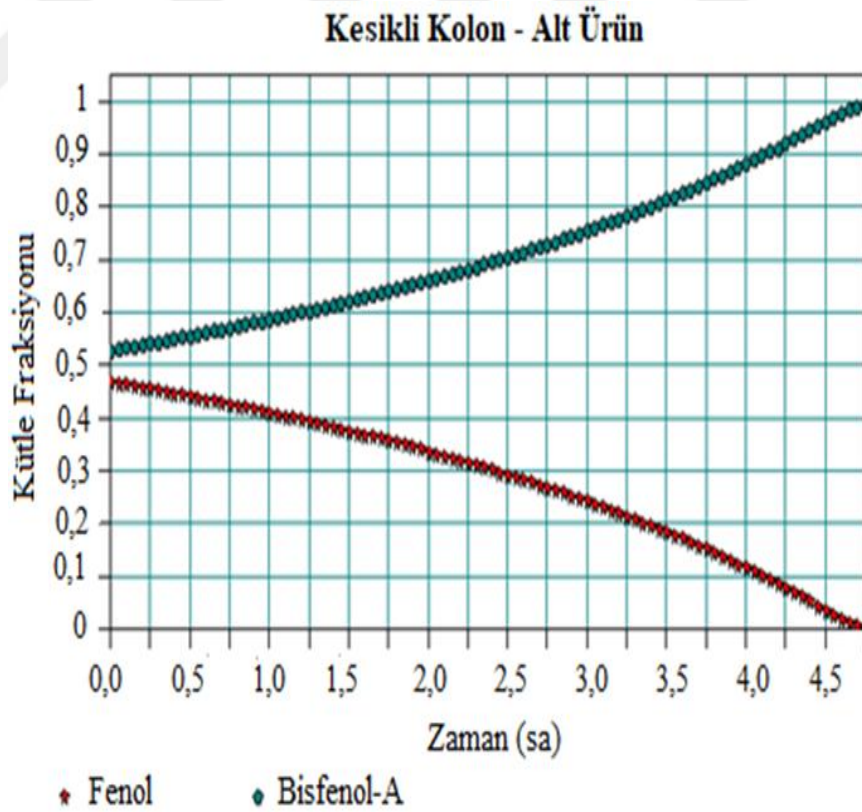
#### **5.1.7.1 Distilasyon kolonu simülasyonu**

Simülasyon için kesikli distilasyon kolonu seçilmiştir. 10:1 kesikli, 2:1 kesikli ve yarı-kesikli, 5:1 yarı-kesikli, 3,5:1 yarı-kesikli koşullar incelenmiş ve beslenen toplam kütle bütün simülasyonlar için eşit, 100 kg, olarak seçilmiştir. Belirli riflaks oranı ve kademe sayısı değerleri girilerek fenol-BPA ayrılma süresi ile kaynatıcı ve yoğunlaştırıcı için gerekli olan enerji değerleri bulunmuştur. Şekil 5.18'den Şekil

5.22'e kadar simülasyon sonucunda elde edilen zamana karşı alt ürün kütle fraksiyon grafikleri verilmiştir. Çizelge 5.7 de ayrılma süreleri ile gerekli enerji miktarları verilmiştir.



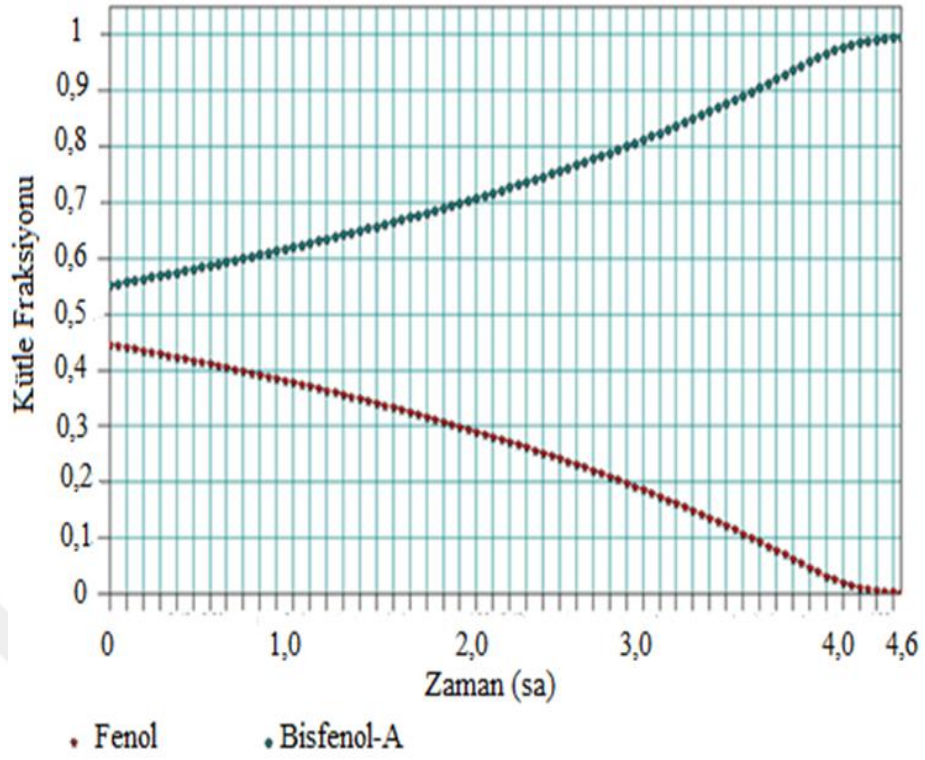
**Şekil 5.18** : Deneysel 41 için distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.



**Şekil 5.19** : Deneysel 3 için distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.

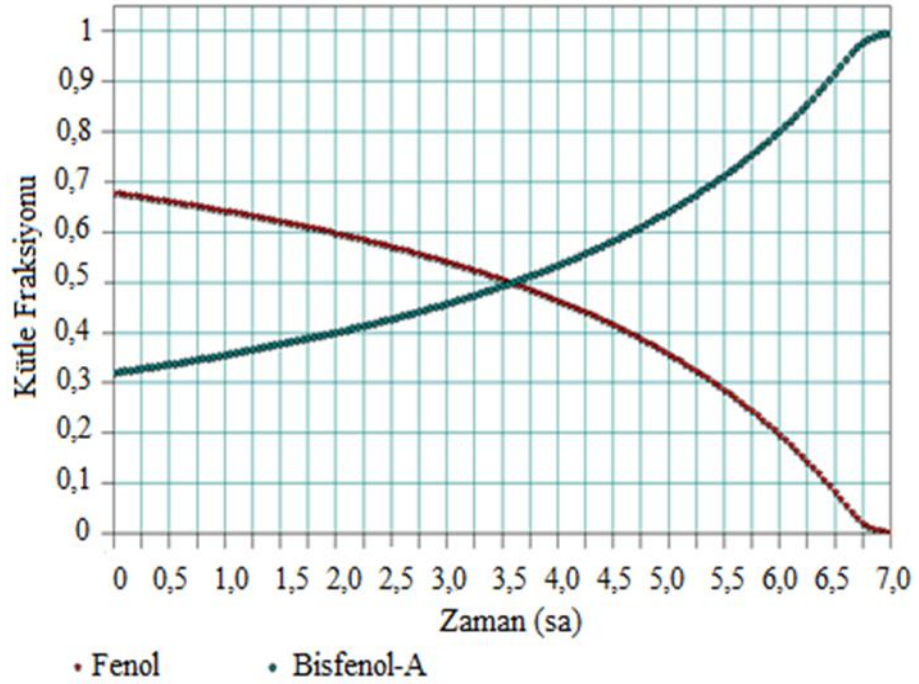


### Kesikli Kolon - Alt Ürün

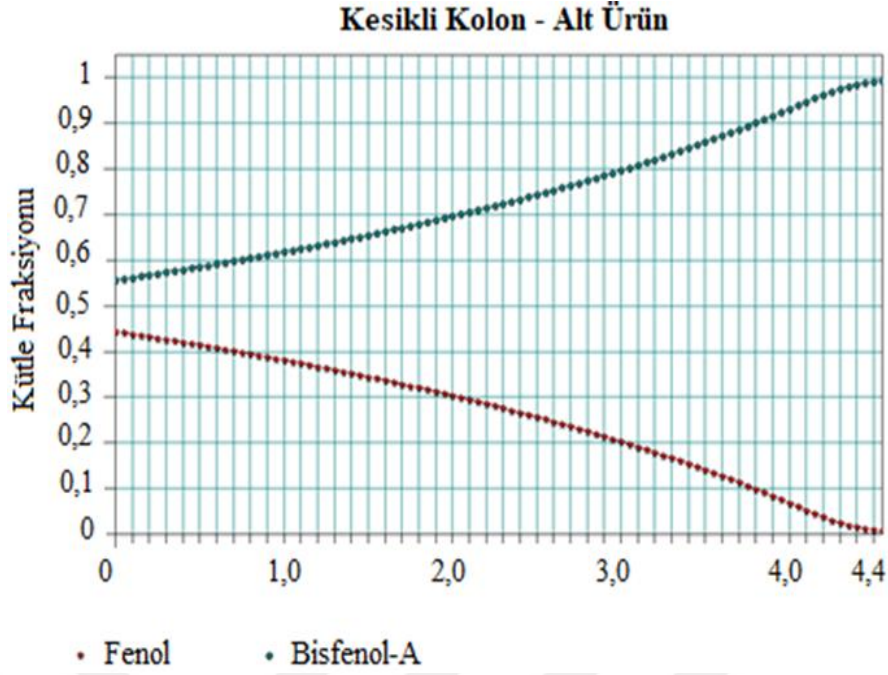


Şekil 5.20 : Deney 43 için distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.

### Kesikli Kolon - Alt Ürün



Şekil 5.21 : Deney 36 için distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.



**Şekil 5.22 :** Deney 35 için distilasyon simülasyonları ile elde edilen alt ürün yüzdeleri.

**Çizelge 5.7 :** Chemcadde farklı yüzdelerde karışmış fenol ve BPA'yı ayırmak için oluşturulan distilasyon simülasyonlarında kullanılan parametreler ve gereken enerji miktarları.

Deney No	BPA-Fenol kütlece yüzdeleri	Riflaks Oranı	Kademe Sayısı	Ayrılma Süresi (sa)	Yoğusturucu Enerjisi (kJ)	Kaynatıcı Enerjisi (kJ)
41	0,21-0,79	0,25	5	13	-82384	95476
41	0,21-0,79	1	5	13	-129880	142421
41	0,21-0,79	5	5	13	-388637	400578
41	0,21-0,79	1	3	13	-131449	145605
3	0,53-0,47	0,25	5	2	-11758	17781
3	0,53-0,47	1	5	2	-17908	24172
3	0,53-0,47	5	5	2	-52340	58853
3	0,53-0,47	1	3	2	-18002	24158
43	0,55-0,45	0,25	5	1	-9347	16672
43	0,55-0,45	1	5	1	-13960	21670
43	0,55-0,45	5	5	1	-39680	47581
43	0,55-0,45	1	3	1	-14099	21695
36	0,31-0,66	0,25	5	6	-37743	47627
36	0,31-0,66	1	5	6	-58690	68783
36	0,31-0,66	5	5	6	-173499	183508
36	0,31-0,66	1	3	6	-58863	68792
35	0,44-0,56	0,25	5	3	-22146	30548
35	0,44-0,56	1	5	3	-34347	42816
35	0,44-0,56	5	5	3	-101987	109996
35	0,44-0,56	1	3	3	-34510	42790

Kademe sayısındaki değişimin ayrılma süresi, yoğuşturucu ve kaynatıcı için gerekli enerji miktarını büyük ölçüde değiştirmediği görölmektedir. Fenol ve BPA kaynama noktaları arasındaki farkın fazla olması kademe sayısının etkisinin az olmasına sebep olmaktadır.

Kademe sayısı sabitken riflaks oranlarındaki artış ile yoğuşturucu ve kaynatıcıda harcanan enerji miktarının arttığı görölmektedir. Riflaks oranlarındaki değişimle birlikte ayrılma sürelerinde belirgin bir fark gözlenmemiştir.

Simölasyon, analiz sonuçlarından elde edilen dönüşümlerin uygulandığı reaktöre 10 kg/sa debi ile aseton beslemesi sonucunda açığa çıkan fenol ve BPA miktarının distilasyon kolonuna beslenmesi ile oluşturulmuştur. Ayrılmanın gerçekteşmesi için gereken enerji miktarı ve süre simölasyon yardımıyla bulunmuştur. 0,25 riflaks oranında 5 kademeli simölasyon incelendiğinde, 10:1 molar oranda fenol-aseton beslemesiyle yapılan kesikli denemenin (D41) simölasyon sonucunda ısı yükleri yoğuşturucuda -82384 kJ, kaynatıcıda 95476 kJ iken 2:1 molar oranda kesikli denemede (D43) yoğuşturucu ısı yükü -9347 kJ, kaynatıcı ısı yükü ise 16672 kJ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 2:1 molar oranda yarı kesikli (D3) denemede yoğuşturucu ve kaynatıcı ısı yükleri sırasıyla -11758 kJ ve 17781 kJ olarak bulunmuştur. 10:1 ve 2:1 oranda besleme yapılan denemeler kıyaslandığında fenol oranındaki artışın yoğuşturucu ve kaynatıcıdaki enerji miktarını artırdığı görölmektedir. Yoğuşturucudan uzaklaştırılması gereken enerji 10:1 oranı için 2:1 oranına göre yaklaşık 8 kat daha fazladır. Kaynatıcıda ise yaklaşık 5 kat daha fazla enerjiye ihtiyaç olduğu görölmektedir.

#### **5.1.7.2 Isı değiştirici ve reaktör simölasyonları**

60°C sıcaklıkta belirli mol oranlarında fenol-aseton beslenerek reaksiyon öncesi ve sonrası gereken enerji miktarı Chemcad ile simüle edilerek bulunmuştur. Aseton miktarı sabit tutulmuş ve 10:1, 5:1, 3,5:1 ve 2:1 molar oranlarda simölasyon yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.8 de verilmiştir:

**Çizelge 5.8** : Isı değiştirici ve reaktörlerde ısıl yük hesabı için Chemcad simülasyonunda kullanılan parametreler ve bulunan sonuçlar.

D. No	Giren Maddeler (kg/h)				Isı Değiştirici Isı Yüğü (kJ/h)	Asetona Dönüşümü (%)	Reaktörde Isı Yüğü(kJ/h)	Çıkan Madde (kg/h)	
	Fenol	Aseton	HCl	Su				BPA	Fenol
41	162	10	17,3	29,4	12736	100	-15850	39,3	129,6
3	32,4	10	4,7	8	3334	47	-7506	18,5	17,2
43	32,4	10	4,7	8	3334	60	-9576	23,6	13
35	56,7	10	7,1	12	5092	69	-10969	27,1	34,3
36	81	10	9,4	16,1	6863	72	-11440	28,3	57,7

Fenol:aseton 10:1 ve 2:1 molar oranda besleme ile yürütölen(41 ve 3 numaralı deneyler) kıyaslandığında beslemedeki fenol miktarının artmasıyla birlikte ısı değiştiricide belirtilen sıcaklığa ulaşmak için yaklaşık 3 kat daha fazla enerji gereksinimi olduğu görölmektedir. Reaktörlerde ısıl yüklere bakıldığında 3 numaralı 2:1 stokiometrik orandaki deneyde uzaklaştırılması gereken enerji gereksinimi 10:1, 5:1 ve 3,5:1 oranlarındaki (deney no: 41, 36, 35) deneylere kıyasla sırayla %111-%52-%46 kadar daha azdır.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bisfenol-A üretiminde açığa çıkan yan ürünleri azaltmak dolayısıyla saflığı artırmak adına geleneksel aşırı beslemeli(1/5, 1/10 aseton/fenol oranı) kesikli yöntemlerin yerine belirli modlarda stokiometrik oranda(1/2) beslemeli yarı-kesikli çalışmalar yürütülmüştür. Farklı oranlarda(%5, %15 ve %25) HCl homojen katalizörünün yanı sıra heterojen amberlist katalizörü denenmiş ayrıca üretimde ko-katalizörün (etantiyol) etkisi incelenmiştir. HCl miktarına bağlı olarak oluşan BPA ve yan ürünler ile ortamda kalan fenol miktarları göz önünde bulundurularak distilasyon, ısı değiştirici ve reaktör için simülasyonlar yapılarak işletme için gereken enerji dolayısıyla maliyet kıyaslanmıştır.

Yapılan kesikli deneylerde en yüksek saflık (%97) 45-15 modunda 2:1 fenol:aseton molar oranı ile beslenerek %25 HCl katalizörü ve ko-katalizör ilave edildiği koşullarda görülmüştür. Ko-katalizör ilavesi yarı kesikli koşulda saflık değerini %94'ten %97'ye yükseltmiştir. Yarı kesikli deneylerde en yüksek saflık değerlerinin %94-95 civarında olduğu görülmüştür. Kesikli denemelerde en yüksek saflık değerinin %93 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre kesikli denemelere kıyasla yarı kesikli denemelerde saflık değeri artmıştır.

Distilasyon kolonunda simülasyon sonuçları, fenol:aseton besleme oranı 2:1'den 10:1'e yükseldiğinde kaynatıcı için enerji gereksinimi yaklaşık 5 kat daha fazlayken, yoğunlaştırıcı için yaklaşık 8 kat daha fazla enerji giderilmelidir. Isı değiştirici simülasyonunda 10:1 oranı için sitokiometrik 2:1'e kıyasla yaklaşık 3 kat daha fazla enerji gerektiği görülmektedir. Reaktörlerdeki ısı yükler kıyaslandığında 10:1 oranında yapılan besleme sonucunda sitokiometrik 2:1'e kıyasla %111, 5:1'e kıyasla %52, 3,5:1'e kıyasla %46 daha fazla enerji giderilmesi gerekmektedir. Bu sonuçlara göre 2:1 sitokiometrik oranını aşan beslemelerde daha fazla enerji harcanacağı dolayısıyla işletme maliyetinin artacağı söylenebilir. Ayrıca fazla miktardaki besleme, reaktör ve distilasyon kolon çap ve boyutunu artıracığı için yatırım maliyetinde de artışa sebep olacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Fiege, H., Voges, H.W., Hamamoto, T., Umemura, S., Iwata, T., & Fujita, Y., Buysch, H. J., Garbe, D. (2000). Phenol Derivatives *Ullmann's Encycl. Ind. Chem., Wiley Intersci.*
- [2] Neagu, L. (1998). *Synthesis of Bisphenol A with Heterogeneous Catalysts*, Queen's University.
- [3] Wang, B. H., Don, J. S., Chen, S., Wang, L. L., & Zhu, J. (2014). ZnCl<sub>2</sub> - modified ion exchange resin as an efficient catalyst for the bisphenol-A production, *Chinese Chem. Lett.*, 25, 1423–7.
- [4] Yadav, G. D. & Kirthivasan, N. (1997). Synthesis of bisphenol-A: Comparison of efficacy of ion exchange resin catalysts vis-à-vis heteropolyacid supported on clay and kinetic modelling, *Appl. Catal. A Gen.*, 154, 29–53.
- [5] Kosaka, Y. & Sinclair, K.B. (1982). Bisphenol-A from Phenol and Acetone with an Ion Exchange Resin Catalyst-Union Carbide Technology, *Process Econ. Rev.*, 9–62.
- [6] Nowińska, K. & Kaleta, W. (2000). Synthesis of bisphenol-A over heteropoly compounds encapsulated into mesoporous molecular sieves, *Appl. Catal. A Gen.*, 203, 91–100.
- [7] Jeřábek, K., Hanková, L., Prokop, Z. & Lundquist, E. G. (2002). Relations between morphology and catalytic activity of ion exchanger catalysts for synthesis of bisphenol, A. *Appl. Catal. A Gen.*, 232, 181–8.
- [8] Kawase, M., Inoue, Y., Araki, T. & Hashimoto, K. (1999). The simulated moving-bed reactor for production of bisphenol A., *Catal. Today*, 48, 199–209.
- [9] Chen, C. C., Cheng, S. & Jang, L. Y. (2008). Dual-functionalized large pore mesoporous silica as an efficient catalyst for bisphenol-A synthesis *Microporous Mesoporous Mater.*, 109, 258–70.
- [10] Hou, L., Cai, Q., Lu, B., Li, X., Xiao, X., Han, Y. & Cui, S. (2006). A novel solid acid for synthesis of bisphenol A, *Catal. Letters*, 111, 153–7.
- [11] Singh, A. P. (1992). Preparation of bisphenol-A over zeolite catalysts, *Catal. Letters*, 16, 431–5.
- [12] Das, D., Lee, J. F. & Cheng, S. (2004). Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups, *J. Catal.*, 223, 152–60.
- [13] Wagner, R. B. (1965). United States Patent Office polymeric structure of carbon atoms containing aromatic, 3–4.
- [14] Rahimi, A., Farhangzadeh, S. & Ziaee, F. (1999). The Effect of Temperature, Concentration of Catalyst and Reactants on Yield of BPA synthesized From Industrial Starting Materials, 8, 31–6.

- [15] **Rahimi, A. & Farhangzadeh, S.** (2001). Kinetics study of bisphenol A synthesis by condensation reaction, *Iran. Polym. J. English Ed.*, 10, 29–32.
- [16] **Wang, B., Wang, L., Zhu, J., Chen, S. & Sun, H.** (2013). Condensation of phenol and acetone on a modified macroreticular ion exchange resin catalyst, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 7, 218–25.
- [17] **Jia, L., Hua, C., Dai, L. & Shan, Y.** (2004). Synthesis of Bisphenol-A Catalyzed By Et<sub>3</sub> NHCl-AlCl<sub>3</sub> Ionic Liquids, 81, 235–40.
- [18] **Li, S. M.** (1989). United States Patent No. 4822923. Houston. Texas, U.S Patent.
- [19] **Sreedhar, I., Reddy, K. S. K., Ramakrishna, M., Kulkarni, S. J. & Raghavan, K. V.** (2008). Studies on para-selectivity and yield enhancement in zeolite catalyzed toluene nitration, *Can. J. Chem. Eng.*, 86, 219–27.
- [20] **Park, D. W., Mun, N. Y., Kim, K. H., Kim, I. & Park, S. W.** (2006). Addition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether using ionic liquids catalysts, *Catal. Today*, 115, 130–3.
- [21] **Laufer, W., Niederer, J. P. M. & Hoelderich, W. F.** (2002). New Direct Hydroxylation of Benzene with Oxygen in the Presence of Hydrogen over Bifunctional Palladium/Platinum Catalysts, *Adv. Synth. Catal.*, 344, 1084–9.
- [22] **Ouk, S., Thiébaud, S., Borredon, E. & Le, G. P.** (2003). High performance method for O-methylation of phenol with dimethyl carbonate, *Appl. Catal. A Gen.*, 241, 227–33.
- [23] **Al-Megren, H. A., Poerio, T., Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E., Al-Hedaib, B. S. A., Al-Hamdan, A. S. N. & Al-Kinany, M. C.** (2013). Liquid phase benzene hydroxylation to phenol using semi-batch and continuous membrane reactors, *Sep. Purif. Technol.*, 107, 195–203.
- [24] **Callanan, L. H., Burton, R. M., Mullineux, J., Engelbrecht, J. M. M. & Rau, U.** (2012). Effect of semi-batch reactor configuration on aromatic hydroxylation reactions, *Chem. Eng. J.*, 180, 255–62.
- [25] **Chiu, C., Dasari, M. A. & Suppes, G. J.** (2015). Pyrolysis of Heavy Oil in the Presence of Supercritical Water: The Reaction Kinetics in Different Phases, *AIChE J.*, 61, 857–66.
- [26] **De Jong, J. I., Dethmers, H. D.** (1965). The Formation of 2,2-di(Hydroxyphenyl)Propane (Bisphenol-A) from Phenol and Acetone, 84, 460–4.
- [27] **Jeřábek, K., Odnoha, J. & Setínek, K.** (1988). Kinetics of the synthesis of bisphenol, A *Appl. Catal.*, 37, 129–38.
- [28] **Jeřábek, K., Hun, L. G. & Setínek, K.** (1989). Comparison of the kinetics of bisphenol A synthesis on promoted and unpromoted ion exchanger catalysts, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 54, 321–5.
- [29] **Reinicker, R. A. & Gates, B. C.** (1974). Bisphenol a synthesis: Kinetics of the phenol-acetone condensation reaction catalyzed by sulfonic acid resin, *AIChE J.*, 20, 933–40.

- [30] **SDBS-319**. Erişim: 09 Kasım 2019, <https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?>
- [31] **SDBS-554**. Erişim : 09 Kasım 2019, <https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?sdfsno=554>
- [32] **SDBS-1716**. Erişim: 09 Kasım 2019, <https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?sdfsno=1716>
- [33]**SDBS-1716, H-NMR**. <https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgibin/landingpage?scode=NMR-HSP-49071> Erişim: 09 Kasım 2019,
- [34]**SDBS-1716, C-NMR**. Erişim: 09 Kasım 2019,<https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?scode=NMR-CDS-12-007>
- [35] **Azevado, D.D, Lacorte, S., Viana, P., Barcelo, D.**, (2011). Occurrence of Nonylphenol and Bisphenol-A in Surface Waters from Portugal, J. Braz. Chem. Soc., 12, 532-537.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Buğra AKMAN  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 13.04.1992  
**E-posta** : bugra.akman@btu.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : (2017-2018), Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, (2018-) Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği A.B.D, Kimya Mühendisliği Bölümü,

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Uluslararası, Özet Bildiri, Design of Semi-Batch Reactors for the Synthesis of 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane with High Selectivity and Yield in the Presence of Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, Buğra AKMAN, Ömür ARAS, Yunus KAYA, 2018, International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials