

1782

T.C.

İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Analitik Kimya Anabilim Dalı

NAFTALİNDEN BAŞLIYARAK

1-NAFTOL ÜRETİMİ

Kimya Yük.Müh. Diploma Çalışması

Çalışmayı yöneten: Prof. Dr. Adnan AYDIN

EROL ERÇAĞ

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

İSTANBUL-1985

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1. GİRİŞ	1-6
2. GENEL BÖLÜM	7-24
2.1. Sulfanasyon Prosesi Hakkında Genel Bilgiler	10
2.2. Sulfanasyon Prosesinde Kimyasal ve Fiziksel Faktörler	13
2.3. Kimyasal Yapı	16
2.4. Desulfanasyon	17
2.5. Endüstride Kullanılan Cihazlar ve Teknikler	18
2.6. Naftenden 1-sulfonik Asid Elde Edilişinde Reaksiyon Mekanizması, Kinetiği Optimizasyonu	22
3. DENEYSEL BÖLÜM	25-30
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Denemenin Yapılışı	25
3.2. Naftalin Sulfonik Asid Sodyum Tuzu Eldesi	27
3.3. Reaksiyon Bitim Ürünleri Analiz Yöntemleri	28
3.4. % Naftalin Tayini	28
3.5. Sulfat Tayini	29
3.6. % Naftalin -Sulfonik asid Tayini	29
3.7. % Sulfonik asid Miktarının Hesaplanması	30
4. ALKALİ ERİTİŞ	31
4.1. Susuz Alkalilerle Eritiş	31
5. NAFTOL ÜRETİMİNDE, DENEMELERDE KULLANILAN MADDELER	34-35
6. DENEMEDE KULLANILAN ALETLER	36-48

7. NAFTOL ÜRETİMİ	36-39
8. KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLER	40
8.1. Naftal Tayini	40
8.2. Standart Çözeltilerinin Hazırlanması	41
8.3. Ürün Analiz Çalışması	42
9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	49
LİTERATÜRLER	50



T E Ő E K K Ü R

Tezimin hazırlanışı süresinde değerli yardım ve ilgilerini esirgemeyen Sayın hocam Prof.Dr. Fikret BAYKUT'a, tezimin konusunu saptayarak, çalışma sürem içerisinde her türlü destek ve yardımları ile beni yönlendiren sayın hocam Prof.Dr. Adnan AYDIN'a bu vesile ile bir kez daha Őukran ve teŐekkürlerimi arz ederim.

1985- İSTANBUL

Ö Z E T

Bu araştırmada, Sanayide tekstil boya maddesinin imalatında önemli bir yer tutan α Naftolun üretimine ait daha önceki çalışmaların ışığında, seçilmiş temperatur, ve reaksiyonları oluşturan kimyasal maddelerin mol oranları önceden tayin edilip çalışılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir.

Laboratuvar ortamında yapılan çalışmalarda özellikle Naftolun üretimindeki birinci basamak olan Naftalinin Sülfolanma işleminde, α mevkiine yönelmede en önemli etken olan temperaturün kontrolu hassasiyetle dikkate alınmıştır, ve çalışma temperaturü 0°C olarak tespit edilmiştir.

Diğer kademe olan α sulfonik asidin sodyum hidroksit çözeltisi ile (% 30 luk) sodyum tuzu haline dönüştürülmüştür. Burda elde edilen Naftalin sulfonik asid sodyum tuzu alkali eritişe tabi tutularak Naftalat elde edilmiştir. Bu kademede etken olan faktör sıcaklık ve eritiş ortamında ki sodyum hidroksit ve α sulfonik asid sodyum tuzunun mol oranlarınının tespit edilmesidir. Bu oran 2.5 sodyum hidroksit /1 α Naftalen sulfonik asid sodyum tuzudur. Bu aşamada elde edilen ürün reaktör içinden belli zaman aralıklarıyla alınarak analiz edilmiştir. Sulfonik asid sodyum tuzunun

katma işleminin bitiminden 30 dakika sonra maksimum dönüşümün olduğu tespit edilmiştir. Bu değer % 92.9'luk gibi yüksekli dönüşümdür. Fakat reaktör içindeki sürenin uzatılmasıyla Naftolat oranlarının düştüğü yapılan analizlerle tespit edilmiştir.



S U M M A R Y

In this research work, the mole proportions of the chemical substances, forming the selected temperature and reactions and belonging to the production of naphthol which play an important role in the industrial dye materia are determined and the results are evaluated under the light of previons works.

During the experiments, the temperature control which is the most important effective agent in directing naphthalen sulphonating process, the first step in naphthol's manufactur to position was taken into consideration with great care. The working temperature was thus found to be 0 °C.

In the next step, α - sulphonic acid was converted to α - naphthaline's sulphonic acid sodium salt by 30 % sodiu hydroxide solution. Naphthaline sulphonic acid sodium salt thus obtained was dissolved in alkaly and naphtholate was obtained. The effective factor at this step was the deter- mination of mole proprortions of sodium hydroxide and sulphonic acid's sodium salt in temperature and dissolving medium.

This proportion is 2.5 sodium hydroxide and 1 α Naphthalane sodium salt. The product obtained at this stage

was taken out from the reactor at specific time intervals and analysed.

This maximum conversion was found to be 30 minutes after the completion of the addition of sulphonic acid's sodium salt process. Even though this value is 92.9 %, a high one, the analyses revealed that when the time of processing in the reactor was prolonged, naphtholate proportions were decreased.



1. G İ R İ Ő

Ülkemizde henüz imal edilmeyen, çok önemli bir kimyasal madde olan α Naphtol, yurdumuz ihtiyaçlarını karşılamak için her yıl önemli miktarlarda dışarıdan ithal edilmektedir.

Oldukça yaygın bir kullanım alanı olan α Naphtol'ün tekstil boyar maddeleri, sentetik parfüm, sterilizatörler, insektisitler ve l-Naphtil N-metil karbamat imali alanlarında kullanılır.

Son yıllarda Ülkemiz ekonomisinde tekstilin önemi dikkate alınırca, önemli bir tekstil boyar maddesi olan α Naphtolün değeri açıkça ortaya çıkar.

Ülkemizde Sümerbank Mensucat Boyaları Sanayii Müessesesi (Tarsus) 1982 yılı tüketimi 14 ton/yıl dır. Sümerbank'ın BASF ile ortaklaşa kuracağı tesislerde üretilecek boyalar için kullanılacak α Naftol ile birlikte tüketim ise 15 ton/yıl olacağı planlanmıştır.

Boyavernik ve mürekkeplerde kullanılan α Naftolün tüketimi ve ileriye dönük ihtiyacı aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Özellikle İkinci Dünya Savaşı ve daha sonraki yıllarda oldukça önemli bir atılım gösteren boya sanayii,

Tablo I

Yıllar	1970	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
ton/yıl	4	6	9	10	11	12	11	14	16	7	9

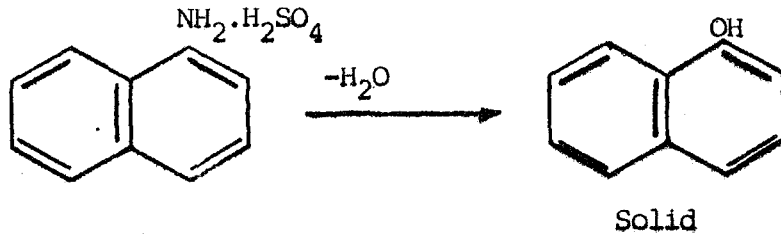
81	82	83	84	85	86	87	88	89
15	15	16	17	18	18	18	19	19

proseslerdeki değişiklikler ve yeniliklere bağlı olarak α Naphtol ve üretimi esnasında önemli bir aramaddesi olan ve başka kullanım alanlarıda olan α Naphthalin sülfonik asit üretimi önemli miktarda artış göstermektedir.

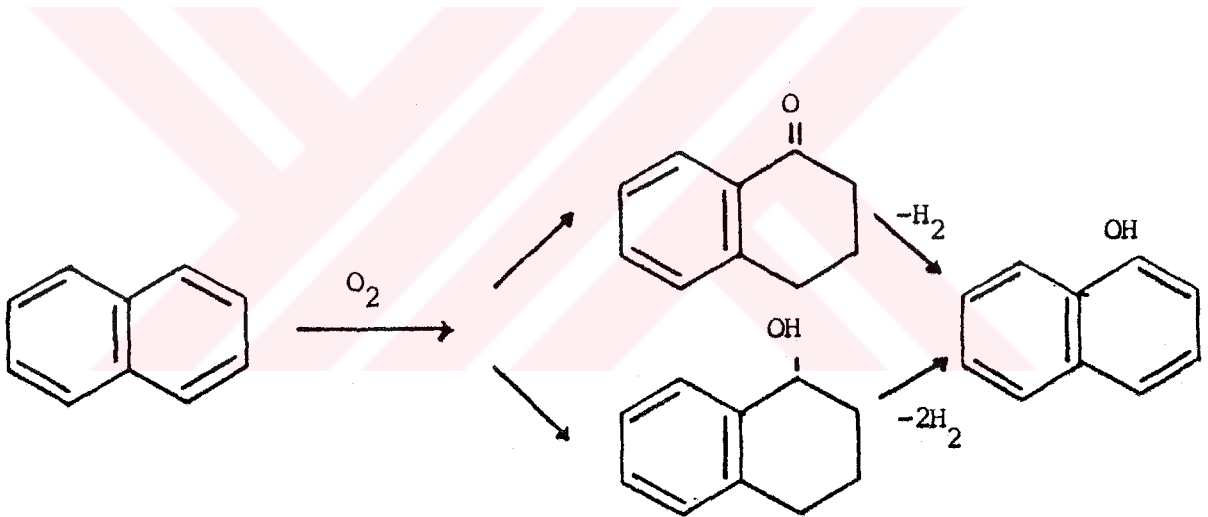
α Naphtol üretiminde halen dünyada çeşitli metodlar kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalar daha saf yapıda Naphtol üretimi doğrultusundadır. Genellikle bazı metodlarda şartların ayarlanmasına bağlı olarak üretim esnasında diğer izomerlerin oluşması minimum değerlere indirilmiş, bazılarında ise hiç oluşmamaktadır.

α Naphtol üretimine ait bazı metodlardan burada kısaca bahsedelim.

Saflaştırılmış α -Nitro naftalinden¹ hareket ederek, α -Naftilamin üzerinden seyreltik H_2SO_4 ile bir otoklavda 10 atm' lik basınç altında ve $180^\circ C$ ' de hidrolizlenerek elde edilecektir.



Çek yeni bir metod olarak tetralinden giderek 1-Naphtol elde edilmesidir. Katalizlenmiş karışım 1-Tetralol ve tetralona oksitlenir, daha sonra Naphtole dehidrojenize edilir.



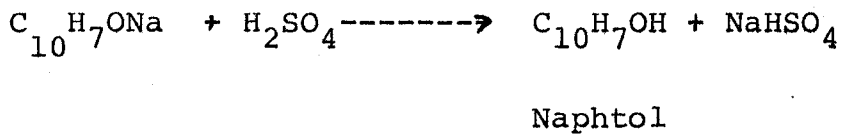
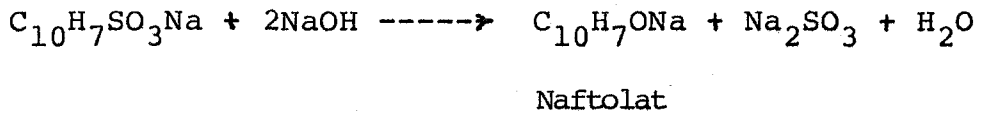
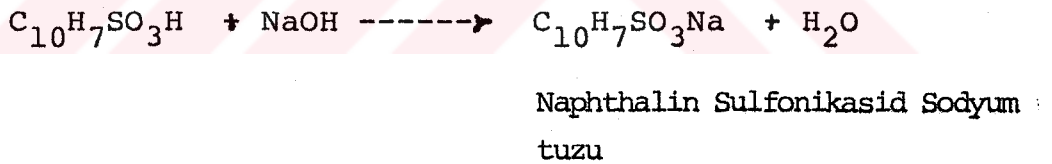
Bu metodun zorluğu, yeterli miktarda katalizörün sürekli olarak reaksiyon ortamında bulunmasıdır. Reaksiyon gidişinin kantitatif olarak katalizöre bağlı olması bu metotta katalizörün önemini açıkça ortaya koymaktadır.

Hali hazırda bugün için Amerika Birleşik devletlerinde 1-Naphtol üretimi bu metodla elde edilmektedir.

³Bir diğer metod ise bizim bu tez çalışmasında kullan-

duğumuz metoddur. Bu metodda esas Naftalinin düşük temperatürde sülfolanması ve, bu sülfolama ürünü olan Naphthalin sülfonik asid NaOH ile sodyum tuzu haline getirilip daha sonra 300 °C' de NaOH ile alkali eritişe tabi tutularak Natolat elde edilmekte ve daha sonra pH' ı 4'e seyreltik sülfat asidi ile getirilip hidroliz edilerek Naphtol elde edilmektedir.

Bu metodda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir.



⁴Aşağıdaki tabloda Türkiye'nin 1981 yılına ait Naphthol ithalat miktarı ve tutarı

TABLO II

	<u>İthalat</u>	<u>Miktar TL</u>	<u>Dolar</u>
Al.fed.Cumhuriyeti	1031	545045	5245
Belçika	5000	962000	9829
Hollanda	34240	10389159	94848
İtalya	11450	2663987	22728
Toplam	51721	14560191	132652

yine aynı yıla ait α ve β sülfonik asitler⁵ ithalat tutarları, miktarı ve ithal edildiği ülkeler görülmektedir.

TABLO III

	<u>kg</u>	<u>TL</u>	<u>S</u>
Alm.Fed.Cum.	4187	4010515	40977
Hollanda	2539	856319	8188
İngiltere	9597	4464963	33480
İtalya	1266	944023	7497
Toplam	17589	102915820	90144

Yukardaki tablolar incelendiğinde her yıl için naftoller ve Naphthalene sulfonik asidler için önemli miktarda dış alımlar yapılmaktadır. Kalkınmakta olan yurdumuz için önemli bir kayıptır.

Bu tezle yapılan araştırmada Naftalinin sulfolanması ile α Naphthalen sulfonik asid üretimi için sıcaklık seçimi ve H_2SO_4 /Naphthalin mol oranı tayin edilmiş daha sonra elde edilen Naphtalin (1) sulfonik asid Na tuzunun, Alkali eritişe tabii tutularak α -Naphtol eldesiyle ilgili reaksiyonda maksimum dönüşüm için gerekli süre, ısı ve Naphthalen sulfonik asid ve sodyum hidroksit mol oranları laboratuvar çalışma şartları içinde saptanmıştır.

2. GENEL BÖLÜM

Bu araştırmada, sanayiide tekstil boya maddelerinin imalinde önemli bir madde olarak yer alan \angle Naphthol'ün üretimine ait etkin faktörler incelenmiştir. \angle Naphthol'ün üretiminde bir ara maddesi olan \angle Naphthalin sülfonik asid de önemli bir maddedir.

Boya sanayiinin değişiklikleri ve yeniliklerine bağlı kalınarak \angle Naftalin sülfonik asid ve \angle Naphthol üretimi 1940 - 1945 yılları boyunca ve özellikle İkinci Dünya Savaşı boyunca \angle -Naphthole olan istek dolayısıyla çok yüksek miktarlarda üretilmiştir. Proses, sülfonasyon ve alkali eritiş yöntemleriyle çalışmaktadır. Sürekli yapılan çalışmalar ve araştırmalar bu prosese canlılık kazandırmaktadır.

Prosesin önemli hammaddelerinden olan sülfat asidi oldukça yaygın olarak kullanılan bir maddedir. Türkiye'deki üretimi hali hazırda 12 değişik kapasiteli işletmelerde sürdürölmektedir. Bunlardan başka 4 yeni işletmede çalıştırılma safhasındadır. İlgili tahmini değerler Tablo 4 de verilmiştir.

1983 yılı için sülfat asidi üretimine ait tahmini değer 400.000 tondur. Modern yöntemlerle sülfat asidi üreti-

minin yakın bir geçmişi olan ülkemizde sülfatasidi üretimi gübre üretimine ait artışla paralel olarak artmaktadır. Aynı verilere göre 1976 yılı Dünya tahmini sülfat asidi tüketimi 120.000.000 ton civarındadır. Memleketimizde birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

TABLO IV

Yıllara göre sülfatasidi üretimi ve tüketimi

Yıllar	1970	1972	1974	1975	1976	1977	1978
Üretim	56.1	112.4	278	312.6	385.7	485.07	333.47
Tüketim	1078	173.8	407.4	667.4	659.7	633.97	432.47

Rakamlar 1.000 ton olarak verilmiştir.

Prosesin birdiğer önemli hammaddelerinden biri olan naftalen halen Türkiye'de de üretilmektedir. Karabük demir çelik işletmeleri verilerine göre Türkiye'de naphthalin üretimi 1983 yılı tahmini üretimi 2500 ton civarındadır. Naphthalene, çok yaygın kullanım alanı olan elbise güvelerine karşı kullanım dışında kimya sektöründe yaygın olarak kullanılır.

Diğer önemli bir hammadde olan sodyum hidroksit⁷ (sud kostik) üretimi memleketimizde oldukça eskidir. Türkiye'de genellikle klor alkali fabrikalarından esas ürün olarak elde edilmektedir. Yurdumuzda; yaygın olarak sabun, deterjan, tekstil, reyon, kağıt ve alüminyum gibi sanayii dallarında kullanılmaktadır. Yurdumuzdaki sodyum hidroksit üretimine ait yıllara göre dağılım Tablo 5 de verilmiştir. Aynı verilere göre 1983 yılı Türkiye tahmini sudkostik üretimi 80.000 ton dolayında gerçekleşmiştir.

TABLO V

Türkiyede Sudkostiğin Tahmini Üretim ve Tüketim Değerleri

Yıllar	1966	1970	1972	1973	1974	1976	1977
Üretim	9915	22442	35581	32198	38988	45787	49436
Tüketim	22500	30471	68819	62490	63820	90453	106036

Rakamlar ton olarak verilmiştir.

Tablo 1 ve Tablo 2 incelendiğinde her iki maddeninde yurdumuzdaki üretimi tüketimi karşılayamıyor.

2.1. Sulfonasyon Prosesi Hakkında Genel Bilgiler

Sulfonasyon prosesi, organik bir bileşiğe sulfonik asid gurubunun ($-\text{SO}_2\text{OH}$) veya bir tuzunun yada sulfonil halojenür gurubunun ($-\text{SO}_2\text{Cl}$) sokulduğu bir kimyasal proses olarak tanımlanır.⁸ Burada sulfolama amacıyla bir takım maddeler kullanılır. Bu maddeleri şu şekilde sınıflamak mümkündür.

I) Kükürt trioksit ve bileşikleri

- a) Kükürt trioksit, oleum, derişik sülfürik asid
($\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$)
- b) Klorosulfonik asid ($\text{SO}_3 - \text{HCl}$)
- c) Organik bileşikler ile bağılı kükürt trioksit
- d) Sulfamik asid

II) Kükürt dioksit grubu

- a) Sülfite asidi, metalik sülfite
- b) Kükürt dioksit ve klor gazı
- c) Kükürt dioksit ve oksijen gazı

III) Sülfö alkilasyon yapan maddeler

- a) Sülfömetilasyon yapan maddeler (hidroksi-klorometil aminometansulfonatlar)

- b) Sülfo etilasyon yapan maddeler(hidroksi-klorometil amino etan sulfonatlar, etilen sülfonik asid)
- c) Çeşitli sulfoalkilasyon maddeleri, sulfoaçillendirme sulfo arillendirme, sulfato alkillendirme

Bunlardan ilk sınıfta yer alan kükürt trioksit, oleum ve sülfurik asid sulfolama vasıtalarının içinde en çok kullanılanlarıdır. Bu üç reaktif arasında yakın bir ilişki vardır. Birinin yerine diğerinin kullanılabilmesinden dolayı birlikte düşünülürler. Bunlar çok büyük öneme sahiptirler. Çünkü sülfonatların büyük bir çoğunluğu bu reaktiflerden biriyle doğrudan doğruya reaksiyona sokulmasıyla üretilmektedir.

SO_3 , hızlı ve tam bir reaksiyon, minimum reaktör kapasitesi ve sulfonasyonun tamamlanması için ısıya ihtiyaç göstermemesi, ayrıca yüksek işçilik, sabit yatırım giderleri ve artık asit gibi problemlere çözüm bulmak amacıyla gün geçtikçe endüstride daha çok kullanılmakta ve ilgi görmektedir.

Oleum ise, pratik bakımından SO_3 ve derişik sulfatasidine nazaran daha iyi özellikler göstermesi ve iyi sonuçlar vermesi bakımından günümüzde endüstride en fazla kullanılan bir sulfolama maddesidir.

Bu çalışmada kullanılan sulfatasidi ve diğer önemli bir sulfolayıcı madde olan SO_3 'ün sülfonasyon özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 6 da verilmiştir.

TABLO VI

Sülfatasidi ve Küküttrioksidin Karşılaştırılması

Faktör	Sulfat Asidi	SO_3
Kaynama noktası ($^{\circ}C$)	330 (Bozunma)	44.8
Halojenli organik maddelerdeki çözünürlüğü	çok az	Karışabilir.
Reaksiyon hızı	Yavaş	Ani
Reaksiyon ısısı	Tamamlama için ısı gerekli	Tümü ile kuvvetli ekzotermik
Reaksiyon durumu	Kısmen	Tamamen
Artık asid	Önemli miktarda	Yok
Yan ürünler	Çok az	Bazı hallerde fazla
Reaktör büyüklüğü	Oldukça büyük	Minimum
Reaksiyon karışımının Viskozitesi	Düşük	Bazı hallerde yüksek
Bulunabilirliği	Herzaman her yerde	Oldukça yeni

Çoğu zaman proseslerde sulfat asidi ve oleum fazlası kullanılır. Bundaki amaç, daha sonrada belirtileceği gibi sulfolamada reaksiyon hızını ve dönüşümü olabilecek en yüksek seviyede tutmak, genellikle saf olduklarında oldukça viskoz olan sülfonik asitler için ucuz ve viskoziteli çözücü temin etmektir. Bunlar daima sıvı olarak kullanılırlar. Halbuki SO_3 , kolaylıkla buharlaşması ve buhar halinin sıvı halden daha sakın bir şekilde reaksiyon vermesi sebebiyle buhar halinde kullanılabilir.

En önemli konulardan birisi ise proseste sulfonasyon esnasında oluşan yan reaksiyonlardır. Yan reaksiyonların tipi ve çeşitliliği, sülfonasyon maddesine, sulfone edilecek maddenin yapısına ve kullanılan fiziksel şartlara bağlıdır. Burada karşılaşılan esas yan reaksiyonlar, sulfon oluşumu, polisulfonasyon, istenilmeyen izomerlerin teşekkülü ve oksidasyon olayları olarak belirtilebilir.

2.2. Sulfonasyon Prosesinde Kimyasal ve Fiziksel Faktörler

SO_3 konsantrasyonu sulfonasyon reaksiyonunun, reaksiyonun tamamen gerçekleşmesini sağlayabilmek için gerekli minimum SO_3 konsantrasyonunun belirli bir değerin altına düşmemesi gerekmektedir. Ki buna π değeri denir.

Reaksiyonun ilerlemesiyle paralel olarak reaksiyon gereği su konsantrasyonu gittikçe artar ve dolayısıyla SO_3

konsantrasyonu azalmaktadır. SO_3 konsantrasyonunun reaksiyonun gerçekleştirildiği şartlarda belirli bir değerin altına düşünce sulfonasyon hızı çok azalır ve pratik olarak reaksiyon durur. Aromatik bir bileşiğin tamamiyle sulfolanabilmesi için, π değerine tekabül eden asid kuvvetinin üstündeki bir değerde aside ihtiyaç duyulur. Esasta, bu değerin hesaplanabilmesi için, başlangıç maddelerindeki fazlalığa, reaksiyon süresine, reaksiyon şartlarının π değeri hesaplanırken etraflı bir şekilde sınırlandırılması ve başlangıç asid konsantrasyonuna sıkı sıkıya bağlıdır.

Bununla ilgili naftalinin çeşitli sülfolanma reaksiyonlarına karşılık gelen π ve sulfat asidi değerleri Tablo 7 de verilmiştir.

TABLO VII

Çeşitli sülfolanma reaksiyonlarında ve sulfatasidi değeri

Reaksiyon şartları	π değeri	H_2SO_4
Naftalinin 5 °C de monosulfonasyonu	56	68.5
Naftalinin 15 °C de monosulfonasyonu	52	63.7
Naftalinin 15 °C de monosulfonasyonu	79.8	97.3

Asid fazlası kullanılması: Yeterli miktarlarda asid fazlası kullanılacak olursa organik bileşiğin tamamıyla sülfolanması mümkün olabilmektedir. Diğer bir deyişle reaksiyon esnasında oluşan suyun meydana getireceği seyreltmeye rağmen, asid miktarı π değerinin üzerinde kalmalıdır.

π Değerinin üzerindeki herhangi bir noktada, tam bir sülfonasyon temin etmek için pratikte kullanılan asid fazlası yetmektedir.

Çünkü reaksiyon hızı π değerine yaklaştıkça pratik olmayacak kadar yavaşlamaktadır. Örneğin benzen ele alındığında % 100 lük asidle sulfolandığı bir metotta 105 °C de, teorik olarak gerekli miktarın % 200 ü kadar asid kullanılır. Reaksiyon sonunda ortamda kalan artık asid miktarı ise % 83 lüktür ve bu durumda bile π değerinin bile üzerindeki bir değerdedir. Tam bir sülfonasyon olayı için bile bu yaklaşım oldukça basittir, fakat ortamdaki ayrılması ve uzaklaştırılması gerekli asid fazlasının gösterilmesini gerektirir. Teorik ve pratik olarak Naftalin için, % 25 - 30 oranında asid fazlası kullanmak sülfonasyon işleminin tamamıyla gerçekleşmesi için yeterli olabilmektedir.

Verim ve ürün kalitesi açısından ve mümkün olan maksimum sıcaklıkta çalışılabilmesi için maksimum kuvvette bir asid, ki buda oleum'dur, kullanılması en uygunolanıdır. Bütün bunlarla birlikte bunların hiçbiri ortamdaki asidin tam kullanılmasını sağlayamamaktadır.

2.3. Kimyasal Yapı

Aromatik hidrokarbonlar yapı olarak kolay süfolanırlar. Yalnızca, halkaya OH-NH₂- grubları süstitüe edilmiş veya ard arda alkil grubları bağlanmışsa, reaksiyon hızının veya π değerinin gösterdiği gibi sülfonasyon daha kolaylıkla oluşur. Bu naftalene içinde geçerlidir.

Zaman-Sıcaklık ve Reaktif Kuvveti: Sıcaklık zaman ilişkisi özellikle izomer dağılımı bakımından önemlidir. Düşük sıcaklık (özellikle 50 °C tan daha aşağısı) aynı zamanda bu sıcaklıklarda reaksiyon süresinin kısalığıdır. Naftalin sülfonikasinin lehinedir. Başlangıç olarak çok düşük temperatürlerde α - izomeri yüksek oranlarda elde edilirken özellikle β - izomeri çok düşük yüzdelerde ele geçer. Sürenin ve temperatürün artması β nın lehine olarak gelişir. İstenilen ürün β olsa bile daha az sağlam olan α izomeri ilk önce oluşur fakat zamanla desülfonasyonla β izomerine dönüşür. Naftalin sülfonasyonunda α ve β oluşumuna sıcaklığın etkisi tablo 8 de verilmiştir.

Kuvvetli bir reaktif kullanılarak maksimum reaksiyon hızına ulaşılabilir. SO₃ kullanılarak anında reaksiyon elde etmek mümkündür.

Sülfat asidinin fazlası, sülfonik asidlerin pek çoğu için fazla pahalı olmayan düşük vizkoziteli bir solvent

TABLO VIII

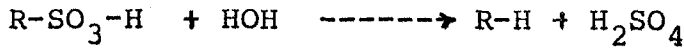
Sıcaklığın α ve β Naftalin Sülfonikası oluşumuna etkisi

Sıcaklık (C°)	0-80°	90°	100.0	110.5	129.0	138.0	150.0
%	99-96.5	90.0	83.0	72.6	44.4	28.4	18.3
%	1-3.5	10.0	17.0	27.4	55.6	71.6	81.7

olarak faydalı olmakla beraber, içerisinde çözünen ürünlerin kendisinden ayrılmasındaki güçlük ve artıkların zararsız hale getirilmesinde karşılaşılan problemler nedeniyle fazla bir önem taşımamaktadır.

2.4. Desulfonasyon

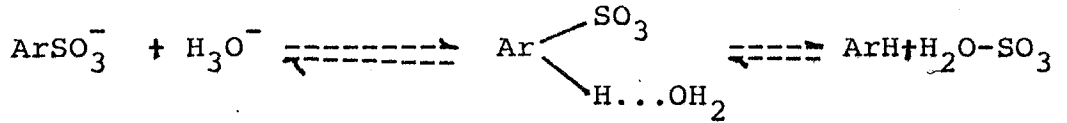
Aromatik sulfonatlar genel reaksiyon denklemleriyle gösterildiği üzere, sulu asid ortamında ısıtılarak hidroli-tik bir şekilde desulfonasyon gerçekleşir.



Sulfonasyon reaksiyonunun tersi olan bu reaksiyon özellikle mineral bir asidin (H_2SO_4), (HCl) vs gibi ilave-siyle hızlı bir şekilde ve iyi bir verimle meydana gelir.

Bu asidler reaksiyonu katalitik olarak hızlandırırılar.

Sülfonasyon ve desülfonasyon arasındaki tersinir bağıntı şu şekilde yazılabilir.



2.5. Endüstride Kullanılan Cihazlar ve Teknikler

YAPI MALZEMELERİ: Özellikle, benzen, naftalen toluen gibi hidro karbonların, organik boyarmadde ara ürünlerinin sulfone edildiği kaplar dökme demir gibi oldukça geniş bir sıcaklık aralığında % 75 - 100 konsantrasyondaki H_2SO_4 'nin etkisine dayanabilen malzemedan yapılmıştır. Dökme demir'in direncinin arttırılabilmesi için, dökme demirin içine silisyum karıştırılır. (Duriron) fakat bu alaşımında gerilme direnci zayıftır. Asidin aşındırıcı etkisine karşı daha da dayanıklı olan emaye ile kaplanmış dökme demir kullanılmaktadır. Diğer bir malzemedde astarlanmış çelik kaplardır, maliyetinin düşük, gerilme dirençlerinin yüksek ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları sebebiyle daha yaygın kullanışlıdırılar.

Reaktörlerin içinde korozyona karşı kullanılan en yaygın astar türleri, cam, emaye, kurşun, nikel, paslanmaz

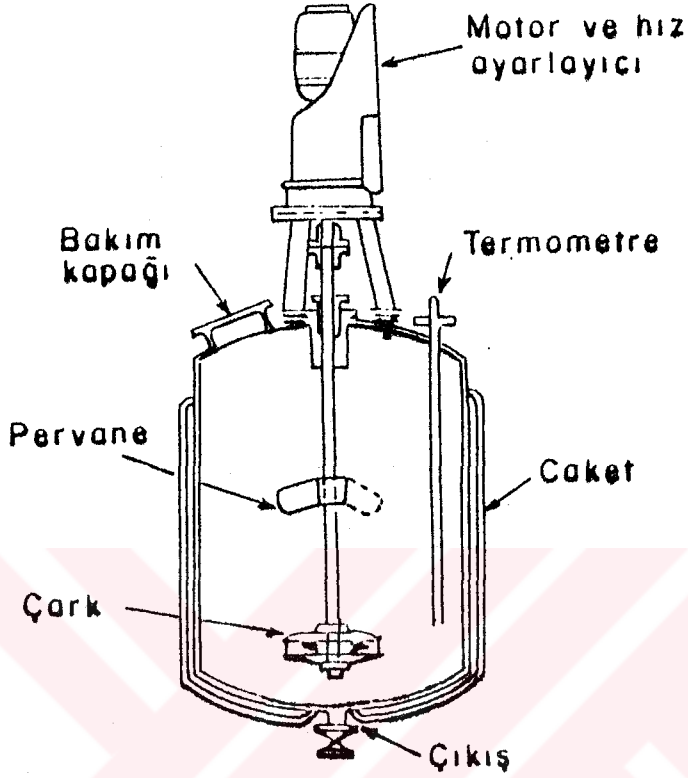
çelik gibi çeşitli metal ve alaşımlardan ibarettir.

Sulfonasyon yöntemleri: Kesikli ve sürekli olmak üzere iki tür sulfonasyon yöntemi vardır. Sürekli yöntem daha sonraki yıllarda gelişme göstermiştir. (1945 ten buyana) sürekli yöntemin tercih edilebileceği reaksiyon türü üretim hacminin büyük ve muntazam olduğu yerlerde pratik faydalar sağlar. Proses geliştirme giderleri bu yöntemde daha fazladır, aynı zamanda kesikli yöntemle oranla daha fazla özel cihaza ihtiyaç gösterir. Fakat bu kuruluş maliyetinin yanında, kaliteli ürün vermesi, daha geliştirilmiş proses kontrolü ve üretim giderlerinin azlığı ile giderilmiş olur.

Kesikli metotta, reaksiyon kapları veya standart tipteki otoklavlar (100- 10000 lt) kullanılırlar. Bu cihazlarda ısı transferi ve karıştırma, ürünün kalitesi ve verimi bakımından önemli göz önüne alınır. Kesikli bir sulfonasyon reaktörü Şekil 1 de görüldüğü gibidir.

Bu tip reaktörlerde aynı shaft üzerinde iki değişik tip karıştırıcı yer alır. Bundaki amaç karışımın daha düzgün ve homojen olmasını sağlamaktır. Karıştırıcı türleri pervane ve türbin tipindedir. Yaygın olarak Orta ve düşük viskoziteli reaksiyon karışımları için kullanılırlar.

Daha koyu yani viskozitesi daha fazla olan çözeltiler



Şekil 1: Kesikli bir sülfonasyon reaktörü

için kullanılan tiplerde sık yerleştirilmiş keskin kenarlı karıştırıcılar kullanılır. Dışarıdan bir ceket vasıtasında ısı kontrolü sağlanarak, ısıtma ve soğutma yapmak mümkündür.

Isıtma işlemlerinde subuharı ve buna bağlı olarak basınç

artacağından enaz 10 atm basınca dayanabilecek ceketler kullanılır. (175 °C kadar). Daha yüksek sıcaklardaki, basınçta sıcaklıkla artacağı için, ısıtmayı sağlayacak su, subuharı ve büyüyen ceket hacminle daha pahalı olacaktır. Bunun için spiral ısıtma boruları daha kullanışlıdır. Sıcak yağ ve bazı kimyasal maddelerle yapılan ısıtmalarda bazen 200 °C sıcaklığın üstüne kadar çıkılabilir.

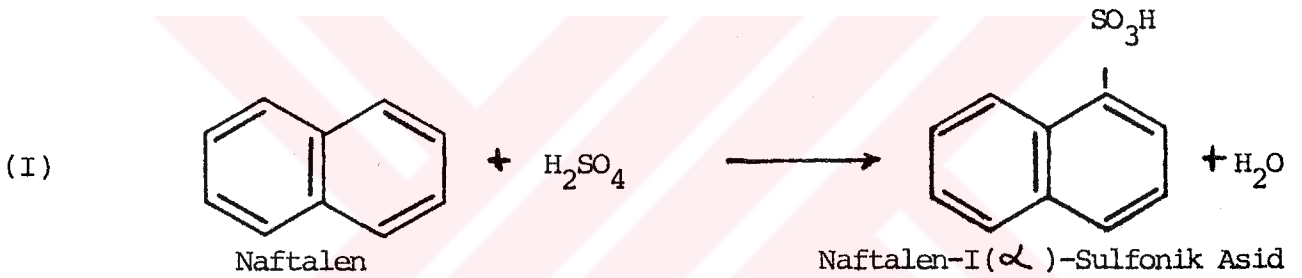
Soğutmaya gerek duyulduğu hallerde, ki bu çalışmada olduğu gibi, ya sulfolama vasıtası olan asid yavaş ilave edilerek sıcaklığı kontrol etmek, reaktör üzerine su püskürterek, ya da reaktörü daha düşük derecelerde tutabilmek için dıştan tuz- buz banyosu, yada diğer tuz çözeltilerine batırarak soğutmak mümkündür. Bunlardan başka votatör denilen karıştırıcı bulunduran soğutma türlerinden yararlanılarak da yapılır.

Sulfonatların üretiminde kesikli üretim en çok kullanılan metoddur. Halen bile en yaygın olarak kullanılan metoddur. Bu durum özellikle, antrakinin, naftalen, benzen ve ftalosiyaninden türetilen organik boyar madde ara ürünleri için doğrudur. Pahalı ham maddelerden üretilmekle beraber miktarları da oldukça azdır.

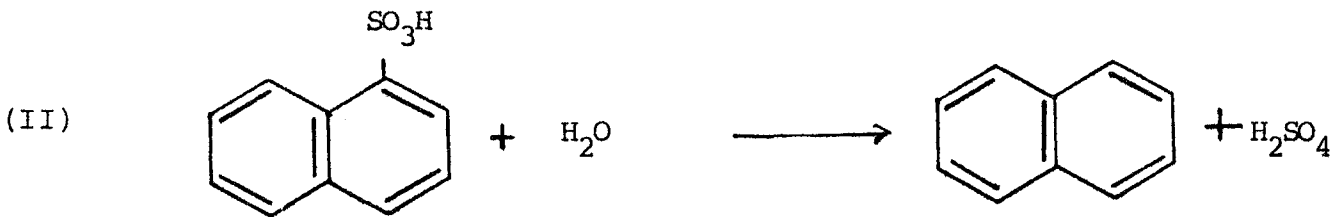
2.6. Naftnenden 1-Sulfonik Asid Elde Edilişinde Reaksiyon Mekanizması, Kinetiği Optimizasyonu

Naftalen 1 (α) - Sulfonik asid eldesi, başlıca aşağıdaki gösterilen reaksiyonlar çerçevesinde gerçekleşir.

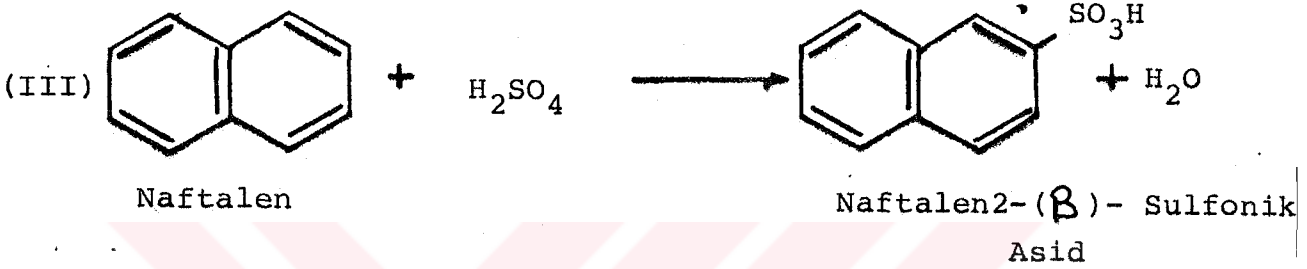
(I) reaksiyonuna göre 0-5 °C arasında soğutulmuş sulfat asidi üzerine Naftalen ilavesiyle Naftalen 1(α) - Sulfonik asid oluşur.



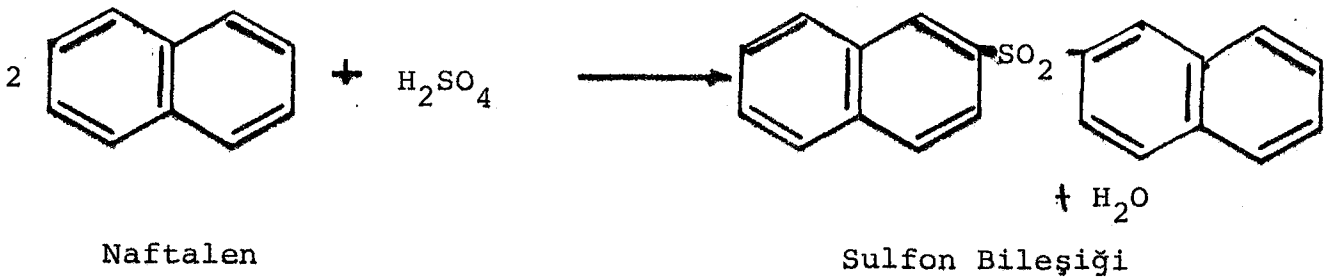
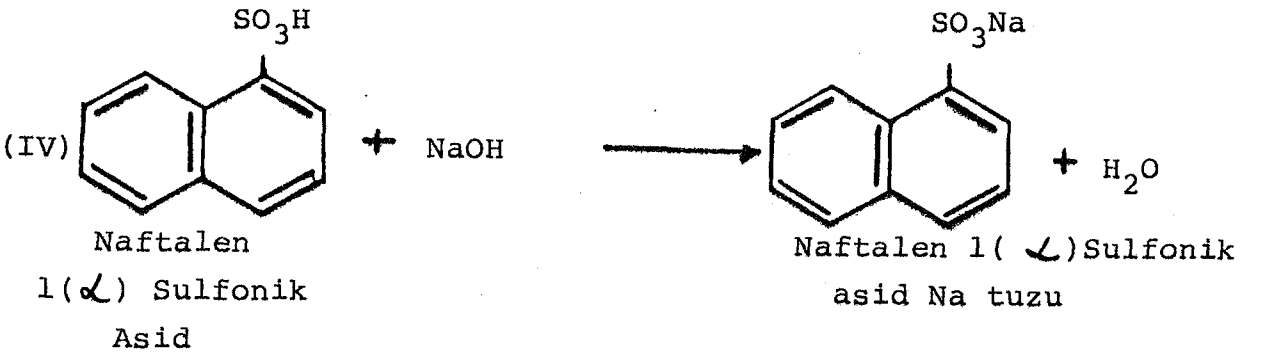
Şayet reaksiyon ortamının sıcaklığı hızla yükseltirirse oluşan α Sulfonik asid suyla hidrolize olur ve naftalen ile sulfat asidine dönüşür. Bu dönüşüm (II) reaksiyonuna göre meydana gelir.

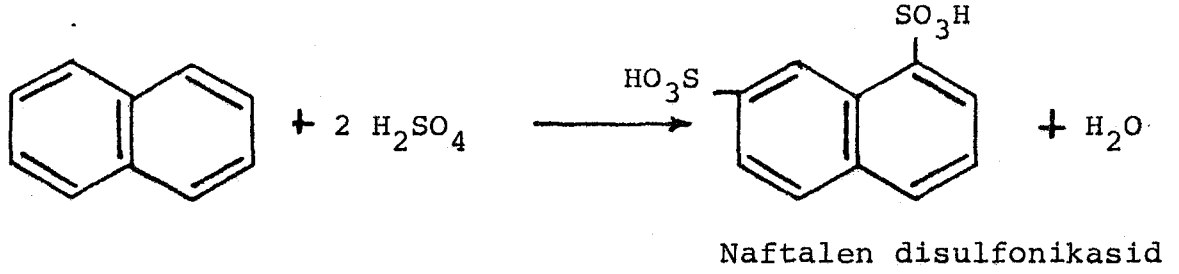


Reaksiyon ortamının sıcaklığı yüksek tutulur ve süresi uzun olarak tesbit edilirse, o zaman (III) reaksiyonuna göre bir diğer izomer olan β (2) sulfonik asidin oluşum % desisi çok fazladır.



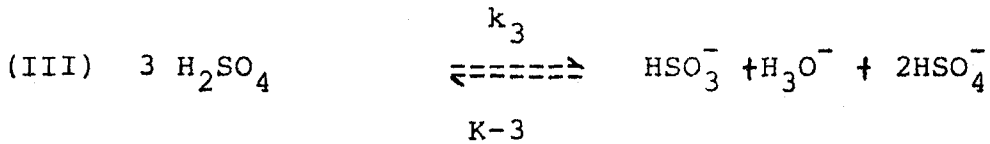
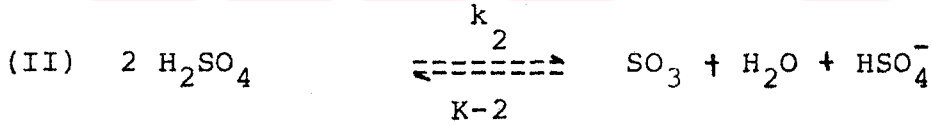
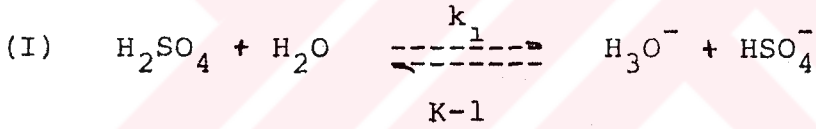
Oluşan Naftalen 1 (α) Sulfonik asid sodyum hidroksit çözeltisiyle (IV) reaksiyonuna göre reaksiyona girer. Ayrıca reaksiyon ortamındaki şartlara bağlı olarak (temp, süre) β sulfonik asid yanında, (V) reaksiyonuna göre polisulfonik asid ve sulfon oluşur.





Naftaline ait bir sulfolama reaksiyonunda söz konusu olabilecek varyasyonlar, yeterli olmamakla beraber yukarıda belirtildiği gibi gerçekleşir.

B.V. Passet ve arkadaşlarının⁹ 1978 yılında yayınladıkları çalışmalarında, Naftalin sulfonik asitler için sulfolamanın optimizasyonuna yaptıkları izlenmiştir.

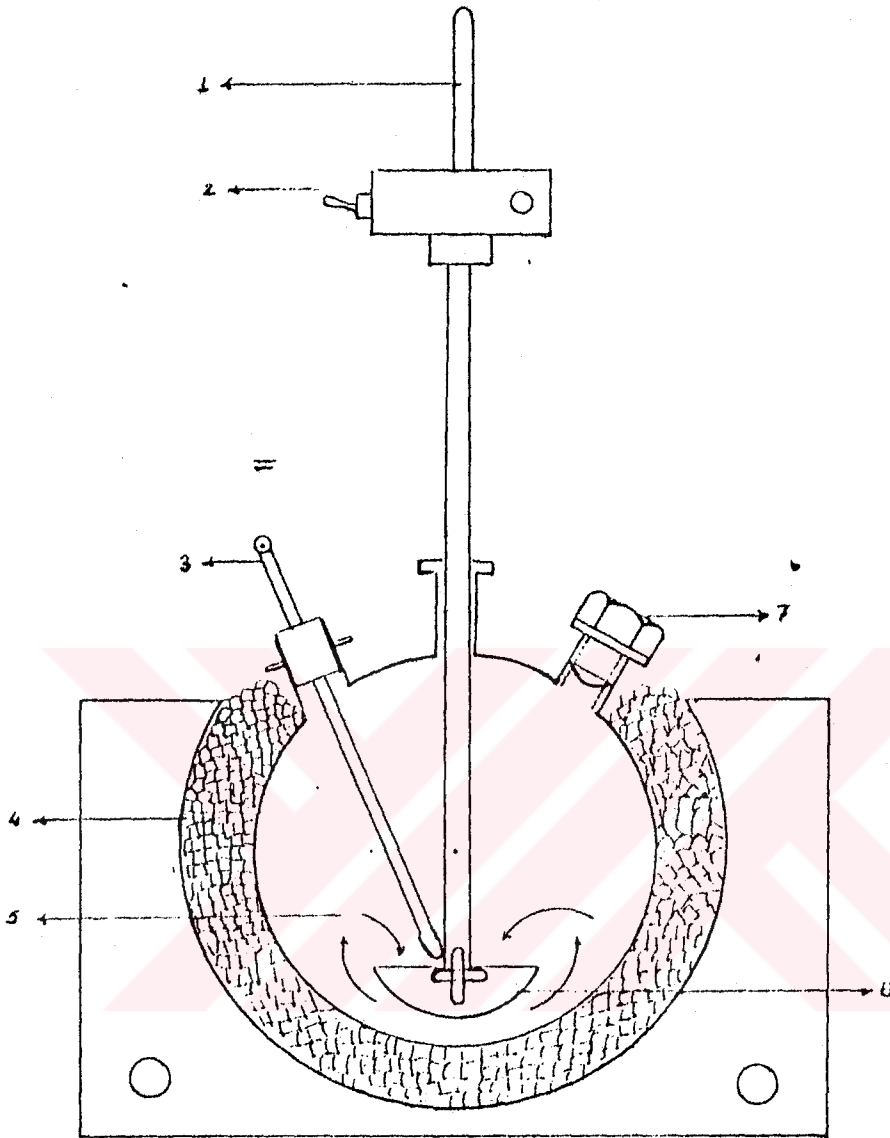


3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Denemenin Yapılışı

Önce naftalinin laboratuvar ortamındaki sulfonasyonu kısmı ele alınacak. Laboratuvar çalışmalarında naftalinin sulfolanması işlemi aşağıda ki şekilde görülen 1000 ml lik bir cam reaktörde yapıldı. Reaksiyon sırasında reaktördeki sıcaklık, reaktöre daldırılan bir termometreyle kontrol edildi. Reaksiyon ortamındaki sistemi soğutmak için cam reaktör reaksiyonun belli bir süresi boyunca tuz-buz karışımı ile dolu bir kaba daldırılarak sağlanmıştır. Özellikle α sulfonik asidin daha yüksek oranda eldesi amacıyla reaksiyon ortamı sıcaklığı mümkün olduğu kadar 0°C civarında tutulmaya gayret ve önem gösterilmiştir.

Başlangıçta sülfat asidi cam reaktöre yüklenerék sıcaklığının 0°C ta kadar soğutulması sağlanmıştır. Reaktöre yüklenen sülfat asidinin ve yüklenecek naftalinin mol oranları önceden seçilen değerlerde alınmıştır. Sülfat asidi sürekli bir şekilde ve belli hızda karıştırılırken cam reaktöre belli kısmi porsiyonlar oranında sisteme belli zaman aralıklarınla naftalin ilave edilmeye başlandı ve naftalin ilave edilmesi 25-30 dakika'da tamamlanmıştır.



SÜLFOLAMA REAKTÖRÜ

- | | |
|--|---|
| 1) Tutucu | 5) Reaktör |
| 2) Karıştırıcı motoru | 6) Teflon karıştırıcı |
| 3) Termometre | 7) Naftalin ilave edilme ve analiz için örnek alma girişi |
| 4) Reaktörün soğutulmasını sağlayan tuz-buz karışımı | |

Laboratuvar ortamında Naftalen-1 (✓) Sulfonik asid elde edilmesinde kullanılan cam reaktör.

Naftalin ilavesi bittikten sonra yaklaşık iki saat süre ile aynı temperatürde ortamın sıcaklığı sabit tutuldu ve 15 dakika süre içinde ortamın temperatürü yirmi derece $^{\circ}\text{C}$ yükseltildi ve otuz dakika süre ile bu sıcaklıkta sabit tutulmaya gayret edildi. Böylece reaksiyon ortamının sıcaklığının arttırılması ile viskozitesi azalmış ve reaksiyona girmemiş olarak kalan naftalinin de reaksiyona girmesi sağlanmış oldu.

3.2. Naftalin Sulfonik Asid Sodyum Tuzu Eldesi

% 30 luk NaOH çözeltisiyle, bir soğutucu içersinde yavaş yavaş karıştırılmak suretiyle, dağılımın stabil olması sağlandı. Sodyum hidroksit çözeltisi katılırken ortamın ısısının kontrol edilmesiyle Naftalin sulfonik asidin hidroliz olması önlenmiş olur. Sodyum tuzu eldesinde işlemin tamamlanması pH kontrolu ile sağlandı ve pH: 7 olana kadar nötralizasyon işlemine devam edildi, bu esnada ortamda bulunan sulfat asidi fazlası da ortama katılan sodyum hidroksit fazlası ile Na_2SO_4 tuzu oluşumuna neden olur. Bu tuzun çözünürlüğü sıcakta daha fazla olduğu için çözelti soğutulmadan süzme işlemi vakum altında gerçekleştirilerek özellikle Na_2SO_4 ' tın hidrate olarak kalması önlenmeye çalışıldı. Sonra ele geçen çökelti % 10 luk NaOH çözeltisi ile yıkandı ve kurutuldu.

Süzülerek oluşan α Naftalin sülfonik asid sodyum tuzunun daha saf olarak ele geçmesi sağlanmış oldu. Reaksiyon sonunda analiz için örnekler alındı. Bunlar analizde kullanılarak, reaksiyonun sonlanması hakkında bilgi edinildi.

3.3. Reaksiyon Bitim Ürünleri Analiz Yöntemleri

Bu bölümde bize çalışmalarımız hakkında bilgi vermesi amacıyla % Naftalin, % $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{SO}_4^-)$ ve sülfonik asitlerin (α ve β) tayinleri yapıldı.

3.4.%Naftalin Tayini

Reaksiyon sonunda alınan örnek yaklaşık yirmibeş ml destile su ile seyreltilip, daha önceden tartımlarını aldığımız süzgeç kağıdından süzülerek, düşük sıcaklıkta kurutuldu ve tartıldı. Tartım farkından % Naftalen miktarı hesabına geçildi. Daha sonra süzüntü alınıp 50 ml ye tamamlanarak diğer analizlerde kullanıldı.

3.5. Sulfat Tayini

50 ml lik çözeltiden alınan 25 ml çözelti, bir miktar destile su ile seyreltilir. Az miktarda Metil kırmızısı indikatörü katılıp HCl ile asitlendirildi. Asid ilavesiyle metil kırmızısının renginin pembe olması sağlandı ve % 10'luk $BaCl_2$ çözeltisi katılarak ısıtıldı ve sıcakta $BaSO_4$ tın çökmesi sağlandı. Sıcak olarak süzüldü ve sıcak su ile yıkanarak diğer tuzların çözeltiliye geçmesi sağlandı. Sıcak olarak süzüldü ve sıcak su ile yıkanarak diğer tuzların çözeltiliye geçmesi sağlandı ve her yıkama sonrasında $AgNO_3$ ile ortamda Cl^- iyonu kalıp kalmadığı kontrol edildi. Süzüntüde $BaCl_2$ kalmadığı anlaşılınca yıkama durduruldu ve tartımları alınan kroze de $825^\circ C$ de 0-5-1 saat tutuldu, tartımdan hesaplamaya geçildi. Bulunan SO_4^{2-} miktarından Na_2SO_4 ' e olan ekivaleni hesaplandı.

$$\frac{\text{Kroze farkı} \cdot 25 \cdot 100 \cdot 0.6127272}{\text{Örnek tartısı}} = \% Na_2SO_4$$

3.5. % β Naftalin -Sulfonik Asit Tayini

50 ml' lik süzüntüden 2 ml alınıp destile su ile reaksiyonun (Coupling reaksiyonu) izlenmesi için belli bir hacme kadar seyreltildi. Daha sonra seyreltik NaOH veya HCl

ile pH 7' ye ayarlandı. Daha sonra fenil hidrazin¹¹ hidroklorürün doymuş çözeltisiyle muamele edilerek soğutulması için buz kırıkları arasında bekletildi. Çöken asid süzüldü, yıkandı ve az bir miktar destile su ile ısıtılarak çözülmesi sağlandı. Soğutulduktan sonra fenol ftalein indikatör-lüğünde 0,1 N NaOH ile renk açık menekşe oluncaya kadar titrasyona devam edildi.

Hesaplanması:

$$\frac{20.8 \cdot \text{Sarfiyat} \cdot \text{faktör} \cdot 100}{\frac{\text{Örnek tartısı}}{25} \cdot 100} + 0.32 = \% \beta$$

Sulfonik Asid

3.7. % α - Sulfonik Asid Miktarının Hesaplanması

Başlangıçta alınan reaksiyon sonu sülfonik asid sodyum tuzlarından, alınan kısmı 100-100 olarak kabul ederek % β -Sulfonik Asid + % Na_2SO_4 + % Naphthalen = oranları toplanıp 100 den çıkarılarak, % α Naphthalene sulfonik asid miktarına geçildi.

Daha önce madde sabit tartıma (138 °C da' ki getirildi böylelikle Na_2SO_4 ' ün hidrate suyunun kalmadığı varsayıldı.)

4. ALKALI ERİTİŞ¹⁰

Alkali eritiş i Organik kimyada, Aromatik sulfonik asid-lerin 200 - 350 °C civarında erimiş sodyum hidroksitle muamele edilmesiyle fenolatların elde edilmesinde kullanılır.

Bu metod 1867' de KEKULE, WURTZ ve DUSART tarafından bulundu ve 1869' da WICHELNAUS ilkdefa teknikte uyguladı. Esasen bu metod modifiye edilerek bu gün için 3 tür alkali eritiş çalışma şekli geliştirilmiştir.

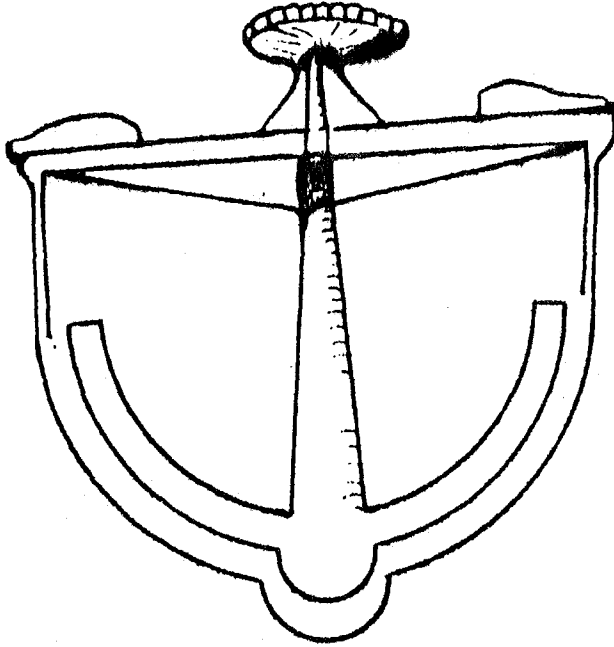
Bunlar şu şekilde sınıflandırılır.

- 1) Susuz alkalilerle eritiş.
- 2) Sulu alkalilerle eritiş (Basınçla eritiş)
- 3) Alkollu potasyum eritiş i

Biz burada sadece kendi kullandığımız metod olan susuz alkali eritiş i ele alacağız.

4.1. Susuz Alkalilerle Eritiş

Yukarıda adları geçen üç metod içinde susuz alkalilerle eritiş daima ençok kullanılan ve tercih edilen metoddur. Yaygın kullanılmasındaki amaç, diğerlerine oranla daha pratik ve uygulamadaki daha ucuz malzemeyle gerçekleştirilebilir olmasıdır.

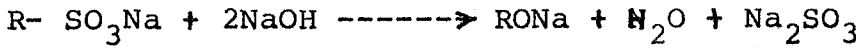


Şekil 3: Sınayide kullanılan alkali eritiş potası

olarak Gaz, elektrik enerjisi veya yüksek sıcaklıklardaki su buharı veya çeşitli tuz karışımlarından oluşturulmuş tuz banyoları yardımı ile sağlanabilmektedir. Bizim çalışmamızda elektrik enerjisi ile ısıtılmış buz banyosu kullanılmıştır.

Alkali eritişte, eritişte tabii tutulacak sulfonik asid sodyum tuzlarının fazla miktarda NaCl ihtiva etmemesi gerekmektedir. Reaktör içi yükleme karışımında teorik olarak 2 mol alkali hidroksit için 1 mol sulfonik asid Na tuzu alınır. Bazı hallerde alkali hidroksit miktarı 22 veya 3 mol de alınabilir. Kullanılan alkali klorattan arındırılmış ol -

Aromatik sulfonik asitlerin sodyum tuzlarının alkali eritiş tabi tutulmalarıyla fenolatları ele geçer. Oluşan reaksiyon aşağıda gösterildiği gibidir.



Reaksiyonun oluşmasında önce aromatik halkada yer alan sülfü grubuna alkali hidroksil grubu bağlanır ve daha sonra $NaHSO_3$ ayrılır.¹⁰

Alkali eritişte en çok tercih edilen KOH ve NaOH'tır. Bazı çalışmalarda ise her iki alkali hidroksitte, karışım olarak kullanılırlar. Karışım olarak kullanıldıklarında erime noktaları daha düşük temparatürde gerçekleşir ve tek bir komponent gibi davranır. Alkali eritişte çalışma aralığı 200 - 350 °C lar arasındadır. Reaksiyon paslanmaz çelik pota içersinde, kuvvetli karıştırılarak gerçekleştirilir. Yanda eritiş için yapılmış bir pota görülmektedir.

Alkali eritişte reaktör ısısının mümkün olduğu kadar belli aralıkta stabil tutulması gerekmektedir. Bizim çalışmamızda belli aralıklarla yapılan sıcaklık ölçümlerinde 300 °C' ta ± 5 °C hassasiyetle çalışıldığı belirlenmiştir.

Alkali eritişte reaksiyon ortamının sıcaklığı önceleri kömür alevinden sağlanıyordu, oysa bugün için daha yaygın

malıdır. Çünkü çoğu fenoller oksidasyondan etkilenirler. Önce oluşan Na_2SO_3 ayrılır. Reaksiyonun tamamlanmış olduğu eriyik önce az su ile çözülür ve çöken Na_2SO_3 süzülür, ortamdan uzaklaştırılır. Daha sonra reaksiyon ortamının pH'ı 4 civarına getirilmek üzere seyreltilmiş asid çözeltisiyle muamele edilir, böylece fenolatın sodyum tuzundan serbest hale geçmesi sağlanmış olur. Eğer sistemde kullanılan sülfonik asid Na tuzu saf değilse, izomer de ihtiva ediyorsa o zaman izomer Naftolatlarda oluşmuştur. İstenen türün saf olarak elde edilmesi için, her türün kendine has kimyasal özelliklerinden yararlanılarak ayrılması sağlanır. Örneğin sıvı fenolün su buharı destilasyonu ile ayrılması gibi yada uygun çözücülerle muamele edilerek ayrılma sağlanmış olur.

5. NAFTOL ÜRETİMİNDE, DENEMELERDE KULLANILAN MADDELER

NaNO_2 MERCK

Sarı-beyaz kristaller halinde ve higroskopiktir.

EN^o 271 °C

Çözünürlüğü Suda 82 gr/100 ml

Etanol 4.4 gr/100 ml

↳ Naphtol MERCK

Beyaz kristalize toz. Karakteristik kokuya sahip.

Kaynaka noktası 288 °C

Çözünürlüğü Etnanol, eter, benzen, suda az çözünür.

Sulfanilic asid MERCK

Mw : 173.19

Beyaz toz halinde

100 ml suda 1 gr çözünür, NaOH lı ortamda suda kolaylıkla çözülür.

Eter ve etanolde pratik olarak çözünmez.

NaOH MERCK

Na % 57.48

OH % 42.152

Beyaz payetler halinde

EN 324 °C

Suda çözünürlüğü 109 gr/100 ml

355 g 100 ml de (100 °C)

Ethanolde çözünür.

HCl MERCK

Mol Bew: 36.46

% 37 lik çözelti renksiz.

d: 1.19 gr

H_2SO_4 MERCK

Mol Gew: 98

d_4^{20} : 1.84 renksiz sıvı

6. DENEMEDE KULLANILAN ALETLER

BECKMAN DB - GT SPECTRO PHOMETER

TUZ BANYOSU (% 40 $NaNO_2$, % 53 KNO_3 , % 7 $NaNO_3$)

2 ADET TERMOKUŞL (REAKTÖR ve TUZ BANYOSUNUN)

ELEKTRİKLİ ISITICI (TUZ BANYOSU İÇİN)

2 ADET VARAK (KARIŞTIRMA HIZINI ve ISI KONTROLUNU
SAĞLAMAK İÇİN)

1 PASLANMAZ ÇELİK REAKTÖR

7. NAFTAL ÜRETİMİ

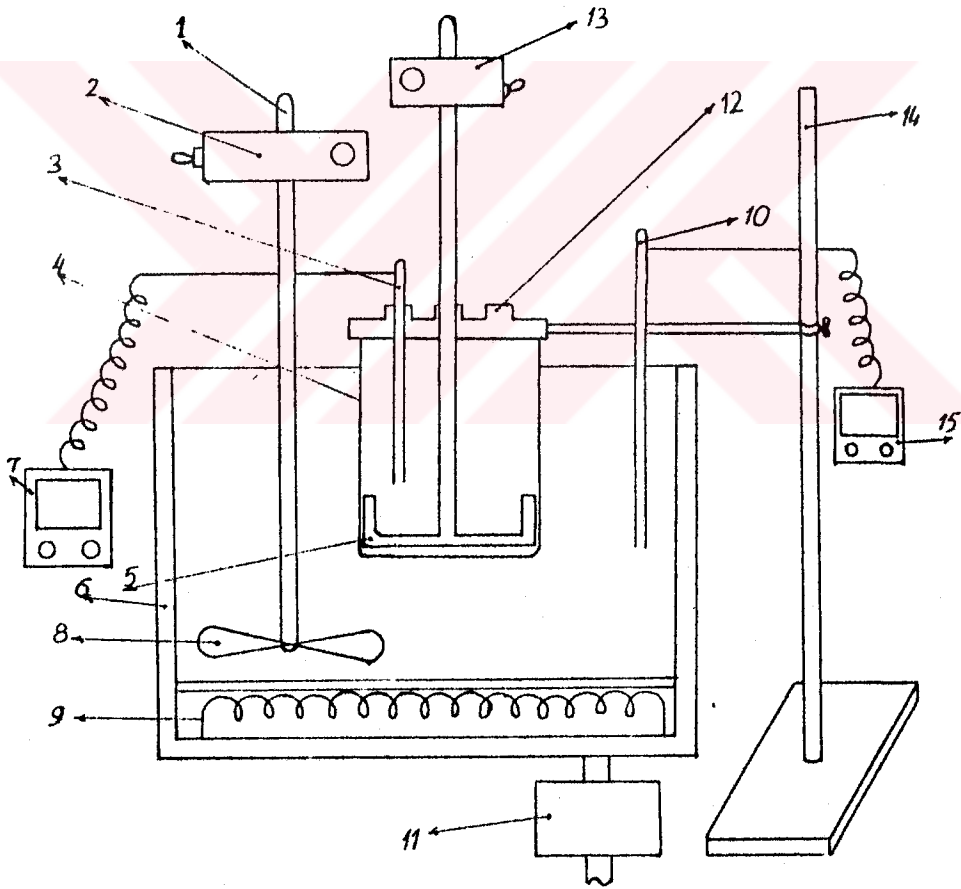
Alkali eritme işlemine tabi tutulmak üzere, naftalin-1-sülfonik asid sodyum tuzu % 100 saflıkta kabul edilerek, tuz/NaOH oranı 1/2.5 molar oranda alındı ve tuz % 10 nemlendirildi. 100 gr NaOH üzerine 115 g naftalin (✓) sülfonik asid sodyum tuzu 1 saat 55 dakikada katıldı. Katılma işlemi her 10 dakikada 10 a gramlık $R-SO_3Na$ porsiyonları katılmak

suretiyle çalışma yapıldı. İlave bitiminde her yarım saatte bir numune almak suretiyle analizler yapıldı.

Alkali eritiş için kullanılan sistemde, düzgün bir sıcaklık kontrolü için 30 cm eninde 25 cm derinliğinde ve 40 cm boyunda % bileşimi olarak % 53 KNO_3 , % 40 $NaNO_2$ % 7 $NaNO_3$ içeren tuz karışımından oluşturulmuş, karıştırıcı ve ısıtıcılı tuz banyosu, reaksiyonun gerçekleştirileceği silindirik yapıda 8 cm çapında, yaklaşık 10 cm si tuz banyosunun içine dalan kapaklı ve karıştırıcılı bir reaktör kullanıldı. Tuz banyosundaki hassas sıcaklık kontrolü sayesinde reaksiyon ortamının sıcaklığı $\pm 1^\circ C$ hassasiyetle istenilen değere getirilerek reaksiyon boyunca $\pm 5^\circ C$ hassasiyetle tutuldu.

Reaktöre yüklenen katı NaOH üzerine % 5 kadar su ilave edilerek daha önceden ısıtılan tuz banyosunun içine daldırıldı ve yaklaşık 20 dakika süre sonra reaktör ortamında çalışma temperaturü sağlanmış oldu. Reaksiyonda özellikle dönüşümün en yüksek oranda gerçekleşmesi amacıyla karıştırma yaklaşık dakikada 500 devirle karıştırılan sodyum hidrok-sit'e daha önceden kararlaştırılan zaman süresinde Naftale-ne (α) sülfonik asid sodyum tuzu ilave edildi. İlave bitimi ve daha sonraki belli aralıklarla örnekler alınarak sıcak suda çözüldü ve Naftol tayinleri yapıldı.

Dönüşüm oranları, reaksiyon sonucunda oluşan sodyum naftolat alınan örneklerde reaksiyon ortamının sıcaklığı dolayısıyla su kalmadığı kabul edilerek hesaplandı. Aşağıdaki şekilde bir alkali eritiş düzeneği görülmektedir.



ALKALİ ERİTİŞ DÜZENEGİ

Şeklin Kısımları

- 1) Spor
- 2) Tuz banyosu karıştırıcı motoru
- 3) Alkali eritiş reaktör termokuplu
- 4) Çelik alkali eritiş reaktörünün reaksiyon temperatürünü gösteren termo kupll
- 5) Reaktör içindeki çelik kanatlı karıştırıcı
- 6) Dış ısı değişikliklerine karşı iyi yalıtılmış tuz banyosu kabı
- 7) 4 numaralı termo kupll'un elektronik göstergesi
- 8) Tuz banyosunun homojenliğini sağlayan pervaneli karıştırıcı
- 9) Tuz banyosunun ısını sağlayan rezistans (4000 W)
- 10) Tuz banyosunun temperatürünü ölçen termo kupl
- 11) Varak.
- 12) Reaktör içine ilave ve, reaktör ortamını izleme kapağı
- 13) Reaktör içindeki karıştırıcının motoru
- 14) Spor
- 15) Tuz banyosunun ısını gösteren dijital gösterge

8. KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

Analizler yapılırken, Naftolata dönüşüm reaksiyonunun oluşumu süresinde ve reaktörde kalma süresinin uzatılması ile oluşan naftolatın bozunması dönüşüm hesaplamalarında dikkate alınmadı. Analizler yapılırken kabul edilen diğer bir husus ise dönüşüm reaksiyonu esnasında reaktör iç sıcaklığı 300 °C olduğu için, bu sıcaklıkta ortamda su kalmadığı kabul edildi.

Analizi yapılan ürünler reaktörden, katma işleminin bittiği an ve daha sonraki otuz'ar dakikalık sürelerin sonunda alınarak yapıldı.

Ürünler paslanmaz çelikten yapılmış numune alma kepeği ile alındı ve önceden ısıtılmış yaklaşık 50 ml destile su ile hacim 100 ml ye tamamlandı.

Tayinler buradan alınan çözeltilerde yapıldı.

8.1. Naftolat tayini

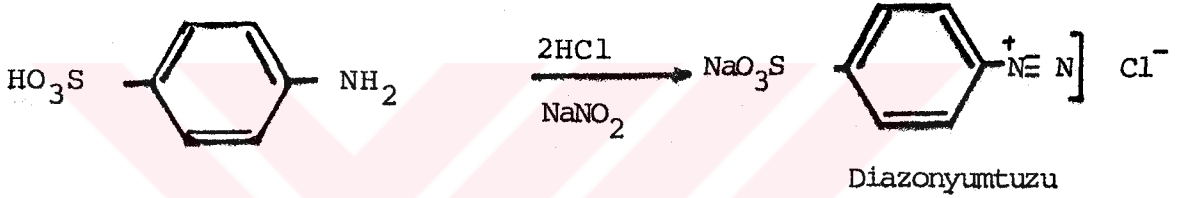
Kullanılan belirteçler ve belirtecin hazırlanması¹³

20 gr sulfanilik asid ($C_6H_7NO_3S$), 50 ml 2N sodium-hidroksit çözeltisinde çözülerek üzerine 8 gr sodium-nitrit'in ($NaNO_2$) 100 cm³ sudaki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen

bu çözelti tuz-buz karışımında 0 °C kadar soğutuldu 50 cm³ 2N hidroklorik asid çözeltisi içerisine döküldü.

Elde edilen diazonyum tuzu soğukta ve siyah bir şişede saklanırsa 24 saat dayanıklıdır¹².

Reaktifin oluşum reaksiyonu



8.2 Standart Çözeltilerinin Hazırlanması

1.440 gr α Naphtol, sodium - hidroksidle bazikleştirilmiş distile su ile çözülerek 100 ml ye tamamlandı ve bu çözelti ana çözelti (I çözeltisi) olarak kullanıldı. (I) çözeltilisinden alınan 1-5-10-15 ml'lik kısımlar 100'er ml'ye tamamlandı. (II çözeltileri) ve bunlardan 2'şer ml alınarak 100'er ml ye tamamlanarak (III çözeltileri) hazırlandı ve bunlar standart olarak kullanıldı.

Her bir standarda 0.2 ml reaktif katılarak, renk stabilizasyonu oluşumu için 18 dakika süreyle numuneler kapalı

bir ortamda bekletildi ve 420 nm de absorpsiyonları alındı. Standartlar için okunan değerler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

TABLO IX

<u>Ana çözeltiden alınan</u>		<u>Karşılık gr değerleri</u>
1 ml'lik kısmın	Abs ----0.08	0.000288gr/100 ml
5 ml'li "	Abs ----0.38	0.00144 gr/100 ml
10 ml'lik "	Abs ----0.73	0.00288 gr/100 ml
15 ml'lik "	Abs ----1.04	0.00432 gr/100 ml

8.3. Ürün Analiz Çalışması

Standart tayininde kullanılan metod, aynı şekilde uygulandı. 100 ml'lik numune çözeltisinden alınan 25 ml'lik çözelti 100 ml'ye tamamlandı, daha sonra burdan alınan 5 ml'lim çözeltide 100 ml'ye tamamlandı, burdan alınan 25 ml'lik kısım ile çalışıldı.

25 ml, analiz çözeltisi üzerine 0.2 ml reaktif (diazon yumtuзу) katıldı, renk stabilizasyonu için 18 dakika süreyle numuneler kapalı bir ortamda bekletildi ve 420 nm de absorpsiyonları okundu ve, bu değerler grafik (a) da yerine konarak hesaplamalara geçildi.

TABLO X

Örnek No	Abs	Karşılık gr değeri (Grafik ten alına
0. dakika 1	0.36	$1.3536 \cdot 10^{-3}$ gr
30 dakika 2	0.46	$1.728 \cdot 10^{-3}$ gr
60 dakika 3	0.34	$9.792 \cdot 10^{-4}$ gr
90 dakika 4	0.19	$7.2 \cdot 10^{-4}$ gr

% de dönüşümün hesaplanması

115 gr ham sulfonik asid (138 °C' ta sabit tartıma
getirilmiş)

Sulfonik asidin Bileşimi

101.2 g α Naftalene Sulfonik asid

4.6 g β Naftalene Sulfonik Asid

9.2 g Na_2SO_4

$$101.2 \times 0.721739 \overset{\alpha}{d} + 4.6 \times 0.721739 \overset{\beta}{d} + 105.8 \times$$

$$0.547826 \text{d } \text{Na}_2\text{SO}_3 + (100 - 101.2 \times 0.347826 \text{d} -$$

$$4.6 \times 0.347826 \text{d}) + 101.2 + 4.6 + 101.2 \text{d} - 4.6 \text{d} + 9.2)$$

$$215 - 8.28 \text{d}$$

1 nolu örnek için (katma bitiminin hemen sonunda alınan)

% de α Naftolat dönüşüm miktarı

$$\frac{0.72192}{2.269} = \frac{\text{-----} \rightarrow \text{İçindeki oluşmuş } \sphericalangle \text{ Naftolat gr}}{\text{-----} \rightarrow \text{Örneğin ağırlığı gr}}$$

$$= 0.318$$

$$\frac{73.04 \text{ d}}{215 - 8.28 \text{ d}} = 0.318$$

$$d = \% 90.35$$

2 nolu numune (30 dakikada alınan)

$$\frac{0.921 \ 599}{2.816} = 0.32727 \quad \frac{73 \ 04 \text{ d}}{215-8.28 \text{ d}} = 0.32727$$

$$d = \% 92.889$$

3 nolu numune (60 dakikada alınan)

$$\frac{0.52224}{1.687} = 0.30956$$

$$\frac{73.04 \text{ d}}{215 - 8.28 \text{ d}} = 0.30956$$

$$d = \% 88$$

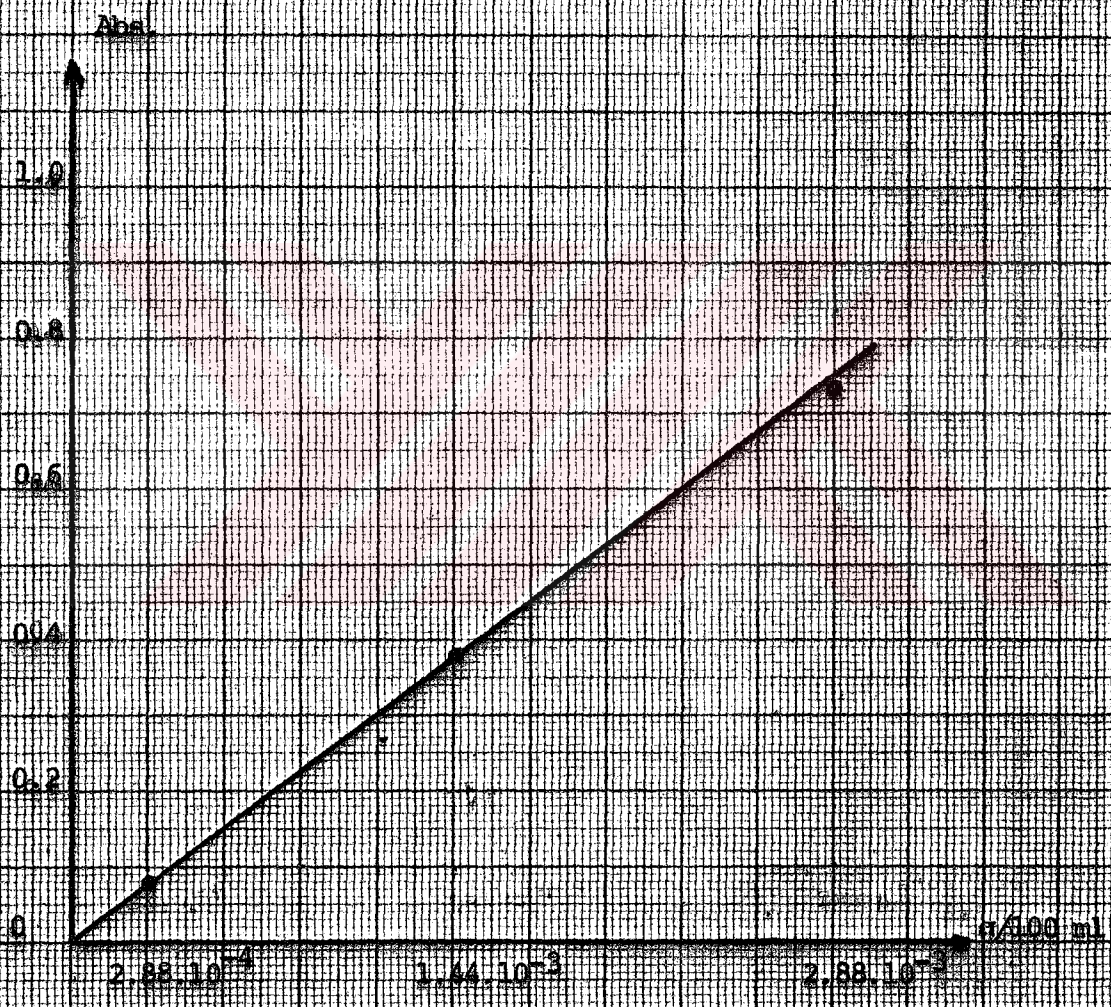
4 nolu numune (90 dakikada alınan)

$$\frac{0.52224}{2.299} = 0.22716$$

$$\frac{73.04 \text{ d}}{215 - 8.28 \text{ d}} = 0.22716$$

$$d = \% 65.8$$

bulunan $d = \% 65.8$ dönüşüm değerleri ile grafik (b) çizilmiştir.



Grafik a) Standard galigma grafiki.

Elde edilen grafik değerlerinde yerine konularak hesaplamasına geçildi. Grafik (a)

ℒ Naftalene sülfonik asid sodyum tuzu katma işlemi bitiminde alınan ilk örnek

2.269 gr Grafikten okunan değer $1.3536 \cdot 10^{-3}$ gr

$1.3536 \cdot 10^{-3} \times 100/25$ ----- $5.4144 \cdot 10^{-3}$ gr/100 ml

$5.444 \cdot 10^{-3} \times 100/5$ ----- 0.108288 gr/100 ml

$0.108288 \times 100/15$ ----- 0.72192 gr/100 ml Esas örnek

işlemleri kısaltmak için grafikten okunan gr cinsinden değeri 533.3333332 sabit çarpanıyla çarpılacak.

2 nolu örnek 30' dakikada alınan

2.816 gr Grafikten okunan değer $1.728 \cdot 10^{-3}$ gr

$1.728 \cdot 10^{-3} \times 533.3333332 = 0.921599$ gr/100 ml

3 nolu örnek 60 dakikada alınan

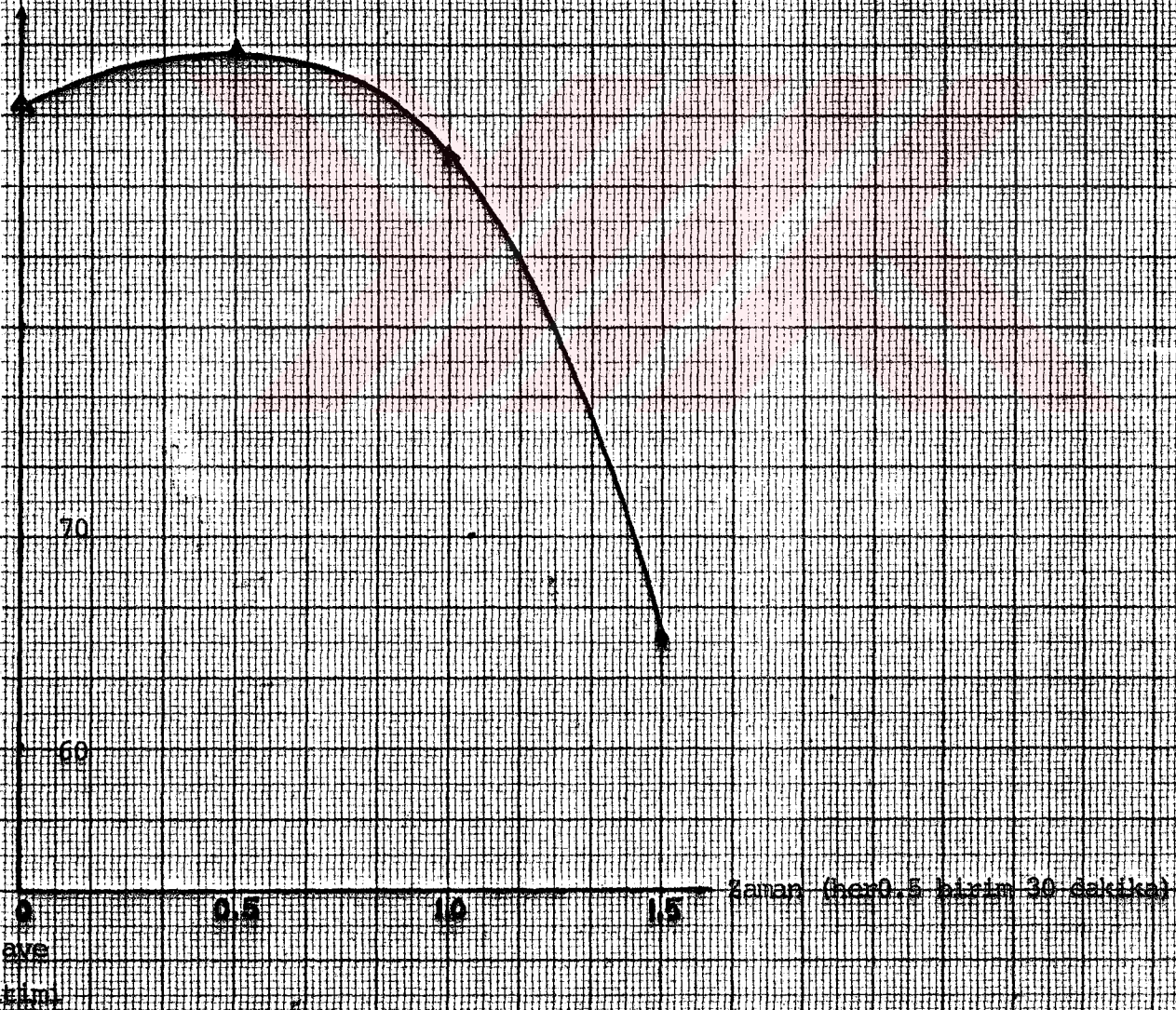
2.299 gr Grafikten okunan değer $9.792 \cdot 10^{-4}$ gr

$9.792 \cdot 10^{-4} \times 533.3333332 = 0.52224$ gr/100 ml

4 nolu örnek 90 dakikada alınan

1.687 gr Grafikten okunan değer $7.2 \cdot 10^{-4}$ gr

$7.210^{-4} \times 533.3333332 = 0.38399$ gr/100 ml.



Grafik b: Alkali eritre reaksiyonlarında,
zamana bağlı \bar{t} de dönüştür.

9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Düşük sıcaklıklarda sülfat asidi üzerine Naftalenin ilave edilmesiyle oluşturulan sulfonasyon reaksiyonunda, ısının ve zamanın kontrolü ile, istenen naphthalen (1) sulfonik asid ürün oranı, diğer izomer olan (2) sulfonik asid izomerine oranla, çok yüksek miktarda sağlanmıştır.

Sülfanasyon reaksiyonu sonrası uygulanan nötralizasyon neticesinde oluşan naftalin (1) sulfonik asid sodyum tuzu, vakum ile süzüldüğü ve, seyreltik (% 10'luk) sodyum hidroksit çözeltisi ile yıkandığında ele geçen ürün %8 Na_2SO_4 içermektedir.

Grafik (b) de görüldüğü gibi reaksiyonun başlamasından iki saat yirmi dakika sonra yada katma işleminin bitiminden 30 dakika sonra dönüşümün % 92.9 gibi yüksek bir değere ulaşmaktadır. Daha sonra zamanın uzaltılmasıyla birlikte dönüşümünde hızla düştüğü görülmektedir.

Ayrıca reaksiyon ürünü \sphericalangle naftolatın bozunduğu ve dönüşümün düştüğü bölgede rengin şiddetle koyulaştığı ve suda çözünmeyen kısmın arttığı da izlenmiştir. Böylelikle ortamda muhtemelen karbonizasyon ve oksidasyonla \sphericalangle Naftolat ürünü bozunmuştur diyebiliriz.

LİTERATÜRLER

1. B.I.O.S. Final Report, Nr. 1143, item Nr.22.5.17
2. Kirk-Othmer (Third Edition) Volume 15 P.732
3. Zaklady Pryemyly Barnikov " Boratu" (by.Jan Zimhicki) Pol.51.735(C1.Co7c)
4. Dış ticaret istatistikleri 1981 Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Sayfa 68
5. Dış ticaret istatistikleri 1981 Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Sayfa 69.
6. S.Aksoy, U. Alptekin, K.Şahin, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Kimya Sektör Araştırması; 13(1979) 155
7. M. Topkaya, F.İ. Karayazıcı, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Kimya Sektör Araştırması; 14(1979) III. 124.
8. İ.Çataltaş, Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler; I (1977) 345 - 422
9. B.V. Passet, V.A. Kholodnov, A.V.Matyeev, Zh.Prikl.; 51(4), (1978) 852 - 5
10. N.N Woroshzow, Ind.Org.Chem. (russ) 6.293 (1939)
Chem.Zbl.1940, I, 3382;
J.A. Makolkin. Acta Physicochim. (russ) 16.88 (1942)
11. ORGANIC CHEMISTRY HANS BEYER 1963.
12. ORGANİK KİMYA LABORATUVARI GATTERMAN-WIELAND
1971 (Çeviri).