

**AŞIRI ISITILMIŞ SU (SUBKRİTİK SU)İÇERİSİNDE
OKSİDASYON TEPKİMELERİ**

NEVAL BOZER

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERSİN

HAZİRAN – 2006

**AŞIRI ISITILMIŞ SU (SUBKRİTİK SU) İÇERİSİNDE
OKSİDASYON REAKSİYONLARI**

NEVAL BOZER

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

Kimya Ana Bilim Dalı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Doç.Dr.A.Murat GİZİR**

**MERSİN
Haziran - 2006**

Bu tezin bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı
Doç. Dr. A. Murat GİZİR

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

Jüri Üyesi
Yrd.Doç.Dr. M. Kemal SANGÜN

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Son yıllarda çevre kirliliği faktörü göz önünde bulundurulduğunda çözücü kullanılarak yapılan organik madde sentezlerine alternatif çözücü olarak yüksek basınç altında aşırı ısıtılmış su ve sub/süperkritik karbondioksitin kullanılması araştırmacılarda büyük bir ilgi uyandırmıştır. Bu sentez işlemlerinde su ve karbondioksit katalizör, reaktant ve bunların yanında çözücü rolü oynamaktadır.

Aşırı ısıtılmış su veya subkritik su basınç altında ve sıcaklığı 100°C ile suyun kritik sıcaklığı olan 374°C olan sıcaklık aralığındaki suya verilen addır. Sıcaklık ve basıncın artırılmasıyla suyun yapısındaki bozulmalardan dolayı suyun birçok özelliği normal şatlarındaki özelliklerinden farklıdır. Örneğin yapısındaki hidrojen bağlarının sıklığından kaynaklanan yaklaşık değeri 80 olan dielektrik sabiti sıcaklığın artmasıyla ani bir şekilde düşüş göstermektedir. Organik maddeler ile kirletilmiş suların temizlenmesinde kullanılan birçok proses arasında olan Subkritik su Oksidasyonu suyun özelliklerinden dolayı tek olan karakteristiklere sahiptir. Böylece su alternatif çözücü olarak kullanılabilir.

Bu çalışmada, Anilin, piren ve naftalin bileşiklerinin farklı sıcaklık ve basınçlarda hidrojen peroksit ve oksijen varlığındaki oksidasyon ve bozunma reaksiyonları incelenmiştir. Bozunma reaksiyonları küçük paslanmaz çelik tüp reaktörlerde, oksidasyon deneyleri farklı sıcaklık ve basınçlarda batch reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Wet Air Oksidasyon, Aşırı Isıtılmış Su, Dielektrik Sabiti

ABSTRACT

Recently, sub/supercritical carbon dioxide and hot pressurized water had great attention as solvent for organic compounds synthesis when environmental aspect taking into account. During these reactions water and carbon dioxide act as reactant, catalyst and also solvent roles.

Water is named high temperature water or subcritical water which is under pressure and temperature between 100°C - 374°C which is critical point's water. Lots of properties of subcritical water is different than the ambient water because of increasing pressure and temperature. For example, dielectric constant (relative permittivity) of water, which is almost 80 resulting from hydrogen bonds, decreases by increasing temperature. Subcritical water oxidation that among the various types of processes which can be used for treating aqueous wastes polluted with organic matter has unique characteristics because of high temperature water. Thus water can use an alternative solvent.

In this research, the rates of degradation and oxidation of anilin, pyrene and naphthalene reagents in presence of excess oxygen and hydrogen peroxide and at different temperature and pressure were investigated. Degradation reactions were carried out in small stainless steel reactors. Oxidation experiments were carried out at different temperatures and pressures in batch reactor.

Key Words: Sub-critical Water Oxidation, High Temperature water, Dielectric Constant

TEŐEKKÖR

Eđitim dđnemim ve araŐtırmam sűresince her tűrlű desteđi veren ve destekleyen deđerli danıŐmanım Dođ.Dr.A.Murat GİZİR'e , tezimde bűyűk emeđi geçen sevgili hocam Yrd.Doç.Dr.Nermin ŐİMŐEK KUŐ , tezimin deneysel aŐamasındaki destek ve laboratuvar olanaklarındaki yardımından dolayı East Carolina Ŭniversitesi ođretim űyesi Dođ.Dr.Yu YANG ve çalıŐma arkadaŐlarıma ve sevgili aileme çok teŐekkűr ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
2.1.Su Molekülünün Yapısı.....	2
2.2.Su ve Önemi.....	4
2.2.1. Suyun Faz Diyagramı.....	4
2.3. Su ve Isı.....	7
2.4. Aşırı Isıtılmış Su.....	8
2.4.1. Süperkritik Su Oksidasyonu (SCWO).....	10
2.4.2. Sub kritik Su Oksidasyonu(WAO).....	11
2.5. Organik Kimyada Su.....	12
2.5.1. Aşırı Isıtılmış Suyun Kimyasal Reaksiyonlardaki Rolü...	13
2.5.2. Organik Sentezde Su.....	14

2.6. Suda Organik Sentezler.....	14
2.7. Sulu Ortamda Amonyak ve Azot İçeren Bileşiklerin Wet Air Oksidasyonu.....	15
2.7.1. Azot İçeren Bileşiklerin Oksidasyonları.....	16
2.7.2. Anilinin Oksidasyon Kimyası.....	17
2.8. Poliaromatik Hidrokarbonlar.....	19
2.9. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	20
3. MATERYAL ve METOT.....	29
3.1. MATERYAL.....	29
3.2. METOT.....	32
3.2.1. Oksidasyon Deneyleri.....	33
3.2.2. Bozunma Deneyleri.....	33
3.2.3. Analitik Yöntem.....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
4.1. Anilinin Aşırı Sıltılmış Su içerisindeki Oksidasyonu.....	36
4.1.1. Sıcaklık etkisi.....	36
4.1.2. Kısmi Oksijen Basıncı Etkisi.....	38
4.2. Pirenin Bozunma ve Oksidasyonu.....	39
4.3. Naftalinin Bozunma ve Oksidasyonu.....	41
4.4. Tepkime Kinetiği.....	43

5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Normal Şartlardaki* ve Süperkritik Şartlardaki ** Suyun Özellikleri.....	6
Çizelge 2.2. Bazı Anorganik Tuzların Süperkritik Sudaki Çözünürlükleri.....	7
Çizelge 2.3. HTW'deki Organik Kimyasal Reaksiyonlarda Suyun Rolü...	13
Çizelge 2.4. Moleküllerin Kirlilik Miktarları.....	16
Çizelge 2.5. Diels-Alder Reaksiyonlarındaki Hız Sabitlerinin Karşılaştırılması.....	21
Çizelge 2.6. HTW deki Hidrolizden Beklenen Ürünler.....	22
Çizelge 4.1. Piren Bozunması (30dakika).....	39
Çizelge 4.2. Piren Bozunması (300dakika).....	40
Çizelge 4.3. Piren Bozunması (oksijeni uzaklaştırılmış su-30dakika).....	40
Çizelge 4.4. Piren Bozunması (oksijeni uzaklaştırılmış su-300dakika)	40
Çizelge 4.5. Piren Bozunması (H ₂ O ₂ -30dakika).....	40
Çizelge 4.6. Piren Bozunması (H ₂ O ₂ -300dakika)	41
Çizelge 4.7. Naftalinin Bozunması (30dakika).....	41
Çizelge 4.8. Naftalinin Bozunması (300dakika).....	42
Çizelge 4.9. Naftalinin Bozunması (oksijeni uzaklaştırılmış su-30dakika)..	42
Çizelge 4.10. Naftalinin Bozunması (oksijeni uzaklaştırılmış su-300dakika).....	42
Çizelge 4.11. Naftalinin Bozunması (H ₂ O ₂ -30dakika).....	43
Çizelge 4.12. Naftalinin bozunması (H ₂ O ₂ -300dakika).....	43
Çizelge 4. 13. Anilin'in Farklı Sıcaklık ve Basınçlardaki k' ve α değerleri.....	44
Çizelge 4.14 Anilinin Farklı Oksijen Basınçlarda Aktivasyon Enerjileri ve Arrhenius Sabiti Değerleri.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Su Molekülü Şekilleri.....	2
Şekil 2.2. Su Moleküllerinin Çeşitli Gösterimleri.....	3
Şekil 2.3. Suyun Faz Diyagramı.....	5
Şekil 2.4. Suda Sıcaklıkla Dielektrik Sabitinin Değişimi.....	9
Şekil 2.5. Anilin'in Oksidasyon Şeması.....	17
Şekil 2.6. Anilin'in Oksijen ile Oksidasyonu.....	18
Şekil 2.7. Furanın Siklokatalizasyonu.....	20
Şekil 2.8. Çeşitli Siklo Katımlara Örnekler.....	20
Şekil 2.9. Suda Benzil Fenil Eterin Kondenzasyon Reaksiyonu.....	23
Şekil 2.10. Doymamış Esterlerin Hidroliz Mekanizması.....	24
Şekil 2.11. Metil Aromatiklerin Asitlerle Oksidasyonu.....	24
Şekil 2.12. Alkil Aromatiklerin Oksidasyonu.....	24
Şekil 2.13. Olefinlerin İndirgenmesi.....	25
Şekil 2.14. Pirenin Ozonla Bozunma Şeması.....	26
Şekil 2.15. Pirenin Oksijen Ortamındaki Bozunma Mekanizması.....	27
Şekil 2.16. Suda Pirenin Oksidasyonu.....	28
Şekil 3.1. Yüksek Basınç Reaktörü.....	30
Şekil 3.2. Paslanmaz Çelik Reaktör.....	31
Şekil 3.3. Anilin'in Kalibrasyon Eğrisi.....	34
Şekil 3.4. Pirenin Kalibrasyon Eğrisi.....	35
Şekil 3.5. Naftalinin Kalibrasyon Eğrisi.....	35
Şekil 4.1. 931.3 ppm lik Anilin Çözeltisinin 10 bar'daki Oksidasyonu	37
Şekil 4.2. 931.3 ppm lik Anilin Çözeltisinin 20 bar'daki Oksidasyonu	37
Şekil 4.3. 931.3 ppm lik Anilin Çözeltisinin 30 bar'daki Oksidasyonu	38
Şekil 4.4. Anilinin 110°C' de Oksidasyonuna Basıncın Etkisi.....	38

KISALTMALAR DİZİNİ

- SCWO** :Süperkritik Su Oksidasyonu (Supercritical Water Oxidation)
WAO :Wet-Air Oksidasyonu (Wet-Air Oxidation)
PAH :Poliaromatik Hidrokarbonlar (Poliaromatic Hydrocarbons)
HTW :Aşırı Isıtılmış Su (High Temperature Water)
Cas-No : Katalog numarası
RSD : Bağlı Standart Sapma

1.GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle beraber yaşam standartlarımız artarken bunun yanında birçok problemi de beraberinde getirmiştir. Bunların en önemlilerinden bir tanesi de su kirliliğidir. Su doğal kaynaklarımızın başında gelmekte olup, yaşamımızın temel gereçlerinden bir tanesidir. Suyun birçok sanayi tarafından temizleme aracı olarak kullanılması onun biyolojik, organik ve inorganik kirleticiler tarafından kirletilerek azalmasına neden olmaktadır. Atık sularda bulunan organik maddeler sudaki çözülmüş oksijenin azalmasına ve bu sebeple bu alanda yaşayan birçok canlının yaşamını sürdürmesini engellemektedir.

Son yıllarda tehlikeli ve toksik bileşiklerin zararsız hale getirilmesi için birtakım yeni yöntemler bulunmuştur. Organik kirleticilerin temizlenmesi, yok edilmesi veya daha zararsız organiklere ya da inorganik bileşiklere dönüştürülmesi için bir çok çalışmalar yapılmıştır. Bu yöntemler ileri oksidasyon yöntemleri olarak bilinmektedir. Elektrokimyasal oksidasyon, ozonlama, H₂O₂ ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon, subkritik su oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonu bu yöntemlerdendir.

Subkritik su oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonu bu yöntemler arasından çok sık kullanılan ikisi olarak bilinmektedir. Bu yöntemlerde farklı sıcaklık, basınç ve katalizörler kullanılarak iyi verimde çalışmalar yapılmıştır.

200°C ve üzerindeki su (aşırı ısıtılmış su) ve süperkritik su organik kimyada bir çevre olarak düşünülmüştür. Birçok reaksiyon için suyun kullanılması onun temiz, güvenli olmasından dolayı çevre dostu yöntemler oluşturulmuştur.

Anilinden aşırı ısıtılmış suda azobenzen sentezlenmiştir. Bu çalışmada aşırı ısıtılmış su ortamında anilin molekülü oksijen ile yükseltgenme reaksiyonları incelenmiştir. Suyun yüksek sıcaklık ve basınçlarda çözücü özelliğinden yararlanarak oksidasyon ürünlerinin kinetiğine bakılmıştır.

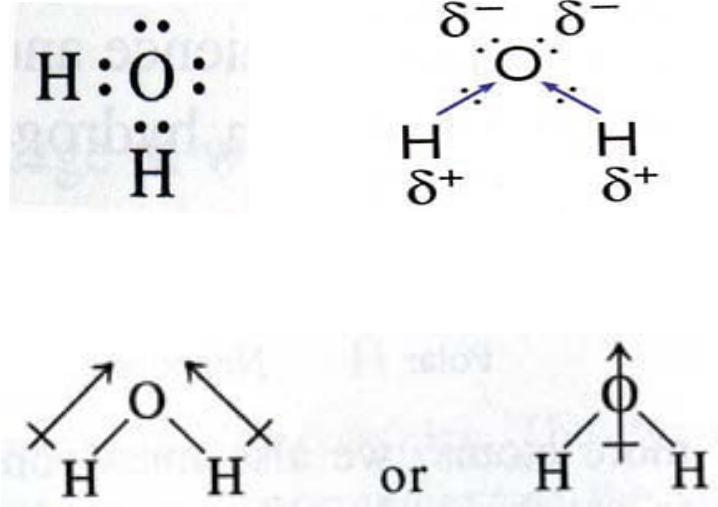
Poliaromatik hidrokarbonlar, kimya endüstrisinde kullanılan kimyasallardandır. Bu çalışmamızın diğer kısmında günümüz endüstrisinde kullanılan poliaromatik bileşiklerin suda çözünebilir miktarlarını farklı sıcaklık ve basınçlarda bozunma ve oksidasyon reaksiyonları araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2. 1. SU MOLEKÜLÜNÜN YAPISI

Su, dalga mekaniğine göre iki hidrojen atomunun 1S orbitallerinin oksijenin yarı dolu olan 2P_x ve 2P_y orbitalleri ile maksimum çakışmasından oluşur.

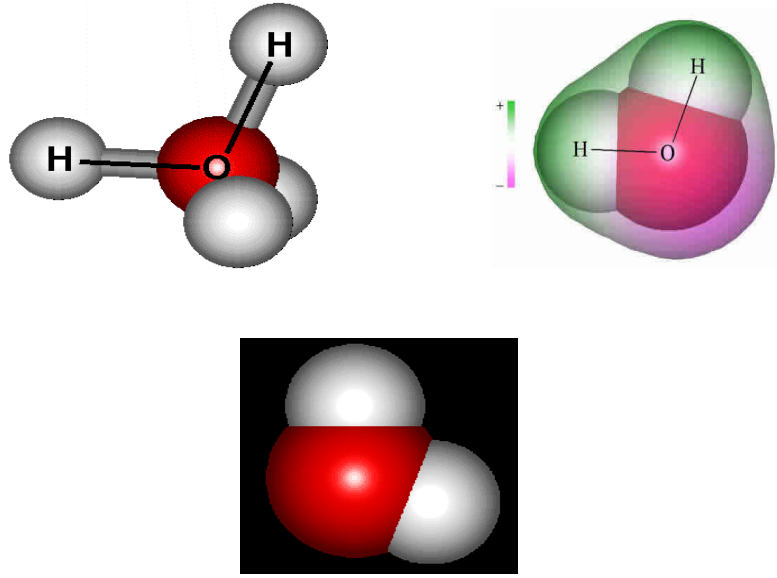
Su molekülü simetrik değildir. Hidrojen iyonları oksijen çekirdeğinden 0.96Å uzaklıktadır. Oksijen atomu çok elektronegatif olduğundan hidrojen atomunun elektronlarını üzerine çeker. İki hidrojen çekirdeğinin üzerinde kalan pozitif yükler karşılıklı itme oluşturur. Bu durum hidrojen atomları arasındaki açının büyümesine yol açar. Su molekülünü oluşturan atomlar arasındaki bağ kovalent ve polardır [2].



Şekil. 2. 1. Su Molekülü şekilleri

Suyun en önemli özelliklerinden birisi de hidrojen bağlarına sahip olmasıdır. Bunun sonucunda yüzey gerilimi kavramı ortaya çıkar. Bu olayı hemen her gün gözleriz. Bunun nedeni küçük su damlacıklarının bir arada bulunma ve küçük bilye taneleri gibi şekil alma eğiliminde olmasıdır. Suyun bu polarite olayından dolayı yüzey gerilimi o kadar büyüktür ki sudan beş defa daha yoğun olduğu halde bir iğne bile su yüzeyinde kalabilir.

Su iyi bilinen bir çözücü olmasından olayı özel bir maddedir. Aslında birçok madde su içinde, diğer sıvılar içinde çözüldüğünden daha iyi çözünür. Bu onun polar bir molekül olmasına bağlıdır. Su içindeki madde kendi polaritesince tepki göstermeye başlar, pozitif yüklü molekül su molekülünün oksijen kısmı tarafından etkilenir. Molekülün negatif yüklü kısmı ise su molekülünün hidrojen kısmı tarafından etkilenir. Yani iyonik maddeler su içinde çok küçük parçalara ayrılır. Oysa non-polar moleküller su içinde kendiliğinden çözünmezler.



Şekil 2. 2. Su moleküllerinin farklı gösterimleri

2. 2. SU VE ÖNEMİ

Doğada katı, sıvı ve gaz olmak üzere her üç fazda da bulunabilen bir bileşik olan su, yaşamın temel bileşenidir. Okyanuslar dünyadaki suyun $1,4 \times 10^{22}$ kg'ını içermekte olup $0,8 \times 10^{22}$ kg'ı, yeryüzünde kayalarda hidrat formunda bulunmaktadır. İnsan vücudunun %65'i sudan oluşmaktadır; ciğerler ve beyin gibi organlar ise %80 su içermektedirler.

Su molekülü polardır ve yapısındaki intermoleküler etkileşimler nedeniyle iki önemli özelliği ortaya çıkarmaktadır; elektriksel dipol momentini ve buna bağlı olarak sahip olduğu hidrojen bağı yapabilme özelliğidir. Bu iki önemli etken sıvı suyun benzer bileşiklere oranla en yüksek ısı kapasitesine sahip olmasına yol açmaktadır. Su, molekülleri arasındaki hidrojen bağına etkisine bağlı olarak düşük sıcaklıklarda bile katı hal yoğunluğunu sıvı hal yoğunluğundan daha tutabilmekte $+4^{\circ}\text{C}$ 'de maksimum yoğunluğa ulaşmaktadır. Sıvı su aynı zamanda en yüksek dielektrik sabitine (ϵ) sahip bir bileşiktir. Dielektrik sabiti yüksek olan moleküllerin polar maddeleri çözme özelliğinin fazla olması nedeniyle, su iyonik bileşiklerin çözünmesi ve iyonlarının oluşmasına mükemmel bir ortam sağlamaktadır. Diğer tüm sıvılar içinde en yüksek yüzey gerilimine ve en yüksek erime ısısına sahip bir sıvı olması, suya donma noktasında kararlılık kazandırmaktadır. Ayrıca yoğunluk ısı kapasitesi, viskozite gibi değişen şiddet özelliklerine de sahiptir. Buna karşılık termal iletkenliği faz değişimine bağlı olarak değişim göstermektedir [1].

2. 2. 1. Suyun Faz Diyagramı

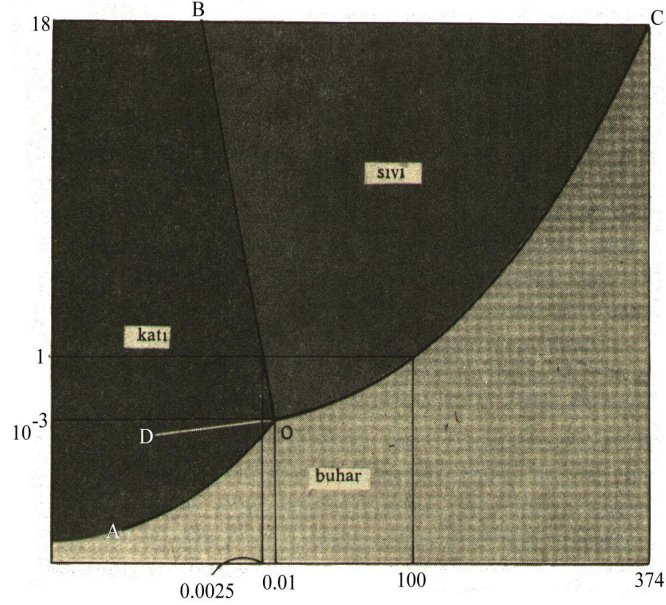
Her maddenin bir faz diyagramı olup bu diyagramlar yalnızca dengedeki sistemleri tanımlar. Faz diyagramları deneysel gözlemlerden elde edilirler.

Şekil 2.3 deki diyagram tek bileşenli bir sistemi, yani herhangi bir madde yokken suyun davranışını açıklar. Suyun faz diyagramı, sistem üzerindeki toplam basıncın mekanik olarak sağlandığını düşünerek kolay bir şekilde anlaşılabilir.

Örneğin su üzerindeki bu basınç, silindir biçimindeki bir kaptaki bulunan su üzerine bir pistonla basınç yaparak sağlanmış gibi tasarlanabilir.

Şekildeki 0°C eğrisi sıvının buhar basıncı eğrisi olup C'de son bulur. Bu eğri üzerindeki her nokta sıvı ve buharın dengede bulunduğu sıcaklık ve basıncı gösterir. Bu eğrinin DO uzantısı aşırı soğumuş sıvıyı tanımlar. Bu çizgi üzerindeki noktalarla tanımlanan sıvı ve buhar sistemleri yarı karalıdır. AO eğrisi ise katının buhar basıncı eğrisi olup katı buhar dengesinin bulunduğu sıcaklık ve basınç koşullarını tanımlayan noktalardan oluşur. Erime noktası eğrisi, BO, katı ve sıvı arasındaki denge koşullarını gösterir.

Bu üç eğri O noktasında kesişirler. O noktası bir üçlü nokta olup bu noktanın tanımladığı koşullarda yani, 0.01°C (273.16 K) ve 0.00603 atm(4.598 torr) de katı, sıvı ve buhar fazları dengede bulunurlar [3, 4].



Şekil 2. 3. Suyun Faz Diyagramı [5].

Kritik sıcaklık olan 374°C ve kritik basınç olan 218 atm üzerinde suyun bazı özellikleri (yoğunluk, viskozite, iyonlaşma sabiti vb.) tamamen değişir. Süperkritik noktada suyun özellikleri geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Bu noktadan sonraki süperkritik suyun ve normal şartlardaki suyun bazı özellikleri aşağıdaki gibidir [1].

Çizelge 2.1. Normal şartlardaki* ve süperkritik şartlardaki** suyun özellikleri [1]

*T= 298.15 K, P= 0.101325 MPa

**T= 647 K, P= 22 MPa

Özellikler	Normal Şartlar*	Süperkritik Şartlar**
Yoğunluk (ρ) (kgm^{-3})	997.160	233.125
Viskozite (η) ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)	890.400	32.110
İyonlaşma Sabiti ($\log K_w$)	-13.99	-17.61
Dielektrik Sabiti (d_c)	78.460	3.530
Isı Kapasitesi (C_p) ($\text{kJ kg}\cdot\text{K}$)	4.179	136.406

Çizelge 2.1. de gösterildiği gibi, süperkritik suda hidrojen bağı bozunmasından dolayı yoğunluk azalmakta, viskozite büyük ölçüde düşmektedir. Viskozite değişimi yoğunluğa bağlılık göstermekle birlikte, sıcaklıkla ters, basınçla doğru orantılı olarak değişmektedir. İyonlaşma sabiti de yoğunluğa bağlıdır ve süperkritik suda iyonlaşma sabiti azalmaktadır. Suyun dielektrik sabiti 78.460 iken süperkritik suda bu değer 6'ya düşmektedir. Sıcaklığın artması ile dielektrik sabitinin düşmesi sonucu süperkritik su, özellikle apolar ve aromatik bileşikler gibi kolay polarize olabilen büyük organik bileşikler için iyi bir çözücü özelliği kazanmaktadır [1].

Hidrojen bağının bozulması sonucu fiziksel özelliklerin değişim göstermesi moleküler etkileşimlerin farklılığından kaynaklanmakta, sıcaklığın artmasıyla sıvının yapısında bozulmalar meydana gelmektedir. Hidrokarbonların sudaki çözünürlüğü genellikle kritik noktaya yakın bölgelerde artmaktadır. Conolly [6], beş adet ikili (hidrokarbon-su) sistemini kritik sıcaklıklarına kadar incelemiş ve bu çalışmalar sonucunda 533 K ve 10 MPa basınçta, benzenin çözünürlüğünün normal koşullardaki çözünürlük değerlerinden 100 kat arttığı tespit edilmiştir. Benzenin çözünürlüğü bu sıcaklık değerinde basınca bağımlılık göstermezken, 20-25 MPa basınç ve 568-573 K sıcaklık aralığında, (basınç ve sıcaklık koşulları kritik noktaya yaklaştırıldığında) benzenin çözünürlüğünün basınca bağlı hale geldiği tespit edilmiştir [6].

Hidrokarbonlarından farklı olarak anorganik tuzların süperkritik suda çözünürlüğü çok daha düşüktür. Normal koşullarda suda yüksek çözünürlüğe sahip

olan birçok tuz, süperkritik suda çok düşük çözünürlüğe sahiptir. Çizelge 2. 2. de bazı organik tuzların süperkritik suda çözünürlük değerleri belirtilmiştir. Örneğin, NaCl'ün çözünürlüğü 573 K'de ve 25 MPa basınçta %10'a düşmektedir. Anorganik kimyada tuzların süperkritik sudaki çözünürlüğünün düşmesinin sebebi sıcaklık ve basınçla suyun çözücü özelliklerinin değişmesi ile açıklanabilmektedir [7].

Çizelge 2. 2. Bazı anorganik tuzların süperkritik sudaki çözünürlükleri [44].

Tuzlar	T (K)	P (MPa)	Çözünürlük(mg.kg ⁻¹)	Kaynak
NaCl	723.15	30.0	47	5
Na ₂ SO ₄	623.15	27.9	70000	6
MgSO ₄	713.15	24.0	0.02	6
CaCO ₃	713.15	24.0	0.02	6
CaCl ₂	823.15	25.0	3.00	6
NaOH	673.15	28.3	25000	7

2. 3. SU VE ISI

Suyun önemli bir özelliği de ısının su üzerine olan etkisi ile ilgilidir. Örneğin su, doğal maddeler arasında en yüksek ısı kapasitesine sahip moleküllerden oluşmuş bir maddedir. Isı kapasitesi ölçülebilir bir miktarda herhangi bir cismi soğutmak için çıkarılacak ısının miktarının ölçümüdür. Suyu verilen ısı ile su moleküllerinin kinetik enerjisini arttırmadan önce ısının önemli bir miktarı hidrojen bağlarını kırmak için kullanılır. Bu yüksek ısı kapasitesinden dolayı iklim koşullarının dengelenmesinde en önemli unsurdur. Bu aynı zamanda niçin aynı hacimdeki su ve aynı hacimdeki havanın sıcaklık değişikliklerinin aynı miktarda ısı uygulandığı zaman suda daha az olduğunu açıklar [4].

Diğer sıvılarla karşılaştırıldığında su ısıtıldığı zaman diğer bilinen sıvılardan daha yavaş buharlaşma eğilimi gösterir. Bu, yüksek buharlaşma ısısı olarak bilinir. Bunun nedeni, suyun kaynamadan önce ısının önemli bir

kısmını moleküller arasındaki hidrojen bağlarının koparılmasında kullanılmaktadır. Benzer olarak donması için geçmesi gereken süre de uzundur. Bunun anlamı suyun buz haline dönüşmesi için büyük miktarda ısı salması gereğidir. Tersine, erimesi içinde fazlaca ısı buz tarafından alınmalıdır.

Suyun diğer önemli bir özelliği de yoğunluğu ve sıcaklık arasındaki ilişkidir. Diğer birçok sıvı yoğunlukları artınca katı hale geçerler (moleküller birbirlerine yaklaşır). Bu olay suda olmaz. Su soğutulduğunda daha yoğun bir hal alır. Fakat yoğunluk artışı ancak $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 'ye kadardır. Bunun altındaki sıcaklıklarda su hacimce genişlemeye başlar, yoğunluğu azalır ve sonuçta kristalize buz şekline döner. Buzun sudan daha az yoğunluğa sahip olması nedeniyle buz batmak yerine yüzer. Yüzeyde oluşan buz, altındaki suyun izolasyonunu sağlar, yani (diğer sıvılarla karşılaştırılırsa) izole suyun donması daha yavaş olacaktır. Eğer bu özellik olmasaydı gezegenimizdeki okyanusların büyük bir kısmı buzdan bir katı haline gelirdi.

Isı ve su arasındaki ilişkiyi inceleyebilmek için ısı ve sıcaklık arasındaki farkı bilmek önemlidir. Genelde sıcaklık ve ısı kavramları aynı anlamlarda kullanılır. Fakat aynı değildirler. Isı, belirli bir kütledeki kinetik enerjinin ölçüsüdür. Sıcaklık ise, maddedeki kinetik enerjinin ortalamasıdır. İki madde aynı sıcaklığa sahip olabilir fakat bu ısı enerjilerinin aynı olduğu anlamına gelmez.

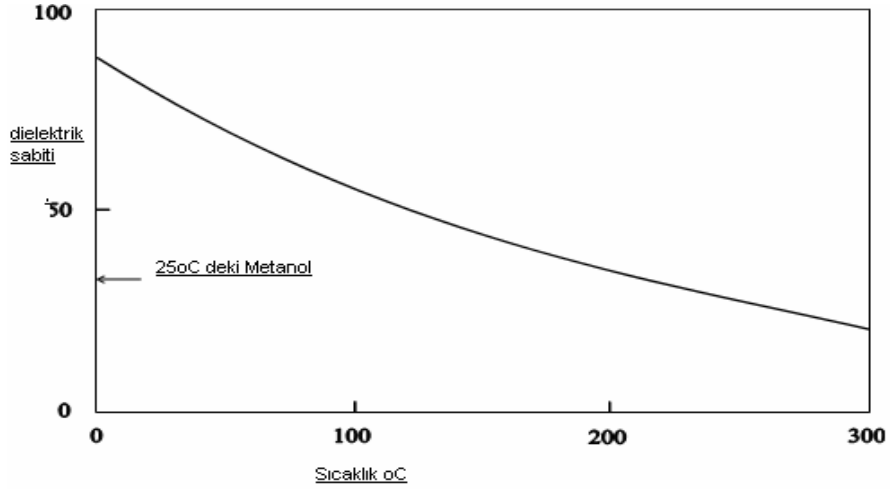
2. 4. AŞIRI ISITILMIŞ SU

Suyun kritik sıcaklığı 374°C dir. Oda koşullarında su kritik sıcaklığın altında sıvı halde bulunmaktadır fakat 100°C 'in üzerinde aşırı ısıtılmış su olarak adlandırılır.

Son yıllardaki çalışmalarda bu su diğer organik çözücülerin yerini almıştır. Bu çalışmaların çoğu 100°C ile 250°C arasında yapılmıştır. Düşük sıcaklıklardaki su yüksek sıkıştırılabilirliğe sahip değildir ve orta basınçlarda daha az etkiye sahiptir. Aşırı ısıtılmış suda çözünürlük değişir.

Sıcaklığın artmasıyla hidrojen bağı bozunur ve bu nedenle suyun özellikleri değişir. Yüksek sıcaklıklarda suyun dielektrik sabiti düşer, bu durumda çözünürlük artar ve su oda şartlarında çözemediği maddeleri çözebilme özelliği kazanır [8].

205°C sıcaklıkta suyun dielektrik sabiti metanol ile aynıdır. Bu durumda 100°C ve 205°C arasında, aşırı ısıtılmış su, su-metanol karışımı gibi davranır [9].



Şekil 2. 4. Suda Sıcaklıkla Dielektrik Sabitinin Değişimi [9].

İkinci olarak, oda şartlarında düşük çözünürlüğe sahip bir bileşik yüksek pozitif entalpiye sahip olacaktır. Bu durumda sıcaklık artışı ile çözünürlükte değişecektir.

Aşırı ısıtılmış suda yüksek çözünürlük gösteren bileşikler sık sık polarizlenebilir, örneğin aromatik bileşikler ya da çok polar karaktere sahip olanlar.

Kritik sıcaklık 374°C (647 K), kritik basınç 217,5 atm (22 MPa) üzerinde suyun bazı özellikleri değişir. Süperkritik suda H-bağı bozunmasından dolayı yoğunluk ve viskozite azalır. İyonlaşma sabiti de sıcaklığa bağlıdır. Süperkritik suda iyonlaşma sabiti azalır. Suda dielektrik sabiti 78.460 iken süperkritik suda 3.530 dur. Sıcaklığın artmasıyla dielektrik sabitinin düşmesi suyun çözücü özelliğini artırır. Dielektrik sabiti basınç değişiminden pek etkilenmez.

Suyun kritik noktasında organik maddeler ve oksijen yüksek bir çözünürlüğe sahip olduğundan, reaksiyon şartlarında organik maddeler, oksijen ve su tek faz halindedir.

2.4.1.SÜPRERKRİTİK SU OKSİDASYONU

Süperkritik su oksidasyonu sıcaklığın 374°C (647 K) ve basıncın 22 MPa olduğu koşullardaki oksidasyonu kapsamaktadır. Bu oksidasyon tekniğinde oksidant olarak çoğunlukla hava ya da oksijen kullanıldığı gibi, bunların yanında H_2O_2 ve KMnO_4 gibi oksidantlar da kullanılmaktadır. Ayrıca ozon, klor gazı veya hipoklorit tuzlarının da oksidant olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. Fakat klor gazının ve hipoklorit tuzlarının çevreye zarar verecek yan ürünlerinin oluşması ve H_2O_2 'in reaksiyon şartları ve reaktantlarla birlikte oluşturacağı korozif etkileri göz önüne alındığında endüstriyel işlemler için oksijen gazı ve hava kullanımı daha uygun olduğu görülmektedir [10].

Lee ve arkadaşları [11], yaptıkları çalışmada 2,4-diklorfenol'ün oksidasyonun da O_2 ve H_2O_2 kullanmışlar, H_2O_2 'in O_2 'den daha kuvvetli bir oksidant olduğunu belirtmişlerdir. 2,4-diklorfenolün, 500°C 'de oksidant olarak kullanılmasıyla 2 dakika sonunda %87.6 oranında H_2O , HCl ve CO_2 'e dönüştüğü tespit edilmiş, oksidant olarak H_2O_2 'in kullanıldığı çalışmalarda, 450°C 'de %99,99 oranında dönüşüm elde edilmiştir.

Süperkritik su oksidasyonu, zararlı organiklerin ve metabolik artıkların zararlı yan ürünler oluşturmadan hızlı bir şekilde yok edilmesinde kullanılan bir tekniktir [12]. Süperkritik su oksidasyonun da, organik karbon CO_2 'e, hidrojen H_2O 'a ve klor HCl e hızlı bir şekilde dönüşmektedir. Suyun kritik noktasında organik bileşikler ve oksijen yüksek çözünürlüğe sahip olduklarından, tepkime şartlarında oksijen, organik maddeler ve su tek faz içinde bulunmaktadır. Başka bir ifadeyle oksidasyon tek faz içinde meydana gelmektedir [10].

Sıcaklık 400°C 'nin üzerinde ve basınç $230\text{-}260\text{ bar}$ arasında iken;

-süperkritik su, yoğun bir gaz gibi davranmaktadır,

-apolar bir bileşiğin çözücü özelliklerine sahiptir,

-hidrokarbon grupları içeren organik bileşikler ve moleküler oksijen süperkritik su ile tamamen karışırken, inorganik tuzlar çözelti dışında çöker.

Süperkritik su, oksijen ve organiklerin tek bir fazda etkileşmesine izin vermektedir. Organik bileşiklerin oksidasyon derecesi, karışım sıcaklığı $550\text{-}560^{\circ}\text{C}$ iken artmakta ve tepkime hızlı ve tam olarak gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıkta

reaktörde tutma süresi 1 dakikadan daha az olmasına rağmen %99.99 veya daha çok dönüşüm sağlanabilmektedir. Heteroatomlar, asitlere dönüştürüldükten sonra uygun bir baz eklenerek (NaOH) nötralleştirilip çöktürülmektedir [13].

Süperkritik oksidasyon için oluşturulmuş modeller gaz-fazı serbest-radikal kimyasına dayanır. Çünkü, süperkritik oksidasyon koşullarında ($T=400 - 600^{\circ}\text{C}$, $P=250\text{ atm}$) iyonik kimyadan söz etmek mümkün değildir.

2. 4. 2. SUBKRİTİK SU OKSİDASYONU (Islak Hava Oksidasyonu)

Sub kritik su oksidasyonu, organik bileşiklerin yüksek sıcaklık (398-593K) ve basınç altında (0.5-20MPa) bir yükseltgeyici kullanarak sulu fazda oksidasyon işlemidir [1, 14, 15]. Oksidasyonda farklı katalizörlerin kullanılması reaksiyon hızını önemli ölçüde arttırmaktadır [14]. Zararlı organik bileşikler ve mikro kirleticilerin CO_2 ve H_2O gibi zararsız anorganik bileşiklere dönüşümü sub kritik su oksidasyonu ile mümkün olmaktadır [16].

Bu yöntemin patenti 1954 yılında Zimmerman [17], tarafından alınmış olmakla birlikte, ticari olarak kullanımına 1960'lı yıllarda başlanmıştır. Sub-kritik su oksidasyonu, akışkan yataklı reaktörlerde uygulanabildiği gibi (dinamik), sabit yataklı (batch) reaktörlerde de uygulanabilmektedir.

Ticari sistem beş ana kısımdan oluşmaktadır [1]. Bunlar;

- 1- Yüksek basınçlı besleme pompası
- 2- Serbest oksijen kaynağı
- 3- Reaktör
- 4- Isı merkezi
- 5- Proses regülatörü

Sub kritik su oksidasyonun da, oksitleyici olarak genellikle hava ve saf oksijen kullanılmakla birlikte, hidrojen peroksit, potasyum permanganat ve klor oksit gibi oksitleyicilerde kullanılabilir. Sub kritik su oksidasyonu şartlarında (398-593K ve 0.5-20MPa) oksijenin su içerisindeki çözünürlüğünün artması ve suyun çok iyi bir ısı transferi sağlaması, organik bileşiklerin oksidasyonu için mükemmel bir

ortam yaratmaktadır. Sub kritik su oksidasyonu heterojen gaz-sıvı sisteminde oluşmakta ve sırasıyla şu adımlar gerçekleşmektedir.

- 1- Oksijenin gaz fazından sıvı gaz ara fazına transferi
- 2- Sıvı-gaz ara fazında çözünmüş oksijenin ana çözeltiliye transferi
- 3- Çözülmüş oksijen ve kimyasal madde arasındaki tepkimeler

Sub kritik su oksidasyonu yakma (incineration) işlemi için çok seyreltik, biyolojik parçalanma için ise oldukça toksik olan organik atıklar içeren suların temizlenmesinde kullanılmaktadır. Oksidasyonda, organik bileşiklerin büyük bir çoğunlukla stokiyometrik olarak yükseltgenmektedir; karbon karbondioksit, hidrojen suya, halojenler halojenürlere, sülfürler sülfat, fosfor fosfata, azot ise amonyak veya elementel azota dönüşmektedir. Uzun zincir yapısına sahip moleküler bileşikler ise farklı ara ürünlere dönüşmekte fakat bu ara ürünler kararlı olamamakta, daha sonra son ürünlere yükseltgenmektedir [18].

Sub kritik su oksidasyonu üzerine yapılan çalışmalar, tepkimenin birinci dereceden bir hız denklemine sahip olduğunu göstermiştir.

$$dc / dt = -kc$$

bu eşitlikte, t reaksiyon süresini, k reaksiyon hız sabitini ve c oksitlenen maddenin derişimini ifade etmektedir. Sub kritik su oksidasyon hızı sıcaklığa önemli ölçüde bağlı olmakla birlikte, basınç değişimine karşı aşırı duyarlılık göstermektedir [1,44].

2. 5. ORGANİK KİMYADA SU

Son yıllarda 200°C üzerindeki ve süperkritik su ortamı organik kimyada oksidasyon reaksiyonları için bir çevre olarak düşünülerek çalışmalar yapılmaktadır. Organik kimyadaki geleneksel düşünceye karşı asit, baz ya da katalizör kullanmaksızın reaksiyonlar gerçekleştirilebilmiştir.

Yüksek sıcaklık ve basınçlarda suyun bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesiyle su organik reaksiyonlar için uygun bir ortam olmuştur[19].

2. 5. 1. Aşırı Isıtılmış Suyun Kimyasal Reaksiyonlardaki Rolü

Özellikle süperkritik durumlarda olmak üzere aşırı ısıtılmış suda, normal şartlardaki suya göre farklılıkları vardır. Böylelikle organik reaksiyonlarda su reaksiyonlarda farklı roller üstlenir.

Aşağıdaki tabloda yüksek sıcaklıklarda suyun üstlendiği roller özetlenmektedir [20].

Çizelge 2.3.HTW'deki organik kimyasal reaksiyonlarda suyun rolü [20].

Suyun Rolü	Uygulanabilme Şartları	Etkilediği Reaksiyonlar
Reaktant/ Ürün	Yoktur fakat yüksek sıcaklıklarda ki yoğunluklarda önem kazanmaktadır	Reaktant olarak kullanımı (hidroliz, hidrasyon ve hidrojen absorpsiyonu)
Katalizör	Yok	Suyun reaktantlarla etkileştiği proton transfer reaksiyonlarında
Asit-Baz Katalizörü	Sıvı hal yoğunluklardaki yüksek sıcaklıklarda çok önemli	Asit-Baz Katalizli Reaksiyonlarda
Hidrofobik Etki	HTW den daha yakın şartlardaki koşullarda etkili	Organik Reaksiyonlardaki Kondenzasyon Reaksiyonlarında
Enerji Transferi	Gaz hal yoğunluklarda önemli, enerji transferi sıvı hal yoğunluklarda limit oranında değişir.	Unimoleküler Elementary Reaksiyonlarda
Kafes Etkisi	Sıvı hal yoğunluklarda çok önemli	Bimoleküler Reaksiyonlarda

2.5.2. Organik Sentezde Su

1980'lerin başında suyun sıcaklık ve basınçla özelliklerinin değişimi göz önüne alınarak organik kimyada çözücü olarak düşünülmüştür. 1990'larda geniş çevrelerde kullanılmaya başlanmıştır [19].

Organik kimyasal reaksiyonlarda çözücü olarak suyun kullanılması perisiklik reaksiyonlar, karbonil katılmalar, stokiyometrik organometalik reaksiyonlar ve oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarına odaklanılmıştır. Çözücü olarak avantajları tartışılmıştır. Bu avantajları ise şu şekilde verilmiştir;

(i) ucuz olması

(ii) zehirli olmaması

(iii) şartlar ayarlandığında yüksek verim ve yüksek seçicilikle reaksiyonların gerçekleştirilmesi

(iv) geçiş metalleri ile katalizlenmiş reaksiyonlarda suyun ligand değişimini kolaylaştırması

(v) suda çözünebilir katalizörler suda ki çözünmemiş ürünlerin filtrasyon, dekantasyon ya da ekstraksiyonundan sonra tekrar kullanılabilmesi

Sıcaklık artışıyla suyun polaritesini değiştirir, hidrojen bağları zayıflar ve normal şartlardaki çözemediği bileşikler çözebilir özelliği kazanır. Ayrıca yoğunlukta da değişimler olur. Örneğin, sıcaklık 250°C'den 300°C'ye arttırıldığında, suyun yoğunluğu 0.997'den 0.713'e düşer. Dielektrik sabiti 78.85'den 19.16'ya düşer. PKa da 14'den 11.3'e azalır. Böylece organik bileşikler suda çözünebilirler [19, 21].

2. 6. Suda Organik Sentezler

Suyun yüksek sıcaklık ve basınçlarda özelliklerinin değişmesiyle organik kimyada kullanılması sıklaşmıştır. Birçok sentez su içerisinde gerçekleştirilebilmiştir.

Aşırı ısıtılmış su ve süperkritik suda gerçekleştirilebilen reaksiyonlar şu şekilde özetlemektedir;

1. Perisiklik Tepkimeler

*Diels-Alder Reaksiyonları

*Hetero Diels-Alder Reaksiyonlar

*Claisen Yeniden Düzenlenmeleri

*Çeşitli Siklokatılmalar

2. Karbonil Katılmalar

*Barbier Tipi Katılmalar

*Konjuge 1,4-Katılmalar

-Organometalik Katılmalar

-Michael Katılmalar

*Cross-Aldol Katılmaları

3- Oksidasyon ve redüksiyon Reaksiyonları [19]

2.7.Sulu Ortamda Amonyak ve Azot İçeren Bileşiklerin Islak Hava Oksidasyonu

Son on yılda araştırmacılar endüstriyel atık sularındaki kirleticilerin indirgenmesine odaklanmışlardır. Bunun için bir yöntem olarak katalitik oksidasyonu düşünerek çalışmalar yapmışlardır. Bu oksidasyonda yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınçlar kullanarak çalışmalara odaklanılmıştır. Prosesler oksijen basıncı altında (5-200bar), seçilen sıcaklık (125 -320°C) aralığında yapılmıştır. Genellikle metaller katalizörler olarak kullanılmıştır [22].

Azot içeren bileşikler toksitesesi oldukça fazla olup oksidasyon süresince dikkat gerektirir ve maddenin iyi tanınması gerekir.

Toksik olup nitrojen içeren bileşiklerin yıkımında kullanılan önemli uygulamalardan birisi Islak Hava Oksidasyon prosesidir.

Anilin boya endüstrisinde kullanılan maddelerden bir tanesi olup, endüstriyel atıklardandır. Bu çalışmalarda daha çok organik maddeler seçilerek kullanılmıştır (örneğin, azo, nitrozo ve nitro bileşikler ve karboksilli asitler). Buna karşın bazı inorganik bileşiklerde incelenmiştir (NH_4^+ , N_2 , NO_2^- , NO_3^-).

Katalizörlerin etkisi de incelenmiştir. Genellikle oksijen içeren ve nitrojen içeren bileşiklerin Katalitik Islak Hava Oksidasyonunda (CWAO) benzer katalizörler kullanıldığı görülmektedir.

2.7.1. Azot İçeren Bileşiklerin Oksidasyonları

Birçok azot grubu içeren bileşikler endüstriyel atık sularda bulunmaktadır ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bazı azot bileşikleri doğal olarak da oluşmaktadır. Örneğin, amin asitler, proteinler ya da insan vücudu atıkları olarak oluşan üre ve amonyak. Bununla birlikte ürünlerin çoğunluğu endüstriyel aktiviteler ve kimyasallardan dolayı oluşmaktadır. Petrokimya ve yiyecek endüstrileri de bunlardan iki tanesidir [23].

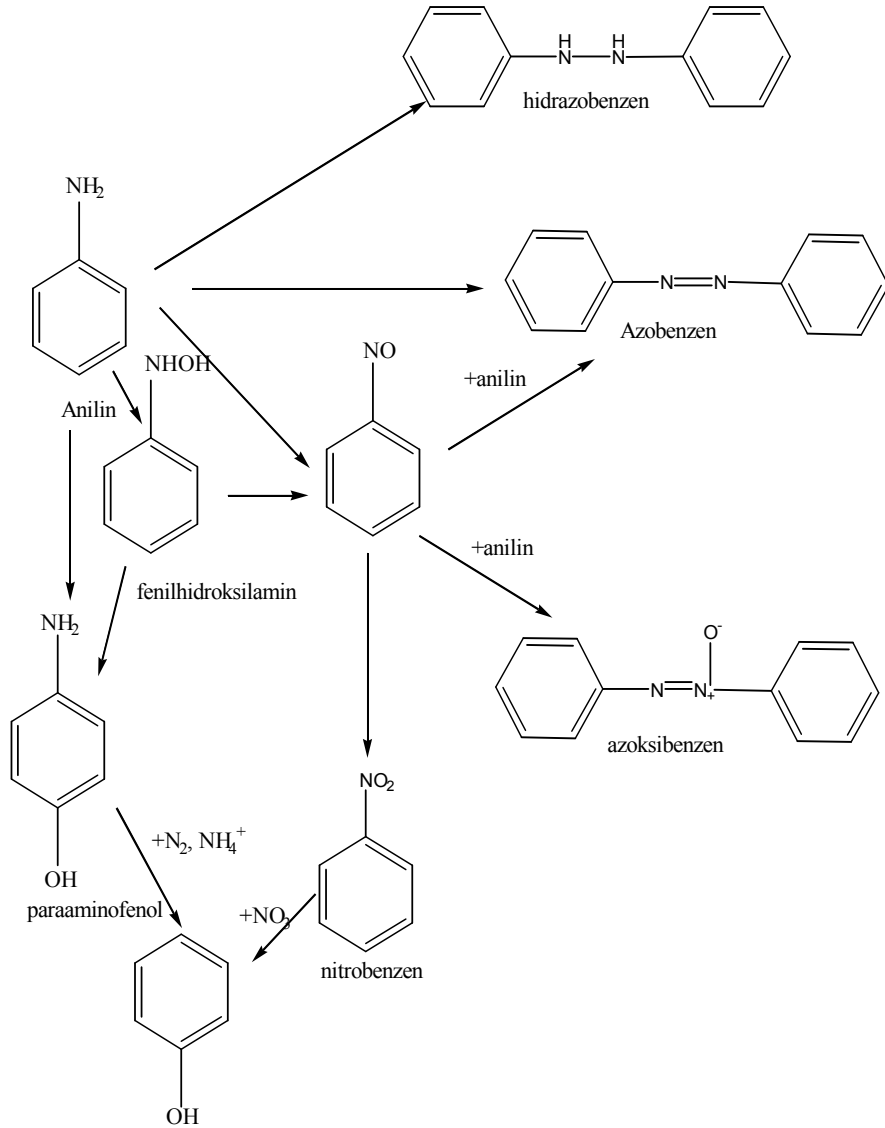
Anilin ve onun renkli türevleri tekstil endüstrisinde boya sanayinde kullanılmaktadır. Dünyadaki boya üretiminde Anilin'in %15'ini fabrikasyon sürecinde kaybedildiği tahmin edilmektedir [24].

Çizelge 2.4. Moleküllerin kirlilik miktarları [25].

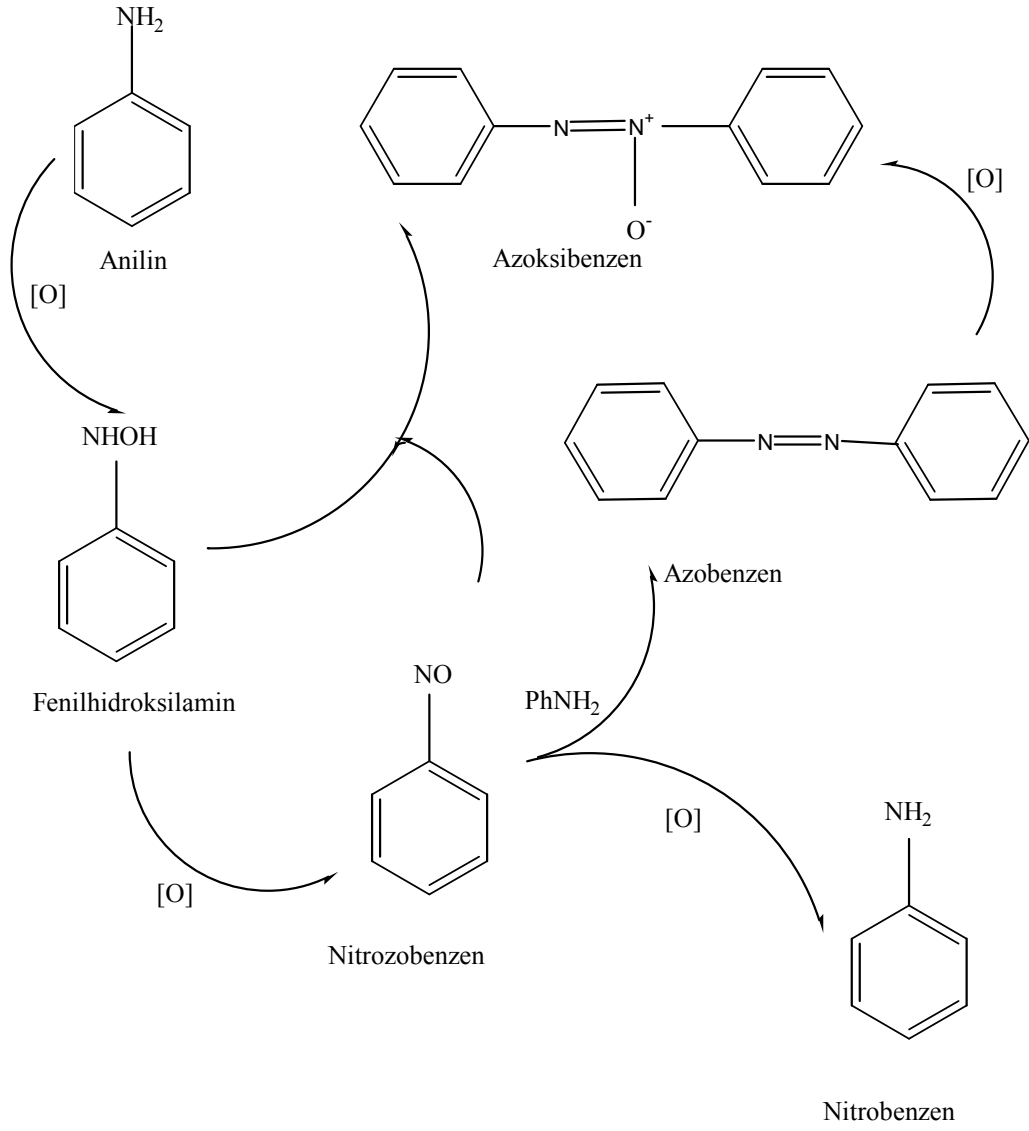
Ürünler	Kirlilik miktarı
Azobenzen	50 mg kg ⁻¹
Nitrobenzen	200 mg kg ⁻¹
Anilin	250 mg kg ⁻¹ 61 mg L ⁻¹
Amonyak	350 mg kg ⁻¹
Fenol	23.5 mg L ⁻¹
4-nitrofenol	20 mg L ⁻¹
Formik asit	151.2 mg L ⁻¹
Asetik asit	190 mg L ⁻¹
Oksalik asit	136.9 mg L ⁻¹
Maleik asit	316.2 mg L ⁻¹
Akridinamid	45 mg kg ⁻¹

2.7.2. Anilinin Oksidasyon Kimyası

Anilinin oksijen varlığında katalizörsüz oksidasyonu ve oksidasyon ürünleri 1956'dan beri bilinmektedir [26]. Şekil 2.6 ise anilinin oksijenli ortamda oksidasyonunu göstermektedir.



Şekil 2.5. Anilinin oksidasyon şeması [25, 26].



Şekil 2.6. Anilin'in Oksijen ile Oksidasyonu [25,26].

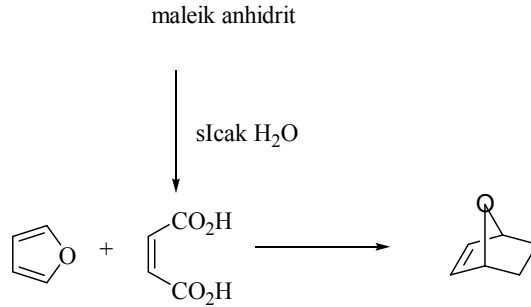
2.8.POLİAROMATİK HİDROKARBONLAR

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) birden fazla aromatik halkanın birleşerek oluşturduğu bileşik grubundan oluşmaktadır. Bu bileşikler her yerde bulunmakla birlikte doğal döngüde termal jeolojik reaksiyonlar, bitkilerin fosilleşmesi ve bakteriyel reaksiyonlar sonucunda oluşmuşlardır. Ayrıca minerallerin oluşma, sıcak ortamda fosil yakıtlarının yanması süresince ve kola fırınında, piroliz sonucu, tarımsal ve orman yangınları sonucunda PAH oluşmaktadır [33]. Bunun yanı sıra PAH'nin ana kaynağı işlenmemiş yağ, kömür ve katmanlarına ayrılabilen yağlardır. Yağlarda bulunması ortamı kirletici etki göstermesine neden olur ve istenmeyen madde olmasına yol açmaktadır. İstenmeyen ve birikici özelliklere sahip olması onun sağlık açısından zarar verici madde olmasını birlikte getirir çünkü bunlar asılı maddeleri güçlü bir şekilde tutar ve toprak içinde biriktirebilir. Yapılan çalışmalar sonuçlarında toprakta büyük miktarda kirliliğe sebep olduğu görülmüştür [34]. PAH'nin sağlığı etkilemesi kaygıları onun toksitesinin bilinmesinden dolayı ortaya çıkmaktadır [34,35]. EPA (Environmental Protection Agency) tarafından listelenen 16 toksik bileşikten bir tanesi de PAH'dır.

Biyolojik ve kimyasal tekniklerin her ikisi de PAH'nin toksik özelliğinin azaltılması veya tamamen yok edilmesi için kullanılır. Biyolojik iyileştirme ve kimyasal oksidasyon PAH lar için çok sık kullanılan yöntemlerdir. Oksidasyon işleminde oksitleyici olarak ozon, hidrojen peroksit ve moleküler oksijen gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

2.9. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

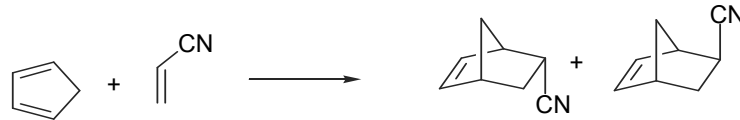
1980'lerin başında Breslow'un öncülüğünde sulu ortamda organik reaksiyonlara çalışılmıştır. Öncelikle Diels-Alder Reaksiyonları sulu ortamda çalışılmış ve yüksek verimle sonuçlar elde edilmiştir. 1931'de Diels ve Alder adlı bilim adamları furan içerisinde gerçekleştirdikleri siklo katılma reaksiyonlarını sıcak su içerisinde gerçekleştirmişlerdir [27,32].



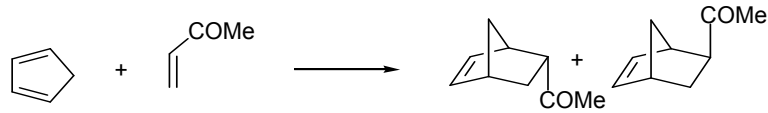
Şekil 2.7. Furanın siklokatılma reaksiyonu [27]

Bu siklokatılma reaksiyonu Diels-Alder Reaksiyonuna örnek olup, endo seçicidir.

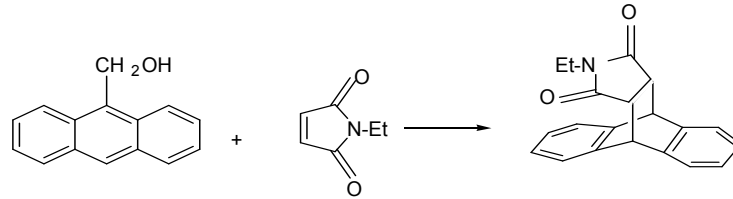
Bu reaksiyon dışında Breslow ve çalışma arkadaşlarının suyu çözücü olarak kullandığı birçok Diels-Alder reaksiyonu vardır. Bunlara örnek olarak aşağıdaki üç reaksiyon verilmektedir.



1.Reaksiyon: Siklopentadien+ Metilvinilketon



2.Reaksiyon: Siklopentadien+ Akrilonitril



3.Reaksiyon: Atrasen-9-karbinol+ N-metil maleimid

Şekil 2.8. Çeşitli Siklo katılmalara örnekler [27].

Çözücü olarak suyun etkisini incelemek için en iyi örnek Diels-Alder reaksiyonlarıdır. Bu yapılan çalışmalarda da görülmektedir. Breslow ve grubu yukarıda görülen üç reaksiyonu çeşitli çözücüler içerisinde gerçekleştirerek suyun organik reaksiyonlardaki çözücü etkisini bu hızlandırıcı etkinin suyun geniş aktivasyon seviyesinin negatif değerinden dolayı gerçekleştiğini de göstermişlerdir. Bu reaksiyonlar önce izooktan, metanol ve en sonda suda gerçekleştirilmişlerdir. Aşağıdaki tabloda deneyler sonucunda bulunana hız sabitleri verilmektedir.

Çizelge 2. 5. Diels-Alder reaksiyonlarındaki hız sabitlerinin karşılaştırılması [19].

Çözücü	Katalizör	$k \times 10^5 (M^{-1}.S^{-1})$
1. Reaksiyon		5.94
İzooktan	-	75.5
MeOH	-	4400
H ₂ O		10800
H ₂ O	LiCl, (4.86M)	4300
H ₂ O	C(NH ₂) ₃ ⁺ Cl ⁻	10900
H ₂ O	β-Siklodekstrin	2610
H ₂ O	α-siklodekstrin	
2. Reaksiyon		1.9
izooktan	-	4.0
MeOH	-	59.3
H ₂ O	-	537
H ₂ O	β-Siklodekstrin	47.3
H ₂ O	α-siklodekstrin	
3. Reaksiyon		
İzooktan	-	796
1-bütanol	-	666
MeOH	-	344
CH ₃ CN	-	107
H ₂ O		22600
H ₂ O	β-Siklodekstrin	13800

Bu reaksiyonlar üzerinde katalizörlerin etkileri de incelenmiştir. Salting-out tipinde olan LiCl reaksiyonu hızlandırırken, salting-in tipi katalizör olan guanidyum klorid hidrofobik hidrasyonun azalmasına neden olarak reaksiyonu çok fazla hızlandırmaz.

Apolar moleküller ile su molekülleri arasında köprünün kurulmasında rol oynamasıyla β -Siklodekstrin hidrofobik kompleksleşmelerde uygun olup hızlandırıcı etki gösterir. Bunun yanı sıra α -siklodekstrin tam tersine etki gösterir [27].

Grieco[19] suda reaksiyonlar gerçekleştirilebileceğini bildirmiştir. İlk çalışmalar %37'lik sulu formaldehit içerisinde iminyum iyonları ile dienlerin reaksiyonlarına yöneliktir. Bu çalışmaları sonucunda suda Hetero Diels-Alder reaksiyonları gerçekleştirilebilmiştir [19].

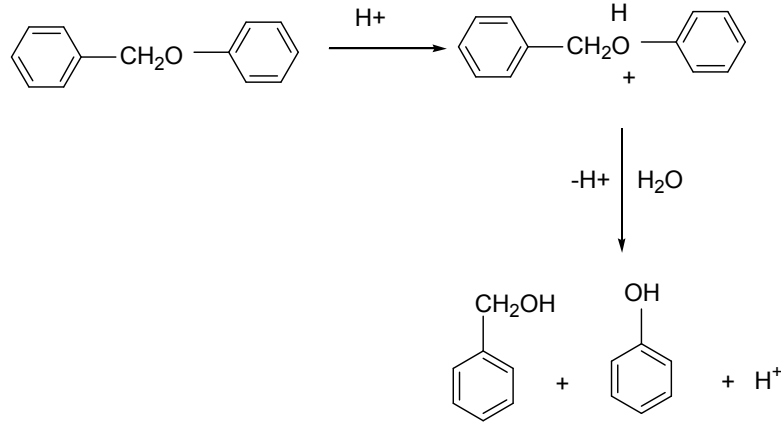
Bu reaksiyonlarda görüldüğü gibi sulu ortamda Hetero Diels-Alder reaksiyonlarının bir çeşidi olan Aza Diels-Alder reaksiyonu gerçekleştirilmiştir [28].

Birçok çalışma gruplarının hidroliz reaksiyonları üzerine çalışmaları ile aşağıdaki tablo elde edilmiştir. Bu tabloda aşırı ısıtılmış suda hidroliz sonucu beklenen ürünler verilmektedir.

Çizelge 2. 6. HTW deki hidrolizden beklenen ürünler [29]

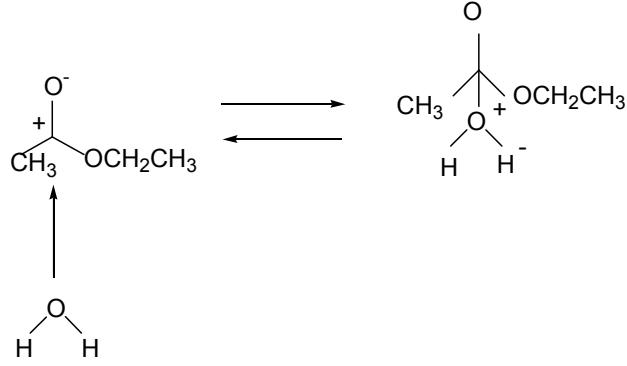
REAKTANT	REAKSİYON
Eterler	$ROR' + H_2O = ROH + R'OH$
Esterler	$RCOOR' + H_2O = RCOOH + R'OH$
Amidler	$RCONH_2 + H_2O = RCOOH + NH_3$
1° Aminler	$RNH_2 + H_2O = ROH + NH_3$
2° Aminler	$RNHR' + H_2O = ROH + R'NH_2$
3° Aminler	$RR'NR'' + H_2O = ROH + R'OH + R''NH_2$
1° Nitroalkanlar	$RCNO_2 + H_2O = RCHO + HNO_3$
2° Nitroalkanlar	$RCNO_2R' + H_2O = RCR'O + HNO_3$
Alkil Halidler	$RX + H_2O = RCHO + 2HX$
1° Gem-dihalidler	$RCX_2H + H_2O = RCHO + 2HX$

Katritzky[29] ve grubunun bir çalışması da kondenzasyon reaksiyonu üzerine olmuştur. Bu tip reaksiyonda bir C, elektrofil tarafından saldırı olmasıyla ve nükleofil olarak davranan halka karbonu içeren bir tip reaksiyondur. Piridin halka karbonları elektrofilik saldırıya karşı deaktive edicidir ve aquatermoliz reaksiyonu vermezler. Buna ters olarak bu reaksiyonlar benzen için yaygındır. Bu substitüsyon genelde orto- ve para- konumunda olur.



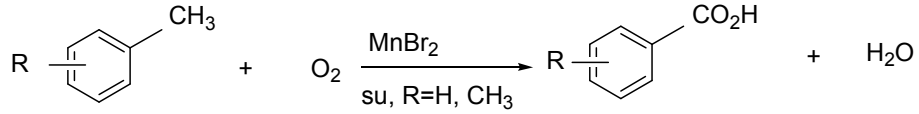
Şekil 2.9. Suda benzil fenil eterin kondenzasyon reaksiyonu [29].

Petra Kramer ve Herbert Vogel[26] esterlerin hidrolizi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalarında sub- ve süperkritik su kullanmışlardır. Çalışmalar sonucu başka bir madde ilavesi yapmaksızın suda hidroliz reaksiyonları gerçekleştirebilmişlerdir. 250-400°C sıcaklıklar arasında ve 23-25 MPa basınç aralığında reaksiyonlardan aldıkları örnekleri GC de analiz etmişlerdir. Etil asetatın bu şartlardaki hidroliz ürünlerinin etanol ve asetik asit olduğu bulunmuştur. Etanol miktarı da 25MPa basınçta ve 250, 350, 380 ve 400°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Sıcaklık 400°C'ın üzerine çıktığında etanolün dehidrate olduğu görülmüştür. Etilasetatın sıvı sıvı faz hidrolizinde sadece etanol ve asetik asit bulunmakla birlikte daha yüksek sıcaklıklarda CO ve CO₂ de bulunmuştur. Bu çalışmalar sonucunda sub kritik bölgede gösterilmektedir. Suyun kritik sıcaklık üzerinde, baskın reaksiyonu suyun nükleofilik saldırısıyla olur.



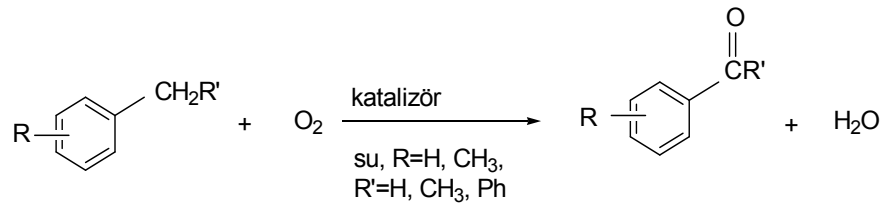
Şekil 2.10. Doymamış esterlerin hidroliz mekanizması [26].

Holliday, Jong ve Kolis[30] adlı bilim adamları alkil aromatiklerin subkritik suda reaksiyonlarını incelemişlerdir. Alkil aromatik bileşiklerinin metal katalizli ortamda subkritik şartlarda aldehit, keton ve asitlere okside olduğunu göstermişlerdir. p-ksilen, o-ksilen, m-ksilen, etilbenzen ve toluen üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Reaksiyon 40-60 dakika arasında gerçekleşirken, katalizör türü ve miktarı da hıza etkili birer parametre olarak gösterilmiştir. İyi verimlerle alkil aromatikler okside edilmişlerdir.



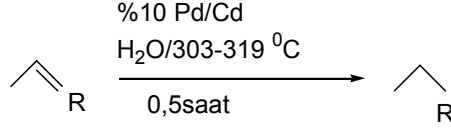
Şekil.2.11. Metil aromatiklerin asitlerle oksidasyonu [30].

Bu çalışmada çeşitli katalizörler kullanılmıştır. Kullanılan katalizörler içinde Mn(II) ve Co(II) ile iyi verimde ürün elde edilirken, KBr katalizöründen aynı verim elde edilememiştir. Genelde geçiş metallerinin bromlu tuzları kullanılmıştır. Alkil aromatiklerin oksidasyonlarını aşağıdaki şekilde özetleyerek vermişlerdir.



Şekil 2.12. Alkil aromatiklerin oksidasyonu [30]

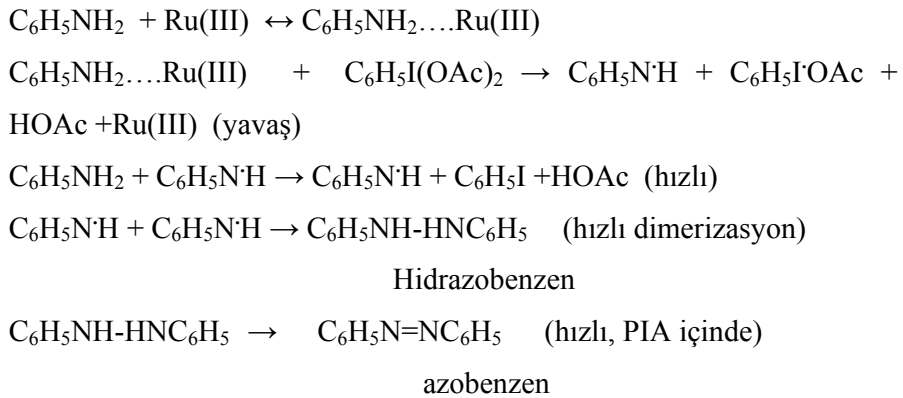
Jennings, Bryson ve Gibson [31] yaptıkları çalışmalarda olefinleri doymuş hidrokarbonlara indirgemişlerdir. Reaksiyonlar 300°C sıcaklıkta ve 1200 -1300 psi basınçta 316 paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak %10 Pd/Cd kullanılmıştır[31].



Şekil.2.13. Olefinlerin indirgenmesi [31].

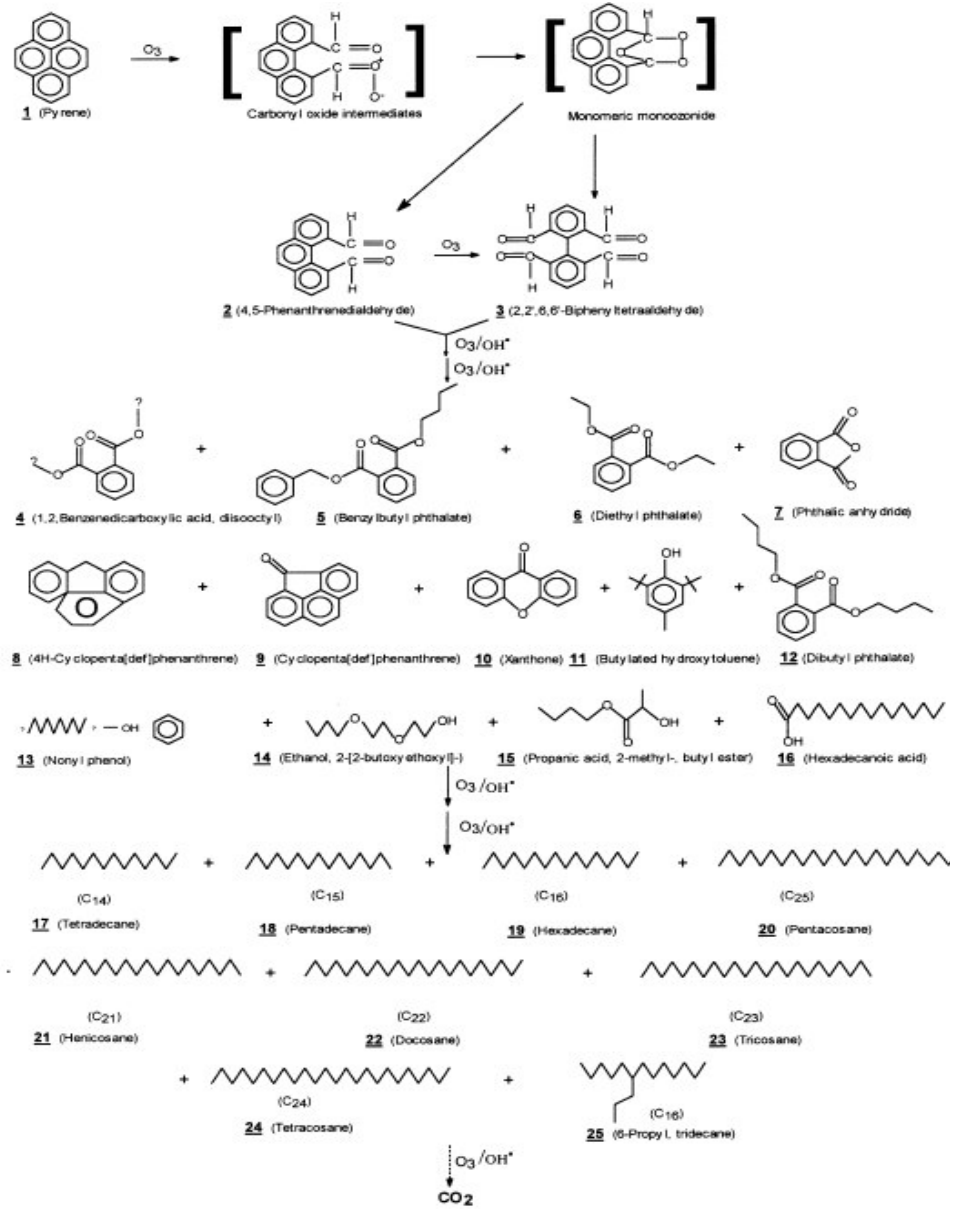
Gontier ve Tuel tarafından Anilin oksidasyonu hidrojenperoksitli ortamda incelenmiştir [36]. Aromatik aminlerin H₂O₂ tarafından oksidasyonunu incelerken geçiş metal tuzlarının oksidasyona etkisini de incelemişlerdir. Ti²⁺, V⁴⁺, Mo⁶⁺ ve Fe³⁺ tuzlarını kullanmışlardır. Oksidasyonu düşük sıcaklıklarda (<100°C) gerçekleştirmişlerdir. Nitrobenzen ve azobenzenin yüksek seçicilikleri oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Reaksiyon 20ml anilin çözeltisinde 70°C sıcaklığa getirildiğinde asıl ürün olarak azobenzene rastlamışlardır.

Pati[32] anilin oksidasyonunu asidik ortamda fenilodosetata (PIA) incelemiştir. Katalizör olarak RuCl₃ kullanmıştır ve radikalik reaksiyon üzerinden yürüyen bir yöntem bulmuştur [32].



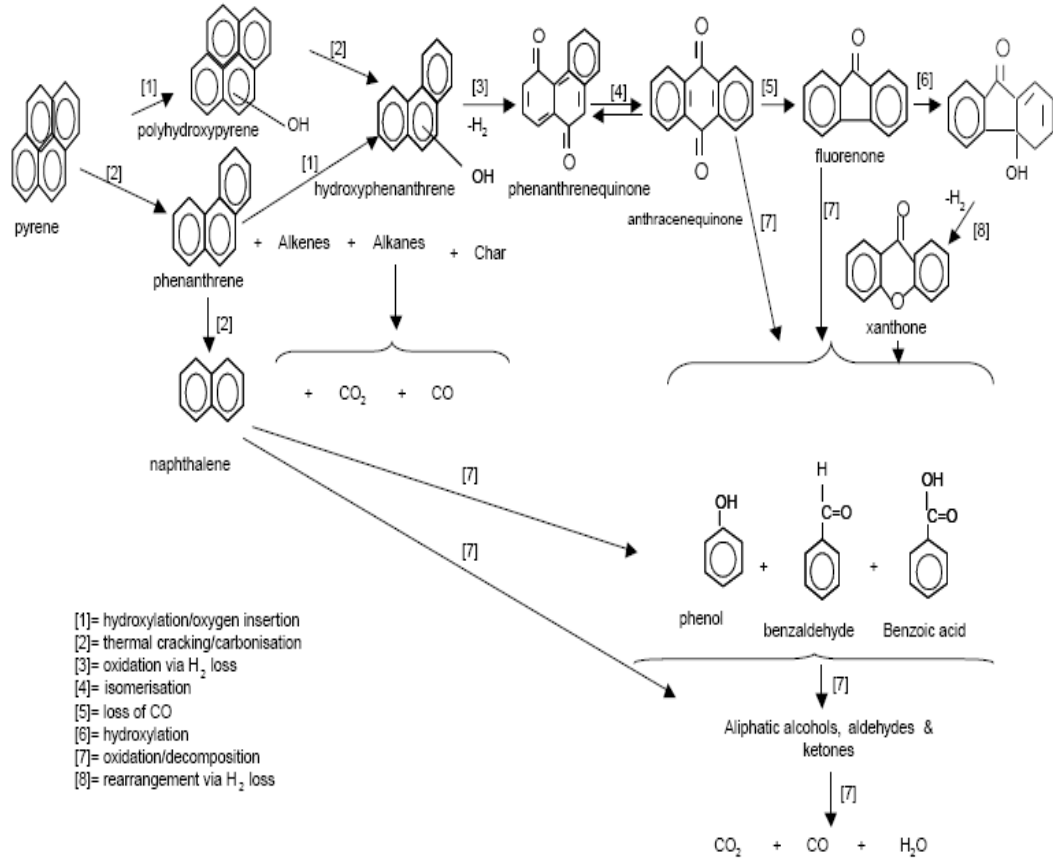
Benzopiren toksik bir poliaromatik hidrokarbondur. Kirilenmiş toprakta bulunan benzopiren ilgili çalışmalar 1995 yılında Klaassen ve grubu tarafından

gerçekleştirilirken, diğer kirletici olan piren ise 1996 yılında Schneider tarafında 1996 da incelenmiştir [37]. Düşük molekül ağırlıklı PAH lar çok kolay şekilde biyolojik bozunmaya uğrarlar [38, 39]. eng, Hong ve Wavrek [40] toksik olan PAH lardan bir tanesi olan Pireni çalışmışlardır. Pirenin oksidasyonuna odaklanmışlar ve oksitleyici olarak ozon kullanmışlardır. Biyolojik bozunmasını inceleyerek COD ve BOD değerlerine bakmışlardır. Oksidasyonu iyi verimle sonuçlandırmışlardır [40].



Şekil 2.14. Pirenin ozonla bozunma şeması [40].

Yang, fenantrenin subkritik su ortamında bozunma ve oksidasyonunu incelemiştir. Deiyonize su ve %3 lük hidrojenperoksitli ortamda gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucunda yüksek verimle reaksiyonlar germeleştirmiştir. 150-300°C arasında gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucu GC-MS ile oksidasyon ürünlerini vermiştir. Fenol, benzoik asit ve ketonlar gibi birçok ürün gözlemlenmiştir [41].



Şekil 2.16. Suda Pirenin oksidasyonu [42].

Onwudili ve Williams, subkritik ve süperkritik su içerisinde pirenin oksidasyonu nu çalışmışlar ve yukarıdaki şemayı vermişlerdir.

Son yıllarda organik kirliliklerin oksidasyonla yok edilmesi ile ilgili çalışmalar artarken; Psillakis, Goula, Kalogerakis ve Mantzavinos naftalinin bozunmasına odaklanmışlardır. PAH'lardan olan naftalini sulu ortamda ultrasonik radyasyonla okside etmişlerdir [43].

3. MATERYAL VE METOT

3. 1. MATERYAL

Tezde kullanılan kimyasal maddelerin ne amaçla kullanıldıkları, nereden temin edildiği ve saflık dereceleri aşağıda belirtilmiştir.

1.Grup Deneyle:

- Anilin azobenzenin sentezi için kullanılmış olup Merck firmasından (CAS No: [62-53-3]) temin edilmiştir. Saflık derecesi %96.
- Metilenklorür (CH_2Cl_2) kinetik çalışmada çözücü olarak kullanılmış olup Merck Firmasından (CAS - No:[75-09-2])temin edilmiştir. Saflık derecesi %99.5'dir.

2.Grup Deneyle:

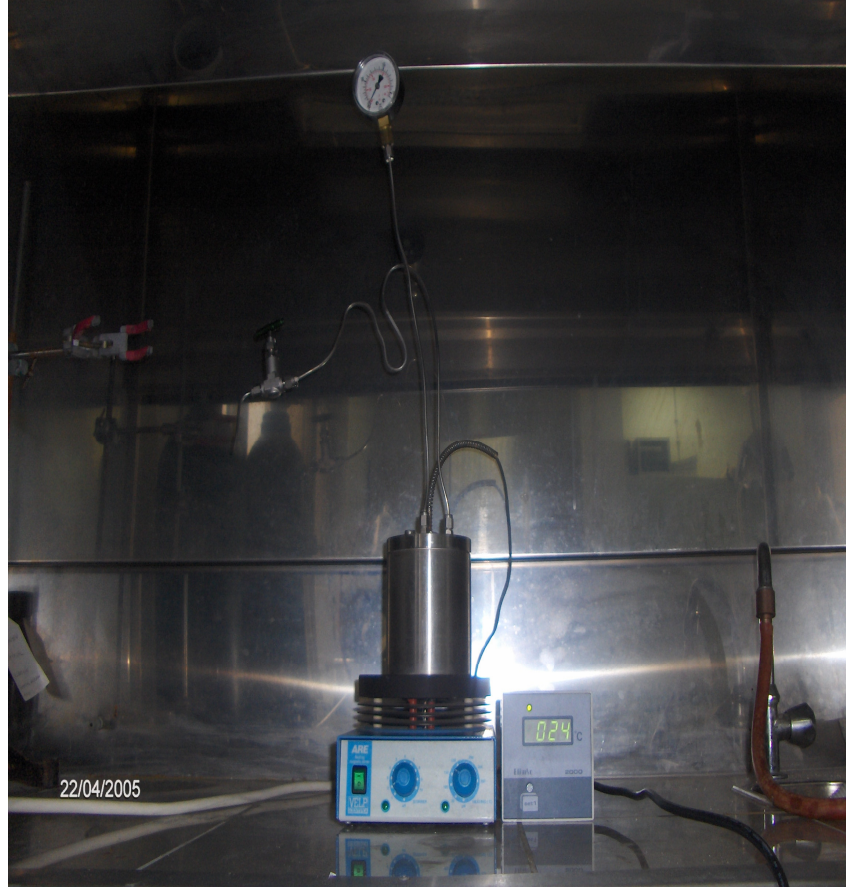
- Piren ve naftalin poliaromatik hidrokarbon olarak bozunma ve oksidasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Poliaromatik hidrokarbon olarak bozunma ve oksidasyon çalışmasında kullanılmıştır. Piren Aldrich (CAS No: [129-00-0]) ve naftalin Aldrich (CAS [91-20-03]) firmasından temin edilmiş olup, saflık dereceleri %98'dir.
- Metilenklorür çözücü olarak kullanılmıştır. Fisher (CAS[75-09-2]) firmasından elde edilmiş olup saflık derecesi %99.9'dur.
- %3 lük Hidrojen peroksit oksidant olarak kullanılmıştır. Fisher (CAS- H_2O_2 [7722-84-1], CAS H_2O [7732-18-5]) firmasından temin edilmiştir.
- 18Ω deionize su (East Carolina Unv. Chemistry Dept. Laboratory)
- Pentadekan iç standart olarak analizlerde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich (CAS No: [629-62-9]) firmasından temin edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan diğer ekipmanlar yüksek basınç reaktörü, dijital termometre, UV spektrofotometredir.

İkinci grup deneylerde kullanılan malzemeler 8 adet çelik reaktör, GC fırını, Gaz kromatografisi ve GC-MS spektrofotometresidir. Kullanılan bu cihazların kullanım amaçları, markaları ve modelleri belirtilmiştir.

1. Grup Deneyler için;

- Yüksek Basınç Reaktörü: Anilin reaksiyonları, diğer bir ifadeyle azobenzen sentezi yüksek basınç reaktöründe gerçekleşmiştir (Şekil 3.1). 316 L paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün içine, çeliğin katalitik etkisini ve reaktörün korozyonunu engellemek amacıyla, yerleştirilen cam hücrede reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 1. Yüksek Basınç Reaktörü

Yüksek basınç reaktörü kapak ve gövde kısımları olarak iki parçadan oluşmaktadır. Oksidasyon ve sentez süresince reaktör içinde basıncı sabit tutmak amacıyla çelik reaktörün gövdesi ile kapağı arasında yüksek sıcaklığa dayanıklı teflon conta yerleştirilmiştir. Ayrıca reaktörün kapak kısmında iç basıncı gösteren bir manometre, örnek almak için örnek valfi ve emniyet valfi yerleştirilmiştir.

- Dijital Termometre: Yüksek basınç reaktöründe yapılan deneylerde, sıcaklık sistemine bağlanan Elimko marka E-2111 Model, 3 dijital bir dijital termometre kullanılmıştır.
- UV Spektrofotometre, reaksiyon ürünlerinin karakterizasyonu ve reaksiyon kinetiklerinin incelemeler için Shimadzu marka UV spektrofotometre kullanılmıştır.

2.Grup Deneyleer için;

- Agilent marka 6850N seri gaz kromatografi sistemi kullanılmıştır.
- GC-MS (5980 GC ve 5970 MSD seri) Hewlett Packard markadır.
- GC fırını Hewlett Packard marka 5890 seri II.
- HP-5 kapiler kolon (30x0.32mm I.D.).
- 2 titanyum ve 6 tane paslanmaz çelik reaktör kullanılmıştır. Bu çelik reaktörler 7.07mL hacime sahip olup 9cm uzunluğundadır.



Şekil 3. 2. Paslanmaz Çelik Reaktör

3. 2. METOT

Anilinin yüksek sıcaklık ve basınçta oksidasyonu ve oksidasyon ürünleri incelemek amacıyla yapılan deneyler yüksek basınç reaktöründe (Şekil 3.1.) gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, reaktör gerekli madde ilavesinden sonra oksidasyon sıcaklığına gelinceye kadar ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında reaktöre oksijen gazı gönderilerek reaksiyon başlatılmıştır. Daha sonra reaktörden belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak başlangıç derişiminden sonraki azalma miktarları UV spektrofotometresi ile tespit edilmiştir.

Anilin 100ml destile su bulunan reaktör içerisine konulmuştur. Yukarıda verilen şekilde reaksiyon başlatılmıştır ve alınan örnekler 7 mL metilenklorür ile 2 defada çekildikten sonra reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Reaktör her deney sonrasında aseton ve ardından saf su ile yıkandıktan sonra tekrar kullanılmıştır.

Yapılan diğer grup deneyimiz Piren ve Naftalinin yüksek sıcaklıktaki bozunma ve oksidasyonudur. Piren ve naftalinin yüksek sıcaklıktaki bozunma ve oksidasyonu değişik sıcaklıklarda incelenmiştir. Bu grup deneylerde 8 tane küçük reaktör kullanılmıştır (Şekil 3.2). Her reaktöre maddeler konulmadan önce korozyonu önlemek amacıyla cam tüpler yerleştirilmektedir. Daha sonraki aşamada tartılan maddeler tüplere konulmaktadır. Bozunma reaksiyonları oksijenli 18Ω'luk deiyonize ve içerisinden He gazı geçirilerek oksijeni uzaklaştırılmış 18Ω'luk deiyonize su ile gerçekleştirilmiştir. Okidasyon reaksiyonlarında ise %3 lük H₂O₂ ile kullanılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda tüpler alınarak su-metilenklorür ekstraksiyonu yapılmış ve örnekler analize hazır duruma getirilmiştir. Ekstraksiyonda her örneğe 5µL iç standart eklenmiştir. Her bir örnek GC-FID ve GC-MS de analiz edilmiştir.

3. 2. 1. Oksidasyon Deneyleri

Anilin için reaksiyon çözeltisi, 0.93 gram anilinın 100ml su içerisinde ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Bu reaksiyonların sıcaklıkları 110°C, 120°C ve 150°C'de tutulmuştur. 150°C üzerine çıkıldığında anilinın tamamen bozunduğu gözlenmiştir.

3.2.2. Bozunma Deneyleri

Pirenden 2.5mg alınarak her bir reaktör içindeki cam tüplere konulmuştur. Reaktörler kapatılmıştır ve GC fırınına yerleştirilmiştir. Bozunma 150°C, 200°C, 250°C, 300°C ve 350°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Reaksiyon süreleri her bir sıcaklık için 30 ve 300 dakika olarak seçilmiştir.

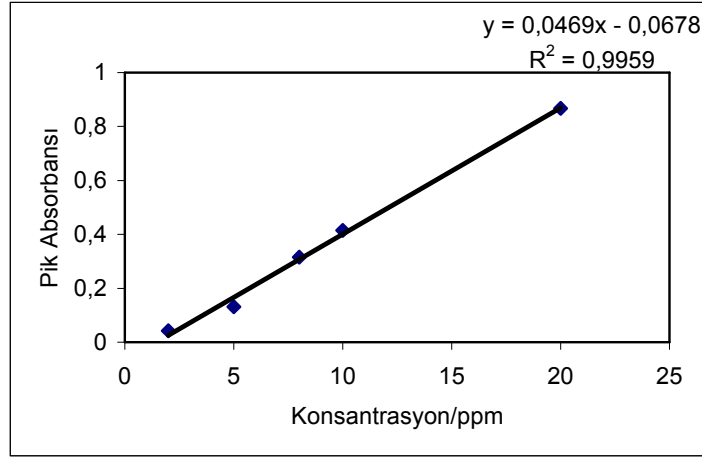
Naftalin için 5mg alınmıştır ve piren ile aynı şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir.

Her iki madde için üç farklı şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir, su, oksijeni uzaklaştırılmış su ve %3'lük hidrojen peroksit .

3. 2. 3. Analitik Yöntem

1.Grup Deneyler için;

Yüksek basınç reaktöründen belirli zaman aralıklarında alınan örnek çözeltilerin kantitatif analizleri UV spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. Anilinın oksidasyon dereceleri incelenmiştir. Tepkime kinetiği incelenerek reaksiyon hız sabitleri, aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Anilin deneylerinde 30, 40, 50, 60, 70. dakikalarda örnekler alınmıştır. UV piklerinin kantitatif analizinde bileşik için kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 3.3). Kalibrasyon eğrisi kullanılarak bileşiğin derişimleri hesaplanmıştır. Her örnek için başlangıç derişimleri dikkate alınarak, ppm cinsinden oksidasyon miktarındaki azalma hesaplanmıştır.



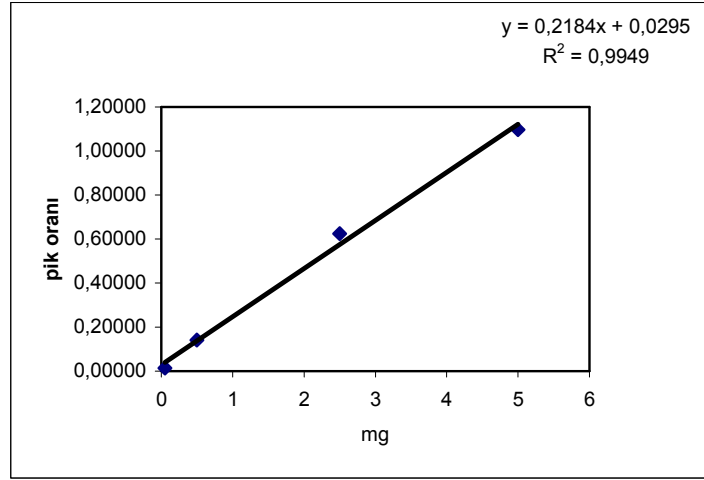
Şekil 3. 3. Anilin'in kalibrasyon eğrisi

2.Grup Deneyler için;

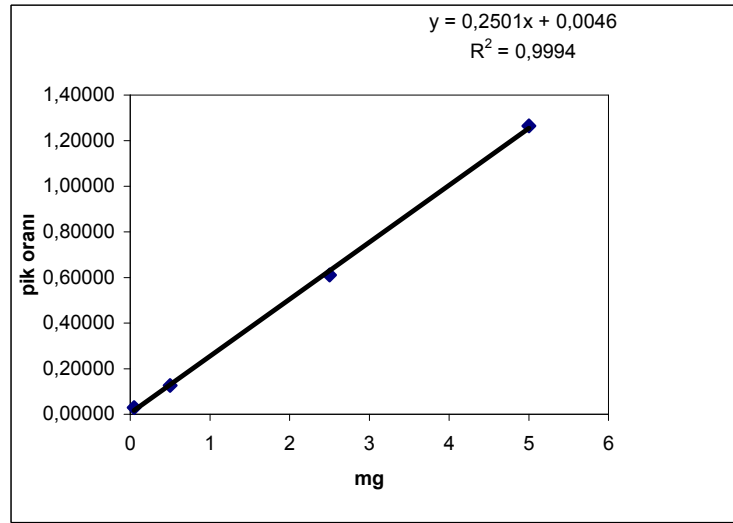
2.5 mg piren her bir reaksiyon hücresine konulmuştur. Oksidasyon için %3'lük hidrojen peroksit kullanılmıştır. Çözücü miktarları tüm deneylerde 3ml'dir. Reaktörler sıkıca kapatıldıktan sonra, GC fırınında istenilen reaksiyon süresi ve sıcaklığında bekletilmiştir. Piren bozunma reaksiyonları için 150°C, 200°C, 250°C, 300°C ve 350°C sıcaklıklarda 30 ve 300 dakikalık sürelerde reaksiyonlar yapılmıştır.

Reaksiyon hücreleri sıcaklık programlı GC fırınında ısıtılmıştır. İlk sıcaklık 30°C olup, dakikada 10°C artarak son sıcaklığa ulaşmakta ve son sıcaklıkta 30 ya da 300 dakika kalmaktadır.

Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra dakikada 10°C sıcaklık düşerek ilk sıcaklığa gelmektedir. Hücreler dikkatlice açıldıktan sonra 4.5 mL metilenklorür ile iki defa da çekme işlemi ile su fazından ayrılma gerçekleştirilmiştir. Her örneğe çekme işleminden önce 5µL iç standart eklenmiştir (pentadekan). Alınan örnekler önce GC-FID ve sonra GC-MS de analiz edilmiştir. Enjeksiyon modu split, enjeksiyon sıcaklığı 275°C olarak ayarlanmıştır. Dedektör sıcaklığı 300°C da tutulmuştur. GC-MS analizlerinde de GC-FID deki aynı sıcaklık programı kullanılmıştır sadece dedektör 280°C sıcaklığa ayarlanmıştır. HP-5 kapiler kolon (30x0.32mm I.D.) kullanılmıştır.



Şekil 3. 4.Pirenin kalibrasyon eğrisi



Şekil 3. 5. Naftalinin kalibrasyon eğrisi

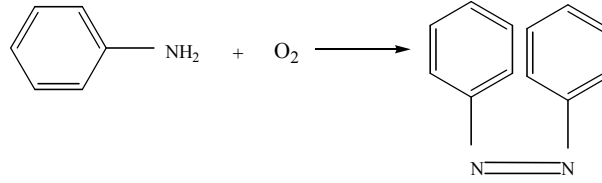
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Anilinin aşırı ısıtılmış sudaki oksidasyonları ilk grup deneyimizdir. Bu yöntemde etki eden etmenlerden sıcaklık ve basınç incelenmiştir.

Piren ve Naftalinin yüksek sıcaklıklardaki bozunması ve oksidasyonu ikinci grup deneylerimizdir.

4. 1. Anilinin Aşırı Isıtılmış Su İçerisindeki Oksidasyonu

Anilinden azobenzen sentezi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Anilin (Vol.A2-303 Ullmann's)

C_6H_7N , M_A 93.13

Renksiz

Yağimsı sıvı

Havada ve günışığında rengi kahverengine dönüşür.

Sudaki çözünürlüğü %3.7

Anilinde suyun çözünürlüğü %5.4

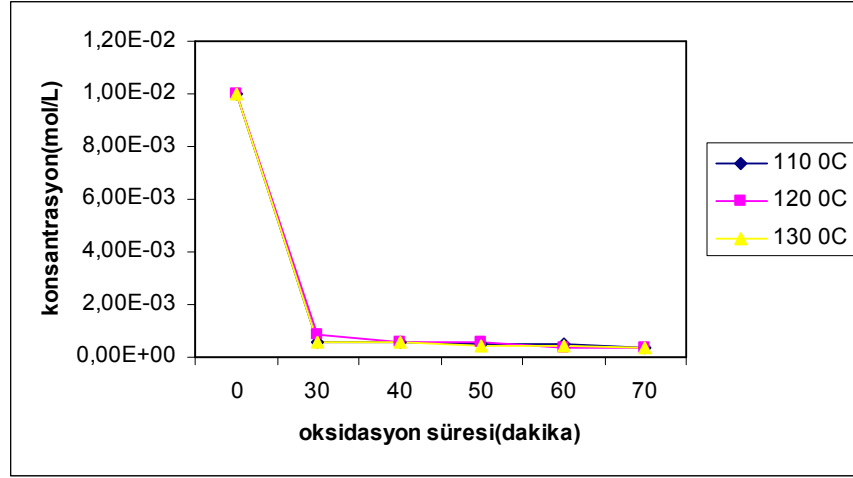
Kritik sıcaklığı $435.6^{\circ}C$

Kritik basıncı 5.30MPa

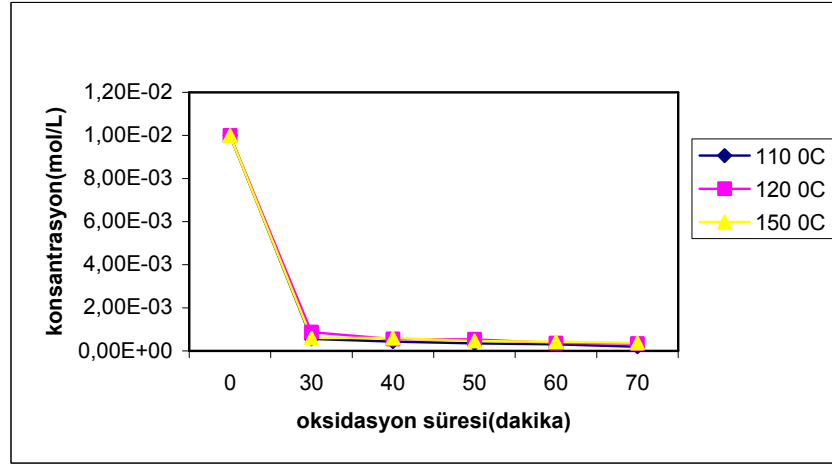
Anilin zayıf bir bazdır ($K_b=3.8 \times 10^{-10}$)

4.1. 1. Sıcaklık Etkisi

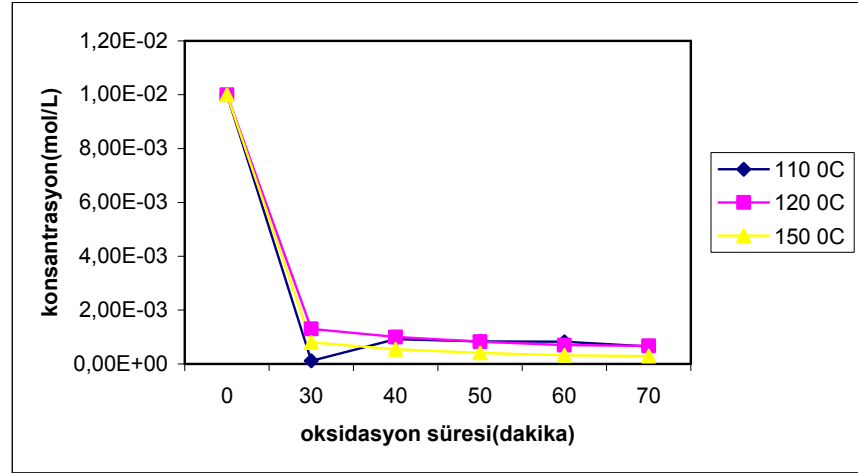
Anilin (0.1mol/L) için sıcaklık etkisi $110-150^{\circ}C$ arasında araştırılmıştır. 10, 20 ve 30 bar basınçlardaki sıcaklık etkisi Şekil 4.1., Şekil 4.2. ve Şekil 4.3. ile aşağıda verilmiştir.



Şekil 4. 1. 931.3 ppm lik Anilin çözeltisinin 10 bar daki oksidasyonu



Şekil 4. 2. 931.3 ppm lik Anilin çözeltisinin 20 bardaki oksidasyonu

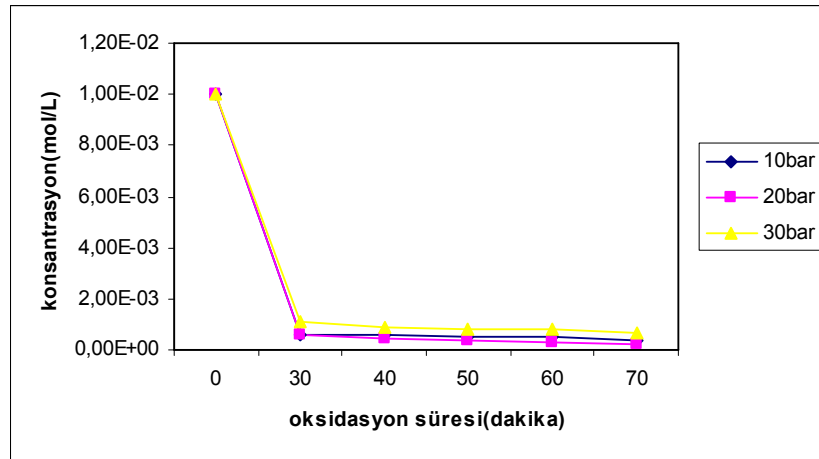


Şekil 4. 3. 931.3 ppm lik Anilin çözeltisinin 30 bar daki oksidasyonu

Grafiklerden de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla moleküllerin kinetik enerjisinin yükselmesi ile beraber suda çözülmüş oksijen miktarı artar ve buna paralel olarak oksidasyon hızı da artmaktadır.

4.1. 2. Kısmi Oksijen Basıncı Etkisi

Anilinin sub kritik su oksidasyonu oksijenin kısmi basıncı 1.0-3.0 MPa arasında değiştirilerek elde edilen zamana bağlı konsantrasyon azalma grafiği Şekil 4.4. de gösterilmiştir.



Şekil 4. 4. Anilinin 110 °C' de oksidasyonuna basıncın etkisi

Oksitleyici olarak kullanılan oksijenin sudaki çözünürlüğü basıncın artmasıyla doğru orantılı olarak artış gösterir. Kısmi oksijen basıncının artmasıyla oksidasyon hızının çok fazla olmamakla birlikte arttığı görülmüştür.

5. 2. Pirenin Bozunma ve Oksidasyonu

Pirenin 150°C, 200°C, 250°C, 300°C ve 350°C sıcaklıklarda ki bozunması ve oksidasyonu incelenmiştir. Aşağıdaki çizelgelerde pirenin bozunma ve oksidasyon sonuçları verilmektedir.

Elde edilen veriler sonucunda oksidant olarak hidrojenperoksit kullanılan deneyler sonucunda yüksek verimle bozunma ve oksidasyonun sağlandığı görülmüştür. Oksidasyon verimi hidrojen peroksit ile %100'e yakınken, içerisinde helyum geçirerek oksijeni uzaklaştırdığımız deneylerde verimin düşük olduğu görülmüştür. Bu da ortamda bulunan çözünmüş oksijenin oksidasyona etkisini göstermektedir.

Reaksiyonlar için sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak bozunma ve oksidasyonun arttığını gözlenmiştir.

Çizelge 4. 1. Piren bozunması (30dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	7	48
200	18	18
250	31	49
300	37	17
350	57	7

Çizelge 4.2.Piren bozunması (300dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	21	72
200	48	100
250	60	21
300	60	21
350	71	9

Çizelge 4. 3. Piren bozunması (oksijeni uzaklaştırılmış su-30dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	20	72
200	31	105
250	38	9
300	47	13
350	70	7

Çizelge 4. 4. Piren bozunması (oksijeni uzaklaştırılmış su-300dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	17	73
200	28	148
250	45	18
300	64	23
350	78	12

Çizelge 4.5. Piren bozunması (H₂O₂-30dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	35	-
200	38	15
250	100	-
300	100	-
350	100	-

Çizelge 4.6. Piren bozunması (H₂O₂-300dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	12	-
200	98	-
250	100	-
300	100	-
350	100	-

4.3. Naftalinin Bozunma ve Oksidasyonu

Naftalinin 150°C, 200°C, 250°C, 300°C ve 350°C sıcaklıklardaki bozunması ve oksidasyonu incelenmiştir. Aşağıdaki tablolar da naftalinin bozunma ve oksidasyon sonuçları verilmektedir.

Naftalin ile yapılan deneylerde en verimli bozunma ve oksidasyon hidrojen peroksit içerisinde gerçekleştirilmiş ve sıcaklık artışı ile oksidasyon hızının arttığı görülmüştür.

Çizelge 4.7. Naftalinin bozunması (30dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	0	-
200	15	53
250	12	57
300	12	11
350	34	16

Çizelge 4. 8. Naftalinin bozunması (300dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	10	205
200	10	50
250	20	31
300	37	30
350	60	24

Çizelge 4. 9. Naftalinin bozunması (oksijeni uzaklaştırılmış su-30dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	25	38
200	11	21
250	30	78
300	19	41
350	39	54

Çizelge 4. 10. Naftalinin bozunması (oksijeni uzaklaştırılmış su-300dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	4	118
200	13	5
250	28	70
300	32	29
350	48	11

Çizelge 4. 11. Naftalinin bozunması (H₂O₂-30dakika)

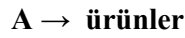
T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	38	-
200	54	22
250	92	-
300	99	1
350	99	-

Çizelge 4. 12. Naftalinin bozunması (H₂O₂-300dakika)

T (°C)	%Bozunma	%RSD
150	50	54
200	100	1
250	100	3
300	100	-
350	100	-

4. 4. Tepkime Kinetiği

Anilinin oksidasyon reaksiyonlarının tersinmez oldukları varsayılmıştır. Buna bağlı olarak oksidasyon süresi t, reaktantların derişimi C_A, tepkime hız sabiti k, tepkime derecesi α alınarak işlemler gerçekleştirilmiştir [1]. Kinetik hesaplamalarda kullandığımız yöntemde bir reaktantlı deney şartları geçerli olmaktadır. Bu deneylerde, tepkimenin yalancı (pseudo) -1. dereceden olduğu varsayılmıştır.



$$-r_A = -dC_A / dt = k' \cdot dC_A^\alpha \quad (1)$$

her iki eşitliğin doğal logaritması alındığında, eşitlik

$$\ln [-dC_A / dt] = \ln (k_2) + \alpha \ln (C_A) \quad (2)$$

lineer denklem yapısını almaktadır.

$\ln [-dC_A / dt]$ değerinin $\ln (C_A)$ ' ya karşı çizilen grafikteki doğrunun eğimi, α tepkime derecesini, kesişme noktası ise tepkime hız sabiti k yı vermektedir.

$\ln [-dC_A / dt]$ verilerinin kullanılmasıyla grafiksel ve polinomal veriler elde edilebilmektedir. Deneysel veriler farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde araştırılmış ve bütün veriler eksponansiyel eşitliğe göre doğru verdiği tespit edilmiştir.

$$C_A = a \cdot e^{-bt} \quad (3)$$

a ve b sabit olmak üzere, eksponansiyel denklemin zamana karşı türevinin grafiğe geçirilmesi ile α ve k değerleri tespit edilmektedir. Tepkimenin oksijen derişimine göre 1. dereceden olduğu varsayılmıştır. Tüm deneylerde oksijen derişimi bütün koşullar için çıkış maddesinden 2 kat daha fazla alınmıştır.

Bu şekilde alınmasının amacı derişimdeki değışimi ihmal edilebilir seviyede tutarak tepkime hız denklemindeki O_2 'nin katsayısını sıfıncı dereceye indirmektir. $-dC_A / dt = k' \cdot C_A^\alpha$ denklemi $k' = k [O_2]$ içermektedir.

Anilin için k hız sabiti 1.01×10^{-2} ile 4.03×10^{-2} (mol/l)^(1- α)/dk arasında, tepkime derecesi 1.08 ile 1.27 arasında bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 4.13 de verilmiştir.

Çizelge 4. 13. Anilinin farklı sıcaklık ve basınçlardaki k' ve α değerleri

Sıcaklık(⁰ C)	PO ₂ (MPa)	$k'/(mol/l)^{(1-\alpha)}/min$	α
110	1.0	4.03×10^{-2}	1.08
110	2.0	3.39×10^{-2}	1.15
110	3.0	1.01×10^{-2}	1.27
120	1.0	3.8×10^{-2}	1.11
120	2.0	3.7×10^{-2}	1.12
120	3.0	2.14×10^{-2}	1.16
150	1.0	2.48×10^{-2}	1.15
150	2.0	3.64×10^{-2}	1.12
150	3.0	3.98×10^{-2}	1.11

Tepkime aktivasyon enerjisi değerleri,

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

denkleminin iki tarafının doğal logaritması alınarak aşağıdaki eşitlikten elde edilmiştir.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

$\ln(k)$ fonksiyonu $1/T$ (K) değerine karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun değeri bulunabilir. Aktivasyon enerjisi (E_a) değeri grafiğin eğiminin evrensel gaz sabiti R (8.314kJ/mol) ile çarpımından hesaplanmıştır. Arrhenius sabiti A ise, doğru denkleminin kesişme noktasından bulunmaktadır.

Katalizörsüz ortamda yapılan anilinin oksidasyon reaksiyonları sonucu bulunan Aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius sabiti(A) değerleri aşağıdaki Çizelge4.14 de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Anilinin farklı oksijen basınçlarda aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabiti değerleri

p_{O_2} (MPa)	E_a (kJ/mol ⁻¹)	A
1.0	34	$10,64 \times 10^{+2}$
2.0	2.25	$70,15 \times 10^{-3}$
3.0	36	$9,546 \times 10^{+2}$

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda kimyasal yöntemler sonucunda toksik ve tehlikeli atıkların miktarlarının arttığı görülmektedir. Bu nedenle çevre dostu ve ucuz yöntemler araştırılmış, bunlardan en göze çarpanı olarak aşırı ısıtılmış su ve sub kritik su ile yapılan çalışmalar ilgi odağı olmuştur. Sub-kritik su oksidasyonu organik kirliliklerin yok edilmesi için ve organik reaksiyonlarda alternatif çözücü olarak kullanılarak çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada aşırı ısıtılmış su içerisinde oksidasyon ve bozunma reaksiyonlarına odaklanılmıştır. Biz ilk olarak su içerisinde anilinden azobenzene sentezi ve oksidasyon kinetiğini inceledik.

Anilinin oksidasyon reaksiyonları yüksek basınç reaktöründe gerçekleşmiştir (Şekil 3.1). Reaksiyon sıcaklık aralığı 110-150°C ve kısmi oksijen basıncı sırasıyla her sıcaklık değeri için 1.0, 2.0 ve 3.0MPa olarak belirlenerek oksidasyon deneyleri yapılmıştır.

Anilin oksidasyon deneylerinin sonuçları ve karşılaştırılmaları için UV spektrofotometre kullanılmış. Yapılan deneyler sonucunda 10bar basınç altında gerçekleşen deneylerde başlangıç derişimi 1×10^{-2} mol/L den 3.42×10^{-4} mol/L ye kadar, 20bar deneylerinde 1.97×10^{-4} mol/L'ye ve 30bar deneylerinde 2.9×10^{-4} mol/L ye düştüğü görülmüştür.

Reaksiyonlarda 10 bar basınç ile 110, 120 ve 150°C için elde edilen verimler sırasıyla %96.5 , %96 ve %96.2 olarak bulunmuştur.

20 bar basınçtaki deneyler için 110, 120 ve 150°C için elde edilen verimler sırasıyla %98, %96.6 ve %96.2 ve 30 bar deneyleri için sırasıyla %93.5, %93.3 ve %97.1 olarak elde edilmiştir.

Anilinin oksidasyonunun sıcaklığa bağlı olduğu görülmüştür. Kısmi oksijen basıncının değiştirilmesi ile oksidasyon şu şekilde değişir. Örneğin 110°C sıcaklıkta basınç 10bar iken verim %96.5, basınç 20 bar iken verim %98 e çıktığı görülmüştür. Bu nedenle yapılan oksidasyon çalışmalarında oksijen basıncının artışı ile oksidasyon veriminin yükseldiği tespit edilmiştir. Fakat oksijen miktarının çok arttırılması sonucu ürün azobenzende kalmayıp farklı oksidasyon ürünlerine dönüşmektedir.

İkinci grup deneylerimiz sub-kritik ortamda PAH olan piren ve naftalinin bozunma ve oksidasyon deneyleridir. Bu iki PAH 100, 200, 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonları incelenmiştir.

Pirenin bozunma ve oksidasyon deneyleri küçük paslanmaz çelik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 da bozunma yüzdeleri verilmektedir. Reaksiyon ortamı olarak su, içerisinden helyum geçirilerek oksijeni alınan su ve hidrojen peroksit kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. En yüksek oksidasyonun hidrojen peroksit içerisinde olduğu tespit edilmiştir. %100 verim bulunmuştur. Su kullanılarak yapılan 30 dakikalık 150°C da oksidasyonda verim %7 iken sıcaklık 350°C olduğunda oksidasyon %57 ye artmıştır. Aynı durum hidrojen peroksit içerisinde olan reaksiyonlarda görülmüştür. 30 dakikalık 150°C oksidasyondaki %12 lik verim sıcaklık 350°C arttırıldığında %100 e artmıştır. Oksidasyon deneylerinde iki farklı zaman 30 ve 300 dakikalık deneyler yapılmıştır. 300 dakikalık deneylerde en yüksek verim elde edilmiştir.

Naftalin oksidasyon deneyleri de piren oksidasyon deneyleri ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve zaman parametreleri değişken olarak tutularak deneyler yapılmış ve oksidasyonlar yüzde olarak Çizelge 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12 de verilmiştir. Suda ve hidrojen peroksitte olan reaksiyonlar karşılaştırılırsa oksidasyon verimi piren deneylerindeki gibi hidrojen peroksit içerisinde daha yüksek verimle gerçekleştirilmiştir. Naftalin için 30 dakikalık deneylerimizden olan 150°C deneyinde bozunma ve oksidasyonun olmadığı fakat sıcaklık artışı ile oksidasyonun olduğu tespit edilmiştir. 350°C da %34 bozunma görülmüştür. Aynı şartlarda 300 dakikalık deneylerde ise %10 dan %60'a kadar bir artış görülmüştür. Oksidasyon ortamı olarak hidrojen peroksit ile 30 dakikalık deneyler %38 den %99 a artarken, 300 dakikalık deneylerde %50'den %100'e artış bulunmuştur. Bulunan veriler sonucunda zaman ve sıcaklık artışı ile bozunma ve oksidasyonun arttığı tespit edilmiştir.

Oksidasyon ürünleri için GC-MS de araştırmalar yapılmıştır. Piren ve naftalin için oksidasyon ürünleri bulunmuştur. Bunlardan bazıları piren için benzoik asit, naftalin, 1-metilpiren; naftalin için benzoik asit, fenol gibi ürünler görölmüştür. Bu konudaki çalışmalarımız halen devam etmektedir.

Çalışmamız sonucunda normal şartlarda birkaç basamakta gerçeleştirilen anilinden azobenzen sentezi aşırı ısıtılmış su ortamında kontrollü olarak yüksek verimle gerçeleştirilmiştir. Ayrıca biyolojik olarak parçalanması güç olan piren ve naftalin gibi büyük molekülü maddeler içeren model endüstriyel atık sulara alternatif bir temizleme yöntemi uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Gizir, A.M. PhD Thesis Submitted to the School of Chemistry Leeds University, Leeds, (1998)
- [2] Mutluay, H. Ve Demiray, A. “Su Kimyası”, Beta basım, İstanbul, (1996)
- [3] Amantini, D., Friguelli, F., Pinzo, F. And Vaccaro, L. “Water, a clean, inexpensive and re-usable reaction medium”, Gren Chemistry, **3**, 229-232, (2001)
- [4] Sarıkaya, Y. “Fizikokimya”, Gazi Kitapevi, Ankara (2000).
- [5] Mortimer, C. E. “Modern Üniversite Kimyası”, Çağlayan Kitapevi, Ankara(1993)
- [6] Conolly, J.F. “Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Temperature”, J. Chem. Eng., Data, **11**:13,(1966)
- [7] Pitzer, K. S., Palaban, R.T. “Thermodynamics of NaCl in Steam”, Geochimica et. Cosmochimica Acta, **50**:1445-1454,(1986)
- [8] Aiya, N. Ve Savage, P. E. “Roles of Water for Chemical Reactions in high temperature Water”, Chem. Rewievs, 102, (2002)
- [9] Clifford, T. “Clean Solvents”, Education in Chemistry-March (2002)
- [10] Savage, P. E., Li, R., Szmukler, D. “2-Clorophenole Oxidation in Supercritical Water”, Global Kinetics and Reaction Products., **39(1)**:178-187,(1993)
- [11] Lee, D.S., Gloyna, E.F.”Efficiency of H₂O₂ and Supercritical Water Oxidation of 2, 4-dichlorophenol and Acetic acid”, The Journal of Supercritical Fluids., **3**:249-255,(1999)
- [12] Shaw, R.V. , Thomas, B.B., Antony, A.C., Charles, A.E., Franck, E.U. “Supercritical Water-A Medium for Chemistry”, Chem. Eng. News., Dec.23,**26**:(1991)
- [13] Thomason, T.B., Model,M. “Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes”, Hazardous Waste., 1:453-464,(1984)
- [14] Lin, S.H., Ho, S.J.”Catalitic Wet Air Oxidation of High Strenght Industrial Wastewater”, Applied Catalysis,B. Environmental.,**9**:433-447,(1996)
- [15]. Devlin, H.R., Haris, I.”Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen”, Ind. Eng. Chem. Fundam., **23**: 386-392 (1983)

- [16] Yue, P.L. "Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment", *Wat. Sci. Tech.*, **35(4)**: 189-196 (1997)
- [17] Zimmerman, F. J. "Destructive Oxidation of Organic Matter in Wastewater Disposal", *Chem. Abstr, British Patent*, **48**:706686,9596,(1954)
- [18] Gloyna, Li, L., Bravo, E. F. "General Kinetic Model for Wet Air Oxidation of Organic Compounds", *AtchE. Journal.*, **37(11)**: 1687-1697,(1991)
- [19] Grieco P. "Organic Synthesis in Water", (1998)
- [20] Akiya N. ve Savage P. E. "Role of Water for Chemical Reactions in High Temperature Water", *Chem. Rewievs*, **102**.(2002)
- [21]. Lubineau A. and Auge J. "Water as Solvent in Organic Synthesis", *Topic in Current Chemistry*, **206**, (1999)
- [22] J. Donlagic, J. Levec, *Appl. Catal. B* 17 (1998)
- [23] Mishra S. V., Mahajani V. M., Joshi J. B., *In. Eng. Chem. Res.* 43 (1995) 2
- [24] Roche P., Ormand P., Sarasa J., Martina A., A.Puig, Overelleiro J. L., "Combinated preozonation and chemical coagulation of a spillage compased of aniline and its derivatives, in: *Proceedings of the GRUTEE, Poitiers, France*, 29-30, (1994)
- [25] L. Oliviero, J. Barbier, Jr., D. Duprez, *appy. Catal. B: Envirenmental* **40**, 163-184, (2003)
- [26]. A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3rd. Edution, Longmans, London, , p. 628 (1956)
- [27] Lubineau A. ve Auge J. "Water as Solvent in Organic Synthesis", *Topic in Current Chemistry*, **206**, (1999)
- [28] Akiya, N. ve Savage, P. E. "Roles of Water for Chemical Reactions in Water", *Chem. Rewievs*, **102**, 299-406, (1996)
- [29] Katrizky, A. R. ve Alin, S. M. "Aquatermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water", *Journal of Supercritical Fluids*, **16**: 189-206, (2000)
- [30] Holliday, R. L.,Jong, B. Y. M. ve Kolis, J. W. "Organic Synthesis in subcritical Water of Alkyl Aromatics", *Journal of Supercritical Fluids*, **12**,: 255-260, (1998)

- [31] Jennings, J. M., Bryson, T. A., ve Gibson, J. M. "Catalytic Redyction in subcritical Water", *Green Chemistry*, April (2002)
- [32] Pati S. C., Behera D. N., Mishra M., *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.* 49A-5, 538 (1983)
- [32] Diels,O.,Alder, K.,Syntheen in der Hydroaromatische Reinhe,Ann. Chem., **490**,243-257(1931)
- [33] Harvey R.G. "PolysiclicAromatic Hydrocarbons" Wiley-VHC,New York (1997)
- [34] Charles E. S. "Chemical carcinoges", ACS Monograph **173**, ACS, 245-314, (1976)
- [35] Keith L. H.and TelliardW. A. "priority pollutatnts:1-A perspective view", *Env. Sci. Technol.* **13**(4), 416-423, (1979)
- [36] S. Gontier, A. Tuel, *Apply. Catal. A*,118 (1994)
- [37] Schneider J., Grosser R., Jayasimhulu K., Xue W. And Warshhawsy Degration of Pyrene,benz[a]anthracene, and benzo(a)pyrene by mycrobacterium sp. Strain RJGII-135, isolated from a former caol gasification site.*Appl. Environ. Microbiol.***13**, 13-19, (1996)
- [38] Cutright T. J. And Lee S. Microoragnism&matobolic pathways for remendation of PAH contaminated soil.*Fresenius Envir. Bull.* **3**, 413-421, 1994)(Mucnerova D. And Ausgutin J.,Fungal metabolism and detoxificition of Poliaromatic hydrocarbons: A review. *Bioresourse Techol.* **48**, 97-106,1994)
- [39] Wilson S. C. and Jones K. C., "Bioremendationof soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs): A rewiev. *Envrn. Pollution*" **81**, 229-249 (1993)
- [40] Zeng Y.,Hong P.K. and Warvek D.A., "Chemical-Biological Treatment of Pyrene", *Wat. Res.*, **34**,1157-1172, (2000)
- [41] Yang Y., Hilderbrand F., "Phenantrene Degradation in Subcritical Water" *Analytical Chemica Acta*, (2005)
- [42] Onwudili J.A., Williams P.T., "Flamless incinertion of pyrene under sub-critical and supercritical water conditions" *Fuel*, 1-9, (2005)

- [43] Psillakis E., Goula G., Kalogerakis G., Mantzavinos ., “Degradation of Polycyclic Hydrocarbons in Aqueous Solutions by Ultrasonic Irradiation”, *Journal of Hazardous Material*, **B108**, 95-102, (2004)
- [44] Kayan B., “Nitroaromatik Bileşiklerin Subkritik Su oksidasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, (2004)

ÖZGEÇMİŞ

1980'de Osmaniye'de doğdum. ilk, orta ve lise eğitimimi burada tamamlayarak 1998 yılında Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdim. 2002 yılında lisans eğitimimden mezun oldum. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisansa başladım.