

154993

**NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN SUBKRİTİK SU
OKSİDASYONU**

BERKANT KAYAN

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

Kimya Anabilim Dalı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

**MERSİN
Temmuz-2004**

Bu tezin gerek 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
Yrd. Doç. Dr. A. Murat GİZİR

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Özden BAŞTÜRK

Jüri Üyesi
Yrd. Doç. Dr. Ferruh ERDOĞDU

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun .02...../07...../2004..tarih ve 2004..20./...295..... 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

Subkritik su oksidasyonu (Islak hava oksidasyonu), yakıp kül etme ve biyolojik yöntemler için oldukça derişik olan atık suların ve kirleticilerin temizlenmesinde başvurulan etkin yöntemlerin başında gelmektedir.

Nitroaromatik bileşiklerin çevresel kirliliğe katkısı başlıca patlayıcı ve polimer endüstrisinde kullanımından kaynaklanmaktadır. Modern patlayıcılar azot içerikli organik bileşikler olup, bunların patlamasıyla daha küçük gaz moleküllü oluşmaktadır (N_2 , H_2 ve CO_2). Nitroaromatik bileşiklerin kendilerinin zehirli olmasının yanında, bu bileşiklerin çevresel ortamda biyokimyasal dönüşüm ürünlerinin de bu bileşikler kadar zehirli veya daha zehirli olabildikleri bilinmektedir.

Bu çalışmada, nitroaromatik bileşiklerin farklı sıcaklık ve oksijen basınçlarında subkritik su oksidasyonu (Islak hava oksidasyonu) hızı araştırılmıştır. Oksidasyon deneyleri, farklı sıcaklıklarda ve oksijen kısmi basınçlarında içi cam kaplı yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) kullanılmış, farklı katalizör derişimlerinde katalitik etki incelenmiştir.

Tepkime ortamında eser miktarda Cu^{2+} iyonun bulunduğu duruma göre bu iyonun derişiminin arttırılmasıyla 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol oksidasyon hızı yaklaşık olarak on kat artmıştır, bakır iyonu 2,4-dinitrotoluen için katalitik etki göstermemiştir.

Anahtar Kelimeler: Subkritik su oksidasyonu, Islak hava oksidasyonu, Nitroaromatik bileşik, Bakır sülfat, 2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin, 4-nitrofenol.

ABSTRACT

Wet air oxidation (WAO) is an attractive treatment for waste streams which are too dilute to incinerate and too concentrated for biological treatment.

Environmental contamination by aromatic nitro compounds is associated mainly with explosive and polymer industries. Modern explosives are nitrogen-containing organic compounds with the potential for self-oxidation to small gaseous molecules (N_2 , H_2 and CO_2). Nitroaromatic compounds are toxic. In addition to this, their environmental transformation products are also more toxic as the parent nitro aromatic compounds.

In this study the rates of wet air oxidation of Nitroaromatic compounds in the presence of excess oxygen and at different temperature and oxygen pressure were investigated. Oxidation experiments were carried out at different temperatures and oxygen partial pressures in glass vessel-inserted stainless steel reactor. Copper sulphate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) was used as a catalyst, and effect of catalyst loading was studied by varying the concentration.

In this research, addition of trace amounts of Cu^{2+} ions in the reaction media, 2-nitrotoluidine and 4-nitrophenol oxidation nearly ten times even if it exists in trace amounts in reaction medium. On the other hand, copper did not show catalytic effect on the oxidation of 2,4-dinitrotoluene.

Key words: Wet Air Oxidation, Nitroaromatic compounds, Copper sulfate, 2,4-dinitrotoluene, 2-nitrotoluidine, 4-Nitrophenol

TEŞEKKÜR

Araştırmamı yönlendiren, değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. A. Murat GİZİR'e, mevcut olanaklardan yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Fatih KÖLELİ'ye, beni her zaman destekleyen arkadaşlarım Arş.Gör. Didem BALUN, Arş.Gör. Ersan TURUNÇ ve Arş.Gör. Gün BİNZET'e, Kimya Bölümü öğretim elemanlarına, TOC analizlerinin yapılması için olanaklarından yararlanmamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Oktay ERBATUR'a, analizlerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Belgin GÖZMEN ve Arş.Gör. Osman Malik ATANUR'a, ayrıca teyzelerim Feime ÇAKAR, Azize KILIÇ ve sevgili aileme sonsuz teşekkürler.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI.....	3
2.1. SU VE ÖNEMİ.....	3
2.2. SU KİRLİLİĞİ VE TEMİZLENMESİ.....	5
2.3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR.....	7
2.3.1. Süperkritik Akışkanların Tanımı.....	7
2.3.2. Süperkritik Akışkanların Özellikleri.....	9
2.3.2.1. Yoğunluk.....	9
2.3.2.2. Difüzyon Katsayısı.....	9
2.3.2.3. Vizkozite.....	10
2.4. SÜPERKRİTİK SU.....	10
2.4.1. Süperkritik Suyun Özellikleri.....	12
2.4.1.1. Dielektrik Sabiti.....	12
2.4.1.2. İyonlaşma Sabiti.....	12
2.4.1.3. Difüzyon Katsayısı.....	12
2.4.1.4. Vizkozite.....	12
2.4.1.5. Isı Kapasitesi.....	12
2.4.1.6 Yoğunluk.....	13
2.4.2. Süperkritik Su Oksidasyonu (SCWO).....	19
2.4.3. Subkritik Su Oksidasyonu (WAO).....	21
2.4.4. Homojen ve Heterojen Katalizörler.....	23

2.5. SUBKRİTİK SU OKSİDASYONU	
İLE İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	26
2.5.1. Karboksilli Asitlerin Subkritik Su Oksidasyonu.....	26
2.5.2. Fenol ve Sübstüte Fenollerin Subkritik Su Oksidasyonu.....	30
2.5.3. Nitroaromatik Bileşiklerin Oksidasyonu.....	36
2.5.4. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	37
3. MATERYAL ve METOT.....	47
3.1. MATERYAL.....	47
3.2. METOT.....	51
3.2.1. Oksidasyon Deneyleri.....	52
3.2.2. Analitik Yöntem.....	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	54
4.1. 2,4-Dinitrotoluen'in Subkritik Su Oksidasyonu.....	54
4.1.1. Sıcaklık Etkisi.....	55
4.1.2. Kısmi Oksijen Basıncı Etkisi.....	56
4.1.3. Katalitik Etki.....	58
4.2. 2-Nitrotoluidin'in Subkritik Su Oksidasyonu.....	59
4.2.1. Sıcaklık Etkisi.....	59
4.2.2. Kısmi Oksijen Basıncı Etkisi.....	60
4.2.3. Katalitik Etki.....	62
4.3. 4-Nitrofenol'ün Subkritik Su Oksidasyonu.....	64
4.3.1. Sıcaklık Etkisi.....	64
4.3.2. Kısmi Oksijen Basıncı Etkisi.....	66
4.3.3. Katalitik Etki.....	67
4.4. Toplam Organik Karbon Analizleri (TOC).....	70
4.5. Nitroaromatik Bileşiklerin Tepkime Kinetiği.....	72
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	80
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Farklı Atık Sulara Uygulanan Fiziksel ve Kimyasal Prosesler.....	6
Çizelge 2.2. Farklı Atık Sulara Uygulanan Termal Prosesler.....	6
Çizelge 2.3. Farklı Atık Sulara Uygulanabilir Biyolojik İşlemler.....	7
Çizelge 2.4. Bazı Bileşiklerin Kritik Özellikleri.....	8
Çizelge 2.5. Sıvıların, Gazların ve Süperkritik Akışkanların Bazı Fiziksel Özellikleri.....	9
Çizelge 2.6. Normal Koşullarda ve Süperkritik Koşullarda Suyun Özellikleri.....	10
Çizelge 2.7. Bazı İnorganik Tuzların Süperkritik Suda Çözünürlükleri.....	11
Çizelge 2.8. Fenol ve Sübstitüe Fenollerin Fiziksel Özellikleri.....	30
Çizelge 2.9. Bazı Moleküllerin Toksik Limitleri.....	41
Çizelge 3.1. Ters-faz HPLC’de Sıklıkla Kullanılan Çözücüler ve Özellikleri.....	51
Çizelge 4.1. 2,4-Dinitrotoluen’in Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda TOC Değeri.....	70
Çizelge 4.2. 2-Nitrotoluidin’in Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda TOC Değeri.....	71
Çizelge 4.3. 4-Nitrofenol’ün Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda TOC Değeri.....	71
Çizelge 4.4. 2,4-Dinitrotoluen’in Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda k' ve α değerleri.....	74
Çizelge 4.5. 2-Nitrotoluidin’in Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda k' ve α değerleri.....	74
Çizelge 4.6. 4-Nitrofenol’ün Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda k' ve α değerleri.....	75

Çizelge 4.7. 4-Nitrofenol'ün TOC Analizleri sonucunda	
Belirlenen Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda k ve α değerleri.....	76
Çizelge 4.8. 2,4-Dinitrotoluen'in Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda	
Ea ve A değerleri.....	77
Çizelge 4.9. 2-Nitrotoluidin'in Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda	
Ea ve A değerleri.....	78
Çizelge 4.10. 4-Nitrofenol'ün Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda	
Ea ve A değerleri.....	78
Çizelge 4.11. 4-Nitrofenol'ün TOC Analizleri Sonucu	
Belirlenen Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda Ea ve A değerleri.....	79



ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Subkritik ve Süperkritik Suyun Faz Diyagramı.....	4
Şekil 2.2. Suyun Dielektrik Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi.....	14
Şekil 2.3. Suyun İyonlaşma Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi.....	15
Şekil 2.4. Suyun Vizkozitesinin Sıcaklık ve Basınçla Değişimi.....	16
Şekil 2.5. Suyun Isı Kapasitesinin (Cp) Sıcaklık ve Basınçla Değişimi.....	17
Şekil 2.6. Suyun Yoğunluğunun Sıcaklık Değişimi.....	18
Şekil 2.7. Düşük Molekül Ağırlıklı Karboksilli Asitlerin Katalizör Yüzeyinde Gerçekleştirdiği Düşünülen Oksidasyon Mekanizması.....	28
Şekil 2.8. Maleik Asitin Subkritik Su Oksidasyonu için Önerilen Mekanizma.....	29
Şekil 2.9. Fenol'ün Oksidasyon Mekanizması.....	35
Şekil 2.10. Anilin'in Oksidasyon Şeması.....	45
Şekil 2.11. Anilin'in Oksijen ile Oksidasyonu.....	46
Şekil 3.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi.....	48
Şekil 3.2. Oksidasyon Deney Düzeneği.....	49
Şekil 3.3. 2,4-Dinitrotoluen için Kalibrasyon Eğrisi.....	53
Şekil 3.4. 2-Nitrotoluidin için Kalibrasyon Eğrisi.....	53
Şekil 3.5. 4-Nitrofenol için Kalibrasyon Eğrisi.....	54
Şekil 4.1. 18,2 ppm'lik 2,4-Dinitrotoluen çözeltisinin 10 bar'da Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	55
Şekil 4.2. 18,2 ppm'lik 2,4-Dinitrotoluen çözeltisinin 10 bar'da Katalizörlü Ortamda Oksidasyonu.....	55
Şekil 4.3. 18,2 ppm'lik 2,4-Dinitrotoluen çözeltisinin 180 °C'de Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	56

Şekil 4.4. 18,2 ppm'lik 2,4-Dinitrotoluen çözeltisinin 180 °C'de Katalizörlü Ortamda Oksidasyonu.....	57
Şekil 4.5. 18,2 ppm'lik 2,4-Dinitrotoluen çözeltisinin 180 °C'de Katalizörlü ve Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	58
Şekil 4.6. 15,2 ppm'lik 2-Nitrotoluidin Çözeltisinin 10 bar'da Katalizörlü Ortamda Oksidasyonu.....	59
Şekil 4.7. 15,2 ppm'lik 2-Nitrotoluidin Çözeltisinin 10 bar'da Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	60
Şekil 4.8. 15,2 ppm'lik 2-Nitrotoluidin Çözeltisinin 200 °C'de Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	60
Şekil 4.9. 15,2 ppm'lik 2-Nitrotoluidin Çözeltisinin 200 °C'de Katalizörlü Ortamda Oksidasyonu.....	61
Şekil 4.10. 15,2 ppm'lik 2-Nitrotoluidin Çözeltisinin Katalizörlü ve Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	62
Şekil 4.11. 2-Nitrotoluidin için Önerilen Oksidasyon Mekanizması.....	63
Şekil 4.12. 50 ppm'lik 4-Nitrofenol Çözeltisinin 10 bar'da Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	64
Şekil 4.13. 50 ppm'lik 4-Nitrofenol Çözeltisinin 10 bar'da Katalizörlü Ortamda Oksidasyonu.....	65
Şekil 4.14. 50 ppm'lik 4-Nitrofenol Çözeltisinin 120 °C'de Katalizörlü Ortamda Oksidasyonu.....	66
Şekil 4.15. 50 ppm'lik 4-Nitrofenol Çözeltisinin 120 °C'de Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	67
Şekil 4.16. 50 ppm'lik 4-Nitrofenol Çözeltisinin 180 °C'de Katalizörlü ve Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	67
Şekil 4.17. 50 ppm'lik 4-Nitrofenol Çözeltisinin 120 °C'de Katalizörlü ve Katalizörsüz Ortamda Oksidasyonu.....	68
Şekil 4.18. 4-Nitrofenol için Önerilen Oksidasyon Mekanizması.....	69

KISALTMALAR DİZİNİ

SCWO	: Süperkritik Su Oksidasyonu (Supercritical Water Oxidation)
WAO	: Wet- Air Oksidasyonu (Wet-Air Oxidation)
CWAO	: Katalitik Wet-Air Oksidasyonu (Catalytic Wet-Air Oxidation)
SCF	: Süperkritik Akışkan (Supercritical Fluids)
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
TNT	: Trinitrotoluen
DNT	: Dinitrotoluen
DNB	: Dinitrobenzen
TNB	: Trinitrobenzen
PNP	: p-Nitrofenol
TOC	: Toplam Organik Miktarı (Total Organic Content)
EPA	: Environmental Protection Agency
CAS-No	: Katalog Numarası

1.GİRİŞ

Son yüzyılda, bilginin teknolojiye yönlendirilmesiyle hızla ilerleyen teknolojik gelişmeler dünyadaki doğal kaynakların hızla tükenmesine neden olmuş, doğal çevrenin ileri düzeyde kirlenmesi riskini yaratmıştır. Bu doğal kaynakların başında su gelmektedir, kullanılabilir kaynakların bilinçli kullanılmaması, biyolojik, organik ve anorganik kirleticiler tarafından kirlenmesi, kuraklık gibi etkenler göz önüne alındığında, 2 milyar insan sulak bir gezegende susuzluk problemi ile karşı karşıya kalmaktadır. Atık sulardaki kimyasal maddeler özellikle organik bileşikler suda çözülmüş oksijenin azalmasına sebep olmakta, sucul yaşamı ve onun sağladığı küresel dengeyi ciddi tehlikeler ile karşı karşıya bırakmaktadır. Son yıllarda, doğal kaynakların korunması ve kirliliğin yok edilmesi için çok ciddi ve yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Bu kirleticilerin büyük bir kısmı çevresel ortam tarafından yok edilemeyen, canlı yapısında birikme özelliğine sahip organik kirleticilerden oluşmaktadır. Bu kirleticiler kimyasal ve sucul ortamdaki yapılarına, miktarlarına göre kısa veya uzun dönemde kanser ve gen mutasyonu gibi çok ciddi tehlikeler oluşturabilmektedir. Organik kirleticilerin arıtılması, yok edilmesi ve zararsız anorganik bileşiklere dönüştürülmesi için bir çok yöntem geliştirilmiştir, bu yöntemler ileri oksidasyon prosesleri olarak belirtilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri temel olarak suda mevcut kirleticileri yok etmek amacıyla başvurulan farklı oksidasyon metotlarıdır.

Bu yöntemler; elektrokimyasal oksidasyon, ozonlama (O_3 ile oksidasyon), H_2O_2 ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon, UV ışınının birlikte kullanılmasıyla gerçekleştirilen oksidasyon, subkritik su oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonu şeklinde verilebilir. Bu metotların kullanılmasıyla gerçekleştirilen oksidasyonlar, kirleticilerin doğrudan oksidantla reaksiyona girmesi, kirletici maddenin fotoliz yoluyla yada ışık etkisinde oluşturulan geçici radikallerle (süperoksit, hidroksit, karbonat) reaksiyonu şeklinde gerçekleşmektedir.

Elektrokimyasal yöntemlerle hidrojen peroksitten hidroksil radikalının elde edilmesi ve ortama çok fazla oksidant gönderilmemesi sudaki kirliliklerin yok edilmesinde elektrokimyasal oksidasyon yönteminin diğerlerine olan üstünlüğünü göstermektedir.

Hidroksil radikallerinin H_2O_2 'den oluşturulmasında ve oksidant olarak kullanılmasındaki diğer çalışmalar Fenton ve UV destekli Foto-Fenton tepkimeleridir.

Termal yoldan organik kirleticilerin giderilmesi için farklı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bunlar yakma (incineration), piroliz, subkritik su oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonu yaklaşımlarıdır.

Subkritik su oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonu yaklaşımları oksidasyon aktivitesinin yüksek olması nedeniyle daha fazla uygulama alanı bulmaktadır. Bu teknikleri uygulayarak yapılan çalışmalardan farklı sıcaklık, basınç, katalizör koşullarında, kirletici derişimine bağılı olarak en iyi verimin sağlanabildiğı en uygun koşullar tespit edilmektedir [1].

2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol nitroaromatik bileşikleri kimya endüstrisinde önemli oranlarda kullanılmaktadır. 2,4-dinitrotoluen, poliüretanların eldesinde reaktant madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu yapıdaki bileşikler patlayıcıların temelini oluşturmaktadır. Patlayıcıların üretilmeleri süreci ve kullanılmaları sonucu çevreye kolaylıkla sızmakta, insan sağlığı ve ekolojik hayat için ciddi tehlikeler oluşturmaktadır.

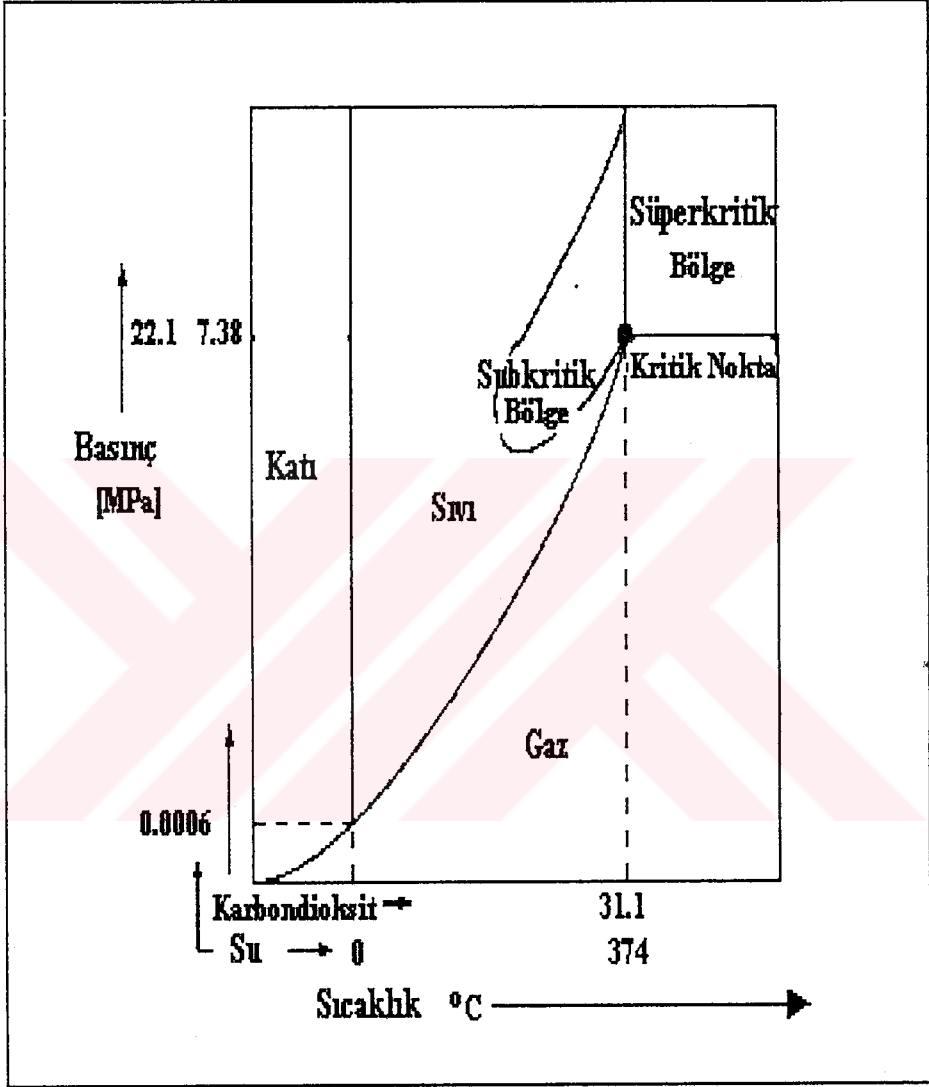
Bu araştırmada, toprak tarafından kolaylıkla adsorbe edilen ve günümüz endüstrisinde oldukça geniş kullanım alanına sahip olan nitroaromatik bileşiklerin suda çözününebilen miktarlarının farklı sıcaklık ve basınç şartlarında ve katalizör seviyelerinde subkritik su oksidasyonu ile tam oksidasyon (H_2O , NO_x ve CO_2 'e dönüşüm) için en tepkime koşulları araştırılmıştır.

2.KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. 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 içermektedir.

Su molekülü polardır ve yapısındaki intermoleküler etkileşimler nedeniyle iki önemli özelliği ortaya çıkmaktadır; elektriksel dipol momenti 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 bağının etkisine bağlı olarak düşük sıcaklıklarda bile katı hal yoğunluğunu sıvı hal yoğunluğundan daha düşük 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 ergime 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 göstermemektedir [2].



Şekil 2.1. Subkritic ve Süperkritic Suyun Faz Diyagramı [3].

2.2. SU KİRLİLİĞİ VE TEMİZLENMESİ

Endüstriyel gelişmeye paralel olarak miktarları ve çeşitliliği hızlı bir şekilde artan atık sulardaki kirleticilerin giderilmesi için günümüzde başlıca üç yöntem kullanılmaktadır.

Bu yöntemler:

1-Fizikokimyasal işlemler

2-Biyolojik işlemler

3-Termal işlemler

- a) Yakıp kül etme (İncineration)
- b) Havasız ortamda ısıl bozunma (Piroliz)
- c) Subkritik su oksidasyonu (Wet-Air Oksidasyon)
- d) Süperkritik su oksidasyonu (SCWO)

Bu yöntemlerden hangisinin etkin olabileceği, kirleticinin yapısı, derişimi, çözünürlüğü vb. özellikleri göz önüne alınarak belirlenmektedir. Örneğin, organik kirlilikler söz konusu olduğunda maddenin uçucu olup olmamasına, çözünmüş yada çözünmemiş olmasına, hidrofobik yada hidrofilik özelliklerine göre en uygun yöntem belirlenmektedir. Yüksek derişimli organik kirleticiler için yakıp kül etme veya ıslak hava oksidasyonu yönteminin uygun olduğu gösterilmiştir.

Son yıllarda, termal yöntemlerden biri olan subkritik su oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonu yöntemi, katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda çeşitli oksitleyiciler kullanılarak, sulardaki kirleticileri önemli oranlarda yok edilebilmektedir. Bu yöntemler diğer iyileştirme yöntemleriyle kıyaslandığında daha hızlı ve daha etkili oldukları gösterilmiştir. Klorlanmış organik bileşiklerin oksidasyonu için, yüksek sıcaklık ve basınçla birlikte, oksijen ve suyun kendi reaksiyon karışımının korozif etkisi de göz önüne alındığında daha verimli ve güvenilir bir iyileştirme için reaktörün hangi tür materyalden yapıldığı önem kazanmış ve korozyona karşı paslanmaz çeliğe kıyasla titanyum gibi materyaller kullanılması uygun görülmüştür. Sırasıyla farklı atık sulara uygulanan fiziksel ve kimyasal prosesler, termal prosesler ve biyolojik işlemler Çizelge 2.1, Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'de özetlenmiştir [2].

Çizelge 2.1. Farklı atık sulara uygulanan fiziksel ve kimyasal prosesler [2].

PROSES	UYGULAMA
Ayırma/ Filtrasyon	Siyanürler, klorlu organik bileşikler
Kimyasal çöktürme	Anorganikler, sulu metaller
Buharlaştırma	Uçucu organikler
Kimyasal yükseltgenme-indirgeme	Yüksek derişimdeki organikler, siyanürler
Elektrolitik dönüşüm	Organikler, inorganikler ve metaller
İyon değişimi	Düşük derişimdeki organikler, anorganik
Sürüklenme, sıyırma	Uçucu ve kısmen uçucu organikler
Ters osmoz	Düşük derişimdeki organikler, anorganik metaller
Karbon adsorbsiyonu	Organikler ve bazı anorganik bileşikler

Çizelge 2.2. Farklı atık sulara uygulanan termal prosesler [2].

PROSES	UYGULAMA
Yakıp kül etme	Yüksek derişimli organikler, toksik atıklar
Piroliz	Uçucu toksik organik bileşikler
Islak hava Oksidasyonu	Yüksek derişimli organikler, toksik atıklar
Süperkritik Su Oksidasyonu	Yüksek derişimli organikler, toksik atıklar

Çizelge 2.3. Farklı atık sulara uygulanabilir biyolojik işlemler [2].

PROSES	UYGULAMA
Aktifleştirilmiş çamur	Düşük derişimlerde organik bileşikler, bazı anorganik bileşikler
Havalandırılmış lagün	Düşük derişimlerde organik bileşikler, bazı anorganik bileşikler
Anaerobik bozunma	Düşük derişimlerde organik bileşikler, anorganik ve klorlu organik bileşikler
Sabit film reaktörleri	Düşük derişimlerde organik bileşikler, bazı anorganik bileşikler

2.3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

2.3.1. Süperkritik Akışkanların Tanımı

Bir madde için kritik sıcaklık (T_c), basınç değeri ne olursa olsun, o sıcaklığın üstünde maddenin sıvı fazda olarak bulunamayacağı değerdir. Maddenin kritik sıcaklığındaki buhar basıncına kritik basınç (P_c) denir. Süperkritik akışkan, hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir. Kritik nokta bütün maddeler için karakteristik özellik göstermektedir. Bu noktada madde, sıvı veya gaz özelliği göstermemektedir. Süperkritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri, maddenin gaz fazında ve sıvı fazındaki özellikleri arasında yer almaktadır. Süperkritik akışkanların çözücü etkisi göstermesi gibi pek çok avantajları vardır. Süperkritik bölgede bazı bileşikler çok iyi çözünebilmekte ve çözünürlüğü düşük olan bileşiklerin bu noktada çözünürlüğü sağlanabilmektedir.

Süperkritik akışkanların uygulama alanları son yıllarda önemli ölçüde artış göstermektedir. Bu uygulamaların başında, polimerizasyon, atık suların arıtımı, yanma tepkimeleri, materyal sentezi, enzimatik reaksiyonlar ve elektrokimya yer almaktadır. Ayrıca süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile ticari olarak 1978'den beri

kahveden kafein ve tütünden nikotin ekstrakte edilmektedir. Çizelge 2.4'de bazı bileşiklerin kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik yoğunluk değerleri belirtilmiştir [2].

Çizelge 2.4. Bazı bileşiklerin kritik özellikleri [2].

Bileşikler	T _c (K)	P _c (MPa)	ρ _c (kgm ⁻³)
Helyum	5,2	7.39	0.070
Karbondioksit	304	7.377	0.468
Nitrojen	126.20	3.390	0.313
Amonyak	405.65	11.270	0.235
Nitröz oksit	309.65	7.234	0.452
Sülfürdioksit	430.65	7.862	0.525
Metanol	513.50	8.099	0.272
Etanol	513.90	6.137	0.276
1-propanol	536.80	5.170	0.275
2- propanol	508.45	4.762	0.273
1- bütanol	563.00	4.423	0.276
2- bütanol	536.00	4.179	0.276
Metan	190.50	4.604	0.162
Etan	305.35	4.888	0.203
<i>n</i> -Propan	369.95	4.255	0.217
<i>n</i> -Bütan	425.15	3.799	0.228
<i>n</i> -Pentan	469.75	3.374	0.232
<i>n</i> -Hekzan	507.35	3.010	0.233
Benzen	562.20	4.898	0.302
Toluen	591.80	4.104	0.292
<i>o</i> -Ksilen	630.30	3.730	0.288
<i>m</i> -Ksilen	617.15	3.530	0.282
Su	647.15	22.000	0.233

2.3.2. Süperkritik Akışkanların Özellikleri

Süperkritik noktada, maddelerin birçok özelliği değişim göstermektedir. Bu özelliklerin değişmesiyle iyi bir çözücü özelliği kazanan süperkritik akışkanlar, kromatografi ve ekstraksiyon metotlarının kullanımında büyük bir önem teşkil etmektedir [2]. Sıvıların, gazların ve süperkritik akışkanların bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.5`de belirtilmiştir.

Çizelge 2.5. Sıvıların, gazların ve süperkritik akışkanların bazı fiziksel özellikleri [2].

Fiziksel Özellik	Gaz	Süperkritik akışkan	Sıvı
Yoğunluk(g/cm ³)	(0.6-2)x10 ⁻³	0.2-0.5	0.6-2
Difüzyon katsayısı(cm ² /s)	(1-4)x10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	(0.2-2)x10 ⁻⁵
Vizkozite(g/cm.s)	(1-3)x10 ⁻⁴	(1-3)x10 ⁻⁴	(0.2-3)x10 ⁻²

2.3.2.1. Yoğunluk

Süperkritik akışkanların yoğunlukları, sıcaklığa ve basınca bağlı olarak, sıvı ve gaz akışkanların yoğunluklarına yakın değerlerdedirler. Süperkritik bölgede yoğunluk, sabit sıcaklıkta, basıncın azalmasıyla ani bir düşüş gösterirken, sabit basınçta, sıcaklığın azalmasıyla artış göstermektedir [2].

2.3.2.2. Difüzyon Katsayısı

Süperkritik akışkanların difüzyon katsayısı, genellikle normal koşullar altında akışkanların difüzyon katsayısından daha büyüktür. Difüzyon katsayısı basıncın azalmasıyla ya da sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Yüksek difüzyon katsayısı akışkanlarda hızlı kütle transferi sağlamak ve bileşiklerin ekstraksiyon ve kromatografik işlemleri için uygun olanak sağlamaktadır [2].

2.3.2.3. Viskozite

Süperkritik akışkanların viskozitesi başlangıçta sıvı ve gazların viskozite değerleri arasında yer almaktadır. Gaz veya akışkanlardaki gibi süperkritik akışkanlarda da viskozite, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak davranmakta fakat basınç değişimlerinde akışkanlarla benzer özellik göstermemektedir [2].

2.4. SÜPERKRİTİK SU

Su, 22 MPa basınç ve 647 K sıcaklığın üstünde süperkritik özellik göstermektedir. Süperkritik noktada, suyun özellikleri geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Normal koşullarda ve süperkritik koşullarda suyun bazı temel özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.6'da sunulmuştur [2].

Çizelge 2.6. Normal koşullarda ve süperkritik koşullarda suyun fiziksel özellikleri [2].

Özellikler	Normal koşullar *	Süperkritik koşullar**
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

*T= 298.15 K, P= 0.101325 MPa

**T= 647.15 K, P= 22 MPa

Çizelge 2.6'dan görüldüğü gibi, süperkritik suda hidrojen bağı bozulmasından 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 [2].

Hidrojen bağının bozulması sonucu fiziksel özelliklerin değişim göstermesi moleküler etkileşimlerin farklılığından kaynaklanmakta, sıcaklığın artmasıyla sıvının yapısında bozunmalar meydana gelmektedir. Hidrokarbonların sudaki çözünürlüğü genellikle kritik noktaya yakın bölgelerde artmaktadır. Conolly [4], 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 arttığını tespit etmiştir. 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 [4].

Hidrokarbonlardan 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 2.7’de bazı inorganik tuzların süperkritik sudaki çözünürlük değerleri belirtilmiştir. Örneğin, NaCl’ün çözünürlüğü 573 K’de %37 (wt) iken 823 K ve 25 MPa basınçta %10’a düşmektedir. Anorganik tuzların süperkritik sudaki çözünürlüğünün düşmesinin sebebi sıcaklık ve basınçla suyun çözücü özelliklerinin değişmesi ile açıklanabilmektedir [5-7].

Çizelge 2.7. Bazı inorganik tuzların süperkritik sudaki çözünürlükleri

Tuzlar	T(K)	P(MPa)	Çözünürlük(mgkg ⁻¹)	Kaynak
NaCl	723.15	30	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	3.00	6
NaOH	673.15	28.3	25000	7

2.4.1. Süperkritik Suyun Özellikleri

2.4.1.1. Dielektrik Sabiti

Dielektrik sabiti, sıcaklık ve yoğunluğun bir fonksiyonu olarak değişim göstermektedir. Dielektrik sabiti normal şartlar altında su için 78,5 iken sıcaklığın artırılması ile bu değer düşmekte ve süperkritik noktada dielektrik sabiti 6 değerine inmektedir. Dielektrik sabitinin düşmesiyle süperkritik bölgede, süperkritik su içinde hidrokarbonlar yüksek çözünürlük kazanmaktadırlar [2].

2.4.1.2. İyonlaşma Sabiti

Süperkritik suyun iyonik çözücülüğü normal şartlar altındaki sudan daha düşüktür. 25 MPa basınçta Kw sıcaklığın bir fonksiyonu gibi davranarak 573 K'e kadar artmakta daha sonra dielektrik sabiti, yoğunluktaki düşmeden dolayı azalma göstermektedir. Tuzlar, genellikle süperkritik sudaki reaksiyonlarda çökme eğilimi göstermektedir [2].

2.4.1.3. Difüzyon Katsayısı

Süperkritik suyun difüzyon katsayısı normal şartlardaki suyun difüzyon katsayısından daha yüksektir. Bunun sonucu olarak süperkritik noktada difüzyon hızının artmasıyla bileşiklerin yapısında bozunmalar meydana gelebilmektedir [2].

2.4.1.4. Viskozite

Suyun viskozitesi yüksek yoğunluktaki sıcaklık değerlerinde azalma, düşük yoğunluktaki sıcaklık değerlerinde artma eğilimi göstermektedir [2].

2.4.1.5. Isı Kapasitesi

Normal şartlar altında su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarından dolayı sıvı su en yüksek ısı kapasitesine sahiptir. Sıvı ısı kapasitesi ($Tr = T/Tc$) $Tr = 0.7-0.8$ ¹⁵ değerinin üstündeki hallerde sıcaklığın güçlü bir fonksiyonu

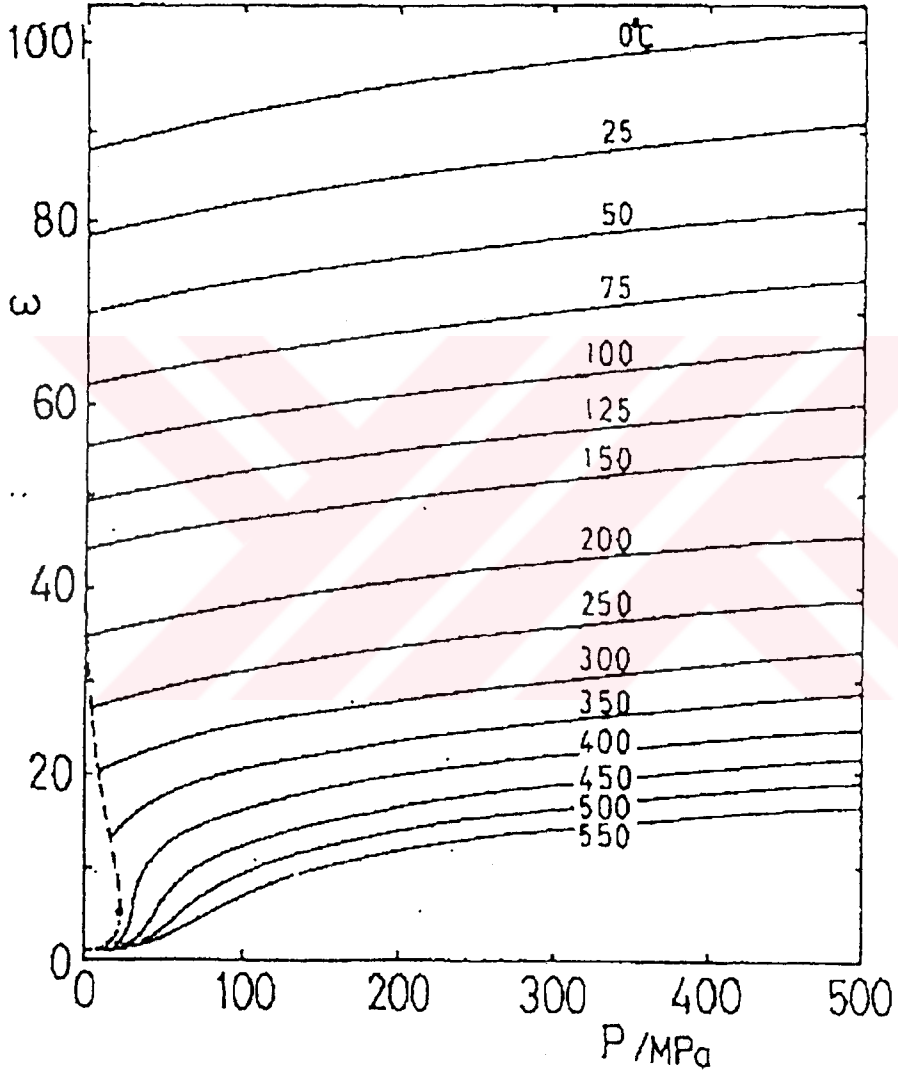
olmamaktadır. Sabit hacim koşullarında süperkritik bölgedeki suyun ısı kapasitesi ile normal şartlar altındaki suyun ısı kapasitesi arasında çok fazla bir değişiklik söz konusu değildir. Sabit basınç koşullarında ısı kapasitesi artmakla birlikte, yüksek ısı kapasitesine sahip süperkritik suda termal enerjinin taşınması mükemmeldir [2].

2.4.1.6. Yoğunluk

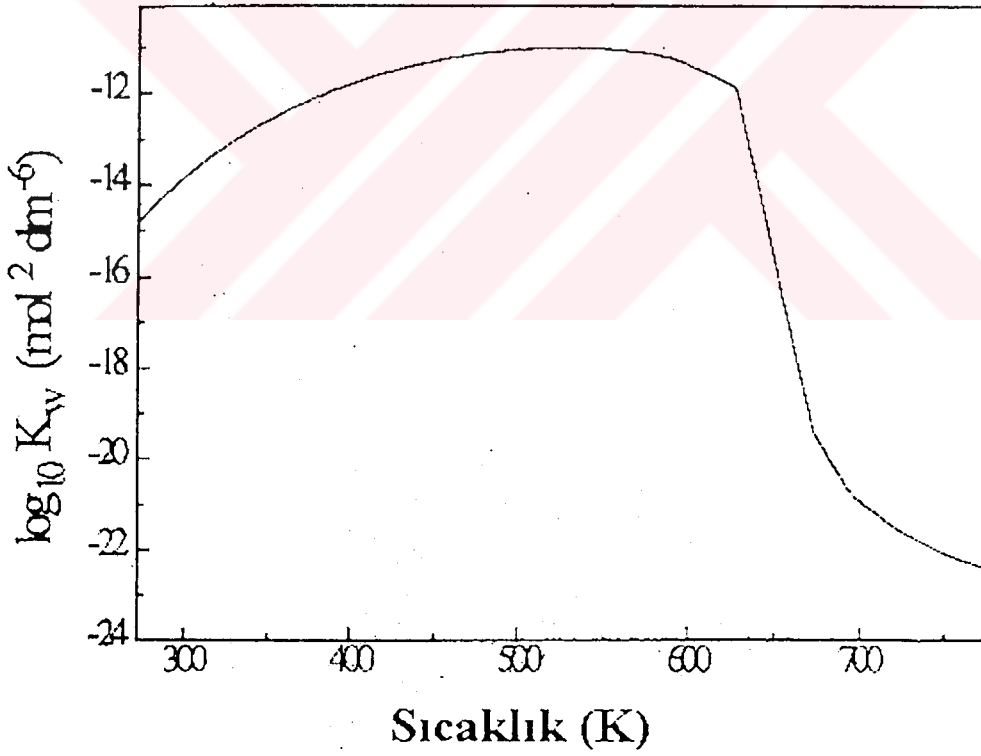
Süperkritik suda yoğunluğun azalmasının etkisiyle hidrojen bağlarının yapısı bozulmaktadır. Normal şartlar altında yoğunluk 997.16 kg.m^{-3} iken kritik noktada bu değer $233,13 \text{ kg.m}^{-3}$ 'e düşmektedir [2].

Süperkritik koşullarda suyun özelliklerinde meydana gelen fiziksel değişimler Şekil 2.2-2.6'da belirtilmiştir.

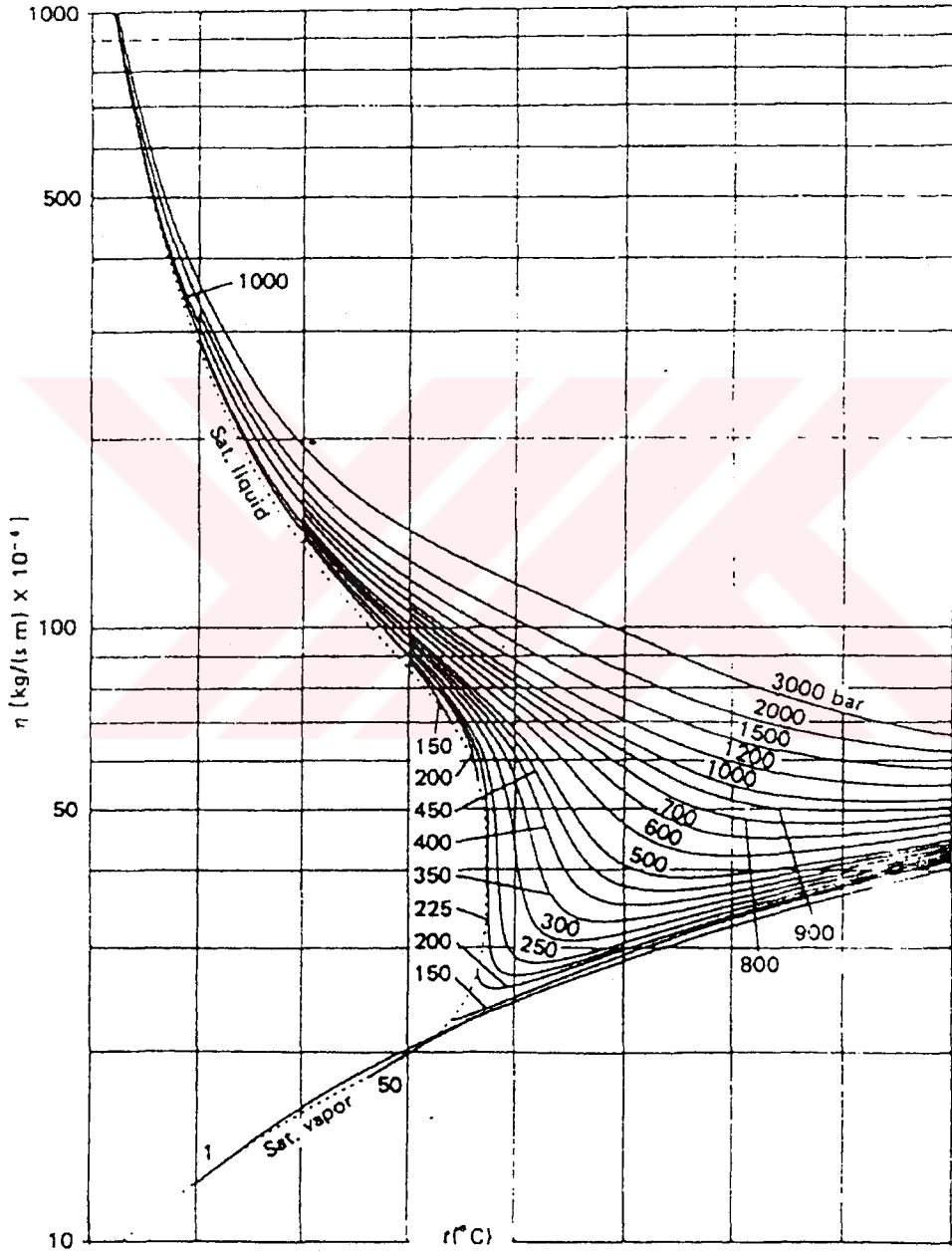




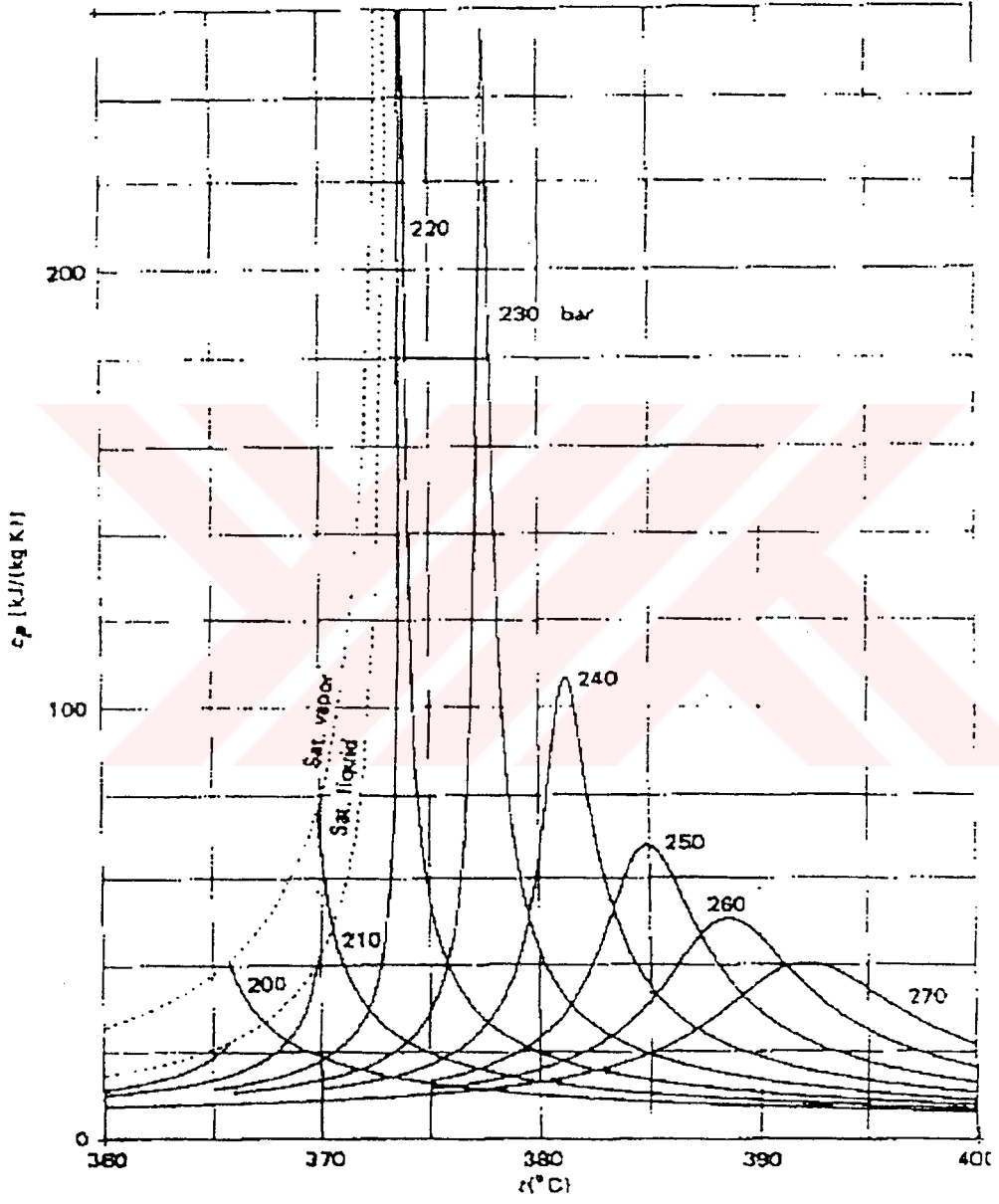
Şekil 2.2. Suyun Dielektrik Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi [2].



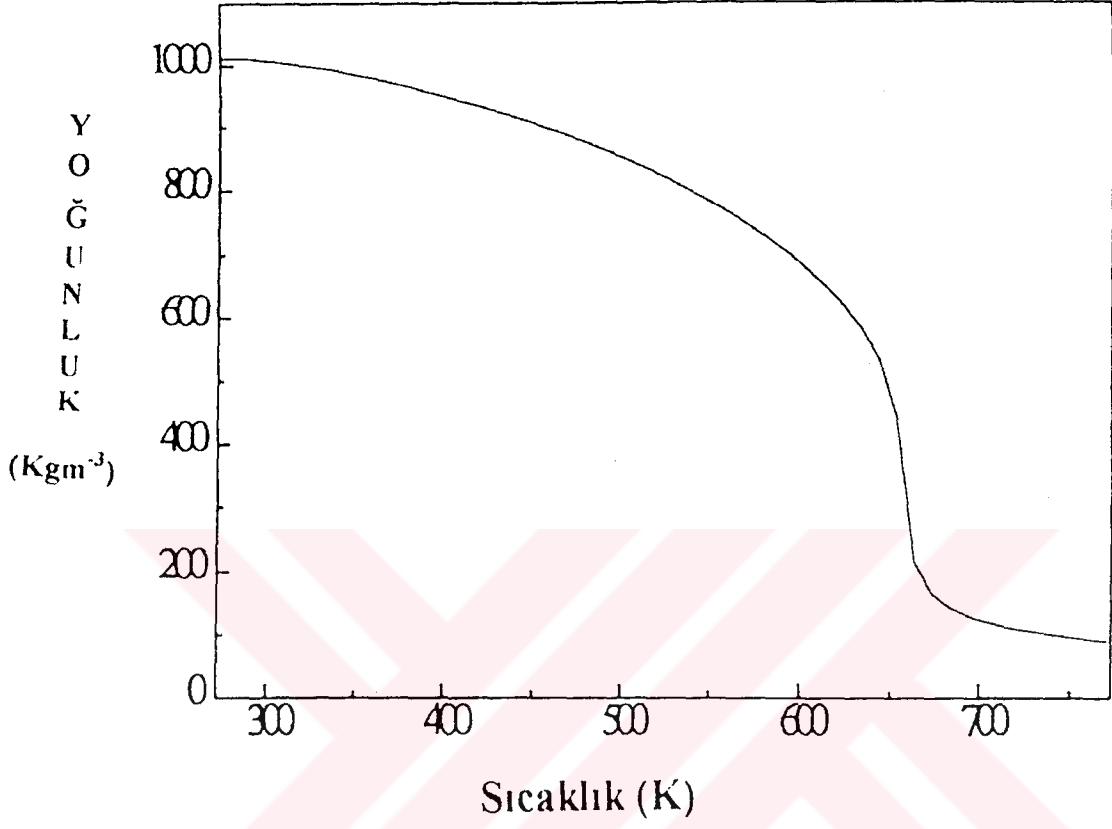
Şekil 2.3. Suyun İyonlaşma Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi [2].



Şekil 2.4. Suyun Vizkozitesinin Sıcaklık ve Basınçla değişimi [2].



Şekil 2.5. Suyun Isı Kapasitesinin (C_p) Sıcaklık ve Basınçla Değişimi [2].



Şekil 2.6. Suyun Yoğunluğunun Sıcaklıkla değişimi [2].

2.4.2. Süperkritik Su Oksidasyonu (SCWO)

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 H₂O₂ ve KMnO₄ gibi oksidantlar da kullanılmaktadır. Ayrıca ozon, klor gazı veya hipoklorit tuzlarının da oksidant olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir. Fakat klor gazının ve hipoklorit tuzlarının çevreye zarar verecek yan ürünlerinin oluşması ve H₂O₂'in reaksiyon şartları ve reaktanlarla birlikte oluşturacağı korozif etkileri göz önüne alındığında endüstriyel işlemler için oksijen gazı ve hava kullanımının daha uygun olduğu görülmektedir [8].

Lee ve ark. [9], yaptıkları çalışmada, 2,4 diklorofenol'ün oksidasyonunda O₂ ve H₂O₂ kullanmışlar, H₂O₂'in O₂'den daha kuvvetli bir oksidant olduğunu belirtmişlerdir. 2,4 diklorofenolün, 500°C'de oksidant olarak O₂ kullanılmasıyla 2 dakika sonunda % 87.6 oranında H₂O, HCl ve CO₂'e dönüştüğü tespit edilmiş, oksidant olarak H₂O₂'in kullanıldığı çalışmalarda, 450°C'de %99.99 oranında dönüşüm elde edilmiştir.

Süperkritik su oksidasyonu, zararlı organiklerin ve metabolik atıkların zararlı yan ürünler oluşturmadan hızlı bir şekilde yok edilmesinde kullanılan bir tekniktir [10,11]. Süperkritik su oksidasyonunda, organik karbon CO₂'e, hidrojen H₂O'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 tepkimeleri tek faz içinde meydana gelmektedir [8].

Sıcaklık 400°C'nin üzerinde ve basınç 230-260 bar arasında iken;

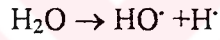
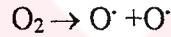
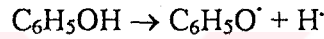
- Süperkritik su, yoğun bir gaz gibi davranmaktadır.
- Nonpolar bir organik bileşiğin solvasyon özelliklerine sahiptir.
- Hidrokarbon grupları içeren organik bileşikler ve moleküler oksijen süperkritik su ile tamamen karışırken, inorganik tuzlar çözelti dışında çöker.

Süperkritik su, oksijen ve organiklerin tek bir fazda etkileşmesine izin vermektedir. Organik bileşiklerin oksidasyon derecesi, karışım sıcaklığı 550-560 °C iken artmakta ve tepkime hızlı ve tam olarak gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıklarda reaktörde tutma süresi 1 dakikadan daha az olmasına rağmen % 99.99 veya daha çok dönüşüm sağlanabilmektedir. Heteroatomlar, asitlere dönüştürüldükten sonra uygun bir baz eklenecek (NaOH) nötralleştirilip çöktürülmektedirler [12].

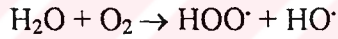
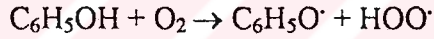
Süperkritik oksidasyon için oluşturulmuş modeller gaz-fazı serbest-radikal kimyasına dayanır. Çünkü, süperkritik oksidasyon koşullarında (T=400-600 °C, P= 250 atm) iyonik kimyadan söz etmek mümkün değildir.

Örneğin, fenol için önerilen mekanizmada fenolün oksidasyonunun tek molekülü veya iki molekülü tepkimeler ile başladığı düşünülmektedir.

Muhtemel tek molekülü başlangıç tepkimeleri;



Muhtemel iki molekülü başlangıç tepkimeleri;



Süperkritik su oksidasyonunun subkritik su oksidasyonuna (wet-air oksidasyonu) göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

- 1- Süperkritik su oksidasyonunda reaksiyon sıcaklığının daha yüksek olmasından dolayı, reaksiyon daha hızlı ilerlemektedir.
- 2- Süperkritik su ortamında tuzların çözünürlüğünün az olmasından dolayı, oksidasyon süresince asitlerin nötralizasyonu ile oluşan tuzların çökmesi ve reaktör temizliği önem kazanmaktadır.

Bu avantajlar göz önüne alındığında Süperkritik su oksidasyonu (SCWO), ıslak hava oksidasyonunun (WAO) ileri bir adımı olarak değerlendirilebilir. SCWO'nun tek dezavantajı WAO'ya göre daha pahalı olmasıdır [12].

2.4.3 Subkritik Su Oksidasyonu (Islak Hava Oksidasyonu- WAO)

Subkritik su oksidasyonu, organik bileşiklerin yüksek sıcaklık (398-593 K) ve basınç altında (0.5-20 MPa) bir yükseltgeyici kullanarak sulu fazda oksidasyonu işlemidir [1, 13, 14]. Oksidasyonda farklı katalizörlerin kullanılması reaksiyon hızını önemli oranda arttırmaktadır [15]. Zararlı organik bileşikler ve mikro kirleticilerin CO₂ ve H₂O gibi zararsız anorganik bileşiklere dönüşümü subkritik su oksidasyonu ile mümkün olmaktadır [16]. Bu yöntemin patenti 1954 yılında Zimmerman [1], tarafından alınmış olmakla birlikte, ticari olarak kullanımına 1960'lı yıllarda başlanmıştır. Subkritik su oksidasyonu, akışkan yataklı reaktörlerde uygulanabildiği gibi (dinamik), sabit yataklı (batch) reaktörlerde de uygulanabilmektedir.

Ticari sistem beş ana kısımdan oluşmaktadır [2]. Bunlar;

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

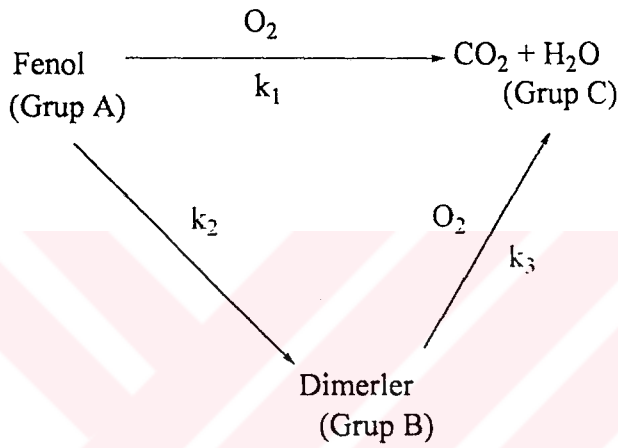
Subkritik su oksidasyonunda, oksitleyici olarak genellikle hava ve saf oksijen kullanılmakla birlikte, hidrojen peroksit, potasyum permanganat ve klor oksit gibi oksitleyicilerde kullanılabilir. Subkritik su oksidasyonu şartlarında (398-593 K ve 0.5-20 MPa) oksijenin su içerisindeki çözünürlüğünün artması ve suyun çok iyi bir ısı transferi sağlaması, organik bileşiklerin oksidasyonu için mükemmel bir ortam yaratmaktadır. Subkritik 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 çözeltiye transferi
- 3-Çözünmüş oksijen ve kimyasal madde arasındaki tepkimeler.

Subkritik 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 çoğunluğu stokiometrik olarak yükseltgenmektedir; karbon karbondioksit, hidrojen suya, halojenler halojenürlere, sülfür sülfata, fosfor fosfata, azot ise amonyak veya

suya, halojenler halojenürlere, sülfür sülfata, 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 yükseltgenmektedirler [17].

Li ve ark. [17], organik bileşiklerin subkritik su oksidasyonu için kinetik bir model geliştirmişlerdir, bu modele göre subkritik su oksidasyonu sistemi üç ana gruba ayrılmaktadır. Tüm başlangıç ve ara ürün organik bileşikler (A), asetik asit gibi refrakter ara ürünler (B) ve yükseltgenmiş son ürünler (C)



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

$$dc/dt = -kc$$

Bu eşitlikte, t reaksiyon süresini, k reaksiyonun hız sabitini ve c oksitlenen maddenin derişimini ifade etmektedir. Subkritik su oksidasyon hızı sıcaklığa önemli ölçüde bağlı olmakla birlikte, basınç değişimine karşı aynı ölçüde hassaslık göstermemektedir.

2.4.4. Homojen ve Heterojen Katalizörler

Katalizörler tepkime ortamı ile aynı fazda veya farklı fazda olmak üzere homojen ve heterojen katalizörler şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Günümüzde yüksek seçicilik ve aktivite gösteren birçok homojen katalizör kullanılmaktadır. Bu yüksek seçicilik ve aktiviteye rağmen homojen katalizörlerin birtakım dezavantajları vardır. Bunların başında korozyon, katalizörün ürünlerle olan karışımları ve katalizörün geri kazanılmasında yaşanan güçlükler gelmektedir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için heterojen destek katalizörleri veya polimer destek katalizörleri geliştirilmiştir [18].

Heterojen katalizörlerin en belirgin fiziksel özellikleri dağıldıkları fazda oldukça geniş yüzeye sahip olmalarıdır. Nitekim BET yöntemiyle gerçekleştirilen analizler göstermiştir ki, özellikle katalizörlerin tanecik boyutu küçüldükçe aktif yüzey miktarında da artış görülmektedir. Heterojen katalizörlerin tanecik boyutları mikron mertebesine indirildiğinde, yüzey alanlarının da 100 m² civarına yükseleceği basit geometrik hesaplamalardan görülebilmektedir. Asal gazların adsorbsiyonu işlemiyle, özellikle düşük sıcaklıklarda azot ve argon gazlarının yüzeyde tutulma miktarlarından yararlanılarak da heterojen katalizörün “aktif yüzey büyüklüğü” belirlenebilmektedir. Heterojen katalizörler reaksiyon ortamının fiziksel koşullarına ve kimyasal ortamdaki reaktanların türüne göre zamanla, başlangıçta sahip oldukları aktivitelerini kaybetmektedirler. Bu olay heterojen katalizörün bozunması “deaktivasyonu” olarak adlandırılmaktadır [19].

Heterojen katalizörlerin katalitik etkinlikleri, yüzeylerinde oluşan adsorbsiyona dayalı bağlardan kaynaklanmaktadır. Adsorbsiyon çoğu defa Van der Waals türü fiziksel bağ şeklinde olup büyük bir adsorbsiyon ısısı ortaya çıkmaktadır. Bu tür katalizör adsorbsiyonuna “kimyasal adsorbsiyon” adı verilir. Heterojen katalizörde kimyasal adsorbsiyon seçimli olarak gerçekleşmektedir. Adsorbsiyon türündeki seçimlilik hem katalizör hem de reaktanların türüne göre değişmektedir. Heterojen katalizör yüzeyindeki kimyasal adsorbsiyonda reaktant-katalizör arasındaki kimyasal bağlar, katalizör yüzeyindeki adsorbsiyon merkezlerinin tümünün dolmasına neden olmaktadır. Homopolar kimyasal bağlı metalik ve katı katalizörlerde kimyasal adsorbsiyon; reaktan ile yüzeydeki serbest atomlar arasında

ve valans elektronlar çerçevesinde ortaya çıkmaktadır. İyonik kristallerin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda, yüzeydeki adsorbsiyon derecesi katalizör yüzeyinde oluşan elektrostatik kuvvetlerin büyüklüğü ile orantılıdır. Bu açıklamalardan da anlaşılacağı gibi, katalizör yüzeyinde adsoblanarak fiziksel veya kimyasal bağlanmaya neden olan reaktantın sahip olduğu polarite, yüzeyde tutunmasından önceki polaritesinden çok farklıdır. Reaktant, heterojen katalizör yüzeyinde zayıf enerjili bir bağla tutunduğunda, kimyasal kararlılığında dolayısıyla kimyasal reaktivitesinde farklılık oluşmaktadır [19].

Reaktantta üzerinde gözlenen bu değişimin temel nedeni, adsorbsiyon esnasında sistemin kazandığı ya da kaybettiği “adsorbsiyon ısıdır.” Heterojen katalizör yüzeyindeki adsorbsiyon ısısının büyüklüğü, yüzeyin reaktanla örtülme kesrinin de ölçüsüdür. Heterojen katalizörlerde tüm bu özellikler incelenirken, reaktan ile heterojen katalizörün kimyasal reaksiyon verme eğilimi göstermediği kesinlik kazanmalıdır. Aksi takdirde reaksiyon sonunda heterojen katalizörün kütlesi korunamamakta ve fizikokimyasal olayların açıklanışı farklı ve hatalı olabilmektedir. Heterojen katalizörün yüzeyinde yer alan porozite ve gözeneklerin bulunması sterik kuvvetler nedeniyle yüzeydeki tutunma kuvvetlerinin artmasına neden olmaktadır. Katalizör yüzeyindeki poroziteler, deneysel olarak basınç altındaki sıvı Hg'nın yüzeyde adsorblanma miktarı yardımıyla belirlenebilmektedir. Reaksiyon ortamında heterojen katalizörün görevi aşağıdaki kademeler üzerinden yürümektedir [19].

- a) Reaksiyona giren reaktantların tümünün ya da bir kesiminin katalizör üzerinde adsorblanması
- b) Reaktanlardan birinin veya birkaçının katalizör yüzeyinde kimyasal adsorbsiyona uğraması
- c) Katalizör yüzeyinde kimyasal adsorbsiyona uğramış reaktantların kendi arasında ya da çözeltideki reaktantlarla kimyasal reaksiyonları gerçekleşmesi
- d) Katalizör yüzeyindeki ürünün desorpsiyonu
- e) Ürünlerin katalizör yüzeyinden uzaklaşarak çözeltiye dağılması

Çeşitli organik maddelerin CWAO'nunda Cu, Mn, Co, Vn, Ti, Zn ve Bi gibi geçiş metallere oksitlerini içeren heterojen katalizörler, soy metaller (Ru, Pt, Pd) kadar etkili olabilmektedirler [20].

Heterojen katalizörler çoğu defa çift bileşenli olarak uygulamaya konmaktadır. Örneğin $Al_2O_3-SiO_2$ heterojen katalizör çifti, bileşenlerin ayrı ayrı reaksiyon ortamına sokulma durumlarına oranla daha yüksek aktif yüzeye sahip bulunmakta, dolayısıyla reaktanların seçimli adsorbsiyon özelliği de daha etkin olmaktadır.

Destek katalizörlerinin çoğu kimya endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmakta olup bunların hazırlanmasında destek materyali olarak genellikle Al_2O_3 , SiO_2 veya karbon kullanılmaktadır [20]. Son yıllarda Mg, Ti, Zr, V'un oksitleri, sülfatlar yada karbonatlar da kullanım alanı bulmaktadır. Bunlar destek materyalleri olarak adlandırılmasına rağmen katalizör sisteminin aktif bileşeni gibi davranmaktadırlar. Destek materyalinin yüzey yapısı, hazırlama teknikleriyle değiştirilebilmektedir. Genellikle son yıllarda bimetalik sistemler tek metalin bulunduğu sistemlere göre daha çok kullanılmaktadır. Örneğin TiO_2 gibi oksitler, alüminyum oksit gibi yüksek yüzey alanlı oksitler üzerinde dağıtılarak daha iyi katalitik özellik kazanmaktadırlar. Bu şekilde hazırlanan katalizörler yüksek hızda ve seçicilikte ürün elde etmek için kullanılmaktadırlar [21]. Hazırlama yöntemlerinin katalizörün aktivitesi ve seçiciliği üzerinde etkili olduğu düşünülerek katalitik aktif bileşen ve destek materyali titizlikle seçilmelidir [22].

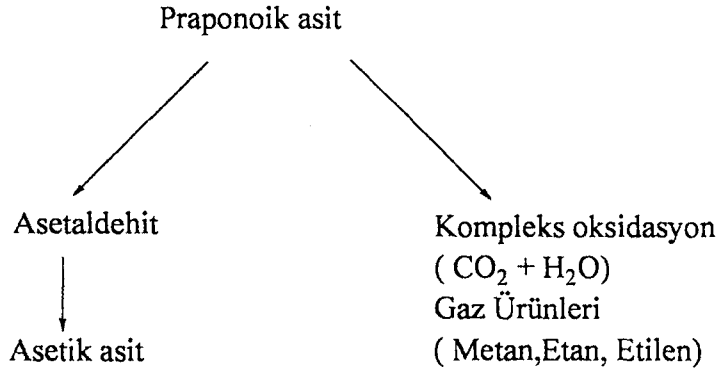
2.5. SUBKRİTİK SU OKSİDASYONU İLE İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Subkritik su oksidasyonunun model bileşiklere uygulanmasıyla ilgili bir çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardaki amaç, oksidasyon mekanizmasının belirlenmesi ve sistemin gerçek numunelere uygulanabilirliğinin araştırılmasıdır.

2.5.1. Karboksilli Asitlerin Subkritik Su Oksidasyonu

Karboksilli asitlerin subkritik su oksidasyon mekanizmasının anlaşılabilmesi son derece önemlidir. Çünkü kirleticilerin ve yüksek molekül ağırlığına sahip model bileşiklerin oksidasyonu esnasında bu numunelerden bir çoğu, düşük molekül ağırlıklı karboksilli asitlere, özellikle de asetik asit ve propanoik asite parçalanmaktadır. Bu asitler yükseltgenmeye karşı dirençli olmakla birlikte zorlayıcı oksidasyon koşullarında karbondioksit ve suya kadar parçalanmaktadırlar (Mineralizasyon).

Day ve ark. [23], propanoik asit çözeltisini 510-561 K sıcaklığında ve 1.71-5.17 MPa kısmi oksijen basıncı uygulayarak oksidasyonunun gerçekleştirmiş ve propanoik asitin tamamen oksidasyonunda iki paralel reaksiyon yolunun varlığını gözlemlemişlerdir. Reaksiyonun izlediği birinci yolda, propanoik asitin karbondioksit, su ve çeşitli gazlara dönüştüğü, ikinci yolda ise propanoik asitin asetaldehit ve asetik asite oksidasyonunun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Subkritik su oksidasyonu ile propanoik asidin oksidasyonunda aktivasyon enerjisinin 134,82 kJ/mol olması propanoik asidin oksidasyona karşı gösterdiği direncin bir belirtisidir.



Karboksilli asitlerin (maleik asit, formik asit, okzalik asit) sulu çözeltilerinin (5 gL^{-1}) katalitik subkritik su oksidasyonu, karbon üzerine tutturulmuş platin katalizörü ve oksidant olarak hava kullanılarak 293-463 K sıcaklıkları arasında araştırılmıştır [24]. Okzalik asit ve formik asidin oksidasyonu atmosfer basıncı altında farklı miktarlarda katalizör varlığında ve farklı sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda reaktantın karbondioksit'e tam dönüşümü elde edilmiş ve reaksiyon ortamında herhangi bir ürün tespit edilememiştir [24].

Formik asit için geçici olarak bir ara ürün oluştuğu düşünülse bile bu ara ürünün karakterizasyonunu yapmak oldukça güçtür. Çünkü formik asitin başlangıç oksidasyon hızı 326 K'de okzalik asite kıyasla 40-50 kat daha fazla olabilmektedir.

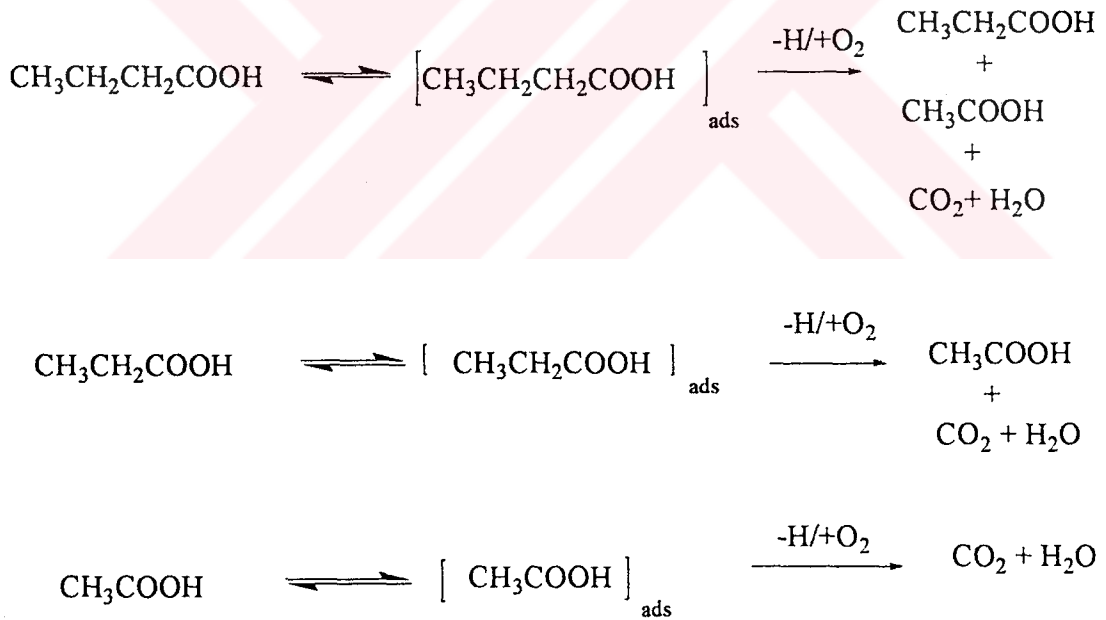
Maleik asitin ılımlı koşullarda oksidasyonunda reaksiyon süresince asetik asitin ara ürün olarak oluşmadığı ve reaksiyonun bu mekanizma üzerinden yürümediği tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak, maleik asitin Pt/C katalizörlüğünde ve oksidasyonun gerçekleştiği sıcaklık ve basınçta asetik asitin yükseltgenememesi olarak belirtilmiştir [25].

Bütirik asit oksidasyonunda tespit edilen ara ürünler asetik asit ve propanoik asit'tir. Bu asitlerin ara ürün oldukları ve bunların başlangıç dönüşüm hızlarının bütirik asitin dönüşüm hızından daha yüksek olduğu kabul edilmiştir [25]. Aynı zamanda ara ürünlerin oluşum mekanizmasını açıklamak için CWAO'nun yarışmalı bir proses olduğu kabullenilmektedir.

Düşük molekül ağırlıklı karboksilli asitlerin CWAO işleminde kesin bir oksidatif parçalanma mekanizması belirlenememiştir. Fakat çeşitli elementel

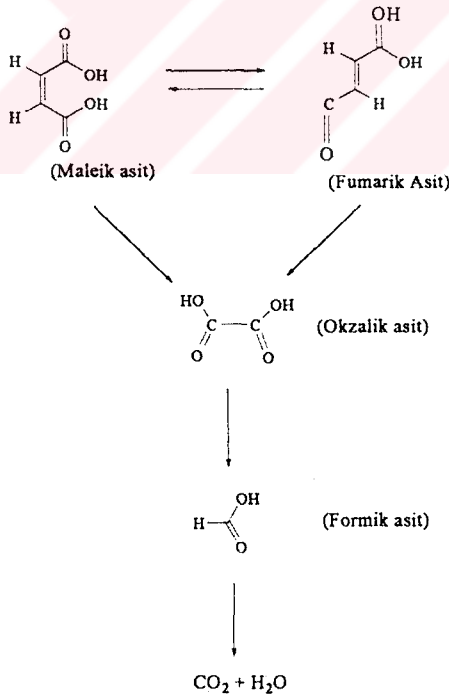
basamaklar içeren kinetik bir sunum ortaya konulabilmektedir. Birinci adımda bir karboksilli asit molekülü katalizör yüzeyine adsorplanmakta ve katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda hidrojen kopmasıyla bir radikal oluşmaktadır. Oluşan radikal tekrar çözelti içerisine geçerek homojen fazda son ürünlere ya da kısa zincirli ara ürünlere yükseltgenmektedir. Hidrojenin ayrılması, platin katalizör üzerinde gerçekleşmelidir, çünkü platin tutturulmamış karbon yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlarda herhangi bir dönüşüm gözlenememiştir [25].

Bütirik asitin oksidasyonunda, hidrojenlerin α - veya β - konumlarından ayrılmalarına bağlı olarak sırasıyla propionik asit veya asetik asit oluşabilmektedir. Bu ara ürünler daha ileri oksidasyon için katalizörün aktif yüzeyi için substrat ile yarışacaklardır. Düşük molekül ağırlıklı karboksilli asitlerin katalizör yüzeyinde gerçekleştirdiği düşünülen oksidasyon mekanizması Şekil 2.7’de belirtilmiştir.



Şekil 2.7. Düşük molekül ağırlıklı karboksilli asitlerin katalizör yüzeyinde gerçekleştirdiği düşünülen oksidasyon mekanizması [25].

Maleik asit, okzalik asit ve formik asitin katalitik subkritik su oksidasyonu %1 Pt/Al₂O₃ ve sülfolanmış polistiren-divinil katalizörlüğünde farklı sıcaklık aralığında ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiş maleik asitin CWAO aktivitesinin sıcaklığa önemli ölçüde bağlı olduğu tespit edilmiştir [26]. 393 K'den daha düşük sıcaklıklarda maleik asitin oksidasyonu ihmal edilecek kadar düşükken, 453 K'de maleik asit 40 dakikada tamamen yükseltgenmiştir. Maleik asitin aksine, okzalik asit ve formik asit 353 K'de ve atmosferik basınç altında bile karbondioksit ve suya dönüşmüşlerdir. Maleik asitin oksidasyonu için HPLC analizlerinde kaydedilen fumarik, formik ve okzalik asit ara ürünlerinin yardımıyla bir mekanizma önerilmiştir. Fumarik asitin cis-trans izomerizasyonu ile maleik asitten oluştuğu, maleik asit ve fumarik asit okzalik asite dönüşürken, okzalik asitin de formik asite yükseltgendiği belirtilmiştir. Reaksiyon tamamlandığında, formik asit tamamen karbondioksit ve suya dönüşmektedir. Maleik asitin subkritik su oksidasyonu için önerilen mekanizma Şekil 2.8'de belirtilmiştir.



Şekil 2.8. Maleik asitin Subkritik Su Oksidasyonu için önerilen mekanizma [26].

2.5.2. Fenollerin ve Sübstüte Fenollerin Subkritik Su Oksidasyonu

Fenoller ve sübstüte fenoller endüstride ticari önemli olan kimyasallardır, fenolik bileşikler boya, pestisit, polimer vb. alanlarda oldukça yaygın kullanılmaktadırlar. Fenol kresilik asitler ve kresoller, fenol-formaldehit reçinesi ve trikresilfosfatların üretiminde kullanılmaktadırlar. Fenolün sucul kirlenmeye ve sucul yaşama verdiği şiddetli toksik etkinin nedeni biyolojik indirgenmeye karşı verdiği dirençten kaynaklanmaktadır. Fenoller 0,001 mg/L gibi çok düşük konsantrasyonlarda olsalar dahi suya keskin kötü bir koku ve tat vermektedirler. Ayrıca fenol ve fenol türevi bileşikler güçlü bakterisit özelliğe sahip olup 50 mg/L gibi derişimlerde bile biyolojik arıtma sistemlerinde kararlılıklarını korumaktadırlar. Fenol ve sübstüte fonellorin fiziksel özellikleri Çizelge 2.8 de belirtilmektedir.

Çizelge 2.8. Fenol ve sübstüte fenollerin fiziksel özellikleri [27].

Fenol ve Bileşikleri	M _A (g/mol)	k.n (°C)	e.n (°C)	Yoğunluk (g/mL)	çözünürlük
Fenol	94.11	181.7	43	1.0576 ²⁰¹⁴	su, al ¹ , et ² , ase ³ , bz ⁴ , kloroform
o-klorofenol	128.56	174.9 56.4 ¹⁰	9.0	1.2634 ²⁰¹⁴	al ¹ , et ² , bz ³
m-klorofenol	128.56	214	33	1.268 ²⁵	al ¹ , et ² , bz ³
p-klorofenol	128.56	219.7 125 ¹⁸	43.4	1.2651 ⁴⁰¹⁴	al ¹ , et ² , bz ³
2,3 diklorofenol	163.00	-----	57.9	-----	al ¹ , et ²
2,4 diklorofenol	163.00	210 145-7 ¹¹⁰	45	-----	al ¹ , et ² , bz ³ kloroform
2,5 diklorofenol	163.00	211 ⁷⁶⁴	59	-----	al ¹ , et ² , bz ³
2,6 diklorofenol	163.00	219-20 ⁷⁴⁰	68-9	-----	al ¹ , et ² , bz ³
3,4 diklorofenol	163.00	253.5 ⁷⁶⁷	68	-----	al ¹ , et ² , bz ³
3,5 diklorofenol	163.00	233 ⁷⁵⁷ 122.4 ⁸	68	-----	al ¹ , et ²

a¹: Alkol et²: Eter bz³: Benzen ase⁴: Aseton

Fenol konsantrasyonunun orta seviyelerde olduğu atık su iyileştirmeleri için pahalı olmayan ve etkili proseslerin geliştirilmesi endüstriyel aktiviteler için önemlidir. Organik kirleticilerin seyreltik sulu çözeltilerinin oksidasyonu katı bir katalizör üzerinden karbondioksite ve suya yükseltgendiği etkili ve pahalı olmayan bir proses olarak kullanılmaktadır [13,27].

Fenol oksidasyonunun serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğü tespit edilse de, katalizörün gerçek rolü üzerinde halen belirsizlikler sürmektedir [28]. Serbest radikallerin başlangıç oluşumlarının katalizör yüzeyinde meydana geldiği belirtilmekle beraber, başlangıç radikallerinin fenolün dissosiyatif adsorpsiyonu üzerinden mi, yoksa hidroksit dekompozisyonu üzerinden mi oluştuğu belirlenememiştir [28]. Bununla birlikte katalitik metalin iki oksidasyon basamağı arasında bir redoks çevrimine girdiği düşünülmektedir. Bu nedenle çeşitli geçiş metalleri oksidasyon için katalizör olabilmektedirler.

Borwoski, Walsh ve Katzer fenolün katalitik oksidasyonu için çalışmalar yapmıştır [29,30]. Fenol ve sübstüte fenollerin alkali çözeltilerinde (pH: 9.5-13) 25-80 °C sıcaklık aralığında moleküler oksijenle oksidasyonunun mekanizması ve kinetikleri üzerindeki Kirso tarafından yapılan çalışmalarda uygulanan koşullar, tam olarak WAO için kullanılan koşullar olmamasına rağmen araştırmacılar tarafından fenol oksidasyonunun son ürünleri ve mekanizması hakkında elde ettikleri sonuçların çoğu, WAO koşulları altında da geçerli olabilmektedir [29,30]. Çalışılan bütün fenoller ve bunların karışımları için oksijen ve substrat ile ilgili tepkime dereceleri sıfırıncı ve birinci derece olarak belirlenmiş, aktivasyon enerjilerinin ise 5.44-54.01 kJ/mol aralığında olduğu gözlemlenmiştir [31,32,33].

Fenolün su ortamında oksijen ile yükseltgenmesi, 418 K ve 483 K'de 35 MPa basınç altında, fosforik asitle asitlendirilmiş ortamda çalışılmıştır [34]. Reaksiyonun hem fenol hem de oksijen derişimi açısından birinci dereceden bir tepkime olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca reaksiyon mekanizmasının özellikle pH'ya bağımlılığı araştırmacılarca araştırılmış ve aşağıdaki eşitlik türetilmiştir.

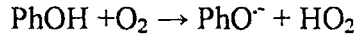
$$K = (a + B \cdot 1/[H]) \text{ litre/mol.saniye}$$

a ve B sabitleri sıcaklığa bağlı sabitler olup,

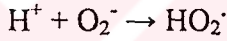
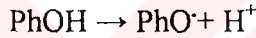
$$a = 1,95 \times 10^9 \exp(-25600/RT) \text{ l/mol.sn}$$

$$B = 1,50 \times 10^4 \exp(-17000/RT) \text{ l/mol.sn olarak bulunmuştur.}$$

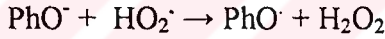
Yapılan çalışmalardan aynı araştırmacılar fenollerin oksidasyonu için bir mekanizma önerilmişlerdir.



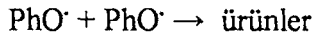
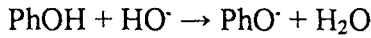
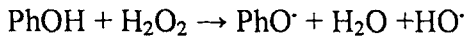
Fenolat iyonları oksijenle reaksiyona girebilir.



radikalleri başka bir fenol molekülü ile reaksiyona girer.



fenolle reaksiyona girer,



Fenol, poliaromatik hidrokarbon ve klorofenol çözeltilerinin subkritik oksidasyon ile bir saat süreyle yükseltgenmesiyle, bu maddelerin % 99 oranında parçalandığı ve kısa zincirli asitlerin oluştuğu gözlenmiştir [35]. Farklı sübstütie grupların ve bu grupların fenol halkasına sübstüte olduğu pozisyonların reaksiyonun elektrofilik mekanizmasından dolayı, oksidasyonun hızında önemli bir faktör olduğu

belirtmiştir [36]. Oksidasyon hızının aşağıdaki sıraya göre değiştiği ileri sürülmüştür.

p-metoksifenol > o-metoksifenol > o-etilfenol > 2,6-dimetilfenol > o-metilfenol > m-metilfenol > p-klorofenol > o-klorofenol > fenol > m-klorofenol

Bu bileşiklerin oksidasyonu 423-453 K sıcaklık aralığında 1 dm³'lük paslanmaz çelik otoklavda gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon tepkimesinin oksijen ve substrat derişimine birinci dereceden bağlı olduğu belirlenmiştir. Oksidasyonun başlangıç periyodu aktivasyon enerjisi 22,2 kJ/mol bulunurken, daha sonraki periyot için 50 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Birçok fenol ve sübstüte fenolün subkritik su oksidasyon mekanizması, katalizör konsantrasyonuna, oksijen konsantrasyonuna, WAO'nun sıcaklığına ve fenol içeriğine bağlı olan indüksiyon periyoduyla açıklanmıştır [36, 37]. Oksidasyon hızının indüksiyon periyodu süresince çok yavaş olduğu, indüksiyon periyodunun, oksidasyon hızının indüksiyon periyodu süresince en hızlı olduğu kararlı hal basamağıyla (steady state step) izlendiği, maksimum oksidasyonun kararlı hal basamağı olarak adlandırılan bu periyot süresince oluştuğu öngörülmüştür.

Mishra ve ark. [37], sıcaklığın sabit koşulları altında kararlı hal basamağının, yavaş oksidasyon basamağıyla karakterize edilen bir üçüncü basamak içerdiğini belirtmiştir. Bu üçüncü basamak, oluşan düşük molekül ağırlıklı fragmentlerin (çoğunlukla karboksilli asitler) dayanıklılığına bağlı olarak incelenmiştir.

Sadana [38], inhibitör etkisi altında, sulu faz fenol oksidasyonunda serbest radikal oluşumunun başlaması için hız sabitlerini belirlemiş, inhibitörsüz ve inhibitörlü oksitlenebilirliklerini ve göreceli inhibitör etkisini saptamıştır. Serbest radikal oluşumu, inhibitör tüketiminin kinetikleri, fenol hidroperoksit oluşumu ve kinetik zincir büyümesi teorik olarak araştırılmıştır. İndüksiyon periyodunun uzunluğunun tahmin edilebilmesi için bir yöntem ve sulu faz fenol oksidasyonundaki

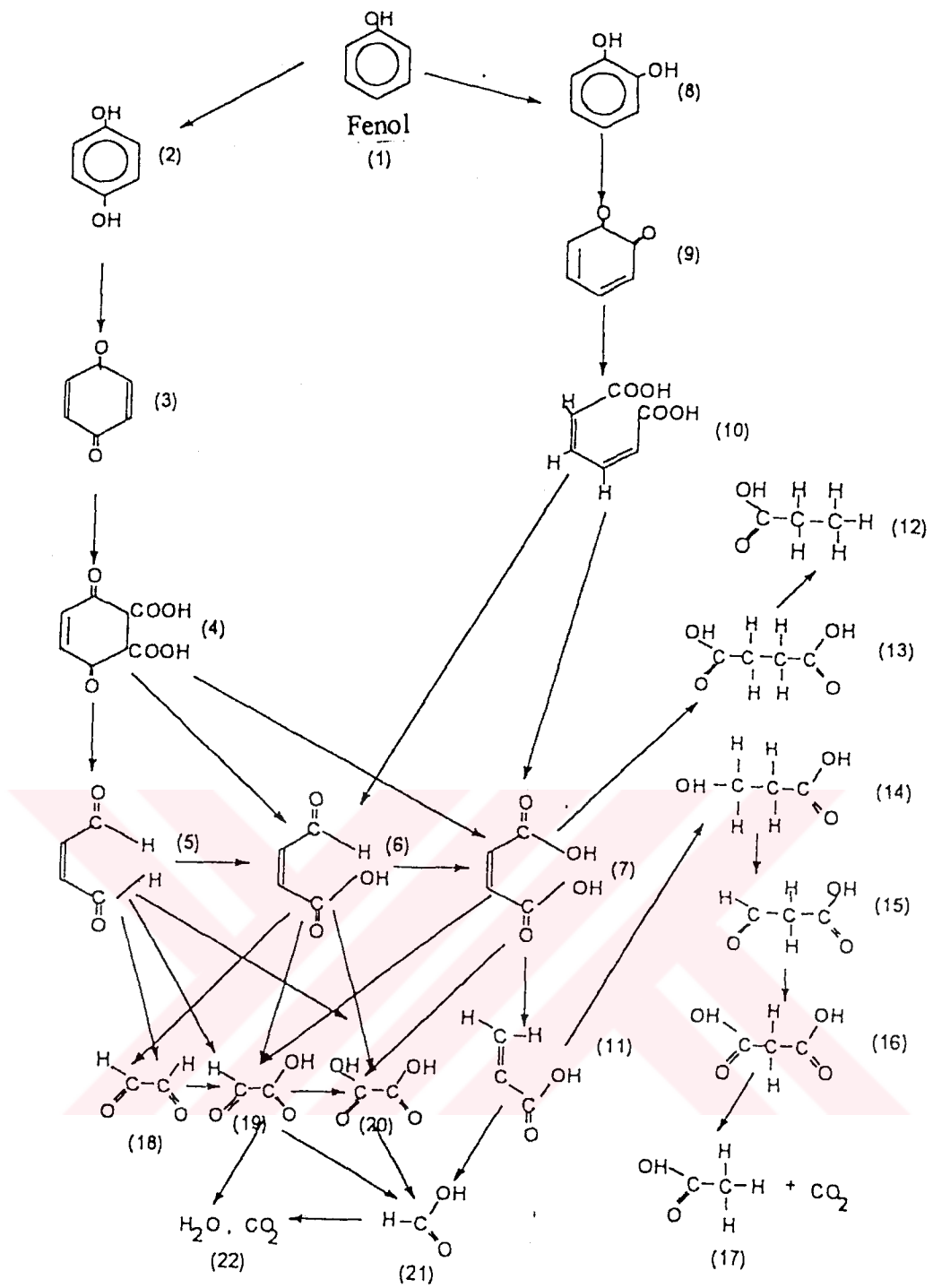
kritik katalizör derişimin (CCC, indüksiyon periyodu uzunluğu ve okside olmayan periyodun sınırsız uzunluğu) tahminleri için belirli kriterler geliştirilmiştir.

Devlin ve Harris [14], fenolün sulu çözeltisinin 20.69 MPa toplam basınçta moleküler oksijenle, katalizörsüz ortamda, oksidasyonunu incelemişler ve oksidasyon reaksiyonu süresince izole edilen çeşitli ara ürünlere dayanarak bir reaksiyon mekanizması önermişlerdir. Imamura ve Doi [39,40], sıvı faz oksidasyonunu geliştirmek için çeşitli katalizörler geliştirmiş, Mn/Ce bileşik oksitlerinin homojen bakır katalizörlerinden daha yüksek aktivite gösterdiklerini belirlemiştir [39,40].

Imamura ve ark. [39], fenolün ve diğer önemli model kirleticilerin WAO'nunda soy metallerin (Pt, Ru, Rh, Ir,Pd) katalitik etkisini incelemiş, Ru, Pt ve Rh'un aktivitelerinin homojen bakır katalizörlerinin aktivitelerinden daha yüksek olduğunu saptamıştır. Rutenyumun bu üç katalizör arasında en yüksek aktiviteyi gösterdiği görülmüş ve Mn/Ce katalizörüne destek metaryali olarak kullanılabilceği düşünülmüştür. Imamura ve Doi [40], Ru/Ce katalizörünü kullanarak fenolün sulu çözeltilerinin oksidasyonu süresince % 94.8 toplam organik karbon (TOC) azalımını gerçekleştirmiştir.

Pintar ve Levec [41], CuO ve ZnO katalizörleri üzerinden fenolün katalitik oksidasyonunu incelemişlerdir. Fenolün sulu çözeltisinin oksidasyonu için oksidant olarak Na₂SO₃ ile birlikte oksijen ve katalizör olarak CuSO₄ kullanımı Kulkarni ve Dixid, [42] tarafından incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada Na₂SO₃ (3 g/L), Cu⁺² (765 mg/L) ve 0.25 MPa kısmi oksijen basıncı kullanarak 110 °C'de 15-18 dakikada fenol (100 mg/L) tamamen ortadan kaldırılmıştır.

Fenolün sulu çözeltilerdeki katalitik subkritik su oksidasyonu üzerinde çalışan diğer çalışmalar; Imamura ve Okuda [43], oksidant olarak H₂O₂, sodyumperoksodisülfat ve katalizör olarak MnO₂, Fe₂O₃, Cu-Fe-Bi-K, Cu/C...vb), Debellefontaine [44], oksidant olarak H₂O₂/Fe⁺², Higashi [45], %5 Pt/Al₂O₃ ve diğer katalizörleri, Pintar ve Levec[46], CuO ve ZnO katalizörlerini kullanan ve Eckert ve ark. [47], tarafından yapılan çalışmalarıda içine alan bir gruptur. Fenol için önerilen oksidasyon mekanizması Şekil 2.9'da belirtilmiştir.



- | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1) Fenol | (8) Katedol | (15) 3-okso-propanoik asit | (22) Su ve Karbondioksit |
| 2) Hidrokinon | (9) o-benzokinin | (16) Malonik asit | |
| 3) p-benzokinin | (10) Mukonik asit | (17) Asetik asit | |
| 4) 2,5-diokso-3-hekzendionik asit | (11) Akrilik asit | (18) Glioksal | |
| 5) 1,4-diokso-2-büten | (12) Propanoik asit | (19) Gliokzalik asit | |
| 6) 4-okso-2-bütenoik asit | (13) Süksinik asit | (20) Okzalik asit | |
| 7) Maleik asit | (14) 3-hidroksi-propanoik | (21) Formik asit | |

Şekil 2.9. Fenol'ün Oksidasyon Mekanizması [14].

2.5.3. Nitroaromatik Bileşiklerin Oksidasyonu

Benzen'in H_2SO_4 (Sülfirik asit) katalizörlüğünde derişik HNO_3 (nitrik asit) ile tepkimesinden oluşan nitroaromatik bileşikler kendilerine karşılık gelen aromatik hidrokarbonlardan daha yüksek sıcaklıkta kaynarlar ve poli-nitro bileşikleri genellikle katıdır. Nitroaromatik bileşikler oldukça polar olmalarından dolayı polar çözücü olarak kullanılabilirler, örneğin nitrobenzen $AlCl_3$ 'ü önemli derecede çözdüğünden Friedel-Crafts reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılabilir. Nitro grubu hidrofil asosiyasyon yapamadığı için nitro bileşiklerinin sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Tamamen kuru nitrobenzen higroskopik bir maddedir ve kapasitesi az olmakla birlikte havadan nem çeker. Nitro grubunun negatif oksijeni proton bağlayabileceğinden nitro bileşikleri H_2SO_4 gibi susuz güçlü asitlerde çözünebilmektedirler.

Başlıca patlayıcı endüstrisinin kullanımı sonucu nitro bileşikleri çevresel kirlenmede büyük önem kazanmaktadır. Modern bileşikler nitrojen içerikli organik bileşiklerdir ve bunlar self-oksidasyon ile küçük gaz moleküllerine parçalanırlar (N_2 , H_2O , CO_2). Pek çok polinitroaromatik bileşikler, 2,4,6 Trinitrotoluen (TNT) (Patlayıcı endüstrisinde en çok kullanılan madde), 1,3,5 Trinitrobenzen (TNB), Dinitrotoluen (2,4 DNT-2,6 DNT), Dinitrobenzen (DNB), metil-N-2,4,6-tetranitroanilin (Tetryl) ve 2,4,6 Trinitrofenol (pikrik asit) içermektedir [48]. Bu bileşiklerden bazıları endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Örneğin dinitrotoluenler poliüretanların eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır [49].

Askeri kullanımlar için endüstride bu bileşiklerin üretilmesi, test edilmesi ve kullanılması, bu bileşiklerin çevreye yayılmasına sebep olmakta, su ve toprakta hazır bulunmalarından dolayı ekolojik hayat için tehlikeler oluşturmaktadırlar. TNT'nin üretilmesi sırasında oluşan çevresel kirlenmeyi arıtmak için çok büyük miktarlarda suya ihtiyaç vardır [49]. Atık sular kırmızı su olarak da ifade edilmekte ve kırmızı su TNT ile birlikte 30 Nitroaromatik bileşiği bünyesinde barındırmaktadır [50].

Aromatik nitro bileşikleri nitro grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı, biyolojik, kimyasal oksidasyona ve hidrolize karşı direnç gösterebilmektedirler [51]. Sonuç olarak atık sularda ve yer sularında kirlenmeyi engellemek oldukça güç olmaktadır. Bunun yanında, TNT oldukça düşük miktarlarda dahi toprak tarafından adsorbe edilmektedir [52].

2.5.4. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesi hidrojen peroksit (H_2O_2) veya ozon (O_3) gibi oksidantlar kullanarak katalizörlü veya katalizörsüz ortamda reaktanların oksitlenmesine veya fotolizine denilmektedir. Pek çok ileri oksidasyon prosesinde hidroksil radikali ($OH\cdot$) kullanılmaktadır (güçlü bir oksidant; $E^\circ = -2.8$ V). Hidroksil radikali aromatik halkanın açılmasını gerçekleştirerek CO_2 ve H_2O 'ya dönüşümü sağlamaktadır. Homojen fotoliz UVC ışığı (200-290 nm) altında H_2O_2 veya O_3 'ün parçalanarak $OH\cdot$ radikaline dönüşmesiyle gerçekleşmekte, heterojen fotoliz ise hidroksil radikalinin TiO_2 gibi yarı iletken bir yüzeyde UVA ışığı (320-400 nm) altında adsorpsiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Bir oksidant kullanarak karanlık ortamda gerçekleştirilen homojen oksidasyon reaksiyonlarına örnek olarak Fenton reaktifi ($H_2O_2 + Fe^{+2}$), "peroxone" ($H_2O_2 + O_3$) ve aşırı ısıtılmış su oksidasyonu verilebilir. UV oksidasyonunda ilk önce hidrojen peroksit atık su ile Koubek Prosesine[53], tabi tutulmakta ve daha sonra nitroaromatik patlayıcıların yıkımı gerçekleşmektedir.

Nitroaromatik bileşiklerin fotolizinde oksidant olarak H_2O_2 kullanıldığında genellikle 254 nm'de düşük basınçlarda ve yüksek ışık gücünde (6-60 Kw) verim elde edilebilmektedir. Bunun yanında ışık gücü daha az tutulduğunda ve oksidant olarak O_3 kullanıldığında O_3 'ün H_2O_2 'e göre daha etkin olduğu tespit edilmiştir [54,55].

Ayrıca gaz sisteminde ozon (O_3) kullanımıyla birlikte havanın buhar ve kısmi buhar kütle transferinde artış olduğu tespit edilmiştir [55]. UV oksidasyonunda oksidant olarak ozon kullanımıyla birlikte yarı yada sürekli akış şeklinde, nitroaromatik bileşiklerin tarattığı kirlenmeler her iki şekilde de işleme tabi

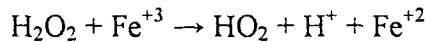
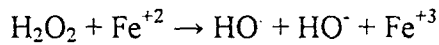
tutulduğunda, trinitrotoluen (TNT) ve trinitrobenzen'in (TNB) % 99.9 oranında yıkıma uğradıkları tespit edilmiştir [55].

Ozonlama, oksidant olarak H₂O₂ kullanılarak veya kullanılmayarak UV fotolizli veya fotolizsiz bir ortamda oksidasyon tekniğidir. Oldukça yüksek maliyetinin olmasına rağmen geniş bir uygulama alanı bulmaktadır.

Beltran ve ark. [56], 2,6 DNT ve nitrobenzenin 30°C'de pH 7-9 aralığında ozonlanmasını gerçekleştirmişler, aromatik bileşikteki nitro gruplarının elektrofilik saldırıdan dolayı aktif olmamasının, reaksiyon verimini oldukça düşük boyutlara taşıdığını belirtmişlerdir. Ozonlamada OH[·] radikalinin substrata saldırısı gerçekleşmekte ve reaksiyon başlıca bu yolu izlemektedir. Ozonlama koşulları tamamen sağlandığı zaman Dinitrotoluen'den ozonlama ürünü olarak dinitrobenzaldehit ve nitrobenzen'den nitrofenoller elde edilebilmektedir.

Mcphee ve ark. [54], yer sularındaki TNT'in dönüşümünde UV/O₃ kullanılmasının UV/H₂O₂ kullanımına göre daha avantajlı olduğunu ve daha iyi sonuçlar alınabileceğini belirtmişlerdir. Bunun nedeni olarak her iki oksidasyon tekniğinde OH[·] radikalinin genel reaktif olarak kullanılmasına rağmen, ozonun ışığı daha iyi absorplaması olduğunu belirtmişlerdir.

Li ve ark. [57], nitroaromatik patlayıcılar içeren atık suların iyileştirilmesi için pH=3'de ve pH=6'da Fenton reaktifini (H₂O₂ + Fe⁺²) kullanmışlar, daha sonra aynı işlemi UV 254 nm'de gerçekleştirmişlerdir.



Fenton reaktifiyle UV 254 nm'de gerçekleştirilen reaksiyonun oksidasyon hızının sadece Fenton reaktifi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonun oksidasyon

hızından daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve kirlilikler minerallerine kadar dönüşmüşlerdir. pH=6'da yapılan çalışmalar pH=3'de yapılan çalışmalara göre daha etkili sonuçlar vermiştir. Bunun nedeni olarak da Fe^{+3} iyonunun pH~5'in üstündeki değerlerde çökmesi olarak belirtilmiştir. Ayrıca reaksiyon hızı nitro gruplarının aromatik halkadaki sayısına ve konumuna göre değişmekteği saptanmıştır. Hidroksil radikali, elektrofilik saldırıya göre sıralanacak olursa aşağıdaki sıralamayı almaktadır.

2-Nitrotoluen > 4-Nitrotoluen > 2,4 Dinitrotoluen > 2,6 Dinitrotoluen > 2,4,6 Trinitrotoluen

Spanngord ve ark. [58], TNT'in biyolojik dönüşüm ürünlerinden 2-amino-4,6-dinitrotoluen ve 4-amino-2,6-dinitrotoluen'in tampon içinde ve doğal sularda Fenton reaktifi ve ozonlama ile oksidasyon oranlarını karşılaştırmışlardır. Ozonla gerçekleştirilen reaksiyonlar daha hızlı ve etkili olmasına rağmen, reaksiyon sabitleri incelendiğinde OH ile gerçekleştirilen reaksiyonun O_3 ile gerçekleştirilen reaksiyondan daha büyük bir reaksiyon sabitine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte O_3 ve H_2O_2 oksidantlarının her ikisinin de ortamda hazır bulunmaları halinde H_2O_2 'nin O_3 'ün oksidant özelliğini etkilediğini, dolayısıyla oksidasyonu engellediği belirtilmiştir.

NitRem sisteminde [59], dinitrotolueni sıvı H_2O_2 , amonyum karbonatlı ortamda kritik koşullara yakın (350 °C- 3500 psi) şartlarda 16 dakika boyunca işleme tabi tutulmuş ve dinitrotoluen konsantrasyonunun 128000 ppb'den 5 ppb'ye kadar azaldığı tespit edilmiştir (% 99.99 dönüşüm). Yapılan COD analizleri sonucunda COD miktarı 350 mg/L'den 65 mg/L'ye ve nitrat oranının 243 mg/L'den 4.4 mg/L'ye düştüğü tespit edilmiştir. Reaksiyon ürünlerinin moleküler nitrojen, H_2O ve CO_2 olduğu belirlenmiştir [59]. Bu tekniğin problemi olarak şiddetli enerji ihtiyacı, NO_x gazının emisyonu ve basınç reaktörünün korozyonu olarak ortaya çıkmaktadır.

Nitrojen içerikli toksik bileşiklerin iyileştirilmesinde en önemli uygulamalardan birisi de wet-air oksidasyon (WAO) prosesidir. Geçen 10 yılda yapılan yoğun çalışmalar sonucunda endüstriyel atıklardaki kirliliklerin giderilmesinde katalitik wet-air oksidasyon (CWAO) ile pahalı bir proses olmasına rağmen daha etkin sonuçlar elde edilmiştir. Bu proses kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) 5-50 mg/L arasında olan ve biyolojik yıkıma uğratılmayan kirliliklerin oksijen (O₂) basıncı altında (0.5-20 MPa) ve yüksek sıcaklıkta (125-320 °C), oksitler ve soy metaller gibi katalizörler kullanılarak yapılan oksidasyon işlemi olarak belirtilebilmektedir [14].

Azot içerikli bileşikler yüksek toksik özellik göstermekte ve atık sularda bulunmaktadır, bundan dolayı bütün oksidasyon işlemi tam olarak açıklamak gerekmektedir. Anilin ve azo türevleri nitrojen içerikli organik bileşikler sınıfının önemli bir kısmını oluşturmaktadır ve bu maddelerin yarattığı kirlilikler için farklı prosesler geliştirilmiştir. Bazı azot içerikli bileşikler, örneğin aminoasitler ve proteinler insan vücudunun doğal ürünleri olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Bunun yanında insan metabolizması üre ve amonyak üretmektedir. Ayrıca pek çok ürün endüstriyel özelliğe sahiptir (petrokimya ve gıda endüstrisi) [14].

Anilin ve renkli türevleri, tekstil endüstrisi için önemli bir yer teşkil etmekte ve bu organik bileşikler boya yapımında üretilmekte ve kullanılmaktadır. Dünyadaki boya üretiminin %15'inde (günde 128 ton) anilin ve türevleri kullanılmaktadır [27]. Bütün bu organik bileşikler belirli miktarlarda toksik limit içermektedirler. Environmental Protection Agency (EPA) verilerine göre bazı organik bileşiklerin toksik limitleri Çizelge 2.9'da belirtilmiştir.

Çizelge 2.9. Bazı Moleküllerin toksisite limitleri [60].

Molekül	Toksik Limiti (LD ₅₀)
Azobenzen	50 mgkg ⁻¹
Nitrobenzen	200 mgkg ⁻¹
Anilin	250 mgkg ⁻¹
Amonyak	350 mgkg ⁻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
Okzalik asit	136.9 mg l ⁻¹
Malonik asit	275 mg l ⁻¹
Maleik asit	316.2 mg l ⁻¹
Fumarik asit	212 mg l ⁻¹
Süksinik asit	374.2 mg l ⁻¹

Anilinin su içindeki oksidasyonu ile ilgili kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal oksidasyon teknikleri farklı oksidantlar (O₂, H₂O₂, O₃) kullanılarak, katalizörlü veya katalizörsüz ortamda, reaksiyon süresi uzun tutularak (2 saatten daha fazla) çeşitli çalışmalar yapılmıştır bu çalışmalarda TOC ve COD miktarlarındaki azalma veya dönüşümler göz önüne alınmıştır.

Chakchouk ve ark. [60], anilinin CWAO'da oksidasyonunu incelemişlerdir. Anilinin başlangıç konsantrasyonu 10 mmol/L alınıp, stokiyometrik olarak 0.15 g/L H₂O₂ ve 15 ppm Fe⁺² katalizörlüğünde 200 °C'de yapılan oksidasyon reaksiyonu sonucunda 20. dakikada %100'lük bir dönüşüm gerçekleştirmişlerdir.

Brillas ve ark. [61], anilinin elektrokimyasal oksidasyonunu ile ilgili yaptıkları çalışmada anilinin pH= 10.1-12.7'de anot olarak Pb/PbO₂ ve katot olarak

politetrafloroetilen kullanarak 300 mA sabit akımda 25 °C'de sistemden 11 saat boyunca O₂ gazı geçirilerek yapılan oksidasyon reaksiyonu sonucunda anilinin başlangıç TOC miktarındaki azalmayı %97 olarak tespit etmişlerdir.

Anilinin elektrokimyasal oksidasyonu Chung ve ark. [62], tarafından da Ce⁺⁴'lü ortamda çalışma elektrodu olarak RuO₂ ve referans elektrod olarak Ag/AgCl belirlenen sistemde, 1.5 V sabit potansiyel altında 25 °C'de 81 saat süresince oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve anilinin başlangıç TOC miktarındaki azalma %18 olarak tespit edilmiştir.

Sánchez ve ark [63], anilinin 2g/L TiO₂ katalizörlüğünde I= 9.2x10⁻⁴ Einsteinl⁻¹/dak⁻¹ seviyesinde UV ışığı göndererek 25°C'de pH=3-6 aralığında ortamın Fe⁺² iyonlarını içerdiği ve içermediği durumlarda yaptıkları oksidasyon çalışmalarında 8 saat sonunda Fe⁺² iyonlarının olmadığı reaksiyonda anilinin başlangıç TOC miktarındaki azalma %85 iken Fe⁺² iyonlarının bulunduğu ortamdaki bu değer % 80 olarak belirlenmiştir.

Pifer ve ark. [64], anilinin 7 bar O₂/H₂ veya 7 bar O₂/CO ile birlikte 70 bar N₂ gaz basıncında, 130 °C'de, 10 g/L Pd/C katalizörlüğünde CWAO'nunu incelemişler ve O₂/H₂ kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda %62 dönüşüm, O₂/CO kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda ise %87'lik bir dönüşüm sağlamışlardır.

Optimal şartlar her bir proses için uygulandığında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların daha etkin sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen proseslerde önemli miktarda dönüşüm sağlanabilmesi için aşırı miktarda oksidant kullanımı gerekmektedir. CWAO prosesinde katalizör olarak genellikle Fe ve Cu tuzları kullanılmasına rağmen, Ru/C, Pd/C veya Ru/C-Al₂O₃ gibi katalizörlerde kullanılmaktadır ve bu katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonların sıcaklığı 160-275 °C arasında tutulmalıdır. Bu şartlar altında bileşikler farklı derecede oksidasyona uğrayabilmektedir. Chakhouk ve ark.

Hao ve ark. [65], nitrotoluen sülfonik asitin katalizörsüz ortamda 9.3 bar oksijen basıncında ve 300 °C'de WAO'nunu incelemişler ve 4 saatlik reaksiyon sonunda Nitrotoluen sülfonik asitin'in başlangıç TOC miktarındaki azalmanın %95 olduğunu belirtmişlerdir.

Beltrán ve ark. [66], ozonlama metotunu kullanarak 0.08 mmol/L nitrobenzen ve 0.045 mmol/L 2,6 dinitrotoluen için, sıcaklık aralığını T=10-30 °C ve ortamın pH'ını 7'nin üstünde alarak 0.05 mmol/dak O₃ oksidantı eşliğinde yaptıkları çalışmalar sonucunda 10 dakikalık reaksiyon sonucunda %99'luk bir dönüşüm gerçekleştirmişlerdir. Yine Beltrán ve ark. [66], 0.132 mmol/L nitrobenzen ve 0.045 mmol 2,6 dinitrotoluen için T= 20 °C ve pH=7'de 0.03mmol/dak O₃ oksidantı ile beraber 1.1 mol/L H₂O₂ oksidantıda kullanarak aynı çalışmayı yapmışlardır. 2,6 dinitrotoluen için 60 dakikada, nitrobenzen için 30 dakikada %99 oranında dönüşüm sağlandığını tespit etmişlerdir.

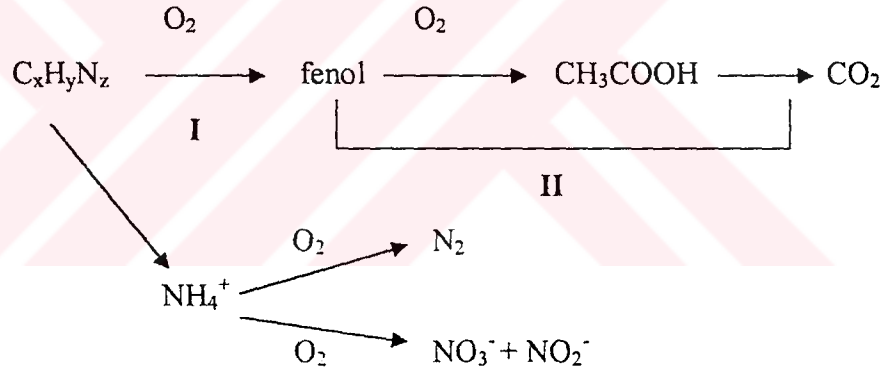
Randall ve ark. [67], akrilonitril, nitrofenol gibi bileşiklerin T= 275 °C'de, 10 bar oksijen basıncında ve 0.5 g/L CuSO₄.5H₂O katalizörü varlığında katalitik wet-air oksidasyonunu (CWAO) gerçekleştirmişler ve 1 saatlik reaksiyon sonunda %100 oranında bir dönüşüm elde etmişlerdir.

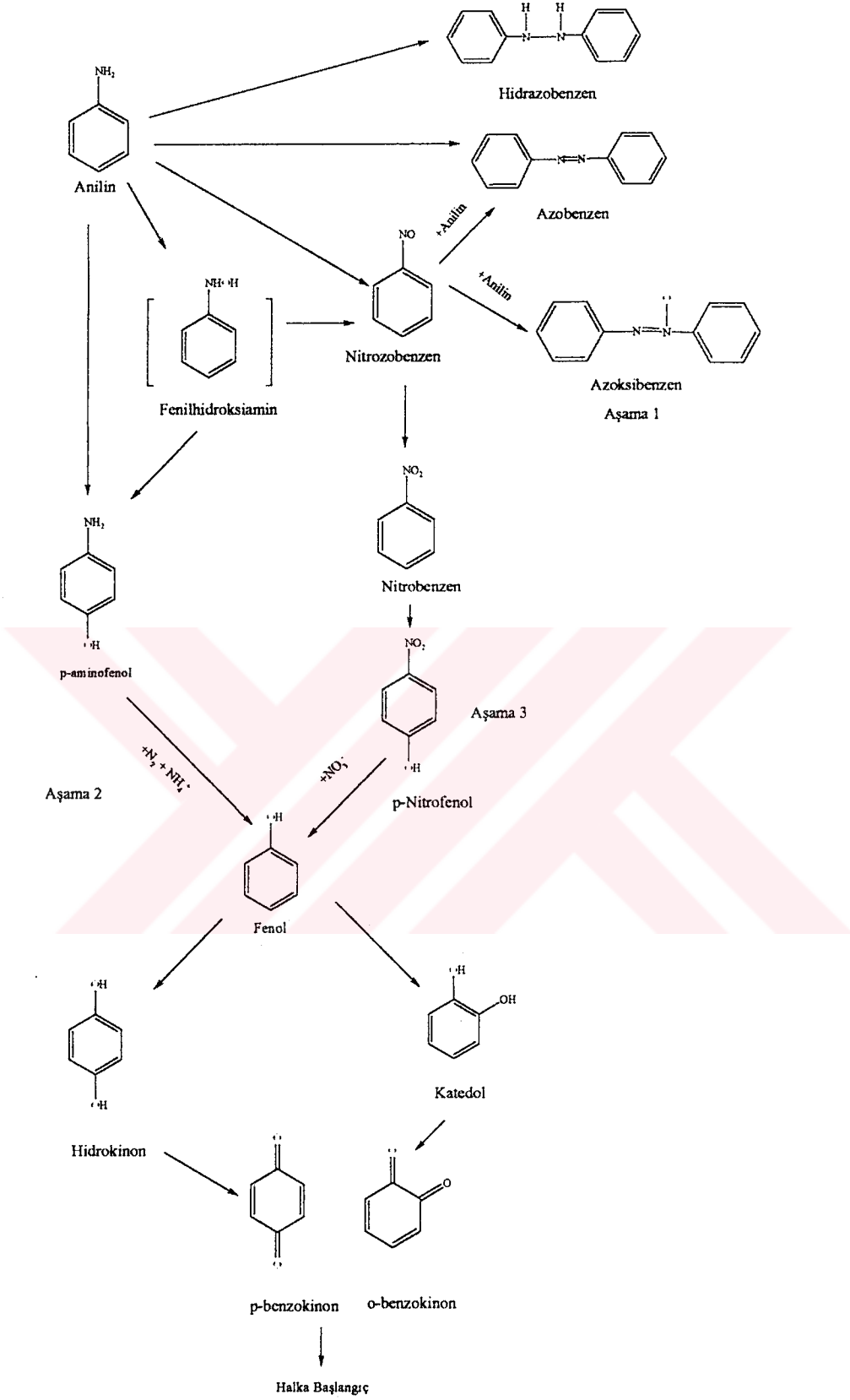
Chakchouk ve ark. [60], 1,35 g/L nitrobenzen, 2 g/L piridin ve 2 g/L akrilonitril ile 200°C'de, 0.15-0.2 g/L H₂O₂ oksidantı ve Fe⁺²= 10-15 ppm katalizörü varlığında CWAO metoduyla yaptıkları çalışmalarda 1 saat sonunda nitrobenzenin %100, piridinin %60.7 ve akrilonitrilinin % 49.6 oranında dönüşümünü gerçekleştirmişlerdir.

Azot içerikli oksidasyon çalışmalarının büyük bir kısmında oksidasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği başlıca TOC ve COD miktarlarındaki azalma ve dönüşümlerle tespit edilmiştir, fakat oksidasyon esnasında bu bileşikler değişik ürünlere dönüşebilmektedirler. Oksidasyon mekanizması spesifik oksidant

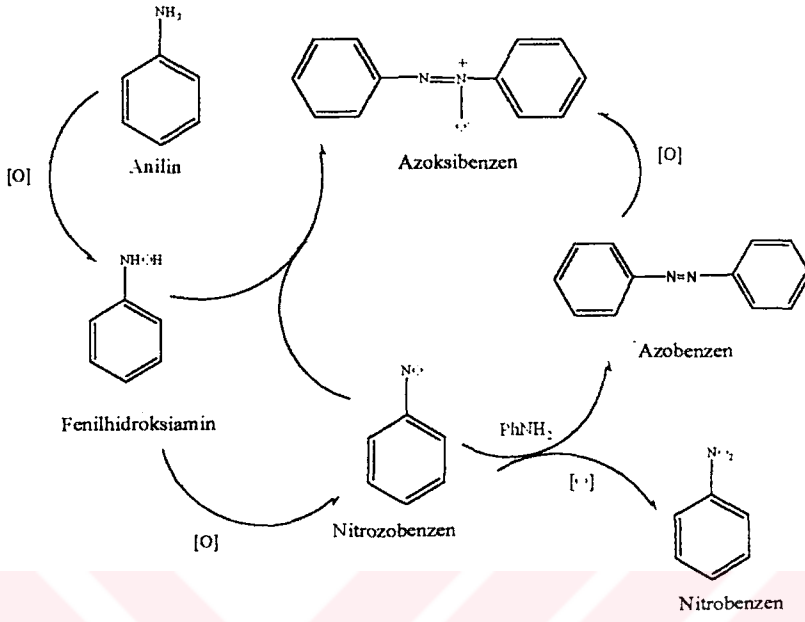
kullanıldığı zaman oldukça zor ifade edilmektedir. Buna rağmen oksidasyon reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin açıklanmasında HPLC ve GC-MS çifti kullanılmaktadır, ileri aşamalarda ise organik çözücünden ekstraksiyon ve türevlerinin izlenmesi metodu kullanılmaktadır. Anilinın oksidasyonunda 3 ana sınıfta organik ürünler başarıyla açıklanmaktadır. Birinci adımda nitro ve nitrozo bileşikleri oluşmaktadır, ikinci aşamada azobenzen ve azoksibenzen gibi ürünlere dönüşüm gerçekleşmekte ve son aşamada N-C bağının kırılmasıyla hidrokinon, benzokinon ve karboksilli asitler (örneğin maleik asit) formuna dönüşmektedir.

Azot içerikli bileşikleri içeren organik kirliliklerin wet-air oksidasyonu için genel bir oksidasyon mekanizması önerilmiş ve bu mekanizma aşağıda belirtilmiştir [68]. Anilin için genel bir oksidasyon mekanizması ile anilinın oksijen ile olan oksidasyonu sonucu önerilen oksidasyon mekanizmaları Şekil 2.10 ve Şekil 2.11'de belirtilmiştir.





Şekil 2.10. Anilin'in Oksidasyon Şeması [68].



Şekil 2.11. Anilin'in Oksijen ile Oksidasyonu [68].

3. MATERYAL ve METOT

3.1. MATERYAL

Nitroaromatik bileşiklerin subkritik su oksidasyonu için kullanılan kimyasal maddelerin ne amaçla kullanıldığı, nereden temin edildiği ve saflık dereceleri aşağıda belirtilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan nitroaromatik bileşiklerden;

◆2,4-Dinitrotoluen ($C_7H_6N_2O_4$) model kirletici olarak kullanılmış olup Merck® firmasından(CAS-No: 121-14-2) temin edilmiştir.% 99.5 saflıktadır.

◆2-Nitro Toluidin ($C_7H_8N_2O_2$) model kirletici olarak kullanılmış olup Merck® firmasından (CAS-No: 100-15-2) temin edilmiştir. % 99.5 saflıktadır.

◆4-Nitrofenol ($C_6H_5NO_3$) model kirletici olarak kullanılmış olup Merck® firması (CAS-No: 100-02-7) tarafından temin edilmiştir. % 99 saflıktadır.

◆Metanol (CH_3OH) kromatografik analizler için ters faz HPLC'de mobil fazda bileşen olarak kullanılmış olup, Merck® firması(CAS-No: 67-56-1) tarafından temin edilmiştir. % 99 saflıktadır.

◆Asetik Asit (CH_3COOH) kromatografik analizler için ters faz HPLC'de mobil fazda bileşen olarak kullanılmış olup, Merck® firması(CAS-No: 64-19-7) tarafından temin edilmiştir. % 99 saflıktadır.

Bu çalışmada, yüksek basınç reaktörü, dijital termometre, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve Toplam organik karbon (TOC) analizörü cihazları kullanılmıştır. Cihazların, ne amaçla kullanıldıkları, markaları ve modelleri aşağıda belirtilmiştir.

◆ Yüksek basınç reaktörü

Nitroaromatik bileşiklerin oksidasyon reaksiyonları yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.1) 316 L paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün içine, çeliğin katalitik etkisini ve reaktörün korozyonunu engellemek amacıyla, reaktör içine yerleştirilen ve reaktör ile aynı şekilde olan cam hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir.

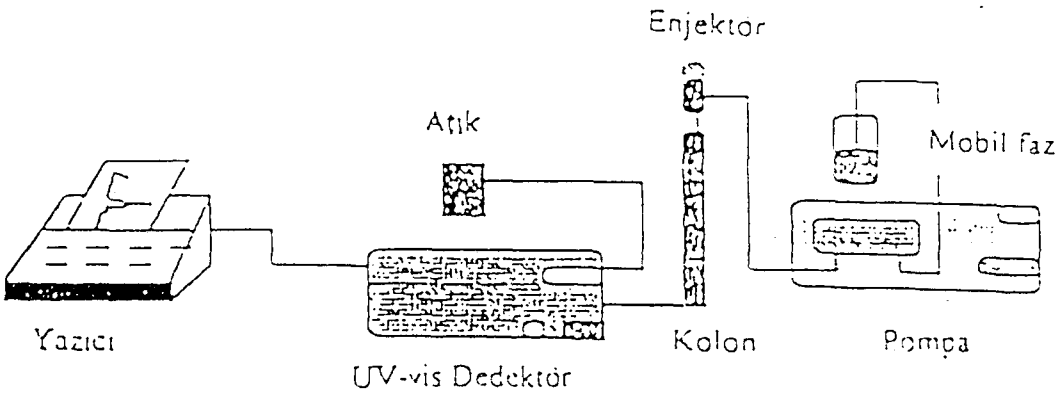
Oksidasyon süresince reaktör içinde basıncı sabit tutmak amacıyla çelik reaktörün gövdesi ile kapağı arasında yüksek sıcaklığa dayanıklı teflon conta yerleştirilmiştir. Ayrıca reaktör kapağına iç basıncı göstermek üzere bir manometre, örnek almak için örnek valfi ve emniyet valfi yerleştirilmiştir.

◆ Digital termometre

Yüksek basınç reaktöründe yapılan deneylerde, sıcaklık sisteme bağlanan Elimko marka E-2111 Model, 3 dijital bir digital termometre ile ölçülmüştür.

◆ Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Tepkime ürünlerinin karakterizasyonunu sağlamak amacıyla yapılan kromatografik ölçümler, HPLC Perkin Elmer Series 200 Cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihaz izokrotik pompa sistemi, yürütücü haznesi, enjeksiyon bölümü, oktadimetilsilil grupları (ODS-2-C-18) tutturulmuş 10µm'lik silika parçacıkları içeren (250 nm x 4.6 mm) paslanmaz kolon, UV-DAD ve dedektör sinyallerinin kaydedildiği bir bilgisayar sisteminden oluşmaktadır.



Şekil 3.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi



Şekil 3.2. Oksidasyon Deney Düzeneği

Kromatografik ölçümler ters faz HPLC yöntemiyle gerçekleştirilmiştir, ters faz HPLC polar olmayan sabit faz ve polar olan akışkan birlikte kullanmakta olup sıvı numunelerin büyük bir kısmının kolona direkt enjekte edilebilmesinden dolayı oldukça yaygındır. Bu yöntemde genellikle akışkan olarak polar çözücüler veya metanol-su gibi çözücü karışımları kullanılmaktadır ve mobil fazdaki su miktarı önemlidir, çünkü alıkonma zamanı suyun konsantrasyonunun artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu fazda saf veya karışım olarak çeşitli çözücüler hareketli faz olarak kullanılabilir. Sıklıkla kullanılan çözücüler ve özellikleri tabloda gösterilmektedir.

Çizelge3.1. Ters-Faz HPLC’de sıklıkla kullanılan çözücüler ve özellikleri

Çözücü	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Kaynama Noktası(K)	UV(nm)
Aseton	58.1	329	330
Asetonitril	41.0	355	190
Etanol	46.1	351	205
Metanol	32.0	338	205
Su	18.0	373	170

Ters faz HPLC’de sabit faz oldukça önemlidir, sabit faz ve hareketli faz arasındaki polarite farkı yükseldikçe yüksek seçicilik de artmaktadır. Oktadesil ve oktasilan gibi hidrokarbon bağlı sabit faz geniş bir kullanım alanına sahiptir.

◆Toplam organik karbon (TOC)

Bileşiklerin başlangıç ve 150 dakikalık reaksiyon sonunda oluşan ürünlerinin toplam karbon miktarı analizleri, Nondispersive İnfrared (NDIR) dedektörlü Tekmar-Dorhmann Apollo 9000 marka TOC cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

TOC analizörleri; Toplam karbon (TC), Toplam organik karbon (TOC), İnorganik karbon (IC), Uçucu organik karbon (POC), Uçucu olmayan organik karbon (UPOC) miktarını ölçebilmektedir.

TOC Ölçümleri:

- 1) Örnekteki organik karbonun yükseltgenmesi (yakılması)
- 2) Yükseltgenmiş ürünün (CO₂) belirlenmesi ve kantitatif olarak tespiti
- 3) Sonuçların örneğin birim hacmindeki karbon kütlesi cinsinden verilmesini içerir.

Örnekteki karbon ilk önce TOC analizleri için yakma fırınında CO₂'e dönüştürülür. Oluşan CO₂ taşıyıcı gaz (oksijen) tarafından nondispersive infrared (NDIR) dedektöre sürüklenir. Nondispersive (tek ışık yollu) infrared dedektör CO₂ ölçümü için elektromanyetik ışınları veya infrared enerjisini kullanır. Ölçüm sonucu, örnek içerisindeki karbon ile orantılıdır. NDIR dedektörün CO₂'in absorpsiyon frekansına hassasiyetinden dolayı taşıyıcı gazda CO₂ derişiminin ani değişimiyle orantılı olarak doğrusal olmayan bir sinyal oluşturur. Bu sinyal düzeltilir ve analiz sürerken integrasyonu yapılır. Elde edilen alan önceden kaydedilmiş kalibrasyon verileri ile karşılaştırılır ve örnek içindeki karbon derişimi ppm cinsinden hesaplanır.

3.2. METOT

Nitro aromatik bileşiklerin (2,4-Dinitrotoluen, 2-Nitrotoluidin ve 4-Nitrofenol) yüksek basınç ve yüksek sıcaklıklarda bozunması incelenmiştir. Deneyle yüksek basınca dayanıklı cam kap ile izole edilmiş çelik bir reaktör içinde gerçekleştirilmiş, ilk aşama olarak reaktöre 5 bar N₂ gazı verilerek maddelerin oksidasyon sıcaklığına ulaşması beklenmiştir. Oksidasyon sıcaklığında reaktöre farklı basınçlarda (10,20,30 bar) O₂ gazı gönderilerek oksidasyon başlatılmıştır. Daha sonra belirli zaman aralıklarında reaktörden örnekler alınarak, maddelerin başlangıç derişimlerindeki azalma miktarları yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile tespit edilmiştir. Oksidasyon süresi sonunda reaktörden alınan örneklerle tam oksidasyonu belirlemek amacıyla da TOC analizleri yapılmıştır.

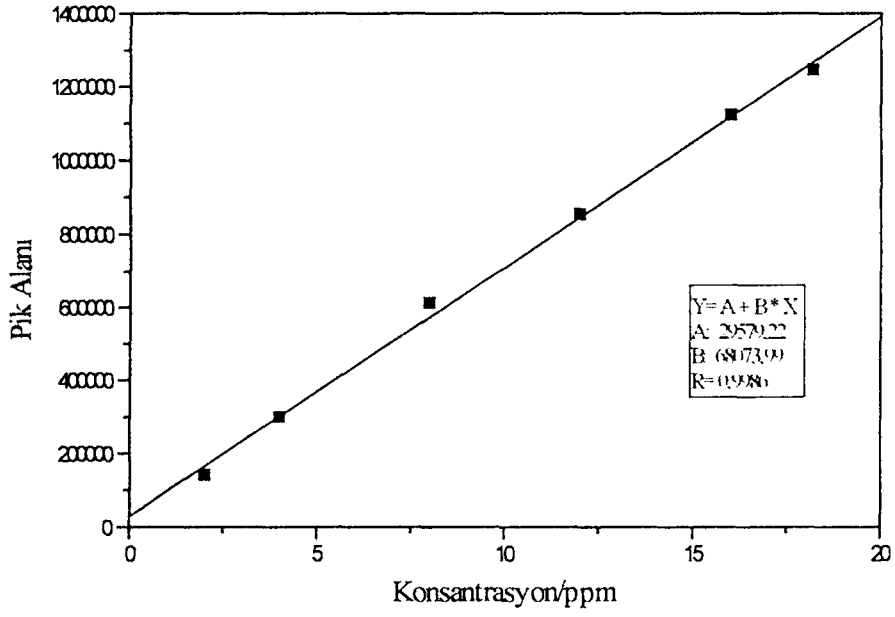
3.2.1. Oksidasyon Deneyleri

2,4-dinitrotoluen ve 2-nitrotoluidin'in 1×10^{-4} mol/L, 4-nitrofenol'ün $3,59 \times 10^{-4}$ mol/L derişimdeki her birinden 280 mL alınarak reaktör hücreye konulmuş, oksidasyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, 2,4-dinitrotoluen ve 2-nitrotoluidin için (0.75, 2.5 ve 25 mg/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve 4-nitrofenol için (0.90 mg/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) katalizör kullanılarak aynı işlemler gerçekleştirilmiştir. 2,4-dinitrotoluen ve 2-nitrotoluidin için sıcaklık aralığı 180-225 °C ve 4-Nitrofenol için sıcaklık aralığı 120-200 °C arasında alınmıştır.

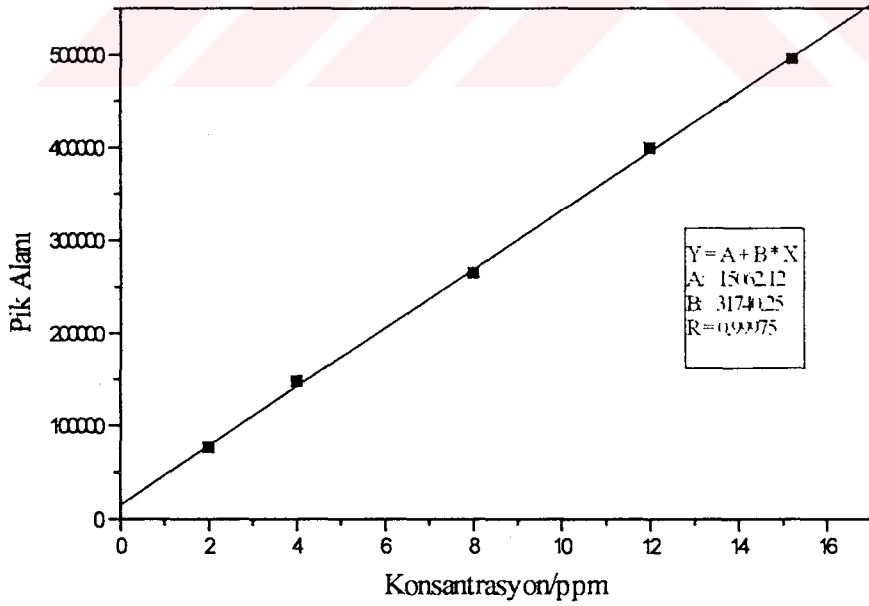
3.2.2. Analitik Yöntem

Yüksek basınç reaktöründen belirli zaman aralıklarında alınan örnek çözeltilerin kantitatif analizleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak yapılmıştır. Nitroaromatik bileşiklerin oksitlenme dereceleri hesaplanmıştır. Tepkime verimliliği 5,10,15,30,45,60,75,90,120,150 dakikalık reaksiyon süreleri sonucunda reaktörden alınan örneklerin ODS C-18 kolonu bulunan HPLC'de yapılan analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Mobil faz olarak 2,4 dinitrotoluen ve 2-nitrotoluidin analizi için % 50 metanol, %49 su ve % 1 asetik asit çözelti karışımı kullanılmış ve dedektörün dalga boyu UV 280 nm olarak seçilmiştir. 4-Nitrofenol analizi için mobil faz olarak % 60 metanol, % 39 su ve % 1 asetik asit çözelti karışımı ve dedektörün dalga boyu UV 320 nm olarak seçilmiştir.

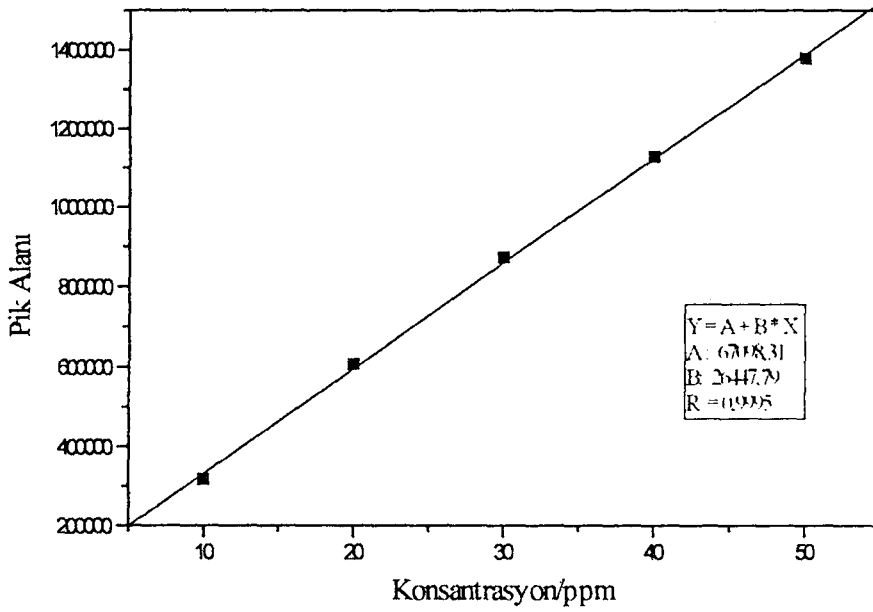
HPLC piklerinin kantitatif analizi için, analizi yapılan her bir nitroaromatik bileşimin birer standart kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 3.3, 3.4, 3.5). Kalibrasyon eğrisi kullanılarak örneklerin içerdikleri nitroaromatik bileşiklerin derişimleri hesaplanmıştır. Her örnek için başlangıç derişimleri dikkate alınarak, ppm cinsinden oksidasyon miktarındaki azalma hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. 2,4-Dinitrotoluen için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.4. 2-Nitrotoluidin için kalibrasyon grafiği



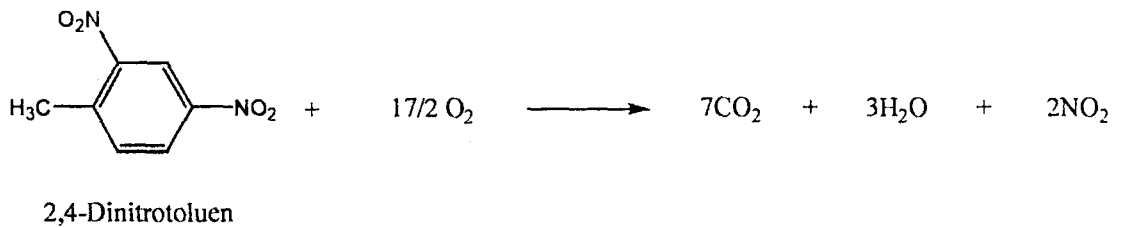
Şekil 3.5. 4- Nitrofenol için kalibrasyon grafiği

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol'ün subkritik ortamda, yüksek basınç ve sıcaklıklarda oksidasyonu incelenmiştir. Prosesi etkileyen etkenlerden, sıcaklık, kısmi oksijen basıncı, ve katalitik etki araştırılmıştır. Ayrıca maddelerin tam oksidasyona uğrayıp uğramadığını tespit etmek için toplam organik karbon miktarları analiz edilmiştir.

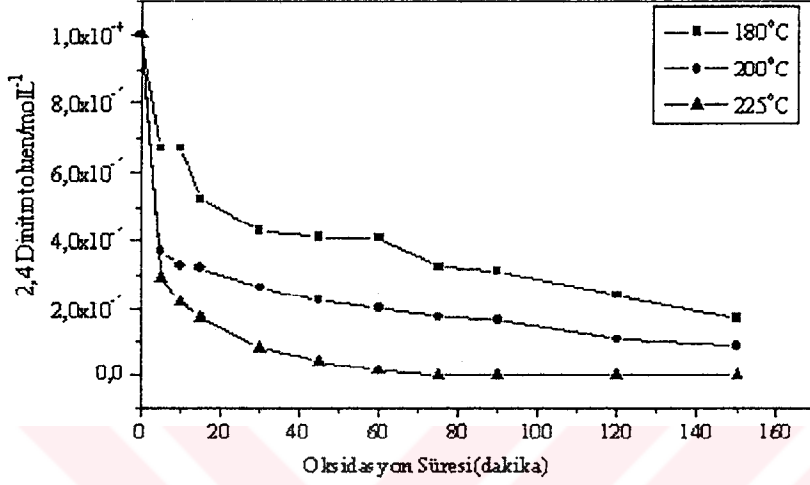
4.1. 2,4-Dinitrotoluen'in Subkritik Su Oksidasyonu

2,4 Dinitrotoluen'in oksidasyon tam stokiometrik reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

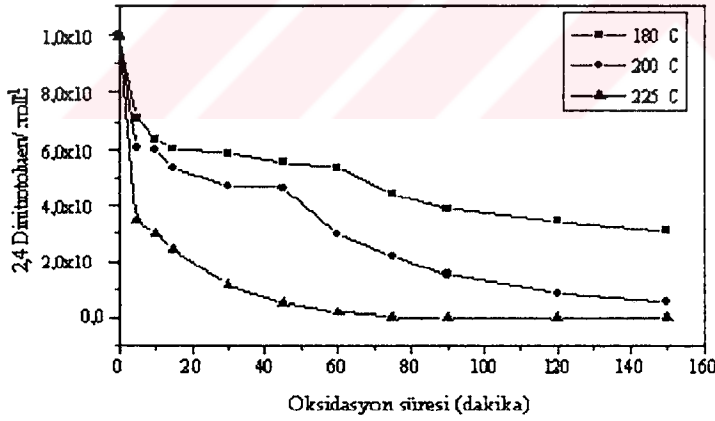


4.1.1. Sıcaklık etkisi

Organik bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin subkritik koşullarda (aşırı ısıtılmış su içinde) arttığı tespit edilmiştir. 2,4-dinitrotoluenin (1×10^{-4} mol/L) oksidasyonuna sıcaklığın etkisi 180-225°C sıcaklıkları arasında araştırılmıştır, elde edilen bulgular Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 18,2 ppm'lik 2,4-dinitrotoluen çözeltisinin 10 barda katalizörsüz ortamda oksidasyonu

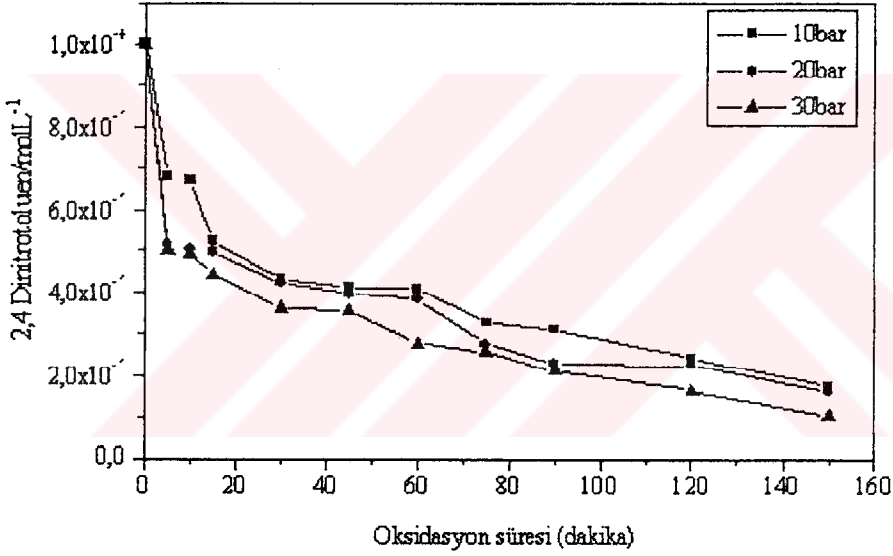


Şekil 4.2. 18,2 ppm'lik 2,4-dinitrotoluen çözeltisinin 10 barda katalizörlü (2.5 mg/L Cu⁺²) ortamda oksidasyonu

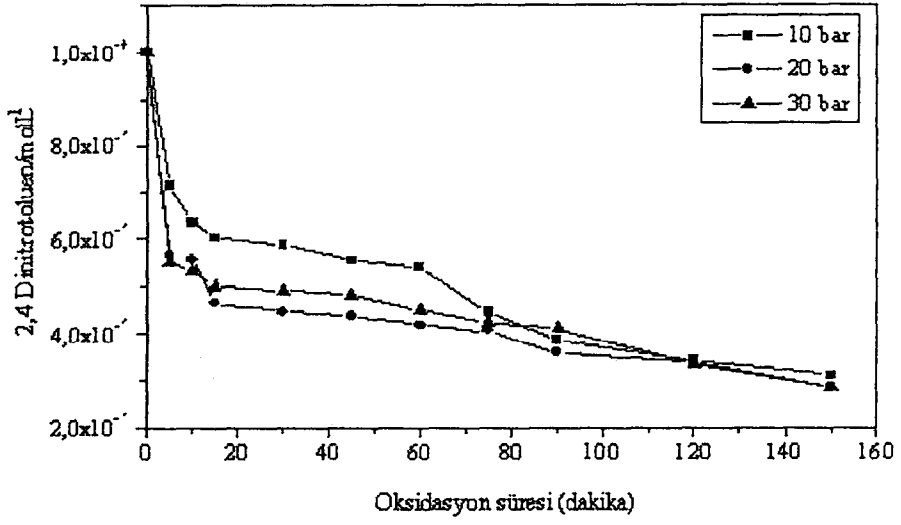
Şekil 4.1 ve 4.2’de de belirtildiği gibi sıcaklığın artırılması moleküllerin kinetik enerjisinin yükselmesi ve suda çözülmüş olan oksijen miktarı artmasıyla oksidasyona uğrayan bileşik sayısının artmakta ve oksidasyon hızında artış tespit edilmektedir.

4.1.2. Kısmi oksijen basıncı

2,4-Dinitrotoluen’in oksidasyonunda oksijen kısmi basıncı 1.0-3.0 MPa arasında değiştirilmiş, üç farklı kısmi oksijen basıncı altında elde edilen verilerin zamana bağlı derişimleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 2,4-Dinitrotoluen’in 180°C’de katalizörsüz ortamda oksidasyonu

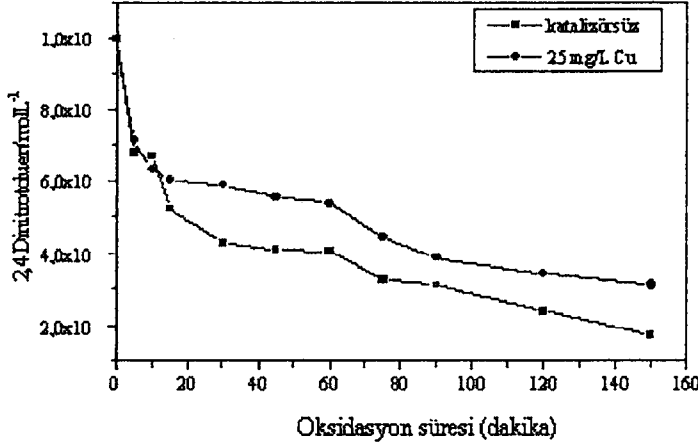


Şekil 4.4. 2,4-Dinitrotoluen'in 180 °C'de katalizörlü (2.5 mg/L (Cu^{+2}) ortamda oksidasyonu

Kısmi oksijen basıncının artırılması 2,4-dinitrotoluen'in oksidasyon hızında belirgin bir etki göstermemektedir, bunun nedeni olarak bileşiğin yapısında yer alan iki nitro (NO_2) grubunun bileşiğin halka gerginliğini artırması ve oksijenin halkaya yeterince difüze olmaması olarak düşünülmektedir.

4.1.3. Katalitik etki

Katalizör olarak bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bakır (Cu^{+2}) derişimi 25 mg/L olarak belirlenmiş ve oksidasyona etkisi incelenmiştir.

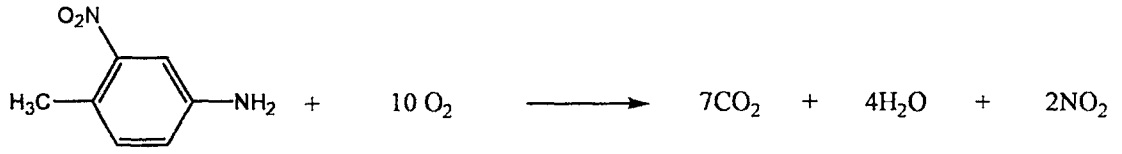


Şekil 4.5. 2,4-Dinitrotoluen'in 180°C'de katalizörlü ve katalizörsüz ortamda oksidasyonu

Yapılan analizler sonucunda katalitik etkinin 2,4-Dinitrotoluen'in oksidasyon hızının diğer bileşiklerle kıyaslandığında aynı etkiyi göstermediği tespit edilmiştir. Bileşiğin yapısında yer alan nitro grupları elektron çekici özelliğe sahip olup, katalizörün aromatik halka ile yeterince etkileşime girmesini engellemekte ve katalizör ile aromatik halka arasındaki elektron alışverişini kısıtlamaktadır, bunun sonucu olarak katalitik etki yeterince gözlenmemektedir. Katalizörsüz ortamda yapılan reaksiyonlarda 2,4-dinitrotoluen için %12 oksidasyon oranı gözlenirken sırasıyla 0.75, 2.5 ve 25 mg/L katalizör kullanılmasıyla % 42, % 45 ve % 55 oksidasyon oranı tespit edilmiştir.

4.2. 2-Nitrotoluidin'in Subkritik Su Oksidasyonu

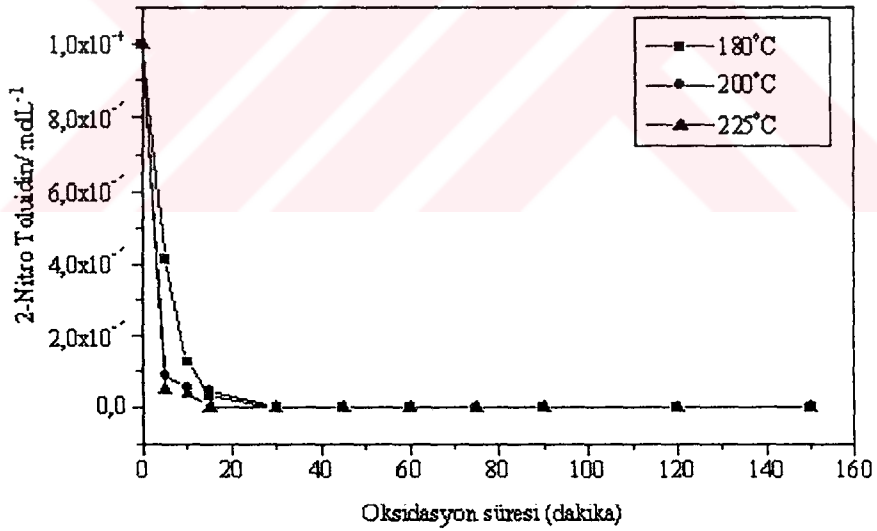
2-Nitrotoluidin'in tam stokiometrik oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



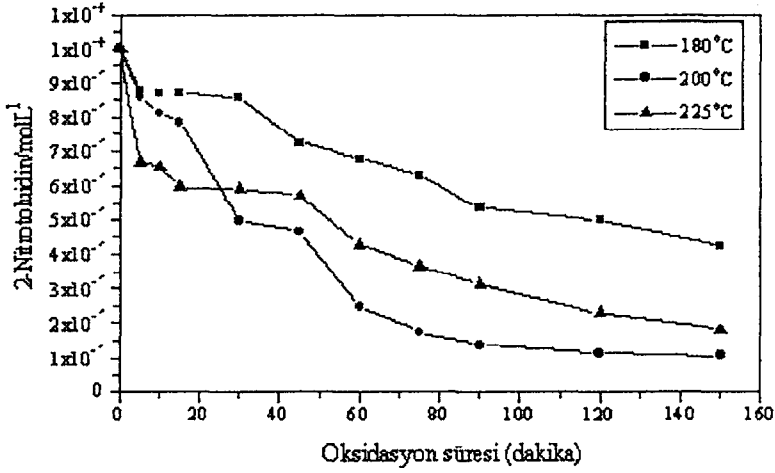
2-Nitro Toluidin

4.2.1. Sıcaklık etkisi

2-Nitrotoluidin'in (1×10^{-4} mol/L) için sıcaklık etkisi $180\text{-}225^\circ\text{C}$ sıcaklığında katalizörlü ve katalizörsüz ortamlar için araştırılmış, elde edilen bulgular Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. 2-Nitrotoluidin'in 10 bar'da katalizörlü (2.5 mg/L (Cu^{+2})) ortamda oksidasyonu

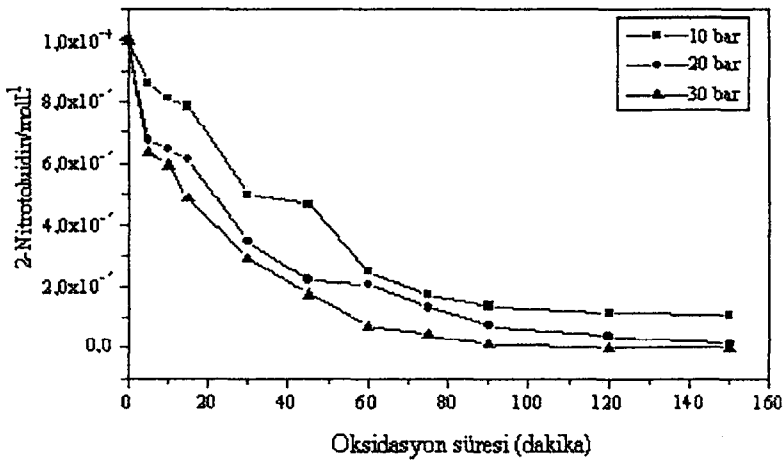


Şekil 4.7. 2-Nitrotoluidin'in 10 bar'da katalizörsüz ortamda oksidasyonu

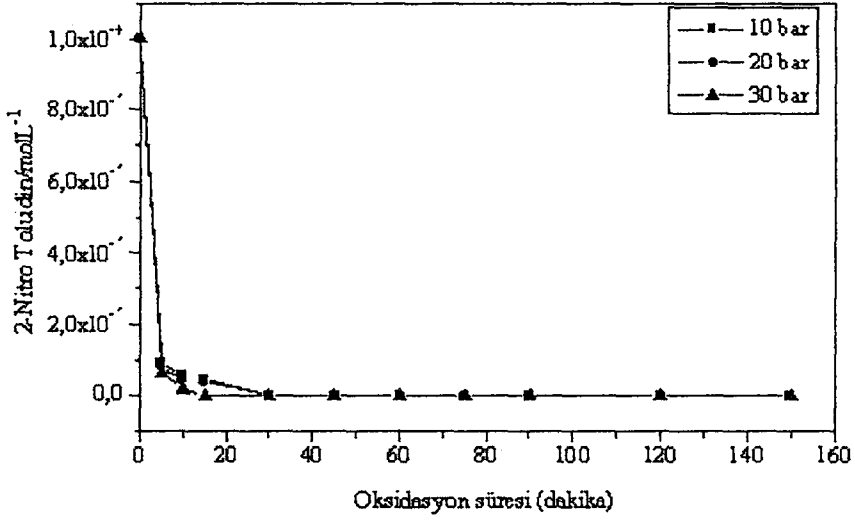
Şekilde de belirtildiği gibi sıcaklığın artırılması moleküllerin kinetik enerjisinin yükselmesi ve suda çözülmüş olan oksijen miktarı artmasıyla oksidasyona uğrayan bileşik sayısının artmakta ve oksidasyon hızında artış tespit edilmektedir.

4.2.2. Kısmi oksijen basıncı

2-Nitrotoluidin'in oksidasyonunda oksijen kısmi basıncı 1.0-3.0 MPa arasında değiştirilmiş, üç farklı kısmi oksijen basıncı altında elde edilen verilerin zamana bağlı derişimleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. 2-Nitrotoluidin'in 200°C'de katalizörsüz ortamda oksidasyonu

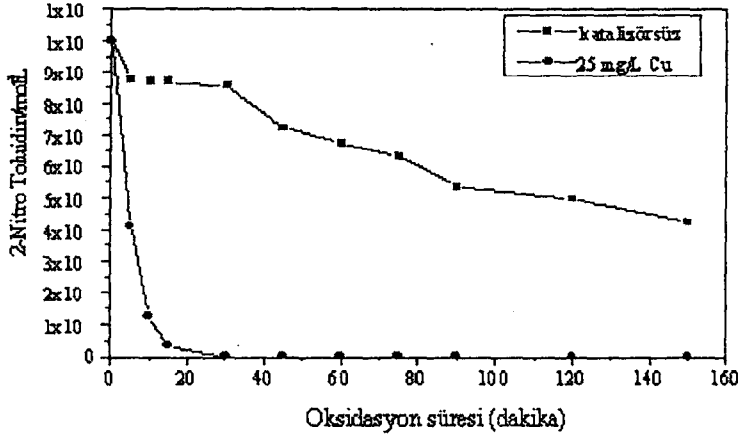


Şekil 4.9. 2-Nitrotoluidin'in 200°C'de katalizörlü (2.5 mg/L (Cu⁺²) ortamda oksidasyonu

Kısmi oksijen basıncının artırılması ile 2-nitrotoluidin'in oksidasyon uğrama derecesi incelendiğinde katalizörsüz ortamda yapılan tepkimelerde kısmi oksijen basıncının artırılması oksidasyon derecesini arttırmakla birlikte, katalizörlü ortamda yapılan reaksiyonlarda ise katalizörün yüksek etkisiyle birlikte oksidasyon derecesinde bir artış tespit edilmiştir. Katalizörlü ortamda yapılan tepkimelerde 10 bar kısmi oksijen basıncı dahi tam oksidasyonun gerçekleşmesi için yeterli olabilmektedir.

4.2.3. Katalitik etki

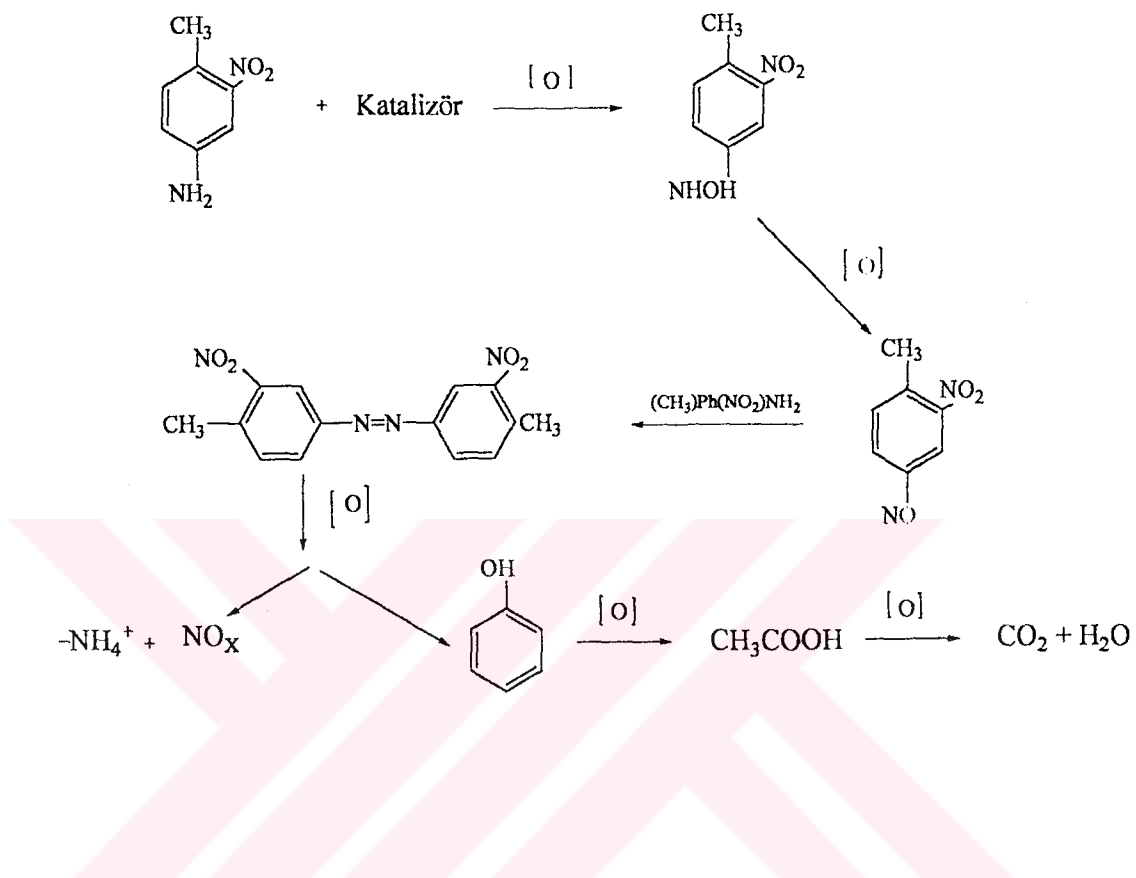
Katalizör olarak Bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bakır (Cu^{+2}) konsantrasyonu 25 mg/L olarak belirlenmiş ve oksidasyona etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.10. 2-Nitrotoluidin'in 180°C'de katalizörlü ve katalizörsüz tepkime ortamda oksidasyonu

Şekilde de anlaşılacağı üzere katalizör miktarının artırılmasıyla 2-nitrotoluidin'in oksidasyonunda hızlı bir şekilde artış belirlenmiş ve reaksiyonun 1. dakikasında bile % 99 oranında oksidasyon gerçekleşmiştir. Oksidasyon hızındaki bu artışın sebebi olarak aromatik bileşiğin halka yapısında yer alan amin ($-\text{NH}_2$) grubunun elektron itici özelliğe sahip olması ve aromatik halkadaki elektronların geçiş metali özelliği gösteren Cu^{+2} elementinin d orbitalleri ile kolaylıkla etkileşime girerek, bağ gücünü zayıflatıp oksijenin bağlara daha iyi nüfus etmesi şeklinde belirtilebilir.

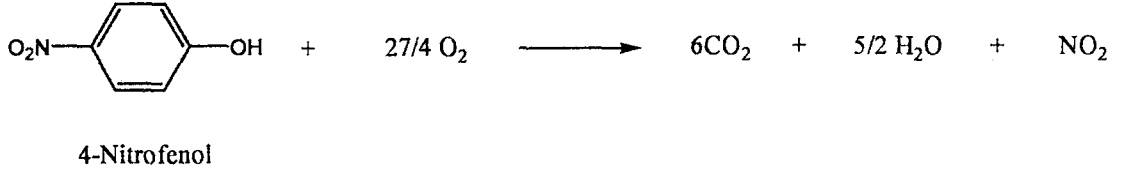
2-Nitrotoluidin'in oksidasyon reaksiyonu için önerilen mekanizma Şekil 4.11'de gösterilmiştir [69].



Şekil 4.11. 2-Nitrotoluidin'in Oksidasyon Mekanizması [69].

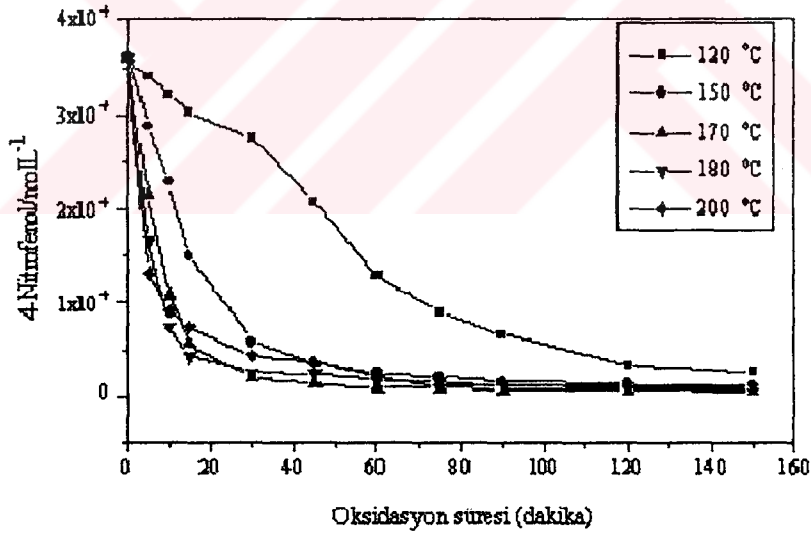
4.3. 4-Nitrofenol'ün Subkritik Su Oksidasyonu

4-Nitrofenol'ün oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

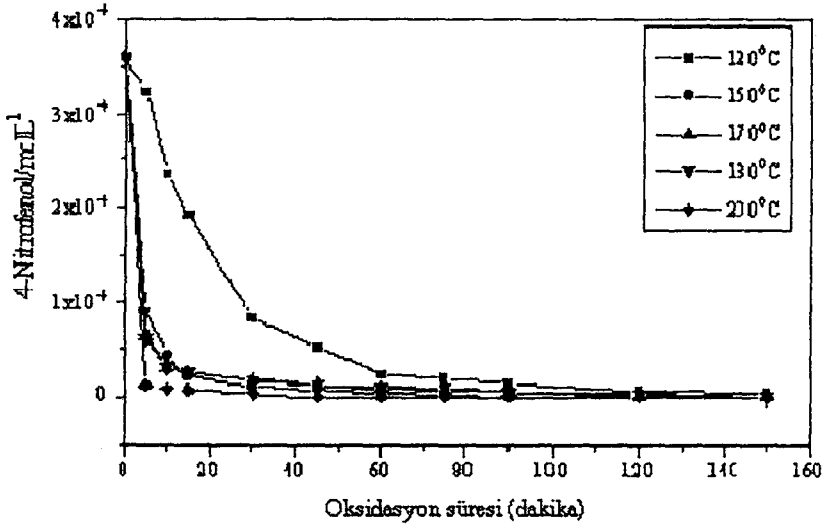


4.3.1. Sıcaklık etkisi

4-Nitrofenol ($3,59 \times 10^{-4}$ mol/L) için sıcaklık etkisi 120-200 °C aralığında araştırılmış, katalizörsüz ve katalizörlü ortam koşullarında oksitlenme hızına ait veriler Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 de sunulmuştur.



Şekil 4.12. 4-Nitrofenol'ün 10 bar'da katalizörsüz ortamda oksidasyonunun sıcaklıkla değişimi

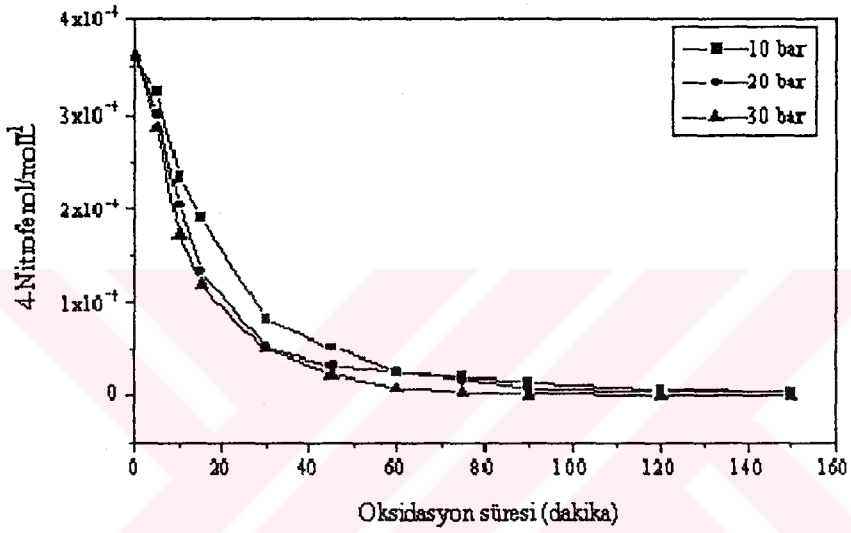


Şekil 4.13. 4-Nitrofenol'ün 10 bar'da katalizörlü ortamda (0,90 mg/L Cu⁺²) oksidasyonu

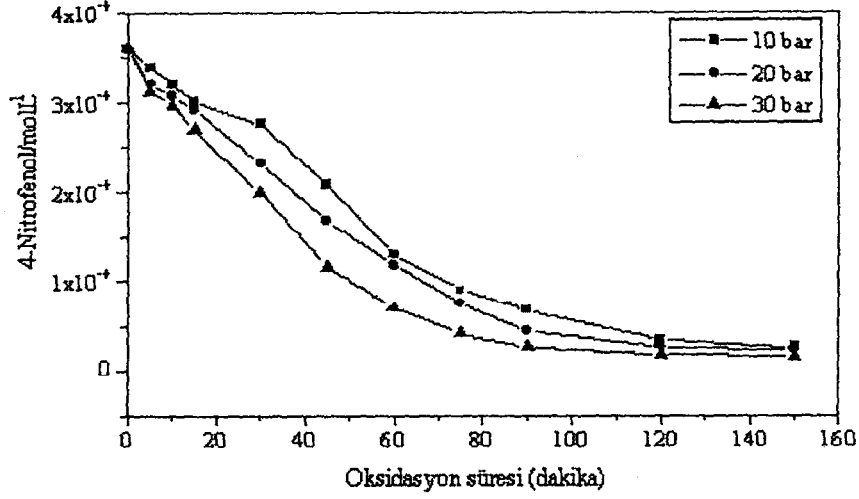
Şekilde de belirtildiği gibi sıcaklığın artırılması moleküllerin kinetik enerjisinin yükselmesi ve suda çözülmüş olan oksijen miktarı artmasıyla oksidasyona uğrayan bileşik sayısının artmakta ve oksidasyon hızında artış tespit edilmektedir. 120 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarının bileşiğin oksidasyona uğrama dereceleri üzerinde bir etkisi söz konusu olmakla birlikte, oksidasyon dereceleri birbirine yakın değerlerde seyretmektedir.

4.3.2. Kısmi oksijen basıncı

4-Nitrofenol'ün oksidasyonunda oksijen kısmi basıncındaki değişimlerin etkileri 1.0-3.0 MPa kısmi basınçları arasında incelenmiş, elde edilen veriler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. 4-Nitrofenol'ün 120°C 'de katalizörlü ($0,90 \text{ mg/L Cu}^{+2}$) ortamda oksidasyonunun kısmi oksijen basıncına göre değişimi

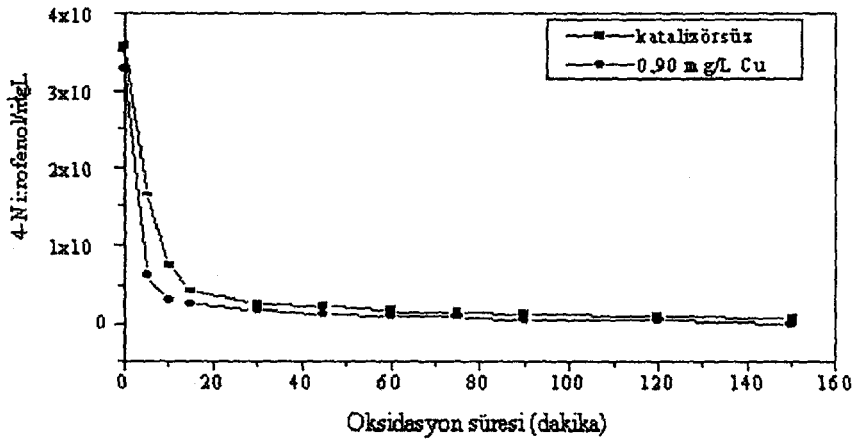


Şekil 4.15. 4-Nitrofenol'ün 120°C'de katalizörsüz ortamda oksidasyonun kısmi oksijen basıncına göre değişimi

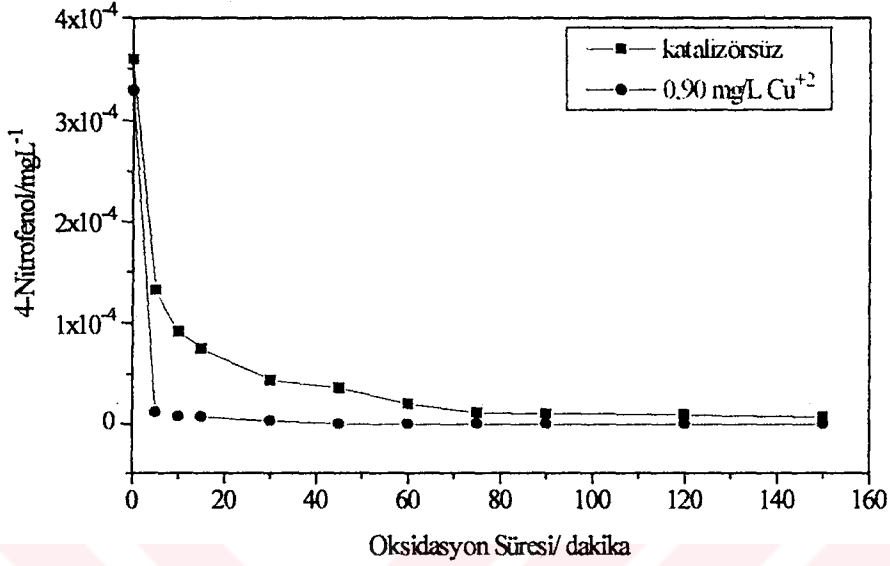
Oksijenin sudaki çözünürlüğünün kısmi basıncının artmasından dolayı arttığından, kısmi oksijen basıncının artırılmasıyla 4-nitrofenol'ün oksidasyon hızında fazla olmamakla birlikte artmıştır.

4.3.3. Katalitik etki

Katalizör olarak bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bakır (Cu^{+2}) derişimi 0,90 mg/L olarak belirlenmiş, 4-nitrofenolün oksidasyonuna etkisi incelenmiştir.

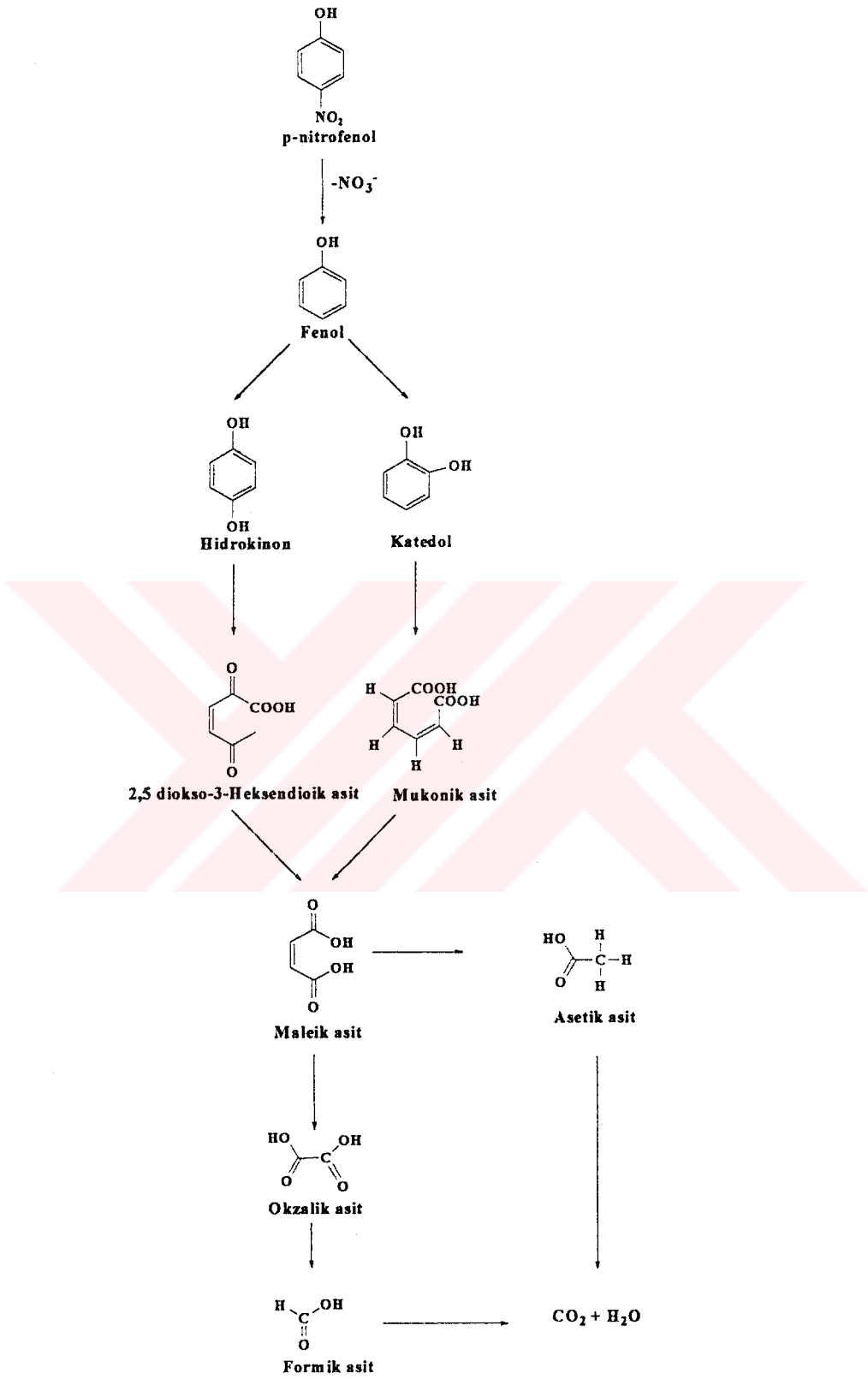


Şekil 4.16. 4-Nitrofenol'ün 180°C'de katalizörlü ve katalizörsüz ortamda oksidasyonu



Şekil 4.17. 4-Nitrofenol'ün 200°C'de katalizörlü ve katalizörsüz ortamda oksidasyonu

Katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlar ile katalizörlü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlar karşılaştırıldıklarında katalizörlü ortamda oksidasyon hızının arttığı tespit edilmiştir. 4-nitrofenolün oksidasyonunda Cu⁺² katalizörü kullanılmış olup, bakır katalizörünün 4-nitrofenol bileşiğinin yapısındaki -OH grubuyla etkileşime girmesiyle ve sıcaklığında artırılması ile katalitik etkinlik artmaktadır. 4-nitrofenol için önerilen oksidasyon mekanizması Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. 4-Nitrofenol'ün Oksidasyon Mekanizması

4.4. Toplam Organik Karbon Analizleri

Toplam organik karbon miktarındaki değişmeler, reaktantların başlangıç derişimleri ve 150 dakikalık tepkime sonunda ürünlerin derişimleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3 sırasıyla 2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol'ün toplam organik karbon miktarlarında sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişimini göstermektedir.

Çizelge 4.1. 2,4-dinitrotoluen'in farklı sıcaklık ve basınçlarda TOC değerleri

Sıcaklık(°C)	PO ₂ (MPa)	TOC(ppm)	TOC(ppm-25 ppm Cu ²⁺)
180	1,0	6,84	3,23
200	1,0	2,87	3,81
225	1,0	1,62	1,83
180	2,0	5,01	3,51
200	2,0	1,61	3,70
225	2,0	1,57	1,45
180	3,0	4,24	3,74
200	3,0	3,87	2,87
225	3,0	0,43	0,10

Başlangıç TOC değeri: 13,19 ppm

Çizelge 4.2. 2-Nitro Toluidin'in farklı sıcaklık ve basınçlarda TOC değerleri

Sıcaklık(°C)	PO ₂ (MPa)	TOC(ppm)	TOC(ppm-25 ppm Cu ²⁺)
180	1,0	6,84	0,88
200	1,0	2,98	0,44
225	1,0	2,15	0,31
180	2,0	7,16	0,97
200	2,0	2,00	0,62
225	2,0	2,73	0,27
180	3,0	4,56	0,38
200	3,0	2,09	0,37
225	3,0	2,16	0,27

Başlangıç TOC değeri: 9,72 ppm

Çizelge 4.3. 4-Nitrofenol'ün farklı sıcaklık ve basınçlarda TOC değerleri

Sıcaklık(°C)	PO ₂ (MPa)	TOC(ppm)	TOC(ppm-0,90ppmCu ²⁺)
120	1.0	13,65	6,44
150	1.0	9,15	2,24
170	1.0	8,52	1,37
180	1.0	6,72	1,22
200	1.0	3,61	1,13
120	2.0	13,38	5,41
150	2.0	2,99	2,14
170	2.0	1,53	1,3
180	2.0	1,51	0,84
200	2.0	0,48	0,39
120	3.0	13,03	3,82
150	3.0	2,35	1,85
170	3.0	1,11	0,59
180	3.0	0,65	0,40
200	3.0	0,36	0,38

Başlangıç TOC değeri: 44,36 ppm

2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol için başlangıç derişimi ve 150 dakikalık tepkime sonunda ürünlerin derişimleri için yapılan TOC analizleri sonucu göstermektedir ki, sıcaklık, basınç ve katalizör parametrelerinin artırılması bileşiklerin oksidasyon derecesi üzerinde olumlu etki göstermektedir. Bileşiklerin başlangıç ve tepkime sonundaki ürünlerin TOC değerlerinin karşılaştırılması ile tam oksidasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği konusunda net bir ifadeye ulaşılabilmektedir.

4.5. Nitroaromatik Bileşiklerin Tepkime Kinetiği

2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol'ün oksidasyon tepkimelerinin tersinmez reaksiyonlar olduğu varsayılmış, buna bağlı olarak oksidasyon süresi (t), reaktantın derişimine karşı grafiğe geçirildiği zaman görünür spesifik hız sabiti (k) ve tepkimenin derecesini (α) belirlemek mümkün olmaktadır. Bu yöntem yalnızca bir reaktanlı deney şartlarında geçerli olmaktadır. Bu deneylerde, tepkimenin yalancı (pseudo)-1. dereceden olduğu varsayılmıştır.



Her iki eşitliğin doğal logaritması alındığında, eşitlik

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

lineer denklem yapısını almaktadır.

$\ln[-dC_A/dt]$ değerinin $\ln(C_A)$ 'ya karşı çiziminden elde edilen doğrunun eğimi, α tepkime derecesi, kesişme noktası ise k tepkime hız sabiti değerini vermektedir.

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

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

a ve b sabit olmak üzere, ekponansiyel denklemin zamana karşı türevinin grafiğe geçirilmesi ile α ve k değerleri tespit edilmektedir. Tepkimenin oksijen derişimine göre 1. dereceden bir tepkime olduğu varsayılmıştır. Tüm deneylerde oksijen derişimi bütün koşullar için nitroaromatik bileşiklerin derişimlerinden 100-200 kat daha fazla alınmıştır, bu şekilde alınmasının amacı tepkime esnasında O_2 'nin derişimindeki değişimi ihmal edilebilir seviyede tutmaktır, yani tepkime hız denkleminde O_2 'nin katkısını sıfırcı dereceye indirmektir. $-dC_A/dt = k' \cdot C_A^\alpha$ denklemi $k' = k [O_2]$ ifadesini içermektedir.

Bütün bileşiklerin kinetik çalışmaları yapıldıktan sonra, görünür oksidasyon hız katsayısı (k') 2,4-dinitrotoluen için katalizörsüz ortamda k' hız sabiti $4,43 \times 10^{-3}$ ile $6,01 \times 10^{-1} \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}/\text{dk}$ arasında, pkime derecesite α ise 0,90 ile 1,15 arasında iken, 25 mg/L Cu^{+2} katalizörlü etkisiyle tepkimelerin k' hız sabitinin, $1,11 \times 10^{-3}$ ile $4,20 \times 10^{-1} \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}/\text{dk}$ arasında, ve tepkime derecesinin (α) ise 0,85 ile 1,14 arasında değişmektedir. 2,4-dinitrotoluen için k' hız sabiti ve tepkime derecesi α değerleri Çizelge 4.5 de gösterilmiştir.

2-nitrotoluidin'in için katalizörsüz ortamda k' hız sabiti $5,05 \times 10^{-3}$ ile $5,160 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}/\text{dk}$ arasında, tepkime derecesi α 0,90 ile 0,97 arasında iken 25 mg/L Cu^{+2} katalizörü etkisiyle tepkimelerin k' hız sabiti $2,87 \times 10^{-2}$ ile $5,75 \times 10^{-1} \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}/\text{dk}$ arasında, tepkime derecesi α ise 0,91 ile 1,11 arasında değerler bulunmuştur. 2-nitrotoluidin için k' hız sabiti ve tepkime derecesi α değerleri Çizelge 4.6 da gösterilmiştir.

4-Nitrofenol için katalizörsüz ortamda k' hız sabiti $3,82 \times 10^{-3}$ ile $1,88 \times 10^{-1} \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}/\text{dk}$ arasında, tepkime derecesi α 0,82 ile 1,12 arasında iken 0,90 mg/L Cu^{+2} katalizörü etkisiyle tepkimelerin k' hız sabiti $3,45 \times 10^{-2}$ ile $9,66 \times 10^{-1} \text{ (mol/L)}^{(1-\alpha)}/\text{dk}$ arasında, tepkime derecesi α ise 0,96 ile 1,31 arasında değişmektedir. 4-nitrofenol için k' hız sabiti ve tepkime derecesi α değerleri Çizelge 4.7 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. 2,4 Dinitrotoluen'in farklı sıcaklık ve basınçlarda k' ve α değerleri

Sıcaklık(°C)	PO ₂ (MPa)	k' / (mol/L) ^(1-α) /min	α	k' / (mol/L) ^(1-α) /min (0,75 mg/LCu ⁺²)	α
180	1,0	4,43x10 ⁻³	0,90	1,11x10 ⁻³	0,85
180	2,0	4,63x 10 ⁻³	0,97	2,06x10 ⁻³	0,82
180	3,0	7,45x 10 ⁻³	0,96	9,04x10 ⁻³	0,87
200	1,0	1,92x10 ⁻³	1,02	1,00x10 ⁻³	0,80
200	2,0	1,00x10 ⁻²	0,96	3,18x10 ⁻³	0,99
200	3,0	1,10x10 ⁻²	0,98	7,50x10 ⁻³	0,91
225	1,0	7,55x10 ⁻²	1,03	7,75x10 ⁻³	0,84
225	2,0	1,07x10 ⁻¹	0,99	7,28x10 ⁻²	1,04
225	3,0	6,01x10 ⁻¹	1,15	4,20x10 ⁻¹	1,14

Çizelge 4.5. 2-Nitro Toluidin'in farklı sıcaklık ve basınçlarda k' ve α değerleri

Sıcaklık(°C)	PO ₂ (MPa)	k' / (mol/L) ^(1-α) /min	α	k' / (mol/L) ^(1-α) /min (0,75 mg/LCu ⁺²)	α
180	1,0	5,05x10 ⁻³	0,97	2,87x10 ⁻²	0,91
180	2,0	1,22x 10 ⁻²	1,00	2,90x10 ⁻²	0,91
180	3,0	3,68x 10 ⁻²	1,11	6,44x10 ⁻²	0,99
200	1,0	8,21x10 ⁻³	0,91	5,90x10 ⁻²	0,99
200	2,0	1,97x10 ⁻²	0,95	7,10x10 ⁻²	0,99
200	3,0	4,11x10 ⁻²	1,02	8,20x10 ⁻²	0,95
225	1,0	1,48x10 ⁻²	1,05	1,35x10 ⁻¹	1,05
225	2,0	2,09x10 ⁻²	0,90	1,93x10 ⁻¹	1,11
225	3,0	5,16x10 ⁻²	0,90	5,75x10 ⁻¹	1,01

Çizelge 4.6, 4-Nitrofenol'ün farklı sıcaklık ve basınçlarda, katalizörlü ve katalizörsüz ortamda k' ve α değerleri

Sıcaklık(°C)	PO ₂ (MPa)	$k' / (\text{mol/L})^{(1-\alpha)}/\text{min}$	α	$k' / (\text{mol/L})^{(1-\alpha)}/\text{min}$ (0,90 mg/L Cu ⁺²)	α
120	1.0	3.82×10^{-3}	0.82	3.45×10^{-2}	0.96
120	2.0	7.51×10^{-3}	0.88	4.30×10^{-2}	0.97
120	3.0	2.65×10^{-2}	1.00	1.40×10^{-1}	1.08
150	1.0	1.50×10^{-2}	0.86	1.75×10^{-1}	0.98
150	2.0	1.37×10^{-2}	0.83	1.97×10^{-1}	0.94
150	3.0	3.29×10^{-2}	0.82	3.21×10^{-1}	0.92
170	1.0	2.30×10^{-2}	0.88	1.99×10^{-1}	1.05
170	2.0	3.30×10^{-2}	0.91	2.99×10^{-1}	1.09
170	3.0	1.19×10^{-1}	1.06	5.60×10^{-1}	1.13
180	1.0	1.20×10^{-1}	1.08	3.80×10^{-1}	1.02
180	2.0	7.10×10^{-2}	0.96	4.61×10^{-1}	1.12
180	3.0	1.34×10^{-1}	1.01	6.88×10^{-1}	1.17
200	1.0	1.64×10^{-1}	1.08	7.98×10^{-1}	1.21
200	2.0	1.88×10^{-1}	1.12	8.28×10^{-1}	1.26
200	3.0	1.55×10^{-1}	1.06	9.66×10^{-1}	1.31

4-Nitrofenol tepkime ortamından üç farklı sıcaklıkta TOC analizleri için alt örnekler alınmıştır, alınan örneklerin analizleri sonucuna göre kinetik çalışmalar yapılarak k hız sabiti, α reaksiyon mertebesi, E_a Aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti hesaplanmıştır. Çizelge 4.8 de TOC analizleri sonucu hesaplanan k hız sabiti ve tepkime derecesi α gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. 4-Nitrofenol için TOC analizlerinden belirlenen katalizörlü ve katalizörsüz ortamda k ve α değerleri

Sıcaklık(°C)	PO ₂ (MPa)	k / (mol/L) ^(1-α) /min	α	k / (mol/L) ^(1-α) /min (0,90 mg/LCu ⁺²)	α
170	1,0	8,64x10 ⁻⁴	0,51	8,87x10 ⁻⁴	0,50
170	2,0	1,61x10 ⁻³	0,54	1,73x10 ⁻³	0,55
170	3,0	2,41x10 ⁻³	0,57	3,81x10 ⁻³	0,62
180	1,0	6,29x10 ⁻⁴	0,47	7,26x10 ⁻⁴	0,46
180	2,0	2,78x10 ⁻³	0,58	6,75x10 ⁻³	0,66
180	3,0	6,41x10 ⁻³	0,69	8,86x10 ⁻³	0,69
200	1,0	4,74x10 ⁻³	0,64	4,82x10 ⁻³	0,63
200	2,0	8,24x10 ⁻³	0,67	1,01x10 ⁻²	0,74
200	3,0	1,09x10 ⁻²	0,79	1,62x10 ⁻²	0,78

Tepkimelerin aktivasyon enerji değerleri,

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

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 geğirildiğinde elde edilen doğrunun değeri bulunabilir. Aktivasyon enerjisi (E_a) değeri grafiğin eğiminin evrensel gaz sabiti R (8,314 kJ/mol) ile çarpımından hesaplanmıştır. Arrhenius sabiti A ise, doğru denkleminin keşişme noktasından bulunmaktadır. Çizelge 4.9, 4.10, 4.11 de kataliz6rl6 ve kataliz6rs6z ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti değerleri g6sterilmiştir.

Çizelge 4.8. 2,4-Dinitrotoluen'in farklı basıncaşlarda, kataliz6rl6 ve kataliz6rs6z ortamda aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti değerleri

PO_2 (MPa)	Kataliz6r	E_a (kJmol ⁻¹)	A
1,0	Kataliz6rs6z	252.51	59.57
2,0	Kataliz6rs6z	86.99	18.38
3,0	Kataliz6rs6z	81.05	14.70
1,0	0,75 mg/L Cu ⁺²	87.56	7.53x10 ⁸
2,0	0,75 mg/L Cu ⁺²	71.27	4.23x10 ⁵
3,0	0,75 mg/L Cu ⁺²	22.01	1.43

Çizelge 4.9. 2-Nitrotoluidin'in farklı basınçlarda, katalizörlü ve katalizörsüz ortamda aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti değerleri

PO ₂ (MPa)	Katalizör	Ea(kJmol ⁻¹)	A
1,0	Katalizörsüz	92.69	21.58
2,0	Katalizörsüz	79.03	17.44
3,0	Katalizörsüz	64.58	13.58
1,0	0,75 mg/L Cu ⁺²	44.84	7.45x10 ²
2,0	0,75 mg/L Cu ⁺²	22.03	4.59
3,0	0,75 mg/L Cu ⁺²	14.05	1.52

Çizelge 4.10. 4-Nitrofenol'ün farklı basınçlarda aktivasyon enerji değerleri

PO ₂ (MPa)	Katalizör	Ea(kJmol ⁻¹)	A
1,0	Katalizörsüz	74,95	17,23
2,0	Katalizörsüz	62,12	13,78
3,0	Katalizörsüz	39,44	8,28
1,0	0,90 mg/L Cu ⁺²	57,69	14,35
2,0	0,90 mg/L Cu ⁺²	56,09	14,10
3,0	0,90 mg/L Cu ⁺²	36,63	9,23

4-Nitrofenol tepkime ortamından TOC analizleri için alt örneklere yapılan analiz sonuçlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius sabiti(A) değerleri Çizelge 4.12 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11. TOC analizleri sonucu belirlenen katalizörlü ve katlizörsüz ortamda E_a ve A değerleri

PO_2 (MPa)	Katalizör	E_a (kJmol ⁻¹)	A
1,0	Katalizörsüz	104,85	21,0
2,0	Katalizörsüz	90,47	18,1
3,0	Katalizörsüz	78,0	15,3
1,0	0,90 mg/L Cu ⁺²	102,9	20,6
2,0	0,90 mg/L Cu ⁺²	88,6	18,0
3,0	0,90 mg/L Cu ⁺²	75,9	15,2

Bütün nitroaromatik bileşikler için hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius sabiti(A) değerleri incelendiğinde katalizör kullanarak gerçekleştirilen tepkimelerin aktivasyon enerjisinin, katalizörsüz tepkimelerin aktivasyon enerjisinden daha düşük olduğu ve kullanılan katalizörün 2,4-dinitrotoluen'in oksidasyon tepkimelerinde kısmen etki gösterdiği, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol oksidasyonunda ise tamamen etkili olduğu tespit edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Organik kirleticilerin arıtılması, yok edilmesi ve zararsız anorganik bileşiklere dönüştürülmesi için ileri oksidasyon prosesleri olarak bilinen birçok proses geliştirilmiştir. İleri oksidasyon prosesleri temel olarak suda mevcut kirleticileri yok etmek amacıyla başvurulan farklı oksidasyon metotlarıdır.

Bu yöntemler, elektrokimyasal oksitleme, ozonlama (O_3 ile oksidasyon), H_2O_2 ile oksitleme, Fenton reaksiyonu, UV ile oksidasyon, UV ışınının birlikte kullanılmasıyla gerçekleştirilen oksidasyon, subkritik su oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonudur.

Bu çalışmada nitroaromatik bileşik 2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol'ün subkritik su oksidasyonu için cam kaplı yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). 2,4-dinitrotoluen ve 2-nitrotoluidin için sıcaklık aralığı 180-225 °C aralığında, 4-nitrofenol için 120-200 °C aralığında tutulmuş ve her bir reaktant için kısmi oksijen basıncı sırasıyla 1.0, 2.0, 3.0 MPa seviyelerinde tutularak oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin oksidasyonları farklı sıcaklık bölgelerinde taranmış ve oksidasyonun başladığı sıcaklık aralığının başlangıcı olarak alınmıştır. Oksidasyonu hızlandırmak için heterojen katalizör olarak $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kullanılmış ve oksidasyon hızına etkisi araştırılmıştır.

Bileşiklerin oksidasyon derecelerinin tespiti için yapılan HPLC analizleri sonucunda 200 °C 'de, ilk 5 dakikalık tepkime sonucunda 2,4-dinitrotoluen'in katalizörsüz ortamda %12, 2-nitrotoluidin'in %85 ve 4-Nitrofenol'ün %90 oranında oksidasyona uğradıkları, aynı tepkime şartlarında 2,4 dinitrotoluen ve 2-nitrotoluidin için sırasıyla 0.75, 2.5 ve 25 mg/L Cu^{+2} katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucunda 2,4-dinitrotoluen için %42, %45 ve % 55 oranında oksidasyon gerçekleştiği, 2-nitrotoluidin'in reaksiyonun 1. dakikasından itibaren %99 oranında oksidasyona

uğradığı tespit edilmiştir [69]. Aynı reaksiyon şartlarında 4-Nitrofenol için 0.90 g/L Cu^{+2} katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyonlarda %99 oranında oksidasyon gerçekleşmiştir.

Cu^{+2} katalizörünün kullanılmasıyla birlikte, 2,4-dinitrotoluen'in oksidasyon hızına göre 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol'ün oksidasyon hızında belirgin bir artış tespit edilmiştir. Bu farklılığın nedeni olarak $-\text{NH}_2$ ve $-\text{OH}$ gruplarının elektron veren gruplar olması ve katalizör ile daha iyi temas sağlaması şeklinde açıklanabilmektedir.

Bütün bileşiklerin subkritik su oksidasyonu aktivitesinin sıcaklığa önemli ölçüde bağlı olduğu tespit edilmiştir. 2,4-dinitrotoluen için 25 mg/L Cu^{+2} katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların TOC analizlerinden sonucunda 180 °C sıcaklıkta %75 oranında oksitlenmenin gerçekleştiği, 225 °C sıcaklıktaki tepkimelerde ise bu seviyenin %96 olduğu tespit edilmiştir. 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol için sıcaklık etkisi katalizörsüz ortamda yapılan reaksiyonlarda daha net şekilde anlaşılabilir, çünkü katalizörlü ortamda yapılan reaksiyonlarda bileşiklerin çok hızlı okside olmalarından dolayı sıcaklık etkisi tespit edilememektedir. 2-nitrotoluidin için katalizör kullanılmadan 180 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda TOC analizleri sonucunda % 30 oranında oksidasyon gerçekleşirken bu değer 225 °C sıcaklıkta %77 olmaktadır. 4-nitrofenol için katalizör kullanılmadan 120 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda TOC analizleri sonucunda %69 oranında oksidasyon gerçekleşirken bu değer 200 °C sıcaklıkta %99,1 olmaktadır.

Yapılan oksidasyon çalışmaları üzerine kısmi oksijen basıncı etkisi araştırılmış ve kısmi oksijen basıncının artmasıyla birlikte oksidasyon hızında da artış olduğu tespit edilmiştir. 2,4-dinitrotoluen oksidasyonu 200 °C sıcaklıkta, katalizörsüz ortamda ve 1.0 MPa basınçta % 78 oranında gerçekleşirken basıncın 2.0 MPa'ya artırılması ile birlikte bu oran % 88 olmaktadır. 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol için aynı şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda bu oranlar sırasıyla 2-nitrotoluidin için % 69 ve %79, 4-nitrofenol için % 91 ve %98 olmaktadır.

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda subkritik su oksidasyonu gerçekleştirilen bileşikler için reaksiyonların kinetiği araştırılmış, reaksiyon hız sabiti k , reaksiyon mertebesi α , aktivasyon enerjisi E_a ve Arrhenius sabiti A tespit edilmiştir. Araştırılan kinetik parametreler sonucunda reaksiyonların yalancı (pseudo) 1. derecen reaksiyonlar şeklinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

2-Nitrotoluidin ve 4-Nitrofenol için yapılan oksidasyon mekanizması araştırmaları literatür çalışmalarını göz önüne alınarak şekillendirilmiştir. 2-nitrotoluidin için son ürün olan CO_2 ve H_2O asetik asit üzerinden oluşurken, 4-nitrofenol için son ürünler asetik asit ve formik asit üzerinden oluşabilmektedirler.

Sonuç olarak bu çalışmada 2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol'ün subkritik su ortamında oksidasyonu ve oksidasyon kinetiği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklık, basınç parametrelerinin artırılması ile bütün bileşikler için oksidasyon hızının arttığı TOC analizleri ve reaksiyon hız sabiti k değerleri ile anlaşılmaktadır. Katalizör miktarının artırılması ile 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol'ün oksidasyon seviyelerinde belirgin bir şekilde artış tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında içi cam kaplı yüksek basınç reaktörü ile gerçekleştirilen subkritik su oksidasyonu zararlı organik bileşiklerin zararsız inorganik bileşiklere dönüşümünde kullanılabilir bir proses olması açısından önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] Zimmerman, F. J. "Destructive Oxidation of Organic Matter in Wastewater Disposal", Chem. Abstr, British Patent, **48**: 706686,9596, (1954)
- [2] Gizir, A.M. PhD Thesis Submitted to the School of Chemistry Leeds University, Leeds, (1998)
- [3] D. (12 Haziran 2004). Erişim: www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/PhaseDiagram4.html. [14 Haziran 2004]
- [4] Conolly, J.F. "Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Temperature", J.Chem.Eng., Data, **11**:13, (1966)
- [5] Pitzer, K.S.,Palaban,R.T. "Thermodynamics of NaCl in Steam", Geochimica et. Cosmochimica Acta, **50**: 1445-1454, (1986)
- [6] Martynova, O.I., Smirnow, O.K. "Solutions of Inorganic Compounds in Supercritical Steam", Russ. J. Inorg. Chem, **19(3)** : 145, (1964)
- [7] Urusova, M.A., Russ. J. Inor. Chem.,**19 (3)** : p.450,(1974)
- [8] Savage, P.E., Li, R., Szmukler, D. "2-Chlorophenole Oxidation in Supercritical Water", Global Kinetics and Reaction Products., **39(1)** : 178-187, (1993)
- [9] 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, (1990)
- [10] 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)
- [11] Gloyna, E.F., Li, L., Bravo, J.L. "Destruction of Aqueous Hazardous Wastes in Supercritical Water", Symposium on High Pressure Chemical Engineering. Erlangen-Germany. Sempember (1990)
- [12] Thomason, T.B., Modell, M. "Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes", Hazardous Waste., **1**: 453-464, (1984)
- [13] S.V. Mishra, S.V., Mahajani, V.M., Joshi, J.B. " Wet Air Oxidation- Reviews", Ind. Eng. Chem. Res., **34(1)** : 2-48, (1995)
- [14] Devlin, H.R., Harris, I."Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen", Ind. Eng. Chem. Fundam., **23**: 387-392, (1984)

- [15] Lin, S.H., Ho, S.J. "Catalytic Wet Air Oxidation of High Strenght Industrial Wastewater", *Applied Catalysis, B. Environmental.*, **9**: 433-447, (1996)
- [16] Yue, P.L. "Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment", *Wat. Sci. Tech.*, **35 (4)** : 189-196, (1997)
- [17] Gloyna, Li, L.,Bravo, E.F. "Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds", *AtchE. Journal.*, **37(11)** : 1687-1697, (1991)
- [18] Kulkarni, S., Alurkar, M., Kumar, A. "Polymer Support with Schiff Base Functional Group with Cobaltous Palmitate as Oxidation Catalyst for Cyclohexane" *Applied Catalysis A: General*, **142**: 243-254, (1996)
- [19] Cebe, M., Fizikokimya Cilt II, Uludağ Üniversitesi Basımevi, 725 s.,(1995)
- [20] Cybulski, A., Trawczyński, J. "Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol over Platinum and Ruthenium Catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental.*, **47**: 1-13,(2004)
- [21] Samorjai, A.G., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, New York-Wiley, 667 s., (1994)
- [22] Niwa, M., Matsuoka, Y., Murakami, Y. "Structure of Vanadium Oxide on Support as Measured by the Benzaldehyde-Ammonia Titration Method", *J. Phys. Chem.*, **91**: 4519-4524,(1987)
- [23] Day, G., Hudgins, R.R., Silveston, P.L., *The Canadian Journal of Chemical Engineering.*, **51**, 773, (1973)
- [24] Gallezot, P., Laurain, N., Isnard, P. "Catalitic Wet Air Oxidation of Carboxylic Acids on Carbon-Supported Platinum Catalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, **9**: 11-17, (1996)
- [25] Gomes, H.T., Figueriredo, J.L., Faria, J.L. "Catalitic Wet Air Oxidation of Low Molecular Weight Carboxylic Acids Using a Carbon Supported Platinum Catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**: 217-223, (2000)
- [26] Lee, D.K., Kim, S.D. "Catalitic Wet-air Oxidation of Carboxylic Acids at Atmospheric Pressure", *Catalysis Today.*, **63**: 249-255, (2000)
- [27] Roche, P., Ormad, P., Sarasa, J., Martin, A., Puig, A., Olellerio, J.L. "Combinated preozonation and chemical coagulation of a spillage composed of aniline and its derivates", In *Proceedings of GRUTEE, Poitiers, France*, 29-30, September, (1994)

- [28] Sadana, A., Katzer, J.R. "Involment of free radicals in the aqueous-phase catalytic oxidation of phenol over copper oxide", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **35(1)** : 140-142, (1974)
- [29] Borkowski, B. "The Catalytic Oxidation of Phenols and other impurities in evaporated effluents", *Water Research*, **1(5)** : 367-385, (1967)
- [30] Walsh, M.A., Katzer, J.R. "Catalytic Oxidation of Phenol in Dilute Concentration", *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev*, **12**: 477-481, (1973)
- [31] Kirso, U.E., Kuiv, K.A., Gubergrits, M. Ya. "Kinetics of Phenol and m-Cresol Oxidation by Molecular Oxygen in an Aqueous Medium", *Zh. Prikl. Khim.*, **40**: 1583-1589, (1967)
- [32] Kirso, U.E., Gubergrits, M. Ya., Kuiv, K.A. "Kinetics of Oxidation of Substituted Phenols by Molecular Oxygen in an Aqueous Medium", *Zh. Prikl. Khim.*, **41**: 1257-1261, (1968)
- [33] Kirso, U.E., Gubergrits, M. Ya. "Kinetics and Macromechanism of Oxidation of Phenols of Various Structures by Molecular Oxygen in an Aqueous Alkali", *Zh. Prikl. Khim.*, **45**: 835-839, (1972)
- [34] Shibaeva, L.V., Metelista, D.I., Denisov, E.T. "Oxidation of Phenol With Molecular Oxygen in Aqueous Solutions", *Kinet. Catal*, **10**: 832, (1969)
- [35] Mc Ginnis, G.D., Wilbur, W.W., Mullen, C.E. "Biomass Pretreatment with Water and High-Pressure Oxygen", *The Wet-air Oxidation Process.*, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**: 352-357, (1983)
- [36] Joglekar, H.S., Samant, S.D., Joshi, J.B. "Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substituted Phenols", *Water Res.*, **25**: 135-142, (1991)
- [37] Mishra, V.S., Joshi, J.B., Mahajani, V.V. "Kinetics of p-Cresol Destruction Via Wet Air Oxidation", *Ind. Chem. Eng.*, **35**: 211, (1994)
- [38] Sadana, A. "Analysis of the Heterogeneous Catalyzed Free Radical Oxidation of Phenol in Aqueous Solution", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**: 50-56, (1979)
- [39] Imamura, S., Fukuda, I., Ishida, S. "Wet Oxidation Catalyzed by Ruthenium Supported on Cerium (IV) Oxides", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**: 718-721, (1988)
- [40] Imamura, S., Doi, A. "Wet Oxidation of Ammonia Catalyzed by Cerium-Based Composite Oxides", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, (1985)

- [41] Levec, J., Pintar, A. "Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters", *Catalysis Today*, **24**: 51-58, (1995)
- [42] Kulkarni, U.S., Dixit, S.G. "Destruction of Phenol from Waste-water by Oxidation with $\text{SO}_3^{2-}\text{-O}_2$ ", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**: 1916-1920, (1991)
- [43] Imamura, S., Okuda, K. "Effect of Additives on the Wet Oxidation of Phenol and Acetic Acid", *Mizu Shori Gijutsu*, **22**: 201-208, (1981)
- [44] Debellefontaine, H., Foussard, J.N., Baombes, V.J., Chakchouk, M. " $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ Catalyst in Aqueous Organic Effluent Treatment", *Chem. Abst.*, **118**: 123-128, 260421.
- [45] Higashi, K., Kawabata, A., Murakami, Y., Wakida, S., Yamane, M., Takasuka, S. "Decomposition of Phenol by Wet Oxidation with Solid Catalyst", *Yosui to Haisui*, *Chem. Abstr.*, **33(12)** : 116, 66367.(1991)
- [46] Pintar, A., Levec, J. "Catalytic Liquid Phase Oxidation of Refractory Organics in Wastewater", *Chem. Eng. Sci.*, **47**: 2395-2400, (1992)
- [47] Eckert, C.A., Leman, G.W., Yang, H.H. "Homogeneous Catalysis for Wet Oxidation: Design and Economic Feasibility of a Mobile Detoxification Unit", *Hazar. Mater. Control*, **3**: 20-33, *Chem. Abstr.*, **113**, 137916.(1990)
- [48] Hartter, D.R. "Toxicity of Nitrocompounds", ed. D.E. Rickett, **1-13**: Hemisphere Publishing Group, Washington, DC. (1985)
- [49] Levsen, K., Mussmann, E., Berger-Preiss E., Preiss, A., Volmer, D., Wunsch G. "Analysis of nitroaromatics and nitramines in ammunition wastewater and in aqueous samples from former ammunition plants and other military sites", *Acta Hydrochim. Hydrobiolog.*, **21**: 153-156, (1993)
- [50] Urbanski, T. "Chemistry and Technology of Explosives", Pergamon Press, Oxford., **1(80)** : (1985)
- [51] Achtnich, C., Pfortner, P., Wellar, G., Niessner, R., Lenke, H., Knackmuss, H.J. "Reductive transformation of bound trinitrophenyl residues and free TNT during a bioremediation process analyzed by immunoassay", *Environ. Sci. Technol.*, **33 (19)** : 3421-3431, (1999)

- [52] Walsh, M.E., Jenkins, T.F. and Thorne, P.G. "Analytical Methods for Characterization of Explosives Contaminated Sites on US Army Installations", ETHA-TE-CR-89205; SPIE 2504, 342-349, (1990)
- [53] Koubek, E. "Photochemical induced oxidation of refractory organics with hydrogen peroxide", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**: 348.(1975)
- [54] Mcphee, W., Wagg, L., Martin, P. "Advanced oxidation process of the destruction of ordnance and propellant compounds using Rayox", *Solarchem Environ. Systems.*, Ontario, Canada 249-265,(1993)
- [55] Edward, E. and Dennis, T. " Ultraviolet Oxidation" Federal Remediation Technologies Roundtable Symposium, October (1999)
- [56] Beltran, F.J., Encinar, J.M. and Alonso, M.A. "Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water: 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**: 32-40,(1998)
- [57] Li, Z.M., Shea, P.J. and Comfort S.D. "Nitrotoluene destruction by UV-Catalyzed Fenton Oxidation", *Chemosphere.*, **36(8)** : 1849-1865,(1998)
- [58] Spanngord, R.J., Yao, D. and Mill, T. "Kinetics of aminodinitrotoluene oxidations with ozone and hydroxyl radical", *Environ. Sci. Technol.*, **34(3)**: 450-454, (2000)
- [59] Loeffler, A., Evaluation of the NITREM process. National Defense Industrial Association, 24 th Environmental Symposium & Exhibition, Tampa Fl. Paper **3**: 1-4,(1998)
- [60] Chakchouk,M., Dieber,G., Foussard,J.N., Debellefontaine, H. "Wet Air Oxidation of organic aqueous wastes; promoting effect of hydrogen peroxide and refractory wastes", in: *Proceedings of the GRUTEE*, Poitiers, France, 29-30, September, (1994)
- [61] Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sánchez, L., Peral, J., Doménech, X., Casado, J. "Aniline mineralization by AOP's; anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes", *Applied Catalysis: Environmental*,**16(1)** : 31-42, (1998)
- [62] Kim, J.W., Park, S.M. " Electrochemical Preparation of Ru-Ni Binary Nanoparticles and Their Applications to Electro-oxidation of Ethanol", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3(8)** : 385-388, (2000)

- [63] Sánchez, L., Peral, J., Doménech, X. "Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation", *Appl. Catal. B*, **19**: 59, (1998)
- [64] Pifer, A., Hogan, T., Snedeker, B., Simpson, R., Lin, M., Shen, C., Sen, A., J. *Am. Chem. Soc.* **121**: 7485, (1999)
- [65] Hao, O.J., Phull, K.K., Chen, J.M. "Wet oxidation of TNT red water and bacterial toxicity of treated waste", *Water Research.*, **28(2)** : 283-290, (1994)
- [66] Beltrán, F.J., Encinar, J.M., García, J.T. "Ozonation of o-cresol in aqueous solutions", *Water Research.*, **24(11)** : 1309-1316, (1990)
- [67] Randall, T.L., Knopp, P.V. "Detoxification of organic substances by wet oxidation", *J. WPCF* **52**: 2117, (1980)
- [68] Oliviero, L., Barbier, J., Duprez, Jr.D. "Wet Air Oxidation of Nitrogen-Containing Organic Compounds and Ammonia in Aqueous Media", *Applied Catalysis B: Environmental.*, **40**: 163-184, (2003)
- [69] Kayan, B., Gizir, A.M., Erdogdu, F. "Catalytic wet air oxidation of 2-Nitrotoluidine and 2,4-Dinitrotoluene", *React.Kinet.Catal.Lett.*, **81(2)**: 241-249, (2004)

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Malatya'da doğdum. İlkokulu, Atatürk İlköğretim okulunda, orta okulu, Atatürk ortaokulunda ve lise öğrenimimi Malatya Lisesi'nde tamamladım. 1996 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girerek 2001 yılında mezun oldum. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım. Kasım 2002'den beri, Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

