

TRİMETİL BORAT ÜRETİMİ

Rüya ARSLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2007
ANKARA

Rüya ARSLAN tarafından hazırlanan TRİMETİL BORAT ÜRETİMİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Baki ERDOĞAN

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA

Üye : Prof. Dr. B. Zühtü UYSAL

Üye : Prof. Dr. Muammer CANEL

Üye : Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL

Üye : Prof. Dr. Baki ERDOĞAN

Tarih : 10/01/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına en uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Rüya ARSLAN

TRİMETİL BORAT ÜRETİMİ**(Yüksek Lisans Tezi)****Rüya ARSLAN****GAZİ ÜNİVERSİTESİ****FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ****Ocak 2007****ÖZET**

Bu çalışmada, borik asidin metanol ile verdiği esterleşme tepkimesi, suyu tutan kalsiyum klorür varlığında yürütülmüştür. Trimetil borat ile metanol, azeotrop olarak, Vigreux damıtma kolonunun üstünden alınmıştır. Azeotropu ayırmak amacıyla kalsiyum klorür ve çinko klorür tuzları kullanılmıştır. Azeotrop iki sıvı faza ayrılmıştır, bunlardan biri saflığı yüksek trimetil borat fazıdır. Bu faz saflaştırmak amacıyla tekrar damıtılmıştır. Trimetil borat miktarı titrimetrik yöntemle tayin edilmiştir. Ayrıca trimetil boratın derişimini belirlemek amacıyla UV spektrofotometresi kullanılmış ve trimetil boratın 274 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon piki verdiği görülmüştür; bundan yararlanarak bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Borik asit ile metil alkolün esterleşme reaksiyonu için denge sabiti 55 °C’de $1,94 \times 10^{-3}$ ve 50 °C’de $2,5 \times 10^{-4}$ bulunmuştur. Ayrıca bu tepkimenin borik aside göre 1,16. dereceden olduğu hesaplanmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.041
Anahtar Kelimeler : Trimetil Borat, Azeotrop, Denge Sabiti, Damıtma
Sayfa Adedi : 81
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Baki ERDOĞAN

PREPARATION OF TRIMETHYL BORATE**(M.Sc.Thesis)****Rüya ARSLAN****GAZI UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****January 2007****ABSTRACT**

In this study, the esterification reaction of boric acid with methyl alcohol was carried out in the presence of calcium chloride as a dehydrating agent. Trimethyl borate was distilled in the form of an azeotrope with methanol, using the Vigreux distillation column. For separation of azeotrope, inorganic salts of calcium chloride and zinc chloride were used. Azeotrope was separated in two layers one of which consist of almost pure trimethyl borate which can be successively rectified. The trimethyl borate content was determined by titrimetric method. Furthermore, trimethyl borate content has been determined by spectrophotometric method using the calibration curve obtained at 274 nm wave length. The equilibrium constant of this esterification reaction was found to be 1.94×10^{-3} at 55 °C and 2.5×10^{-4} at 50 °C. Furthermore, the order of the reaction with respect to boric acid was found to be 1.16.

Science Code : 201.1.041**Key Words : Trimethyl Borate, Azeotrope, Equilibrium Constant, Distillation****Page Number : 81****Adviser : Prof. Dr. Baki ERDOĞAN**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan, tezimin yönlendirilmesi ve yürütülmesi sırasında büyük emeği geçen, her açıdan bana destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Baki ERDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada yardım ve katkılarından dolayı Kimya Mühendisliği öğretim üyelerinden değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a, her an değerli bilgilerinden faydalandığım, desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Güler SOMER'e, laboratuvar imkânlarından faydalandığım hocam Sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında bana maddi manevi desteğini gösteren, her türlü olanağı sağlayan, bugünlerimi borçlu olduğum ve her konuda yanımda olan sevgili aileme teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana destek ve yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Eylem TURAN'a, Serkan DEMİRCİ'ye ve çalışmalarına katkısı olan tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Borik Asit.....	5
2.1.1. Kimyasal özellikleri.....	6
2.1.2. Poliboratlar ve borik asit çözeltileri.....	8
2.1.3. Borik asidin titrasyonla analizi.....	10
2.2. Trimetil Borat.....	13
2.2.1. Trimetil borat–metanol azeotropu.....	14
2.2.2. Trimetil boratın kullanım alanları.....	16
2.2.3. İsimlendirme.....	17
2.2.4. Yapı.....	17
2.2.5. Trimetil boratın hidrolizi.....	20
2.2.6. Trimetil boratın kısmi hidrolizi.....	21
2.2.7. Metal hidrürlerle reaksiyon.....	22

	Sayfa
2.3. Azeotropik Karışımlar.....	23
3. TRİMETİL BORAT ELDESİ.....	27
3.1. Borik Asitten.....	27
3.2. Bor Oksitten.....	28
3.3. Borakstan.....	29
3.4. Transesterleşme.....	30
4. TRİMETİL BORAT ÜRETİMİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	31
4.1. Trimetil Borat Eldesi.....	31
4.2. Ayırma.....	33
4.3. Trimetil Borat Üretiminde Sürekli Prosesler.....	37
4.4. Laboratuvarıda Trimetil Borat Üretimi.....	39
5. DENEYSEL KISIM.....	41
5.1. Kimyasal Maddeler.....	41
5.1.1. Çözeltilerin hazırlanması.....	41
5.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	42
5.2.1. Analitik terazi.....	42
5.2.2. Isıtıcı.....	42
5.2.3. UV-GB spektrofotometre.....	43
5.2.4. FT-IR spektrofotometre.....	43
5.2.5. Trimetil boratın elde edildiği düzenek.....	43
5.2.6. Kinetik çalışmada kullanılan düzenek.....	44
5.3. Deneylerin Yapılışı.....	45
5.3.1. Trimetil borat üretimi.....	45

	Sayfa
5.3.2. Trimetil borat-metanol azeotropunun ayrılması.....	46
5.3.3. FT-IR Analizi.....	47
5.3.4. Titrimetrik analiz.....	47
5.3.5. UV analizi.....	47
5.3.6. Kinetik çalışma.....	48
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	49
6.1. Trimetil Borat Üretimi.....	49
6.2. Trimetil Borat-Metanol Azeotropunun Ayrılması.....	52
6.3. FT-IR Sonuçları.....	55
6.4. UV Sonuçları.....	60
6.5. Kinetik Çalışmaların Sonuçları.....	63
7. SONUÇLAR.....	75
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ.....	81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu ülkeler.....	3
Çizelge 2.1. Borik asidin önemli fizikokimyasal özellikleri.....	6
Çizelge 2.2. Kristal borik asidin (H_3BO_3) termodinamik özellikleri.....	6
Çizelge 2.3. Borik asidin su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü.....	8
Çizelge 2.4. Borik asidin bazı komplekslerinin pK değerleri.....	11
Çizelge 2.5. Trimetil boratın bazı fiziksel özellikleri.....	13
Çizelge 2.6. Reaksiyon ortamındaki türlerin kaynama noktaları.....	14
Çizelge 2.7. Trimetil borat-metanol azeotropunun bazı fiziksel özellikleri.....	15
Çizelge 4.1. Bazı bileşikler ve kaynama noktaları.....	35
Çizelge 6.1. 1 mol borik asit ve 6 mol metil alkol ile yapılan deneyde elde edilen üst ürünlerdeki trimetil borat miktarı ve derişimleri.....	50
Çizelge 6.2. 1 mol borik asit ve 5 mol metil alkol ile yapılan deneyde elde edilen üst ürünlerdeki trimetil borat miktarı ve derişimleri.....	50
Çizelge 6.3. 1 mol borik asit ve 4 mol metil alkol ile yapılan deneyde elde edilen üst ürünlerdeki trimetil borat miktarı ve derişimleri.....	50
Çizelge 6.4. Trimetil boratın azeotroptan $CaCl_2$ ile ayrılması sonrası analizi.....	53
Çizelge 6.5. Trimetil boratın azeotroptan $ZnCl_2$ ile ayrılması sonrası analizi.....	54
Çizelge 6.6. 1 mol borik aside karşılık 6 mol metanol reaksiyonundan elde edilen azeotrop numunesinin beklenen ve gözlenen dalga sayıları.....	56
Çizelge 6.7. Kalibrasyon eğrisi içi kullanılan veriler.....	61
Çizelge 6.8. 55 °C, 1/6 mol oranında borik asit-metil alkol tepkimesinde trimetil borat ve borik asit derişimlerinin zamanla değişimi.....	64
Çizelge 6.9. 55 °C, 1/8 mol oranında borik asit-metil alkol tepkimesinde trimetil borat ve borik asit derişimlerinin zamanla değişimi.....	65

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.10. 180 dakikanın sonunda, 55°C’de farklı borik asit/metil alkol mol oranları için bulunan denge sabiti değerleri.....	67
Çizelge 6.11. 180 dakikanın sonunda, 50°C’de farklı borik asit/metil alkol mol oranları için bulunan denge sabiti değerleri.....	67
Çizelge 6.12. Reaksiyon ortamından alınan çözelti metil alkol ile seyreltildiğinde trimetil borat derişiminin değışimi.....	69

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Trialkil ve triaril boratlarda üçgen düzlemsel yapı.....	17
Şekil 2.2. Trimetil boratın en olası konformasyonu.....	18
Şekil 2.3. Trimetil boratın düzlemsel konformasyonu.....	18
Şekil 2.4. $(RO)_4B^-$ nin sp^3 tetrahedral hibritleşmesi.....	19
Şekil 2.5. Karbonil karbonuna nükleofil saldırısı.....	19
Şekil 2.6. Borik asit esterine nükleofil saldırısı.....	19
Şekil 2.7. Maksimum kaynama noktalı azeotropun sıcaklık-bileşim diyagramı.....	25
Şekil 2.8. Minimum kaynama noktalı azeotropun sıcaklık-bileşim diyagramı.....	25
Şekil 4.1 Laboratuvarıda trimetil borat üretiminin akış şeması.....	40
Şekil 6.1. Reaksiyon sonunda azeotropta elde edilen trimetil borat miktarının, metil alkol oranına göre değişimi.....	52
Şekil 6.2. Bir mol borik aside karşılık altı mol metil alkolle yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında toplanan azeotrop numunelerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	57
Şekil 6.3. Bir mol borik aside karşılık beş mol metil alkolle yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında toplanan azeotrop numunelerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	57
Şekil 6.4. Bir mol borik aside karşılık dört mol metil alkolle yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında toplanan azeotrop numunelerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	58
Şekil 6.5. $CaCl_2$ ile ayrıldıktan sonraki damıtmada alınan ve farklı sıcaklık aralıklarında toplanan üst ürünlerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 6.6. $ZnCl_2$ ile ayrıldıktan sonraki damıtmada alınan ve farklı sıcaklık aralıklarında toplanan üst ürünlerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 6.7. Azeotrop çözeltisinin UV spektrumu	60

Şekil	Sayfa
Şekil 6.8. Azeotroptaki trimetil borat derişimine karşı absorbands grafiğı	62
Şekil 6.9. Trimetil borat-metil alkol çözeltisinin UV kalibrasyon eğrisi.....	63
Şekil 6.10. 55 °C, 1/6 mol oranında borik asit-metanol ile yapılan deneyde trimetil borat derişiminin zamanla değışimi.....	65
Şekil 6.11. 55 °C, 1/8 mol oranında borik asit-metanol ile yapılan deneyde trimetil borat derişiminin zamanla değışimi.....	66
Şekil 6.12. Kinetik çalışmada reaksiyon oratına ait UV spektrumu.....	68
Şekil 6.13. Reaksiyon ortamından alınan çözelti metil alkol ile seyreltildiğinde trimetil borat derişiminin değışimi.....	70
Şekil 6.14. 55 °C’de, 1/6 mol oranında borik asit-metil alkol reaksiyonu için borik asit derişiminin zamanla değışimi.....	71
Şekil 6.15. 55°C’de, 1/6 mol oranında borik asit-metil alkol reaksiyonu için zaman-borik asit derişimi grafiğinin türevi.....	72
Şekil 6.16. 55 °C’de, 1/8 mol oranında borik asit-metil alkol reaksiyonu için borik asit derişiminin zamanla değışimi.....	72
Şekil 6.17. 55°C’de, 1/8 mol oranında borik asit-metil alkol reaksiyonu için zaman-borik asit derişimi grafiğinin türevi.....	73

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Analizlerde kullanılan UV/Visible spektrofotometre.....	43
Resim 5.2. Nicel analizlerde kullanılan FT-IR spektrofotometre.....	43
Resim 5.3. Trimetil borat üretiminde kullanılan deney düzeneği.....	44
Resim 5.4. Kinetik çalışmada kullanılan deney düzeneği.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Absorbans
atm	Atmosfer basıncı
C	Derişim
K	Denge sabiti
m/m %	Kütlece yüzde
nm	Nanometre
x	Mol kesri
°C	Derece santigrat
Kısaltmalar	Açıklama
BA	Borik asit
en	Erime noktası
FT-IR	Fourier Transform Infrared spektroskopisi
MA	Metil alkol
TMB	Trimetil borat
UV-GB	Ultraviyole-Görünür Bölge spektroskopisi

1. GİRİŞ

Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların tükenme tehlikesi ve bu yakıtların çevreye verdikleri giderilemeyecek zararlar nedeniyle son yıllarda yoğun bir şekilde yeni enerji kaynakları araştırılmaktadır. Bu araştırmalar içerisinde hidrojen önemli bir yer tutmaktadır. Hidrojen daha şimdiden geleceğin enerji kaynağı olarak kabul edilmekte, önümüzdeki günler hidrojen çağı olarak da adlandırılmaktadır [1,2].

Sanayi devrimi ile buharın mekanik enerjiye çevrilerek kullanılmasını takiben dünya enerji sektörü sırasıyla kömür, petrol, doğalgaz, hidroelektrik ve nükleer enerjiye dayanarak gelişmiştir. Dünyadaki petrol ve doğalgaz kaynakları hızla tükenmektedir. Dünya ekonomisinin büyük oranda fosil enerji kaynaklarına bağımlı olması ciddi sosyoekonomik sorunlar yaratmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan karbondioksit (CO_2) gazı atmosferde birikmekte ve sera etkisi yapmaktadır. Bu etkiden dolayı, dünyaya gelen güneş ışınları tekrar uzaya yansıyamamakta, dünya daha çok ısınmakta ve bunun sonucu iklimler değişmekte, dünya ekolojisi bozulmaktadır. Ayrıca oluşan radyoaktif atıkların kontrolü ve yok edilmesi büyük çevre sorunları yaratabilmektedir.

Dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek amacıyla yapılan yoğun araştırmaların yanı sıra; strateji ve düşünce dergileri de enerji fiyatlarının artışı ve enerji kaynaklarının azalmasının insanlığı nereye götüreceğini ve dünya siyasetini nasıl etkileyeceğini sorgulamaktadır. Dünya nüfusunun her geçen gün hızla artması beraberinde enerji ihtiyacını da getirmektedir ve bu da ülkelerin siyasetlerini belirlemelerinde önemli rol oynamaktadır [3].

Fosil yakıtların ve nükleer enerjinin taşıdığı riskler ve olumsuzluklar nedeniyle bugün dünyadaki artan enerji ihtiyacını karşılayabilecek kolay elde edilebilir, temiz, emniyetli ve yenilenebilir alternatif enerji kaynağı ve taşıyıcıları bulunmaya çalışılmaktadır. Bu süreçte öne çıkan bir alternatif olarak hidrojenin; ekonomik ve emniyetli bir şekilde üretilmesi, depolanması ve enerji olarak kullanılması amacıyla çalışmalar hızla artmaktadır [1].

Günümüzde hidrojen büyük oranlarda doğalgaz, metanol, kömür gibi fosil yakıtlardan üretilmektedir. Küçük bir oran ise suyun, elektrik enerjisi kullanılarak ayrıştırılması, yani elektrolizi ile üretilmektedir. Hidrojenin yakıt pilinde elektrik üretimi için kullanımı çevre dostu olmakla birlikte, fosil yakıtlardan hidrojen üretimi CO₂ emisyonları nedeniyle çevre dostu değildir. Ayrıca fosil yakıtlar tükenecek olmaları nedeniyle uzun ömürlü kabul edilemezler. Dolayısıyla tam bir sonuç için hidrojen üretiminde güneş, rüzgâr, dalga, jeotermal ve biyoenerji gibi yenilenebilir, güvenilir ve çevre dostu birincil enerjilerin kullanımının geliştirilmesi gerekmektedir. Nasıl ki mevcut enerji kaynaklarının kullanımı ilk başladığında sera etkisi gibi çevre etkileri öngörülmemişse, geliştirilen yeni enerji kaynaklarının da ileriki günlerde beklenmeyen çevresel etkileri oluşabilir. Hidrojen bu açıdan oldukça temiz ve emniyetli görülmesine rağmen, hidrojenin üretilmesi, depolanması, taşınması ve kullanımı ile ilgili problemlere ve bunların çözümüne yönelik çalışmalar devam etmektedir [1,2].

Enerji konusundaki otoriteler, dünyada 40-50 yıl sonra fosil yakıtların tükeneceğini, en azından üretimin düşeceğini vurgulamakta ve Türkiye'nin bor zenginliği nedeniyle, dünyanın hidrojen enerjisine geçmede anahtar rolü oynayacağını belirtmektedirler. Dünya Hidrojen Enerjisi Konseyi Başkanı Prof. Dr. Nejat Veziroğlu, petrol ile doğalgaza en yakın alternatif enerjinin hidrojen olduğunu; dünyanın, fosil yakıtlar tükendiğinde hidrojen medeniyetine geçmiş olacağını ve Türkiye'nin bu konuda önemli şansları olduğunu öne sürmektedir [2].

Türkiye'nin bor zenginliğinin yanı sıra, Karadeniz'deki hidrojen sülfür de, Türkiye'nin hidrojen kaynakları arasında önemli yer tutmaktadır. Karadeniz'de yaklaşık 150-200 m derinlikte hidrojen sülfür bulunmaktadır ve bu bölge dünyanın en geniş hidrojen sülfür rezervlerine sahiptir [4].

Hidrojenden yakıt olarak yararlanılabilmesi için öncelikle depolama sorununun ortadan kaldırılması gerekmektedir. Hidrojenin depolama alternatifi olarak, hidrojen depolama kapasitesi yüksek olan sodyum bor hidrür (NaBH₄) üzerinde durulmaktadır.

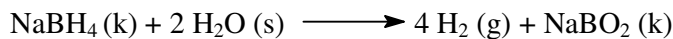
Sodyum bor hidrür, bor minerallerinden üretilmektedir. Ülkemiz, dünya bor rezervinin üçte ikisine, en zengin ve kaliteli rezervlere sahiptir. Bor minerallerinden kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ülkemizde en bol bulunanlardır ve Kırka, Emet, Bigadiç yörelerine dağılmıştır. Bor zenginliği bakımından Türkiye'yi ABD ve Rusya izlemektedir [5,6]. Bazı önemli bor mineralleri ve bulunduğu ülkeler Çizelge 1.1' de verilmiştir [5].

Bor içeren birçok mineral olmasına karşın bunlardan ancak bir kısmı ticari değere sahiptir ve uluslararası pazarlarda işlem görür. Bor ürünlerinin çok geniş kullanım alanları vardır. Başlıca tekstil cam elyafı, bor alaşımları, gübre, cam, emaye ve sır, yangına dayanıklı malzeme, deterjanlar sayılabilir [6].

Çizelge 1.1. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu ülkeler [5]

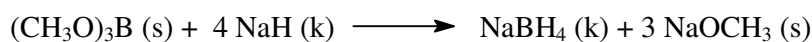
Mineral Adı	Kimyasal Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu Ülkeler
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36,5	Türkiye, ABD, Arjantin
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	51	ABD, Arjantin
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50,8	Türkiye, ABD, Meksika
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	43	Türkiye, ABD
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	49,6	ABD
Szaybelit	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	41,4	Kazakistan, Çin
Pandermit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49,6	Türkiye
Datolit	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,7	Kazakistan, Rusya
Borik Asit	H_3BO_3	56,3	İtalya

NaBH_4 , hidrojen depolayan, MgH_2 [7,8], LiNH_2 [8], NaAlH_4 [9] gibi, diğer maddelerden, çok daha fazla hidrojen depolayabilir (ağırlıkça % 10,6 hidrojen içerir). Sodyum bor hidrürün hidrolizinde açığa çıkan hidrojenin yarısı bor hidrürden, diğer yarısı da sudan gelmektedir. Yani sodyum bor hidrür depoladığının iki katı hidrojen açığa çıkarmaktadır [10-12].

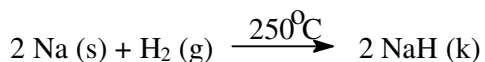


Sodyum bor hidrür ilk olarak 1942’de H.J. Schlesinger, Brown, Hoeckstra ve Ropp [13] tarafından bulunmuş ve birçok hazırlama yöntemi geliştirilmiştir. Sodyum bor hidrürün kullanılmasının yaygınlaştırılmasında en önemli engel mevcut üretim yöntemleri nedeniyle fiyatının yüksekliğidir [13].

Sodyum bor hidrürün günümüzdeki üretim yöntemi, aşağıdaki reaksiyon üzerinden gerçekleşmektedir [13,14]:

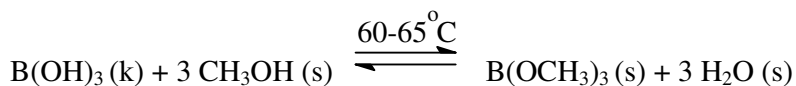


Burada kullanılan başlangıç maddeleri, üretimi zor olan maddelerdir. Sodyum hidrür (NaH), mineral yağ içerisinde, erimiş sodyum metali ile hidrojenin reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Bu reaksiyon 250-300 °C’de hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir [15].



Diğer başlangıç maddesi trimetil borat ise, bir borik asit esteridir. Trimetil borat, borik asit esterleri içinde en çok üretileni ve kullanılanıdır. Alkali metal hidrürlerin yakıt kaynağı ve hidrojen depolayıcısı olarak kullanılması, trimetil borat üzerinde çalışmaların ve ilgilerin artmasına sebep olmuştur.

Trimetil borat yaygın olarak borik asit ve metanolün 60-65 °C’deki tepkimesi sonucu elde edilmektedir [16,17].



Trimetil borat’ın üretimi bu tezin konusunu oluşturmakta ve sonraki bölümlerde daha ayrıntılı olarak üzerinde durulmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Borik Asit

Borik asit serbest halde metaborik asit (HBO_2) ve ortoborik asit (H_3BO_3) şeklinde bulunur. Borik asit adı, çoğunlukla, ticari öneme sahip ortoborik asit ile birleştirilir. Meta borik asidin de üç kristal türü vardır [17].

Ortoborik asit, H_3BO_3 , sulu çözeltilerde mum şeklinde levha halinde kristallenir (triklinik, $sp\ gr_4^{14}=1,5172$). Normal erime noktasının $170,9\text{ }^\circ\text{C}$ olmasının yanında; yavaşça ısıtıldığında üç kristal suyu kaybederek metaborik asidin, HBO_2 , üç farklı kristal halinden birini oluşturabilir. İlk olarak $130\text{ }^\circ\text{C}$ civarında ortorombik $\text{HBO}_2\text{--III}$ ($d=1,784\text{ g/cm}^3$, $en=176^\circ\text{C}$) oluşur ve derece derece monoklinik $\text{HBO}_2\text{--II}$ ($d=2,045\text{ g/cm}^3$, $en=200,9\text{ }^\circ\text{C}$)'ye dönüşür [17,18].

$150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde, dehidratasyon devam eder ve metaborik asit bileşiminin dışında kıvamlı sıvı faza dönüşür. Metaborik asidin en kararlı hali kübik $\text{HBO}_2\text{--I}$ ($d=2,49\text{ g/cm}^3$, $en=236\text{ }^\circ\text{C}$)'dir; H_3BO_3 ve $\text{HBO}_2\text{--III}$ karışımı eritildiğinde ve birkaç hafta $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de havası alınmış ve kapatılmış tüpte tutulduğunda yavaşça kristallenir. Sulu ortamlarda metaborik asit hızla ortoborik aside dönüşür [17].

Ortoborik asit (basit borik asit olarak da bilinir), sulu ortamda inorganik boratların sülfürik asitle muamelesinden elde edilir. Borik asidin önemli kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de görülmektedir [19].

$\text{B}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ sisteminin buhar fazı; $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında su buharı ve $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{g})$ içerir. Sulu çözelti kaynatılarak deriştirildiğinde; önemli miktarda borik asit kaybı meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda ($600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$) su buharıyla; erimiş B_2O_3 dengesinin ortamdaki başlıca bor türü $\text{HBO}_2(\text{g})$ 'dır [17].

Çizelge 2.1. Borik asidin önemli fizikokimyasal özellikleri [19]

Özellik	Değeri
Yoğunluk, g/cm ³	1,5128 (14 °C)
Erime noktası, °C	181
Buharlaştırma ısısı, kcal/mol	23,43
Hidratasyon ısısı, kcal/mol	-9,3 (25 °C)
Sudaki çözünürlük, % (m/m)	3,52 (20 °C)

Ortoborik asidin kristal yapısı; hidrojen bağlarıyla, düzlemsel tabakalı yapıdadır ve B(OH)₃ molekülleri üçgen şeklindedir. Moleküler tabakanın istiflenmiş modeli tamamen düzensizdir. Düzlemler arası zayıf Van der Waals kuvvetleri gösterir. Bu durum, kristallerin ince tabakalara kolayca ayrılmasını açıklar [17].

2.1.1. Kimyasal özellikleri

Kristal ortoborik asit ve metaborik asitlerin standart oluşum ısıları kJ/mol olarak ΔH_{ol}° = -1094,3 (H₃BO₃); -804,04 (HBO₂-I); -794,25 (HBO₂-II); -788,77 (HBO₂-III)'dir. H₃BO₃'ün başlıca termodinamik fonksiyonları Çizelge 2.2'de verilmiştir [17].

Çizelge 2.2. Kristal borik asidin (H₃BO₃) termodinamik özellikleri [17]

Sıcaklık (K)	C _p (J/kg K)	S [°] (J/K)	H [°] -H [°] ₂₉₈ (J/mol)
0	0	0	-13393
100	35,92	28,98	-11636
200	58,74	61,13	-6866
298	81,34	88,13	0
400	100,21	115,39	9284

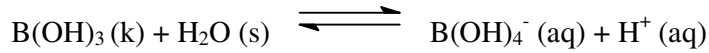
Borik asidin sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla hızla artar. Çözünme ısısı bir dereceye kadar konsantrasyona bağlıdır. Molalitesi 0,03-0,9 m aralığında bulunan çözeltilerde, molar çözünme ısısı Eş. 2.1'deki ampirik formüle uyar:

$$\Delta H = (22062 - 222 \text{ m} + 979 \text{ e}^{-1230\text{m}}) \text{ J/mol} \quad (2.1)$$

Borik asidin sudaki çözünürlüğü, inorganik tuzların varlığında artar veya azalabilir. Borik asidin çözünürlüğü; potasyum klorür, potasyum ya da sodyum sülfatla artar, ancak lityum ve sodyum klorürle azalır. Bazik anyonlar ve diğer nükleofiller (özellikle boratlar ve florürler) borik asidin çözünürlüğünü poliyonlar oluşturarak büyük ölçüde artırır [17].

Borik asit, oksijen bulunduran organik çözücülerde çözünür (Çizelge 2.3) [17]. Bu çözücülerde çözünmesinin temelinde, borik asidin bu çözücülerle ester (metanol, etanolla) veya kompleks (piridin, dioksan, diollerle) oluşturması yatar. Bu esterler ve kompleksler, suyla karışmayan organik çözücülerle ekstrakte edilirler [19].

Borik asidin seyreltik sulu çözeltilerinde baskın tür; monomerik, iyonlaşmamış B(OH)_3 molekülleridir. Borik asidin asidik özelliği proton vericiliğinden ziyade, OH^- alıcısı olarak davranmasından ileri gelir [17-19];



Borik asit zayıf bir asit olup, bu reaksiyon için iyonlaşma sabitinin $5,80 \times 10^{-10}$ olduğu belirtilmiştir [17]. Karbonik asitten daha zayıftır. Borik asidin derişimi 0,1 M'dan büyük olduğunda iyonlaşma sabiti artar. Bu durum daha kuvvetli poliborik asit oluşumu ile açıklanır. Borik asidin su buharında uçuculuğu vardır [17,19,20].

Çizelge 2.3. Borik asidin su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü [17]

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Çözeltideki H_3BO_3 'ün kütlece yüzdesi	H_3BO_3 g/L çözelti
Su	0	2,52	
	20	4,72	
	40	8,08	
	60	12,97	
	80	19,10	
	100	27,53	
Gliserol % 98,5 % 86,5	20	19,9	
	20	12,1	
Etilenglikol	25	18,5	
Dietilenglikol	25	13,6	
Etil asetat	25	1,5	
Aseton	25	0,6	
Asetik asit % 100	30	6,3	
Metanol	25		173,9
Etanol	25		94,4
n-propanol	25		59,4
2-metilbutanol	25		35,3
Dioksan	25		~14,6
Piridin	25		~70
Anilin	20	0,15	

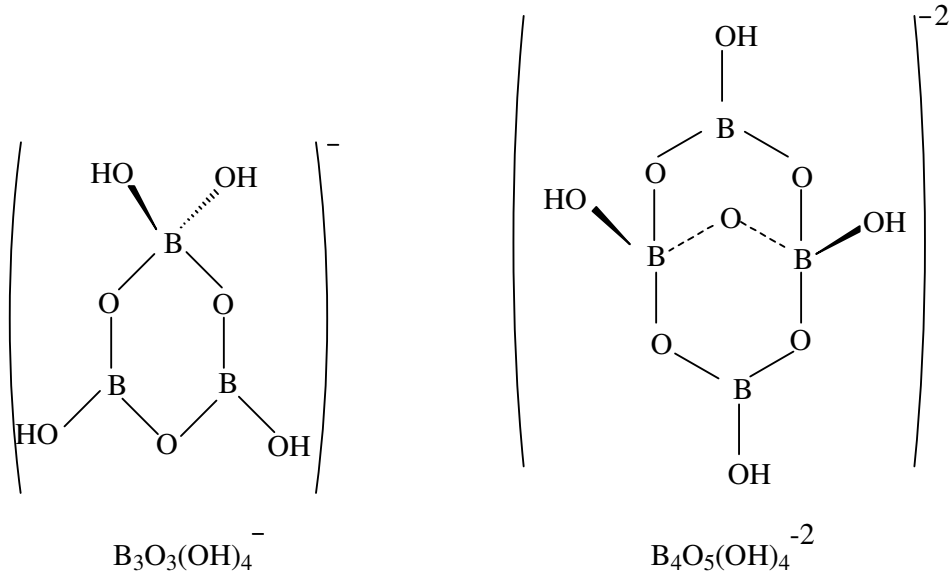
2.1.2. Poliboratlar ve borik asit çözeltileri

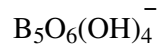
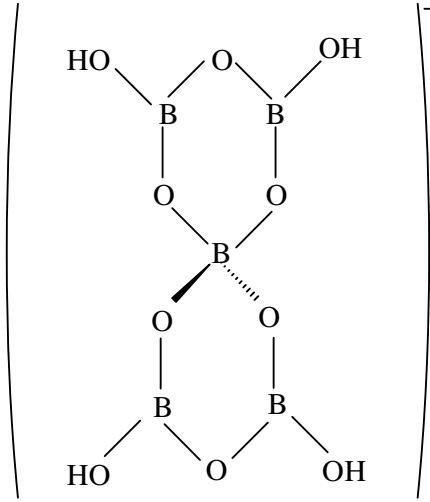
Borik asit seyreltik sulu çözeltilerinde monomerik yapıdadır. Ancak 0,1 M'ın üzerindeki derişimlerde polimerik türler oluşabilir. Borik asidin sulu ortamdaki eşlenik bazı tetrahidroksi borat anyonu $[B(OH)_4]^-$ 'dur. Bu türler, alkali metal borat çözeltilerinde temel anyonlardır. $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ karışımları klasik tampon sistemini oluşturur ve çözelti pH'sını asit/tuz oranı belirler [17]. Yani;

$$[H^+] = K_a \frac{[B(OH)_3]}{[B(OH)_4^-]} \quad (2.2)$$

Eş. 2.2’de verilen bağıntıda, $[B(OH)_3]/[B(OH)_4^-]$ oranı 1 olduğunda, H^+ iyonu derişimi K_a ’ya eşittir. pH geniş bir derişim aralığında 9 civarında bir değer alır. pH değeri 9’un çok üstünde veya altındaysa, seyreلمeyle pH değerinde çok büyük değişmeler olur. Bu anormal pH davranışı poliborat varlığından kaynaklanır. Çözelti seyreltildiğinde poliboratlar $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ ’e bozunur. pH 9’un altında $B(OH)_3$ miktarı $B(OH)_4^-$ miktarından fazladır.

Hassas pH incelemeleri sonunda $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_5^{2-}$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_5O_6(OH)_4^-$ ve $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ türlerinin varlığı tespit edilmiştir [17,21]. Bu türlerin nisbi miktarları ortamın pH’sına bağlıdır. 3, 4 ve 5 bor bulunduran türler orta pH değerlerinde önemli miktarlarda bulunur. Borat çözeltilerinde Raman spektrumlarıyla triborat, $B_3O_3(OH)_4^-$, tetra borat, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ve penta borat, $B_5O_6(OH)_4^-$, iyonlarının belirli pH aralıklarında varlığı tespit edilmiştir. Bunların aşığıdaki iskelet yapılarında oldukları belirlenmiştir [17].





2.1.3. Borik asidin titrasyonla analizi

Borik asidin alkalilerle direkt titrasyonu; borik asidin sulu çözeltilerinde az iyonlaşmasından dolayı mümkün değildir. Eşdeğerlik noktasındaki pH yaklaşık 11'dir. Bu pH aralığında, keskin bir renk değişimi gösteren bir indikatör bulmak çok zordur. Bazı yazarlar, indikatör olarak terpaeoline O yada timolftalein direkt titrasyonlar için önermiştir. Ancak renk dönüşümünün keskin olmamasından dolayı yaygın olarak kullanılmamışlardır [19].

Çoğu titrimetrik yöntemler; borik asidin polihidrik alkollerle yada şekerlerle, daha güçlü asit özelliğine sahip kompleksler oluşturma yeteneğine dayanır, böylece alkalilerle titre edilir. Bu amaçla çoğunlukla mannitol kullanılır. Bu metodun hata payı 0,02–0,2 mg bor içeren numuneler için $\pm \% 5$; daha büyük miktarlar için $\pm \% 0,1-0,5$ 'tir. Dolaylı titrimetrik yöntemler; daha karmaşıktır ve direkt metotlardan daha az doğruluğa sahiptir [19].

Alkalimetrik Metot

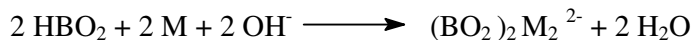
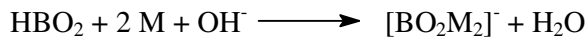
Borik asidin alkalimetrik tespitinde; mannitol, gliserol, invert şeker, fruktoz, glukoz, kalsiyum glukonat, dulsitol, sorbitol, propilen glikol, pirogallol kullanılabilir. Borik asidin bazı şekerlerle ve polihidrik alkollerle komplekslerinin pK değerleri Çizelge 2.4'te verilmiştir [19]. Bu komplekslerden en çok mannitol ve gliserol üzerinde durulmuştur.

Çizelge 2.4. Borik asidin bazı komplekslerinin pK değerleri [19]

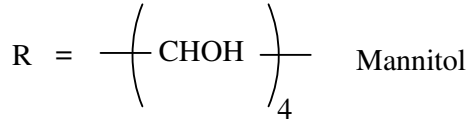
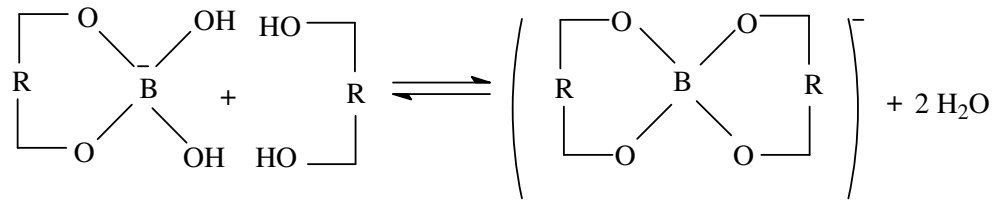
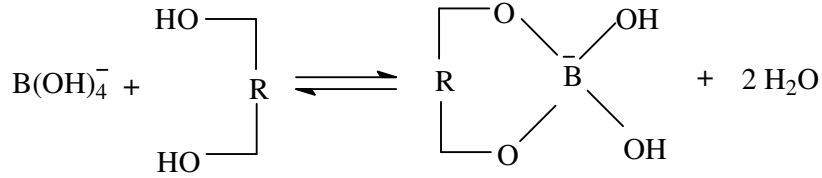
	pK
Borik asit	9,2
Borik asit + 1 M Mannitol	4
Borik asit + 1 M Fruktoz	4
Borik asit + 1 M Gliserol	6,5
Borik asit + 3,5 M Gliserol	5,7

Mannitol–borik asit komplekslerinin bileşimi ile ilgili birçok fikir vardır. Bazı araştırmacılar bu kompleksin, reaksiyona giren türlerin konsantrasyonuna bakmaksızın, üç molekül borik asit ve bir molekül mannitol içerdiğini kabul etmişlerdir [19].

Diğer araştırmacılar; kompleksin bileşiminin eklenen mannitol miktarına bağlı olduğu sonucuna varmışlardır [19]. Mannitol aşırı kullanıldığında $(HB)_2M$ kompleksi $(HB)_2M_2$ 'ye dönüşür (HB-borik asit, M mannitol). Antikainen'e göre, çözelti HBM_2 ana kompleksine ilaveten az bir miktar HBM içerir. Souchay'a göre; borik asit mannitolle karıştırıldığında kompleks oluşumu olmaz. Kompleks oluşumu yalnızca alkalilerle titrasyonda; aşağıdaki eşitliklere uygun olarak gerçekleşir [19].



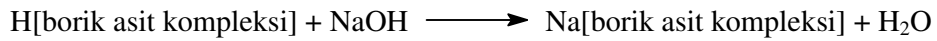
Borik asidin mannitolle oluşturduğu kompleksin, oluşum mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir [17,19,20,22]:



Borik asidin alkalimetrik yöntemle tespitinin ilkesi aşağıdaki gibidir:

Ortamda borik asidi serbest hale geçirmek için, çözeltinin aşırı asitliği metil kırmızısı, metil oranj gibi indikatörler varlığında nötrleştirilir. Polihidrik alkol yada invert şeker ilavesinden sonra; kompleks asit ikinci bir indikatör varlığında titre edilir. En yaygın olarak fenolftalein kullanılır. Titrasyon, mannitol varlığında daha keskin dönüm noktası verir ve katı halde ilave edilen mannitol çözelti hacmini değiştirmez [19].

Borik asidin mannitolle oluşturduğu kompleks sodyum hidroksitle verdiği reaksiyon aşağıdaki eşitlikte verildiği gibidir [22,23]:



2.2. Trimetil Borat

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$, trimetil borat (veya trimetoksi boran, metil borat diye de isimlendirilir), üzerinde en çok araştırma yapılan ve incelenen borik asit esteridir [17]. Trialkil boratlar (trialkoksi boranlar), $[(\text{RO})_3\text{B}]$, renksiz, düşük kaynama noktalı sıvılardır. Bu sıvıların kaynama noktaları genellikle yapılarındaki R grubunun büyüklüğü arttıkça artar [17,24-26]. Triaril boratlar ise genelde katıdırlar ya da çok yüksek kaynama noktasına sahip sıvıdırlar. Trialkil boratların kokuları kendilerini oluşturan alkollerin kokularına benzer. Çünkü bu maddeler suda hidrolize uğrayarak borik asit ve kendilerini oluşturan alkole dönüşürler. Bu hidroliz bor atomunun büyük alkil ya da aril substituentler tarafından korunmadığı durumlar dışında hızlı olur [16,17].

Trimetil boratın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.5’de verilmiştir [26]. Trimetil boratın kokusu, hidrolizle metil alkole dönüşümü nedeniyle, kendisini oluşturan metil alkolün kokusuna benzer.

Çizelge 2.5. Trimetil boratın bazı fiziksel özellikleri [26]

Kimyasal formülü	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$
Mol kütlesi	103,92 g/mol
Özgül ağırlık (20°C’de)	0,915g/mL
Kaynama noktası (101,3 kPa’da)	68,0-68,5°C
Erime noktası	-29°C

Trialkil ve triaril boratlar monomeriktirler ve çoğu organik çözücülerde çözünebilirler [17]. Küçümsemeyecek sıcaklıklarda kararlıdırlar. Örneğin trimetil boratın 470 °C’ye kadar kararlı olduğu belirlenmiştir [27]. Bu önemli özelliğinden dolayı, trialkil boratların yüksek sıcaklıklarda yağlayıcı ve ısı transfer ortamı olarak kullanımları denenmiştir. Ancak, bu bileşiklerin su ve oksijenle kolay tepkimeye girmesinden dolayı, bu alanlardaki kullanımları sınırlı seviyede kalmıştır [17,25]. Dallanmış alkollerin oluşturduğu trialkil boratlar daha az kararlılık gösterirler ve daha düşük sıcaklıklarda bozunurlar, bir çoğu 100 °C’de kararsızdır [17].

Trimetil boratın, ~14 atm oksijen basıncı altında ve 200 °C sıcaklıkta bile yükseltgenmeye karşı dayanıklı olduğu görülmüştür [28].

Trimetil borat, yanıcıdır; ısı, kıvılcım veya alevle tutuşabilir. Buharı tutuşma kaynağına hareket edebilir ve alev alır. Aşırı sıcaklıkta ve yangın koşullarında konteynırları patlayabilir [29,30].

Trimetil borat solunduğunda, burunda, boğazda ve akciğerlerde tahrişe neden olur, deri tarafından absorbe edilir. Temas edildiğinde deride ve gözde, tahrişe neden olur, fazla maruz kalındığında, baş ağrısı, mide bulantısı, kusmaya sebep olur. Uzun vadede böbreklere de zarar verebilir. Trimetil boratın kanserojen etkisinin olup olmadığı, henüz araştırılmamıştır [30].

2.2.1. Trimetil borat–metanol azeotropu

Trimetil boratın, hazırlanması özel koşullar gerektirir. Reaksiyon ortamında kısmen oluşan trimetil borat, damıtılarak alındığında destilat, trimetil boratın metil alkol ile 1/1 mol oranında oluşturduğu azeotropdur. Bu azeotrop, trimetil borat-metil alkol sistemi içerisinde en düşük kaynama noktasına sahiptir (Çizelge 2.6) [16].

Çizelge 2.6. Reaksiyon ortamındaki türlerin kaynama noktaları [16]

Tür	Kaynama noktası (°C)
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B} - \text{CH}_3\text{OH}$	54,6
CH_3OH	64,7
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$	68,7
H_2O	100

Trimetil borat-metanol azeotropu Lecat tarafından keşfedilmiştir [16]. Değişik araştırmacıların elde ettikleri azeotropların trimetil borat yüzdeleri kütlece 75,5 [31], 75,7 [32], 75,8 [33] olarak rapor edilmiştir. Bu bileşimler esterin alkole mol oranı olarak 0,949 , 0,958 , 0,967'ye karşılık gelir. Mol oranı 1/1 olduğunda ağırlıkça

% 76,4 trimetil borata karşılık gelir. Azeotrop destilasyonunda dengenin bulunmadığı koşullarda farklı mol oranları bulunmuştur [16,34].

Trimetil borat-metanol azeotropunun bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.7’de verilmiştir [26].

Çizelge 2.7. Trimetil borat-metanol azeotropunun bazı fiziksel özellikleri [26]

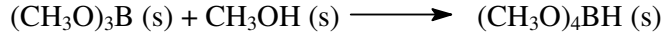
Kimyasal formülü	~ % 70 B(OCH ₃) ₃ - ~ % 30 CH ₃ OH
Özgül ağırlık (25 °C’de)	0,8804 g/mL
Kaynama noktası (101,3 kPa’da)	54,3 °C
Erime noktası	-32 °C

Bütün pratik uygulamalarda, azeotropta; eşit mol sayılarında ester ve alkol bulunduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, borik asidin metil alkolle olan reaksiyonunun stokiometrisi aşağıdaki gibi gösterilmiştir:



Metanolün borik aside mol oranı 4/1 ya da daha düşük olduğunda, trimetoksi boroksin, [B(OCH₃)₃.B₂O₃], oluşumu tepkime verimini düşürücü etki yaptığından, pratikte bu tepkimenin daha yüksek verimde ve daha kısa sürede gerçekleşmesi için metanol/borik asit oranının 8/1 gibi aşırı oranda ayarlanması gerektiği ileri sürülmüştür [31]. Buna karşın Robert W. Bragdon [35], metil alkolün borik aside mol oranının mümkün olduğunca düşük olması gerektiğini savunmuştur. Bu oranının düşük olması, ortamdaki aşırı metil alkolün de azalması anlamına gelir. Bu da ısı yükünün düşmesini ve kullanılacak cihazların boyutlarının daha küçük olmasını sağlar. Bragdon, metanolün borik aside mol oranının minimum 4,19 olması gerektiğini belirtirken, 6/1 ile 8/1 mol oranlarının da uygun olduğunu ifade etmiştir.

Tully ve arkadaşları azeotrop bileşiminin, bileşenler yönünden hemen hemen eşit mol sayısına sahip (1/1) olması nedeniyle trimetil borat–metanol çözeltisinin, aşağıda verilen tepkimeyle kompleks alkoksi asit oluşturduğunu belirlemişlerdir [33].

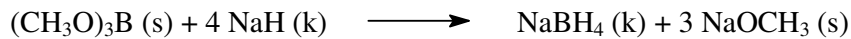


Bu alkoksi asit tek başına izole edilememiş olmasına karşın, asidin kararlı tuzları hazırlanmış ve karakterize edilebilmiştir. Bu iki bileşenin karışımı, bromotimol yeşili ile asit rengi verdiği için; bu, tepkimenin az da olsa oluştuğunu gösterir. Bu asitlik, metil alkol ile tetraalkoksi asidin birleşmesinden oluşan, metiloksonyum iyonunun (CH_3OH_2^+) varlığından kaynaklanır [33,36]. Çünkü bileşenlerin hiçbirisi indikatörle asit rengi oluşturmaz. Çözelti ana gövde olarak metanol ve trimetil borat karışımından meydana gelirken az miktarda da tetraalkoksi asit bulundurmaktadır [33].

2.2.2. Trimetil boratın kullanım alanları

Trimetil borat çoğunlukla, önemli miktarda hidrojen depolama özelliği olan ve yakıt hücrelerinde kullanma potansiyeli yüksek olan alkali metal bor hidrür bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, hidrolik sıvı ve yağlayıcı maddelerde katkı, ahşap koruyucu, polimerizasyon katalizörü, kaynak işlemlerinde kaynak gazı, yüksek borat esterlerinin sentezi, seramik, organik sentezleme vb. amaçlarla da kullanılmaktadır [26].

Trimetil borat; sodyum bor hidrürün ticari üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır:



Sodyum bor hidrürün, yukarıdaki tepkimeye göre üretimi, Schlesinger ve Brown'un yaptığı çalışmayı temel almaktadır [13,14,37].

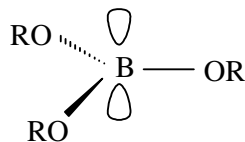
2.2.3. İsimlendirme

Trimetil borat, borik asidin metil esteridir. Genel olarak incelendiğinde içerdiği gruba göre trialkil boratlar sınıfına girer. Trimetil borat, en genel bor–oksijen bileşiklerinin en basit üyesidir [16].

CH_3OBH_2	metoksi boran	(borik asidin monometil ester)
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BH}$	dimetoksi boran	(borik asidin dimetil ester)
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$	trimetoksi boran	
	trimetil borat	(borik asidin trimetil ester)
	metil borat	

2.2.4. Yapı

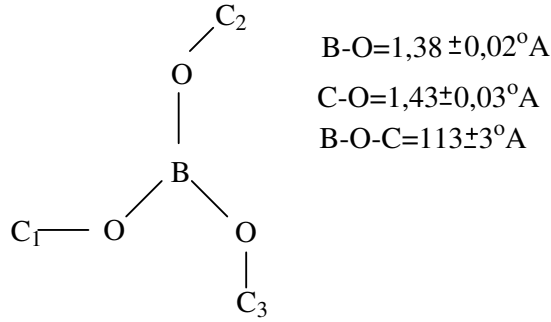
Bor atomu, trialkil ve triaril boratlarda, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi sp^2 hibritleşmesiyle üçgen düzlemsel geometriyi oluşturur. Boş p orbitalleri üçlü simetri eksenini boyunca, BO_3 düzlemine dik uzanırlar. Bu boş orbitaller; su gibi ortaklanmamış elektronu bulunan nükleofillerin kabulüne hazırdırlar [16,17]. Trialkil ve triaril boratların yapısıyla ilgili çalışmalar, bu yapıdaki B–O bağları arasındaki açıların 120° olduğunu gösterir [25].



Şekil 2.1. Trialkil ve triaril boratlarda üçgen düzlemsel yapı [16]

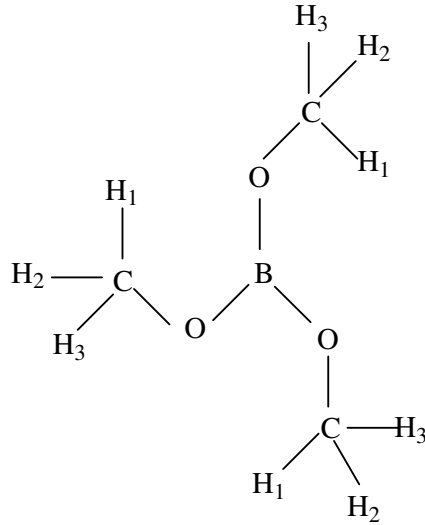
Şekil 2.1’de görüldüğü gibi bor atomu üzerindeki boş p orbitallerinden dolayı çoğu organobor bileşiklerinin Lewis oktet teorisine göre elektron eksikliği vardır ve organobor kimyası bor atomunun elektrofilliği üzerine oturur [16].

Trimetil boratın elektron kırınım çalışmalarına göre konformasyonun Şekil 2.2’deki gibi olması muhtemeldir.



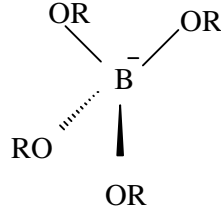
Şekil 2.2. Trimetil boratın en olası konformasyonu C_1 -O bağı BO_3 düzleminin hafifçe altında, C_2 -O bağı BO_3 düzleminin oldukça altında ve C_3 -O bağı BO_3 düzleminin üstünde yer alır [16]

Karbon tetraklorür içerisindeki dipol moment ve kırınım çalışmaları C-O bağlarının BO_3 düzleminden yaklaşık 74° saptığını ortaya koymuştur. Diğer dipol moment çalışmaları 40° üzerinde olduğunu göstermiştir. Bununla beraber, Raman ve IR spektral bilgileri karbon atomunun BO_3 'le aynı düzlemde olduğunu ortaya koyar (Şekil 2.3) [16].



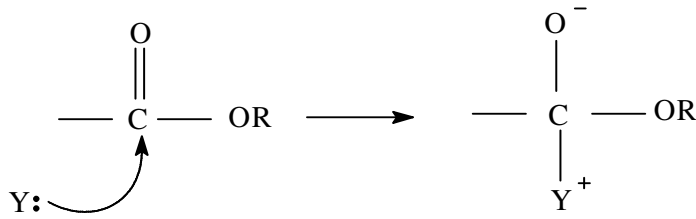
Şekil 2.3. Trimetil boratın düzlemsel konformasyonu. H_1 hidrojen atomları $B(OC)_3$ düzleminde, H_2 ve H_3 hidrojen atomları $B(OC)_3$ düzleminin altında ve üstünde simetrik olarak yerleşmişlerdir [16]

Borun ikinci genel konfigürasyonu, sp^3 hibritleşmesi yapmıştır ve tetrahedral karakter gösterir (Şekil 2.4) [16].

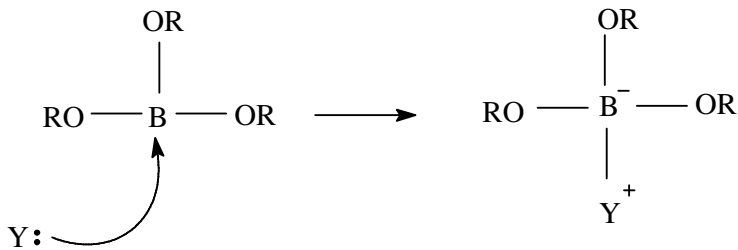


Şekil 2.4. $(RO)_4B^-$ 'nin sp^3 tetrahedral hibritleşmesi [16]

Borik asit esterlerindeki bor atomunun nükleofiller tarafından saldırıya karşı hassasiyeti, karboksilik asit esterlerindeki karbonil karbonuna benzer [16,17]. Borun elektron eksikliğinden kaynaklanan elektrofilik özelliği ve boş p orbitalleri karbonil karbonuna benzer şekilde nükleofil kabulüne imkan verir. Karbonil grubunda; nükleofil çift karbonil oksijen bağıyla yer değiştirir (Şekil 2.5). Bor, dört kovalent bağ yapabilir ve böylece, sp^2 hibritleşmesinden, sp^3 hibritleşmesine geçerek nükleofili kabul eder ve formal bir negatif yük kazandığı düşünülür (Şekil 2.6) [16].



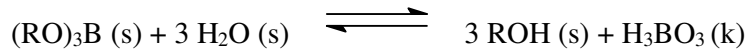
Şekil 2.5. Karbonil karbonuna nükleofil saldırısı [16]



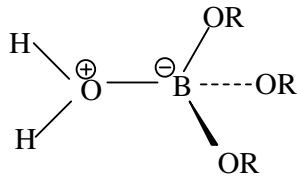
Şekil 2.6. Borik asit esterine nükleofil saldırısı [16]

2.2.5. Trimetil boratın hidrolizi

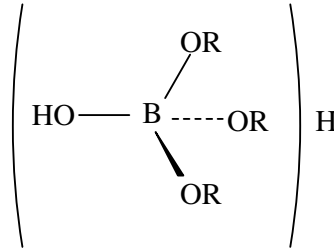
Borik asit esterleri su varlığında hidroliz olmaya yatkındırlar; bu özellikleri, maddelerin yaygın kullanılabilirliğini sınırlar. Esterlerin çoğunun, hızlı bir hidrolize uğrayarak, kendilerini oluşturan alkol ve borik aside dönüşmesi için atmosferik nem yeterlidir [16,17,25].



Borik asit esterlerinin hidroliz hızı, bağlı olan alkil yada aril grubunun büyüklüğüne bağlıdır. Borik asit esterinin sterik engeli ne kadar az olursa, su estere o kadar hızlı saldırır. Hidroliz aşamasında I yada II ara ürünleri oluşur. Bunların oluşum hızı, reaksiyon hızını belirler [16].

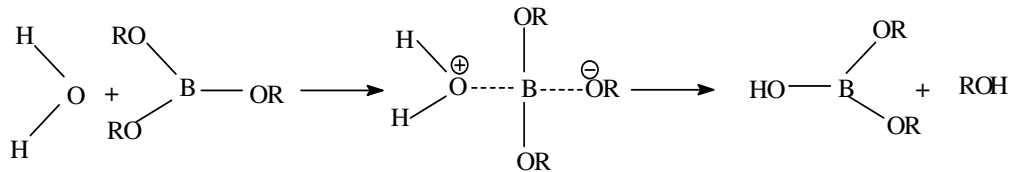


(I)

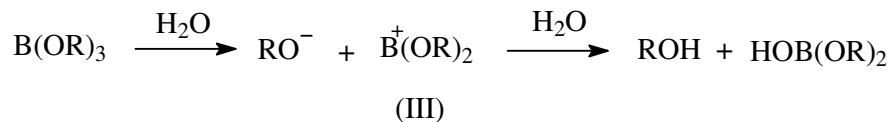


(II)

Gerçek hidrolizin mekanizması, henüz açıklanamamıştır. Hidrolizin tamamlanması için alkoksi grubu ile suyun S_N2 yer değiştirmesine uğraması, bunu izleyen bir proton kaybının olması ve bunun 3 defa tekrarlanması mantıklı bir yoldur.



S_N1 reaksiyonunun olması da akla yatkındır ancak, boronyum iyonu (III) oluşumuna dair bir kanıt yoktur.

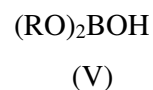
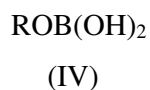


Aynı zamanda bu reaksiyonu büyük kütleli R gruplarının hızlandırması beklenir, ancak bu gözlenen gerçeklere aykırıdır [16].

Borik asit esterlerinin hidrolizi alkil–oksijen ayrılmasını değil, bor–oksijen ayrılmasını içerir [16].

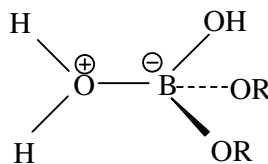
2.2.6. Trimetil boratın kısmi hidrolizi

Kısmi hidroliz türleri IV bilinmektedir. V yapısı IV yapısının öncüsüdür (V yapısı 1 kez hidroliz olmuştur, tekrar hidroliz olursa IV yapısı oluşur). Ancak V yapısı trialkoksi ve ariloksi boranların hidrolizinden izole edilememiştir [16].



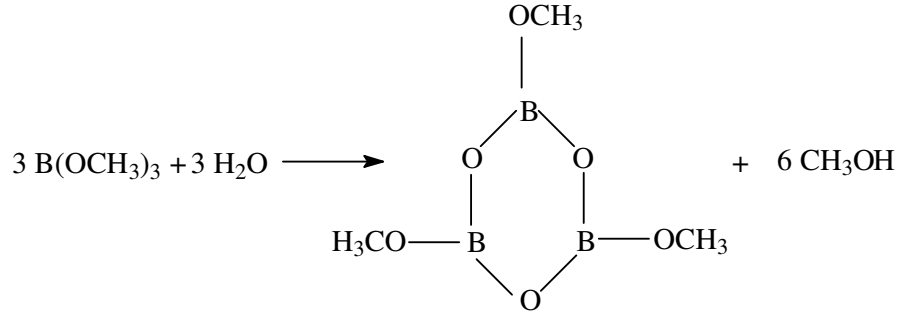
Bu türlerin hızla H_3BO_3 'e hidroliz olmaları ortamda görünmemelerine sebeptir. Sonuç olarak Bölüm 2.2.5'te verilen hidroliz reaksiyonunda ilk alkoksi grubunun yer değiştirmesi hız belirleyen basamaktır.

Bir alkoksi grubunun, bir hidroksil grubuyla yer değiştirdiği yapı (VI) sterik engel açısından I yapısından daha az engellidir (OH grubu, OR grubundan küçüktür). Bu nedenle VI yapısının hidrolizi I yapısının hidrolizinden daha hızlı olur.



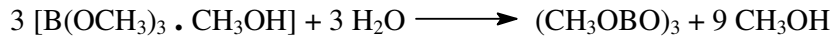
(VI)

Trimetil boratın kontrollü kısmi hidrolizi, trimetoksi boroksin oluşmasını sağlar [16].



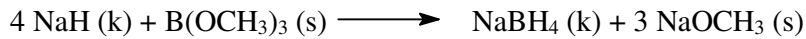
Trimetil borat, 2–metil pentan varlığında, hidrolize uğratıldığında, metanolle 2–metil pentan düşük kaynama noktalı azeotrop oluşturur. Bu şekilde azeotropun uzaklaştırılması, reaksiyonun itici gücü olarak ortaya çıkar (2–metil pentan oluşan metanolle ortamdan uzaklaşır, reaksiyon sağa ilerler).

Trimetil borat–metanol azeotropu da kısmi hidrolize uğrar [16].



2.2.7. Metal hidrürlerle reaksiyon

Trialkil boratların metal hidrürlerle reaksiyonu sonucu, bor–hidrojen bağı içeren bileşikler oluşur. Bu reaksiyonlar sodyum bor hidrürün bugünkü üretiminin temelini oluşturur [17].



Schlesinger ve arkadaşları, 225-275 °C’de gerçekleştirilen bu tepkime sonucunda % 90-96 saflıkta ve % 94 verimle sodyum bor hidrür elde etmişlerdir [14].

2.3. Azeotropik Karışımlar

İki bileşenli bir sıvı karışımında, kaynama başladığında sıvısı ile dengede bulunan buhar fazı daha uçucu bileşen yönünden daha zengindir. Saf haldeki buhar basıncı daha yüksek olan uçucu bileşenin buhar fazındaki mol kesri y_2 sıvı fazdaki mol kesri x_2 'den büyüktür. Bir başka deyişle, buhar fazı daha uçucu olan ikinci bileşence zenginleşmektedir. Bu durum destilasyonla, çözeltideki bileşenleri birbirinden ayırmanın temelini oluşturmaktadır. Birbiri ile dengede olan sıvı faz ile buhar fazının bileşimlerinin farklı olmasından yararlanılarak yapılan ayırma işlemlerine “*damıtma*” veya “*destilasyon*” denir [38].

Bir bileşenin buhar fazındaki kısmi basıncının sıvı fazdaki mol kesrine oranı “*uçuculuk*” olarak tanımlanır. Sıvı ve buhar fazları, ideal birer karışım olan bir sistemdeki herhangi bir i bileşeninin uçuculuğu Raoult yasasının matematiksel tanımını da kullanarak Eş. 2.3’deki eşitlik yazılabilir.

$$U_{\text{uçuculuk}} = \frac{P_i}{x_i} = P_i^0 \quad (2.3)$$

Burada P_i^0 , saf haldeki i bileşeninin buhar basıncıdır.

Bileşenlerin uçuculukları oranlanırsa, bağıl uçuculuk elde edilir. Daha uçucu ikinci bileşenin uçuculuğu, birinci bileşenin uçuculuğuna oranlanırsa, ikinci bileşenin birinci bileşene göre bağıl uçuculuğu Eş. 2.4’deki gibi yazılabilir.

$$\alpha_{21} = \frac{P_2^0}{P_1^0} = \frac{P_2 / x_2}{P_1 / x_1} = \frac{x_1 P_2}{x_2 P_1} = \frac{x_1 y_2 P}{x_2 y_1 P} = \frac{y_2 (1 - x_2)}{x_2 (1 - y_2)} \quad (2.4)$$

Burada x bileşenlerin sıvı fazındaki mol kesirlerini, y ise buhar fazındaki mol kesirlerini, P de karışımın toplam buhar basıncını göstermektedir.

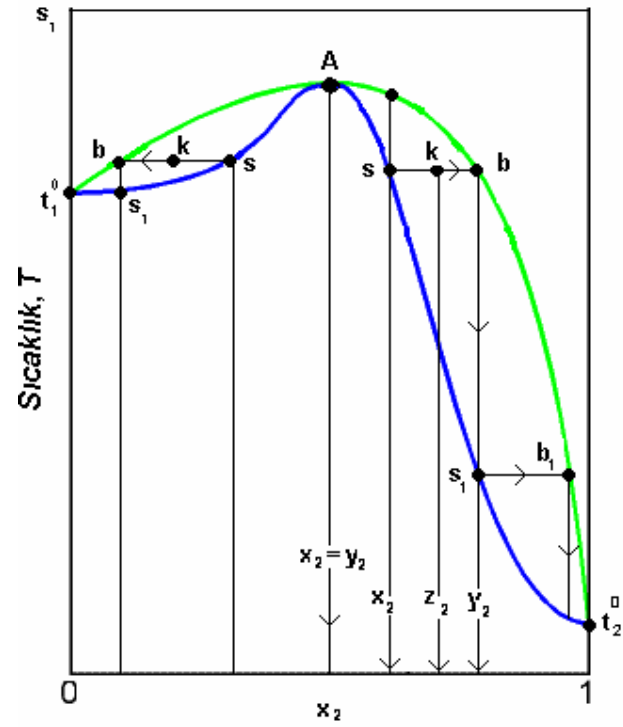
Dalton ve Raoult yasalarından çıkarak buhar fazlarının bileşimi ile sıvı fazın bileşimi arasında bağıl uçuculuğa bağlı olarak sabit basınçta, Eş. 2.5'te verilen hiperbol denklemi yazılabilir.

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{x_2 P_2^0}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)x_2} = \frac{\alpha_{21}x_2}{1 + (\alpha_{21} - 1)x_2} \quad (2.5)$$

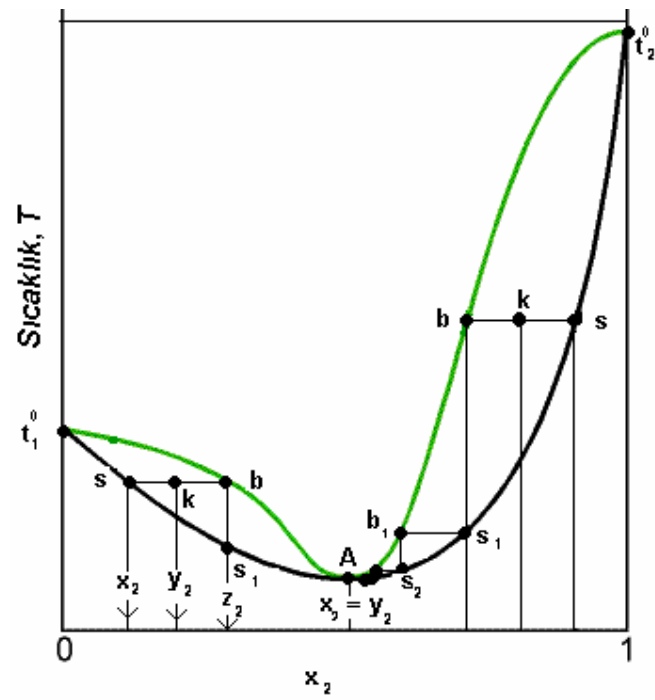
Hiperbolün eğriliğini α_{21} bağıl uçuculuk parametresi belirlemektedir. Bileşenlerin uçuculukları aynı ise bağıl uçuculuk $\alpha_{21} = 1$ olacağından $y_2 = x_2$, yani buhar fazının bileşimi ile sıvı fazın bileşimi aynı olur. Sıvı ve buhar fazlarının bileşimleri aynı olan böyle bir karışım destilasyonla bileşenlerine ayrılamaz.

Sabit basınç altında kaynatılan bir sıvı karışım üzerinde oluşan buharın soğutucudan geçirilerek yoğunlaştırıldığı her işleme genel olarak “*destilasyon*” ya da “*damıtma*” denir. Damıtmada oluşan buharın yoğunlaştırılmasıyla elde edilen sıvıya “*destilat*” ya da “*üst ürün*”, kaynamanın olduğu balonda kalan sıvıya ise “*alt ürün*” adı verilir.

Sabit basınçtaki kaynama sıcaklığı karışımın bileşimine bağlı olarak değişir. Damıtma sırasında az uçucu bileşence zenginleşen alt ürünün kaynama sıcaklığı sürekli yükselmektedir.



Şekil 2.7. Maksimum kaynama noktalı azeotropun sıcaklık-bileşim diyagramı [38]



Şekil 2.8. Minimum kaynama noktalı azeotropun sıcaklık-bileşim diyagramı [38]

Raoult yasasından büyük ölçüde sapma gösteren iki bileşenli karışımların faz diyagramı Şekil 2.7 ve 2.8’de şematik olarak gösterilmiştir. İdeal karışımlar ve Raoult yasasından az ölçüde sapma gösteren karışımların faz diyagramlarına rastlanmadığı halde Raoult yasasından büyük ölçüde sapma gösteren karışımların faz diyagramlarında A ile gösterilen dönüm noktaları bulunmaktadır. Bu dönüm noktasında sıvı fazın bileşimine göre çizilen doymuş sıvı faz eğrisi ile buhar fazın bileşimine göre çizilen doymuş buhar eğrisi birbirine teğet olmaktadır. Sıvı buhar bileşimleri aynı olan bu A noktasının temsil ettiği sisteme “*azeotropik karışım*” ya da “*azeotrop*” denilmektedir.

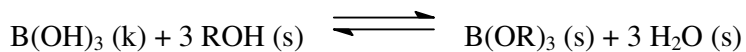
Raoult yasasından büyük ölçüde artı sapma gösteren karışımlar için toplam basıncın maksimuma ulaştığı A noktasında, kaynama sıcaklığı minimuma ulaşır [38].

3. TRİMETİL BORAT ELDESİ

Trimetil borat, Ebelman ve Bouget tarafından 1846 yılında, bor triklorürün metil alkol ile tepkimesinden elde edilmiştir [17]. Zamanla bu konudaki literatür büyük boyutlara ulaşmıştır. Bu sahadaki patentler hızla çoğalmış, ancak endüstriyel uygulamalar daha düşük seviyede kalmıştır.

3.1. Borik Asitten

Trimetil boratın en etkili ve en genel hazırlama metodu, borik asidin üç mol metanolle esterleşme reaksiyonudur.



Yukarıda gösterilen sistemde 20 °C’de CH₃OH/B(OH)₃ oranı 10 olduğunda denge sabiti 0,0907 olduğu belirlenmiştir. Bu değer uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması ile ve kalıntı borik asidin tartılmasıyla elde edilmiştir. Bu nedenle, trimetil boratın ortamdan uzaklaştırılması dengeyi değiştireceğinden bu değer denge sabiti olduğunun söylenmesi zordur. Bir başka çalışmada da bu reaksiyonun dengede % 27 ester verimine ulaştığı belirtilmiştir [16].

Bu reaksiyon tersinir ve denge konumunun girenler lehine olmasından dolayı, reaksiyonun ilerlemesi, ancak reaksiyon suyunun ya da oluşan esterin reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasıyla mümkündür [16,17,39]. Trimetil borat, reaksiyon ortamından damıtıldığında kolonun üst ürünü olarak metanolle azeotrop halinde alınır [16,17].

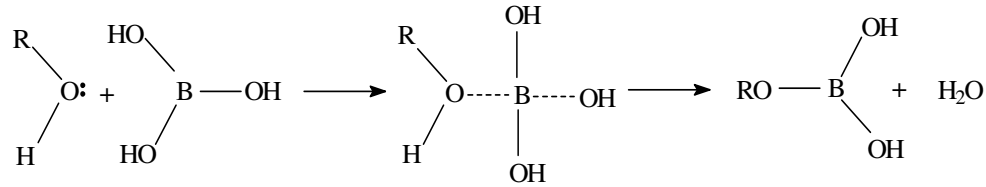
Borik asit, ester hazırlanmasında ilk olarak 1907’de Heinrich Thron tarafından kullanılmıştır [40]. Bu çalışmada terpen alkoller kullanılmıştır. 1911’de borik asit; metil, etil ve izobütil ester hazırlanmasında kullanılmıştır. Katalizör olarak hidrojen klorür ve konsantre sülfürik asit kullanılmıştır. Asidin yokluğunda reaksiyonun aynı

şekilde ilerlediği ve asit varlığında reaksiyon hızında tespit edilebilir bir artış olmadığı görülmüştür [16,30,31]. Bazı durumlarda asit kullanımı alkolü susuzlaştırarak yada eter oluşumuna yol açarak zararlı olmuştur [31]. Literatürde az sayıda borik asit esterleşmesinde katalizör olarak mineral yağların kullanıldığı da görülür [32].

Esterleşme teknikleri, aşırı alkol kullanılarak ve reaksiyon suyu ortamdan uzaklaştırılarak kolaylaştırılmıştır [16].

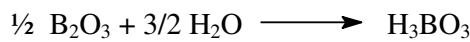
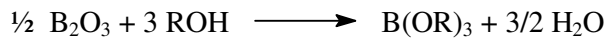
Esterleşme mekanizması

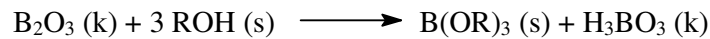
Esterleşme reaksiyonunun gerçek mekanizması henüz araştırılmamıştır. Hidroksil ve alkoksilin yer değiştirmesi; tetrahedral bir ara ürün üzerinden olur (alkoksihidroksi boran). Bu türler daha sonra ikinci ve üçüncü mol alkollerle benzer şekilde reaksiyon verir [16].



3.2. Bor oksitten

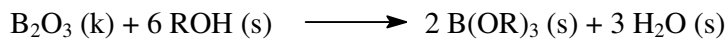
Bor oksit kullanıldığında, reaksiyon sonucu ortamda oluşan suyu uzaklaştırmaya gerek kalmaz. Çünkü oluşan su, oksit tarafından tüketilir. Burada borun % 50'si kullanılır.





Bor oksit kullanımı düşük kütleli esterlerin hazırlanmasında uygun bir metottur. Karışım ısıtılır, borik asit filtrasyonla uzaklaştırılır ve filtrat damıtılır. Borun yarısının borik asit olarak kaybı önemli olmasaydı, bu metot azeotrop metodundan daha kısa sürede gerçekleştirileceğinden, daha uygundu [16].

Bor oksit üzerinden yüksek verim istendiğinde; altı mol ya da daha fazla alkol esterleşme için kullanılmalıdır. Bu durumda suyun uzaklaştırılması tekrar gündeme gelir [16].

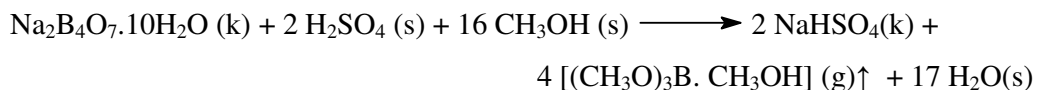


Burada suyun uzaklaştırılması için azeotropik destilasyon yapılır. Bu yöntemde, bor oksit kullanmanın pek avantajı yoktur. Nasıl olsa azeotropik destilasyon yapılacaksa, bor oksit yerine doğrudan borik asit kullanmanın yararı vardır. Ancak, üretim sırasında, oluşan suyun uzaklaştırılma hızı ve işlemin kolaylığı reaksiyon verimini ve süresini fazlaca etkilediğinden bor oksit kullanmak işi hızlandırmaktadır [41].

Bor oksidin nem çekici özelliği, bundan dolayı reaksiyon kabı çevresinde kek oluşturması, bunun yanı sıra nemle borik asidi oluşturması, borik aside göre daha az etkili olması ve maliyetinin daha yüksek olması borik asidin bor oksit yerine tercih edilmesine sebep olmuştur [16,32,41].

3.3. Borakstan

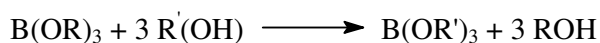
En ucuz bor kaynağı olan boraksın, metanol ve sülfürik asit veya karbondioksit ile muamelesiyle % 92-93 verimle trimetil borat elde edilmiştir [31,42].



Trimetil boratın bu yöntemle hazırlanması zordur. Bu yöntemde de reaksiyon suyu ortamdan uzaklaştırılmazsa ürün hidrolize uğrar [42].

3.4. Transesterleşme

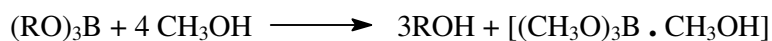
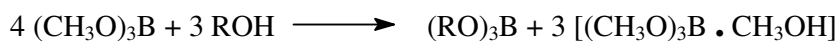
Borun alkoksi sübstituentleri ile alkol ya da fenol arasındaki basit yer değiştirme sonucu su uzaklaştırmaya, filtrasyona gerek kalmadan borik asit esterleri elde edilebilir [16].



Pratikte, düşük mol kütleli bir ester yüksek kaynama noktalı bir alkolle muamele edildiğinde yüksek mol kütleli bir estere dönüşür. Buradaki tek koşul, oluşan alkolün ortamdaki diğer türlerden daha düşük kaynama noktalı olmasıdır. Böylece, uygun hızda reaksiyon ortamından uzaklaştırılır.

Yüksek mol kütleli bir ester; aşırı miktarda, düşük mol kütleli bir alkol ile muamele edildiğinde, düşük mol kütleli bir estere dönüşebilir [16,43]. Bu işlem, yüksek mol kütleli alkolün ortamdan uzaklaştırılması ile dengenin bulunmadığı koşullarda gerçekleştirilir. Bu işlem, etkili değildir ve çok sıklıkla kullanılmaz.

Trimetil borat ya da metanolden biri kullanıldığında, yüksek mol kütleli ester ya da alkol geride kalmak kaydıyla, trimetil borat-metanol azeotropu destilasyonla uzaklaştırılır [16].



Trimetil borat üretiminde yüksek verim ve yüksek saflık elde edilebilmesi için, reaktantların miktarı, sıcaklık kontrolü, reaksiyon karışımının ayrılması, trimetil boratın vakum damıtmasından geri kazanılması gibi çeşitli faktörlerin göz önünde bulundurulması gerekir [44].

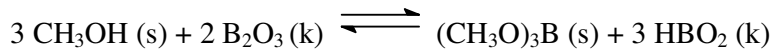
4. TRİMETİL BORAT ÜRETİMİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

4.1. Trimetil Borat Eldesi

Trimetil borat, trimetil borat–metanol azeotropu üretimi ile ilgili çok sayıda çalışma ve patent literatürü bulunmaktadır. Genelde, trimetil borat üretimi ile ilgili çalışmalar patent olarak sunulmuştur. Bu konuda yapılan yayınların ise kapsamlı olanları Webster ve Dennis [45] ile Schlesinger ve diğerleri [31]'dir.

Webster ve Dennis'in yaptığı çalışmada [45], bor oksitten yola çıkılarak trimetil borat üretimi yapılmıştır. Bu çalışmada, bor oksit ile metanol arasındaki ekzotermik reaksiyonu kontrol edebilmesi için, bor oksit metanole yavaşça ve azar azar ilave edilmiştir. Bu reaksiyon sonucu oluşan karışım Johnson kolonunda damıtılarak azeotrop elde edilmiştir.

Buna benzer bir çalışma, William H. Schechter [44] tarafından yapılmış, reaksiyon karışımından trimetil borat destilasyonla ayrılmıştır. Bu işlem vakumda yapıldığında daha yüksek verim elde edileceği savunulmuştur.



Schlesinger ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma [31], bor oksit ve metil alkol reaksiyonunun, önce dikey bir geri soğutucu altında gerçekleştirilmesini, ardından yatay bir soğutucu kullanılarak azeotropun ortamdan uzaklaştırılmasını içerir.

Tepkimede 4 mol metanole karşı bir mol bor oksit reaksiyona girer. Bu tepkimede trimetil borat üretiminde verim yüksek olmasına karşılık borun ancak yarısı kullanılmıştır.

İlave metanol ile oluşan borik asidin estere dönüşmesi aşağıdaki tepkime ile gerçekleşir.



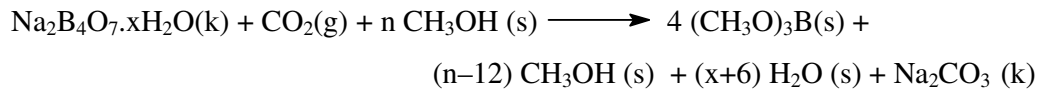
Bu reaksiyonun tamamlanması için sülfürik asit kullanılır. Damıtma kolonundan sürekli azeotrop çekilirse bu işleme gerek kalmaz. [31].

Bor oksit kullanılan başka bir çalışmada [46]; trimetil borat, bor oksidin 1,1-dimetoksisikloheksan veya 2,5-dimetoksi-2,5-dimetil-1,4-dioksan bileşiklerinden biri ile 68-70 °C arasında ısıtılmasıyla elde edilmiş, reaksiyon karışımından trimetil borat damıtılarak ayrılmıştır. Bu yolla daha saf trimetil borat elde edilmek istenirse; reaksiyon karışımından ayrılan trimetil boratın tekrar bir damıtmaya tabi tutulabileceği belirtilmiştir.

Borik asit kullanılarak trimetil borat eldesi, borik asidin metil alkolle olan reaksiyonundan elde edilerek gerçekleştirilmiş ve fraksiyonel destilasyonla azeotrop reaksiyon ortamından uzaklaştırılmıştır. Azeotropun hidrolizini önlemek amacıyla toplama kabına kalsiyum klorür tüpü eklenmiştir [32].

Bu yöntemden farklı olarak borik asidin metanoldeki çözeltisi dikey yerleştirilmiş destilasyon kolonunun ortasından beslenerek fraksiyonel destilasyon gerçekleştirilmiş ve bu şekilde azeotrop elde edilmiştir [35].

Trimetil borat, borakstan yola çıkılarak da elde edilmiştir. Schlesinger, sülfürik asit yardımıyla metanol ve borakstan trimetil borat elde etmiştir [31]. Bundan farklı olarak, George N. Tyson [42], boraksın metanolle reaksiyonunu kullanarak, sülfürik asit ya da başka mineral asit kullanmadan, trimetil borat elde etmiştir. Sülfürik asit yerine, bu çalışmada, karbon dioksit kullanılmıştır.



Burada; x, sodyum tetraboratın içerdiği kristal suyun mol sayısı (tetraborat boraks ise, x = 10'dur), n, reaksiyona giren metanolün mol sayısıdır.

Thomas H. Vaughn [43], tributil ya da izoamil boratın metil alkolle reaksiyonundan trimetil borat elde etmiştir. Bu amaçla butil borat, borik asit ve butil alkolden kolaylıkla elde edilebilir ve destilasyonla reaksiyon karışımından ayrılabilir [47]. Alkoliz tepkimesiyle yüksek molekül ağırlıklı alkil borattan düşük molekül ağırlıklı alkil borat elde edilebilir. Bu şekilde borik asitten trimetil borat üretimi, dolambaçlı bir yoldur [43].



4.2. Ayırma

Metil borat üretiminde [31];

- 1- Ekonomik değeri büyük olan borun yüksek verimde azeotropa dönüştürülebilmesindeki zorluklar,
- 2- Azeotropdan trimetil boratın ayrılmasındaki zorluklar başlıca problemlerdir.

Literatürde trimetil borat üretiminde birçok proses öne sürülmüştür. Elde edilen trimetil borat ortamdan, trimetil borat–metanol azeotropu olarak destilasyonla alınır ve yaklaşık bileşimi 1/1 mol oranındadır $[(CH_3O)_3B \cdot CH_3OH]$. Azeotropdan trimetil boratın ayrılmasından dolayı zorluklar ortaya çıkmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalar laboratuvar işlemleri olup, ticari proseslerde verim oldukça düşüktür [48].

Trimetil borat-metanol azeotropunun bileşenlerine ayrılmasında birçok yöntem önerilmiştir. Bunlar sıralanırsa [49,50]:

- 1-) *İnorganik tuzların kullanımı*; Lityum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum klorürler metanolde çok çözünür, trimetil boratta hemen hemen hiç

çözünmezler. Böylece azeotropun iki faza ayrılmasına sebep olur, bu fazlardan biri hemen hemen saf trimetil borattır [16,31,48,51].

2-) *İkinci bir azeotrop oluşturma*; Azeotropa bazı sıvılar ilave edildiğinde, metanol ile ikinci bir azeotrop oluşturur ve oluşan bu azeotropun kaynama noktası trimetil borat–metanol azeotropunun kaynama noktasından daha düşüktür. Eklenen üçüncü bileşiğin kaynama noktasının; metanolla oluşturacağı azeotropun ve trimetil boratın kaynama noktasından yeterince farklı olması gerekir, trimetil boratla reaksiyon vermemesi ve daha sonra geri kazanılabilmesi için metanolla karışmaması gerekir. Karbon disülfür, CS_2 , üçüncü bileşik olarak istenilen özelliklere sahiptir. Schlesinger ve arkadaşları [31], yaptıkları çalışmada, azeotropu karbon disülfür kullanarak bileşenlerine ayırmış, bu yolla % 92,3 verime ulaşmışlardır. Ancak karbon disülfürün düşük parlama noktasına sahip olması nedeniyle oldukça yanıcı ve alev alıcı olması ve CS_2 buharının toksik olması, ticari alanda kullanımını sınırlamaktadır [16,51].

3-) *Azeotrop bileşenlerinin birinde çözünen sıvı ilavesi*; Trimetil borat–metanol azeotropunu oluşturan bileşenlerden biri ile tamamen çözünen diğeri ise hemen hemen hiç çözünmeyen sıvıların ilavesiyle, iki faz oluşur. Bu iki fazın bir birinden damıtma ile ayrılması ile trimetil borat saf olarak elde edilir. Böyle sıvılara örnek vazelin yağı ve sülfürik asit verilebilir. Vazelin yağı (ticari bir markadır); trimetil boratta yüzde yüz çözünür, metanolde ise hiç çözünmez. Sülfürik asit metanolde yüzde yüz çözünür, trimetil boratta ise hemen hemen hiç çözünmez. Webster ve Dennis [45] ile Schlesinger ve arkadaşları [31] da, azeotropu ayırmak amacıyla sülfürik asit kullanmışlar ve sırasıyla % 42 ve % 89 verim elde etmişlerdir. Ancak, ayırma sırasında tekrar tekrar ekstraksiyon yapılması gerekir ve önemli miktarda trimetil borat sülfürik asit tabakasına geçer, bu nedenle oluşan ürün kaybından dolayı ekonomik ve pratik bir yöntem değildir [31,51].

Trimetil boratın azeotroptan ayırma işlemlerinin bir veya birden fazla dezavantajları vardır. Bunlar; ürün kaybı, yüksek saflıkta ürün eldesindeki zorluk ve işlemlerin yürütüldüğü düzeneklerin fiyatlarıdır [52].

Trimetil boratın azeotroptan ayrılmasına yönelik çok sayıda çalışma, patent olarak sunulmuştur. George L. Cunningham [50] tarafından alınan patentte trimetil borat–metanol azeotropunu ayırmak için çeşitli alkolatlar kullanılmıştır. Bu çevrimsel proseste azeotrop alkali veya toprak alkali metal alkolatlarla muamele edilmiş ve metal tetrametoksi borat, $[MB(OCH_3)_4]$, oluşturulmuştur; oluşan bu ürün de ısıtılarak trimetil boratın ve metal alkolatın tekrar oluşması sağlanmıştır. Trimetil borat ortamdan alınmış; metal alkolat ise geri çevrilerek azeotropla tekrar tepkimeye sokulmuştur [50].

Jack D. Bush tarafından alınan bir başka patent [53]; bazı alifatik hidrokarbonların (özellikle 2,3-dimetil butan), trimetil borat–metanol azeotropundan metanolü ekstrakte etmesi özelliğine dayanır. İlave edilen bu hidrokarbonlar, metanolle daha düşük kaynama noktalı hidrokarbon–metanol azeotropunu oluşturur. Hidrokarbon azeotropu damıtma kolonunun üstünden uzaklaştırıldığında, geride hemen hemen saf trimetil borat kalır. Bu da kolonun alt kısmından alınır. Hidrokarbon-metanol azeotropu bileşenlerine az miktarda su ilavesiyle ayrılır. Hidrokarbon, borat–metanol azeotropunu ayırmak için geri çevrilirken alkol de suyundan ayrılıp trimetil borat üretiminde kullanılır. Bu sistem için yaklaşık kaynama noktaları ve bileşikler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu amaçla kullanılabilen diğer hidrokarbonlar; izomerik heksanlar, 2-metilpentan, 3-metilpentan, 2,3-dimetilbutan, 2,2-dimetilbütan ve 3-metil 1-pentendir. Normal heksan trimetil boratla azeotrop oluşturduğundan uygun değildir.

Çizelge 4.1. Bazı bileşikler ve kaynama noktaları [53]

Madde	Kaynama Noktası(°C)
Metanol	64,0
Trimetil borat	68,0
Trimetil borat-metanol azeotropu	54,6
2,3-dimetil butan-metanol azeotropu	45,0

C. E. Hansen [54], metanol–borik asit oranı düşük olduğunda trimetoksi boroksin oluştuğunu, başka proseslerde elde edilen trimetoksi boroksin ve azeotropdan trimetil borat elde edildiğini belirlemiştir. Azeotrop, trimetoksi boroksinle muamele edildikten sonra indirgenmiş basınçta destilasyona tabi tutularak trimetil borat saf halde ayrılmaktadır.

Metanolün, metanol bulunduran karışımlardan uzaklaştırma işleminde metanollü karışım formaldehitte muamele edilerek metilale çevrilir. Metilal ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$) oluşur oluşmaz karışımdan destilasyonla uzaklaştırılır [55].

Hollins & Clarck tarafından önerilen farklı bir proses ise basit bir destilasyon kolonunda azeotropu birlikte kolona ilave edilen bir organik çözücü, azeotrop bileşenlerinden birisini bünyesinde tutarak, diğerinin kolonun üstünden hemen hemen saf olarak alınmasına imkan sağlar [52]. Diğer azeotrop bileşeni de kolonun tabanından alınarak basit bir destilasyonla ayrılır.

Bu ekstraktif damıtmada kullanılan organik çözücünün kaynama noktası 100–275 °C arasındadır. Azeotropu oluşturan metanol ve trimetil boratın kaynama noktalarına (64 ve 68 °C) göre oldukça büyüktür [52].

Trimetil boratın azeotropdan ayrılması amacıyla, Joseph C. Ton, mineral yağ kullanmıştır [51]. Trimetil borat-metanol azeotropu mineral yağ ile muamele edildiğinde, iki sıvı tabakası oluşur. Bunlardan biri trimetil boratça zengin yağ tabakasıdır diğeri metanol tabakasıdır. Metil borat tabakası damıtılarak trimetil borat yağdan ayrılır. Ardından, trimetil borat, fraksiyonlu damıtmaya maruz bırakılarak saf trimetil borat elde edilir.

Mineral yağ ile yapılan bir başka çalışma da Thomas J. Tully tarafından yapılmıştır [56]. Mineral yağın trimetil borat-metanol azeotropunda çözünebilir olmasına rağmen, mineral yağ, bu karışıma çözünürlük limitinden fazla oranda eklendiğinde, trimetil boratça zengin ve metanolce zengin olmak üzere iki faz oluşturur. Bu patentte kullanılan yağ miktarı arttıkça yağ fazında trimetil boratın arttığı, metanol

fazında da metil alkolün arttığı iddia edilmiştir. Ayrıca tek seferde, fazla miktarda yağla yapılan ekstraksiyonun; birkaç seferde, az miktar yağ kullanılarak yapılan ekstraksiyondan daha etkili olduğu da vurgulanmıştır.

Mineral yağın kullanıldığı bir başka patentte, mineral yağ ile zıt akımlı ekstraksiyon yapılmıştır [57]. Zıt akımlı ekstraksiyonla mineral yağı çözücü olarak kullanılarak metanol–trimetil borat karışımından trimetil borat ekstrakte edilmiştir. Bu ekstraksiyon işleminde yoğunluk değişimi (inversiyon) olur. Karışımın bileşimi o şekilde ayarlanmalıdır ki ekstraksiyon sıvısının yoğunluğu karışımın yoğunluğundan büyük olur ve trimetil borat–metanol karışımından zıt akımlı ekstraksiyonla alınabilir.

Azeotroptan trimetil boratın ayrılması amacıyla, ters akımlı ekstraksiyon işlemi, trimetil borat-metanol azeotropuna, metanoldeki bir metal tuz çözeltisi ile de uygulanmıştır [58]. Bu yöntemle de saf halde trimetil borat elde edilir. Susuz tuzun metanoldeki çözeltisi, trimetil borat-metanol azeotropu ile etkileştiğinde, sistemde iki sıvı tabakası oluşur. Bu sıvı tabakalarından biri trimetil borat ile zenginleştirilmiş, diğeri tuz çözeltisini de içeren metanolla zenginleştirilmiştir. Metal tuzu olarak toprak alkali metallerin halojenürleri, nitratları, kloratları, perkloratları, asetatları, tiyosiyonatları, tertametoksi boratları ve salisilatları da kullanılabilir [58].

4.3. Trimetil Borat Üretiminde Sürekli Prosesler

Maus ve Brüscke [59] yaptıkları bir çalışmada, trimetil borat-metil alkol azeotropunu buhar süzme metodu ile ayırmışlardır. Bu yöntemde, borik asit ve metil alkol karışımı reaktif destilasyon kolonuna gönderilmiş, reaksiyon sonucu, kolonun altından reaksiyona girmeyen tepkenlerle birlikte su alınırken, trimetil borat-metanol azeotropu da kolonun üstünden alınmıştır. Buradan alınan azeotropik karışım, 2,5 bar basınç altında membranda süzülmüştür. Bu süzmeden sonra, buharın metanol içeriği, % 30'dan % 3-5'e düşürülmüştür. Son olarak ester saflaştırılmak üzere tekrar bir damıtmaya maruz bırakılmıştır. Bu damıtmada ester içerisinde kalmış olan az

miktardaki metil alkol, damıtma kolonunun üstünden azeotrop halinde alınmış ve sistemin başlangıcındaki reaktöre geri gönderilmiştir [59].

Stanley J. Chiras'ın önerdiği bir başka sürekli proseste [39], borik asit ve metil alkol sürekli bir şekilde ve belli bir hızda reaksiyon ortamına verilir. Ortamda suyun konsantrasyonunu azaltmak için iyon değiştirici reçine ile temas ettirilir, oluşan ester ya tekrar reaksiyon ortamına geri verilir ya da reaksiyon sıvısından damıtma ile ayrılır.

Sülfürik asidin, trimetil boratın azeotroptan ayrılması işleminde trimetil borat kaybına yol açması söz konusudur. Yapılan bir çalışmada sülfürik asit daha avantajlı bir şekilde kullanılmıştır [49]. E. Potter tarafından alınan patentte, borik asit ya da bor oksidin aşırı metil alkolle ısıtılarak esterleşmesi sonucu oluşan trimetil borat-metanol azeotropu, konsantre sülfürik asitle muamele edilmiştir. Ayırma aşamasında, kalıntı, trimetil borat içeriyorsa, bu esterleşme reaktörüne geri gönderilir. Böylece bu sürekli proses, metanolün ve trimetil boratın geri kazanımını mümkün kılar [49].

Hem borik asit, hem de bor oksidin bor kaynağı olarak kullanıldığı yüksek saflık ve kalitede trimetil borat eldesinin sağlandığı bir başka sürekli proses de Frank Henderson May tarafından önerilmiştir [60]. Burada borik asit ve bor oksidin bor kaynağı olarak kullanılmasının yanında; oluşan trimetil borat-metanol azeotropunun yeniden işleme sokularak tekrar kullanılmasıyla yüksek saflıkta trimetil borat elde edilir.

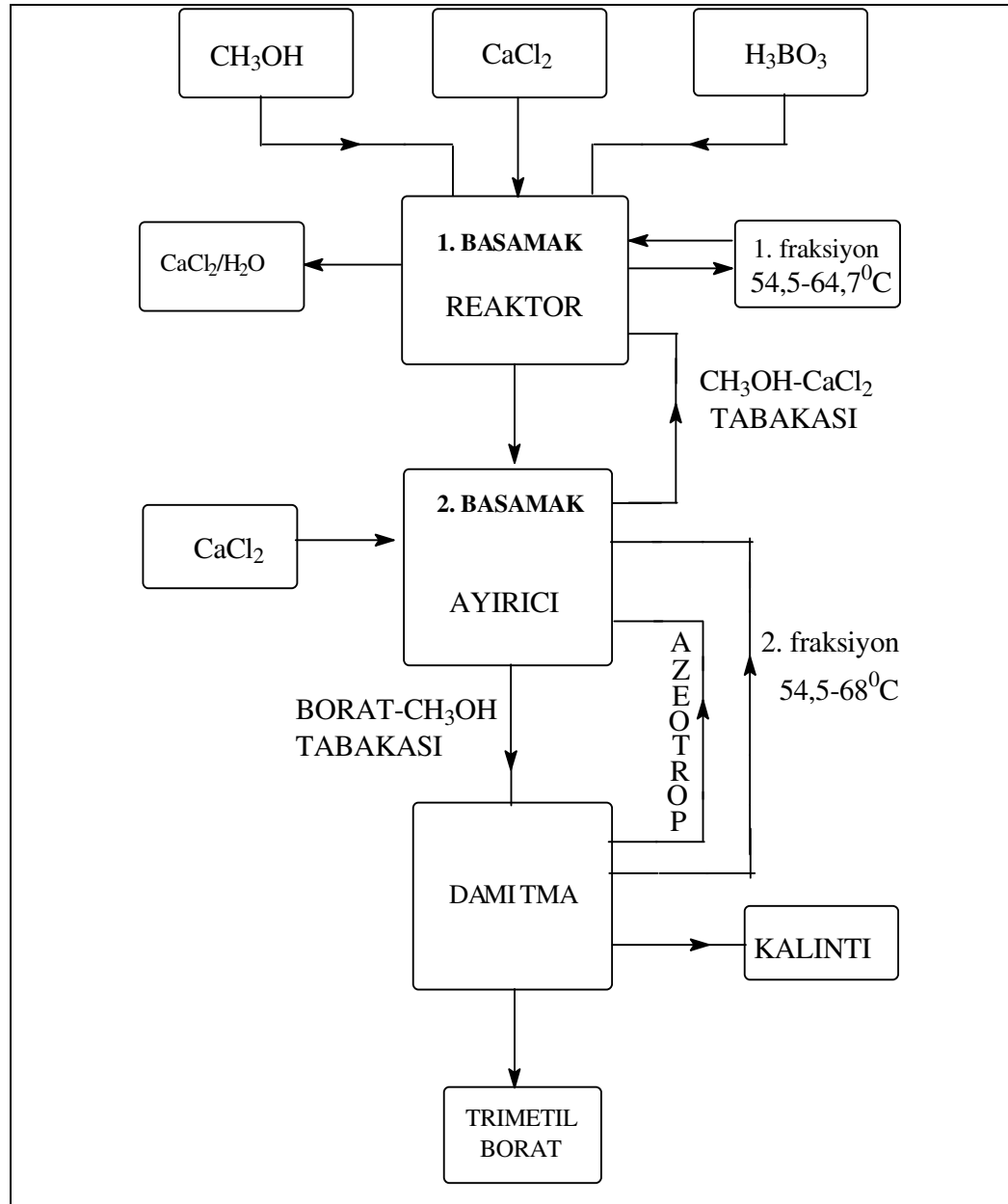
May'ın yaptığı başka bir çalışmada [61]; metanol-metil borat azeotropu, su alma yeteneği olan bor ihtiva eden bir madde ile beslenirse azeotropun ayrılması mümkün olur. Bu beslenme bor oksit, metaborik asit ($B_2O_3 \cdot H_2O$) veya mezoborik asit ($B_2O_3 \cdot 2H_2O$) ile bir reaksiyon kabında yapılır. Bor oksit bor ihtiva eden madde kaynağı olarak tercih edilir. Çünkü bor oksit metaborik ve mezoborik asidin yaptığı gibi işleme su sokmaz. Bor oksidin metaborik ve mezoborik aside göre maksimum su çekme verimi vardır. Azeotroptaki trimetil borat serbest hale getirilir ve ilave trimetil borat serbest kalan metil alkolden oluşur. Oluşan borik asit metanolle tepkimeye

girer veya fırında bor okside dönüştürülür. Bu şekilde sürekli işlemde prosese verilecek maddeler bor oksit ve metanol, uzaklaştırılanlar ise su ve metil borattır.

4.4. Laboratuvarda Trimetil Borat Üretimi

Mason'un [48] yaptığı çalışma, basit bir kesikli (batch) proses olup trimetil borat verimi yüksektir ve başlangıç maddelerinin tamamı kullanılır.

Trimetil borat üretimi için birinci basamakta borik asit ve metanol karışımı suyu uzaklaştıracak bir maddenin (kalsiyum klorür) varlığında ısıtılır, oluşan trimetil borat–metanol azeotropu damıtılarak alınır. Bu aşamada reaksiyona girmeyen metil alkol ve borat tekrar reaktöre gönderilir. İkinci basamakta, azeotropu kırmak (ayırarak) için alkolde çözünen, trimetil boratta çözünmeyen bir tuz ilave edilir. Borat–metanol tabakası ayrıldıktan sonra, fraksiyonel damıtmayla trimetil borat metanolden ayrılır. Buradan da metanolden ayrılmayan trimetil borat, önceki aşamaya geri gönderilerek tekrar kalsiyum klorürle muamele edilir. İşlem böylece devam eder. Suyun uzaklaştırılmasında ve metanolü tutmak amacıyla aynı tuz kullanılabilir [48].



Şekil 4.1 Laboratuvarda trimetil borat üretiminin akış şeması [48]

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Kimyasal Maddeler

- Borik asit (H_3BO_3): Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Tesisleri'nden temin edilmiştir. Kullanılan borik asidin saflığı minimum % 99,90 olup; içerdiği bor oksit (B_2O_3) minimum % 56,25, özgül ağırlığı $1,435 \text{ g/cm}^3$, yığın yoğunluğu $0,7 \text{ g/cm}^3$, tane boyutu minimum +1 mm % 0, -0,060 mm % 30'dur.
- Metil alkol (CH_3OH): Emir Kimya'dan temin edilmiştir, % 96 saflıkta ve yoğunluğu $0,79 \text{ g/mL}$ 'dir.
- Kalsiyum klorür (CaCl_2): BDH'tan sağlanmıştır, minimum % 90 saflıktadır.
- Çinko klorür (ZnCl_2): Carlo Erba'dan temin edilmiştir, minimum % 96 saflıktadır.
- Sodyum hidroksit (NaOH): BDH'tan sağlanmıştır, minimum % 97 saflıktadır.
- Mannitol [$\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$]: BDH'tan sağlanmıştır.
- Okzalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): Merck'ten sağlanmıştır.

5.1.1. Çözeltilerin hazırlanması

0,25 M NaOH Çözeltisi

10 g NaOH tartılarak ölçülü balonda 1 L'ye tamamlanmıştır. Primer standart okzalik aside ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) karşı ayarlanarak molaritesi belirlenmiştir.

Fenolftalein çözeltisi

0,1 g fenolftalein katısı, 50 mL etil alkolde çözülerek, toplam hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Trimetil borat numunelerinin titrasyon için hazırlanması

Damıtmada elde edilen trimetil borat numunesinden 5 mL alınarak toplam hacim ölçülü balonda saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden erlenmayere alınan 10 mL'lik örneğin üzerine, titrasyonun rahat izlenebilmesi için az miktarda su, 2-3 damla fenolftalein indikatörü ve yaklaşık 2 g mannitol ilave edilmiştir. Mannitol çözüldükten sonra numune titre edilmiştir.

5.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

5.2.1. Analitik terazi

$\pm 0,0003$ g hassasiyetle ölçüm yapabilen, Metler Toledo marka, AB204-S model.

5.2.2. Isıtıcı

± 1 °C hassasiyetle sıcaklık ölçümü yapabilen, Chiltern HS31 model manyetik karıştırıcılı ısıtıcı.

5.2.3. UV-GB spektrofotometre

Unicam UV2-100 UV/Visible spektrofotometresi.



Resim 5.1. Analizlerde kullanılan UV/Visible spektrofotometre

5.2.4. FT-IR spektrofotometre

Thermo marka, Nicolet 6700 model FT-IR cihazı.

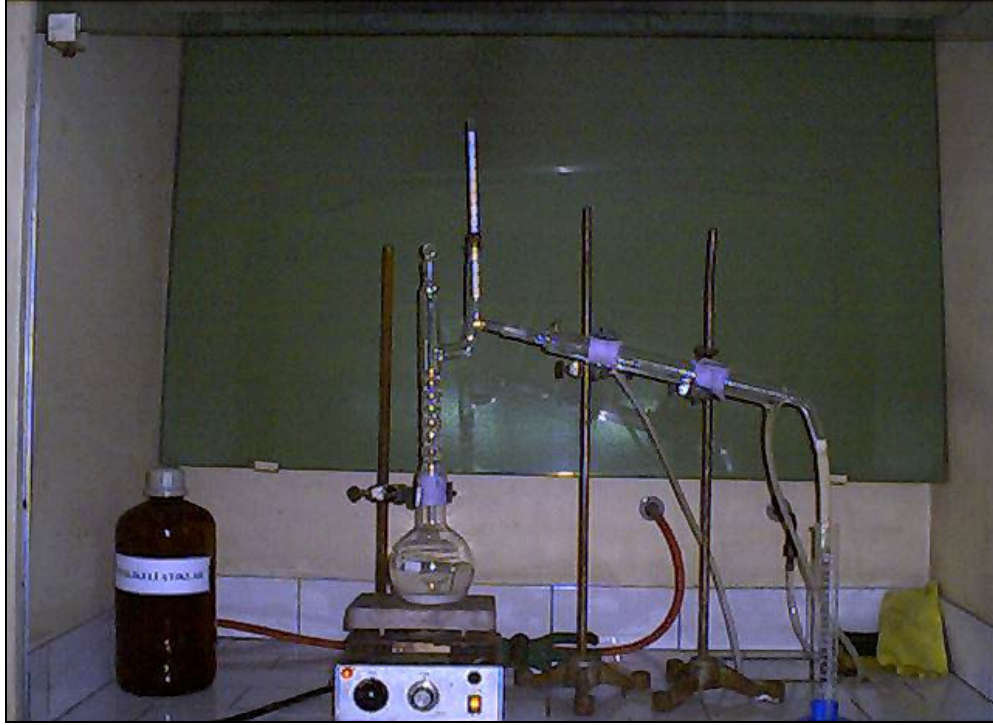


Resim 5.2. Nicel analizlerde kullanılan FT-IR spektrofotometre

5.2.5. Trimetil boratın elde edildiği düzenek

Trimetil boratın elde edildiği düzenek Resim 5.3'de görülmektedir.

- Damıtma balonu, Pyrex, 500 mL'lik altı düz rodajlı (29/32),
- Vigreux tip destilasyon kolonu, Pyrex,
- Düz geri soğutucu, Pyrex,
- Termometre, $\pm 0,5$ °C hassasiyetle ölçüm yapabilen.



Resim 5.3. Trimetil borat üretiminde kullanılan deney düzeneği

5.2.6. Kinetik çalışmada kullanılan düzenek

Trimetil boratın metil alkolle olan reaksiyonunun kinetiği çalışmasında kullanılan düzenek Resim 5.4'de görülmektedir.

- Cam balon, 250 mL'lik altı düz, iki boyunlu rodajlı (29/32),
- Geri soğutucu, bullu,
- Termometre, $\pm 0,5$ °C hassasiyetle ölçüm yapabilen,
- Su banyosu, ± 1 °C hassasiyetle sıcaklığı ölçülebilen.



Resim 5.4. Kinetik çalışmada kullanılan deney düzeneği

5.3. Deneylerin Yapılışı

5.3.1. Trimetil borat üretimi

DeneySEL çalışma, borik asit ve metil alkol ile başlatılmıştır. Miktarlar, borik asit/metil alkol mol oranı 1/6, 1/5 ve 1/4 olacak şekilde ayarlanmıştır. Borik asit/metil alkolün 1/6 mol oranı için, 62 g borik asit, yaklaşık 240 mL metil alkol ve 55 g kalsiyum klorür, reaksiyon kabında, manyetik karıştırıcı bir ısıtıcı yardımıyla 65 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Reaksiyonun ürünler lehine ilerlemesi için oluşan ürün, ortamdan fraksiyonlu destilasyonla uzaklaştırılmıştır (Resim 5.3) ve reaksiyon sonucu oluşan su da ortama ilave edilen kalsiyum klorür ile tutulmuştur. 47-65 °C arasındaki ürünler alınmıştır.

Bu çalışmada, azeotrop ilk damlanın geldiği sıcaklıktan 53,5 °C'ye, 53,5 °C-56 °C, 56 °C-62 °C ve 62 °C-65 °C sıcaklıkları arasında ayrı ayrı toplanmıştır (Çizelge 6.1-Çizelge 6.3).

Her bir sıcaklık aralığında toplanan numunelerin yoğunluğu piknometre ile belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 6.1-Çizelge 6.3'te görülmektedir.

5.3.2. Trimetil borat-metanol azeotropunun ayrılması

Ayrırma işlemi çok çeşitli şekillerde olup, bu çalışmada, azeotropa CaCl_2 veya ZnCl_2 ilave edilerek üstte trimetil borat fazı, altta ise alkol fazı oluşturulmuştur.

Yaklaşık 226 g azeotrop, yaklaşık 23 g CaCl_2 ile muamele edilmiş, bir saat boyunca karıştırılarak CaCl_2 'ün çözünmesi sağlanmış ve ardından karışım ayırma hunisinde, fazların ayrılması için bir saat dinlenmeye bırakılmıştır. Oluşan iki fazdan metil alkol fazı (alt faz) Resim 5.3'de gösterilen düzenek yardımıyla damıtmaya tabi tutularak; metil alkol kolonun üzerinden alınmış, geriye kalan tuz da reaksiyon kabında kalmıştır. Trimetil borat fazı (üst faz) ise tekrar Resim 5.3'deki düzenek yardımıyla, içerisindeki az miktar alkolden kurtulmak için tekrar damıtılmıştır. Damıtma ürünleri, destilatın ilk gelmeye başladığı sıcaklıktan 54 °C'ye, 54'ten 65 °C'ye, 65'ten 66 °C'ye olmak üzere üç fraksiyon halinde toplanmıştır (Çizelge 6.4-Çizelge 6.5). FT-IR spektrumları Şekil 6.5-Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Ayrırma aşamasında kullanılan kalsiyum klorürden, çok az miktarda damıtma balonunda kaldığı görülmüştür.

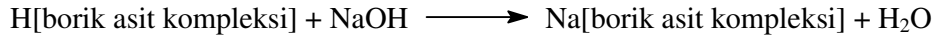
Trimetil boratın metil alkol azeotropundan ayrılması işlemi CaCl_2 yerine ZnCl_2 kullanılarak da yapılmıştır. Elde edilen yaklaşık 216 g azeotropa, yaklaşık 74 g ZnCl_2 eklenerek, bir saat süreyle karıştırılmış, karışım bir saat dinlendirildikten sonra, üst faz destilasyon düzeneğine alınarak damıtılmıştır. Ürün, yine üç ayrı fraksiyon halinde toplanmıştır. Damıtma sonunda, balonda, çinko klorür kalıntısı kaldığı görülmüştür.

5.3.3. FT-IR analizi

Deney sonunda, destilattan alınan 1 damla numune, FT-IR cihazının Smart Orbit (elmas kristal) ATR diye adlandırılan cam plakanın üzerine damlatılarak dalga sayısına karşılık % yansıma grafiği elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlarda gözlenen dalga sayıları Çizelge 6.6'da verilmiştir. Numunelerin FT-IR spektrumları da Şekil 6.2-Şekil 6.6'da gösterilmiştir.

5.3.4. Titrimetrik analiz

Numunelerdeki trimetil borat miktarı, yaygın uygulanan titrimetrik analiz yöntemiyle tayin edilmiştir. Bölüm 5.1.1'de anlatıldığı gibi hazırlanan trimetil borat numunesi, 0,25 M NaOH ile titre edilmiştir. Renksiz olan çözeltinin dönüm noktasında pembeye döndüğü gözlenmiştir. Aşağıda verilen reaksiyon stokiyometrisinden ve harcanan sodyum hidroksit hacminden yararlanılarak trimetil boratın miktarı belirlenmiştir. Bulunan miktarlar, Çizelge 6.1-Çizelge 6.3'te verilmiştir.



Kullanılan metil alkol oranlarına göre, elde edilen trimetil borat derişimleri ve azeotropun trimetil borat içerikleri aynı çizelgelerde verilmiştir.

Azeotropun ayrılmasında ve sonrasındaki damıtmada, değişik sıcaklık aralıklarında alınan destilatlarda, trimetil borat miktarı titrimetrik analizlerle tayin edilmiş ve bulunan sonuçlar Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5'te verilmiştir.

5.3.5. UV analizi

Trimetil boratın azeotroptaki derişimini belirlemek amacıyla UV spektroskopisi kullanılmıştır. Bu amaçla elde edilen azeotropun, metil alkole karşı 200-900 nm dalga boyları arasında bir UV-GB taraması yapılmış ve azeotroptaki diğer bileşenin

(trimetil borat) 274 nm’de maksimum absorpsiyon piki verdiği görülmüştür (Şekil 6.7).

Bundan sonra azeotrop, farklı oranlarda metil alkolle seyreltilerek derişimleri bilinen bir seri trimetil borat-metil alkol çözeltisi hazırlanmış ve bunların 274 nm’de metil alkole karşı absorbansları ölçülmüştür (Çizelge 6.7). Bu verilerle trimetil borat için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve Şekil 6.9’da gösterilmiştir.

5.3.6. Kinetik çalışma

Trimetil boratın, borik asit ve metanolden eldesi tersinir bir reaksiyondur. Bu nedenle, bu dengenin kinetiğini incelemek amacıyla, reaksiyonu ürünler lehine itecek bir etki yapmaksızın, borik asit ve metanol reaksiyon kabına konularak geri soğutucu altında reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Borik asit/metil alkol mol oranı 1/6 için kullanılan miktarlar 10 g borik asit ve 38,7 mL metil alkoldür. 38,7 mL metil alkol, 55 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Sıcaklık düşüşünün engellenmesi için, diğer yandan 10 g borik asit de ısıtılmıştır. Borik asit, metil alkole ilave edilmiştir. Reaksiyon bu andan itibaren başlatılmış ve 30 dakika sonra reaksiyon kabından alınan yaklaşık 2,5 mL’lik numune, sıcak tutulmuş olan kuvartz UV-GB küvetine alınarak ilk absorbans ölçümü yapılmıştır. Bu şekilde her yarım saatte bir reaksiyon kabından alınan numunenin 274 nm’deki absorbansı ölçülmüştür.

Kinetik çalışmaların her birinde ve farklı sıcaklıklarda 10 g borik asit kullanılmıştır. Metil alkol ise, her bir çalışma için gereken farklı miktarlarda alınmıştır. Farklı metil alkol/borik asit oranlarında, deneyler tekrarlanmıştır. 1 mol borik aside karşı 6, 8, 10, 12 mol metil alkol için deneyler 50 ve 55 °C’lerde yapılmıştır. Bu mol oranları, 10 g borik aside karşılık 38,7 mL, 51,6 mL, 64,5 mL, 77,4 mL metil alkole denk gelmektedir. Bu deneylerde, reaksiyon 3 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve her yarım saatte bir oluşan trimetil borat miktarı belirlenmiştir.

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

6.1. Trimetil Borat Üretimi

Trimetil borat, elde etmek amacıyla 1 mol borik aside karşılık 4 mol, 5 mol veya 6 mol metil alkol kullanılarak değişik mol oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Değişik mol oranlarında yürütülen tepkimelerde oluşan trimetil borat damıtmayla, trimetil borat-metil alkol azeotropu olarak kolonun üstünden alınmıştır. Elde edilen üst ürün azeotrop hacimleri, yoğunlukları, kütleleri; numunenin içerdiği trimetil boratın mol sayısı, kütlesi, kütlece yüzde miktarı ve derişimi Çizelge 6.1-Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Damıtma kolonunun üstünden alınan trimetil borat-metil alkol azeotropu, 47-65 °C sıcaklıkları arasında toplanmıştır. Azeotrop, düşük kaynama noktalı olduğundan dolayı kolonun üstünden alınacak ilk ürün, saflığı yüksek trimetil borat-metil alkol azeotropudur. Düzenegın aşağısındaki balonda, reaksiyon karışımının bileşimi değişeceğinden dolayı kaynama sıcaklığı da değişecektir. Dolayısıyla üst ürünün de bileşiminin değişmesi doğaldır. Reaksiyon ilerledikçe, alttaki balonun sıcaklığı yükselmekte ve üst ürünlerdeki trimetil borat derişimi düşmektedir. Bu nedenle damıtma ürünleri; 47-53,5 °C, 53,5-56 °C, 56-62 °C, 62-65 °C sıcaklıkları arasında ayrı ayrı fraksiyonlar halinde toplanmıştır ve bu sıcaklık aralıklarında alınan numunelerin bileşimlerinde beklenen değişmelerin olduğu Çizelge 6.1-Çizelge 6.3'te görülmektedir. Çizelge 6.1'de, ilk sıcaklık aralığında (47-53,5°C) toplanan ürünün trimetil borat içeriğinin % 68,2 olduğu bulunmuş ve bu değerin son sıcaklık aralığında (62-65 °C) % 2,5'e kadar düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni, bu son sıcaklık aralığında metil alkolün buhar basıncının kaynama noktası buhar basıncına yakın olmasıdır. Toplanan ürünlerin trimetil borat içeriğine bakıldığında, bu tepkimenin 47-56 °C sıcaklıkları arasında toplanmasının daha doğru olacağı sonucuna varılmıştır (Çizelge 6.1-Çizelge 6.3). Eğer kullanılan ısıtıcının sıcaklık kontrolü hassas bir şekilde yapılabilseydi, daha iyi ve tekrarlanabilir sonuçlar alınacaktı.

Çizelge 6.1. 1 mol borik asit ve 6 mol metil alkol ile yapılan deneyde elde edilen üst ürünlerdeki trimetil borat miktarı ve derişimleri

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (mL)	d _{üst ürün} (g/mL)	m _{üst ürün} (g)	n _{TMB} (mol)	m _{TMB} (g)	TMB (m/m %)	C _{TMB} (mol/L)
47-53,5	83	0,8832	73,31	0,481	50,02	68,2	5,8
53,5-56	44	0,8647	38,05	0,211	21,94	57,7	4,8
56-62	81	0,8264	66,94	0,175	18,20	27,2	2,2
62-65	26	0,7850	20,41	0,005	0,52	2,5	0,2

Çizelge 6.2. 1 mol borik asit ve 5 mol metil alkol ile yapılan deneyde elde edilen üst ürünlerdeki trimetil borat miktarı ve derişimleri

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (mL)	d _{üst ürün} (g/mL)	m _{üst ürün} (g)	n _{TMB} (mol)	m _{TMB} (g)	TMB (m/m %)	C _{TMB} (mol/L)
47-53,5	82	0,8833	72,43	0,476	49,50	68,3	5,8
53,5-56	42	0,8624	36,22	0,196	20,38	56,3	4,7
56-62	50	0,8263	41,32	0,108	11,23	27,2	2,2
62-65	24	0,8074	19,38	0,006	0,62	3,2	0,3

Çizelge 6.3. 1 mol borik asit ve 4 mol metil alkol ile yapılan deneyde elde edilen üst ürünlerdeki trimetil borat miktarı ve derişimleri

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (mL)	d _{üst ürün} (g/mL)	m _{üst ürün} (g)	n _{TMB} (mol)	m _{TMB} (g)	TMB (m/m %)	C _{TMB} (mol/L)
47-53,5	76	0,8869	67,40	0,441	45,86	68,0	5,8
53,5-56	32	0,8615	27,57	0,141	14,66	53,2	4,4
56-62	42	0,8242	34,62	0,082	8,53	24,6	2
62-65	12	0,7825	9,39	0,003	0,31	3,3	0,25

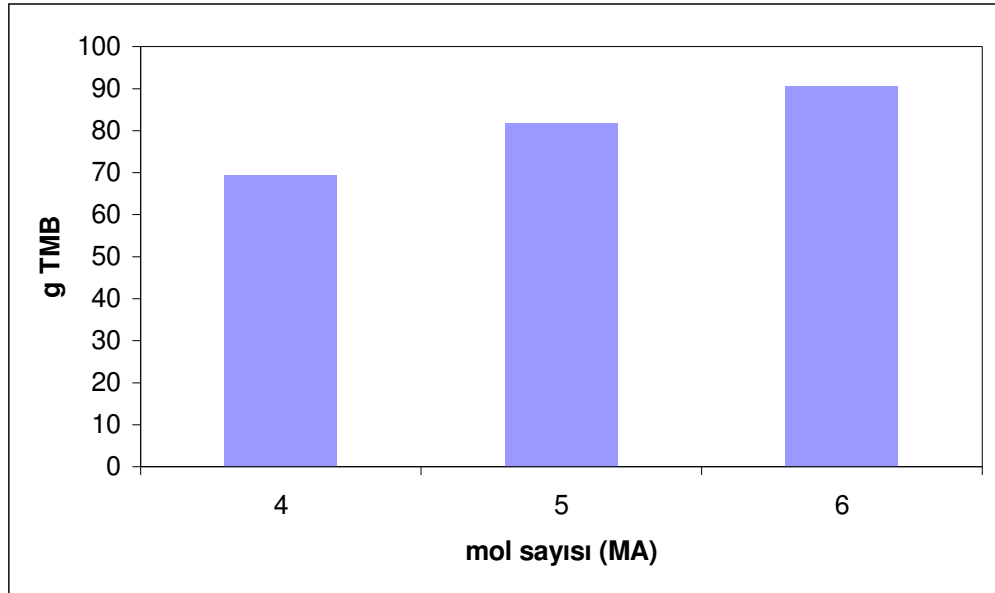
Bu deneyler sonucunda elde edilen ilk üst ürün azeotropun trimetil borat içeriğinin kütlece % 68 dolaylarında olduğu çizelgelerde görülmektedir. Literatürde azeotropun bileşimi için verilen değerler, yaklaşık, kütlece % 75 trimetil borat ve kütlece % 25 metil alkoldür [31,32,48]. Yeterince yüksek damıtma kolonu kullanılmadığı takdirde,

elde edilen ürünün metil alkol içeriğinin, azeotropun metil alkol içeriğinden daha fazla olacağı beklenen bir durumdur [32,35,61]. Hızlı bir kaynamada oluşan buhar karışımı denge konumuna ulaşmadan soğutucuya girecektir. Azeotrop elde edilmek istendiğinde, uzun bir fraksiyonlama kolonu kullanılmaktansa, kısa bir kolonla elde edilen trimetil borat-metil alkol ikili karışımı, ikinci bir fraksiyonlamaya maruz bırakılarak istenilen bileşimde azeotrop elde edilebilir [32,35]. Bu çalışmada trimetil borat içeriğinin beklenenden düşük olması, kullanılan kolonun uzunluğundan kaynaklanmaktadır. Daha yüksek fraksiyonlama kolonu kullanılmış olsaydı, şüphesiz, azeotropun trimetil borat içeriği literatürde verilen değerlerden farklı olmayacaktı. İstenilen ayırmayı elde edebilmek için; kolon projesi, kolondaki tepsi sayısı, kolonun çapı, ısıtıcıya verilen enerji, soğutucudan uzaklaştırılan ısı, tepsiler arasındaki mesafe, kolon dolgu maddesinin cinsi gibi önemli faktörler kimya mühendisliğinin konusudur.

Trimetil borat-metil alkol azeotropu için yoğunluk değeri literatürde, 25 °C’de 0,8804 g/mL olarak verilmiştir [17]. Yapılan bu çalışmada, ilk sıcaklık aralığında toplanan ürünün yoğunluğu 27 ± 1 °C’de, 0,8832-0,8869 g/mL arasında bulunmuştur. Son iki hanede gözlenen değişimin büyük bir fark olmadığı ve bunun deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu deneysel hatalar, kullanılan piknometrenin kalibrasyonu, tartım, hacim ölçümü ve okuma hataları olabilir.

Trimetil boratın yaklaşık yoğunluğu 0,920 g/mL [17], metil alkolünki de 0,79 g/mL olduğuna göre, sıcaklığın artmasıyla, üst ürün azeotrop numunelerinin yoğunluklarının, metil alkolün yoğunluğuna doğru beklenen düşüş çizelgelerden görülmektedir (Çizelge 6.1-6.3).

Metil alkolün borik asitle olan tepkimesi, denge reaksiyonu olduğundan, reaksiyonun ilerlemesi amacıyla metil alkolün aşırısı kullanılmıştır. 1 mol borik aside karşı 4 mol, 5 mol, 6 mol metil alkol kullanılarak yapılan deneyler sonucunda toplanan trimetil borat miktarında, kullanılan metil alkol miktarına bağlı olarak bir artışın olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Reaksiyon sonunda azeotropta elde edilen trimetil borat miktarının, metil alkol oranına göre değişimi

Bu üretimde kullanılan düzenekte, reaktif damıtma gerçekleştirilmektedir. Yani reaksiyon ilerledikçe oluşan ürünler damıtılarak ortamdaki su, alkol, trimetil borat ve borik asidin her birinin kaynama noktasından düşüktür. Bu nedenle önce azeotrop, buharlaşarak yoğunlaştırıcıya gelir ve toplama kabında toplanır.

6.2. Trimetil Borat-Metanol Azeotropunun Ayrılması

Trimetil borat-metil alkol azeotropu, tuz ilavesiyle iki faza ayrıldıktan sonra, üst fazın (trimetil borat fazı) çoğu trimetil borat, az bir kısmı da metil alkoldür. Bu üst faz damıtıldığında, numunedeki metil alkol, azeotrop halinde damıtma düzeneğinin üstünden alınır (azeotropun kaynama noktası trimetil boratın kaynama noktasından daha düşüktür). Sıcaklık yükseldikçe destilatın trimetil borat içeriği artar. Bu damıtmada alınan üst ürünlerin hacimleri, piknometre ile ölçülen yoğunlukları, kütleleri, titrasyon sonucunda bulunan trimetil boratın mol sayısı, kütlesi, ürünlerin % trimetil borat içeriği ve trimetil borat derişimleri Çizelge 6.4 ve 6.5'te verilmiştir.

Trimetil boratın yoğunluk değeri literatürde, 0,920 g/mL olarak verilmiştir [17]. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda elde edilen trimetil borat numunesinin (son ürün) yoğunluğu ise; CaCl_2 ile ayırma sonucunda 0,9271 g/mL, ZnCl_2 ile ayırma sonucunda 0,9242 g/mL bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar, verilen literatür değerleri ile uyum içerisinde. Gözlenen az miktardaki fark, Bölüm 6.1’de de belirtildiği gibi deneysel hatalardan ileri gelmektedir.

Trimetil boratın ayrılması işlemi sırasında elde edilen üst ürünlerin trimetil borat içerikleri Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5’te görülmektedir. Mason [48] tarafından yapılan proseste trimetil borat eldesi, bu çalışmadakine benzerdir. Ancak, Mason’un bulduğu % trimetil borat içeriği sonuçları, burada bulunanlardan daha düşüktür. Bu çalışmada ZnCl_2 ile yapılan ayırma sonucunda, 65-66 °C arasında alınan trimetil boratın saflığı, % 100 olarak bulunmuştur. Kütlece trimetil borat içeriğindeki bu yüksek sonuçların, metil alkolde az miktarda çözünmüş borik asitten ve trimetil boratın, havanın nemi ile hidrolizi sonucu oluşan borik asitten kaynaklandığı düşünülmektedir [36]. Borik asidin metil alkoldeki çözünürlüğü, 25 °C’de 173,9 g/L’dir [17]. Bunun yanı sıra, üst ürünlerdeki trimetil borat miktarının belirlenmesi amacıyla kullanılan analiz metodu, ortamdaki bütün bor türlerinin miktarını belirler, yalnızca trimetil borat miktarını ölçen bir metot değildir. Dolayısıyla trimetil boratın dışında ortamda bulunan türler, sonuçların yüksek çıkmasını etkilemiştir.

Çizelge 6.4. Trimetil boratın azeotropun CaCl_2 ile ayrılması sonrası analizi

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (mL)	d _{üst ürün} (g/mL)	m _{üst ürün} (g)	n _{TMB} (mol)	m _{TMB} (g)	TMB (m/m %)	C _{TMB} (M)
azeotrop	282	0,8351	235,50	1,523	158,39	67,3	5,4
Azeotropun tuz ile muamelesi sonrasında, ayırma hunisinden alınan trimetil borat fazının damıtılması ile değişik sıcaklık aralıklarında alınan üst ürünlerin değerleri							
47-54	48	0,8919	42,81	0,317	32,97	77	6,65
54-65	34	0,9181	31,22	0,272	28,29	90,6	7,95
65-66	45	0,9271	41,72	0,400	41,60	99,7	8,9

Yapılan ayırma işlemi sırasında metil alkol fazının yaklaşık % 13 trimetil borat içerdiği bulunmuştur. Bu miktarın literatürden fazla çıkmasının kullanılan metil alkolün saflığının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Trimetil borat fazının ise damıtılmadan önce, yaklaşık % 81 trimetil borat içerdiği belirlenmiştir. Schlesinger tarafından yapılan çalışmada metil alkol fazının % 3,6 ile 4 arasında, trimetil borat fazının ise, yaklaşık % 96 trimetil borat içerdiği belirtilmiştir [31].

Bu çalışmada, birinci deneyde, kullanılan borik asidin yaklaşık % 76'sı trimetil borata dönüşmüştür. Bu değer Mason [48] tarafında yapılan çalışmada % 94 olarak bulunmuştur. Mason tarafından yapılan çalışma geri çevrilmelerle, metil alkol fazındaki boratın kazanılmasını sağlamıştır; bu faz, prosesin önceki aşamalarına geri gönderilerek tekrar işleme sokulmuş, metil alkol fazında kalan trimetil borat geri kazanılmıştır. Daha yüksek verime ulaşılması doğaldır. Yapılan bu çalışmada imkânların elverdiği ölçüde deneyler yapılmış, maliyet ve imkânlar elvermediği için benzer bir çalışmaya başvurulamamıştır. Bunun yanı sıra, kullanılan ısıtıcının kontrolsüz ve çok hızlı ısınması ve termal dengeye gelmeden kontrolsüz bir buharlaşmanın olması da verimin beklenenden düşük olmasına yol açmıştır. Bunlara rağmen elde edilen verim, küçümsenmeyecek boyuttadır. Daha yüksek verim ve saflık elde edilmesi amacıyla, atmosfer basıncının altında veya üstünde çalışılması da tavsiye edilmiştir [32,35,44]. Ancak bu durumda da özel aparatlar gerekmektedir. Bu da maliyetin artmasına sebep olmaktadır [32].

Çizelge 6.5. Trimetil boratın azeotropun $ZnCl_2$ ile ayrılması sonrası analizi

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (mL)	d _{üst ürün} (g/mL)	m _{üst ürün} (g)	n _{TMB} (mol)	m _{TMB} (g)	TMB (m/m %)	C _{TMB} (M)
azeotrop	276	0,8765	241,91	1,5732	163,61	67,6	5,7
Azeotropun tuz ile muamelesi sonrasında, ayırma hunisinden alınan trimetil borat fazının damıtılması ile değişik sıcaklık aralıklarında alınan üst ürünlerin değerleri							
48-54	30	0,8955	26,87	0,213	22,15	82,5	7,1
54-65	34	0,9220	31,35	0,291	30,23	96,4	8,55
65-66	48	0,9242	44,36	0,426	44,36	100	8,9

Azeotroptan trimetil boratın ayrılması amacıyla yapılan ikinci bir deneyde de kullanılan borik asidin yaklaşık % 79'u trimetil borata dönüşmüştür. Aynı amaçla yapılan iki deney için sonuçların tekrarlanabilirliğindeki küçük farkın, ısıtıcının kontrolsüz çalışmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

Azeotroptan trimetil boratın ayrılmasında CaCl_2 ve ZnCl_2 tuzları kullanıldığında elde edilen trimetil boratın saflığı sırasıyla % 99,7 ve % 100'dür (Çizelge 6.4-Çizelge 6.5). Schlesinger tarafından yapılan inorganik tuzla ayırma işleminde de aynı tuzlar kullanılmış ve CaCl_2 ile yapılan ayırma sonucunda % 92,5 trimetil borat, ZnCl_2 ile yapılan ayırma sonucunda da % 99,6 saflıkta trimetil borat elde edilmiştir [31]. Bu çalışmada da Schlesinger'in elde ettiği gibi ZnCl_2 ile ayırmada daha saf trimetil borat elde edilmiştir. Bu durum, ZnCl_2 'nin metanoldeki çözünürlüğünün CaCl_2 'ün metanoldeki çözünürlüğünden daha fazla olmasından kaynaklanabilir. Bu durumda daha iyi bir ayırma gerçekleşmiş olur. Ancak ayırma için kullanılan tuz miktarları göz önünde bulundurulduğunda (bkz Bölüm 5.3.3) ve ZnCl_2 'nin korozif olduğu dikkate alındığında CaCl_2 'ün ayırma işleminde kullanılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Bu tuzların yanı sıra LiCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , MgCl_2 tuzları da ayırma işleminde kullanılmıştır [31,58]. Ancak bunlar koroziflikleri, kolay bulunabilir olmamaları, maliyetlerinin yüksek olması yada ayırma işlemi sonrasında reaksiyon kabında kek oluşturması, kabın etrafına yapışması, sıçrama yapması gibi nedenlerle tercih edilmemektedirler [50].

6.3. FT-IR Sonuçları

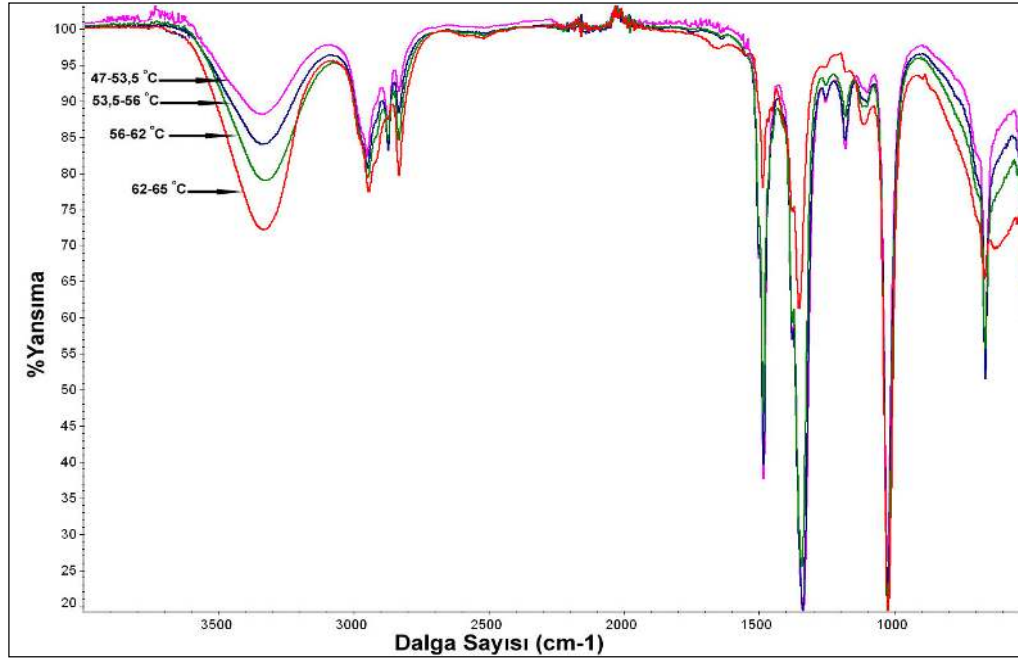
Trimetil borat ve metil alkol için FT-IR ile yapılan ölçümlerde elde edilen dalga sayısı değerleri Çizelge 6.6'da gösterilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi beklenen literatür değerleri ile elde edilen ölçüm sonuçları arasında uyum olduğu görülmüştür [20,36,64-67]. Bu FT-IR sonuçları, metil alkol ve trimetil borat için karakteristik olduğundan, tepkime sonucu trimetil borat varlığı teyit edilmiştir [36].

Çizelge 6.6. 1 mol borik aside karşılık 6 mol metanol reaksiyonundan elde edilen azeotrop numunesinin beklenen ve gözlenen dalga sayıları

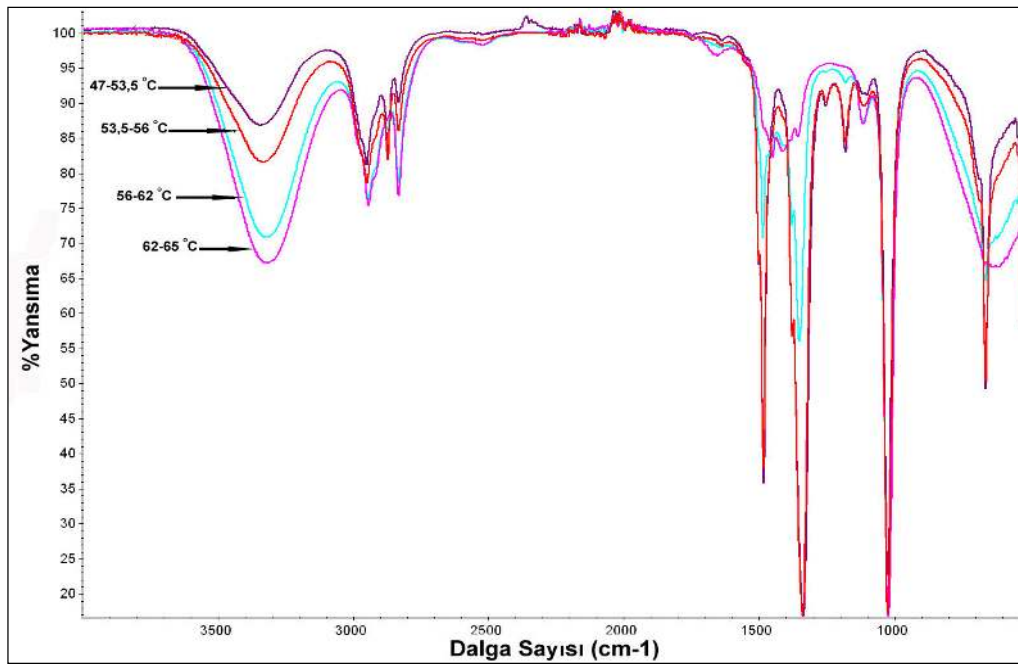
Bağ	Dalga sayısı (cm ⁻¹)		Referans
	Literatür	Gözlenen	
B-O	1381-1310	1335,79	20,36,64
C-O	1300-1000	1179,05	64
C-H (gerilme)	3000-2800	2832,13-2950,11	66,67
C-H (bükülme)	1470	1481,59	65, 66
O-H (CH ₃ OH)	3200-3600	3346,74	66-68

Şekil 6.2-Şekil 6.4’de değişik borik asit/metil alkol oranlarında ve değişik sıcaklık aralıklarında elde edilen azeotropların karşılaştırmalı spektrumları gösterilmiştir. Metil alkol ve trimetil boratın içerdiği bağların tamamının beklenen dalga sayılarında pik verdikleri görülmüştür [36].

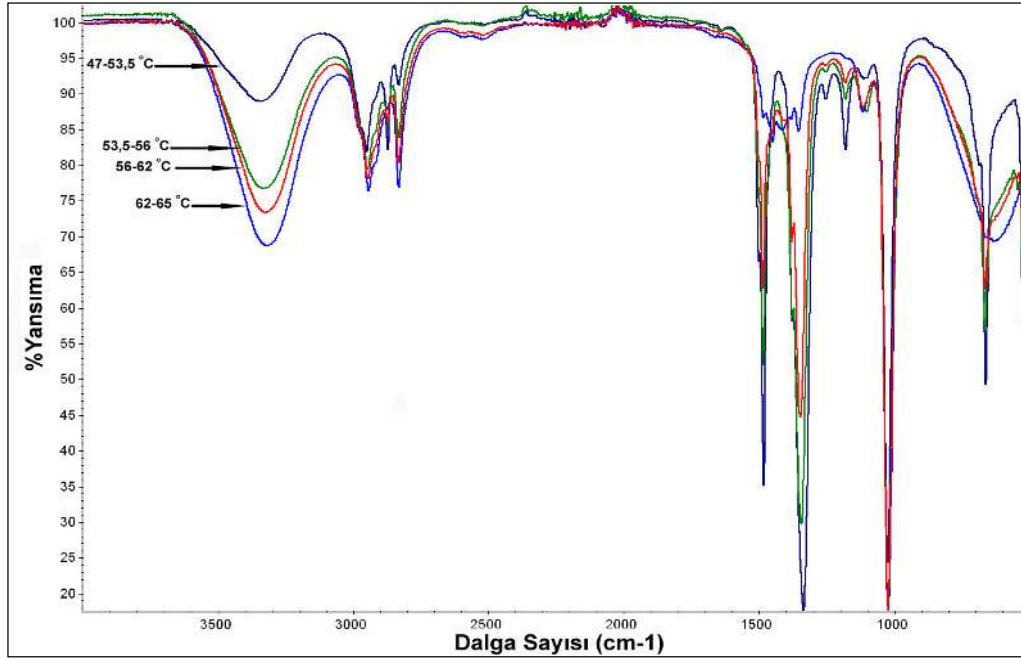
FT-IR spektrumları incelendiğinde, sıcaklık aralığı yükseldikçe, metil alkole ait O-H bantlarının şiddetinde bir artış olduğu görülmektedir (Şekil 6.2-Şekil 6.4). Bu bantların şiddetlerinin artışı, numunenin içerdiği metil alkolün miktarındaki artışla uyumlu bir sonuçtur. Titrasyonla yapılan analizler de azeotrop numunelerinin, toplandığı sıcaklık aralığı arttıkça içerdiği metil alkol miktarının arttığını göstermiştir (Çizelge 6.1-Çizelge 6.3).



Şekil 6.2. Bir mol borik aside karşılık altı mol metil alkolle yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında toplanan azeotrop numunelerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması

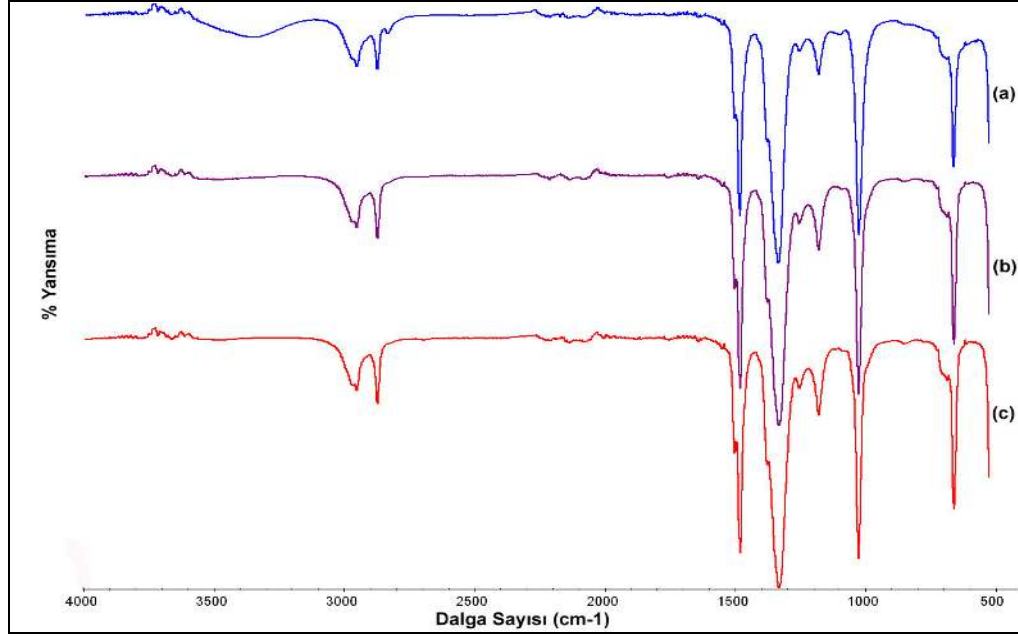


Şekil 6.3. Bir mol borik aside karşılık beş mol metil alkolle yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında toplanan azeotrop numunelerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması

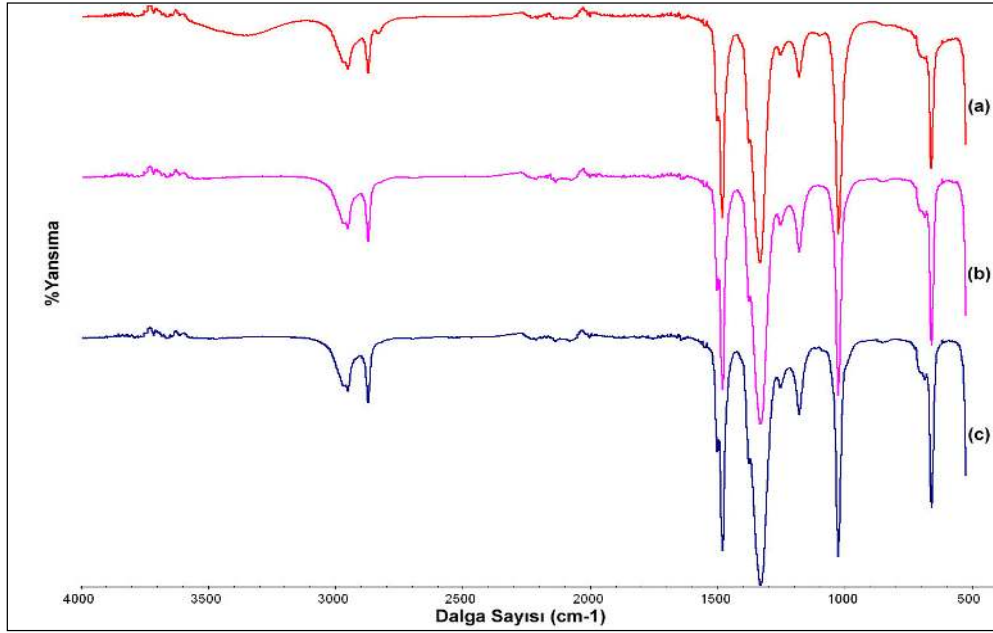


Şekil 6.4. Bir mol borik aside karşılık dört mol metil alkolle yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında toplanan azeotrop numunelerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması

Trimetil boratın, azeotroptan ayrılması işleminde, azeotropun kalsiyum klorür ve çinko klorürle muamelesi ve bunu takip eden damıtma işlemi sonunda farklı sıcaklık aralıklarında alınan destilatların da FT-IR spektrumlarının birbiriyle mukayeseleri Şekil 6.5-Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.5. CaCl_2 ile ayrıldıktan sonraki damıtmada alınan ve farklı sıcaklık aralıklarında toplanan üst ürünlerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu, a: 47-54 °C, b: 54-65 °C, c: 65-66 °C

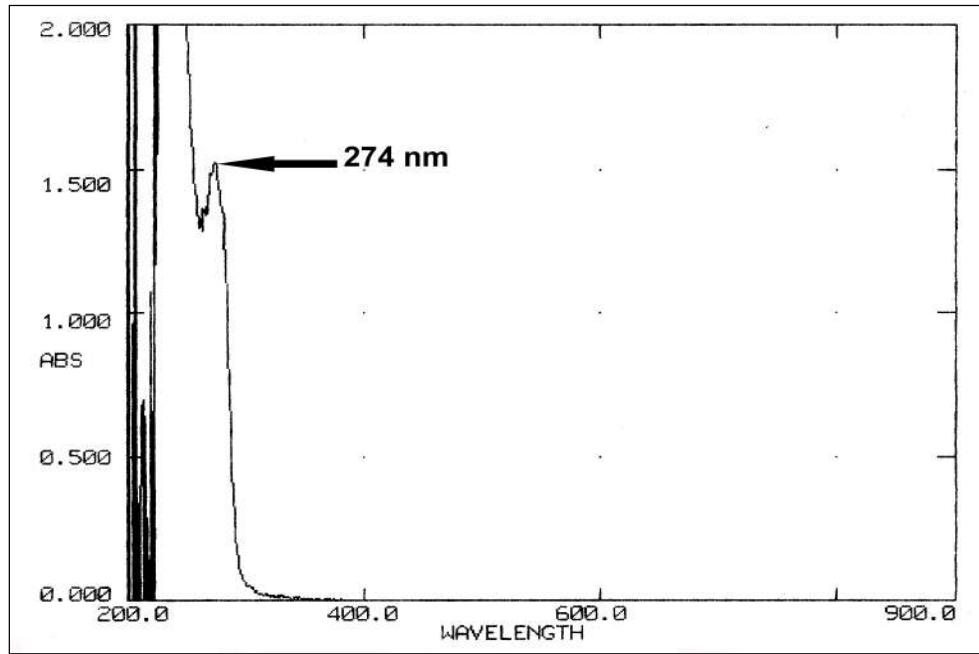


Şekil 6.6. ZnCl_2 ile ayrıldıktan sonraki damıtmada alınan ve farklı sıcaklık aralıklarında toplanan üst ürünlerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu, a: 48-54 °C, b: 54-65 °C, c: 65-66 °C

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'daki FT-IR spektrumlarına göre, metil alkole ait pik, sıcaklık aralığı yükseldikçe azalmış ve sonuçta bu pikin kalmadığı görülmüştür. Yani ortamda metil alkol kalmamıştır. Bu da yapılan ayırma işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.

6.4. UV Sonuçları

Bölüm 5.3.5'te anlatıldığı gibi trimetil borat-metanol azeotropunun, metil alkole karşı UV'de yapılan dalga boyu taraması sonucunda trimetil boratın maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu 274 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 6.7).



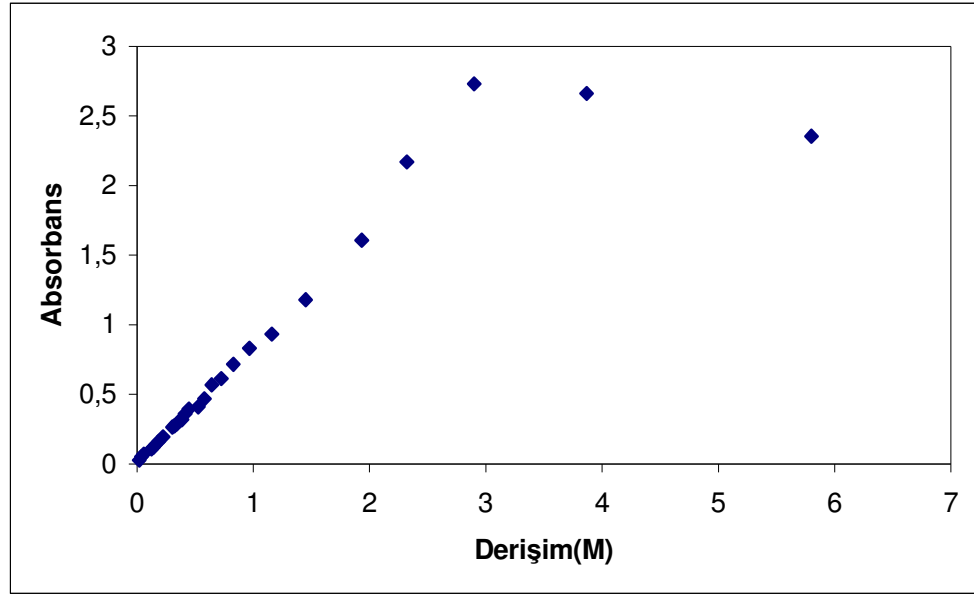
Şekil 6.7. Azeotrop çözeltisinin UV spektrumu

Kalibrasyon eğrisini oluşturmak amacıyla 6 mol metil alkol ile yapılan deneydeki ilk sıcaklık aralığında (47-53,5 °C) alınan azeotrop kullanılmıştır (Çizelge 6.1). Derişimi titrasyonla belirlenen bu örnek farklı oranlarda seyreltilerek bir seri trimetil borat-metil alkol çözeltisi hazırlanmıştır. Bu oranlar, hazırlanan çözeltilerin derişimleri ve her derişime karşı UV'de okunan absorbans değerleri Çizelge 6.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.7. Kalibrasyon eğrisi için kullanılan veriler

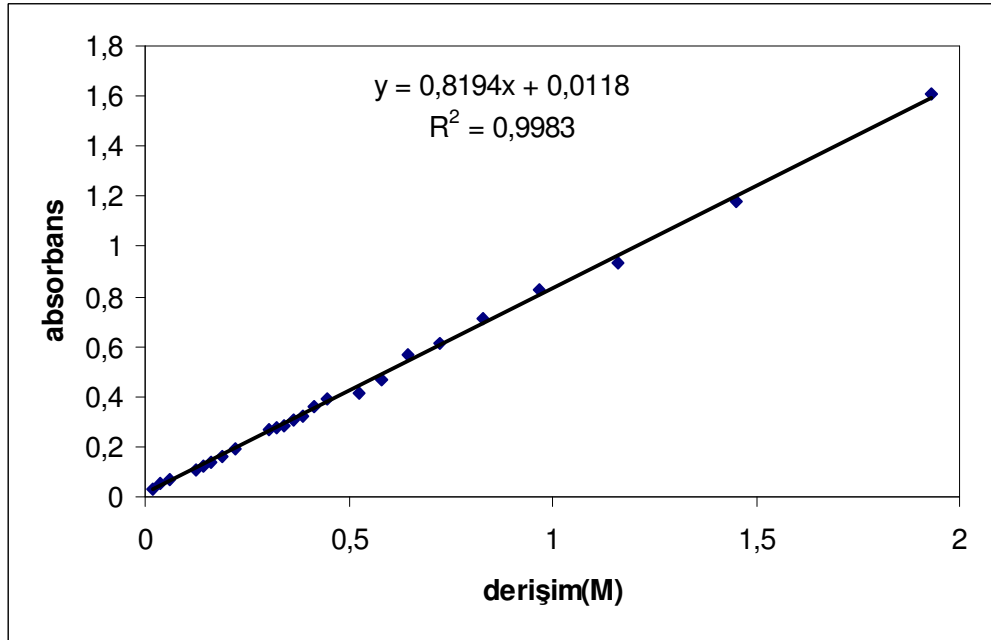
Kullanılan azeotrop miktarı (mL)	Toplam hacim (mL)	Derişim (M)	Absorbans
1	300	0,019	0,027
1	150	0,039	0,052
1	100	0,058	0,071
1	46	0,126	0,107
1	41	0,141	0,119
1	36	0,161	0,140
1	31	0,187	0,163
1	26	0,223	0,194
1	19	0,305	0,265
1	18	0,322	0,273
1	17	0,341	0,287
1	16	0,363	0,308
1	15	0,387	0,318
1	14	0,414	0,360
1	13	0,446	0,394
1	11	0,527	0,410
1	10	0,580	0,467
1	9	0,644	0,568
1	8	0,725	0,613
1	7	0,829	0,715
1	6	0,967	0,831
1	5	1,160	0,933
1	4	1,450	1,179
1	3	1,933	1,607
1	2,5	2,320	2,169
1	2	2,900	2,73
1	1,5	3,867	2,661
1	1	5,800	2,354

Çizelge 6.7’de verilen derişimlere karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 6.8’de gösterilen eğri elde edilmiştir.



Şekil 6.8. Azeotroptaki trimetil borat derişimine karşı absorbans grafiği

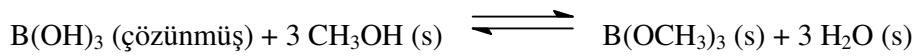
Yukarıda çizilen eğride en yüksek dört derişimin absorbans değerleri diğerlerinden sapma göstermiştir. Bu absorbans değerleri 2,169, 2,730, 2,661 ve 2,354’tür. Yüksek derişimler Lambert-Beer yasasından doğrusal ilişkinin bozulduğu noktalardır. Kullanılan cihazın hassasiyetine de bağlı olarak, absorbans değerinin 2’nin üzerinde olması, kalibrasyon eğrisinde güvenilirliğin azaldığı ve doğrusal ilişkinin bozulduğu noktalardır [68]. Bu sapma da bulunan deneysel verilerle uyum içindedir ve Şekil 6.8’de görülmektedir. Bu nedenle grafikteki son dört noktanın dahil edilmediği yeni bir grafik oluşturulmuştur. Bu doğrusal grafik kalibrasyon eğrisi olarak kullanılmış ve UV’de absorbans değeri okunan numunelerin derişimlerine bu grafik yardımıyla geçilmiştir (Şekil 6.9).



Şekil 6.9. Trimetil borat-metil alkol çözeltisinin UV kalibrasyon eğrisi

6.5. Kinetik Çalışmaların Sonuçları

Bölüm 5.3.6'da anlatıldığı gibi, 1 mol borik asit (10 g) ile 6 mol metil alkol (38,7 mL) kullanılarak başlatılan ve 55 °C'de yürütülen reaksiyonda her yarım saatte bir UV spektrofotometre ile oluşan trimetil boratın absorbans değerleri ölçülmüştür. Bu değerlerden Şekil 6.9'daki kalibrasyon eğrisi yardımıyla trimetil boratın derişimleri hesaplanmıştır. Aşağıda verilen reaksiyon stokiyometrisi kullanılarak, her bir bileşen için derişimler belirlenmiştir.



Bu reaksiyon için Q değeri Eş. 6.1 yardımıyla bulunmuştur:

$$Q = \frac{[B(OCH_3)_3] \times [H_2O]^3}{[B(OH)_3] \times [CH_3OH]^3} \quad (6.1)$$

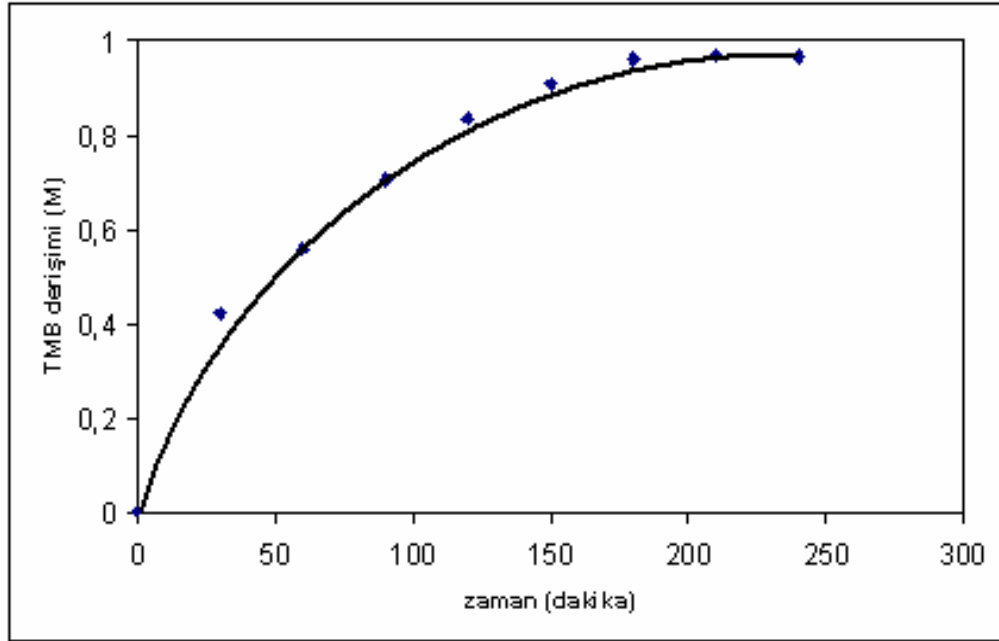
Yapılan çalışmalarda reaksiyonun 3 saatin sonunda (210 dakika) dengeye geldiği varsayılmıştır. Bu varsayım, 4 saat boyunca sürdürülen bir reaksiyonda deneysel olarak da gözlemlenmiştir. Trimetil borat derişimlerinin son değerlerinin sabit kaldığı Çizelge 6.8-Çizelge 6.9 ve Şekil 6.10-Şekil 6.11’de de görülmektedir. Bu nedenle reaksiyonlar için denge sabiti, K, Çizelge 6.8-Çizelge 6.9’daki, son yarım saat için bulunan Q değerleridir.

55 °C’de, 1/6 ve 1/8 mol oranlarında borik asit ve metil alkolün kullanıldığı reaksiyonlar için derişim ve Q değerleri Çizelge 6.8-Çizelge 6.9’da, bu deneyler için zamana karşı trimetil borat derişimi grafikleri Şekil 6.10-Şekil 6.11’de gösterilmiştir.

Borik asit/metil alkol mol oranının 1/6 ve 1/8 alındığı bu tepkimelerde, üç saatin sonunda oluşan trimetil borat verimi sırasıyla, borik asit üzerinden, % 23 ve % 25’ tir. Literatürde ise bu değerin % 27 olduğu belirtilmiştir [16]. Bulunan bu değerlerin literatürde verilenden çok da farklı olmadığı düşünülmektedir. Az miktardaki farkın reaksiyon ortamında yapılan absorbans ölçümünden kaynaklandığı, ortamdaki diğer türlerin (metil alkol gibi) trimetil borat derişimini etkilediği düşünülmektedir.

Çizelge 6.8. 55 °C, 1/6 mol oranında borik asit-metil alkol tepkimesinde trimetil borat ve borik asit derişimlerinin zamanla değışimi

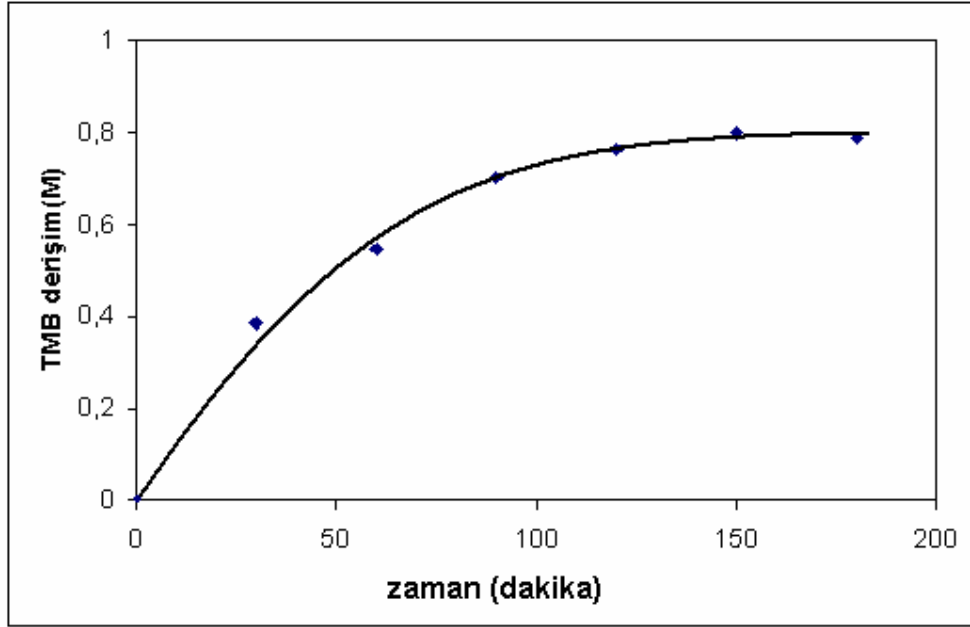
Zaman (dakika)	C _{TMB} (M)	C _{BA} (M)	Q
0	0	4,13	0
30	0,423	3,71	$3,2 \times 10^{-5}$
60	0,559	3,57	$1,1 \times 10^{-4}$
90	0,706	3,42	$3,2 \times 10^{-4}$
120	0,836	3,29	$7,3 \times 10^{-4}$
150	0,908	3,22	$1,1 \times 10^{-3}$
180	0,962	3,17	$1,4 \times 10^{-3}$
210	0,969	3,16	$1,5 \times 10^{-3}$
240	0,967	3,16	$1,5 \times 10^{-3}$



Şekil 6.10. 55 °C, 1/6 mol oranında borik asit-metanol ile yapılan deneyde trimetil borat derişiminin zamanla değişimi

Çizelge 6.9. 55 °C, 1/8 mol oranında borik asit-metil alkol tepkimesinde trimetil borat ve borik asit derişimlerinin zamanla değişimi

Zaman (dakika)	C_{TMB} (M)	C_{BA} (M)	Q
0	0	3,1	0
30	0,386	2,71	$2,2 \times 10^{-5}$
60	0,547	2,55	$1,0 \times 10^{-4}$
90	0,702	2,40	$3,2 \times 10^{-4}$
120	0,763	2,34	$4,7 \times 10^{-4}$
150	0,800	2,30	$5,8 \times 10^{-3}$
180	0,789	2,31	$5,5 \times 10^{-3}$



Şekil 6.11. 55 °C, 1/8 mol oranında borik asit-metanol ile yapılan deneyde trimetil borat derişiminin zamanla değişimi

Oluşan trimetil boratın derişimi, reaksiyon ortamından alınan örneklerin absorbanslarından yararlanılarak hesaplanmıştır. Reaksiyon ortamında trimetil boratın yanı sıra farklı türler de bulunduğundan (borik asit, metil alkol, su) absorbans ölçümü sırasında, seyrelmeden dolayı, ortamda fazla miktarda bulunan metil alkol trimetil boratın absorbansının lineer değişmesini engellemiştir. Bu nedenle aynı sıcaklıkta fakat farklı borik asit/metil alkol mol oranlarında yapılan deneylerde, bu sapmadan dolayı, farklı denge sabiti değerleri elde edilmiştir (Çizelge 6.10-Çizelge 6.11).

K değerleri sıcaklıkla değişir [38]. Değişik sıcaklıklarda elde edilen K değerlerinin değiştii deneysel sonuçların verildiği çizelgelerde gösterilmiştir (Çizelge 6.10-Çizelge 6.11). 3 saatin sonunda dengeye ulaşıldığı kabullenilerek yapılan hesaplamalarla ortalama K değerleri 55 °C için $1,94 \times 10^{-3}$, 50 °C için $2,5 \times 10^{-4}$ olarak bulunmuştur. Literatürde denge sabitinin 0,0907 olduğu belirtilmiştir. Ancak bu değerin, reaksiyon sonucu oluşan uçucu bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılması ile elde edildiği belirtilmiştir. Uçucu ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması dengeyi

ürünler lehine yürüteceğinden, bu değer denge sabitini ifade etmemektedir [16] ve verilen bu değer gerçek denge sabitinden çok daha büyük olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6.10. 180 dakikanın sonunda, 55°C’de farklı borik asit/metil alkol mol oranları için bulunan denge sabiti değerleri

Borik asit/metil alkol mol oranı	K
1/6	$1,5 \times 10^{-3}$
1/8	$5,5 \times 10^{-3}$
1/10	$2,6 \times 10^{-4}$
1/12	$5,0 \times 10^{-4}$

Çizelge 6.11. 180 dakikanın sonunda, 50°C’de farklı borik asit/metil alkol mol oranları için bulunan denge sabiti değerleri

Borik asit/metil alkol mol oranı	K
1/6	$4,9 \times 10^{-4}$
1/8	$2,8 \times 10^{-4}$
1/10	$1,6 \times 10^{-4}$
1/12	$1,0 \times 10^{-4}$

Bulunan denge sabitlerinin Van’t Hoff denkleminde (Eş. 6.2) yerine yazılmasıyla reaksiyonun entalpisi yaklaşık 359,3 kJ olarak hesaplanmıştır.

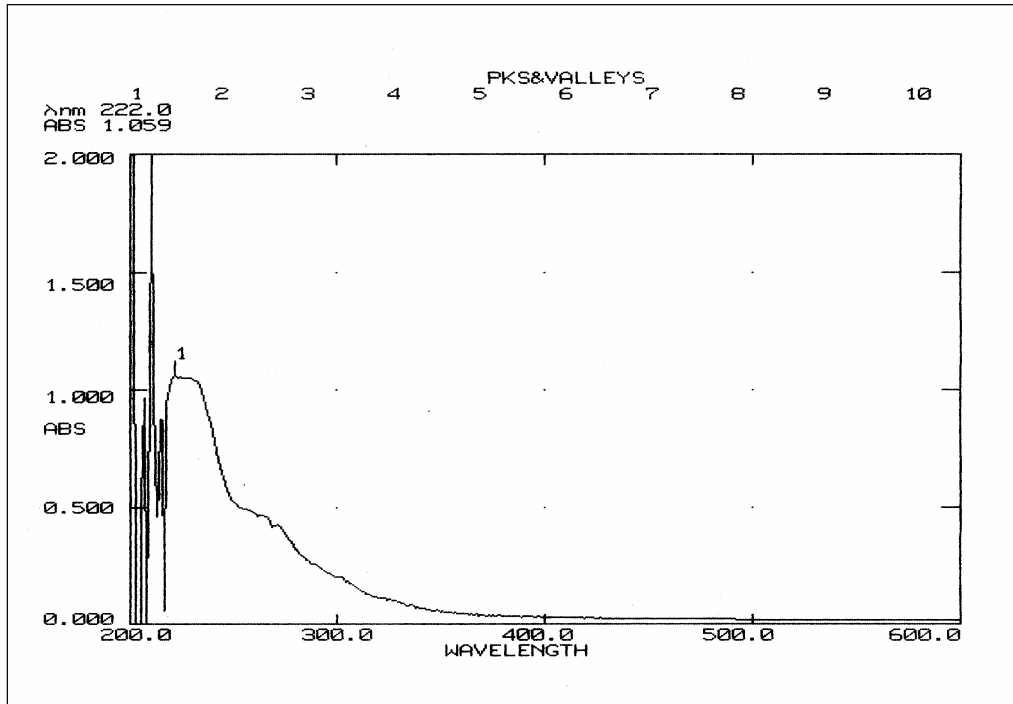
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.2)$$

Ayrıca hesaplanan denge sabitlerinden yararlanılarak, Eş.6.3 yardımıyla reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi 55 °C’de $\Delta G^\circ=17,038$ kJ, 50 °C’de $\Delta G^\circ=22,283$ kJ ve Eş. 6.4 yardımıyla da serbest entropisi 55 °C’de $\Delta S^\circ=1,0430$ kJK⁻¹, 50 °C’de $\Delta S^\circ=1,0429$ kJK⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6.3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6.4)$$

Bu çalışmalar sırasında, reaksiyon tamamen kendi haline bırakılmıştır. Buna göre reaksiyon ortamında, trimetil boratın yanı sıra, reaksiyon sonucu oluşan su ile borik asit ve metil alkol de vardır.



Şekil 6.12. Kinetik çalışmada reaksiyon ortamına ait UV spektrumu

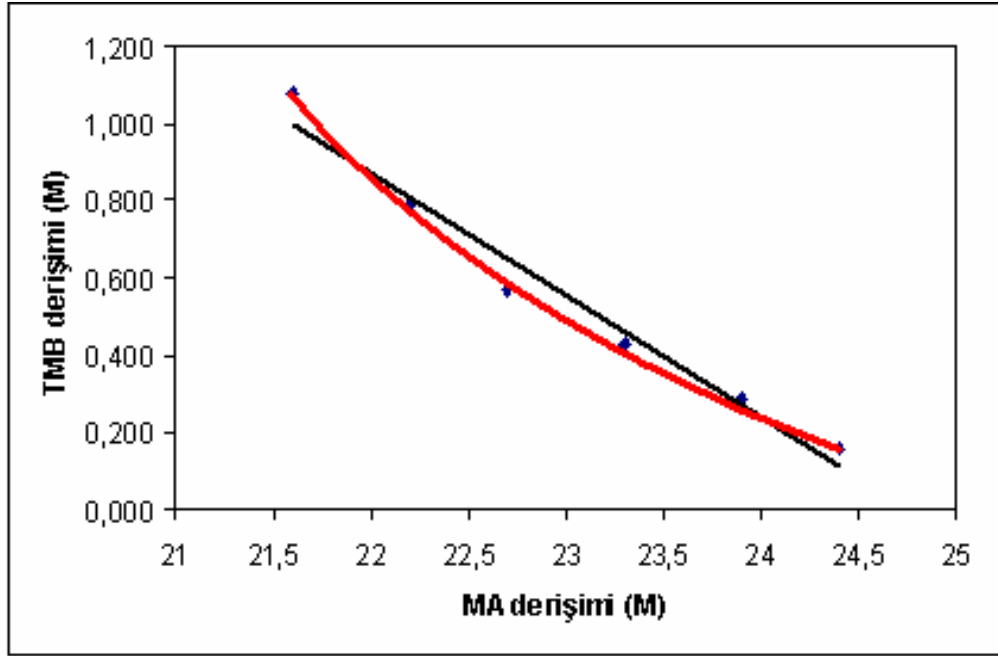
Kinetik çalışmaları sırasında, reaksiyon karışımındaki trimetil borat derişimi, 274 nm'deki omuzdan yararlanılarak okunmuştur (Şekil 6.12). Reaksiyon ortamından alınan numune için yapılan UV taramasında görülen 222 nm'deki pikin, borik asidin sulu ortamda oluşturduğu poliboratlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bölüm 2.1.3'te anlatıldığı gibi borik asidin 0,1 M'ın üzerindeki derişik sulu çözeltileri, poliboratlari içerir [17]. 10 mol metil alkol içerisinde 1 mol borik asidin bulunduğu bu çalışmada borik asidin başlangıç derişimi 2,48 M'dır. Bu değeri 0,1 değeriinden

oldukça fazladır. 0,1 M borik asit içeren sulu çözeltilerde poliboratlar oluşmaya başladığına göre, borik asit derişiminin 2,48 M olduğu bu ortamda da poliborat oluştuğu düşünülür. Daha önce trimetil borat için yapılan UV taraması sonucunda, trimetil boratın 274 nm’de pik verdiği görülmüştür (Şekil 6.7). Şekil 6.12’de, 274 nm civarında gözlenen omuz trimetil borata aittir.

Bu okumanın sağlığı açısından; 1 mol (10 g) borik asit ile 10 mol (64,5 mL) metil alkolün 55 °C’deki reaksiyonu sonucu reaksiyon ortamından alınan karışımın, metanolle seyreltilerek absorbansları okunmuştur (Çizelge 6.12). Bunun sonucunda, trimetil boratın derişimi seyrelme ile yarıya düşürüldüğünde, UV’de okunan absorbans miktarının, Çizelge 6.12’de de görüldüğü gibi, başlangıç miktarına göre yarıdan az olduğu görülmüştür. Bu durum, seyrelmede metil alkolün, trimetil boratın absorbansı üzerinde belirli bir etkisinin olduğunu göstermiştir.

Çizelge 6.12. Reaksiyon ortamından alınan çözelti metil alkol ile seyreltildiğinde trimetil borat derişiminin değışimi

Tepkime ortamından alınan çözeltinin hacmi (mL)	Eklenen metil alkolün hacmi (mL)	Toplam hacim (mL)	Seyrelme sonrası C_{MA} (M)	A_{TMB}	C_{TMB} (M)
3	0	3	21,6	0,896	1,079
2,5	0,5	3	22,2	0,656	0,786
2	1	3	22,7	0,477	0,568
1,5	1,5	3	23,3	0,362	0,427
1	2	3	23,9	0,248	0,288
0,5	2,5	3	24,4	0,141	0,158

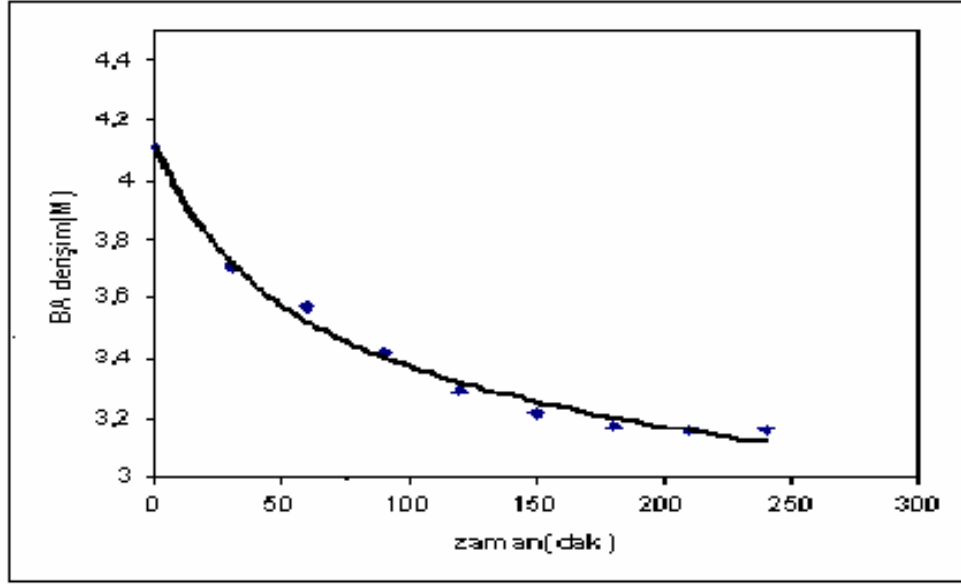


Şekil 6.13. Reaksiyon ortamından alınan çözelti metil alkol ile seyreltildiğinde trimetil borat derişiminin değışimi

Borik asit ile metil alkolün tepkimesi için tepkime derecesi (n) ve hız sabitini (k) belirlemek üzere, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $1/6$ ve $1/8$ borik asit-metil alkol mol oranında gerçekleştirilen tepkimeler için Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9'daki verilerden yararlanarak, zamana karşı borik asit derişimleri grafiğı çizilmiş ve Şekil 6.14 ile Şekil 6.16'daki eğriler elde edilmiştir. Bu eğrilerden yararlanılarak her bir reaksiyon için tepkimenin başlangıç hızı, eğrilerin $t = 0$ anındaki teğetlerinin eğimlerinden yararlanılarak bulunmuştur. Bu amaçla bu eğrilerin türevleri alınmış ve bu türev değerlerinden her bir reaksiyon için başlangıç anındaki değerden reaksiyonun başlangıç hızı belirlenmiştir. Buradan da, n ve k değerleri aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır (Eş 6.5).

Tepkimede alkol aşırı miktarda kullanıldığı için, borik asidin harcanan derişiminin yanında, metil alkolün derişimi sabit kabul edilip, hız sabiti ile birlikte, k' sabiti olarak alınabilir. Böylece, tepkime yalancı derece tepkimeleri kinetiğı içerisinde değerlendirilerek hesaplamalar yapılmıştır.

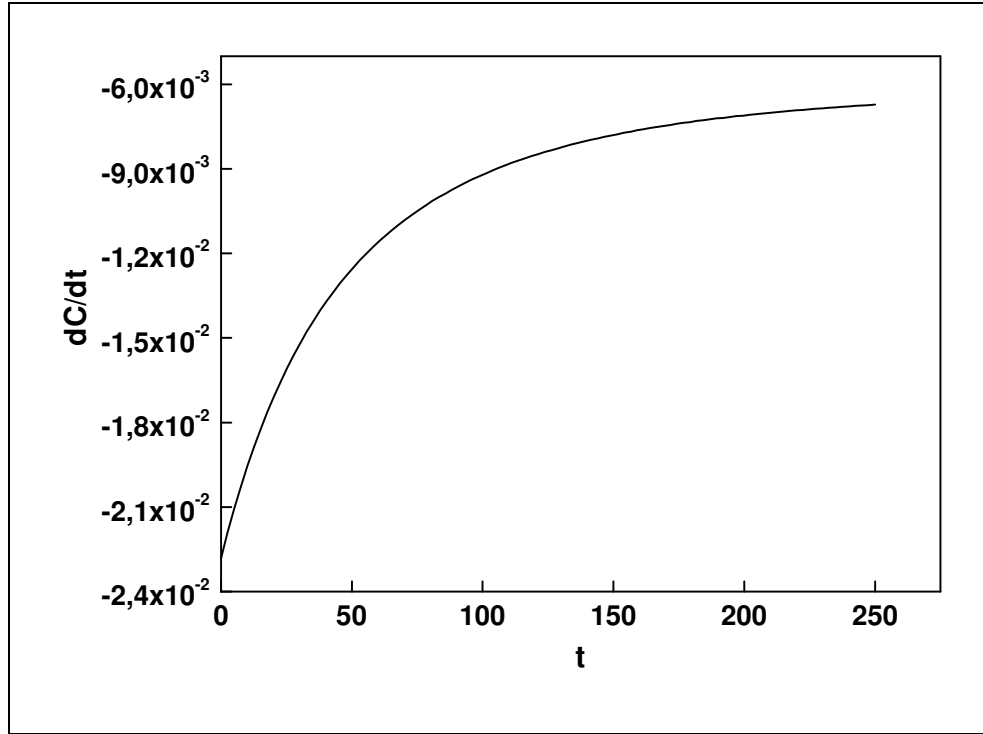
$$-\frac{d[H_3BO_3]}{dt} = k \underbrace{[CH_3OH]^m [H_3BO_3]^n}_{k'} = k'[H_3BO_3]^n \quad (6.5)$$



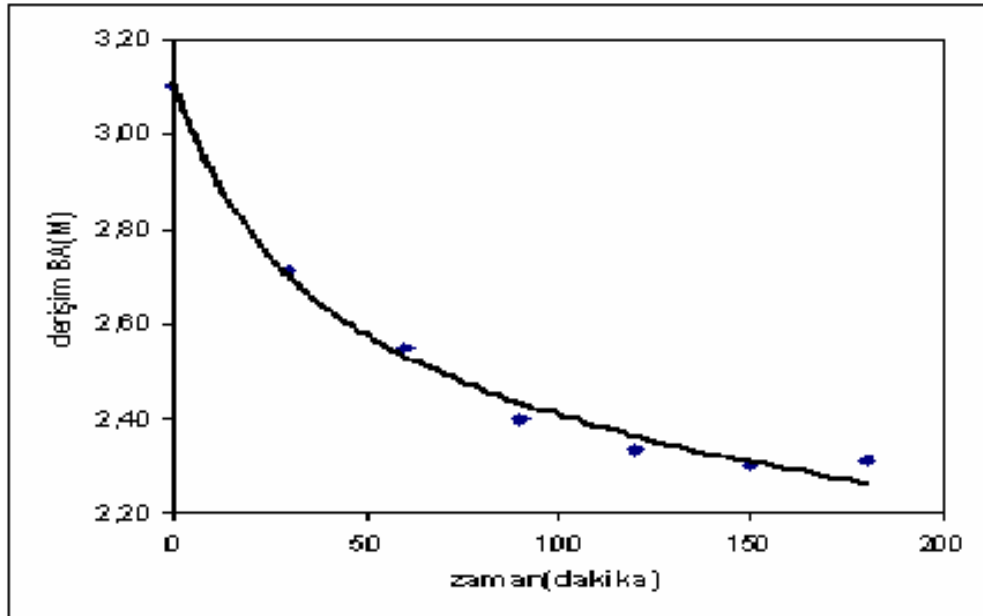
Şekil 6.14. 55 °C’de, 1/6 mol oranında borik asit-metil alkol reaksiyonu için borik asit derişiminin zamanla değişimi

Şekil 6.14’teki zaman-borik asit derişimi grafiğinin türevi alınarak Şekil 6.15’te gösterilen eğri elde edilmiştir. Elde edilen bu eğrinin, $t = 0$ anındaki değeri reaksiyonun başlangıç hızıdır. Bu değer, $\frac{d[H_3BO_3]_0}{dt}$, Şekil 6.15’teki grafikten yararlanılarak -0,02282 bulunmuştur.

$$-\frac{d[H_3BO_3]_0}{dt} = 0,02282 \text{ M/dak}$$



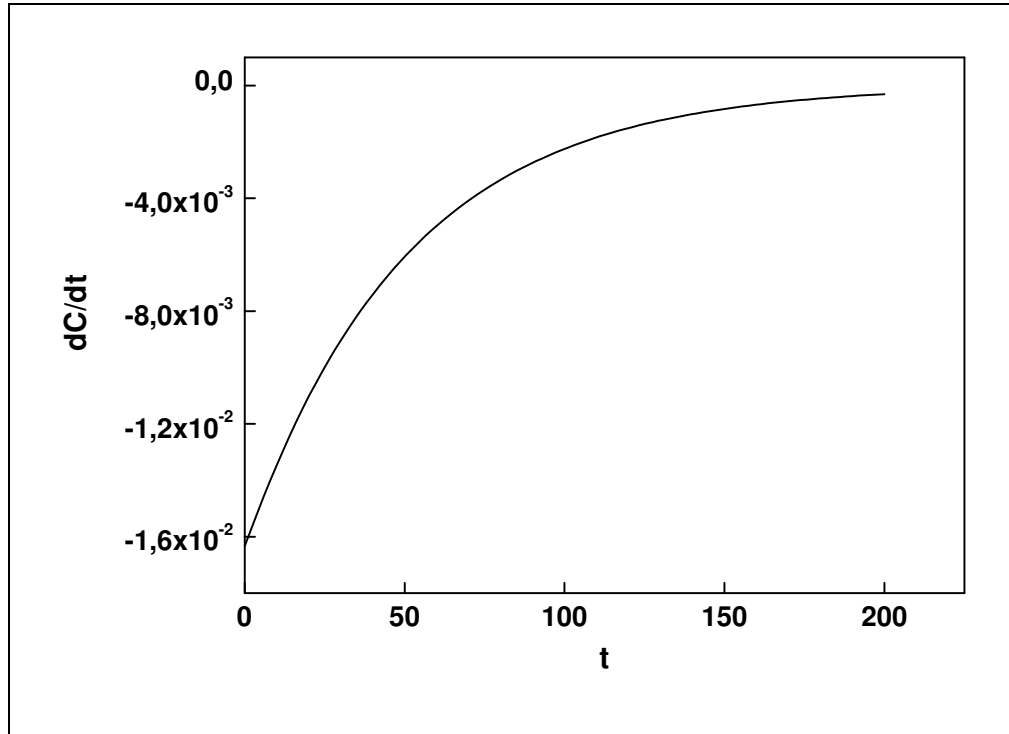
Şekil 6.15. 55°C’de, 1/6 mol oranında borik asit-metil alkol reaksiyonu için zaman-borik asit derişimi grafiğinin türevi



Şekil 6.16. 55 °C’de, 1/8 mol oranında borik asit-metil alkol reaksiyonu için borik asit derişiminin zamanla değışimi

Şekil 6.16'teki zaman-borik asit derişimi grafiğinin türevi alınarak Şekil 6.17'te gösterilen eğri elde edilmiştir. Elde edilen bu eğrinin, $t = 0$ anındaki değeri reaksiyonun başlangıç hızıdır. Bu değer, $\frac{d[H_3BO_3]_0}{dt}$, Şekil 6.17'teki grafikten yararlanılarak -0,01634 bulunmuştur.

$$-\frac{d[H_3BO_3]_0}{dt} = 0,01634 \text{ M/dak}$$



Şekil 6.17. 55°C'de, 1/8 mol oranında borik asit-metil alkol reaksiyonu için zaman-borik asit derişimi grafiğinin türevi

$t = 0$ anındaki eşitlikler birbirine oranlandığında,

$$\frac{0,02282}{0,01634} = \frac{k'[H_3BO_3]_0^n}{k'[H_3BO_3]_0^n} \Rightarrow 0,9720 = \left[\frac{4,13}{3,10} \right]^n$$

$$1,3966 = [1,3324]^n \Rightarrow n \approx 1,16 \text{ bulunur.}$$

n; tepkimede borik aside göre reaksiyonun derecesidir.

$$\begin{aligned}
 k [H_3BO_3]_0^n = 0,01634 & \Rightarrow k' (3,10)^{1,16} = 0,01634 \\
 k' (3,7152) &= 0,01634 \\
 k' &= 4,4 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}
 \end{aligned}$$

Yapılan hesaplamalardan da görüldüğü gibi, borik asidin metil alkol ile verdiği tepkimede, reaksiyonun derecesinin borik aside göre yaklaşık 1,16. dereceden olduğu tespit edilmiştir. Yani bu tepkimenin hızı borik asidin derişimine bağılı olarak ifade edilmiştir. Ayrıca bu tepkimenin görünen hız sabiti, k'nün, $4,4 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

7. SONUÇLAR

1) Borik asitten başlanarak, Vigreux damıtma kolonu kullanımı, trimetil borat-metil alkol azeotropu elde edilmiştir.

2) Bu azeotrop inorganik tuzlar yardımıyla iki faza ayrılmış ve trimetil borat fazı saflaştırılmıştır. Bu amaçla CaCl_2 ve ZnCl_2 tuzları kullanılmıştır. Kullanılan bu tuzlardan ZnCl_2 'nin reaksiyon kabına yapıştığı gözlenmiştir. Ayrıca ayırma için kullanılan tuz miktarları göz önünde bulundurulduğunda ve ZnCl_2 'nin korozif olduğu dikkate alındığında, ZnCl_2 ile daha saf ürün elde edilmesine rağmen, CaCl_2 'ün ayırma işleminde kullanılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

3) Ürünlerin nitel analizi, FT-IR spektroskopisiyle yapılmıştır. Bütün bağların beklenen dalga sayılarında bantları gözlemlenmiştir.

4) Metil alkol-borik asit mol oranı değiştirilerek elde edilen ürün miktarının Le Chatelier prensibine göre değiştiği gözlenmiştir.

5) Trimetil boratın UV ile yapılan analizinde 274 nm'de maksimum absorpsiyon piki verdiği görülmüştür.

6) Bundan yararlanılarak bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve trimetil boratın zamana karşı derişimindeki değişme spektroskopik yöntemle incelenmiştir.

7) Borik asit ile metil alkol arasındaki denge tepkimesinin, iki farklı sıcaklıkta, denge sabiti bulunmuştur. Bulunan bu denge sabiti değerlerinden yararlanılarak, reaksiyonun ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.

8) Reaksiyonların başlangıç hızlarından yararlanılarak, tepkimenin görünen hız sabiti ve borik aside göre derecesi belirlenmiştir. Burada bulunan görünür hız sabiti, metil alkol derişiminin değişmediği kabul edilerek, yaklaşık olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Birleşik Oksijen Sanayi A. Ş., “Geleceğin Enerji Kaynağı; Hidrojen”, *Gazeteniz*, Haziran, 1 (2005).
2. Muradov, N. Z., Veziroğlu, T. N., “From Hydrocarbon to Hydrogen Economy”, *Int. J. Hyrdogen Energy*, 30 (3): 225 (2005).
3. Maugeri, L., Dec. 2006-Feb. 2007, “What Lies Below?” *Newsweek*, Special Edition (2007), 8-12 (2006).
4. Ültanır, M. Ö., “21. Yüzyıla Girerken Türkiye’nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi”, *TÜSİAD-T/98-12/239*, İstanbul, 213-214 (1998).
5. Bektaş, T. E., Öztürk, N., “Bor ve Bor Bileşiklerinin Çevresel Etkileri ve Sulardan Giderim Yöntemleri”, *I.Ulusal Bor Çalıştayı*, Ankara, 375-381 (2005).
6. Altun, F., “Bor”, *Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü*, Ankara, 14-15, 23 (2005).
7. Zeppelin, F. V., Reule, H., Hirscher, M., “Hyrogen Desorption Kinetics of Nanostructured MgH_2 Composite Materials”, *J. Alloys and Compounds*, 330-332:723 (2002).
8. Chen, Y., Wu, C. Z., Wang, P., Cheng, H. M., “Structure and Hydrogen Storage , Property of Ball Milled $LiNH_2/MgH_2$ Mixture”, *Int. J. Hyrdogen Energy*, 31 (9): 1236 (2006).
9. Fu, Q. J., Tsang, S. C., “Tin and Tin-Titanium as Catalyst Component for Reversable Hydrogen Storage of Sodium Aluminium Hydride”, *Fuel*, 85 (14-15):2141 (2006).
10. Li, Z. P., Morigazaki, N., Liu, B. H., Suda, S., “Preparation of Sodium Borohydride by the Reaction of MgH_2 with Dehydrated Borax Through Ball Milling at Room Temperature”, *J. Alloys and Compunds*, 349: 232 (2003).
11. Zahmakıran, M., Özkar, S., “Sodyum Borhidrürün Hidrolizini Katalizleyen Rutenyum(0) Nanokümelerinin Sentezi ve Tanımlanması”, *I.Ulusal Bor Çalıştayı*, Ankara, 303-309 (2005).
12. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoehstra, H. R. and Hyde, E. K., “Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation Hydrogen”, *J. Am. Chem. Soc.*, 75: 215 (1953).
13. Bahar, T., Örs, N., Kalafatoğlu, İ. E., Yüzer, H., Köroğlu, H.J., Doğan, H., Koral, M., Sarıoğlu, Ş., Türdü, S., Tırıs, M., “ TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi’nde Sodyum Borhidrür Sentezi ve Üretimi”, *I.Ulusal Bor Çalıştayı*, Ankara, 7-11 (2005).

14. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., "The Preparation of Sodium Borohydride by the High Temperature Reaction of Sodium Hydride With Borate Esters", *J. Am. Chem. Soc.*, 75: 205 (1953).
15. Rittmeyer, P., Wietelmann U., "Hydrides", Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th ed., Vol. 16, **Wiley- VCH**, Weinheim, 726 (2003).
16. Steinberg, H., "Organoboron Chemistry, Vol. 1", **John Wiley & Sons Inc.**, New York, 7, 9-10, 14, 27-28, 31-44, 48-50, 52, 54, 840-843 (1964).
17. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 4", **John Wiley & Sons Inc.**, New York, 71-75, 77-79, 111-121 (1978).
18. Muetterties, E. L., "The Chemistry of Boron and Its Compounds", **John Wiley & Sons, Inc.**, New York, 166-169, 215 (1967).
19. Nemodruk, A. A., Karalova, Z. K., "Analytical Chemistry of Boron", **Ann Arbor-Humphrey Science Publishers**, London, 9-10, 36, 39-43 (1969).
20. Snell, F. D., Hilton, C. L., "Boron Compounds" and Braman, R. S., "Boron Determination", Snell, F. D. and Hilton, C. L., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, **Wiley-Interscience**, New York, 353, 384, 402-407 (1968).
21. Maya, L., "Identification of Polyborate and Fluoropolyborate Ions in Solution by Raman Spectroscopy", *Inorg. Chem.*, 15: 2179 (1976).
22. Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J., Deney, R. C., "Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th ed.", **John Wiley & Sons, Inc.**, New York, 299-300 (1989).
23. Kolthoff, I. M., Sendell, E. B., "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", **The Macmillan Company**, New York, 561 (1949).
24. Haider, S. Z., Khundkar, M.H., Md. Siddiquallah, "Organo-boron Compounds 1. Preparation and Properties of Some Aliphatic Borates", *J. Appl. Chem.*, 4: 93 (1954).
25. Gerrard, W., "The Organic Chemistry of Boron", **Academic Press Inc.**, London, 10-12 (1961).
26. Obut A., Girgin İ., "Trimetil Borat [B(OCH₃)₃] Üretim Yöntemleri", *Madencilik*, 42 (4): 37-42 (2003).
27. Makishima, S., Yoneda, Y., Tajima, T., "The Viscosity and Thermal Stability of Vapor of Trimethyl Borate", *J. Phys. Chem.*, 61: 1618 (1957).

28. Brotherton, R. J., Steinberg, H., "Progress In Boron Chemistry Vol. 3", *Pergamon Press*, New York, 6-7 (1970).
29. Air Products & Chemicals Inc., "Material Safety Data Sheet-Trimethyl Borate", *Schumacher Part No: 1315-0025D, Pennsylvania*, 1-4 (1999).
30. New Jersey Department of Health and Senior Services, 'Hazardous Substance Fact Sheet-Trimethyl Borate', *CAS No: 121-43-7, New Jersey*, 1-6 (2001).
31. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Mayfield D. L., Gilbreath, J. R., "Procedures of Preparation of Methyl Borate", *J. Am. Chem. Soc.*, 75: 213 (1953).
32. Appel, F. J., "Manufacture of Methyl Borate", *E. I. du Pont de Nemours & Company*, U.S. pat. 2217354 (1940).
33. Tully, T. J., Christopher, P. M., *J. Phys. Chem.*, 16: 1578 (1957).
34. Etridge, J. and Sugden, S., "The Paracor and Chemical Constitution-Boron Compounds", *J. Chem. Soc.*, 989 (1928).
35. Bragdon, R. W., "Manufacture of Methyl Borate", *Metal Hydrides Incorporated*, U.S. pat. 2813115 (1957).
36. Christopher, P. M., "The Cryoscopic and Spectroscopic Properties of Methyl Borate and of Its Azeotrope With Methanol", *J. Phys. Chem.*, 64: 1336 (1960).
37. Schlesinger, H. I., U.S. "Preparation of Alkali Metal Compounds", *Atomic Energy Commission*, U.S. pat. 2461661 (1949).
38. Sarıkaya, Y., "Fizikokimya 4. baskı", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 316-317, 319, 352-354 (2003).
39. Chiras, S. J., "Process of Preparing Trimethyl Borate", *Olin Mathieson Chemical Corporation*, U.S. pat. 2947776 (1960).
40. Thron, H., "Boracic-Acid Esters", *Vereinigte Chininfabriken Zimmer and Co*, U.S. pat. 841738 (1907).
41. Kocakuşak S., Birecikli, Ü., Dönmez, B., Yalaz, N., Kalafatoğlu, E., "Organik Bor Bileşikleri Kaynak Araştırması-Borik Asit Esterleri", *TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü*, Kocaeli, 1-4, 7, 10-11, 13, 27-29, 32, 35, 37, 53-55, 63-690 (1987).
42. Tyson, G. N., "Preparation of Borate Esters", *Olin Mathieson Chemical Corporation*, U.S. pat. 2884440 (1959).

43. Vaughn, T. H., "Manufacture of Alkyl Borates", *Union Carbide and Carbon Corporation*, U.S. pat. 2088935 (1937).
44. Schechter, W. H., "Production of Trimethyl Borate", *Callery Chemical Company*, U.S. pat. 2689259 (1954).
45. Webster, S. H., Dennis, L. M., "Preparation and Purification of Methyl and Ethyl Borate", *J. Am. Chem.*, 55: 3233 (1933).
46. Bowman, C. M., Watson, E. J., "Method for the Preparation of Methyl Borate", *The Dow Chemical Company*, U.S. pat. 2976313 (1961).
47. Bannister, W. J., "Normal Tributyl Borate", *Commercial Solvents Corporation*, U.S. pat. 1668797 (1928).
48. Mason R. G., "Improvements in or Relating to the Production of Trimethyl Borate", *A. Boake Roberts and Company Limited*, Brit. pat. 818062 (1959).
49. Potter, E., "Process for the Preparation of Trimethyl Borate", *Montecatini Societa Generale Per L'Industrie Mineraria E Chimica*, Brit. pat. 895925 (1962).
50. Cunningham, G. L., "Preparation of Trimethyl Borate", *Callery Chemical Company*, U.S. pat. 2830070 (1958).
51. Ton, J. C., "Method of Recovering Methyl Borate from Admixture with Methanol", *Callery Chemical Company*, U.S. pat. 2802018 (1957).
52. Hollins and Clarck, "Seperation of Methyl Borate-Methanol Azeotrope", *U.S. Borax & Chemical Corporation*, Brit. pat. 860318 (1961).
53. Bush, J. D., "Azeotropic Extractive Distillation of Trimethyl Borate", *Callery Chemical Company*, U.S. pat. 2880144 (1959).
54. Hansen, C. E. and Hughes, R. L., "Methyl Borate Process", *Callery Chemical Company*, U.S. pat. 3042704 (1962).
55. Abel and Imray, "Process for Removing Methanol from Methanol-containing Mixtures", *Wacker-Chemie G.M.B.H.*, Brit. pat. 944785 (1963).
56. Tully T. J., "Recovery of Trimethyl Borate from Methanolic Solutions Thereof", *Olin Mathieson Chemical Corporation*, U.S. pat. 2889352 (1959).
57. Rice, C. H., "Preparation of Methyl Borate", *Callery Chemical Company*, U.S. pat. 2944076 (1960).

58. Cunningham, G. L., Antonio S., "Seperation of Trimethyl borate from the Trimethyl Borate-Methanol Azeotrope", *Callery Chemical Company*, U.S. pat. 3004058 (1961).
59. Maus, E., H. E. A. Brüscke, "Separation of Methanol from Methylesters by Vapour Permeation: Experiences of Industrial Applications", *Desalination*, 148: 315-319 (2002).
60. May, F. H., "Continuous Process for Preparation of Pure Methyl Borate", *American Potash & Chemical Corporation*, U.S. pat. 2855427 (1958).
61. May, F. H., "A Process for Resolving An Azeotrope Consisting of Methanol and A Tri-borate Ester of Methanol, or Consisting of Ethanol and a Tri-borate Ester of Ethanol", *American Potash & Chemical Corporation*, Brit. pat. 864226 (1961).
62. Sarica, D. Y., Ertas, N., "Flow Injection Analysis for Boron Determination by Using Methyl Borate Generation and Flame Atomic Emission Spectrometry", *Turk J. Chem.*, 25: 305 (2001).
63. Kaye, S., Sordyl, F., "A Method for Determining the composition of Methanol-Trimethyl Borate Mixtures", *National Advisory Committee for Aeronautics, RM E55H15*, Washington (1955).
64. Stuart, B. H., "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, *John Wiley & Sons, Ltd*, Chichester, 72-77, 76, 83 (2004).
65. Bellamy L. J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", *Chapman and Hall*, London, 15 (1980).
66. Schrader, B., "Raman/IR Atlas of Organic Compounds, 2nd ed.", *VCH*, Weinheim, A3-03 (1983).
67. Günzler, H., Ulrich H., "IR Spectroscopy", Blümich, M.-J., *Wiley-VCH*, Weinheim, 16, 181 (2002).
68. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., "Enstrümantal Analiz İlkeleri, 5. baskı", Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 302-306, 410 (1997).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad, Soyad : Rüya Arslan
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 09/10/1982 Kerkük
e-mail : ruya_arslan@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi	2004
Lise	Bahçelievler Deneme Lisesi	2000

Yabancı Dil

İngilizce