



Metal sabunlarının parafinin katalitik oksidasyonu üzerine etkisi The catalyst effect of metal soaps on paraffin oxidation

Sevil ŞENER^{1*}

¹Aliğa Meslek Yüksekokulu, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
sevil.sesener@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 03.11.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 30.10.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.48264

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada; Ba, Mn ve Pb metal sabunları, stearik asit ve bu metallerin tuzları kullanılarak sentezlenmiş ve erime noktaları tayin edilmiştir. Sentezlenen metal sabunları farklı konsantrasyonlar da parafin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Oksidasyon sonucu oluşan aldehit, keton ve karboksilli asitlerin miktarı, titrasyon yöntemi kullanılarak asit değeri (AV.) olarak tayin edilmiştir. Bu değerler % stearik asit değerine (%SAD) dönüştürülmüştür. Sonuç da Ba, Mn ve Pb stearat sabunlarını, katalizör olarak Parafin oksidasyonu üzerindeki davranışları ve erime noktaları ile olan ilişkisi incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Metal sabunları, Baryum sabunu, Mangan sabunu, Kurşun sabunu, Parafin oksidasyonu, Metal stearatlar, Stearik asit

Abstract

In this study; Ba, Mn and Pb metal soaps were synthesized using stearic acid with the salts of these metals, and then melting points were determined. Different concentrations of synthesized metal soaps were also used as catalysts for paraffin oxidation. The amount of aldehyde, ketone and carboxylic acids formed as a result of oxidation was determined as an acid value (A.V.) using the titration method. These values were converted to % stearic acid value (%SAD). The result also examines the relationship between Ba, Mn and Pb stearate soaps, behavior on paraffin oxidation as a catalyst and melting points.

Keywords: Metallic soaps, Barium soap, Manganese soap, Lead soap, Paraffin oxidation, Metal stearates, Stearic acid

1 Giriş

Alkali ve geçiş metallerin yüksek molekül ağırlıklı yağ asitleri ile oluşturduğu metal sabunları, birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride geniş kullanım alanına sahiptir.

Metal sabunları, organik çözenlerde ki çözünme, değişik oranlarda ki iyonizasyonları nedeniyle polimer oluşumunda katalizör ve boyama işlemlerinde de antifungal ve antikorozif olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, içinde çözüldükleri sıvıların yüzey gerilimlerini, elektriksel iletkenliklerini ve viskozitelerini değiştirdikleri için yağlama yağlarında homojenleştirici, nem önleyici ve jelleştirici olarak; boyalarda ise inceltici, emulsifiye edici ve süspansiyon halinde tutmak için kullanılırlar. Bazı fiziksel özellikleri (parçacık özellikleri) nedeniyle plastikleştirici, katılaştırıcı ve yapışmayı önleyici (plastik kalıpcılığında) olarak da kullanılmaktadırlar. [1]-[5]. Değişik amaçlarla ve yaygın olarak kullanımından dolayı bu güne kadar olan çalışmalarda ağır metal sabunlarının birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır [6],[7].

Metal sabunları, alkali veya ağır metallerin, mono bazik büyük molekülü karboksilli asitler (yağ asitleri) ile oluşturduğu suda az çözünen (RCO₂)_x M (M: Metal) genel formülüne sahip olan bileşikleridir. Metalik sabunların sudaki çözünürlüğü, klasik sabunlardan farklıdır. Yukarıda açıklandığı gibi farklı organik çözenlerde ki çözünürlüğü nedeniyle çok değişik kullanım alanlarına sahiptirler.

Alkali ve toprak alkali metaller ile Zn ve Pb metali içeren metal sabunları genellikle beyazdırlar. Mangan sabunları çok açık pembe renklidir. Bakır metali içeren metal sabunları yeşil, kobalt metali içeren metal sabunları mavi veya kırmızı, demir metali içeren metal sabunları koyu kahve renklidir. Metal içeriği arttıkça renk koyulaşır. Çöktürme yöntemi ile sentez edilen Metal sabunları, eritme (fusion) yöntemi ile sentez

edilen metal sabunlardan daha açıktır. Çok aktif olan kobalt sabunları kurutucu olarak kullanılır ve görsel anlam da renkleri önemli değildir. Demir sabunları, koruyucu ve sertleştiriciler de içerdiği için rengi sorun değildir. Metalik sabunların kokuları, üretimleri esnasında kullanılan organik materyallere bağlıdır. Kaliteli yağ asitlerinden elde edilen sabunlar, ayırt edici özelliklere ve farklı kokuya sahiptirler. Stearat, oleat ve palmitat sabunları hemen hemen kokusuzdurlar. Naftenatlar, genellikle büyük molekülü yağ asidi içeren sabunlarla oluşacak ürüne az miktarda katıldıkları için kokuları çok önemli değildir. Etilheksanik asit gibi sentetik asitler, kısmi derecede kokunun önemli olduğu mürekkep, boya ve plastiklerde veya kokusuz olan sabunların üretilmesinde kullanılır [8]. Metal Sabunlarının üretiminde iki temel proses vardır [8].

1.1 Çöktürme yöntemi

Suda çözünen inorganik tuzlar, alkali sabun ile reaksiyona girerek çift taraflı yer değiştirme tepkimesi verirler. Bu yöntem metal sabunlarının hazırlanmasında en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin temeli çöktürme reaksiyonlarına dayanır. Bu yöntem ile hazırlanan sabunlar kristal toz halindedir. İnorganik tuz olarak klorür, nitrat, sülfat ve asetatlar kullanılır. Metal sabunları bu yöntem ile sıcak suda veya organik çözücülerde de hazırlanabilir. Sulu çözeltilerde düşük konsantrasyonda ki alkali sabunlar, yağ asitlerine parçalanır. Bu da sulu çözeltide kirliliğe neden olur. Bu hidroliz olayını önlemek için çözeltiye organik bir çözücü katılır.

Yağ asitleri çözeltilerde, zayıf bir asidin suda çözünen tuzları ile reaksiyona girebilir. Örneğin, yağ asidinin petrol eterinde ki çözeltisi ile Kobalt(II) asetatın sulu çözeltisi karıştırılıp çalkalandığında, oluşan kobalt sabunu üst fazdaki petrol eterinde mavi renk vererek çözünmektedir. Bu yöntem ile

Kobalt oleat sabunları elde edilebilir. Stearat sabunlarının, petrol eterindeki çözünürlüğü oleat sabunlarından daha az olduğu için bu yöntem ile stearat sabunları hazırlanamaz. Fakat petrol eteri yerine etil alkol kullanıldığı zaman reaksiyon homojen bir çözeltide gerçekleşir ve kristal toz halinde stearat sabunları elde edilir.

1.2 Eritme (Fusion) yöntemi

Yağ asidi ile sabunu hazırlanacak metalin hidroksit, oksit veya asetatları sıcakta direk reaksiyona sokulur. Bu yöntem ile hazırlanan sabun, camı bir kütle görünümündedir. Bu yöntem ile elde edilen metal sabunu kolaylıkla okside olmakta ve havada bir süre ısıtılınca rengi koyulaşmaktadır.

Sentez edilen sabunlar, değişik sıcaklıkta parafin oksidasyonunun da katalizör olarak kullanılmıştır. Sabunlardaki yağ asitleri gruplarında (CH₂) sayısı arttıkça katalitik etkiyi gösteren metal iyonu, parafin içerisine daha kolay dağılır.

Parafin oksidasyonu sonucunda önce aldehit grubu, sonra keton grubu daha sonra da Karboksilli asit grubu oluşur [8].

Bu çalışmada sentezlenen Metal Sabunlarının, katalizör olarak davranışı ve erime noktası ile olan ilişkisi incelenmiştir. Bu konu ile ilgili çalışmalara literatürlerde rastlanmamıştır. Denemeler de kullanılan parafin ise ilaç, tekstil, plastik, kozmetik, gıda, patlayıcı vb. birçok endüstri dalında kullanıldığı için önemlidir.

Endüstriye yönelik araştırmaların çoğu patentli çalışmalar olduğu için bu çalışma esnasında literatür araştırmalarında zorluk çekilmiş ve yeterli olmamıştır. Bu durum çalışmadaki motivasyonu düşürmüş olsa da Türkiye'nin en büyük Sanayi bölgesinde bulunan bir yerde bu çalışmayı yaparak fikir alışverişinde bulunmak çalışmaya ayrı bir değer katmıştır.

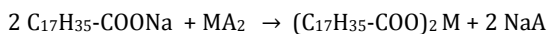
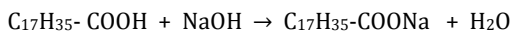
2 Materyal ve metot

2.1 Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan NaOH, KOH, Ba(NO₃)₂, MnSO₄.H₂O, Pb(NO₃)₂, Pb(CH₃COO)₂.4H₂O, Mn(CH₃COO)₂. Stearik asit, 2-propanol, Metanol, MnO₂, Etanol Merck firması ürünüdür. Etanol ile hazırlanmış 0.1 N KOH çözeltisi ve etanol ile hazırlanmış %1 lik fenolftalein indikatörü hazırlanmıştır. Yoğunluğu 0.9 kg/dm³ ve erime noktası 48-52 °C olan ve karbon sayısı C₂₂ – C₂₉ arası Parafin Aliağa -Petkim firmasından temin edilmiştir.

2.2 Metal sabunlarının sentezi

Tüm metal sabunları çöktürme yöntemi ile sentez edilmiştir. Sentez reaksiyonları aşağıda gösterildiği gibi iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta stearik asit ile NaOH' den sodium stearat elde edilmiş; ikinci basamakta ise, elde edilen sabunun, mol sayısının yarısı kadar suda çözünen metal tuzlarının (asetat veya nitrat) çözeltileri eklenerek karıştırılmıştır.



Metal sabunlarının, stearik asit ile sentezinde, 100 ml saf suda önce 0.02 mol-g (0.8 g) NaOH çözülüp ısıtılmış ve üzerine 0.02 mol-g (5.7 g) stearik asit eklenip ısıtılarak karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 0.01 mol-g metal tuzunun 50 ml saf sudaki çözeltisi katılmış ve karıştırmaya devam edilmiştir. İşlem bittikten sonra karışım, sıcak iken filtre edilmiş ve önce sıcak saf su sonra soğuk saf su daha sonra da metanol ile yıkanarak

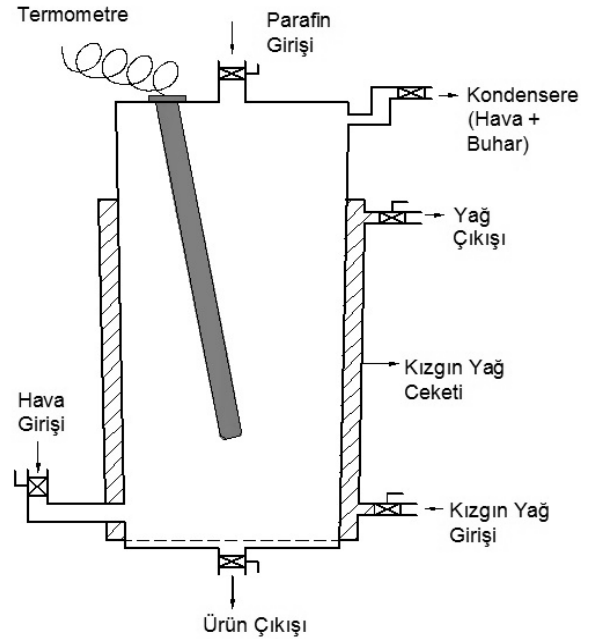
70 °C'de kurutulmuştur. Elde edilen sabunların erime noktaları tespit edilmiş ve Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo1: Katalizör olarak kullanılan Metal sabunlarının erime noktası.

Katalizör	Ba-stearat	Pb-stearat	Mn-stearat
Erime nok. (°C)	250-260	125-120	101-95

2.2 Parafin Oksidasyonu

Bu amaçla 100 g parafin belirli oranda metal stearat sabunları ile birlikte bir porselen kaseol içinde eritilerek, sıcak ısıtma yağı ile ısıtılan ceketli ve izolasyonlu bir çelik (D_i=40 mm; l= 200 mm; SS 316) reaktöre konuldu (Şekil 1).



Şekil 1: Reaktör.

Reaktör, ceket içinden geçen sıcak ısıtma yağı ile istenilen sıcaklığa (100, 120, 140 ve 160 °C) kadar ısıtıldı. Sıcaklık, reaktör içerisine yerleştirilen bir termocouple ile ölçüldü. Oksidasyon için reaktör içerisinden gaz saati ölçülerek 2 L /dk. hacminde sıcak hava (100, 120, 140 ve 160 °C) geçirildi. Reaksiyon belirlenen sürede tamamlandı. Süre bittiğinde reaktör alttaki vana açılarak boşaltıldı ve karıştırılarak homojenize edildi. Aynı işlem metal sabunu katılmayan parafin ile de tekrarlandı.

2.3 Hesaplamalar

Asit değeri (A.V.), 1 g okside edilmiş parafin numunesinin isopropil alkoldeki çözeltisinin etanollü 0.1 N KOH ile nötralizasyonunda sarf edilen KOH' in mg sayısıdır.

Asit ölçümü, Okside edilmiş parafin numunelerinden hassas olarak 1'er g tartılır. 50 mL isopropil alkolde çözülür ve 3 damla 0.1% phenolphthalein damlatılarak 0.1 N KOH ile titre edilir (Sarfıyat: S mL). Bu işlem sonunda asit değeri (AV) aşağıda ki formüle göre hesaplanır;

$$A.V. = 56.1 \text{ (mg/meq KOH)} \times SKOH \text{ (mL)} \times NKOH \text{ (meq/mL)} / t \text{ (g)}$$

$$A.V. = 5.61 \times S / t \text{ (mg KOH/g parafin)}$$

Hesaplanan asit değerleri (A.V) aşağıda ki förmüle göre % srearik asit değerine (%SAD) dönüştürülmüştür.

$$1 A.V = \% 0.507 \text{ (SAD)}$$

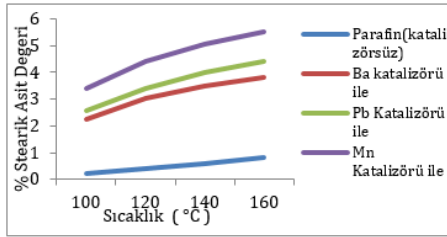
3 Sonuçlar

3.1 Parafin Oksidasyonuna sıcaklık ve katalizör cinsinin etkisi

Deney 1: Oksidasyon çalışmaları, 100 g saf parafin ve 100'er g parafine 1% oranında Ba, Pb ve Mn stearatlar sabunları katılarak 100 °C, 120 °C, 140 °C ve 160 °C yapıldı. Bu işlem 24 sa. devam edildi. İşlem sonunda boşaltılan reaktörden soğutulmuş alınan 3 gram örneklerin asit değerleri ve % SAD hesaplanarak Tablo 2'de ve grafikleri de Şekil 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2: Değişik sıcaklık ve katalizör ortamlarında 24 sa.'te oluşan ürünlerin asit değerleri (Deney 1. değerleri).

Sıcaklık (°C)	Stearik Asit Eşdeğer % (S.A.D.) (%1 Metal Sabunu Katılarak ölçülen)			
	Parafin (Katalizörsüz)	Ba-Stearat	Pb-Stearat	Mn-Stearat
100	0.2	2.25	2.55	3.4
120	0.4	3.05	3.4	4.4
140	0.6	3.5	4	5.05
160	0.8	3.8	4.4	5.5



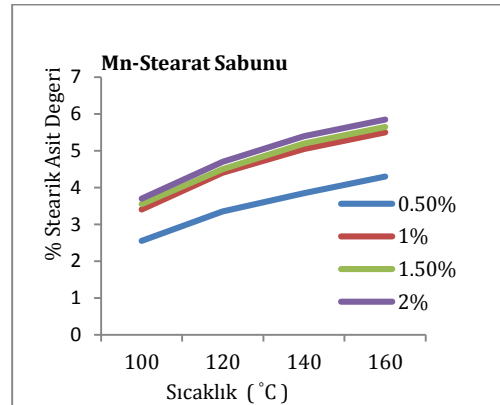
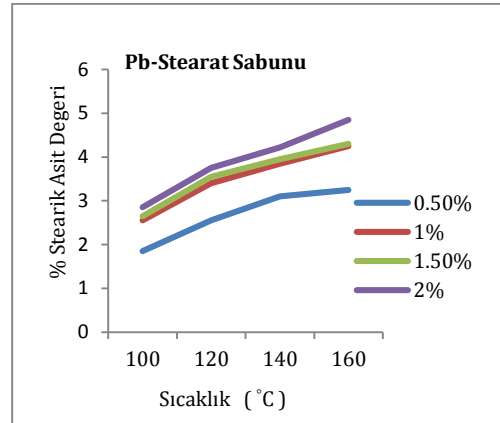
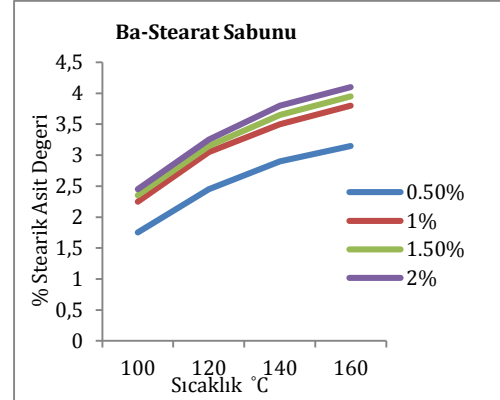
Şekil 2: Parafin oksidasyonunda asit değerlerinin katalizörün cinsi ve sıcaklıkla değişimi.

3.2 Parafin oksidasyonuna katalizör konsantrasyonunun etkisi

Deney 2: Bu amaçla 100 g saf parafine %0.5-%1-%1.5 ve %2 oranında Ba, Pb ve Mn stearatlar ayrı ayrı karıştırılıp eritilerek reaktöre konulmuştur. Bu karışımlar 100 °C, 120 °C, 140 °C ve 160 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı 24 sa. süre ile oksidasyon yapılmıştır. Bu süre içinde her 4 sa.'te bir reaktörün alt kısmındaki vana açılarak yaklaşık 3 g örnekler alınarak asit değerleri ölçülmüş ve % stearik asit değerleri hesaplanarak Tablo 3 ve grafik olarak da Şekil 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3: Değişik Katalizör konsantrasyonlarında oluşan oksidasyon ürünlerinin sıcaklığa bağlı olarak ölçülen asit değerleri (Deney 2. değerleri).

Katalizör	Katalizör Konsantrasyonu (%)			
	0.5	1	1.5	2
S. A. E. değerleri %				
Ba-stearat				
100 °C	1.75	2.25	2.35	2.45
120 °C	2.45	3.05	3.15	3.25
140 °C	2.9	3.5	3.65	3.8
160 °C	3.15	3.8	3.95	4.1
Pb-Stearat				
100 °C	1.85	2.55	2.65	2.85
120 °C	2.55	3.4	3.55	3.75
140 °C	3.1	3.85	3.95	4.22
160 °C	3.35	4.25	4.3	4.85
Mn-Stearat				
100 °C	2.55	3.4	3.55	3.7
120 °C	3.35	4.4	4.5	4.7
140 °C	3.85	5.05	5.2	5.4
160 °C	4.3	5.5	5.65	5.85



Şekil 3: Farklı Katalizör ve konsantrasyonlarında oluşan oksidasyon ürünlerinin asit değerlerinin değişimi.

Oksidasyon çalışmaları katalizörsüz olarak ve Ba, Pb ve Mn stearat katalizör sabunları kullanılarak yapılmıştır. Bu sabunlar laboratuvarında çöktürme yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen Sabunların erime noktaları (e.n.) tespit edilmiştir (Tablo 1). Oksidasyonun yapıldığı reaktörün dışı ceketli olup istenilen sıcaklığa, dış ceketten sıcak yağ geçirilerek ulaşılmıştır. İşlem süresince reaktör içerisinde 2 lt/dk. belirlenen sıcaklıkta hava geçirilmiştir (Şekil 1).

Yapılan denemelerde parafin oksidasyonu üzerine sıcaklık ve katalizörün etkisi beklendiği gibi asit değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığını ve en yüksek oksidasyon etkisinin Mn-stearat sabununda olduğu gözlenmiştir. (Tablo 2 ve Şekil 2).

Tablo 2 ve Şekil 2'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile asit değerleri artmıştır. Her sıcaklıkta oluşan ürünlerin asit değerleri Mn stearat, Pb stearat, Ba-stearat şeklinde bir artış göstermiştir. Bu koşullarda en yüksek asit değerine 160 °C'de

Mn-stearat katalizörünün kullanıldığı denemede ulaşılmıştır.%1 den sonraki katalizör konsantrasyonlarının da oluşan ürünlerin asit değerlerinde önemli bir artış görülmemiştir.

160 °C için %2 katalizör konsantrasyonlarında ki asit değerlerinin %1'e göre artışı Ba-stearat da %8, Pb-stearat da %9 ve Mn-stearat da %6.4 olmuştur. Bu nedenle uygun katalizör konsantrasyonu 1% olarak alınmıştır. Bu katalizör konsantrasyonunun da ki parafin oksidasyonu sonucunda stearik asit eşdeğer % değerleri Tablo 3'te, grafik olarak da Şekil 3'te gösterilmiştir.

Sonuç olarak, parafin oksidasyonunun da sıcaklık arttıkça % stearik asit değeri yani oksidasyon sayısı artmaktadır. Ba, Pb ve Mn stearat sabunlarının erime noktalarının da sırasıyla azaldığı göz önüne alınırsa; erime noktası yüksek olan Ba-stearat sabununun parafin oksidasyonundaki, % stearik asit değerinin azaldığı gözlenmektedir. Bu da bize daha zor parçalandığını yani heterojen katalizör gibi davrandığını gösterir. Erime noktası yüksek olan Mn-stearat sabununun parafin oksidasyonundaki % stearik asit eşdeğer değeri yüksektir. Dolayısıyla daha kolay parçalandığını yani homojen katalizör gibi davrandığını gösterir [9].

4 Teşekkür

Bu çalışma esnasındaki katkı ve desteklerinden dolayı Sayın Hocam Prof. Dr. Mithat YÜKSEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

5 Kaynaklar

- [1] Abrams A, Forcey GW, Graebner WH. "Composition for coating and laminating sheet materials". *Marathon-Paper Mills Co., U.S. Pats.* 348(2), 687-89, 1944.
- [2] Afonskii VK, Berlin AA, Yanovskii DM. "Effect of thermolysed anthracene preparation on the thermal and photo-oxidative degradation of polyvinyl chloride (PVC)". *Polymer Sci. U.S.S.R.*, 8(4), 767-771, 1966.
- [3] Amorasa M, Manaresi P, Lugaresi L. "Contribution to the knowledge of polypropylene as material for aqueous solution containers with pharmaceutical use". *Boll, Chim. Farm.*, 102(11), 789-800, 1963.
- [4] Amsbury WP, Lee WW, Rowan JH, Walden GE. "X-Ray fluorescence tables". *U.S. At Energy Comm.*, 17,206, 1964.
- [5] Flory PJ. "Fundamental principles of condensation polymerization". Research laboratory, The Goodyear Tire and Rubber Company, Akron Ohio, 155-156, 1946.
- [6] Othmer K. *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, 789-793, 1985.
- [7] Othmer K. *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, 458-459, 1985.
- [8] Othmer K. *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, 5, 195-208, 1985.
- [9] Sener S, "The Catalyst Effect of Ba, Mn and Pb Soaps on Paraffin oxidation at Various Temperatures". MSc Thesis, Ege University, Izmir, Turkey, 1996.