

136

II

KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUKLARININ  
MİNERAL ASİTLERİ İLE ETKİLEŞİMİNİN  
İNCELENMESİ

Hikmet Sayılıkan

İnönü Üniversitesi

Fen ve Sosyal Bilimler Enstitüleri

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav  
Yönergesi'nin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

BİLİM UZMANLIĞI TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

MALATYA


Haziran, 1988

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
GENEL KÜTÜPHANESİ


"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından **Kimya**  
Anabilim dalında **BİLİM UZMANLIĞI TEZİ**  
olarak kabul edilmiştir.

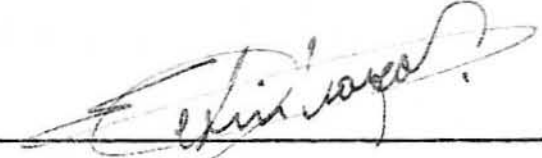
Başkan

  
Prof. Dr. Bekir Çetinkaya

Üye

  
Prof. Dr. Şeref Güçer

Üye

  
Doç. Dr. Engin Çetinkaya

---

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....../...../198..

Enstitü Müdürü

"Eşim Nergis'e"

Çalışmam boyunca yakın ilgi ve desteğini bir an bile eksiltmeyen, yerinde ve zamanında yaptığı uyarılarla yol göstererek bana güç ve moral veren Hocam Prof. Dr. Bekir Çetinkaya'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

tüm çalışmalarım boyunca manevi desteğini esirgemeyen eşim Nergis Sayılıkan'a, çalışmam sırasında gerek duyduğum her türlü yardımı sağlayan tüm Bölümümüz Elemanlarına; ayrıca Tezimin yazılması konusundaki yardımlarıyla gerçek bir özveri vermiş olan Hocam Öğr. Grv. Dr. Ahmet Mete'ye ve ayrıca Turgay Seçkin'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

<u>İÇİNDEKİLER</u>	<u>Sayfa</u>
I. GİRİŞ	1
I.1. Furfural Üretiminde Kullanılan Hammadde ve Yöntemler	3
I.2. Furfuralın Ayrılması, Arıtılması ve Özellikleri	7
I.3. Furfuralın İndirgenmesi	8
I.4. Furfuralın Yükseltgenmesi	9
I.5. Furfuralın Kullanım Alanları	10
I.5.1. Çözücü Olarak Kullanımı	10
I.5.2. Yakıtlarda Katkı Maddesi Olarak Kullanımı	11
I.5.3. Suni Reçine Yapımında Kullanımı	11
I.6. Furfural Türevlerinin Kullanım Alanları	12
I.7. Aktif Kömürler	13
I.7.1. Aktif Kömürler Hakkında Genel Bilgi	13
I.8. Aktif Kömür Üretiminde Kullanılan Hammde ve Yöntemler	14
I.8.1. Kimyasal Aktifleştirme Yöntemi	15
I.9. Aktif Kömürlerin Kullanım Alanları	18
I.10. Çalışmanın Amacı	22
II. MATERYAL VE YÖNTEM	23
III. DENEYSEL BÖLÜM	24
Furfural Elde Etmek İçin Yapılan Deneyler	25
Aktif Kömür Elde Etmek İçin Yapılan Deneyler	29
IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	54
V. ÖZET	57
VI. SUMMARY	58
VII. BİBLİYOGRAFYA	59

## I. GİRİŞ

En önemli furan türevi ve aynı zamanda furanın ilkel maddesi olan furfural ilk kez 1840 yılında kepeğin seyreltik  $H_2SO_4$  ile etkileştirilmesiyle elde edilmiştir

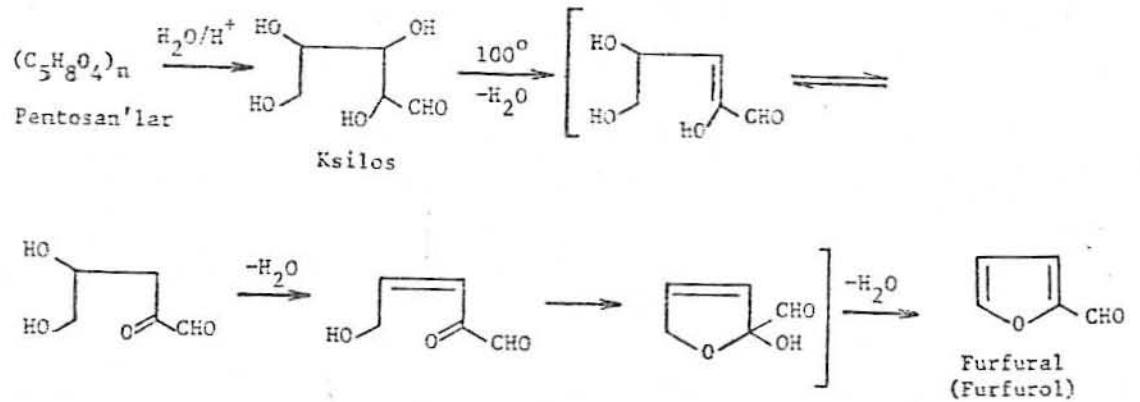
Furfural, pentozanların seyreltik mineral asitleriyle etkileştirilmesi sonunda;  $C_5H_{10}O_5 \rightarrow 3H_2O + C_5H_4O_2$  tepkimesiyle oluşur ( Wacek 1941). Bu, tabii ürünlerde pentozan miktarının belirlenmesinde yararlanılan genel bir tepkime-dir. Furfuralın bu şekilde oluştuğu uzun zamandan beri bilin-diği halde, mekanizması çok sonra araştırılmaya başlanmış ve araştırmalar sürmektedir. Kısaca bu olay üç basamakta olmak-tadır ( Laforge 1923).

1- Pentozanlar kaynar suyla hidolizlenme sonunda kısmen çözültiye geçmektedir.

2- Hidroliz olayından sonra, çözünmüş olan pentozanlar şekerlere, başlıca ksiloza dönüşmektedir.

3- Pentozların dehidratasyonu sonunda, furfural o-  
luşmaktadır.

Pentozlardan ve bazı polihidroksi bileşiklerden furfural oluşumunun aşağıdaki şekilde olduğu öne sürülmekte-dir ( Wacek 1941).



Pentozanlar sert tahtaların büyük bir kısmını oluşturduğundan, son zamanlarda ağaçtan selüloz elde edilmesinde pentozanların uzaklaştırılması büyük önem kazanmıştır. Selüloz içeren maddelerdeki pentozanlar, 1 atü'lük buhar ve % 4-5 lik  $H_2SO_4$  ile hidrolizlenerek, pentozenlere dönüşür ve çözeltiye geçer. Bu çözeltide 4-5 atü'lük bir basınçla, furfurala dönüştürülmektedir ( Laforge 1923)

Furfuralın çok fazla kullanım alanı olduğundan, ticarî önemide büyüktür. İlk kez 1921 yılında, Amerika Birleşik Devletlerinde ticarî üretime geçilmiştir. Sonraki yıllarda yeni araştırmaların ve buluşların yapılmasıyla üretiminde önemli artışlar olmuştur.

### 1.1. Furfural Üretiminde Kullanılan Hammadde ve Yöntemler

Furfural, pentozan içeren birçok maddeden elde edilebilir. Ancak, temel sorun, endüstriyel boyutlarda çalışıldığında yeterli verim elde edilememesidir.

En önemli kaynaklardan biri, %30-35 pentoz içeren yulaf kabuğudur. Bu kabuk, Ouaker Oats. Co. tarafından geliştirilen bir yöntemle şu şekilde işlenir; Kabuk öğütülür, %5'lik  $H_2SO_4$  ile nemlendirilir, ardından 4 atm. basınçta 6-8 saat süreyle hidrolizlenir. Oluşan furfural, asitin daha fazla etki etmesini önlemek için, kademeli bir şekilde ortandan uzaklaştırılır. Birlikte sürüklenmesi muhtemel olan kabukların uzaklaştırılması için, furfural-buhar karışımı bir ayırıcıda toplanır. Daha sonra özel kolonlarda %95'lik furfural distillir, vakumda suyun uzaklaştırılmasıyla %98-99'luk furfural elde edilir. Bu yöntem için 1923 yılında patent alınmıştır (Laforge 1923).

Furfural veriminin yüksek olması için, asit miktarının mümkün olduğu kadar az olması gerekmektedir (Browlee 1927). Sonraki yıllarda, daha yüksek verim elde edebilmek için, çok sayıda deney yapılmıştır. Yulaf kabuğu ile yapılan çalışmaların iyi verim % 9,3 olarak,  $H_3PO_4$  ile otoklavda hidrolizleme süresi 15 saat tutularak elde edilmiştir. Normal basınçta  $H_3PO_4$  kullanıldığında verimin çok düştüğü, buna karşılık, 8-10 atü'de yüksek verim elde edildiği gösterilmiştir. Çalışmalarda NaCl,  $Al_2(SO_4)_3$  - veya  $NaSO_4$  gibi tuzların kullanılması da gereklidir.

1914 yılında odundan elde edilen ksilozun, basınç altında  $140^\circ C$  de ısıtılmasıyla furfural elde edilmiş; ortama organik asitlerin ve tuz çözeltisinin eklenmesiyle de verim üç misli artırıl-

mıştır.

Teknikte önemli bir hammadde kaynağı olarak mısır koçanı kullanılmaktadır. Bu hammaddeden furfuralın elde edilmiş yöntemini F.B. Laforge ve G.H. Mains adlı araştırmacılar bulmuşlar ve 1918-1924 yılları arasındaki çalışmalarını sonunda patentini almışlardır . Mısır koçanı pentozan yönünden çok zengin bir maddedir. Bu pentozanın bir kısmı çabuk çözünerek hidroliz olmakta ve furfural selüloz kısmından ayrılarak elde edilmektedir. Laforge laboratuvarında yaptığı çalışmalarda, gazla ısıtılan bir otoklav kullanmıştır. Damıtılmış ürünler karışımından furfuralı çöktürme ile elde etmiştir. Çöktürme işlemi için fluoroglusin ve HCl çözeltisi karışımı kullanmıştır. Ham ürünün verimi %10 civarındadır. Furfuralın yanında, aldehitler, yağ ürünleri ve diğer bileşiklerde bulunduğu ve bunlarında fluoroglusinle çöktüğü bilindiğinden saf furfural verimi daha düşüktür. Deneyden önce, mısır koçanlarının %8-10 oranında nem içerdiği tespit edilmiş ve kullanılmadan önce havada kurutulmuştur (Mains 1923).

Laforge, mısır koçanından furfural üretimi için yaptığı çalışmada verim üzerinde, sıcaklığın, zamanın ve hammadde miktarının etkisi olduğunu ortaya çıkarmıştır. Tepkime süresini ~2 saatte sabit tutarak, değişik sıcaklık aralığındaki furfural verimini incelemiş ve çizelge I,1. de gösterilen sonuçları elde etmiştir.

Çizelgeden görüldüğü üzere, otoklavda yapılan çalışmada, en yüksek verim, 180-182 °C ve ~ 2 saat süreye karşılık gelmektedir.

<u>No</u>	<u>Sıcaklık °C</u>	<u>% verim</u>
1	155-157	1.5
2	166-167	5.6
3	168-170	6.2
4	170-172	7.0
5	172-175	8.6
6	175-177	9.7
7	180-182	10.0
8	185-187	9.7

Çizelge I.1. Sıcaklıkla furfural verimindeki değişim.

1000 gr. mısır koçanını 180-182 °C de 4000ml su ile basınç altında ısıtarak, ürün üzerine tepkime süresinin etkisini de incelemiş ve çizelge I.2. de gösterilen sonuçları elde etmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere en yüksek verim, 180-182 °C de, 140 dakikada elde edilmiştir.

<u>No</u>	<u>Zaman (dak.)</u>	<u>% verim</u>
1	0	0.1
2	15	0.8
3	30	1.9
4	40	2.7
5	50	3.4
6	60	4.7
7	70	5.3
8	85	6.4
9	100	6.7
10	120	7.0
11	140	7.3

Çizelge I.2. Tepkime süresine bağlı olarak furfural verimindeki değişim.

Bir başka yöntemde, mısır koçanları önce 1 saat %1 lik NaOH ile muamele edilerek liğnin çözülmüş, geride kalan katı kısım  $H_2SO_4$  ile muamele edilerek furfural elde edilmiştir. Daha sonra yapılan bir çalışmada, mısır koçanından elde edilen pentozanın su ile 173 °C de 5 saat ısıtılmasıyla, furfural veriminin daha iyi olacağı bulunmuştur (Wacek 1941).

Pamuk tohumu kabuklarında bulunan pentozanların hid-

rolizlenmesiyle de az sayılamayacak oranda furfural ele geçmektedir . Kabuğun önce su ile yıkanması sonra klorlama ile ligninin uzaklaştırılması sonunda üretilen furfuralın daha yüksek verimde olabileceği ileri sürülmektedir( Markley 1928).

Ağaçların işlenmesi sırasında yan ürün olarak furfural ele geçtiğinden, çeşitli ağaçlar furfural üretimi için kaynak oluşturmaktadırlar. Odun üzerindeki çalışmalar büyük oranda 2. Dünya savaşı sırasında yapılmıştır. Odunun hidrolizi, seyreltik  $H_2SO_4$ , HCl veya  $H_2SO_3$  ile 165-170 °C de 7-8 atü'de gerçekleştirilmektedir. Hidroliz süresi 20 dakika gibi kısa olmasına rağmen pentozanların bir kısmı furfurala dönüşmektedir . Ancak, furfuralın ortamdaki uzaklaştırılmasının sorun olduğu belirtilmiştir. Bazı ağaçlarda pentozan miktarı %25'e varmaktadır ki, odundan lif elde edilebilmesi içinde, ortamdaki furfuralın uzaklaştırılması gerekmektedir. Furfural hızlı bir şekilde hava ile sürüklenir veya vakum uygulanarak ortamdaki uzaklaştırılıp, büyük oranda kazanılır. Pentozanın bir kısmının pentozene dönüşmesi ve bununla sadece bir kısmının furfurala dönüşmesi nedeniyle, ağaçtaki pentozan oranına göre, beklenen verime ulaşılamamaktadır. Otoklavlarda yüksek sıcaklıklarda furfuralın bir kısmı bozunmaktadır. Su buharıyla kolayca sürüklenen furfural, vakum damıtmasıyla kolay bir şekilde elde edilememektedir. Bundan dolayı, endüstrideki çalışmalarda, furfural verimi, ağaç ağırlığının %1'inin altında kalmaktadır (Heuser 1920).

Pentozan içeren ve 110°C de kurutulmuş, tarımsal hammaddelerle laboratuvar düz yinde yapılmış olan çalışmalarda elde edilmiş olan, furfural verimine ait sonuçlar çizelge I.3. de görülmektedir.

<u>Hammdde Türü</u>	<u>% Furfural</u>
Yulaf Samanı	14.4
Yulaf Kabuğu	14.6
Şeytan Otu	6.1
Hint Kamışı	10.3
Kamış Sapı	10.3
Küsküt Otu	7.8
Hint Keneviri	8.6
Pamuk Otu	7.2
Soya	5.8
Çin Keneviri	4.6
Ayçiçeği Kabuğu	11.8
Çavdar Otu	6.8
Buğday Kepeği	6.7
Mısır Buydayı	14.8
Çavdar Kepeği	5.0
Buğday Samanı	8.4

Çizelge 1.3. Çeşitli tarımsal hammaddelerden elde edilen furfural miktarları.

### 1.2. Furfuralın Ayrılması, Arıtılması ve Özellikleri

Su buharı damıtmasıyla ele geçen ham furfural, fraksiyonlu damıtma ile arıtılır. Fraksiyonlu damıtma dışında, furfuralın  $Mg(ClO_4)_2$  ile de izole edilebileceği belirtilmiştir.

Furfuralın yoğunluğu ve kırılma indisi sırayla 1,1594 ve  $n_D^{20}$  1.52608 olarak bulunmuştur.

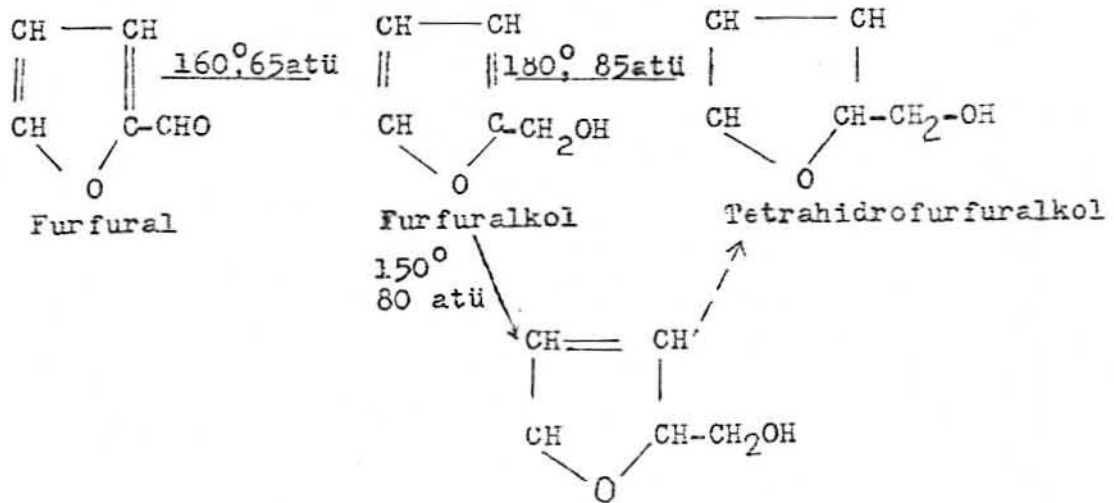
Saf furfural, 760mm basınçta, 161,7 °C de kaynamaktadır. Renksiz sıvı olup, havada koyulaşmaktadır. Furfu-

ralın kararlılığını artırmak için içine, % 2.5 su,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  ya da pirogallol katılabilir. Furfural, etil alkol ve eter içinde oldukça çok çözünmektedir.  $\text{HNO}_3$  ile oksalik aside,  $\text{KMnO}_4$  ya da  $\text{AgOH}$  ile furan-2-karboksilik aside dönüşmektedir.

### I.3. Furfuralın İndirgenmesi

Furfuralın hidrojenlenmesi üzerine çok ayrıntılı olarak çalışmalar yapılmıştır. Ürün olarak; furfuralkol ve hatta halka açılarak, 1,5-pentametilenglikol, pentan-1,2-diol, 1- ve 2-pentanol elde edilmektedir.

Yüksek basınçta ve indirgenmiş Ni katalizörü ile hidrojenlenme mekanizması üzerinde çalışmalar yapılarak, aşağıdaki mekanizma ortaya çıkarılmıştır ( Adams 1923).



Tepkimeye devam edilirse, tetrahidrofurfuralkol; pentandiol'lere ve aynı zamanda amilalkol'lere de dönüşebilir. Bir kısımda metil-tetrahidrofuran'a, tetrahidrofuran'a ve bütil alkol'e dönüşebilir.

Platinoksit katalizatörü ile değişik sıcaklıklarda, furfuralın indirgenme hızı üzerinde de durulmuştur; Katalizör aktifleştirilmemişse hızlı bir şekilde furil alkolün, aktifleştiril-

mişse çok sayıda ürünün oluştuğu görülmüştür

Endüstride yapılan hidrojenlemede, temel ürün çoğu zaman furfural ve tetrahidrofurfuraldir. Ürün, katalizöre ve ortama bağlı olarak değişmektedir. Katalizör olarak; Ni, Zn, Cu, Ag, Mn ve diğer taşıyıcılı-taşıyıcısız katalizörler, özellikle bakır kromit kullanılmaktadır. Taşıyıcılı katalizör olarak, Ni ile 100-200 °C de ve 40 atü'de hidrojenleme yapılmış; 100-150 °C arasında, 200 gr. furfuraldan 190 gr. tetrahidrofurfural ve 10 gr. glikol, 200-220 °C arasında 195 gr. pentandiol ve amil alkol elde edilmiştir. Ni ile ZnO üzerinde, 70-140 atü basınçta ve 130-160 °C de, 2-3 saat tepkime süresinde % 70 furfural elde edilmiştir (Wacek 1941).

#### 1.4. Furfuralın Yükseltgenmesi

Furfural, havada kendiliğinden önce sarı, sonra kahverengi ve nihayet hemen hemen siyah bir renk almak üzere yükseltgenir. Bu yükseltgenmenin, peroksit oluşumu üzerinden yürüdüğü, ürünlerin formik asit ve -formilakrilik asit ( $\text{OHC-CH=CH-COOH}$ ) olduğu bulunmuştur

Furfuralın değişik ortamlarda yükseltgenmesi ile; maleik asit veya fumarik asit elde edilir. Taşıyıcılı ve taşıyıcısız V bileşikleri (özellikle  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) katalizör olarak kullanılarak furfuralın yükseltgenmesinden maleik asit elde edilmiştir. Furfural veya indirgenme ürünleri genel olarak, hava ile veya oksijenle 300-400 °C de, katalizör üzerinden geçirilerek yükseltgenir. Verim % 25-35 arasındadır (Kreile at al. 1968).

Kobalt ve demir katalizörleri ile yapılan çalışmalarda ise istenilen yükseltgenme sağlanamamıştır.

Furfural; kloratlarla, özellikle V, Fe veya V, Al katali-

zörleri ile yükseltgendiğinde maleik aside değilde fumarik aside dönüşmektedir.

Son yıllarda, furfuralden sıvı fazda  $V_2O_5$ 'in katalitik etkisi altında  $NaClO_3$  kullanılarak, fumarik asit elde edilmiştir. Furfuralın yükseltgenmesiyle oluşan maleik asidin, klor gazının varlığında izomerleştirilmesiyle de fumarik asit elde edilmiştir ( Gündüz 1987).

I.5. Furfuralın Kullanım Alanları ( Wacek 1941).

I.5.1. Çözücü Olarak Kullanımı

Furfural; selüloz esterleri, kauçuk gibi maddeler için iyi bir çözücüdür. Ayrıca boya yapımında, boya lekelerinin çıkarılmasında ve deri boyalarının çözülmesinde kullanılır.

Seçimli çözücü olarak günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Büyük oranda düşük değerlikli ağaç reçinesinin temizlenmesinde kullanılır.

Endüstride kullanılan sıvı yağların temizlenmesinde, uçucu özelliğinin az olmasından dolayı, yüksek sıcaklıklarda, vizkositesi yüksek olan yağların temizlenmesinde de kullanılabilir. Bu şekilde kullanılan furfural, ya su buharı damıtmasıyla basınç uygulanarak, ya da vakumda geri kazanılır.

Yağlarda ki, aromatik kısımların, alifatik kısımlardan temizlenerek ayrılması işleminde, naftenler ve S içeren kısımlar temizlenmektedir. Yağların temizlenmesinde ve özellikle balık karaciğerinin A ve D vitamini yönünden zenginleştirilmesinde, furfural ve tetrahidrofurfural gibi, furfural türevleri, seçimli çözücü olarak kullanılmaktadır.

Furfural ayrıca antrasen ve antrakininonun temizlen-

mesinde de kullanılmaktadır. Küçük moleküllü hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılması ise ilginçtir. Örneğin; bütilen ve bütadien karışımı, 0 °C de, furfuralla muamele edildiğinde bütadien absorblanmaktadır.

#### I.5.2. Yakıtlarda Katkı Maddesi Olarak Kullanımı

Furfural, büyük Amerikan şirketleri tarafından, otomobillerde vuruntuyu önleyici olarak kullanılmakta, böylece oktan sayısı 99'a ulaşmaktadır. Yanma sonunda, bujilerde ince taneli kömürleşmenin oluşması, furfural kullanımı ile engellenmekte ve motora elastikiyet kazandırılmaktadır. Mazotlarda ve 150 °C üzerinde kaynayan yakıt maddelerinde furfural kullanılır. Bazı durumlarda, düşük sıcaklıklarda kaynayan yakıt maddelerinde de kullanılmaktadır. Pratik kullanım oranları, % 5-25'tir.

#### I.5.3. Suni Reçine Yapımında Kullanımı

Furfuralın büyük oranda kullanıldığı bir alan olarak, sentetik reçine yapımı gösterilebilir. Sentetik reç neler, daha öncele ri bir kaç yöntemle furfural, fenol veya aminlerden, kondansasyon ürünü olarak elde edilmiştir. Son senelerde sentetik reçine elde etme yöntemleri, hızlı bir şekilde gelişmiştir ve bu alanlarda daha çok şey yapılabileceği belirtilmektedir.

Furfural reçineleri bazı yönlerden üstünlük taşır. Furfural çok ucuz bir çıkış maddesidir. Büyük molekül ağırlığına sahip olması ve kondansasyon sonunda yüksek verim elde edilmesi nedeniyle, düşük molekül ağırlıklı ve kondansasyonda çok az su oluşturan aldehidlere göre daha ucuza elde edilmektedir.

Furfuralın kaynama noktasının, kondansasyon sıcaklığının üzerinde olmasından dolayı, kayıp az olmaktadır. Tep-

kime ısısı kolayca dışarı aktarılır, böylece kırılma ve içim-  
de hava kabarcığı bulunmayan ürünlerin elde edilmesi sağlanır.  
Furfural, fenol için iyi bir çözücüdür ve primer kondansasyon  
ürünleri için de uygundur

#### I.6. Furfural Türevlerinin Kullanım Alanları

Furfuralın indirgenmesiyle oluşan ürünler suda çözünerek, ber-  
rak çözeltiler oluştururlar.

Furan türevlerinin koku özelliği üzerinde çalışma-  
lar yapılmıştır. Koku verme amacıyla kullanılanlar arasında,  
furfurakrilik asit esterleri ve furfurpropiyonik asit önemli-  
dir. S içeren furan türevleri, özellikle furfuril merkaptan,  
kahvenin en önemli aroma maddesidir. Bunun sentetik yolla el-  
de edilmesi ve kahveya katkı maddesi olarak konmasıyla ilgili  
çalışma patentlidir. Bunun, yiyeceklerde tat verici madde o-  
larak da kullanılabileceği düşünülmektedir ki, Syn-5-benzil-  
2-furfuraldoksım'in şekerden 690 kat, anti şeklinin ise 100  
kat daha tatlı olduğu tespit edilmiştir . Fumarik asit,  
yiyecek sanayiinde tat verici olarak, sentetik sert reçine  
yapımında, kâğıt sanayiinde ve dialkil esterlerin eldesin-  
de kullanılmaktadır (Wiley 1967)

Furfural veya bundan oluşan maddeler özellikle a-  
minler veya tuzlarla oluşturduğu katılma ürünleri, zararlı  
bitkilerle mücadele aracı olarak kullanılmaktadır. Kısaca,  
tarım alanında, zararlı hayvanlar ve bitkilerle mücadelede,  
furfural türevleri kullanılmaktadır.

Furfural ve türevlerinin, farmasötik olarak, psi-  
kolojik etkileri üzerine araştırmalar yapılmıştır. Furfuralın  
halojen ve nitro türevleri ile indirgenmiş ürünlerinin bir

kısının, deri üzerinde kaşıntıya yol açtığı tespit edilmiştir. Bunlardan bir kısmı da su çiçeğinde olduğu gibi, deri üzerindeki kabarcıkları giderme etkisi göstermektedir.

konservelerin veya tahıl ürünlerinin dezenfekte edilmesi için çoğu zaman formaldehit yerine furfural kullanılmaktadır.

## I.7. Aktif Kömürler

### I.7.1. Aktif Kömürler Hakkında Genel Bilgi

Aktif kömürler, geniş bir iç yüzeye sahip karbonca zengin maddelerdir. Aktif kömürler, adsorpsiyon ile yabancı maddeleri bünyelerine bağlayıp, bunları, kimyasal yapılarında hiç bir değişiklik yapmadan tekrar serbest bırakabilirler.

Aktif kömürün kullanım alanı, oldukça geniştir. Ancak, bütün amaçlar için etkili olan bir aktif kömür yoktur. Basit olarak, tanecik büyüklüğü açısından, aralarında fark bulunan aktif kömürlerin kullanım alanları da farklıdır.

Bilindiği gibi, karbonun üç allotropu vardır. Amorf karbon, grafit ve elmas. Gaz ya da sıvı fazlarda, seçici adsorpsiyon için büyük kapasiteye sahip olan amorf karbonun aktif hale getirilmesi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Grafit ve elmas, çok yüksek sıcaklıklarda bile büyük direnç gösterdiğinden, aktif kömür haline getirilmeleri mümkün değildir. Ayrıca, bunların iç yüzeyleri de olmadığından pratik bakımdan adsorpsiyon yapma özellikleri de yoktur.

15. y.y. dan beri, odunun parçalanması sonunda elde edilen kömür ile çözeltilerdeki renk verici maddelerin uzaklaştırıldığı bilinmektedir. İngiliz Şeker Rafineri'sinin filtresinde kullanmaya başladığı 1794 yılına kadar, aktif kö-

mürün ticarî uygulaması yapılamamıştır. 1812 yılında kemik kömürü bulunmuştur.

Aktif kömürün ilk ve göze çarpan kullanımı I. Dünya Savaşı'nda, zehirli gazlara karşı gaz maskelerinde adsorban olarak kullanılmasıdır

Aktif kömür üretiminde, karbonca zengin maddelerden, karbon olmayan bileşenlerin ve hatta karbonunda bir kısmı uzaklaştırılmalıdır. Bu şekilde geniş bir iç yüzeye sahip, karbonca zengin bir kömür elde edilir. Röntgen spektrumundan ve elektron mikroskopuyla yapılan incelemeden, aktif kömürlerin kristal yapıya sahip olmadığı görülmüştür.

Aktif kömürleri bütün kömürleşebilen maddelerden elde etmek mümkündür. Ancak, aktif kömür üretiminde sadece kömürleştirme, istenilen kalitede kömür oluşumunu sağlamak için yeterli olmadığından, kömürleştirme işleminin ardından, aktivasyon işlemi de uygulanmaktadır.

Aktivasyon için iki yöntem bulunmaktadır. Bunlardan biri, gaz ile aktifleştirme, diğeri de kimyasal yolla aktifleştirmedir (Alpar 1962)

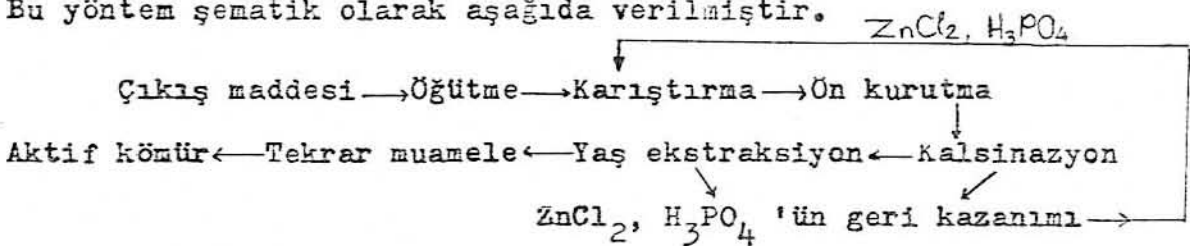
#### I.8. Aktif Kömür Üretiminde Kullanılan Hammadde ve Yöntemler

Aktif kömür üretiminde, petrol koku, talaş, linyit, odun, odun kömürü, hindistan cevizi kubağı, pamuk tohumu kubağı, kepek vs. gibi karbonca zengin birçok madde kullanılmaktadır. Ancak bu maddelerin, iyi aktif kömür olup olmama özelliği, uygulanan aktifleştirme yöntemine bağlıdır. Kömür yüzeyinde fiziksel bir değişim meydana getiren aktifleştirme, hammadde yapısından, hidrokarbonlarının ayrılmasıyla daha ileri gider.

Aktif kömür üretiminde izlenen genel yol, karbon içeren maddelerden, hidrokarbonların ve istenmeyen madde gruplarının uzaklaştırılması, böylece boş hacimlerin oluşturulmasıdır. 200 yıldır uygulanan bu basit yöntem, piroliz yöntemidir. Piroliz edilen organik maddelerde, su çeken  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$  veya  $H_2SO_4$  kullanımı ile de boşluklar oluşturulabilmektedir. Bu yöntem, "kimyasal aktifleştirme yöntemi" olarak kabul edilir. Piroliz sonunda arta kalan maddeler, yüksek sıcaklıklarda, yükseltgen maddelerle örneğin, su buharı veya  $CO_2$  ile muamele edilerek, boşluklar sistematik olarak genişletilebilir veya değiştirilebilir. Burada karbon içeren bazı maddeler gaz faza geçmekte, böylece boşluklar oluşmaktadır. Bu yöntem " gaz ile aktifleştirme " olarak kabul edilir.

#### I.8.1. Kimyasal Aktifleştirme Yöntemi (Sontheimer 1975).

Bu yöntem şematik olarak aşağıda verilmiştir.



Çok ince öğütülmüş çıkış maddesi, su çekici aktifleştirme maddesi ile, örneğin,  $ZnCl_2$  veya  $H_3PO_4$  ile belirli oranda karıştırılarak, bulamaç haline getirilir. Kullanılan  $ZnCl_2$  çözeltisinin derişimi, üretilecek olan aktif kömürün cinsine bağlı olup, % 60'lık bir çözelti için en uygun karıştırma oranı 1:1 dir. Karışım dönen fırınlarda  $500^\circ C$  de ısıtarak kurutulur. Daha sonra kalsinasyon için  $700-900^\circ C$  ye çıkılır. Aktifleştirme süresi, hammadde türüne göre değişmektedir. Bu arada aktifleştiricilerin bir kısmı, gazlarla

beraber uçar ve bunlardan bir kısmı geri kazanılır. Kalsinasyon sonunda karışım kızgın halde fırından alınarak yağ ekstraksiyona tabi tutulur. Ekstraksiyon HCl ile yapılır ve sonra su ile yıkama uygulanır. Bu aşamada, aktifleştiricilerin arta kalan kısmı da geri kazanılır. Daha sonra madde, yüzeyinin daha da genişletilmesi veya istenilen şekle getirilmesi istenirse, su buharı ile 500 °C de muamele edilir.  $ZnCl_2$  yerine başka kimyasal maddelerde kullanılır ve aktifleştirme biçimi de değişik olabilir. Fakat bu çalışma şekilleri, ancak özel türde aktif kömür üretiminde söz konusudur. Örneğin  $ZnCl_2$  yerine,  $H_2SO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $P_2O_5$ ; HCl,  $AlCl_3$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  veya NaOH kömürleştirilecek maddeye etki ettirilir, hammadde olarak da yerine göre nişasta, mısır koçanı, melas, bitki tohumları ve sellüloz sanayii artıkları kullanılabilir. Örneğin, collaktivit adı altında piyasaya sürülen aktif kömür cinsi, odunun testere talaşının otoklavda 160-200 °C de der.  $H_2SO_4$  veya oleum ile aktifleştirilmesi ile elde edilen macun şeklinde bir maddedir. Bu kömür, şeker şuruplarının rengini gidermek için kullanılır.

Bu konu ile ilgili olarak yapılan bir çalışma da çığitlerden aktif kömür elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta aktif hale getirilen çığit'in, iyot, metilen mavisi ve fenol'ü adsorbe etme kapasitesine bakılmıştır. İyot ve metilen mavisinin adsorpsiyonunun, aktivasyonun yükseltilmesi ile arttığı görülmüştür. Fenol'ün iyi bir adsorbe olabilmesi için, çığitin, mineral asitleriyle muamele edilmesi gerektiği görülmüştür. Bu şekilde hazırlanan aktif kömürler, ilaç sanayiinde kullanılabilir. Basore ve Schweickhard ad-

lı araştırmacılar 1931 yılında kepek artıkları ile çalışmalar yapmışlardır. Ksiloz'un ekstraksiyonu sonunda artan kepekten hazırlanan aktif kömür, iyot adsorpsiyonu için bir temel oluşturmuştur. Çalışmanın optimum koşulları bir seri n deneyle bulunmuştur. Fenol ve iyot adsorpsiyon testleri sonuçlarından verim ne olursa olsun en iyi karbonlaştırmanın, 600-650 C de olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklığın altında ve üstündeki ısı işlemlerinde daha düşük kalitede kömürlere elde edilmiştir. En iyi sonuçların ise 25 C den 600 C ye yükselmenin 2 saatte olduğu ve maksimum karbonlaştırma sıcaklığında, optimum ısıtma süresinin 4 saat olduğu belirtilmektedir.

Bu araştırmacılar fenol adsorpsiyonunu, A.W.W.A.'nin (American Water Works Association) tavsiye ettiği kolorimetrik yöntemle tayin etmişlerdir.

İyot adsorpsiyonunda, aktif kömürle karıştırılan iyot çözeltisi szldkten sonra tiyosülfatla titre edilerek adsorplanan iyot bulunmuştur.

Metilen mavisi için yapılan çalışmada da szntde kalan metilen mavisi kolorimetrik olarak belirlenmiş, ancak bu testin güvenirliliği tartışma konusu olmuştur. Daha iyi sonuç, iyot titrasyonu yöntemiyle bulunmuştur.

İyot ve metilen mavisi'ni kolayca adsorplayan kabuk kmrlерinin, fenol adsorpsiyonu açısından nispeten inaktif olduğu belirtilmiştir. Ancak yapılan ön deneylerde, aktivasyon işlemi sonunda, kömürün, asitle muamele edilmesiyle, fenol adsorplama yeteneğinin arttığı grlmştir. Bunun i-

çin, kömür % 4'lük HCl ile 10 dakika kaynatılır, su ile yıkanır, kurutulularak 200 mesh elekten geçirilir. Aktifleştirmede kullanılan hammaddenin, aktivasyondan önce ve sonra, iki kez asitle muamele edilmesiyle fenol adsorplama kapasitesinin önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir ( Musser 1940).

Bir başka çalışmada, doğal kömürden ve hindisten ceviz kabuğundan elde edilen aktif kömürler, p-nitrofenol, 2,4-diklorfenol, sodyum dodesilbenzensülfonat ve sodyum ligninsülfonat adsorpsiyonu açısından karşılaştırılmıştır. Doğal kömürden elde edilen aktif kömür 1. ve 3. sıradaki bileşiklere karşı uygun bir adsorban olmazken, hindistan cevizinden elde edilen kömür, son iki bileşiğe karşı uygun bir adsorban olmuştur.

#### 1.9. Aktif Kömürlerin Kullanım Alanları ( Shreeve 1966)

Aktif kömürlerin kullanım alanları çok fazladır. Ancak, daha önce de belirtildiği gibi, bütün amaçlar için etkili olan bir aktif kömür yoktur. Genel olarak kullanım alanları, aşağıda maddeler halinde verilmiştir .

##### I. Buhar ya da gaz adsorpsiyonunda.

1. Askerî ve endüstriyel gaz maskelerinde ve diğer aletlerde adsorban olarak,
2. Doğal gazdan benzinin kazanılmasında,
3. Hava gazından benzenin kazanılmasında,
4. Suni elyaf, kauçuk, sunî deri, şeffaf kâğıt, film ve plastik üretimi gibi endüstriyel proseslerde, çözücü ekstraksiyonu, kuru temizlemecilik ve basımevlerinde kullanılan, buharlaşabilen çözücülerin geri kazanılmasında,
5. Hidrojen, azot, helyum, asetilen, amonyak, karbon di-

oksit ve karbo monoksit gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılmasında,

6. Sentez gazlarından kükürt bileşiklerinin ve diğer safsızlıkların uzaklaştırılmasında,

7. Havadaki kötü kokuların uzaklaştırılmasında,

8. Havadaki ClCN, radyoaktif florür gibi zehirli gazların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

## II. Sıvıların Saflaştırılmasında ve Renklerinin Giderilmesinde.

1. Şeker kamışı, şeker parçarı, glukoz ve diğer şekerli ürünlerin rafinasyonunda,

2. Sirke, kakao yağı, pektin, meyva suları ve alkollü içkiler gibi gıda ürünlerinden kötü kokuların uzaklaştırılmasında,

3. Tıbbî ve asit içeren kimyasal ürünlerden kötü kokuların uzaklaştırılmasında,

4. Suyun renginin, hoş olmayan tadının ve kokusunun uzaklaştırılarak saflaştırılmasında,

5. Çizeltiilerden altın, gümüş gibi metallerin uzaklaştırılması işleminde kullanılmaktadır.

## III. Katalizatör ve Katalizatör Destek Maddesi Olarak.

1. Vinil klorürün üretilmesi için  $HgCl_2$  katalizatörüne destek maddesi olarak,

2. Vinil asetatın üretilmesinde çinko asetat katalizatörüne destek maddesi olarak,

3. Fosgen üretiminde,

4. Hidrojenasyon katalizatörü için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır.

## IV. Tıp Alanında

1. Vücuttaki gaz, toksin ve zehirlerin adsorpsiyonunda,
2. Haricî tıpta ülser ve yaralardan korunmak için adsorban olarak kullanılmaktadır .

V. Gazlardan civayı adsorbe etmek için kullanılır (Bozalı 1988)

Renk giderici aktif kömürün, çok geniş bir yüzey alanı ve gözenek hacmi bulunması nedeniyle, odun kömüründen yüz kez ve kemik kömüründen en az kırk kez daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Aktif kömürün adsorbe ettiği maddelerin sayısı ve miktarı çok fazladır. Karbon tetraklorür, benzen ya da benzin buharlarının, ağırlıklarının dörtte bir oranında ki aktif kömürle bile çok fazla adsorbe edildiği belirtilmektedir. Aktif kömür tarafından adsorbe edilen bu tür maddeler, yeniden kazanılıp kullanılmaktadırlar. Adsorpsiyon, yüzey alanı ve gözenek hacmine bağlı olan fiziksel bir olaydır . Adsorbe edilen moleküllerin miktarı, aktif kömürün gözenek yapısı ile sınırlıdır, ancak bu sınırlılık, aktif kömürün yüzey alanının genişletilmesiyle azaltılmıştır.

Aktif kömür daha çok; ilaçlardan, kimyasal maddelerden, alkollü içkilerden, sıvı yağlardan, bitkisel ve hayvansal ürünlerden, içme sularından istenmeyen koku ve tatların uzaklaştırılmasında ve çeşitli çözeltilerin temizlenerek saflaştırılmasında kullanılmaktadır .

Aktif kömür, birçok zehirli gazı adsorplama yeteneğinden dolayı, ilk kez askeri gaz maskelerinde kullanılmıştır. Şimdi ise, hem askerî hem de endüstriyel gaz maskelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

### I.10. Çalışmanın Amacı

Malatya yöresinde kayısı üretimi oldukça fazladır. Bu çalışma yapılmadan önce yörede yapılan bir araştırmada; meyva kısmından ayrılan çekirdekler kırıldıktan sonra toplanan kabukların sadece yakıt amacıyla kullanıldıkları öğrenilmiş olup, değerlendirilmeleri ile ilgili bir çalışma yapılmadığından, bunların ekonomik yönden değerlendirilmesini sağlamak amacıyla böyle bir çalışma yapılmıştır.

Kayısının asıl bileşiminin pentozanlardan ibaret olduğu belirtilmektedir. Pentozanların mineral asitler ile hidroliz olması sonunda furfuralın oluştuğu bilindiğinden, furfural için iyi bir kaynak olacağı düşünülmüştür.

Furfural verimi üzerinde; sıcaklığın, zamanın ve hammadde miktarının etkili olduğu bilinmektedir. Ancak, hammadde tanecik büyüklüğünün ve değişen asit derişiminin verim üzerine ne gibi bir etkisi olduğu incelenmemiş olduğundan, bu konunun da araştırılması amaçlanmıştır.

Pentozanların büyük bir kısmının hidroliz olarak kabuktan ayrılmasıyla, kabukta boş hacimler oluşacağından, kalıntının bir çok kullanım alanı olan aktif kömür için de iyi bir kaynak olacağı düşünülüp, bundan hareketle, sadece yakıt olarak kullanılan kabukların, daha iyi bir şekilde değerlendirilebilmesi amaçlanmıştır.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

Hammadde olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabukları, üreticiler tarafından, kırılarak içleri alınmak üzere gönderilen kırma merkezinden sağlanmış, böylece yörenin her bölgesine ait çekirdeklerin homojen bir karışımı elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer meyva çekirdeği kabukları( erik, şeftali, badem )ve ceviz kabuğu ile mısır koçanı piyasanın değişik kesimlerinden sağlanmıştır.

Deney süresince, sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, çinko klorür, metil alkol, eter, sodyum klorür, sodyum karbonat, magnezyum sülfat gibi anorganik maddeler ile; fenol ve anilin gibi organik maddeler kullanılmıştır. Kullanılan maddelerin hepsi MERK firmasına aittir.

Çekirdek kabuklarını öğütmek için, ALFA 171918 marka değirmen, elemek için, 10, 12, 20, 40,60, 100, 200 ve 4 mesh elekler, fırın olarak, FN 400 Nüve marka fırın, çalkalama işlemi için Hetofrig 160 rpm marka çalkalayıcı, tartım işlemleri için de, Mettler PE 1600 marka elektronik, Sartorius 2432 marka teraziler, süzme işlemleri için mikro süzgeç ( $0,2\mu\text{m}$ ) kullanılmıştır.

NMR spektrumları Varian EM-360 L spektrometresi ile, absorpsiyon spektrumları PERKIN 550 Model spektrofotometresi ile alınmıştır.

Çekirdek kabukları normal basınçta hidroliz edilerek (m neral asitlerle), su buharı ile sürüklenen furfural normal damıtma düzeneği ile bir toplama kabında toplanmış, fraksiyonlu kolonda damıtılarak çözültiden ayrılmıştır. Daha sonra süzme ile, kalıntı çözültiden ayrılmış ve değişik kimyasal reaktiflerle etkileştirilerek aktifleştirme yapılmıştır.

### III. DENEYSEL BÖLÜM

III.1.

Değirmende öğütülerek, 200 mesh elekten geçirilen acı kayısı çekirdeği kabuğundan 150 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Uzerine 475 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi (2,9 M) ilave edildi. Karışımdan iki saatte 360 ml damıtıldı (96 °C).  $Na_2CO_3$  ile nötralleştirildikten sonra, NaCl ile doygun hale getirildi. Bu karışımdan tekrar 255 ml kadari damıtıldı (96 °C). Damıtılan kısmın üzerinde sarı renkte yağimsı tabakaların oluştuğu görüldü. NaCl ile doygun hale getirildikten sonra, eterle ekstraksiyon edildi (30 ml). Eter fazı susuz  $MgSO_4$  ile kurutuldu. Fraksiyonlu kolonda eter uçurularak, furfural ayrılmıştır (155°C). Verim % 4,13.

III.2.

Değirmende öğütülerek, 4 mesh elekten geçirilen acı kayısı çekirdeği kabuğundan 120 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Uzerine 380 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi (2,9 m) ilave edilerek, III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 4,02.

III.3.

Değirmende öğütülerek, 60 mesh elekten geçirilen acı kayısı çekirdeği kabuğundan 100 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Uzerine 250 ml % 5'lik NaOH çözeltisi ilave edilerek, geri soğutucu altında 40 dak. kaynatıldı. Karışım sıcak iken süzülerek ( su trompunda) kabuk kısmı ayrıldı. Sıcak su ile yıkanarak ( 8x250 ) NaOH uzaklaştırıldı ve etüvde 105°C de kurutuldu ( 90 gr.). Litrelik balona kondu. Uzerine 317 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi ilave edildi (2,9 M). III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 0,45.

III.4.

Değirmende öğütülerek, 60 mesh elekten geçirilen acı kayısı çekirdeği kabuğundan 100 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Uzerine 317 ml  $H_3PO_4$  çözeltisi (2,34 M) ilave edilerek III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 0,6.

III.5.

Değirmende öğütülerek, 200 mesh elekten geçirilen tatlı kayısı çekirdeği kabuğundan 150 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Uzerine 475 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi (2,9 M) ilave edildi. III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 3,53.

III.6.

Değirmende öğütülerek, 12 mesh elekten geçirilen tatlı kayısı çekirdeği kabuğundan 150 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Uzerine 475 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi (2,9 M) ilave edildi. III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 2,96.

III.7.

Değirmende öğütülmeksizin, kırma merkezinden alındığı gibi kullanılan tatlı kayısı çekirdeği kabuğundan 150 gr. örnek alınarak, III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 2,76.

III.8.

Değirmende öğütülerek, 100 mesh elekten geçirilen tatlı kayısı çekirdeği kabuğundan 100'er gr. lık örnekler alınarak, litrelik balona kondu. Uzerine değişik derişimlerdeki  $H_2SO_4$  çözeltisinden 317'şer ml alınarak, III.1. deki yöntemle furfural elde edilmeye çalışıldı. Kullanılan asit derişimi ve elde edilen furfural miktarları aşağıdaki çizelge I.3. de verilmiştir.

Asit derişimi (M)	% Furfural
0,59	—
1,18	0,35
1,77	1,02
2,37	1,90
2,90	3,33
18,40(750 ml)	—

Çizelge I.3. Furfural verimi üzerine asit derişiminin etkisi.

### III.9.

Değirmende öğütülerek 200 mesh elekten geçirilen şeftali çekirdeği kabuğundan 150 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Üzerine 475 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi (2,9 M) ilave edilerek, III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 3,16.

III.10. Değirmende öğütülerek 200 mesh elekten geçirilen can eriği çekirdeği kabuğundan 150 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Üzerine 475 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi (2,9 M) ilave edilerek, III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 3,85.

### III.11.

Değirmende öğütülerek, 200 mesh elekten geçirilen acı badem çekirdeği kabuğundan 150 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Üzerine 475 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi (2,9 M) ilave edilerek, III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 4.

### III.12.

Değirmende öğütülerek, 12 ve 20 mesh elekten geçirilen mısır koçanından 100 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Üzeri-

ne 550 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi ilave (2,9 M) edildi. III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 4,78.

### III.13.

Değirmende öğütülerek, 10 mesh elekten geçirilen ceviz kabuğundan 100 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Üzerine 317 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi (2,9 M) ilave edilerek, III.1. deki yöntemle furfural elde edildi. Verim % 2,68.

### III.14.

#### III.14.1.

Değirmende öğütülerek, 200 mesh elekten geçirilen acı badem çekirdeğinden 60 gr. örnek alınarak, litrelik balona (üç boyunlu) kondu. Üzerine 750 ml  $H_2SO_4$  (18,4 M) ilave edildi. Karışım 160-165 °C de 2 saat tutularak, cam pamuğu üzerinden süzülür. Süzüntüden furfural elde edilmeye çalışıldı. Ancak, sonuç alınamadı.

#### III.14.2.

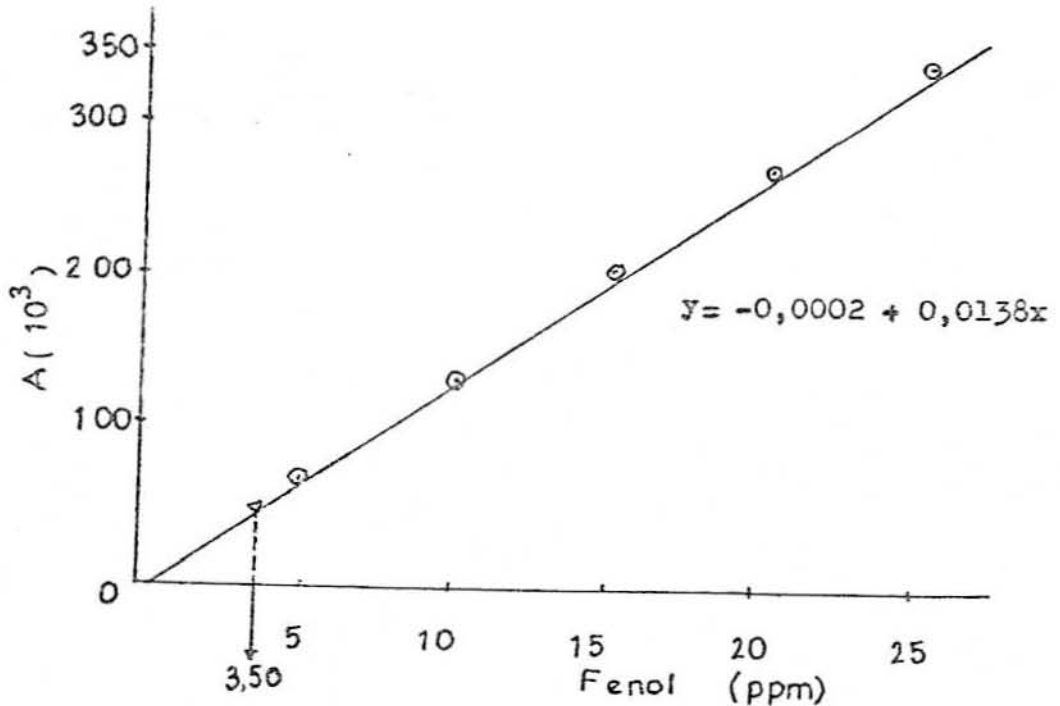
Değirmende öğütülerek, 200 mesh elekten geçirilen acı badem çekirdeği kabuğundan 50 gr. örnek alınarak, litrelik balona kondu. Üzerine 350 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi (0,136 M) ilave edildi. Uzun bir deney süresi ( 8 saat) sonunda, 110 ml damıtılarak, III.1. deki yöntemle furfural elde edilmeye çalışıldı. Ancak, sonuç alınamadı.

### III.15.

Deney III.3. de kullanılarak, furfuralı alınan acı kayısı çekirdeği kabuğu, su trompunda süzülerek ayrıldı. Su ile yıkılarak ( 6x250 ml) asidi giderildi. Etüvde 110 °C de kurutulularak aşağıdaki işlemler yapıldı.

### III.15.1.

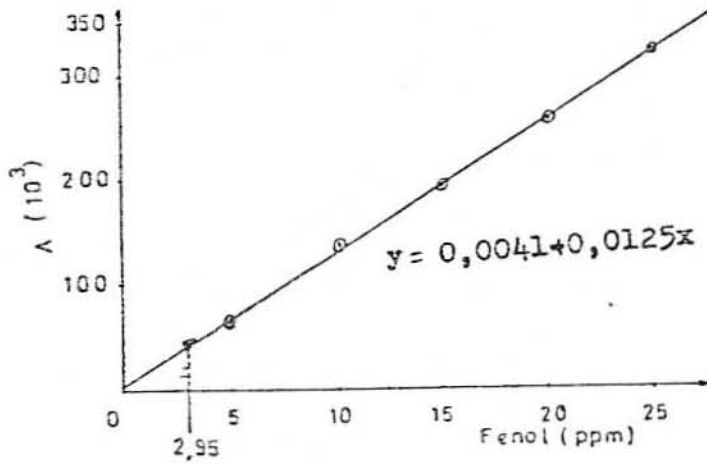
Etüvde kurutulmuş kabuktan 8 gr. örnek alınarak, porselen krozeze kondu. İkinci bir krozeyle ağzı kapatılarak fırına yerleştirildi ve 2 saatte 500°C ye çıkıldı. 500-550 °C sıcaklıkta 1,5 saat bekletildi. Soğutuldu. % 52,5 bir kayıpla kömür elde edildi. Bundan 0,1 gr. örnek alınarak 10 ml 20 ppm, fenol çözeltisi ile 1,5 saat çalkalayıcıda çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra, önce kaba süzgeç kâğıdından, sonra da mikro süzgeçten süzülerek, UV spektrofotometresinde ölçüm alındı. Standart çözelti olarak, fenolün 5; 10; 15; 20; 25 ppm. lik çözeltileri kullanıldı. Sonuçta çözeltide kalan fenolün absorbansı ölçülerek, kömür tarafından adsorplanan fenol miktarı hesaplandı. Adsorplanan fenol % 82,5 olarak bulundu. Elde edilen sonuç aşağıdaki şekil III.1. de gösterilmiştir.



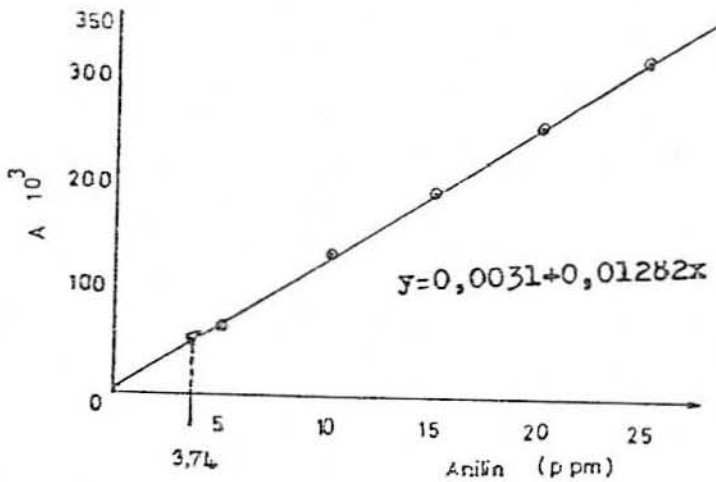
Şekil III.1. III.15.1. yöntemine göre elde edilen kömürle muamele edildikten sonraki fenol absorbansı.

III.15.2.

Deney III.15. de etüvde kurutulmuş kabuktan 20 gr. örnek alınarak, 65 ml. MeOH ile 40 dak. kaynatıldı. Yıkılarak  $110^{\circ}\text{C}$  de kurutuldu. Bundan 8 gr. örnek alınarak, III.15.1. deki işlemler uygulandı. Soğutuldu. % 60 kayıpla kömür elde edildi. Bundan 0,1 gr. örnek alınarak, 10 ml. 20 ppm. fenol ve anilin çözeltileriyle ayrı ayrı karıştırılıp, III.15.1. deki işlemler yapılarak, ölçüm alındı. Adsorplanan fenol % 85,25 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekiller III.2.a. ve III.2.b. de gösterilmiştir. ( Adsorplanan anilin ise % 81,3 olarak bulunmuştur.)



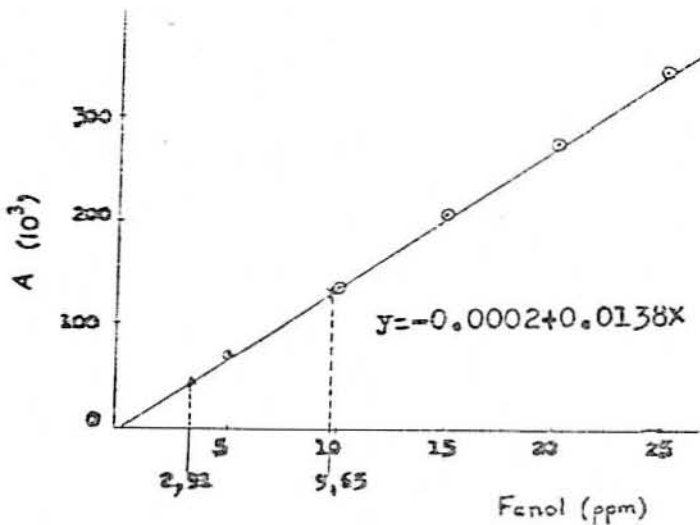
Şekil III.2.a. III.15.2. yöntemine göre elde edilen kömürle muamele edildikten sonraki fenol absorpsiyonu.



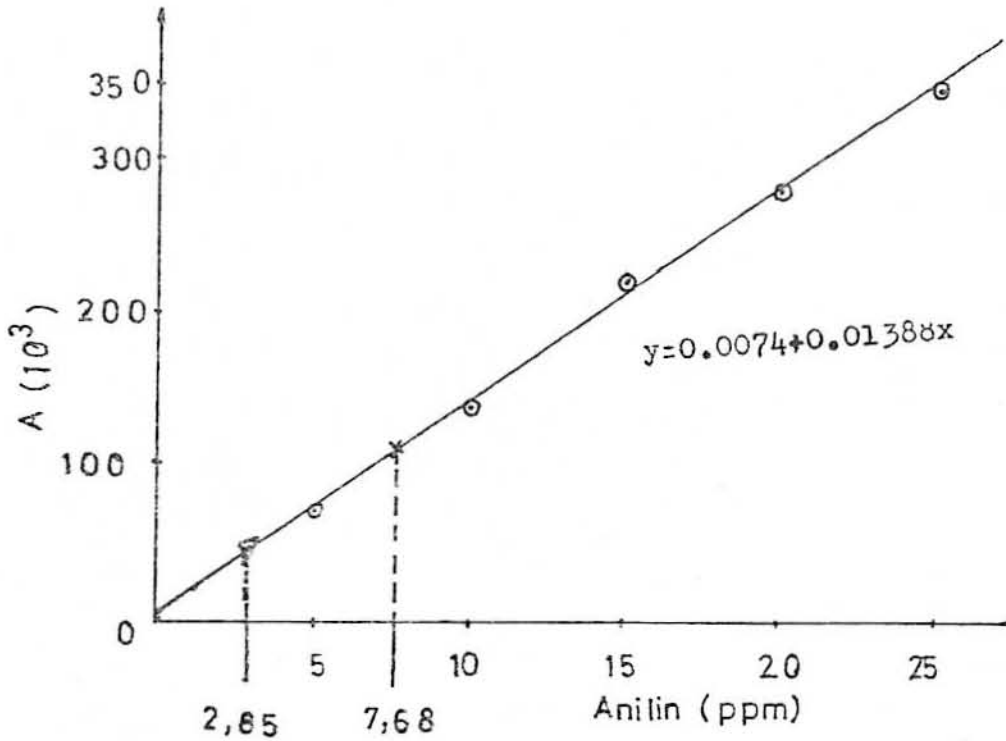
Şekil III.2.b. III.15.2. yöntemine göre elde edilen kömürle muamele edildikten sonraki anilin absorpsiyonu.

III.16.

Deney III.4. yöntemiyle furfuralı alınan acı kayısı çekirdeği kabuğu, su trompunda süzülerek ayrıldı. Su ile yıkılarak asidi giderildi. Etüvde  $110^{\circ}\text{C}$  de kurutuldu. Başlangıçta alınan miktarından  $\sim\%$  30 oranında bir azalmanın olduğu görüldü. Bundan 25'şer gr. lık iki örnek alındı. Örneklerden biri, 100 ml  $\%$  5 lik NaOH çözeltisi ile 40 dak. kaynatıldı. Sıcak iken süzülerek, kabuk kısmı ayrıldı. Sıcak su ile yıkılarak NaOH uzaklaştırılırken, diğer örnek de sıcak su ile yıkandı. Her iki örnek etüvde  $110^{\circ}\text{C}$  de kurutuldu. NaOH ile muamele edilen örneğin ağırlığında  $\sim\%$  35 oranında bir azalma görülürken, diğer örneğin ağırlığında her hangi bir azalma görülmedi. Her ikisinden 6'şar gr. lık örnekler alınarak III.15.1. deki işlemler uygulandı. Soğutuldu.  $\%$  66,7 kayıpla kömürler elde edildi. Fırından çıkarıldıklarında NaOH ile muamele edilen örneğin yüzeyinin beyazlaştığı görüldü. Her iki örnekten 0,1'er gr. alınarak, 10 ml. 20 ppm. anilin ve fenol çözeltileri ile karıştırılıp, III.15.1. deki işlemler yapılarak, ölçüm alındı. Adsorplanan fenol, sırayla,  $\%$  85,25 ve  $\%$  51,25; anilin ise sırayla,  $\%$  85,75 ve  $\%$  61,60 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar, aşağıdaki III.3.a. ve III.3.b. şekilleriyle gösterilmiştir.



Şekil III.3.a. III.16. yöntemine göre elde edilen kömürle muamele edilen kömürle muamele edildikten sonraki fenol absorpsansı.  
x: NaOH ile muamele edilen, örneğe ait.



Şekil III.3.b. III.16. yöntemine göre elde edilen kömürle muamele edildikten sonraki anilin absorbansı.

x: NaOH ile muamele edilen örneğe ait,

∇: NaOH ile muamele edilmeyen örneğe ait absorbans

değerlerini göstermektedir.

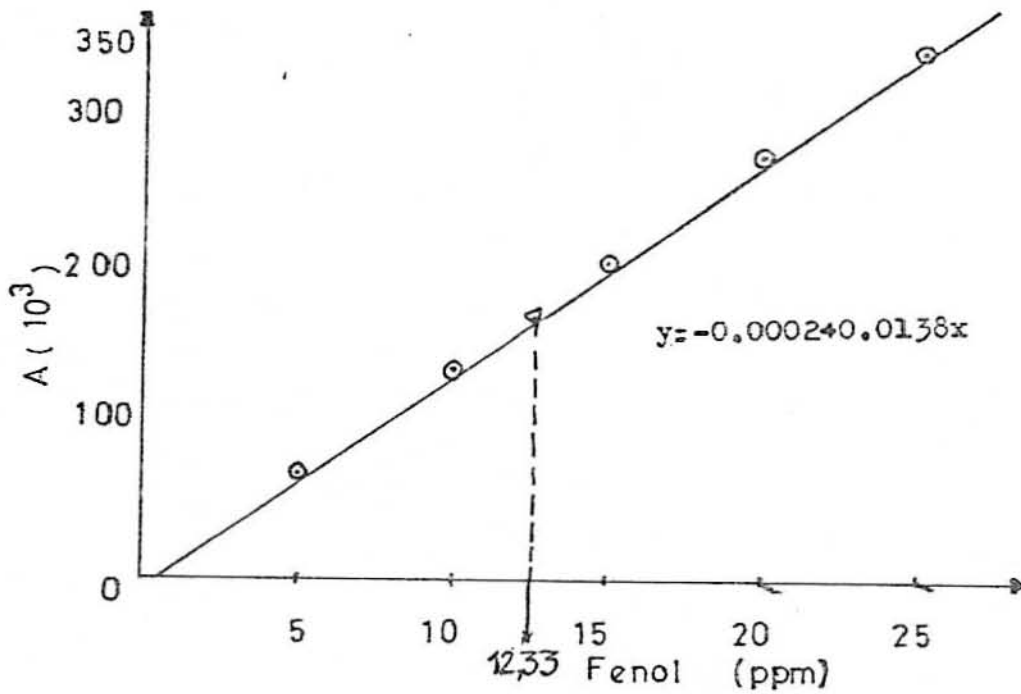
### III.17

Deney III.1. de kullanılarak, furfuralı alınan acı kayısı çekirdeği kabuğu, su trompunda süzülerek ayrıldı. Su ile yıkılarak asidi giderildi. Etüvde 110°C de kurutuldu. Başlangıçta alınan miktarından ~ % 40 oranında bir azalmanın olduğu görüldü. Bundan 35 gr. örnek alınarak, 100 ml % 5'lik NaOH çözeltisiyle 40 dak. kaynatıldı. Sıcak iken süzülerek kabuk kısmı ayrıldı. Sıcak su ile yıkılarak NaOH uzaklaştırıldı. Etüvde 110 °C de kurutuldu. % 11 oranında bir azalmanın daha olduğu görüldü. Etüvden çıkarıldığında, toz haldeki çe-

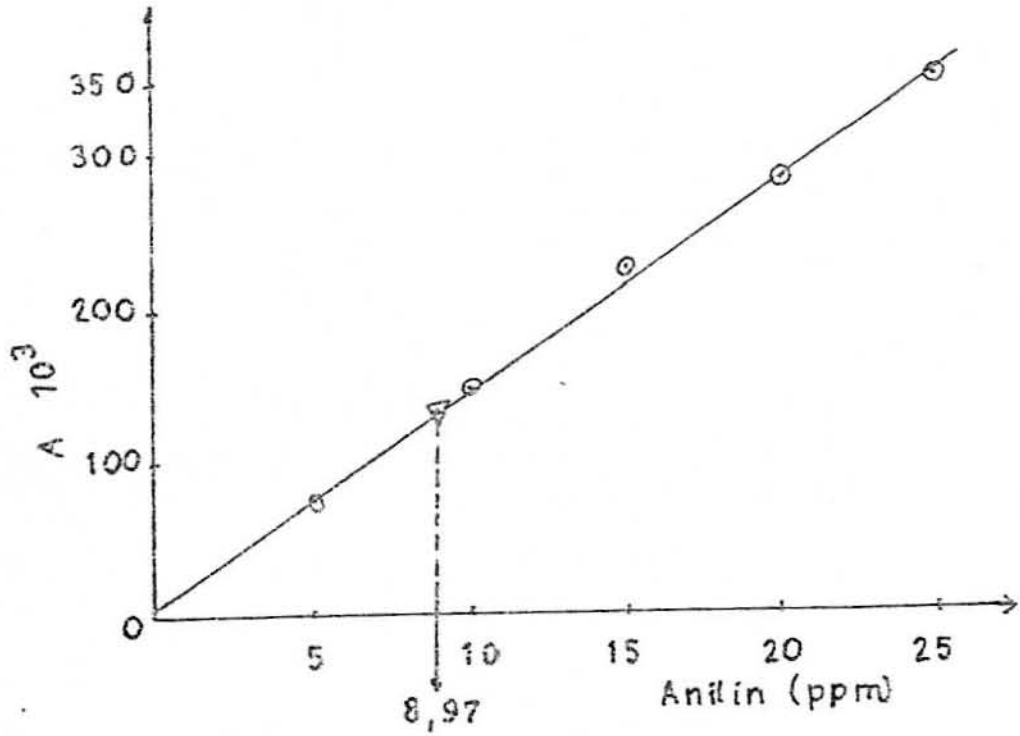
kirdeğin, sert bir yapıya dönüştüğü görüldü. Havanda toz hale getirilerek, 200 mesh elekten geçirildi. Sırayla şu işlemler yapıldı.

### III.17.1

6 gr. örnek alınarak, fırına kondu. III.15.1. deki işlem sırası uygulandı. Soğutuldu. % 49 kayıpla kömür elde edildi. 0,1 gr. iki örnek alınarak, 10 ml. 20 ppm. fenol ve anilin çözeltileriyle karıştırılıp, III.15.1. deki işlemler yapılarak ölçüm alındı. Adsorplanan fenol, % 38,35; anilin ise, % 55,15 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar, aşağıdaki III.4.a ve III.4.b. şekilleriyle gösterilmiştir.



Şekil III.4.a. III.17.1. yöntemine göre elde edilen kömürle muamele edildikten sonraki fenol absorbansı.



Şekil III.4.b. III.17.1. yöntemine göre elde edilen kömürle muamele edildikten sonraki anilin absorbanansı.

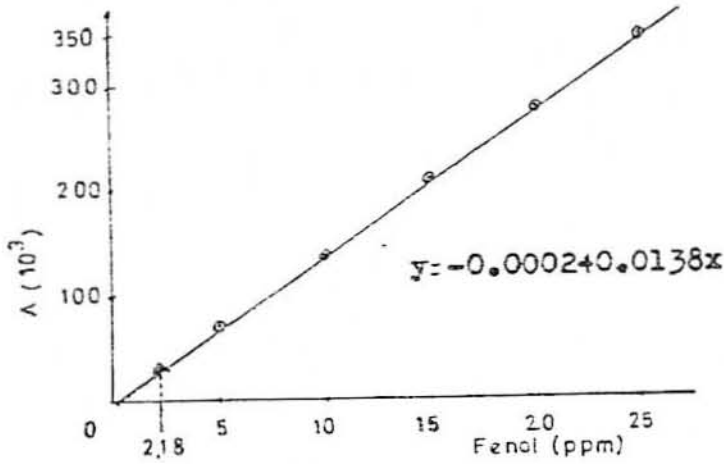
### III. 17.2.

Deney III.17. de etüvden çıkarıldıktan sonra havanda döğüle- rek toz hale getirilen kabuktan, 3'er gr. iki örnek alındı. Bunlardan biri, % 20'lik, diğeri %60'lık 5 ml.  $ZnCl_2$  çözeltisi ile, kroze içinde iyice karıştırılıp bulamaç haline getirildi. Bir başka kroze ile ağzı kapatılarak, III.15.1. deki işlem sırası uygulandı. Soğutulduktan sonra, her iki örnek, 0,1 M HCl çözeltisinin 12 ml. si ile 10 dak. karıştırıldı. Süzüldü. Su ile yıkanarak asidi giderildi. Kurutuldu ( $110^{\circ}C$ ). % 20'lik  $ZnCl_2$  ile muamele edilen örnekten 0,1 gr. alınarak 10 ml 20 ppm. fenol çözeltisi ile ; % 60'lık  $ZnCl_2$  ile muamele edilen örnekten, 0,1'er gr. iki kısım alınarak, bunlardan biri 10 ml. 20 ppm. fenol çözeltisi ile, diğeri 10 ml. 20 ppm. anilin çö-

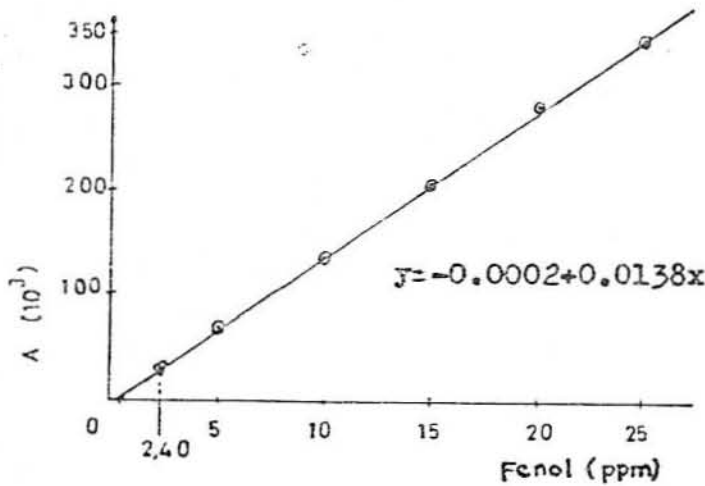
zeltisi ile karıştırılıp, III.15.1. deki işlemler yapılarak ölçüm alındı.

Adsorplanan fenol:

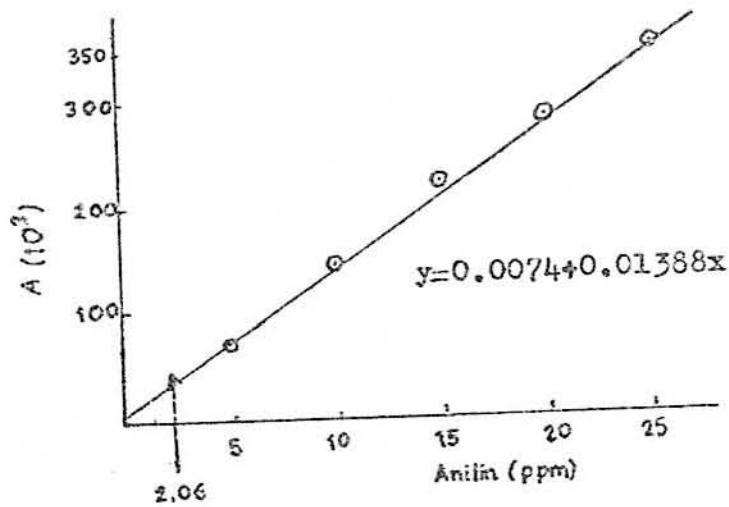
% 20'lik  $ZnCl_2$  çözeltisi ile aktifleştirilen kömür ile, % 89 % 60'lik  $ZnCl_2$  çözeltisi ile aktifleştirilen kömür ile, % 88 olarak, adsorplanan anilin ise, % 89,7 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki III.5.a, III.5.b. ve III.5.c. e-killeriyle gösterilmiştir.



Şekil III.5.a. III. 17.2. de %20'lik  $ZnCl_2$  ile aktifleştirilen kömür ile muameleden sonraki fenol absorpsiyonu.



Şekil III.5.b. III. 17.2. de %60'lik  $ZnCl_2$  ile aktifleştirilen kömür ile muameleden sonraki fenol absorpsiyonu.



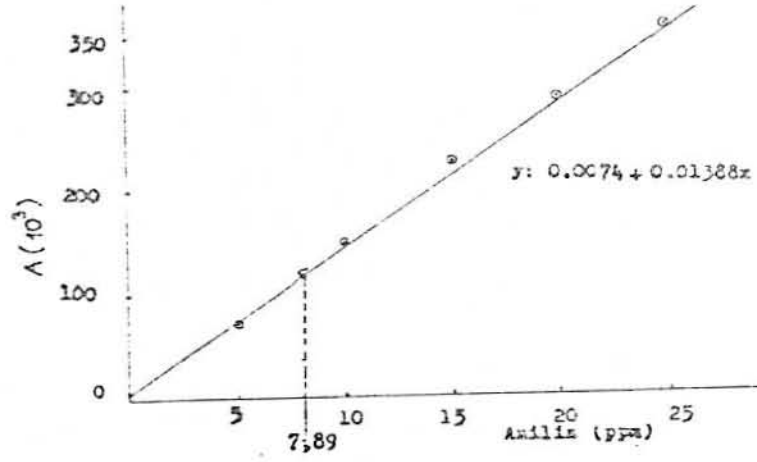
Şekil III.5.c. III.17.2. de % 60'lık  $ZnCl_2$  ile aktifleştirilen kömür ile muameleden sonraki anilin absorpsiyonu.

### III. 18.

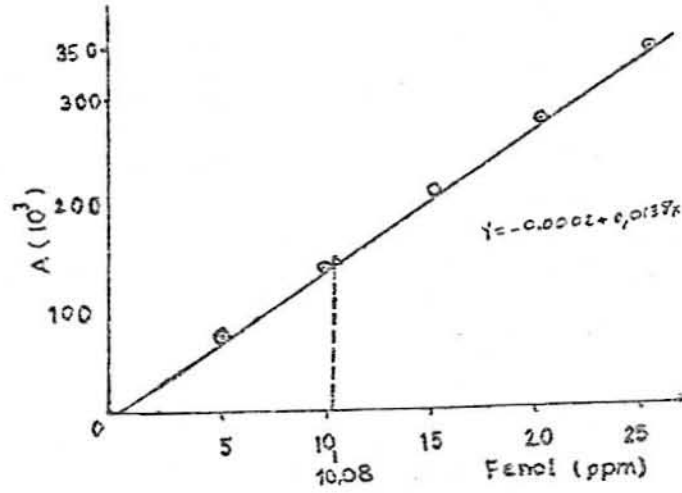
Deney III.17. ce etüvden çıkarıldıktan sonra havanda döğülerek toz hale getirilen kabuktan alınarak aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

#### III.18.1

8,18 gr. örnek alınarak krozeye kondu. İkinci bir krozeyle ağzı kapatılarak fırına kondu. 5 saatte 800 °C ye çıkıldı. 800-900 °C arasında 3 saat bekletildi. Soğutuldu. % 60 kayıpla kömür elde edildi. Fırından çıkarılan kömürün yüzeyinin beyazlaşmış olduğu görüldü. 0,1 gr. iki örnek alındı. Bunlardan biri, 10 ml. 20 ppm. fenol, diğeri 15 ml. 20 ppm. anilin çözeltisi ile karıştırılıp, III.15.1. de yapılan çalkalama ve süzme işlemlerinden sonra ölçüm alındı. Adsorplanan fenol, % 49,6; anilin ise % 60,55 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar, aşağıdaki III.5.a. ve III.5.b. şekilleriyle gösterilmiştir.



Şekil III. 5.a. III.18.1. Yöntemine göre elde edilen kömürle muameleden sonraki anilin absorpsiyonu.



Şekil III.5.b. III.18.1. Yöntemine göre elde edilen kömür- muameleden sonraki fenol absorpsiyonu.

III.18.2.

2,5'şar gr. üç örnek alındı:

I. örnek, 3 ml. % 20'lik  $ZnCl_2$  çözeltisi ile,

II. örnek, 5 ml. % 40'lik  $ZnCl_2$  çözeltisi ile,

III. örnek, 2,5 ml. % 60'lik  $ZnCl_2$  çözeltisi ile üç ayrı kroze içinde iyice karıştırılarak bulamaç haline getirildi. İkinci bir kroze ile ağızları kapatılarak, fırına kondu. III.18.1.

deki işlem sırası uygulandı. Soğutulduktan sonra;

I. örnek 5ml.,

II. örnek 10 ml.,

III. örnek 15 ml. 1M HCl çözeltisi ile 10 dak. karıştırıldı. Su ile yıkanarak asit giderildi. Kurutmak amacıyla tekrar fırına konarak, 2 saatte  $500^{\circ}$  de 2 saat bekletildi. Soğutuldu.

I. örnekten % 79,

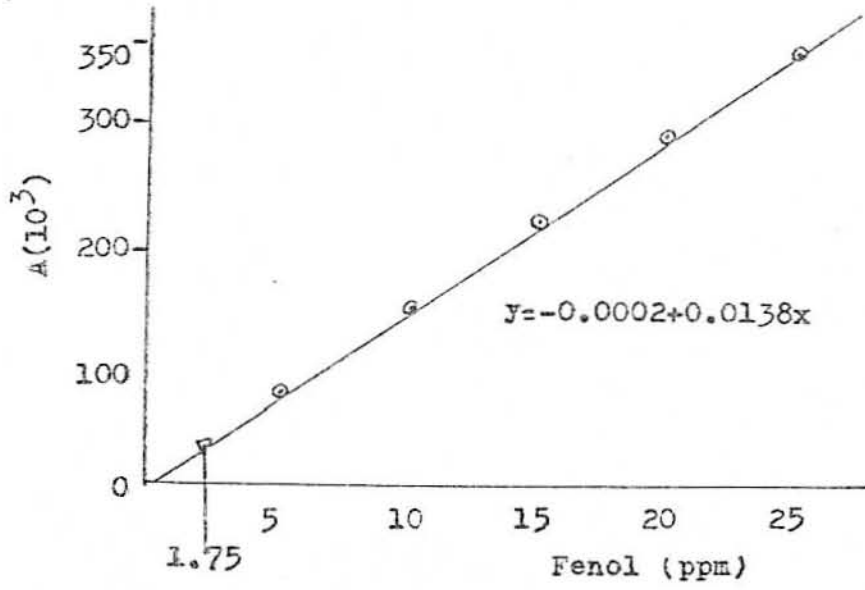
II. örnekten % 79,

III. örnekten % 78 kayıpla kömür elde edildi. Her üç kömürden 0,1'er gr. alınarak, 10 ml. 20 ppm. fenol çözeltisi ile, ayrıca üçüncü örnekten ikinci bir 0,1 gr. alınarak 10 ml. 20 ppm. anilin çözeltisi ile karıştırılıp, III.15.1. deki çalkalama ve süzme işlemlerinden sonra ölçüm alındı.

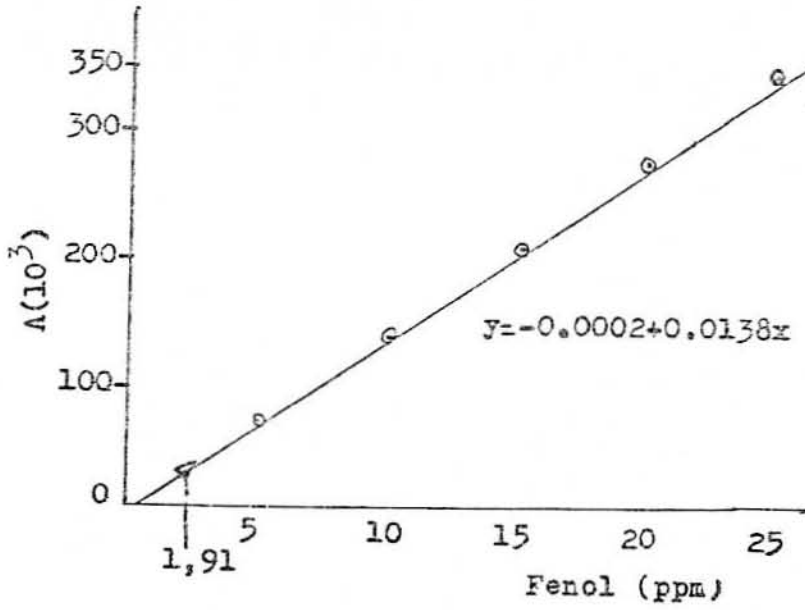
I. örnek ile adsorplanan fenol % 91,25

II. örnek ile adsorplanan fenol % 90,45

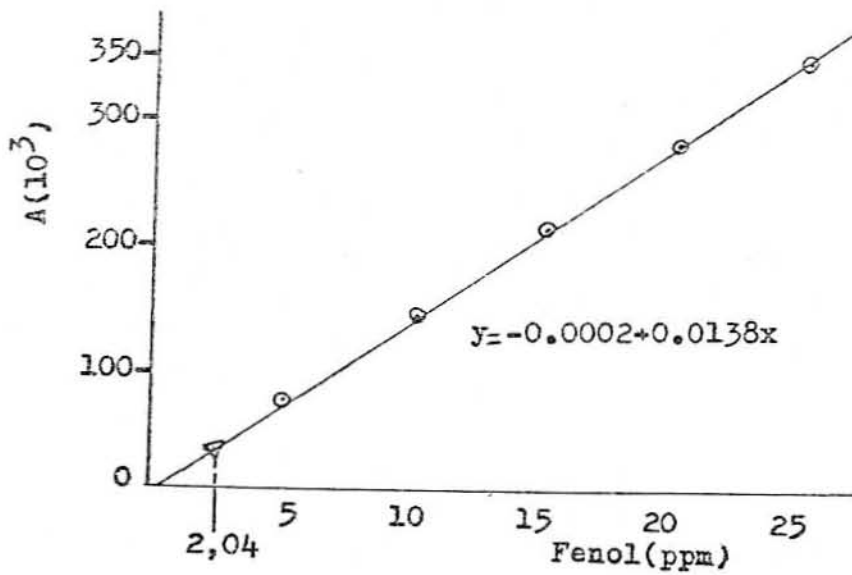
III. örnek ile adsorplanan fenol % 89,80, anilin ise; % 90,40 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki III.6.a., III.6.b., III.6.c. ve III.6.d. şekilleriyle gösterilmiştir.



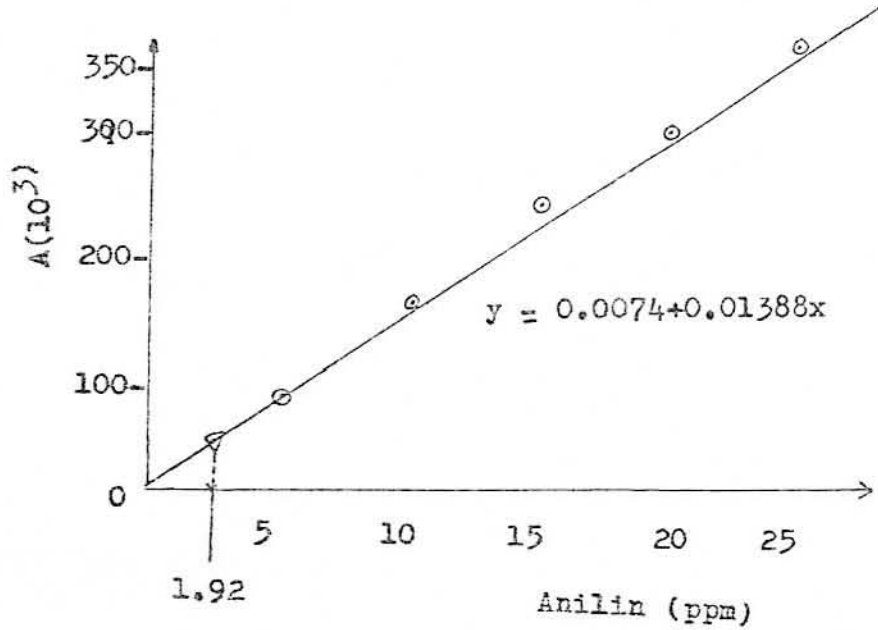
Şekil III.6.a.  
Birinci örnekten elde edilen kömürle muameleden sonraki fenol absorbansı.



Şekil III.6.b.  
İkinci örnekten elde edilen kömürle muameleden sonraki fenol absorbansı.



Şekil III.6.c.  
üçüncü örnekten elde edilen kömürle muameleden sonraki fenol absorbansı.



Şekil III.6.d. üçüncü örnekten elde edilen kömürle muameleden sonraki anilin absorbanası.

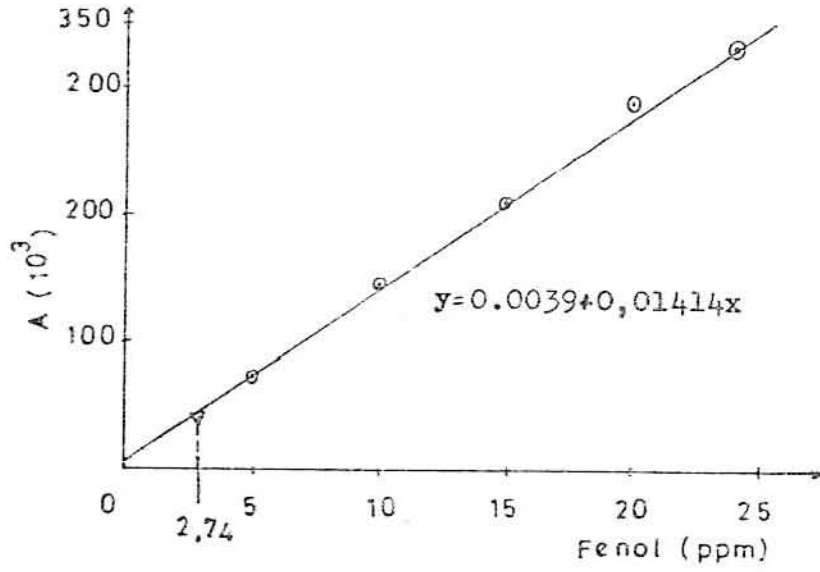
### III.19.

Deney III.1. de kullanılarak furfuralı alınan ve deney III.17. su ile yıkanarak, etüvde kurutulmuş acı kayısı çekirdeği ile aşağıdaki deneyler yapıldı.

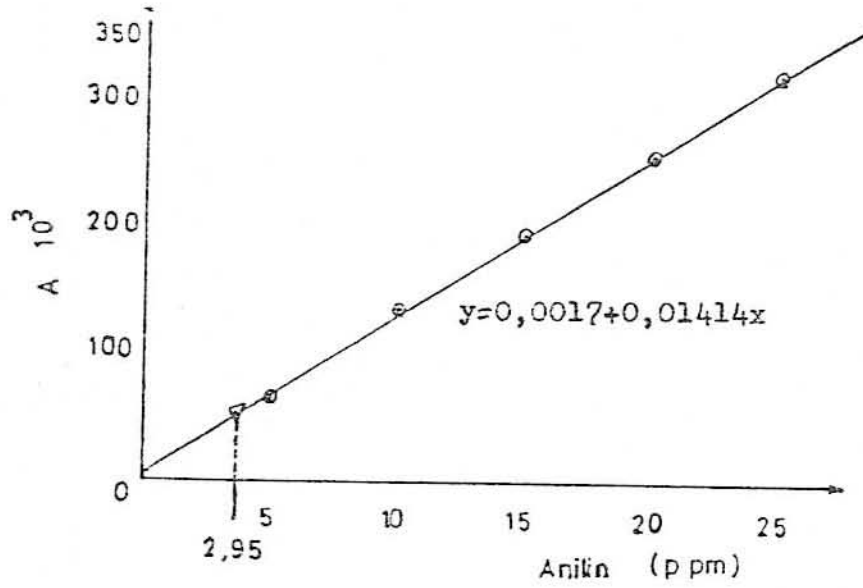
#### III.19.1.

2.5 gr. örnek alınarak, krozeye kondu. Bir başka krozeyle ağzı kapatılarak, III.18.1. deki işlem sırası uygulandı. Soğutuldu. % 40 kayıpla kömür elde edildi. Bundan 0,1 gr. örnek alınarak 10 ml. 20 ppm. fenol ve anilin çözeltileriyle karıştırıldı.

III.15.1. deki çalkalama ve süzme işlemlerinden sonra ölçüm alındı. Adsorplanan fenol, % 86,5 ; anilin ise % 90 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar, III.7.a. ve III.7.b. şekilleriyle gösterilmiştir.



Şekil III.7.a. III.18.1. yöntemine göre elde edilen kömürle muameleden sonraki fenol absorpsiyonu.



Şekil III.7.b. III.18.1. yöntemine göre elde edilen kömürle muameleden sonraki anilin absorpsiyonu.

III.19.2.

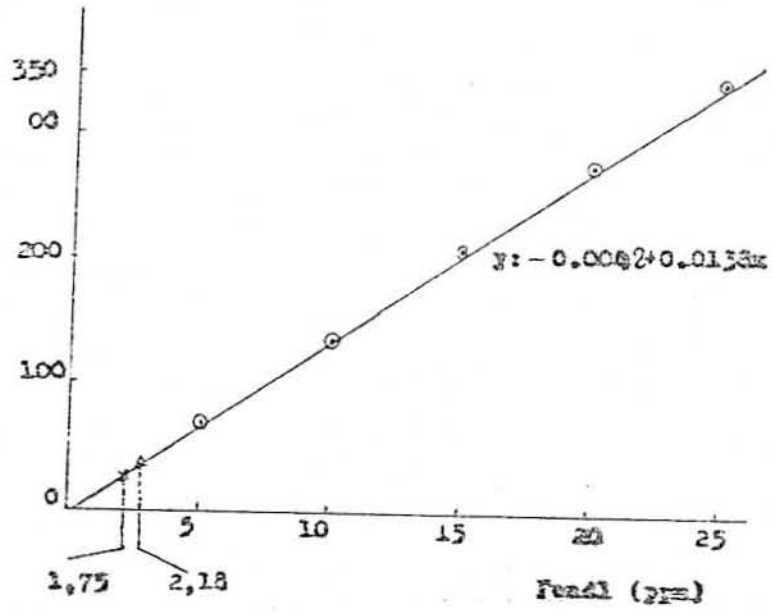
2,5 gr. üç ayrı örnek alındı:

I. örnek 3ml. % 20'lik  $ZnCl_2$  çözeltisi ile,  
 II. örnek 3 ml % 40'lık  $ZnCl_2$  çözeltisi ile,  
 III . örnek 2,5 ml % 60'lık  $ZnCl_2$  çözeltisi ile kroze içinde iyice karıştırılarak bulamaç haline getirildi. İkinci bir kroze ile ağzuları kapatılıp, fırına kondu. III.18.1. deki işlem sırası uygulandı. Soğutulduktan sonra;

I. örnek 5 ml.,  
 II. örnek 10 ml.,  
 III . örnek 15 ml. 1M HCl çözeltisi ile 10 dak. karıştırıldı. Su ile yıkanarak asit giderildi. Kurutmak amacıyla tekrar fırına konarak, 2 saatte  $500^{\circ}C$  ye çıkıldı. Bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi. Soğutuldu.

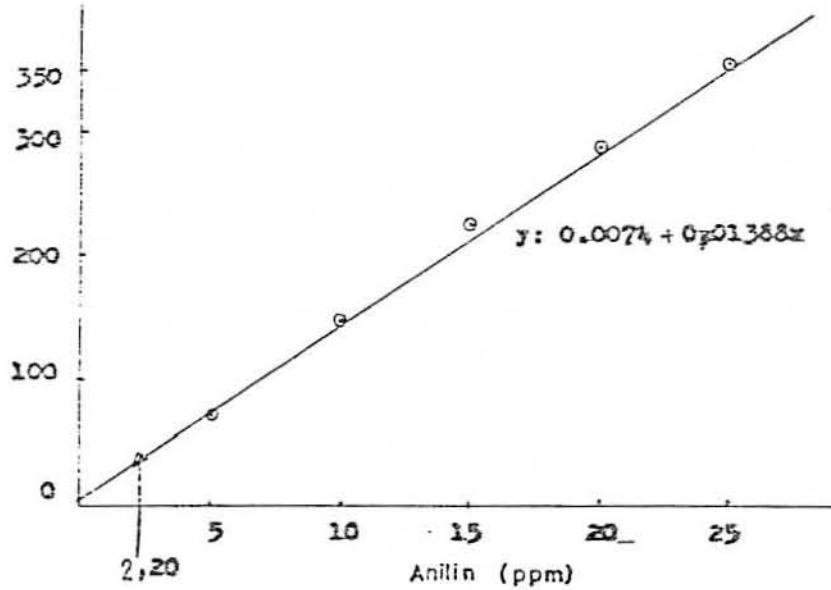
I. örnekten % 68,  
 II. örnekten % 68,  
 III. örnekten % 70 kayıpla kömür elde edildi. Her üç kömürden 0,1'er gr. alınarak, 10 ml. 20 ppm. fenol çözeltisi ile, ayrıca üçüncü örnekten ikinci bir 0,1 gr. alınarak 10 ml. 20 ppm. anilin çözeltisi ile karıştırılıp, III.16.1. deki çalkalama ve süzme işlemlerinden sonra ölçüm alındı.

I. örnek ile adsorplanan fenol % 89,1  
 II. örnek ile adsorplanan fenol % 91.25  
 III. örnek ile adsorplanan fenol % 88,70 ; anilin ise, % 89 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki III.8.a. III.8.b. ve III.8.c. şekilleriyle gösterilmiştir.

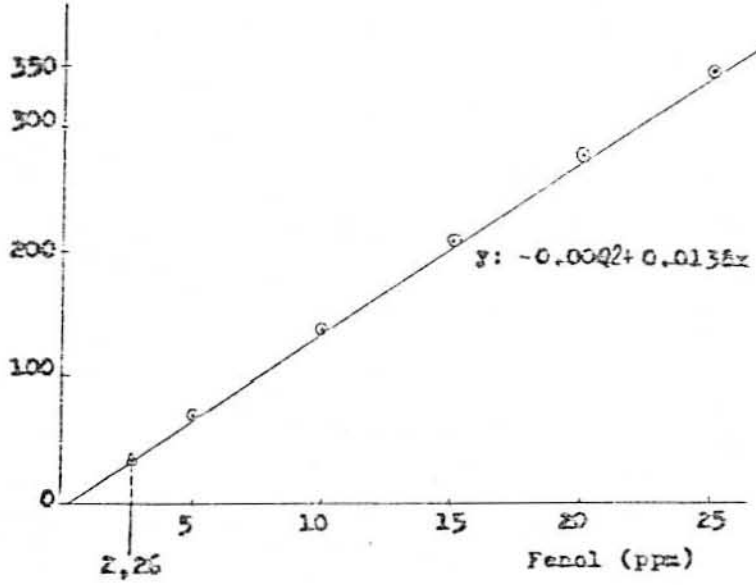


Şekil III.8.a. Birinci ve ikinci örneklerle elde edilen kömürlerle muamele edildikten sonraki fenol absorpsiyonları.

x: Birinci örnekle elde edilen kömürle muamele sonundaki fenol,  $\Delta$ : İkinci örnekle elde edilen kömürle muamele sonundaki fenol absorpsiyonuna aittir.



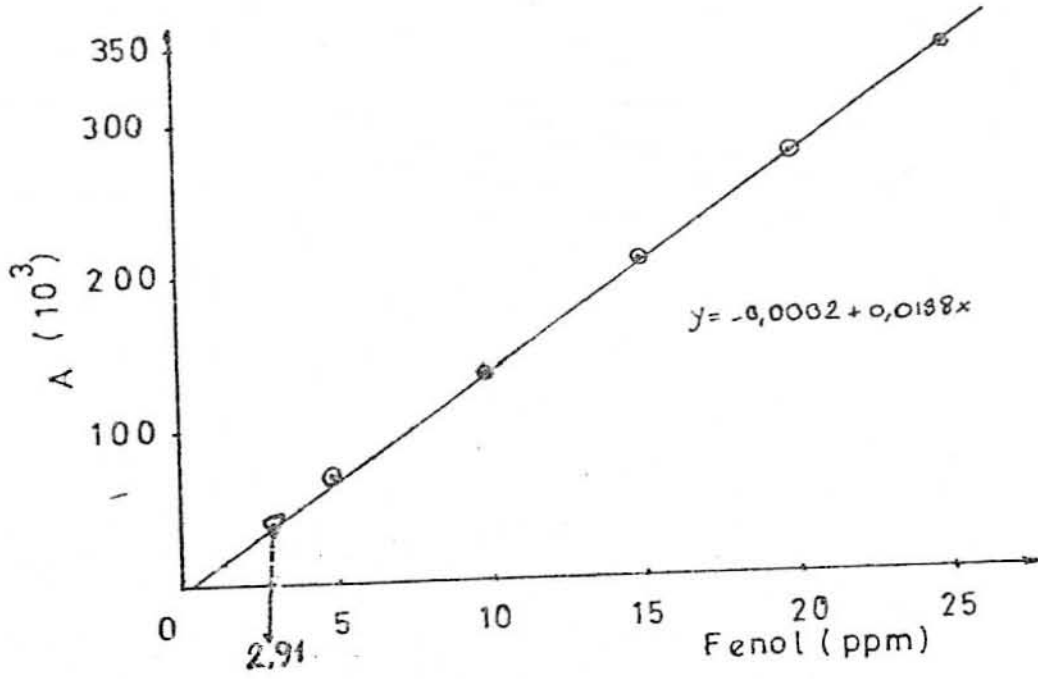
Şekil III.8.b. Üçüncü örnekle elde edilen kömürle muamele edildikten sonraki anilin absorpsiyonu.



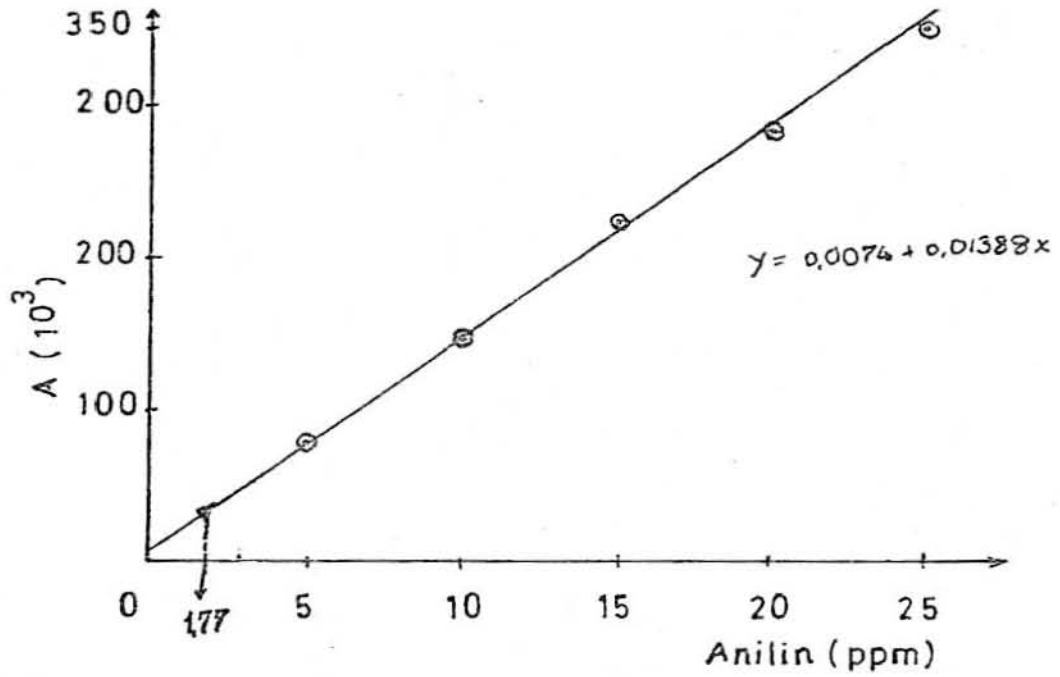
Şekil III.8.c. Üçüncü örnekle elde edilen kömürle muameleden sonraki fenol absorpsiyonu.

### III.20.

Deney III.11. de kullanılarak furfuralı alınan acı badem çekirdeği kabukları, su trompunda süzülerek ayrıldı. Su ile yıkanarak asidi giderildi. Etüvde 110 °C de kurutuldu (70 gr.). Bundan 12,5 gr. alınarak krozeeye kondu. Bir başka krozeyle ağzı kapatılarak fırına kondu. III.18.1. deki işlem sırası uygulandı. Soğutuldu. % 67 kayıpla kömür elde edildi. 0.1 gr. örnek alınarak, 10 ml. fenol ve anilin (20 ppm.) çözeltileri ile karıştırılarak, III.15.1. deki çalkalama ve süzme işlemlerinden sonra ölçüm alındı. Adsorplanan fenol % 85,45 ; anilin ise % 91.15 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki III.9.a. ve III.9.b. şekilleriyle gösterilmiştir.



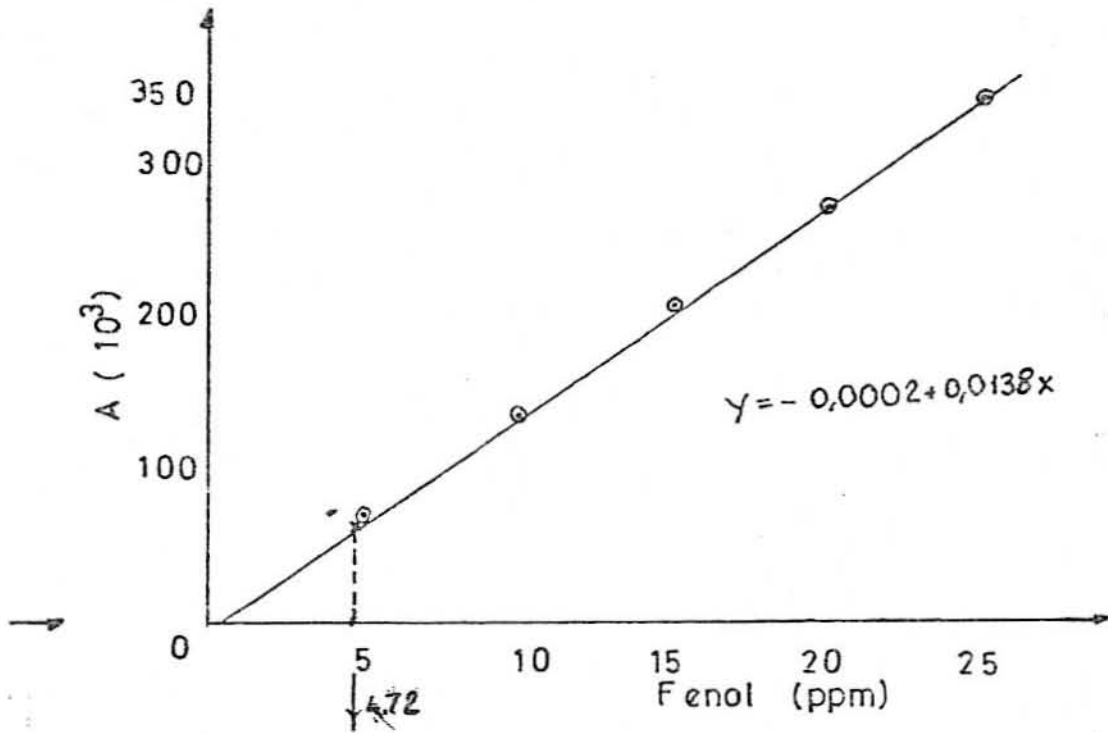
Şekil III.9.a. III.18.1. yöntemiyle elde edilen kömür ile muameleden sonraki fenol absorpsiyonu.



Şekil III.9.b. III.18.1. yöntemiyle elde edilen kömür ile muameleden sonraki anilin absorpsiyonu.

III.21.

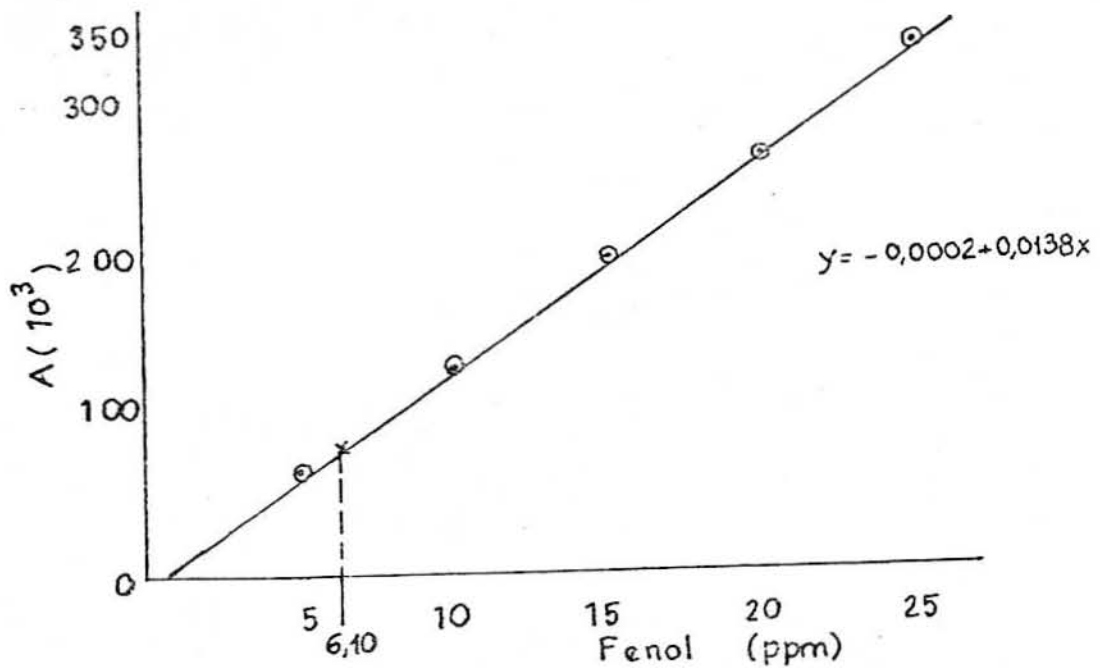
Deney III.9. da kullanılarak, furfuralı alınmış şeftali çekirdeği kabuğu, su trompunda süzülerek ayrıldı. Su ile yıkanarak asidi giderildi. Etüvde 110 °C de kurutuldu. Bundan 4 gr. örnek alındı. Bir krozeyle kondu. Başka bir krozeyle ağzı kapatılarak fırına kondu. III.18.1. deki işlem sırası izlendi. Soğutuldu. % 70 kayıp ile kömür elde edildi. 0,1 gr. örnek alınarak 10 ml. fenol (20 ppm.)çözeltisiyle karıştırıldı. III.15.1. deki çalkalama ve süzme işleminden sonra ölçüm alındı. Adsorplanan fenol % 76,4 olarak bulundu. Elde edilen sonuç, aşağıdaki şekil III.10, da gösterilmiştir.



Şekil III.10. III.18.1. yöntemine göre elde edilmiş olan kömür ile muameleden sonraki fenol absorbansı.

III.22.

Deney III.12. de kullanılarak, furfuralı alınmış mısır koçanından, III.21. deki işlemler uygulanarak, % 81 kayıp ile kömür elde edildi. 0,1 gr. örnek alınarak, 10 ml. 20 ppm. fenol çözeltisiyle karıştırılıp, III.15.1. deki çalkalama ve süzme işleminden sonra ölçüm alındı. Adsorplanan fenol % 69,50 olarak bulundu. Elde edilen sonuç, aşağıdaki şekil III.11. de gösterilmiştir.

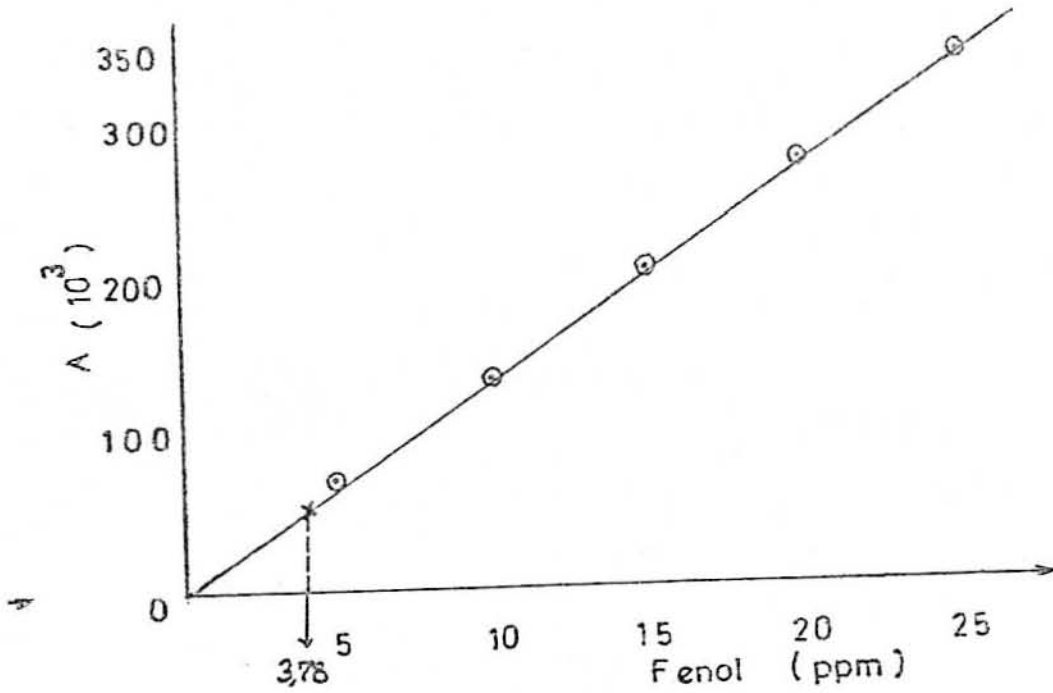


Şekil III.10. III.18.1. yöntemine göre elde edilmiş olan kömür ile muameleden sonraki fenol absorbanansı.

III.23.

Deney III.10. da kullanılarak, furfuralı alınmış olan can eriği çekirdeği kabuğundan, III.21. deki işlemler uygulanarak, % 70 kayıp ile kömür elde edildi. 0,1 gr. örnek alınarak, 10 ml. 20 ppm. fenol çözeltisiyle karıştırılıp, III.15.1. deki çalkalama ve süzme işleminden sonra ölçüm alındı. Adsorplanan fenol % 81,1 olarak bulundu. Elde edilen sonuç, aşağıdaki şekil III.11. de

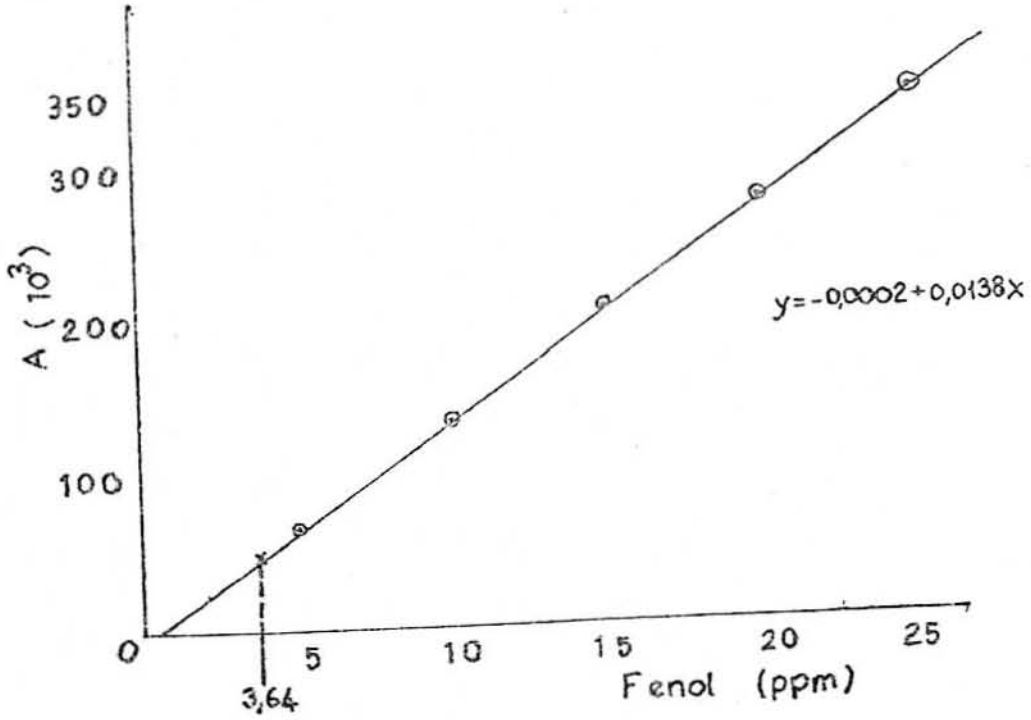
gösterilmiştir.



Şekil III.11. III.18.1. yöntemine göre elde edilmiş olan kömür ile muameleden sonraki fenol absorpsiyonu.

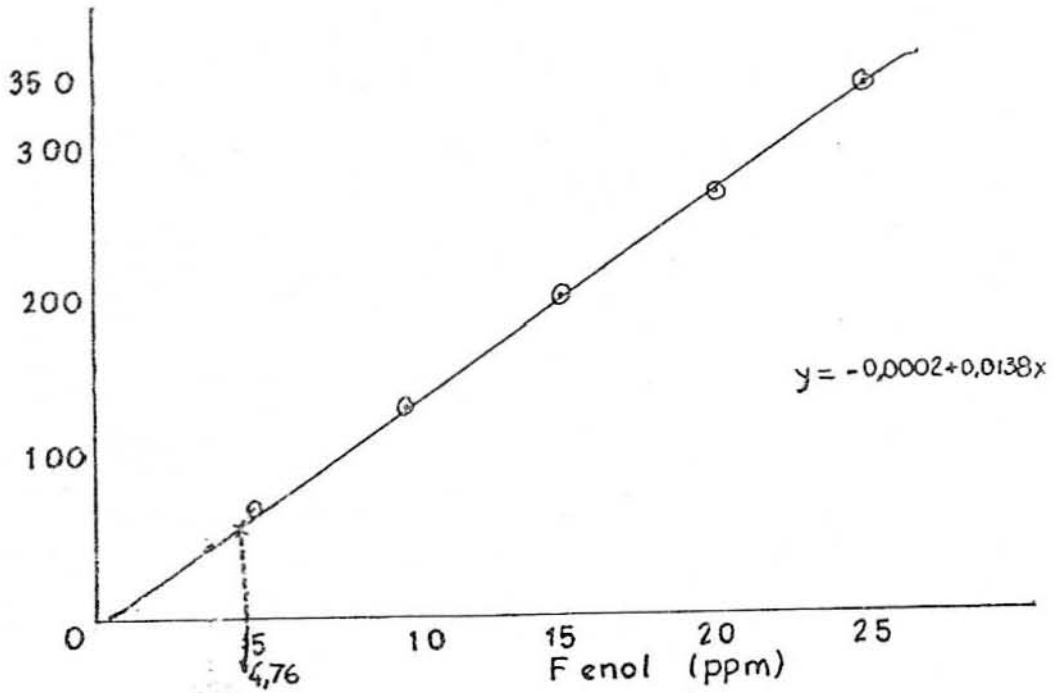
#### III.24

Deney III.13. de kullanılarak, furfuralı alınmış olan ceviz kabuğundan, III.21. deki işlemler uygulanarak, % 75 kayıpla kömür elde edildi. 0,1 gr. örnek alınarak, 10 ml. 20 ppm. fenol çözeltisi ile karıştırıldı. III.15.1. deki çalkalama ve süzme işlemlerinden sonra ölçüm alındı. Adsorplanan fenol % 81,80 olarak bulundu. Elde edilen sonuç, aşağıdaki şekil III.12. de gösterilmiştir.



Şekil III. 12. III.18.1. yöntemine göre elde edilmiş olan kömür ile muameleden sonraki fenol absorpsiyonu.

III.25.Deney III.14.1. de kullanılarak, furfural elde edilmeye çalışılan acı badem çekirdeği kabuğundan, III.21. deki işlemler uygulanarak, % 57 kayıp ile kömür elde edildi. 0.1 gr. örnek alınarak, 10 ml. fenol (20 ppm.) çözeltisiyle karıştırıldı. III. 15.1. deki çalkalama ve süzme işlemlerinden sonra ölçüm alındı. Adsorplanan fenol % 76,2 olarak bulundu. Elde edilen sonuç, aşağıdaki şekil III.13. de gösterilmiştir.



Şekil III.13. III.18.1 yöntemine göre elde edile kömürle muameleden sonraki fenol absorpsiyonu.

### III.26.

Art. 2183 6361040 Charcoal activated pure bilgileri bulunan merk arka aktif kömürden 0,1 gr. iki örnek alındı. Biri, 10 ml. 20 ppm. fenol, diğeri 10 ml. 20ppm. anilin çözeltisi ile karıştırılıp, III.15.1. deki gibi çalkalama ve süzme işlemlerinden sonra ölçüm alındı. Adsorplanan fenol % 94, anilin ise % 93 olarak bulundu.

### III.27.

Deney III.19.1. de aktif hale getirilen kömürden 0,1 gr. örnek alındı. 10 ml. ayarlı iyod çözeltisi ile (0,1843N) karıştırılıp, 1.5 saat çalkalayıcıda çalkalandı. Süzme işleminden sonra, süzüntüde kalan iyot, ayarlı tiosülfat

çözeltisi ile ( 0,1024 N; 10,8 ml.) titre edilerek hesaplandı. Sonuçta, çözeltideki iyotun % 39,75'inin kömür tarafından adsorplandığı görüldü.

İNÖNÜ ÇEVRE BİLİMİ  
GENEL KÜTÜPHANESİ

Sıra No	Elek No	Hammadde	Uygulanan İşlem Sırası	ZnCl <sub>2</sub> (%)	Fırın Sıcaklığı (°)	Adsorplanan Fenol (%)	Adsorlanan Anilin (%)
1	60	A. Kayısı	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		550	82,5	
2	"	"	"	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MeOH	"	85,25	81,3
3	"	"	"	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaOH	"	51,25	61,60
4	"	"	"	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	"	85,25	
5	20B	"	"	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH	"	38,35	55,15
6	"	"	"	"	20	89,00	
7	"	"	"	"	60	88,00	89,7
8	"	"	"	"	900	49,6	60,55
9	"	"	"	"	20	91,25	
10	"	"	"	"	40	90,45	
11	"	"	"	"	60	89,80	90,40
12	"	"	"	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	"	86,5	90
13	"	"	"	"	20	89,1	
14	"	"	"	"	40	91,25	
15	"	"	"	"	60	88,70	89
16	"	A. Badem	"	"	"	85,45	91,15
17	"	Şeftali	"	"	"	76,4	
18	"	Mısır k.	"	"	"	69,50	
19	"	Erik	"	"	"	81,1	
20	"	Ceviz	"	"	"	81,8	
21	"	Merk aktif kömür				94	93

Çizelge III.14. Çeşitli meyva kabuklarından hazırlanan aktif kömürlerin adsorbe ettikleri fenol ve anilin miktarları.

Malatya yöresinde yetiştirilen çeşitli meyva çekirdeği kabuğu ile ceviz kabuğu ve mısır koçanından elde edilen furfural miktarları aşağıdaki şekil III.15. de gösterilmiştir.

<u>Elek No</u>	<u>Hammadde</u>	<u>Furfural(%)</u>
200	Acı Kayısı	4,13
12-20	Mısır koçanı	4,78
200	Acı Badem	4,00
200	Can Eriği	3,85
200	Tatlı Kayısı	3,33
200	Şeftali	3,16

Şekil III.15.

#### IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İki bölümden oluşan bu çalışmanın birinci bölümünde, yörede yetiştirilen çeşitli meyva çekirdekleri ( acı kayısı, tatlı kayısı, şeftali, ve erik ile badem) kabuğundan, mısır koçanından, ayrıca piyasadan sağlanan ceviz kabuğundan furfural elde edilmiş, furfural miktarları bakımından aralarında karşılaştırma yapılmıştır. Kalıntılarının ise aktif hale getirilerek adsorpsiyon özelliklerine bakılmıştır. Kalıntıların değerlendirilmesi hususunda, yöreye has meyva olan kayısı çekirdeği kabuğu üzerinde yapılan çalışmalara daha fazla ağırlık verilmiştir.

Bu çalışmada a furfural, normal basınçta damıtma yoluyla elde edilmiştir. Aynı çalışmanın, aside dayanıklı bir otoklavda, basınç altında yapılması halinde furfural veriminin daha yüksek olacağı tahmin edilmektedir. Ancak imkânlar elvermediğinden böyle bir çalışma yapılamamıştır.

Bu çalışmada furfural üretiminde kullanılan maddeler ve elde edilen verimler şekil III.15. de görülmektedir.

Çizelgede, meyva çekirdeği kabuğu olarak kullandığımız türlerin, furfural % si bakımından; acı kayısı > acı badem > erik > tatlı kayısı > şeftali sırasında oldukları görülmektedir. Acı kayısının her zaman tatlı kayısından furfural bakımından daha iyi bir kaynak olduğu anlaşılmıştır. Ancak yapılan çalışmada kullanılan tüm hammaddeler göz önüne alındığında, en yüksek verimin % 4.78 ile mısır koçanına ait olduğu görülmektedir.

Kullanılan  $H_2SO_4$  derişiminin değiştirilmesinin, furfural verimi üzerinde ne gibi etkisinin olduğu araştı-

tırılmıştır. Çalışma sonunda en uygun asit derişiminin 2,9 M olduğu anlaşılmıştır. Bundan daha düşük ve daha yüksek derişimlerde asit kullanıldığında , verimin düştüğü veya hemen hemen hiç furfural elde edilemediği görülmüştür. Ayrıca tane- cik büyüklüğünün farklı olmasının, acı ve tatlı kayısından el- de edilen furfural verimi üzerinde az da olsa etkili olduğu görülmüştür. Asit muamelesinden önce kabuğun, % 5 lik NaOH çö- zeltisi ile muamele edilmesi veya  $H_2SO_4$  yerine  $H_3PO_4$  kullanılı- ması furfural veriminin düşmesine yol açmaktadır.

Furfural elde etmek için, çekirdeğin  $H_2SO_4$  ile muame- lesi sonunda, çekirdek miktarında belirgin bir azalmanın oldu- ğu görülmüştür.  $H_2SO_4$  içinde çözünebilen bileşiklerin buluna- bileceği düşünülerek yapılan çalışmalarda ele geçen bileşikler karakterize edilememiştir. Aynı durum % 5 lik NaOH çözeltisi ile çekirdeğin muamele edilmesinde de görülmüştür. burada fenol türü bileşiklerin çözeltiye geçtiği tahmin edilmesine rağmen olumlu sonuç alınamadı. Ancak çalışılması gereken bir konu olduğunu belirtmek gerekmektedir.

Furfural elde edildikten sonra kalıntının aktif hale getirilmesine ilişkin bir seri deneme yapılmıştır. Kö- mürün adsorpsiyon özelliği araştırılırken 20 ppm fenol ve 20 ppm anilin çözeltileri temel alınmıştır.

Çizelge III.14. e bakıldığında 5. ve 6. sıradaki iş- leme tabi tutulan kabuk türünün sıra ile ; % 38,55 ve % 49,6 oranında fenol; % 55,15 ve % 60,55 oranında anilin adsorpladı- ğı görülmektedir. Adsorpsiyonun farklı olmasına fırın sıcaklığı- nın etkisi olduğu görülmektedir. 5. sıradaki işleme tabi tutu- lan çekirdeğin, aynı sıcaklıkta, % 20 ve % 60'lık  $ZnCl_2$  çözel-

tileriyle muamele edilmesiyle, adsorplanan fenol ve anilin miktarlarının çok arttığı görülmüştür. ( fenol: % 89, %88; anilin: %89.7) 8. sıradaki işleme tabi tutulan kabuğun üzerinde de bu çözeltinin aynı etkiyi gösterdiği görülmüştür. Böylece  $ZnCl_2$  ün iyi bir aktifleştirici olduğu anlaşılmıştır. 12. sıradaki işleme tabi tutulan, yani furfuralı alındıktan sonra başka bir işleme tabi tutulmayan kabuğun, fırında  $900^{\circ}C$  de tutulmasıyla elde edilen kömürün adsorpladığı fenol ve anilin miktarlarının çok olduğu görülmüştür (fenol: % 86,5; anilin : % 90). Bu kabuğun,  $ZnCl_2$  çözeltileri ile ( %20, %40, %60 lık) muamele edilerek  $900^{\circ}C$  de gösterdiği adsorplama kapasitesinin fenol için çok az oranda arttığı, anilin için ise pek değişmediği görülmüştür. ( fenol: %89,1; %91,25 ; %88,70. anilin: %89). Yani şartlar etkinleştirildiğinde  $ZnCl_2$  kullanılmadan da  $900^{\circ}C$  de aynı kalitede kömür elde edilebileceği düşünülebilir.

12. sıradaki işleme tabi tutulan kabuktan  $990^{\circ}C$  de elde edilen aktif kömürün, iyot adsorpsiyon özelliğindedir ve kalmıştır. Fenol ve aniline karşı iyi bir kömür olarak davranan bu kömürün, iyoda karşı aynı özellikte davranmadığı görülmüştür.

Şartlar daha da etkileştirilerek merk kalitesindeki kömürün gösterdiği adsorbans gösteren iyi kalitede kömürler elde edilebilir.

Diğer kabukların daha düşük kalitede adsorpsiyon yaptıkları görülmektedir. Şartlar değiştirilerek bunlar da iyi kalitede kömür haline dönüştürülebilir.

## V. ÖZET

Bu çalışmada, yörede üretimi fazla olan meyva çekirdekleri kabuğunun ( acı kayısı, tatlı kayısı, erik, şeftali, badem ) ve ceviz kabuğu ile mısır koçanının yalnız yakıt olarak kullanıldığı tes-edildi. Bunların ekonomik olarak değerlendirilmesi için çalış-malar yapıldı. Çalışmada, yöreye has meyva olan kayısı'ya ağır-lık verildi.

Kayısının furfural için iyi bir kaynak olacağı düşünülüp, bileşiminde bol bulunan pentozanlar, mineral asitleriyle hidroliz edildi. Normal basınçta, damıtma yoluyla furfural ay-rıldı. Aynı şekilde diğer kabuklardan da furfural elde edildi. Furfural miktarı bakımından, meyva çekirdeği kabukları arasında karşılaştırma yapıldı. En iyi kaynağın acı kayısı çekirdeği ka-buğunun olduğu anlaşıldı.

Furfuralın tanınması için NMR spektrumundan yararlanıldı.

Furfural alındıktan sonraki kalıntının değerlendirilmesi amacıyla, kullanım alanı çok olan aktif kömür haline dönüştürülmesi için gerekli koşullar incelendi. Bunun için, kalıntı değişik kimyasal aktifleştiricilerle etkileştirilerek, aynı ve farklı sıcaklıklarda aktif hale getirilmeye çalışıldı.

Elde edilen aktif kömürlerin sulu çözeltideki, fenol ve anilini adsorplama kapasitesi araştırıldı. Sonuçların değerlendirilmesinde UV spektrofotometresi verilerinden yararlanıldı.

## VI. SUMMARY

Although it was determined that hull of seeds of fruits, such as apricots, plums, almonds, peaches, and walnuts have the potential source as an active carbon, and a furfural, they have been extensively used as fuel in this region of the country.

This research was primarily based on the usage and improvement of these hull of seeds for purposes rather than its usage as fuel.

Since apricots are among common fruits grown in this region, apricots were taken as a standart for this research.

It was thought that apricots would be reach in source of furfural therefore hydrolysis was carried out with pentoses, or mineral acids. At optimum pressure, furfural was seperated via distillation. At the same time furfural obtained from other seeds hull by using the same method. Furfural yields among fruits was used as a comparision to determine their economy.

Furfural's structure was determined by proton NMR. Finally it was found out that hot apricot seeds were the best source of furfural.

After separation and determination of furfural in hull, similar experiments were carried out to determine the use of hulls after furfural was taken out. There number of reports that described the use of this residue as active carbon, for this reason these side products ere subjected to several activation at different temperatures. To achieve the goal of producing active carbon from these hulls was fortified by the UV spectra results. Varying range of UV abschrbsion band for phenol and anilene from solution gave proper results that was matched with the results in literature.

## VII. BİBLİYOGRAFYA

VII.1. Makaleler

- Adams and Kofman, J. Amer. Chem. Soc., 45,3029,1923.
- Browlee, H.J., "Furfural From Oats", Ind. Eng. Chem., 19,422, 1927.
- Laforge, F.B., "Furfural From Corncobs", Ind. Eng. Chem., 15,499,19
- Mains, G.H., "Furfural From Corncobs", Ind. Eng. Chem., 10,823,192
- Markley, K.S., Ind. Eng. Chem., 1,45,1920
- Musser, D.M., "Active Carbon From Cottoseed Hull Bran", Ind. Eng. Chem., 32,1636, 1940.
- Wacek, A.V., "Furfurol", Angewandte Chemie, 453-468, 1941

VII.2. Kitaplar

- Alpar, Saffet Rıza., Civelekoğlu, Halidun., Kimyasal Teknoloji, Ya  
kıtlar ve Tali Ürünler, İst. Üniv. Yayını, 1962.
- Aslanalp, P., Gündüz, G., Doğa Bilim Dergisi, II.,3,1987.
- Bozalı, Bülent., Kimya Mühendisliği. 1988.
- Heuser, W., Celluloschemie, 1,45,1920
- Shreeve, R. Norris., Chemical Process Industries. Third edition  
Mc. Graww-Hill Book Company Newyork, 1966.
- Southeimer,H., Veröffentlichungen Karlsruhe 1975
- Wiley, John., Encyclopedia of Chemical Technology 12,819,1967