

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAYISI ÇEKİRDEĞİ KATRANI, ZİFTİ ve SICAKLIK
MODİFİKASYONLARININ
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. F. Elif GENÇELİ

506981009

22.10.2000

Tez Formata Uyandır
Arş. Gör. Hacer M. İbrahim

101153

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 16 Ağustos 2000

Tezin Savunulduğu Tarih: 11 Eylül 2000

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ahmet AKAR

Doç Dr. M. Ferhat YARDIM

EYLÜL 2000

ÖNSÖZ

Alternatif karbon malzeme hammaddesi üretmek amacıyla yapılan bu çalışmada, kayısı çekirdeğinden üretilen katran, zift ve modifikasyonlarının karakterizasyonu yapılmıştır.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi sırasında her konuda yardım sağlayan, bilgi birikimi, deneyimleri ile maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, kendisinin uluslararası bağlantıları sayesinde ortak bir proje içinde tezimin daha verimli ve kapsamlı olmasını sağlayan değerli tez hocam Sayın Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ' ye en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım esnasında bilgi birikimleri ve tecrübeleriyle beni aydınlatan değerli hocam Doç. Dr. M. Ferhat YARDIM ve sevgili arkadaşım Dr. Ebru APAK'a; her başım sıkıştığında danıştığım, bana sabırla her konuda yol gösteren sevgili hocam Doç. Dr. Okan SİRKECİOĞLU ve Araş. Gör. Bekir KARLIAĞA' ya; numunelerimin güvenli bir şekilde analizlerini yaptıran ve her konuda yardıma açık olan değerli hocam Prof. Dr. Hüsnü ATAĞÜL' e, bana laboratuvarında çalışma olanağı veren sevgili hocam Prof. Dr. Nuran DEVECİ' ye; ortak proje kapsamında birlikte çalıştığımız *Bulgarian Academy of Sciences Institute of Organic Chemistry* bölümündeki dostlarıma ve benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen sevgili oda ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Bütün eğitim sürecim boyunca bana her konuda yardım edip aldığım tüm kararları destekleyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1 KARBON ELEMENTİ	3
2.2 KARBON BAZLI MATERYALLER	3
2.3 KARBON BAĞ VE YAPILARI	4
2.4 KARBONUN KRİSTAL YAPISI	6
2.5 KARBON İSKELETİ, AROMATİK VE ALİFATİK BİLEŞİKLER	8
2.6 KARBON YAPILARINDA DÜZENLİLİK VE DÜZENSİZLİK	9
2.6.1 Düzenli Yapılar	9
2.6.2 Düzensiz Yapılar	10
2.7 KARBON ŞEKİL VE PROSESLERİ	11
2.8 KARBON İÇİN KULLANILAN BAZI TERİMLER	14
2.9 KARBONLARIN İÇ YAPILARI	15
2.10 KARBON MOLEKÜLER YAPISINDA BULUNAN FONKSİYONEL GRUPLAR	16
2.11 KARBON YAPILARINDA YÜZEYSEL OKSİJEN MOLEKÜLÜNÜN OLASI KONUMLARI	16
2.12 KARBON YAPILARINDAKİ OLASI YÜZEYSEL OKSİJEN MOLEKÜLLERİNİN TESPİTİ	
2.13 SÜLFÜRİK ASİT REAKSİYONLARI	19
2.13.1 Alkollerden Su Ayrılmasıyla Alken Eldesi	20
2.13.2 Alkenlere H ₂ SO ₄ Katılması	21
2.13.3 Alkene Alken Katılması ve Dimerleşme	21
2.13.4 Alkenlerin Alkilasyonu	22
2.13.5 Alkenlerin Polimerleşmesi	22
2.13.6 Alkollerin Ester Oluşturması	22
2.13.7 Alkollerden Eter Eldesi	23
2.13.8 Benzen' in Sülfolanması	23

2.13.9	Fenol' ün Sülfolanması	24
2.13.10	Friedel-Crafts Reaksiyonları	25
2.13.11	α -Ketoasitlerden Karboksilli Asit Eldesi	25
2.13.12	Ketona Sülfürik Asit Katılması	25
2.13	SU BUHARI PİROLİZİ	26
2.14	ISI ETKİSİ İLE KABARMA	28
BÖLÜM 3.	DENEY NUMUNELERİNİN HAZIRLANIŞI	29
3.1	KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN KATRAN ELDESİ	29
3.2	KAYISI ÇEKİRDEĞİ KATRANINA UYGULANAN MODİFİKASYON TEKNİKLERİ	31
3.2.1	Katrana H_2SO_4 katılarak ısı etkisi altında zift üretimi	31
3.2.2	Katran ve petrol zifti karışımına H_2SO_4 katılarak ısı etkisi altında zift üretimi	32
3.3	ZİFTLERE UYGULANAN SICAKLIK MODİFİKASYONLARI ve ÜRETİLEN NUMUNELER	33
3.3.1	Kayısı çekirdeği zifti sıcaklık modifikasyonları	33
3.3.2	Karışım ziftine uygulanan sıcaklık modifikasyonları	33
3.3.3	Üretilen numuneler	33
BÖLÜM 4.	DENEYLER	35
4.1	ELEMENTEL ANALİZ	35
4.2	SICAKLIK ETKİSİYLE NUMUNELERDE MEYDANA GELEN KAYIP KÜTLE MİKTARI TAYİNİ	35
4.3	TOPLAM KÜKÜRT TAYİNİ	36
4.4	FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ	36
4.5	NMR SPEKTROSKOPİK ANALİZİ	37
4.5.1	^1H NMR Spektroskopik Analizi	37
4.5.2	^{13}C NMR Spektroskopik Analizi	38
4.6	YUMUŞAMA NOKTASI	39
4.7	FONKSİYONEL OKSİJEN GRUPLARININ TAYİNİ	39
BÖLÜM 5.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	41
5.1	ELEMENTEL ANALİZ SONUÇLARI	41
5.2	SICAKLIK ETKİSİYLE NUMUNELERDEKİ KAYIP KÜTLE MİKTARI TAYİNİ DENEYSEL SONUÇLARI	46
5.3	TOPLAM KÜKÜRT TAYİNİ ANALİZ SONUÇLARI	47
5.4	FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) ANALİZ SONUÇLARI	48
5.5	^1H NMR SPERTROSKOPİSİ ANALİZ SONUÇLARI	51
5.6	^{13}C NMR SPERTROSKOPİSİ ANALİZ SONUÇLARI	53
5.7	YUMUŞAMA NOKTASI ANALİZ SONUÇLARI	56
5.8	FONKSİYONEL OKSİJEN GRUPLARI TAYİNİ DENEY SONUÇLARI	59

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR	64
EK 1	68
EK 2	80
EK 3	92
EK 4	104
ÖZGEÇMİŞ	109



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Karbon bağ enerjileri	5
Tablo 3.1	Sunulan çalışmada çeşitli yöntemlerle üretilen 12 adet numunenin karakteristikleri	34
Tablo 4.1	Infrared spektralarının değerlendirilmesinde kullanılan bölgesel semboller, IR Vibrasyon frekansları ve fonksiyonel gruplar	37
Tablo 5.1	Kayıslı çekirdeği katranı ve petrol ziftinin elementel analiz verileri	41
Tablo 5.2	Numunelerden ısı etkisi altında meydana gelen kütle kaybı	46
Tablo 5.3	¹ H NMR sonuçları değerlendirme tablosu	52
Tablo 5.4	¹³ C NMR sonuçları değerlendirme tablosu	53
Tablo 5.5	Numune üretim sıcaklığına karşı yumuşama sıcaklıkları tablosu	56
Ek4 Tablo 4.1	Ziftteki karbonil grupları içeriklerinin sıcaklıkla değişimi	104
Ek4 Tablo 4.2	Ziftteki karboksil grupları içeriklerinin sıcaklıkla değişimi	105
Ek4 Tablo 4.3	Ziftteki fenol grupları içeriklerinin sıcaklıkla değişimi	106
Ek4 Tablo 4.4	Ziftteki lakton benzeri bağlanan oksijen grubu içeriklerinin sıcaklıkla değişimi	107
Ek4 Tablo 4.5	Ziftteki yüzey oksidi içeriklerinin sıcaklıkla değişimi	108

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Grafit ve elmas kristal yapısı	7
Şekil 2.2 Karbon atomlarının olası bağlanma şekilleri	8
Şekil 2.3 Franklin' e göre karbon yapı modeli	10
Şekil 2.4 Karbonizasyon – Grafitizasyon prosesi için Marsh – Griffiths modeli	11
Şekil 2.5 Karbon yapılarındaki oksijen molekülünün olası konumları	17
Şekil 2.6 Karboksil ve laktol molekülü arasındaki dönüşme	18
Şekil 2.7 Grafit yapılarında yüzey oksijeninin olası konumları	19
Şekil 2.8 Yüzey fonksiyonel oksijen gruplarının HCl ile tepkime reaksiyonu	19
Şekil 3.1 Su buharı ve inert gaz atmosferi altında katı yakıtlara piroliz işlemi uygulama ünitesi şematik görüntüsü ve fotoğrafı	30
Şekil 5.1 Kayısı çekirdeği zifti sıcaklık modifikasyonları numunesi–elementel analiz grafiği	42
Şekil 5.2 Petrol - kayısı çekirdeği zifti sıcaklık modifikasyonları numunesi– elementel analiz grafiği	42
Şekil 5.3 Kayısı çekirdeği zifti sıcaklık modifikasyonları H/C ve O/C oranları grafiği	45
Şekil 5.4 Petrol - kayısı çekirdeği zifti sıcaklık modifikasyonları H/C ve O/C oranları grafiği	45
Şekil 5.5 Numune – kütle kaybı grafiği	
Şekil 5.6 (A) Numunelerin % alifatik hidrojen içeriği değişimi grafiği	53
(B) Numunelerin % aromatik hidrojen içeriği değişimi grafiği	53
Şekil 5.7 (A) Numunelerin % alifatik hidrojen içeriği değişimi grafiği	55
(B) Numunelerin % aromatik hidrojen içeriği değişimi grafiği	55
Şekil 5.8 Numunelerin yumuşama sıcaklıkları (°C) grafiği	56
Şekil 5.9 Kayısı Çekirdeği Zifti Sıcaklık Modifikasyonları H/C Oranı-Erime Sıcaklığı (°C) Grafiği	57
Şekil 5.10 Kayısı Çekirdeği-Petrol Zifti Karışımı Sıcaklık Modifikasyonları H/C Oranı-Erime Sıcaklığı (°C) Grafiği	58
Ek 1 Grafik 1. Kayısı Çekirdeği Katranı [KÇK] FTIR Spekturumu Grafiği	68
Ek 1 Grafik 2. Petrol Zifti [PZ] FTIR Spekturumu Grafiği	69
Ek 1 Grafik 3. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇK(140)] FTIR Spekturumu Grafiği	70
Ek 1 Grafik 4. 210 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(210)] FTIR Spekturumu Grafiği	71
Ek 1 Grafik 5. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(230)] FTIR Spekturumu Grafiği	72
Ek 1 Grafik 6. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(250)] FTIR Spekturumu Grafiği	73
Ek 1 Grafik 7. 270 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(270)] FTIR Spekturumu Grafiği	74
Ek 1 Grafik 8. 300 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti	

[KÇZ(300)] FTIR Spekturumu Grafiği	75
Ek 1 Grafik 9. 320 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(320)] FTIR Spekturumu Grafiği	76
Ek 1 Grafik 10. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı- %60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(140)] FTIR Spekturumu Grafiği	77
Ek 1 Grafik 11. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı- %60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(230)] FTIR Spekturumu Grafiği	78
Ek 1 Grafik 12. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı- %60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(250)] FTIR Spekturumu Grafiği	79
Ek 2 Grafik 1. Kayısı Çekirdeği Katranı [KÇK] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	80
Ek 2 Grafik 2. Petrol Zifti [PZ] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	81
Ek 2 Grafik 3. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇK(140)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	82
Ek 2 Grafik 4. 210 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(210)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	83
Ek 2 Grafik 5. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(230)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	84
Ek 2 Grafik 6. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(250)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	85
Ek 2 Grafik 7. 270 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(270)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	86
Ek 2 Grafik 8. 300 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(300)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	87
Ek 2 Grafik 9. 320 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(320)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	88
Ek 2 Grafik 10. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı- %60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(140)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	89
Ek 2 Grafik 11. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı- %60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(230)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	90
Ek 2 Grafik 12. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı- %60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(250)] ¹ H NMR Spekturumu Grafiği	91
Ek 3 Grafik 1. Kayısı Çekirdeği Katranı [KÇK] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	92
Ek 3 Grafik 2. Petrol Zifti [PZ] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	93
Ek 3 Grafik 3. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇK(140)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	94
Ek 3 Grafik 4. 210 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(210)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	95
Ek 3 Grafik 5. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(230)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	96
Ek 3 Grafik 6. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(250)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	97
Ek 3 Grafik 7. 270 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(270)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	98

Ek 3 Grafik 8. 300 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(300)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	99
Ek 3 Grafik 9. 320 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(320)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	100
Ek 3 Grafik 10. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı- %60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(140)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	101
Ek 3 Grafik 11. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı- %60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(230)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	102
Ek 3 Grafik 12. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı- %60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(250)] ¹³ C NMR Spekturumu Grafiği	103
Ek 4 Şekil 4.1 Ziftteki karbonil grupları içeriklerinin sıcaklıkla değişim grafiği	104
Ek 4 Şekil 4.2 Ziftteki karboksil grupları içeriklerinin sıcaklıkla değişim grafiği	105
Ek 4 Şekil 4.3 Ziftteki fenol grupları içeriklerinin sıcaklıkla değişim grafiği	106
Ek 4 Şekil 4.4 Ziftteki lakton benzeri bağlanan oksijen grubu içeriklerinin sıcaklıkla değişim grafiği	107
Ek 4 Şekil 4.5 Ziftteki yüzey oksidi içeriklerinin sıcaklıkla değişim grafiği	108

SEMBOL LİSTESİ

A°	Angstrom, 1×10^{-8} cm
A_{Har}	Aromatik hidrojen bölgesi integrasyon alanı
A_{Hol}	Olefinik hidrojen bölgesi integrasyon alanı
A_{Hal}	Alifatik hidrojen bölgesi integrasyon alanı
ACF	Activated Carbon Fiber (Aktif karbon fiber)
B_0	Zift numunesi üstüne konulan çözelti içindeki başlangıç madde miktarı
B	Zift numunesi üstüne konulan çözelti içinde 24 saat sonra kalan madde miktarı
BASIOC	Bulgarian Academy of Sciences Institute of Organic Chemistry
$^\circ C$	Derece sıcaklık, celsius
cm^{-1}	Dalga numarası
^{13}C NMR	Carbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans
C_{al}	Numunedeki toplam alifatik karbon miktarı
C_{ar}	Numunedeki toplam aromatik karbon miktarı
D	Tartılan zift numunesi miktarı
FTIR	Fourier Transform Infrared
FOG	Fonksiyonel oksijen grubu, $\mu eq/g$
g	Gram
$GPCF$	General Purpose Carbon Fiber (Genel amaçlı karbon fiber)
Gpa	Gegapaskal
H	Molar entalpi, kJ/mol
H	Dissosyasyon ısı, J/mol
^1H NMR	Proton (Hidrojen) Nükleer Manyetik Rezonans
H_{al}	Numunedeki toplam alifatik hidrojen miktarı
H_{ar}	Numunedeki toplam aromatik hidrojen miktarı
H_{ol}	Numunedeki toplam olefinik hidrojen miktarı
HM	High Modulus (Yüksek modüllü)
HP	High Performance Carbon Fiber (Yüksek performanslı karbon fiber)
HT	High Strength (Yüksek mukavemetli)
Hz	Hertz
IM	Intermediate Modulus (Orta modüllü)
J	Joule
K	Dissosyasyon sabiti
KBR	Potasyum bromid
KÇ	Kayısı çekirdeği
KÇK	Kayısı çekirdeği katranı
$KÇZ(140)$	140 $^\circ C$ ' de üretilen Kayısı Çekirdeği Zifti
$KÇZ(210)$	210 $^\circ C$ ' da modifiye edilen Kayısı Çekirdeği Zifti
$KÇZ(230)$	230 $^\circ C$ ' da modifiye edilen Kayısı Çekirdeği Zifti
$KÇZ(250)$	250 $^\circ C$ ' da modifiye edilen Kayısı Çekirdeği Zifti
$KÇZ(270)$	270 $^\circ C$ ' da modifiye edilen Kayısı Çekirdeği Zifti

<i>KÇZ(300)</i>	300 °C' da modifiye edilen Kayısı Çekirdeği Zifti
<i>KÇZ(320)</i>	320 °C' da modifiye edilen Kayısı Çekirdeği Zifti
<i>KKM</i>	Kayıp kütle miktarı, %
<i>L</i>	Ortalama alkil bağ uzunluğu
<i>La</i>	Molekül, katman veya lameller arası mesafe
<i>M₁</i>	Numune üstüne konan çözeltinin başlangıç molaritesi, mmol/ml
<i>M₁</i>	Numune üstüne konan çözeltinin 24 saat sonundaki molaritesi, mmol/ml
<i>MA</i>	Molekül ağırlığı, g/mol
<i>Mol</i>	Mol
<i>MHz</i>	Mega Hertz
<i>N</i>	Isıl işlem sonrası numune miktarı, g
<i>N_o</i>	Isıl işlem öncesi numune miktarı, g
<i>NMR</i>	Nükleer Manyetik Rezonans
<i>PAN</i>	Poliakrilonitril
<i>PKÇZ(140)</i>	140 °C' de üretilen Petrol-Kayısı Çekirdeği Zifti
<i>PKÇZ(230)</i>	230 °C' da modifiye edilen Petrol-Kayısı Çekirdeği Zifti
<i>PKÇZ(250)</i>	250 °C' da modifiye edilen Petrol-Kayısı Çekirdeği Zifti
<i>ppm</i>	Milyonda bir
<i>PZ</i>	Petrol Zifti
<i>R</i>	İdeal gaz sabiti, 8.3144 J/K.mol
<i>T</i>	Sıcaklık (K, °C)
<i>UHM</i>	Ultra High Modulus (Çok yüksek modüllü)
<i>V₁</i>	Numune üstüne konan çözeltinin hacmi, ml
<i>σ</i>	Karbon atomlarının meydana getirdiği bir çeşit bağ
<i>π</i>	Karbon atomlarının meydana getirdiği bir çeşit bağ
<i>ρ</i>	Yoğunluk, g/cm ³

KAYISI ÇEKİRDEĞİ KATRANI, ZİFTİ ve SICAKLIK MODİFİKASYONLARININ KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Teknolojinin son yıllarda gösterdiği önemli gelişmeler, beraberinde özellikli ürünler ve yeni malzemelerin gelişimi gereksinimini doğurmuştur. İleri malzemeler içerisinde en önemlilerinden bir tanesi karbon malzemelerdir. Günümüzde fosil kaynaklı hammaddelerden üretilen karbon malzemeler, fosil kaynakların tükenmeye başlaması ve daha ucuz hammadde girdilerine doğru yönelebilmek amacıyla alternatif kaynaklardan üretilmeye çalışılmaktadır. Bu sebepten dolayı yenilenebilir hammadde kaynaklarının bu amaç doğrultusunda kullanılabilmesi için çalışmalar hızla sürmektedir.

Bu çalışmada, yenilenebilir bitkisel bir kaynak olan ve hem ülkemiz hem de projenin birlikte yürütüldüğü Bulgaristan’ da üretim kapasitesi oldukça yüksek olan kayısı çekirdeği, bu amaca yönelik olarak deneysel çalışmada hammadde olarak kullanılmıştır.

Çalışmada ilk olarak, *Bulgarian Academy of Sciences Institute of Organic Chemistry* laboratuvarlarında su buharı pirolizi yöntemiyle kayısı çekirdeğinden katran üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu katranın Bölüm 5.1’ de elementel analiz değerleri sunulmaktadır. Karbon içeriği %61.21 ile oldukça düşük olan bu katran, karbon malzeme girdisi olarak kullanılabilecek karbon kalitesine sahip değildir. Aynı zamanda içerdiği oksijen miktarı da %30.94 olup, dayanıklı malzeme üretimi için olması gereken ideal değerinden oldukça fazladır.

Bu dezavantajlar göz önüne alındığında, kayısı çekirdeği katranının amaçlanan hedef uğrunda kullanılabilmesi için modifiye edilmesi gerektiği aşıkardır. Bunun için katrana aşağıda sıralanan modifikasyon teknikleri uygulanmıştır;

- I) a) Salt kayısı çekirdeği katranı üzerine 10 ml $H_2SO_4/100$ g katran olacak şekilde sülfürik asit konularak 140 °C sıcaklık altında kayısı çekirdeği zifti üretilir,
b) Elde edilen bu zifte 210, 230, 250, 270, 300 ve 320 °C sıcaklıklara kadar ilave ısıtmalar uygulanır,
- II) a) Ağırlıkça %40 salt kayısı çekirdeği katranı ve %60 petrol zifti karıştırılıp üzerine 10 ml $H_2SO_4/100$ g karışım olacak şekilde sülfürik asit konularak 140 °C sıcaklık altında petrol-kaysı çekirdeği karışım zifti üretilir,
b) Elde edilen bu zifte 230 ve 250 °C sıcaklıklara kadar ilave ısıtmalar uygulanır.

Yukarıda ifade edildiği şekilde üretilen 12 adet numunenin hedeflenen amaç uğrunda kullanılabilmesi, uygunluk ölçütlerinin tespiti sonrasında mümkündür. Bu yüzden numunelerin karakterizasyonu bir sonraki basamaktır.

Bu aşama sırasında numunelerin ilk olarak elementel analizleri yapıp, içerdikleri yüzde karbon, hidrojen, azot ve oksijen değerleri bulunmuştur. Ardından sırasıyla numunelerin *toplam kükürt*, *FTIR*, ^1H ve ^{13}C *NMR analizleri*, *yumuşama noktası* ve *fonksiyonel oksijen grubu tayini analizleri* yapılmıştır.

Yapılan bu analizlere dayanarak elde edilen sonuçları ve ziftlere uygulanan modifikasyonların başarı ölçütlerini şu şekilde özetleyebiliriz;

- Elementel analiz sonuçları verilerine dayanarak kayısı çekirdeği katranı ve petrol zifti ile karışımı üzerine sülfürik asit ilavesiyle 140 °C sıcaklıkta üretilen ziftlerin [KÇZ(140), PKÇZ(140)] karbon ve oksijen yüzde bileşim değerlerinde fazlaca bir değişme meydana gelmemiş ancak numunelerin yüzde kükürt bileşiminde önemli miktarda artma gözlenmiştir.
- Numunelere uygulanan sıcaklık modifikasyonları elementel analiz sonuçları ele alındığında ise; arttırılan sıcaklık etkisiyle, iki farklı teknikte üretilmiş zift numunelerinin yüzde karbon içeriklerinin arttığı, yüzde oksijen içeriğinin ise azaldığı bulunmuştur. Numunelerin ayrıca karşılaştırmalı olarak *H/C* ve *O/C* değerleri hesaplanıp her iki değerin de arttırılan sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur.
- Numunelerin içerdiği toplam kükürt miktarı başlangıçta düşük olmasında rağmen eklenen sülfürik asit ile her iki ziftte de bir anda yükselmiş ancak uygulanan sıcaklık modifikasyonları etkisinde artan sıcaklıkla düştüğü bulunmuştur.
- Numunelerdeki kükürt fazlasının ısı işlem esnasında kabarmaya neden olduğu gözlemlenmiş ve bu yüzden salt kayısı çekirdeği zifti 320 °C; petrol-kayısı çekirdeği karışım zifti ise 250 °C sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklara ısıtılamamıştır.
- *FTIR Spekturumları analizlerinden* zift numunelerindeki fonksiyonel grupları ve uygulanan modifikasyonlar neticesinde bu grupların birbirlerine kıyasla nasıl değiştiği gözlemlenmiştir.
- ^1H ve ^{13}C *NMR analizleri* sonuçlarına dayanarak zift yapılarındaki aromatik ve alifatik grupların dağılımı tayin edilmiştir. Uygulanan sıcaklık modifikasyonları neticesinde başlangıçta alifatik özellik gösteren zift numunelerindeki aromatik yapıların giderek arttığı tespit edilmiştir.
- Sıcaklık etkisiyle yapılardaki çift bağların açılması ve birbiriyle çapraz bağlar kurup aromatikleşmesi ve de arttırılan sıcaklık etkisiyle yapıdan düşük molekül ağırlığına sahip moleküllerin ayrılması numunelerin molekül ağırlığını ve yumuşama sıcaklıklarını yükseltmiştir.
- Numunelere uygulanan sıcaklık modifikasyonları neticesinde içerdikleri fonksiyonel oksijen grupları azalmıştır. Bu sonuçların elementel analizden elde edilen değerlerle paralellik gösterdiği gözlenmiştir.

Kayısı çekirdeği katranı, zifti, petrol zifti ile kayısı çekirdeği katranının karışım zifti ve bunların sıcaklık modifikasyonlarının karakterizasyon çalışmaları neticesinde yukarıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Bunlar, kayısı çekirdeğinin ileri karbon malzeme üretiminde hammadde girdisi olarak kullanılabileceği olasılığını destekleyen umut verici sonuçlardır.

CHARACTERIZATION OF APRICOT STONE TAR, PITCH AND THEIR MODIFICATIONS

ABSTRACT

The rapid expansion growth of the technology in recent years has played a great role in the development of new composite materials. Carbon based ones are the most prevalent among advanced materials. Recently most of the carbon materials are produced from fossil based raw-materials. But the continuous decrease in the fossil fuel deposits tended researchers to find new and cheaper sources. For this purpose renewable precursors thought to be most suitable alternative sources.

Apricot plant has got a high production rate both in Turkey and Bulgaria with whom we collaborate this project. So in the present study, apricot stone is selected to be the alternative precursor for the production of carbon materials.

The apricot tar which is used in this study was produced by steam pyrolysis in *Bulgarian Academy of Sciences Institute of Organic Chemistry* laboratories. The elemental analysis of this tar is given in Part 5.1. As it is seen, carbon content of the tar is quite low with a value of 61.21% whereas the oxygen content is very high with a value of 30.94%. This means that the apricot tar is not suitable for to be used as a carbon material precursor.

Considering these disadvantages, the apricot tar is to be modified to be used as a raw-material for the desired purpose. Therefore the following modification techniques are applied to the tar;

- I) a) Sulphuric acid is added on to the tar in a rate of 10 ml H_2SO_4 /100 g tar and treated under 140 °C to obtain apricot pitch,
b) Extra heat modifications are applied on to this pitch by increasing the temperature up to 210, 230, 250, 270, 300 and 320 °C.
- II) a) A mixture pitch is obtained by adding 40% (weight %) apricot tar and 60% (weight %) petroleum pitch. Sulphuric acid is added on to this mixture in a rate of 10 ml H_2SO_4 /100 g mixture pitch and treated under 140 °C to obtain petroleum-apricot mixture pitch,
b) Extra heat modifications are applied on to this mixture pitch by increasing the temperature up to 230 and 250 °C.

Deciding whether these 12 samples whose obtaining methods are stated above are suitable for the desired purpose, are to be characterized. So in this step their elemental analysis are to be done for determining their carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen contents. After this, the following step is to find out the *total carbon*

contents, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopies, ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopies, softening points and functional oxygen group contents of these pitches.

As far as the results of these analysis are concerned, the success of the modification techniques are discussed in the following conclusions;

- Considering the elemental analysis results of the apricot pitch and mixture pitch obtained at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ [*KÇZ(140)*, *PKÇZ(140)*], the carbon and oxygen contents are seems to be kept unchanged whereas a considerable increase in the total sulphur content is seen.
- Considering the elemental analysis of the heat treated pitches obtained with 2 different techniques, it is found out that; increasing the treatment temperature increases the carbon and decreases the oxygen contents of the pitches. At the same time the *H/C* and *O/C* ratios are calculated and it is found that increasing temperature reduces these ratios.
- Although the total sulphur contents of the raw-material and steam pyrolysed tar are quite low, addition of sulphuric acid for the production of pitches increased this parameter immediately. But it seems that the application of heat treatment reduces this value.
- It is impossible for the pitches to be heat treated more than $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ [for *KÇZ(140)*] and $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [for *PKÇZ(140)*] as puffing is occurred as the result of high sulphur content.
- The presence of functional groups in the pitches and their changes by the modifications are determined by the *FTIR Spectrum Analysis*.
- The presence and the distribution of the aromatic and aliphatic groups in the pitches are determined by ^1H and ^{13}C *NMR Spectrum Analysis*. The application of heat treatment has increased the aromatic groups of the pitches though they were showing aliphatic characteristics at the beginning.
- The breakage of the double bonds as the effect of the heat treatment and their rearrangement as an aromatic molecule; and the separation of the volatile molecules from the pitch structure, increases the softening points of the pitches.
- The heat treatment modifications applied to the pitches, decrease the functional oxygen group contents quantity. And this shows a parallel result with the one obtained from the elemental analysis.

The heat modifications of the apricot tar, pitch and the mixture pitch of apricot tar and petroleum pitches are characterized above. These results show that, apricot tar can be used as a raw-material for the production of the advanced carbon material with some additional modifications.

BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Hızlı gelişen endüstrinin yüksek mukavemetli, hafif ve ucuz malzeme talebi yeni malzeme teknolojisinin doğmasına neden olmuştur. Karbon malzemeler, ileri malzemeler içerisinde en önemli yere sahip olanıdır. Aktif karbon, adsorban karbon, fullerinler, sentetik elmas, grafit ve karbon fiberler bu sınıfı oluşturan belli ürün ve araştırma malzemeleridir.

Günümüzde fosil kaynaklı hammaddelerden üretilen karbon malzemeler, fosil kaynakların tükenmeye başlaması ve daha ucuz hammadde girdilerine doğru yönelebilmek amacıyla alternatif kaynaklardan üretilmeye çalışılmaktadır. Bu sebepten dolayı yenilenebilir hammadde kaynaklarının bu amaç doğrultusunda kullanılabilmesi için çalışmalar hızla sürmektedir.

Bu saydığımız karbon malzemeler içinde karbon fiberler, uygulama ve geliştirme açısından geleceği en parlak olandır. Genel olarak *poliakrilonitril' den (PAN)* üretilen karbon fiberler, üretimi sürekli geliştirilen yüksek mukavemet ve yüksek modülüs içeren bir malzemedir. Karbon fiberler uçak ve uzay sanayi malzemesi, uçak ve araba fren balataları, spor malzemesi üretimi, kompozit üretimi, bilgisayar parçaları, pompa ve vana parçaları üretimi gibi değişik sektörlerde kullanılmaktadır. Çeliğe kıyasla iki kat kuvvetli, alüminyumun yarısı kadar ağır olan karbon fiberlerin en büyük dezavantajı pahalı olmasıdır. Bu da kullanımının yaygınlaşmamasının en önemli sebebidir. Üretim maliyetinin düşürülmesinde en önemli etken başlangıç hammadde seçiminin değiştirilmesi olabilir.

Bu çalışmanın amacı, yenilenebilir doğal bir hammadde kaynağını ileri karbon malzeme yapımında hammadde girdisi olarak kullanılabilmek için uygun hale getirip, karakterize etmek ve gerekli modifikasyon işlemlerini yapmaktır.

Bu amaçla, hammadde olarak kayısı çekirdeği seçilmiştir. Bitkisel kaynaklı olan bu hammaddenin Türkiye ve projenin ortak olarak yürütüldüğü Bulgaristan’ da üretim kapasitesi oldukça yüksektir. Kayısı çekirdeği ile bugüne kadar sayısız çalışmalar yapılmıştır. Başta aktif karbon olmak üzere karbon bazlı malzeme üretiminde kullanılmaktadır [33, 35]. Bu çalışmada kullanılan kayısı çekirdekleri, *Bulgarian Academy of Sciences Institute of Organic Chemistry (BASIOC)* laboratuvarlarında Minkova ve çalışma arkadaşları tarafından daha önce başka hammaddelere uygulanan su buharı pirolizi yöntemi kullanılarak, katran haline dönüştürülmüştür [34]. Elde edilen katran, ilaç sanayiinde “*aronia*” adı verilen bir çeşit deri hastalığının tedavisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Piroliz sonrasında reaktörde kalan katı kısım ise aktif karbon üretiminde hammadde olarak işlenmektedir.

Elde bolca miktarda bulunan kayısı çekirdeği katranının başta karbon fiber olmak üzere ileri karbon malzeme üretiminde kullanılması hedeflenmiş ve bu nedenle de amaca yönelik çalışmalar bu tez kapsamında sunulmuştur.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 KARBON ELEMENTİ

Karbon, atomik ağırlığı 12.011 g/atom olup periyodik tablodaki altıncı elementtir. Doğada ^{12}C , ^{13}C ve ^{14}C şeklinde üç izotopu vardır. Bunlardan ilk ikisi kararlı haldedir. %99'u ^{12}C şeklinde bulunan bu element atomik kütle tanımında referans olarak kullanılır. ^{13}C izotopu, $\frac{1}{2}$ spin manyetik momentiyile nükleer manyetik rezonans (NMR) çalışmalarında prop olarak kullanılır. Radyoaktif ^{14}C izotopu dünya atmosferinin üst tabakalarında azotun nötronla bombardımanı sonucunda elde edilir ($N^{14} + n \rightarrow C^{14} + H^1$). ^{14}C izotopu 5730 yıllık uzun yarılanma ömrüyle, arkeolojik kalıntıların yaş tespit çalışmalarında kullanılmasının yanı sıra organik reaksiyonlarda kopyalayıcı rol de üstlenir [1].

Karbon bazlı maddelerin özelliklerini elektronik konfigürasyonları belirler. Karbonun $1s^2$, $2s^2$ ve $2p^2$ biçimindeki normal enerji seviyesi dışında, dış yörüngesindeki dört elektronun farklı atomlar veya başka karbon atomlarıyla kurdukları bağlar onlara enerjik olarak üstünlük sağlar. Karbonun kendiyile bağlanma özeliği (katenerasyon) ona sonsuz uzunlukta zincir, halka ve ağlar kurma özeliği kazandırır [1].

2.2 KARBON BAZLI MATERYALLER

Karbon bazlı materyaller 19. yüzyıldan beri teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. 1856 yılında İngiliz Patentlerinde ilk kez şeker şuruplarının diklorizasyonunda kullanılan aktif karbondan (adsorban karbon) bahsedilmiştir. Bu materyal, amorf yapıda olup genelde mikroporlu iç yüzey alanına sahiptir. Günümüzde sıvı ve gazların filtrasyon ve saflaştırılmasında kullanmak amacıyla endüstriyel bazda üretilmektedirler.

1840'lı yıllarda elektrik pillerinde elektrot olarak kullanılmaya başlanan sentetik karbon, kömür taneciklerinin organik bir katkı maddesiyle biraraya getirildikten sonra 1000 °C sıcaklıkta muamele edilmesiyle elde edilir.

1800'lü yılların sonunda yüksek mekanik kuvvet ve düşük elektrik direncine sahip kaliteli sentetik grafitler üretilmeye başlanmıştır. Bu amaçla 1000 °C sıcaklıkta ısı etkisiyle elde edilen karbon örnekleri, grafit yapının oluşması için elektrikli fırınlarda 2800 °C sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır.

1950'lerin sonunda yüksek performanslı kompozit materyallerin eldesi için yapılan çalışmalar karbon fiberlerin keşfinde öncülük etmiştir. Fiberglasdan daha yüksek sertlik ve daha düşük spesifik ağırlığa sahip olması karbon fiberlerin en önemli üstünlüğüdür [2].

2.3 KARBON BAĞ VE YAPILARI

İki veya daha çok sayıda element bir bileşik oluşturmak üzere birleştikleri zaman, bunların atomlarının birbirlerine nasıl bağlandıkları önem kazanır. Yani bir bileşiğin oluşturulması demek, farklı türden atomların birbirleriyle bağlanmaları demektir ki, burada “kimyasal bağ” kavramı ile karşılaşılır.

Karbon atomlarının *kendi* ve *N*, *O* gibi diğer atomlarla aralarında kurulan σ ve π bağları organik kimya dalında geniş ve kompleks yapıların incelenmesini sağlar. Karbon bağlarının kararlılığı ve π bağları sayesinde çoklu bağların oluşması “*karbon biliminin*” temelini oluşturur. Bağ oluşumu sırasında açığa çıkan enerjiye “*bağ enerjisi*” denir. Bağı koparmak için sisteme aynı miktarda enerjinin verilmesi gerekir ki, buna da “*dissosyasyon enerjisi*” denir. Bu iki enerji mutlak değer bakımından birbirlerinin aynısıdır. Bu nedenle de bağ enerjisi, çoklukla dissosyasyon enerjisinin ölçülmesiyle belirlenir. Bu amaçla da aşağıda formülasyonu verilen Van't Hoff denkleminde yararlanılır [3].

$$\frac{d(\ln K)}{d(T)} = -\frac{H}{RT^2} \quad \text{Van't Hoff Denklemi}$$

Burada, K = Dissosyasyon sabiti

T = Mutlak sıcaklık, K

H = Dissosyasyon ısısı, J/mol

R = Ideal gaz sabiti, 8.3144 J/K.mol

anlamlarındadır.

Aynı prensibe dayanarak karbon atomunun oluşturduğu bazı bağların bağ enerjileri Tablo 2.1' de sıralanmıştır [1].

Tablo 2.1 Karbon Bağ Enerjileri

Bağ	Bağ Enerjisi (kJ/ mol)
$C-C$	3.47
$C=C$	6.11
$C\equiv C$	8.37
$C-H$	4.14
$C-O$	3.60
$C=O$	7.36
$C-S$	2.72
$C-N$	3.05
$C-F$	4.89
$C-Cl$	3.26
$C-Br$	2.72
$C-I$	2.38

Karbon atomunun normal halde elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ şeklindedir. Buna göre karbon atomunun yalnız CH_2 bileşiğinin oluşturması beklense de, böyle bir bileşik yoktur. Tersine CH_4 formülüne sahip metan bileşiği vardır. Karbon atomuna uyarma enerjisi vererek $2s$ elektronlarından birisini $2p$ düzeyine çıkarmak mümkündür. Bu durumda elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ şekline gelir ve dört tane $C-H$ bağı oluşturabilir. Bu durum, hibridizasyon ile açıklanır. Yani uyarılmış karbon atomundaki dört dış kabuk elektronu beraberce bir değişmeye uğrayarak birbirlerinin aynı olan ve her biri birer elektron içeren dört yörünge meydana getirirler. Karbon atomunun uyarılmış hale getirilme işlemi enerji

istese de, bu enerji dört tane $C-H$ bağının oluşması esnasında salıverilen $4 \times 4.14 = 16.56 \text{ kJ/mol}$ enerji tarafından fazlasıyla sağlanır. Bu nedenle organik bileşiklerdeki karbon atomları dört kovalent bağ oluştururlar ve bunların aralarındaki açı, eğer kısıtlayıcı nedenler yoksa, 109.5° veya buna çok yakın bir değerde olur [3].

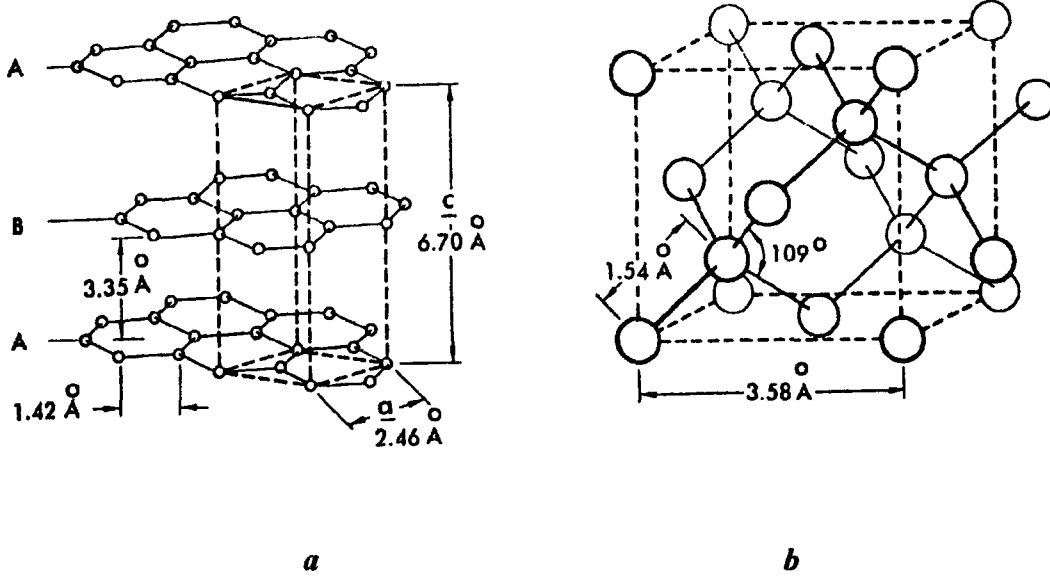
Hibrit yörüngeleri diğer atomlardaki uygun yörüngelerle σ -bağı oluştururken, p -yörüngeleri de π -bağı oluştururlar. π bağları σ bağlarından daha zayıf bağlardır. Bu nedenledir ki Tablo 2.1' den de görüleceği gibi $C = C$ bağının enerjisi $C - C$ bağınıninkinin (3.47 kJ/mol) iki katı olmayıp sadece 6.11 kJ/mol değerindedir [3].

Yukarıda sunulan bilgiler doğrultusunda karbon bileşiklerinde aşağıda sıralanan iki temel bağlanma şekli, bulunma yerleri ve özellikleri şunlardır;

- σ bağı : Elmas ve alifatik tip karbon bileşiklerinde görülen karbon atomlarının zincirler ya da son derece rijit ve izotropik üç boyutlu yapılar oluşturduğu bağıdır.
- σ ve π bağı : Grafit ve aromatik tip karbon bileşiklerinde yapının çoğunluğunu yüksek derece anizotropi ile kaplayan bağıdır [4].

2.4 KARBONUN KRİSTAL YAPISI

Karbonun *elmas* ve *grafit* olmak üzere iki allotropu vardır. Valans haldeki karbon atomlarından sonsuz sayıda bulunduğunu ve bunların birbirine kovalent bağlarla bağlandıklarını düşünürsek, meydana gelen yapı karbonun ilk allotropu olan *elmadır*. Elmas yapısında bağ açıları 109.5° ve bağ uzunlukları 1.54 Å değerindedir. Elmas yapısı, üç boyutlu düzenli, rijit ve tetrahedral yapıda, sp^3 σ bağlarından oluşan ağlardan meydana gelir. Erimez, kaynamaz, çok sert, saydam ve elektriksel iletkenlik göstermez özellikleri göz önüne alındığında yapısında oynak elektronların bulunmadığı söylenebilir. Bilinen en sert madde olan elmas, grafitten daha yüksek olan yoğunluğu ($\rho_{elmas} = 3.51 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{grafit} = 2.25 \text{ g/cm}^3$) sayesinde yüksek basınçta (20° C sıcaklıkta, 600 Gpa basınçtan yukarı değerlerde) daha kararlıdır. Kristal içindeki karbon atomları 6 üyeli halkalar oluştururlar, fakat bu halkalar düzlemsel değildirler, yani atomlar aynı düzlem içinde bulunmazlar. Elmas kristal (b) yapısı Şekil 2.1' de görülmektedir [1].



Şekil 2.1 Grafit ve Elmas Kristal Yapısı [1].

Elmas yüksek sıcaklıkta ısıtıldığı zaman, karbonun bir başka allotropu olan *grafite* dönüşür. Grafit yapısında da karbon atomları 6 üyeli fakat düzlemsel halkalar oluştururlar ki, bir karbon atomu üç halkanın ortak üyesidir. Grafit yapısında, σ ve π bağları atomları iki boyutlu hegzogonal ağlar şeklinde biraraya getirirler. Karbon-karbon bağları 1.42 Å ve bağ açıları 120° değerindedir. Bir atom üç halkada ortak olunca, çok sayıda halka bir düzlem içinde bulunur ve düzlemlerde bir çoğu katmanlar oluşturur. Katmanlar arasındaki uzaklık 3.40 Å değerindedir ki bu düzlemleri bir arada tutan kuvvetlerin Van der Waal' s kuvvetlerinden daha büyük olduğunu gösterir. Bu nedenle grafit yumuşaktır, yapraklı ve kaygan yapıdadır. Saydam olmayışı ve bir ölçüde elektriksel iletkenlik göstermesi yapısında oynak elektronlar bulunduğunu açıklar. Grafit kristal yapısı ise Şekil 2.1 (a)' da görülmektedir [1].

Grafit, ortam sıcaklığı ve basıncında termodinamik açıdan elmasa kıyasla daha kararlıdır.



Yukarıda görülen dönüşüm reaksiyonu kinetik açıdan değerlendirildiğinde normal sıcaklıkta değişim, proste kırılması gereken bağların çok fazla olmasından dolayı, son derece yavaştır. Reaksiyon 1600 K sıcaklık civarında oldukça hızlıdır [1].

2.5 KARBON İSKELETİ, AROMATİK VE ALİFATİK BİLEŞİKLER

Bir molekülde birbirlerine bağlı karbon atomlarının oluşturdukları sisteme molekülün “*karbon iskeleti*” adı verilir. İskeleti oluşturan karbon atomları ya bir “*açık zincir*” veya bir “*halka*” halinde bulunur.

Bazı molekülde bir tek karbon iskeleti vardır ki, bunun karbon atomlarına “*heteroatomlar*” denilen *C* ve *H* dışındaki element atomlarını (*O*, *S*, *N*, *Cl*,...v.b.) içeren bazı gruplar bağlanmış olabilir. Bazı molekülde ise birden fazla karbon iskeleti birbirine, en az iki kovalent bağ oluşturabilen bir heteroatom (*O*, *S*, *N*,...v.b.) aracılığıyla bağlanmıştır.

Açık bir zincir dallanmış veya dallanmamış olabileceği gibi, bir halkaya karbon atomlarının bağlanmasıyla da bir dallanma meydana gelebilir.



Şekil 2.2 Karbon atomlarının olası bağlanma şekilleri

Açık zincirli bileşiklere “*asiklik bileşikler*”, halkalı yapıda olanlara ise “*siklik bileşikler*” adı verilir. Halkalar yalnız karbon atomlarından oluşursa, böyle bileşiklere “*karboksilik*” ya da “*homosiklik*” bileşikler, halka yapısına heteroatomların da girmesiyle oluşan bileşiklere ise “*heterosiklik*” bileşikler adı verilir.

Elmas kristali içindeki 6 üyeli düzlemsel olmayan halkalardan biri kesip çıkarıldığında ve karbon atomunu hidrojen ile doldurulduğunda C_6H_{12} formülasyonunda bir bileşik elde edilir. Eğer bu molekülün de iki karbon atomu arasından kesilerek uçları hidrojenle doyurulduğu düşünülürse, bu kez C_6H_{14}

formülasyonunda bir bileşik oluşur. Bunlardan birincisi halkalı yapıda, ikincisi açık zincirli. Her ikisinde de $C - C - C$ bağ açıları 109.5° değerindedir.

Burada olduğu gibi, karbon atomlarının sıralanışı elmasakine benzeyen açık zincirli bileşiklere “*alifatik bileşikler*”; halkalı olanlara da “*alisiklik bileşikler*” denir. Alisiklik bileşikler üç, dört, beş, v.b. üyeli halkalar içerebilirken altı üyeli olanlar kırıyık halkalardır.

Grafit yapısından bir halka kesildiği ve karbon atomlarını hidrojenle doyurulduğu düşünülürse, bu defa düzlem halka içeren C_6H_6 formülasyonunda bir bileşik oluşur. Burada olduğu gibi, oluşturdıkları halkalar grafittekinine benzeyen bileşiklere “*aromatik*” bileşikler adı verilir.

Bu bilgilere dayanarak alifatik bileşiklerin elmadan, aromatik bileşiklerin ise grafitten türediğinden söz edilebilir. Ancak aromatik bir bileşikteki halkanın grafittekinin aynı olması gerekmediği gibi, halka bir heteroatom da içerebilir ve yine aromatik olabilir [3].

2.6 KARBON YAPILARINDA DÜZENLİLİK VE DÜZENSİZLİK

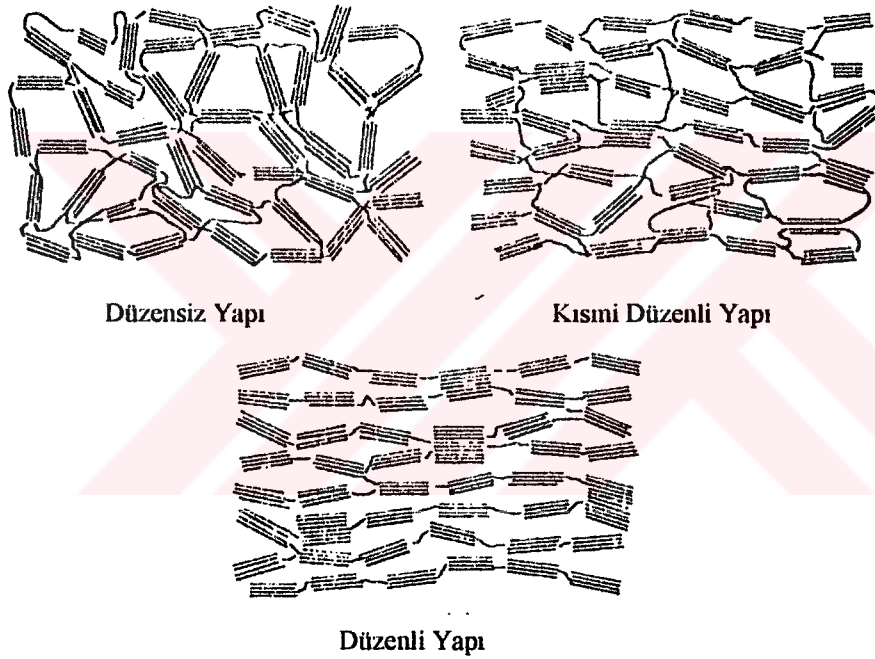
Genel olarak karbon malzemeleri, $100\ \mu m$ değerinden kısa aralıklı düzenli sıralanmış malzemelerin daha az düzenli malzemelerle çevrelendiği karışımdır. Düzenli ve düzensiz bölgelerin oranları ve birbirleriyle ilişkileri yüksek oranda maddenin özelliklerine dayanır [4].

2.6.1 Düzenli Yapılar

Karbon temelli düzenli yapıların büyük bir kısmını grafitler oluşturur. Küçük hacimli grafitler hemen hemen kusursuz bir yapıya sahiptirler. Ancak hacim büyüdükçe, hataların, deformasyonların ve heteroatomların bulunması düzeni bozar. Bu durumda çok az bir enerji bu tabakaları birbiri üzerinde hareket ettirebilmek için yeterlidir.

Tüm grafitler, yerleşme hataları, kaymalar, boşluklar ve kopmuş atomlar gibi yapısal hataları içermektedir. Kayma hataları tüm hegzogonal yerleşim içersinde grafit şeridi oluşturur ve C-C bağı kırılması gerektirmez. Ancak hem kenar hem de vida kaymaları kristal yapının bozulmasına neden olur. Bunlar, noktasal hatalar, boşluklar ve safsızlıklarla birlikte çapraz bağlanmaların sorumlusudur ve pek çok karbon tabakasının düzensizliğini açıklar.

Hatalar üzerindeki çalışmalar gazlaşma mekanizmasının anlaşılmasında etkindir. Güçlü oksidasyona uğratılmış bazı kusurlar optik mikroskop altında tespit edinilebilir. Şekil 2.3' de Franklin' in öngördüğü karbon yapılarındaki düzensiz, kısmi ve düzenli grafitizasyon modelleri gösterilmektedir [4].



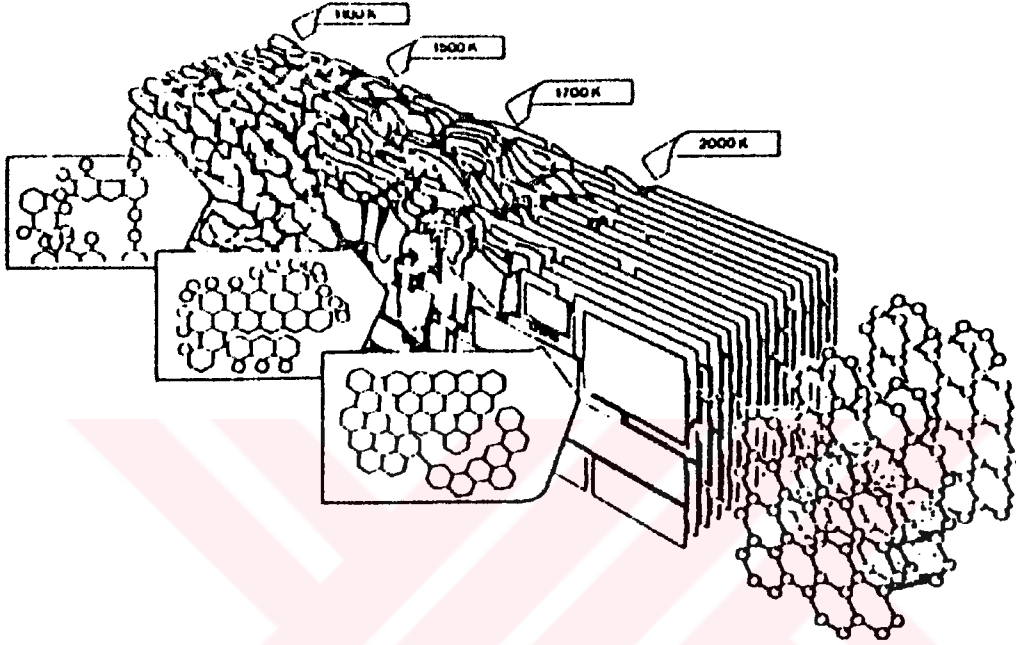
Şekil 2.3 Franklin' e Göre Karbon Yapı Modeli [4].

2.6.2 Düzensiz Yapılar

Karbon malzemelerin pek çoğu tüm yapı içinde ayrı ayrı parçalardan oluşan kompozitlerdir. Başlıca şu bileşenlerden oluşurlar,

- Düzenli yada grafit gibi yüksek miktarda anizotropinin olduğu kısım,
- Pek çok test sonucu izotropik olan daha az düzenli kısım.

Daha az düzenli yapıları daha düzenli hale getirmek ya da bunun tam tersi prosesler karbon endüstrisinin başlıca ilgi alanlarıdır. Isıl işlemler, yaşlandırma veya enerji girdileri bu amaçla uygulanmaktadır. Örneğin zift koklarında görüldüğü gibi karbonizasyon sırasında malzemenin düzeninde kademeli bir artış meydana gelir. Şekil 2.4' de *karbonizasyon-grafitizasyon prosesi* için Marsh-Griffiths modeli sunulmuştur [4].



*Şekil 2.4 Karbonizasyon - Grafitezasyon Prosesi İçin
Marsh - Griffiths Modeli [4].*

2.7 KARBON ŞEKİL VE PROSESLERİ

Karbon bilimi katı haldeki karbon malzemelerle ilgilenir. Bunların neredeyse tamamı hegzogonal yapı içerisinde birim bazda sıralı karbon atom düzenine sahiptir. Katı karbonlar genelde organik hammaddelerden karbonizasyon olarak da bilinen piroliz işlemi ile üretilip grafitik ya da grafitik olmayan formlarda bulunurlar [1].

- **Karbonizasyon:** Karbonizasyon, organik bir madde içindeki karbon miktarının genellikle piroliz yoluyla artırılması işlemidir. Sonuçta 1200 °C sıcaklığının üzerinde hemen hemen saf karbondan meydana gelen bir malzeme üretilebilir [5].

- **Grafit:** Grafit, allotropik formdaki karbon elementinin düzgün doymuş halka sisteminde hekzogonal tabakalar halinde sıralanmış karbon atomlardan meydana gelir. Tabakalar birbirine paraleldir ve aralarında sp^2 hibritleşmesi ile kovalent bağlar oluştururlar. Bunlar Van Der Waal' s tipi bağlardır [5].
- **Grafitizasyon:** Grafitizasyon, termodinamik açıdan kararsız halde bulunan grafitik olmayan karbon yapılarını ısı etkiyle grafit hale getirme işlemidir. Grafitizasyon derecesi ısı işlemin sıcaklığına ve uygulanma süresine bağlıdır [5].
- **Grafitik karbonlar:** Grafitik karbonlar, yapısal kusurlara bakılmaksızın allotropik formda grafitik karbon elementini içeren maddelere denir [5].
- **Grafitik olmayan karbonlar:** Grafitik olmayan karbonlar, hekzogonal iki boyutlu düzlemsel ağda uzun sıralı karbon atomları içeren ancak üçüncü boyutta ölçülebilir kristalografik bir sıraya sahip olmayan karbon içeren tüm maddelere denir [5].
- **Grafitleşebilen karbonlar:** Grafitleşebilen karbonlar, atmosferik ya da daha düşük basınçlarda ve 3300 K sıcaklıkta ısı etkiyle grafitleşen karbonlardır [5]. Grafitleşebilen karbonlar karbonizasyon sırasında genelde sıvı faza geçerler. Bu durum, büyük aromatik moleküllerin birbirleri arasında sıralı bir şekilde dizilmesini ve kokun hammaddesi olan *mezofazın* oluşmasına öncülük eder [6].
- **Zift:** Ziftler, organik hammaddelerden göreceli olarak düşük sıcaklık (örneğin 400 °C değerinden düşük sıcaklıktaki distilasyon) işlemi sonucunda üretilen, karbon içeren malzemelerdir. Ziftlerin çoğu izotropik bir akışkan elde etmek için ısıtılınca erir. Isıtma işlemine devam edilip, 375 °C sıcaklığın üzerine çıkıldığında sıvı kristal fazı elde edilir. Bu sıvı kristalin bir sonraki aşaması olan *mezofaz*, karbon malzemenin optik bileşimini kontrol altında tutarak temel mikro yapıyı sağlar [7].
- **Kok:** Kok, karbonizasyon işlemi sırasında sıvı yada sıvı kristal yapıya geçen organik maddelerin yüksek karbonlu piroliz ürünleri olup, grafitik yapıya sahip olmayan karbonları içeren üründür. Çoğu kok malzemeleri grafitleşebilen

karbonlardır. Genel olarak kokların; *ham kok, kalsine kok, petrol koku, kömürden üretilmiş zift koku, metalurjik kok* çeşitleri vardır [5].

- **Yarı Kok :** Doğal ya da sentetik organik maddenin karbonizasyonu sırasında sıvı faza geçmeyen karbonizasyon ürünüdür [5].
- **Kömür:** Genellikle bitkisel kökenli organik malzemelerin kömürleşmesi sonucunda üretilip mikroskobik ve moleküler seviyede değişik yapıya sahiptirler. Kömürleşme jeolojik bir süreç olup yer kabuğunda yüksek basınç ve 200-250 °C sıcaklıkta dehidrojenerasyon işleminin gerçekleşmesiyle meydana gelir. Proses zamana bağlıdır. Kömürleşme derecesini ya da rank' ini herhangi bir zamanda C/H oranıyla tanımlamak mümkündür. Yapı turba halden linyite oradan da antrasite kadar değişim gösterirken karbon oranı %50 - 95 arasında olabilir. Bitki hammaddesi çokluğu ve ortam şartları bu çeşitliliğin sebebidir [1].
- **Karbon Fiberler:** Karbon fiberler, kütsel bazda karbon içeriği minimum %92 olan, sentetik ve doğal organik fiberlerden ya da reçine ve zift gibi organik hammaddelerden karbonizasyon işlemi sonucunda üretilen grafitik olmayan iplik yapıda malzemelerdir. Üretim hammaddesi baz alındığında üç tip karbon fiber vardır,
 - a) *Poliakrilonitril (PAN) bazlı* karbon fiberler,
 - b) *Rayon bazlı* karbon fiberler,
 - c) *Zift bazlı* karbon fiberler,
 - *İzotropik,*
 - *Anizotropik yani mezofaz yapıda* olmak üzere iki grup altında toplanır [37].

Ayrıca karbon fiberler özellikleri bakımından şu şekilde de gruplanabilir,

- a) *UHM (Çok yüksek modüllü) tip :* 500 Gpa' dan daha yüksek modüllü karbon fiberlerdir.
- b) *HM (Yüksek modüllü) tip :* 300 Gpa' dan daha yüksek modüllü karbon fiberlerdir.

- c) *HT (Yüksek mukavemetli) tip* : Çekme gerilmesi 3 Gpa' da yüksek, %1.5 - 2.0 civarında sağlamlık oranına sahip karbon fiberdir.
- d) *IM (Orta modüllü) tip* : HT tipte olduğu gibi düşük çekme gerilmesine sahip ancak sağlamlık oranı daha yüksek olan karbon fiberlerdir [36].

Kullanım yerleri göz önüne alındığında ise karbon fiberler şu şekilde sınıflanabilir,

- a) Genel amaçlı karbon fiberler (*GP*); amorf ve izotropik yapıda, düşük gerilme mukavemetli düşük elastisite modüllü ve düşük fiyatlıdır.
 - b) Yüksek performanslı karbon fiberler (*HP*); göreceli olarak yüksek mukavemete ve elastisite modülüne sahiptirler. Tüm sınıflamalar içinde en yüksek modüllü, karbon yüzdeli ve anizotropik olandır.
 - c) Aktif karbon fiberler (*ACF*); üretilen karbon fiberlerin aktive edilmiş halidir [10].
- **Aktif karbon:** Karbonizasyon sırası ya da sonrasında gazlar veya $ZnCl_2$, KOH gibi kimyasal maddelerle reaksiyona girmeye zorlanarak yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli karbon yapılarına denilir. Aktif karbonlar, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile sıvı ve gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyon prosesinin kontrolü sonucunda çeşitli gözenek büyüklüğüne sahip pekçok aktif karbon elde edilebilir [8].

2.8 KARBON İÇİN KULLANILAN BAZI TERİMLER

- **Anisotropik karbon:** Özellikleri grafitik kristal yönleri tarafından belirlenen karbondur (Grafitleşebilen karbon).
- **İsotropik karbon:** Özellikleri grafitik kristal yönleri tarafından belirlenmeyen karbondur (Grafitleşemeyen karbon).
- **Grafitleşemeyen karbon:** Atmosferik ya da düşük basınçta 3000 K gibi yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlem uygulamasına rağmen grafitleşmeyen karbondur.

- **Grafitleşebilen karbon:** Isıl işlem sonucu grafitleşebilen grafitik yapıya sahip olmayan karbondur.
- **Yumuşak karbon:** Grafitleşebilen/izotropik olmayan karbonlar için kullanılan terimdir.
- **Sert karbon:** Grafitleşemeyen/izotropik karbonlar için kullanılan terimdir [8].

2.9 KARBONLARIN İÇ YAPILARI

Yukarıda açıklandığı gibi, karbon yapıları grafit kafes yapılarına bağlıdır. Grafit kafes yapılarına göre karşılaştırıldığında karbonlar birbirlerinden 4 temel şekilde ayrılırlar,

- (a) Molekül, katman veya lamellerin boyutları karbondan karbona farklılık gösterir. Bu, kristalin L_a boyutudur.
- (b) Karbon atomunda tabakalar arasındaki hekzagonal düzenlemelerin mükemmelliği karbondan karbona değişiklik gösterir. Bu hatalar tek atom boşlukları (nokta hataları), çizgisel boşluklar, tabakalar arasında yanlış bağlanmalar ya da oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomların yapıya girmesinden kaynaklanabilir.
- (c) Yanyana bulunan moleküllerin düzlemsel genleşmeleri birbirinden farklı olabilir. Molekül içinde hatalar ve heteroatomlar ne kadar çoksa molekülün düzlemsel olması o kadar zordur.
- (d) Tabakalar arasındaki mesafeler, kristal kavramında d_{002} boşluğu denilen tabakaların mükemmel dizilme ölçüsü ya da paralelliği, karbondan karbona değişim gösterir. -A-B-A-B- şeklinde düzenli sıralanış dizilmesi böyle mükemmel olmayan yapılara uygulanamaz [8].

2.10 KARBON MOLEKÜLER YAPISINDA BULUNAN FONKSİYONEL GRUPLAR

Çoğu organik bileşik molekülünde, karbon iskeleti yanında değişik karakteristik, fiziksel ve kimyasal özellik gösteren ve bazı reaksiyonları veren atomlar veya gruplar vardır. Bu gruplar bileşiğin özelliklerini belirlerler ve aynı özelliklere sahip olan bileşiklerin çeşitli gruplar oluşturmalarına neden olurlar.

Özel bileşik sınıflarını tanımlayan ve bunların özelliklerini taşıyan böyle gruplara “fonksiyonel gruplar” denir.

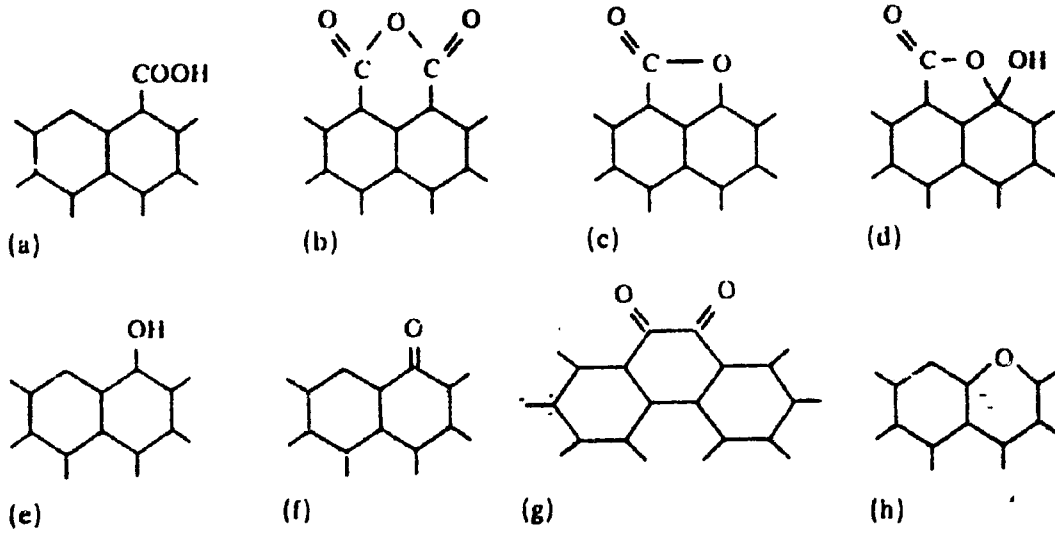
Alkoller'deki $—OH$, aldehitler'deki $—CHO$, ketonlar'daki $C=O$, alkil halojenürlerdeki halojen atomları, asitlerdeki $—COOH$, aminlerdeki $=NH$ ve $—NH_2$, alkinler' deki $C\equiv C$ ve alkenler'deki $C=C$ grupları birer fonksiyonel gruptur. Bu gruplar, kendilerini içeren bileşiklerde birçok ortak özeliğin meydana çıkmasına neden olurlar.

Bir organik bileşik, bir karbon iskeletine veya iskeletlerine bağlanmış fonksiyonel gruplardan oluşan bir sistem olarak düşünülebilir, bu bileşik bu gruba ait özellikleri gösterir ve reaksiyonları verir.

Genel olarak ve bazı ayrıcalıklar dışında fonksiyonel gruplar reaksiyondan bağımsız hareket ederler, yani birbirlerinin reaksiyonlarını etkilemezler. Bu nedenle de, bileşik molekülündeki fonksiyonel grupların kimliğini saptamak, bileşiğin yapısının aydınlatılması demektir [3].

2.11 KARBON YAPILARINDA YÜZEYSEL OKSİJEN MOLEKÜLÜNÜN OLASI KONUMLARI

Hidrokarbonlar karbon katmanlarının aralarındaki bağların genellikle hidrojen atomu tarafından doldurulmasıyla meydana gelir. Hidrojen dışında karbon yapılarında en sık rastlanan element oksijendir. Karbon yapılarının özelliklerini yüzey ve yapıları içinde bulunan oksijen gibi yabancı elementler belirler. Bu elementler pratik uygulamalarda da karbonun davranışını açıklar.



Şekil 2.5 Karbon yapılarında oksijen molekülünün olası konumları

Şekil 2.5’ de aktif oksijen gruplarının karbon tabakaları arasında olası bağlanma şekilleri gösterilmiştir. Karboksil grupları (a) birbirlerine çok yakın bulunmaları halinde karboksilik anhidritler (b) oluşturabilirler. Karbonil gruplarının hidroksil ya da karboksil gruplarına yakın olma durumunda lakton gruplarını (c) ya da laktoller (d) oluşturma ihtimali kuvvetlidir. Aromatik tabakaların kenarında bulunan hidroksil grupları (e) fenolik özellik taşır. Oldukça sık bulunan karbonil gruplarına, izole edilmiş tekil (f) ya da kinon (g) biçiminde rastlanılabilir. Son olarak da oksijen basitçe karbon atomu yerine girmiş olabilir ki (h) ksilen ya da eterik tip olarak adlandırılan bu oksijenin yapıdan uzaklaştırılması oldukça güçtür [9].

2.12 KARBON YAPILARDAKİ OLASI YÜZEYSEL OKSİJEN MOLEKÜLLERİNİN TESPİTİ

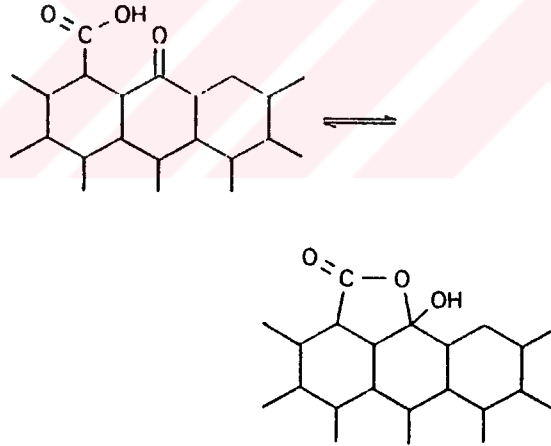
Bölüm 2.11’ de grafit yapılarda oksijen molekülünün olası bağlanma şekilleri gösterilmiştir. Yüksek mukavemet ve dayanıklılık özelliklerine sahip ileri karbon malzemelerin üretilmesinde kullanılan hammaddedeki oksijen içeriğinin düşük olması gerektiği bir gerçektir. Çünkü örneğin karbon fiber üretimi göz önüne alındığında, yapıda oksijen molekülünün varlığı, eriyik halde bulunan hammadde moleküllerinin çekme sırasında oryantasyonunu olumsuz yönde etkiler ve yapıya heterojen bir görünüm kazandırır. Bu da sürekli bir çekmenin gerçekleşmesini ve son üründe hedeflenen dayanıklılığa ulaşmayı engeller. Bu yüzden karbon malzeme

retmek için kullanılacak ürünlerin içerdiği oksijen tür ve miktarının tespiti giderebilmek için atılacak ilk adımdır.

Bu amaçla sunulan çalışmada, Boehm' in 1994 yılında grafitik yapılar da yüzey oksijenlerinin tespiti için öngördüğü yöntem kullanılmıştır [9]. Bölüm 3' de uygulamanın ne şekilde gerçekleştiği anlatılmakla beraber konunun teorik mantığı bu kısımda işlenecektir.

Karboksil gruplar genel olarak zayıf asidik yapıdadırlar. Bu yüzden serbest karboksil grupları konsantrasyonunun tespitinde en uygun yol, $NaHCO_3$ ile ntrlize edilen solüsyonu ayrılıp HCl zeltisi ile geri titre etmektir.

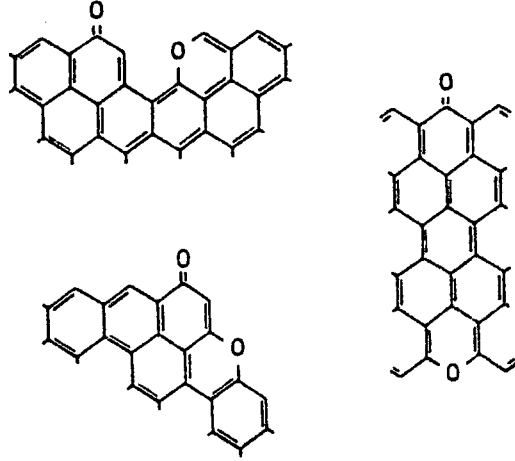
Laktonlar ise karboksil gruplarından bile daha düşük asiditeye sahiptirler. Bu yüzden karbon yapıları içindeki konsantrasyonlarının tespitinde Na_2CO_3 solüsyonu kullanılması daha uygundur. Na_2CO_3 zeltisi aynı zamanda lakton benzeri yapıdaki (laktoller) karboksilik grupların tespit edilmesini de sağlar. şekil 2.6 ' da karboksil ve laktol molekülü arasındaki dönüşme görülmektedir.



şekil 2.6 Karboksil ve laktol molekülü arasındaki dönüşme

Genel olarak karbon yüzeyi üzerindeki fenolik hidroksil gruplarının $NaOH$ gibi kuvvetli bazlarla reaksiyona girdiği kabul edilmektedir. Bu yüzden fenolik grupların tespitinde $NaOH$ kullanılır.

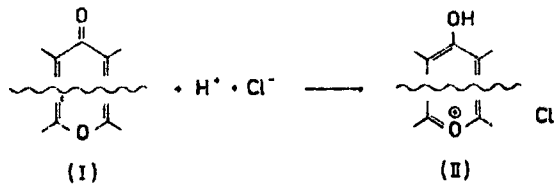
Etanol içinde $NaOH$ in çözünmesiyle elde edilen sodyum etoksit ($NaOEt$) çok daha kuvvetli bir baz olup karbonil gruplarının tespitinde kullanılır.



Şekil 2.7 Grafit yapılarda yüzey oksijeninin olası konumları.

Genellikle karbon yapılarında yukarıda tespit yöntemleri açıklanan oksijen yapılarından daha fazla fonksiyonel grup vardır. Bunlar genel olarak Şekil 2.6 h' da gösterildiği gibi eterik yapılı oksijen grubu olarak adlandırılır.

Şekil 2.7' de olası konumları gösterilen yüzeysel oksijen moleküllerinin tespitinde ise aromatik π elektronlarının temel karakterinden dolayı HCl kullanılmaktadır. Numune üzerine eklenen HCl çözeltisi Şekil 2.8' de gösterilen reaksiyonu vermektedir.



Şekil 2.8 Yüzey fonksiyonel oksijen gruplarının HCl ile tepkime reaksiyonu

2.13 SÜLFÜRÜK ASİT REAKSİYONLARI

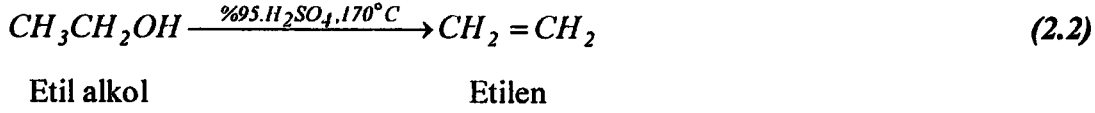
Katran yapısı içinde bulunan organik gruplar, ortama katılan sülfürik asit ile ya da onun katalizinde aşağıdaki olası reaksiyonları meydana getirirler.

2.13.1 Alkollerden Su Ayrılmasıyla Alken Eldesi

Alkoller, bir asit katalizatör ile ısıtılırsa, 1 mol su kaybederek alken' e dönüşür.

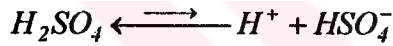


Alkenlerden su çekme kolaylık sırası, $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ şeklindedir.

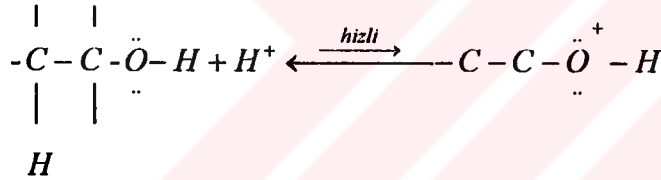


Yukarıdaki alkolden örnek su çekilme reaksiyonun mekanizması şu şekilde açıklanabilir.

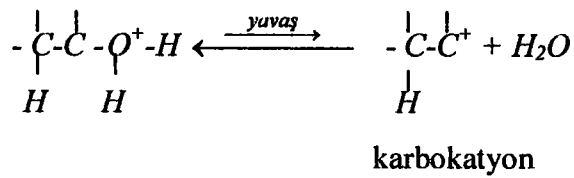
1. aşama: H_2SO_4 katalizörü altında,



2. aşama: Asit protonu, alkoldeki negatif merkeze yani oksijen atomuna bağlanır.



3. aşama: Oksijen pozitif yüklü durumdadır ve elektron çifti ile birlikte su molekülü olarak ayrılmak ister. Yani proton bağlanmış alkolden bir su molekülü ayrılarak geriye karbokatyon kalır.



Reaksiyonun bu aşaması, en yavaş ve hız tayin eden aşamasıdır.

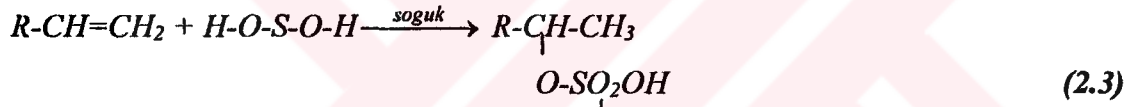
4. aşama: Oluşan bu karbokatyonda, pozitif merkez olan karbon atomunda yalnız 6 adet elektron bulunduğu için çok reaktiftir ve kationik merkeze komşu atomundan derhal bir proton ayrılarak daha kararlı bir yapıya yani alkene dönüşür.



Reaksiyonun ikinci aşamasında yani hız tayin eden aşamasında oluşan karbokatyonlar ne kadar kararlı ise reaksiyon o kadar kolay gerçekleşir. Karbokatyonların kararlılık sırası ise $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ şeklindedir [53].

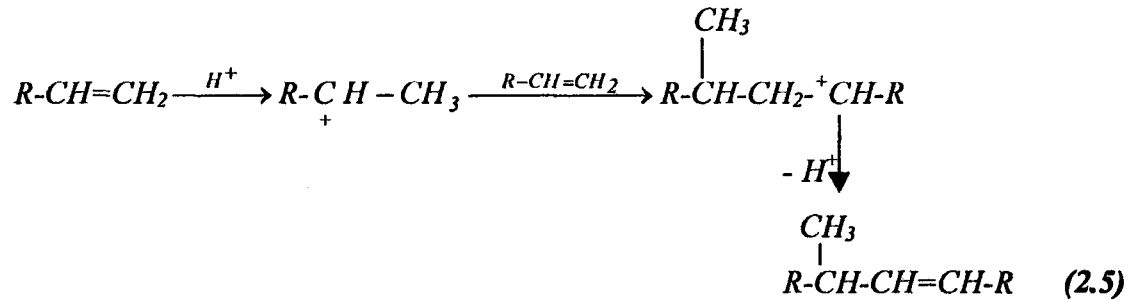
2.13.2 Alkenlere H₂SO₄ Katılması

Alken' e sülfürik asit katılması Markovnikov kuralına göre gerçekleşir. Oluşan ürün, sıcakta hidroliz edilirse, bir alkol ele geçer. Sonuç reaksiyon, alken' e su katılması şeklindedir [53,54].



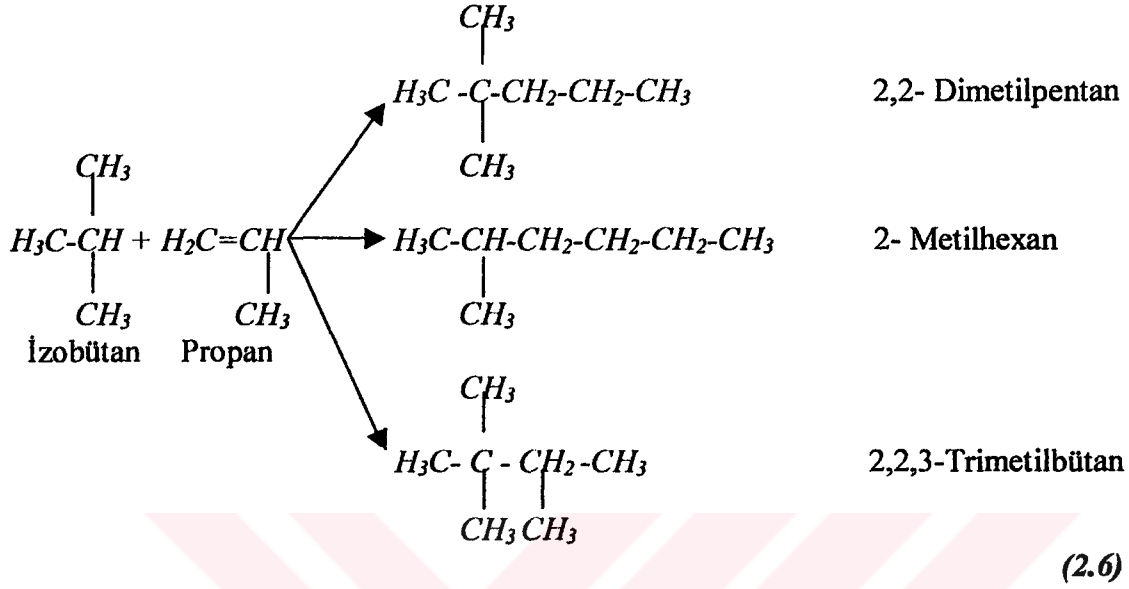
2.13.3 Alkene Alken Katılması ve Dimerleşme

Bir asit katalizör yardımıyla, alkenler dimerleşebilir. Reaksiyon daha ileri giderek, daha büyük moleküller veya polimerler oluşturabilir [55].



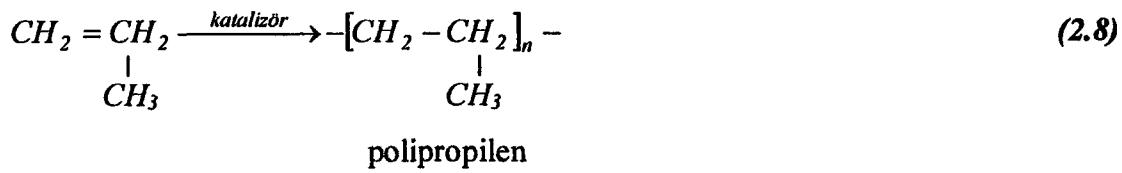
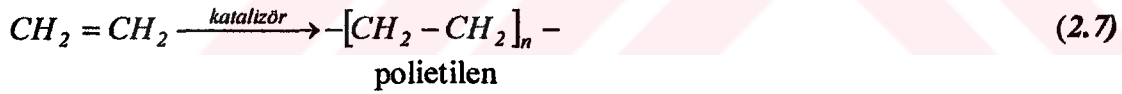
2.13.4 Alkenlerin Alkilasyonu

Daha büyük izoalkanların eldesi için izoalkanların alkenlerle verdiği reaksiyondur. Endüstriyel olarak alkilasyon $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında sülfürik asit katalizörü yardımıyla gerçekleşir [56].



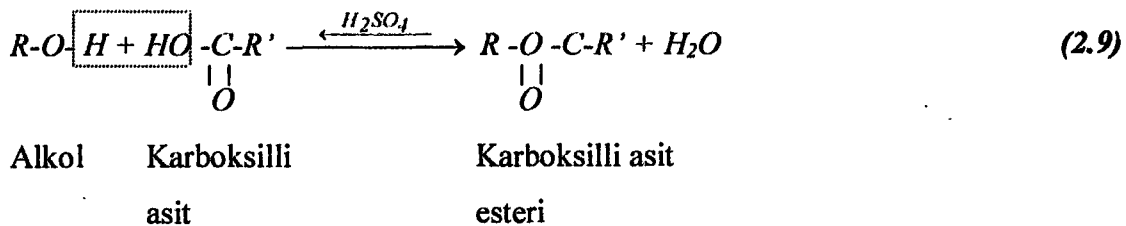
2.13.5 Alkenlerin Polimerleşmesi

Alkenler, bir katalizör etkisiyle polimerleşebilirler. Örneğin, etilen polimerleşirse polietilen, propilen polimerleşirse polipropilen elde edilir [53].



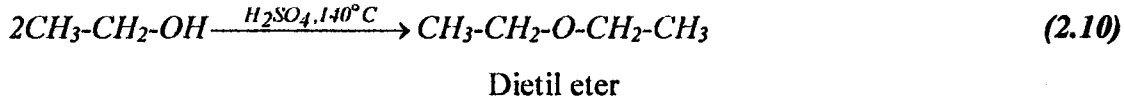
2.13.6 Alkollerin Ester Oluşturması

Karboksilli asitler, asit klorürleri ve asit anhidritleri, sulfonil klorürler ve fosforik asit ve alkollerle ester oluşturabilir [53].

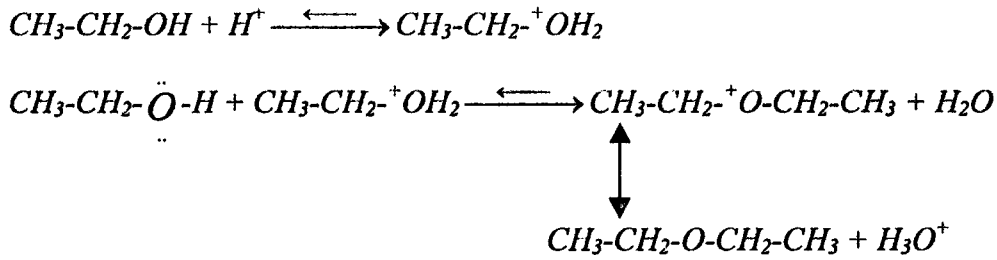


2.13.7 Alkollerden Eter Eldesi

Alkollerin H_2SO_4 ile ısıtılmasıyla elde edilir. Sıcaklık $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ olursa eter, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ olursa alken oluşur.

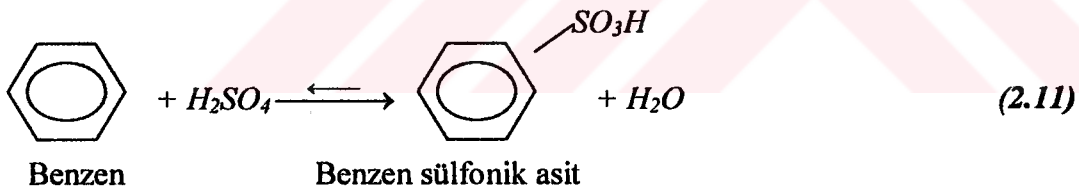


Reaksiyonun yürüyüşü, protonlanmış bir etil alkole diğer bir alkolün nükleofil olarak hücum etmesi şeklinde açıklanabilir.

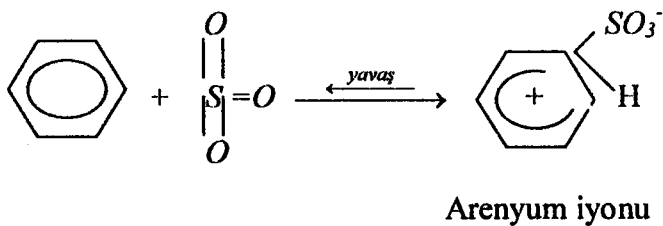
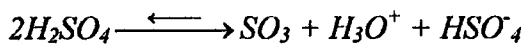


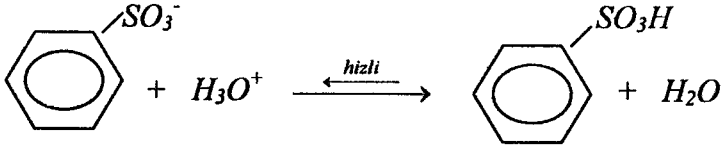
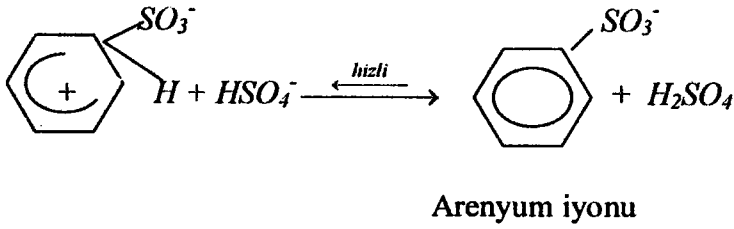
Bu yöntemde kullanılan alkollerin, primer alkol olması gerekir. Aksi durumda, alken oluşur [55].

2.13.8 Benzen' in Sülfolanması



Benzen, SO_3 , dumanlık sülfürik asit veya sülfürik asit ile reaksiyona girerek benzen sülfonik asite dönüşür. Sülfolama etkin olarak elektrofil, kükürt trioksittir. Sülfürik asitle sülfolamanın yürüyüşü aşağıdaki gibidir,

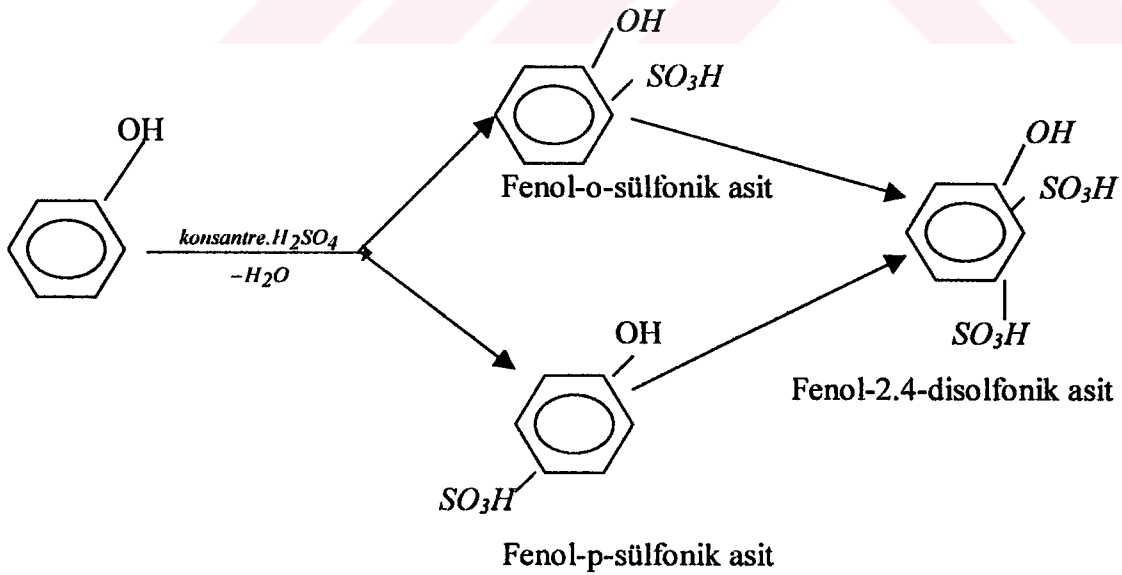




Sülfolamada bütün aşamalar denge reaksiyonudur. Sülfolamanın hızlanması için, asidin derişikliğinin artması gerekir. Yani dumanlı H_2SO_4 veya SO_3 kullanılırsa verim artar [56].

2.13.9 Fenol'ün Sülfolanması

Fenol molekülü, sülfürik asitle muamele edildiğinde sülfolama reaksiyonu meydana gelir. Oda sıcaklığında ürün *fenol-o-sülfonik asit*, 100 °C sıcaklıkta *p-izomeri* verirken. Sülfolama işleminin daha da ileri götürülmesi durumunda *fenol-2.4-disülfonik asit* elde edilir [53].



(2.11)

2.13.10 Friedel-Crafts Reaksiyonları

Aromatik bileşikler, bir Lewis asidinin etkisi yardımıyla, alkil halojenür, açıl klorür, asit anhidrit, alken ve alkollerle reaksiyona girerek alkillenebilir veya açillenebilir. Katalizör, $AlCl_3$, HF , BF_3 , H_2SO_4 , HCl ve diğer *Lewis asitleri* olabilir.



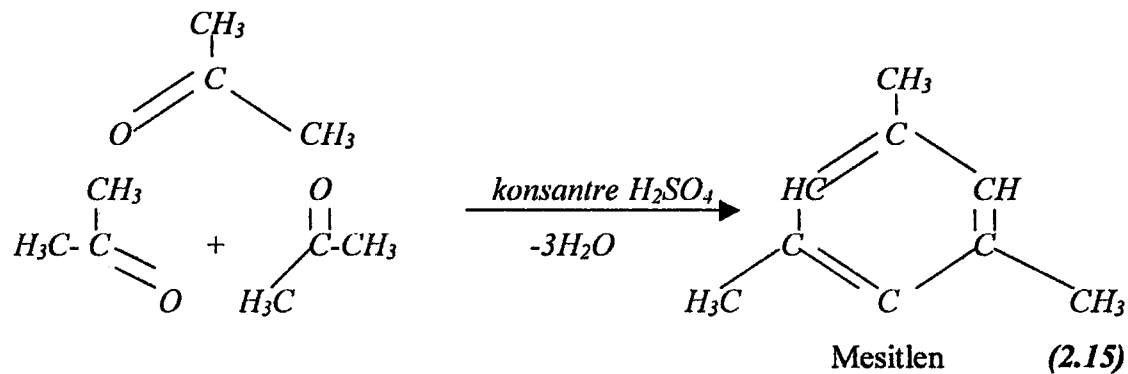
2.13.11 α -Ketoasitlerden Karboksilli Asit Eldesi

α -Ketoasitlerin konsantre sülfürik asitle ısıtılması sonucu dekarnonizasyon reaksiyonu meydana gelir. Öreğin aşağıda böyle bir tepkime sonunda pyruvik asitten karbonmonoksit ayrılması sonucunda asetik asit eldesi formülüne edilmiştir [54].



2.13.12 Ketona Sülfürik Asit Katılması

Aseton konsantre sülfürik asit ile muamele edildiğinde 3 aseton molekülü bir mesitlen molekülü oluşturmak için bir araya gelir [55].



2.14 SU BUHARI PİROLİZİ

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısı bozunmasıdır. Piroliz, proses olarak yeni değildir. Odunun, etanol, metanol içeren çeşitli kimyasallarla ve aktif karbona dönüşümünde piroliz yöntemi yıllardan beri uygulanmaktadır. Ancak 1970' li yıllardan sonra pirolizin önemi giderek artmıştır [42].

Pirolizde ısı, temel olarak iki yolla aktarılabilir. Bunlar;

- Direkt ısıtma: Hammaddenin ya dıştan ısıtılmış gaz veya su buharı döngüsü ile yada yüksek sıcaklıklardaki yanma gazlarına direkt teması ile yapılır.
- İndirek ısıtma: Hammaddeye katı yüzeyden kondüksiyon ile ısı aktarılmasıdır.

Bunun yanında pirolizde; kesikli çalışma, sürekli çalışma ve yarı kesikli çalışma yöntemleri kullanılabilir.

Selülozik maddelerin ısı bozunumu kütle ve ısı transfer proseslerini birlikte içeren kompleks kimyasal reaksiyonlar şeklinde oluşur. Piroliz kimyası henüz tam olarak anlaşılamamıştır ve maddelerin heterojen yapısı bu işi daha da zorlaştırmaktadır.

Pirolitik dönüşüm sistemlerinde kullanılan en yaygın hammaddeler, orman ve tarımsal atık ürünleridir. Doğal ürünler gibi, heterojen bir yapıya sahip olan orman ve tarımsal atıkların fiziksel ve kimyasal yapıları da büyük değişim gösterir. Odunsu doku, lifli yapı özelliği göstermektedir ve farklı fiziksel şartların etkilediği bitki çeşitli türde küçük hücrelerden oluşur. Hücre çeperi başlıca selüloz, yarı selüloz ve lignin (odunözü)' den oluşur. Hücre duvarları ve hücre delikleri içinde nişasta, reçine, yağlar, boyalar ve diğer kompleks maddeler bulunur. Selüloz, bitki yapısının esas maddesidir. Örneğin kuru odunun ağırlıkça %40-50' sini selüloz oluşturur. Yarı selüloz gibi karbonhidrat ve nişastalar birçok maddede bulunur. Fenolik maddeler de odun yapısının yaklaşık %20-30' unu oluşturmaktadır [43].

Bu bileşikler sıcaklık artışıyla kararsız bir yapıda bulunurlar ve bunların kimyasal yapıları yaklaşık olarak 250 °C' de parçalanmaya başlar. Bu parçalanma sonucunda birçok kimyasal ürün oluşur. Piroliz işlemi esnasında yoğunlaşabilen uçucu maddelerin fraksiyonu hammadde ve ortam koşullarına bağlıdır. Örneğin ısıtma hızı ve pirolizin yapıldığı sıcaklık proses verimini kuvvetli şekilde etkileyen bir parametredir [44].

Biyokütle ve atıklarda piroliz işlemi genelde 300-375 °C sıcaklıkta başlar. Karbonca zengin atık madde organik sıvılar, gazlar ve su, biyokütlenin bileşimine, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve reaktörde kalış süresine bağlı olarak farklı miktarlarda elde edilir.

Sıcaklığın yüksek olması ve reaktörde kalış süresinin uzun olması, gaz verimini artırır. Sıvı ürün veriminin artırılması için ise daha düşük sıcaklık ve kısa alıkonma süresi gereklidir.

Piroliz işlemi esnasında taşıyıcı faz olarak su buharı kullanılabilir. Su buharı katı yakıtların mikro gözeneklerine girerek uçucu madde tutulmasını hızlandırırken katran verimini artırır. Subuharı ortamdaki polar bileşikler taşıırken apolar bileşikler ortamı, kendi kaynama noktalarında terk ederler.

Graff ve çalışma arkadaşlarının 1987 yılında yaptığı çalışmalarda, piroliz sırasında ortama su buharı enjeksiyonu, yakıtın içerdiği kükürdün daha fazla H₂S oluşturmaya neden olduğu bulunmuştur [45]. Petrov ve arkadaşlarının 1993 yılında yaptığı çalışmada linyite uygulanan su buharı pirolizinin, sıvı ve gaz ürün verimini yükselttiği, katı ürünlerdeki kükürt ve kül içeriğini ise düşürdüğü ispatlanmıştır. Ayrıca su buharı pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün, daha fazla doymuş hidrokarbonca zengin olan maltan içerdiği; gaz ürünlerin de argon atmosferi altında yapılan pirolize kıyasla daha fazla hidrojen, kükürtdioksit ve hidrojen sülfid içerdiği bulunmuştur. Su buharı varlığı, heterojen ve homojen kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde aktif rol oynamanın yanı sıra birincil uçucuların hızlı distillenmesine de olanak tanımaktadır [46]. Minkova ve arkadaşlarının 1991 yılında yaptığı çalışmada, piroliz işlemi esnasında suyun ısı transferini gerçekleştirmesinde fiziksel rol oynadığı, katı yüzeyden düşük moleküllü ürünlerin tutulmasında taşıyıcı olduğu ispatlanmıştır [34]. Aynı grubun 1992 yılında yaptığı çalışmada, su buharı pirolizi uygulandığında, reaktörde daha düşük sıcaklıklarda katı kısım üzerindeki gözenek yapısının olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi su buharının düşük molekül ağırlığına sahip komponentlerin ortamdan uzaklaşmasını kolaylaştırması ve henüz 300 °C sıcaklıkta termal parçalanma sıcaklığına erişmeden, katı yüzey üzerinde önemli gözenek hacmi açmasıdır. Böylece yapı içindeki uçucu maddelerin dışarı çekilmesinin daha kolay olduğu bulunmuştur [47].

Su buharı pirolizinin sıvı verimi üzerine etkileri;

- Moleküller arası donör-akseptör ilişkisini etkiler,
- Uçucu çıkışı hızlandırıcı bir etki ile koklaşma ve bağların kırılma olasılığını artırır,
- Uçucu polar bileşikler, subuharının bünyesinde tutularak taşınır.

2.15 ISI ETKİSİ İLE KABARMA

Yüksek sıcaklıklarda bazı koklarda geri dönüşümü olmayan hacim artışı meydana gelir. Koklaşma esnasında karbonik yapıdan kükürt ve azot yapılarının uzaklaştırılması bu kabarmanın nedeni olarak bilinmektedir [48]. Özellikle petrol koklarında ısıl işlem esnasında kükürdün serbest kalması yapıda kabarmış görünümün oluşmasına neden olur. Kömür katranı bazlı koklarda ise kükürdün yanı sıra azot da kabarmanın meydana geliş sebebi olarak tanımlanmaktadır [48,49].

Katranın içerdiği kükürt miktarı arttıkça bu etki artmaktadır. Kükürt giderme, bu durumun oluşmasını engeller ancak pahalı bir yöntemdir. Bunun yanısıra yapıya ısıl işlem öncesinde eklenen ağırlıkça %1-2 *demir (III) oksit*, kabarmanın oluşumunu engellemek için uygulanan bir diğer metottur. *Demir (III) oksit* katılımı, kabarmayı önlemede petrol koklarında daha başarılı iken kömür koklarında bu oran azalmaktadır [50]. Günümüze kadar kabarma mekanizmasının tam olarak anlaşılması ve önlenmesi için pekçok çalışma yapılmıştır [11,51]. Kabarmayı bertaraf etmek için etlenen katkı maddelerinin etkileri aşağıda sıralanmıştır,

- Hetero atomları tutar ya da yapıdan kopma sıcaklığını değiştirir
- Kok yapısının oluşmasını hızlandırır
- Yapının gözenekliliğini artırır.

Genel olarak kabarma, partikül boyutu büyüdükçe artmaktadır. Bu durum göz önüne alındığında ürünün bu etkiye maruz kalmasını engellemek için ısıtma hızı ayarlanmalıdır [12]. Isıl işlem esnasında numuneye mekanik bir karıştırma işlemi uygulanması da ısının homojen dağılması ve gaz çıkışını kolaylaştırması açısından uygulanabilir [52].

BÖLÜM 3. DENEY NUMUNERELERİNİN HAZIRLANIŞI

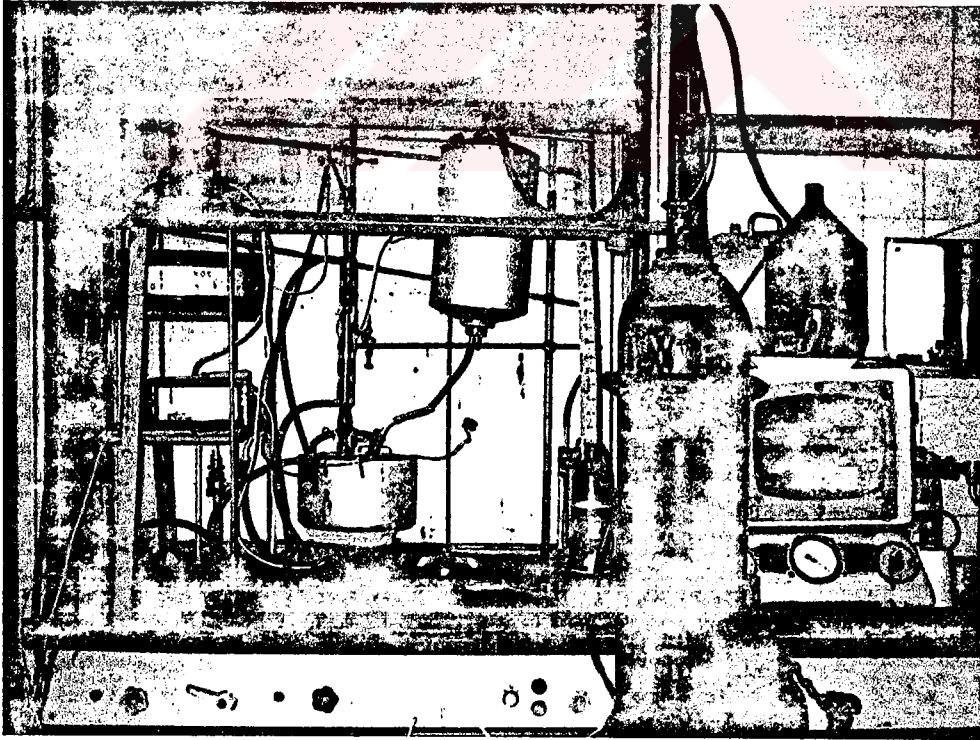
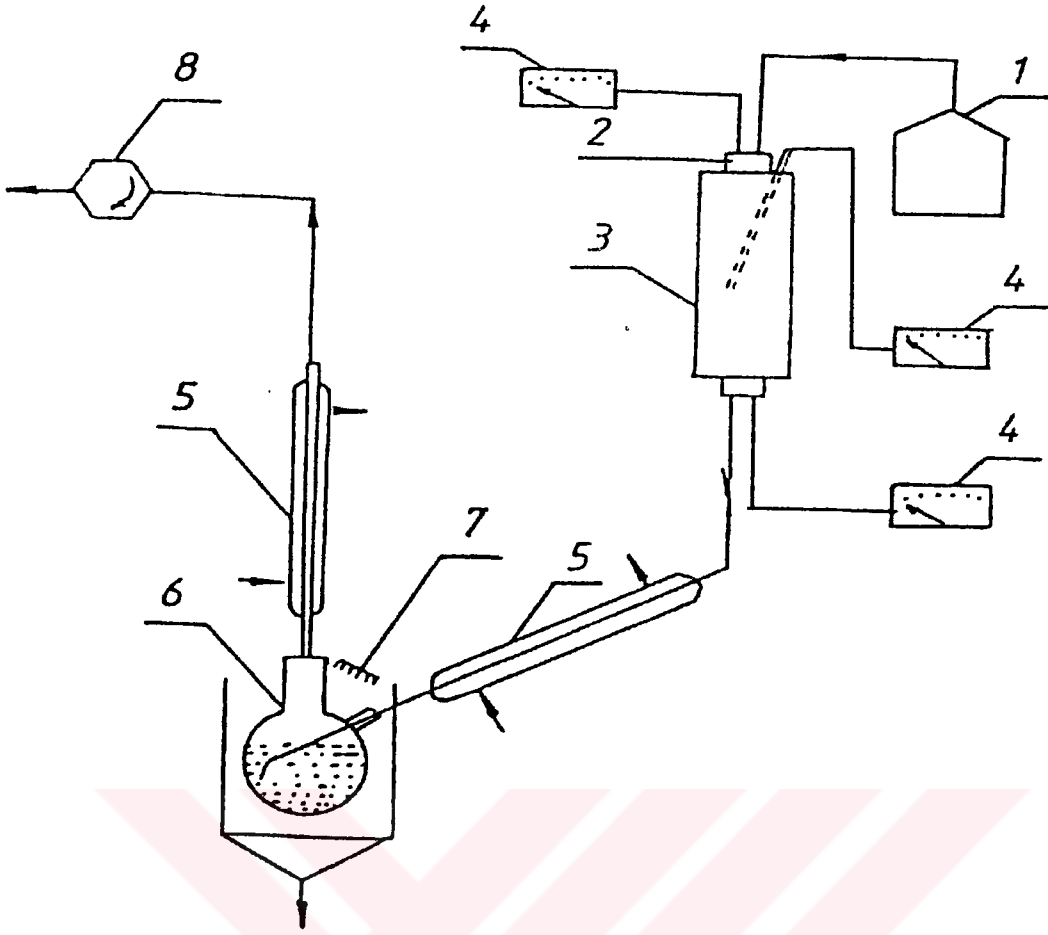
3.1 KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN KATRAN ELDESİ

Dayanıklı malzeme üretiminde alternatif kaynak arayışı gereksinimi doğrultusunda yapılan çalışmalarda kullanılan doğal hammadde girdileri, gelecekte petrol ve kömür gibi fosil kaynaklı maddelerin yerini alacaktır. Bu amaçla ileri karbon malzeme üretiminde de günümüzde kullanılan hammadde girdilerine alternatif yeni kaynaklar bulunmaya çalışılmaktadır. Sunulan bu çalışmada doğal bir hammadde olan kayısı çekirdeği katranından elde edilen numunelerin karakterizasyonu ve modifikasyonları yapılmıştır. Bu maksatla ilk olarak, *Bulgarian Academy of Sciences Institute of Organic Chemistry (BASIOC)* laboratuvarında gerçekleştirilen, kayısı çekirdeğinden katran eldesi üretim yöntemi açıklanmıştır.

Katı halde, tanecik boyutu öğütülerek 5 mm değerinden küçük hale getirilen kayısı çekirdeği kırıntısından 50 g tartılarak, 5 - 10 °C/dak ısıtma hızıyla, su buharı altında 700 °C sıcaklığa kadar ısıtılıp, laboratuvar koşullarında atmosferik basınçta Şekil 3.1' de görülen düzenekte piroliz işlemi uygulanmıştır. Numuneler ulaşılan hedef sıcaklıkta 2 saat tutularak uçucu ürünlerin su buharı fazıyla birlikte toplama kabında yoğunlaşıp birikmeleri sağlanmıştır. Su, katrandan filtrasyonla ayrılıp, ksilen ile riflaks altında ekstraksiyon yapılarak katran verim eldesi belirlenmiştir [13].

Şekil 3.1' de görülen piroliz ünitesinin elemanları sırasıyla şunlardır;

1. Buhar jeneratörü
2. Reaktör
3. Fırın
4. Isıl çift
5. Soğutucu



Şekil 3.1 Su buharı ve inert gaz atmosferi altında katı yakıtlara piroliz işlemi uygulama ünitesi şematik görüntüsü ve fotoğrafı[13].

6. Toplama kabı
7. Soğutucu
8. Gaz sayacı

Yukarıda açıklandığı gibi üretilip suyu giderilen kayısı çekirdeği katranının elementel analiz değerleri Tablo 5.1’ de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi ürünün karbon içeriği %61.21 ile oldukça düşük; oksijen içeriği ise %30.94 ile çok büyük bir değerdir. Üretilen katranın ilerdeki aşamalarda karbon fiber gibi dayanıklı malzeme ya da aktif karbon eldesinde hammadde girdisi olarak kullanılabilmesi için içerdiği karbon değerinin yükseltilmesi, oksijen değerinin ise düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla katrana iki çeşit modifikasyon tekniği uygulanmıştır. Bunlar,

- a) Kayısı çekirdeği katranı üzerine H_2SO_4 katılarak ısı etkisi altında zift üretimi ve ardından sıcaklık modifikasyonları,
- b) Kayısı çekirdeği katranı ve petrol ziftini belirli oranlarda karıştırarak üzerine katılan H_2SO_4 ve ısı etkisi altında zift üretimi ve ardından sıcaklık modifikasyonlarıdır.

3.2 KAYISI ÇEKİRDEĞİ KATRANINA UYGULANAN MODİFİKASYON TEKNİKLERİ

3.2.1 Katrana H_2SO_4 katılarak ısı etkisi altında zift üretimi

Kayısı çekirdeğine su buharı altında piroliz işlemi uygulanarak elde edilen katrandaki karbon içeriğinin yükseltilmesi ve oksijen içeriğinin düşürülmesi maksadıyla belirli oranda sülfürik asit katılarak ısı etkisi altında muamele edilmesi uygun görülmüştür. Numune ağırlığının %10’ u kadar kükürt ilavesinin yumuşama noktasını yükselttiği daha önceki çalışmalarda ispatlanmıştır [14]. Ayrıca katran üzerine ağırlıkça %70 civarında eklenen kükürdün 300 °C üzerindeki sıcaklıklarda hidrojenle reaksiyona girerek ortamdan H_2S şeklinde uzaklaştığı ve böylece dehidrojenasyon reaksiyonuna ön ayak olduğu kanıtlanmıştır [15]. Genel olarak polikondenzasyon reaksiyonlarında H_2SO_4 , HCl gibi asitler ya da $NaOH$, KOH , NH_3 gibi alkali katalizörler kullanılır [39,40]. Sülfürik asidin suyu seven (hidrofil) bir kimyasal madde olması bu işlem için tercih edilmesinde en önemli unsur olmuştur.

Ayrıca sülfürik asit ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ısı etkisi altında yapılmıştır. Bunun nedeni; özellikle köprü durumunda oldukça zayıf olan oksijen bağlarının ısı etkisi altında daha kolay parçalanmasını sağlamaktır.

Bu amaçla $10\text{ ml } H_2SO_4/100\text{ g katran}$ oranında olacak şekilde hammadde hazırlanmıştır. Tartılan katranın üzerine ölçülen H_2SO_4 ' ün yarısı ısıtma işlemine başlamadan önce ilave edilmiştir. İki maddenin birbiriyle iyice temas etmesi için karıştırılıp homojen bir karışım haline getirilmiştir. Ardından ısıtma levhası üzerine konulan karışımın ısınması sağlanmıştır. Isıtma işlemi gerçekleşirken sürekli karıştırma yapılmış ve üzerine arta kalan H_2SO_4 yavaş yavaş eklenmiştir. Isıtma levhası üzerinde $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleşen ısı işlem 15 dakika sonunda kapatılıp; zift haline gelmiş numune soğumaya bırakılmıştır.

3.2.2 Katran ve petrol zifti karışımına H_2SO_4 katılarak ısı etkisi altında zift üretimi

Su buharı altında piroliz işlemi uygulanarak elde edilen kayısı çekirdeği katranının içerdiği oksijen gruplarının azaltılıp, aromatik yapıların yükseltilmesi için aynı zamanda uygulanan bir diğer yöntem de numune içine uygun katkı maddeleri ilavesiyle amaca uygun çapraz bağların meydana gelmesini sağlamaktır [15-19]. Bu nedenle katran içine belirli oranda petrol zifti katılarak ısı işlemine maruz bırakılır. Ağırlıkça %40 kayısı çekirdeği katranı üzerine %60 petrol zifti konularak ısı etkisi altında eriyinceye kadar iyice karıştırılır. İşlem esnasında kullanılan petrol zifti BASIOC laboratuvarında üretilmiş olup elementel analiz değerleri Tablo 5.1' de verilmiştir. Buna göre karbon ve oksijen içerikleri sırasıyla %88.23 ve %2.29 değerlerindedir. Erime gerçekleşip homojen bir karışım elde edilince tamamı $10\text{ ml } H_2SO_4/100\text{ g karışım}$ oranında olacak şekilde üzerine azar azar sülfürik asit ilave edilir. Bu sırada ısıtma ve karıştırma işlemine sürekli devam edilir. Yaklaşık $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa kadar ısıtılan karışım bu sıcaklıkta 15 dakika tutulup, soğumaya bırakılır.

3.3 ZİFTLERE UYGULANAN SICAKLIK MODİFİKASYONLARI VE ÜRETİLEN NUMUNELER

3.3.1 Kayısı çekirdeği ziftine uygulanan sıcaklık modifikasyonları

Kayısı çekirdeği katranı üzerine H_2SO_4 ilavesi ile ısıtma levhası üzerinde elde edilen kayısı çekirdeği ziftindeki yüzde karbon ve oksijen miktarları Tablo 5.1' den görüldüğü gibi sırasıyla %62.23 ve %26.03 şeklindedir. Ancak bu değerler yani ziftin karbon içeriği ilerdeki proseslerde kullanılmak amacıyla hedeflenen değerin çok altında iken oksijen içeriği de çok üstündedir. Bu yüzden zifte ısıtma işlemi uygulanmaya devam edilir. Porselen krozelere 10' ar gram tartılan zift, basamak basamak yükseltilecek sıcaklık altında fırında 5' er dakika ısıtma işlemi tabii tutulur. 210, 230, 250, 270, 300 ve 320 °C olmak üzere her biri ayrı sıcaklığa kadar ısıtılan 6 numune fırından çıkartılıp, içindeki karbon ve oksijen miktarının ve yapıdaki yeni düzenlemelerin tespiti için Bölüm 4' de sunulan analizlere tabii tutulur.

3.3.2 Karışım ziftine uygulanan sıcaklık modifikasyonları

Tablo 5.1' den görüldüğü gibi kayısı çekirdeği katranı ve petrol ziftinin asit ilavesi ile ısı etkisi altında elde edilen karışımının karbon ve oksijen içerikleri sırasıyla %66.15 ve 19.69 değerlerindedir. Bunlar da ulaşılması hedeflenen değerlerden oldukça farklıdır. Bu yüzden karışım ziftine de salt kayısı çekirdeği ziftine uygulanan ilave ısıtma işlemleri tatbik edilir. Aynı şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde karışım, 230 ve 250 °C sıcaklıklara ısıtılıp içindeki karbon ve oksijen miktarının tespiti ve yapısal değişimlerin incelenmesi için Bölüm 4' de sunulan analizlere tabii tutulur.

3.3.3 Üretilen numuneler

Sunulan çalışmada, Bölüm 3.3.1 ve 3.3.2' de açıklandığı şekilde üretilen 12 adet numunenin karakteristik özellikleri ve üretim teknikleri Tablo 3.1' de verilmiştir.

**Tablo 3.1 Sunulan çalışmada çeşitli yöntemlerle üretilen
12 adet numunenin karakteristikleri.**

Sembol	Ürün Adı	Açıklama
<i>KÇ</i>	Kayısı Çekirdeği	Doğal kayısı çekirdeği
<i>KÇK</i>	Kayısı Çekirdeği Katranı	Bölüm 3.1' de açıklanan teknikle kayısı çekirdeğinden, su buharı pirolizi yöntemiyle üretilen katran ürünü
<i>KÇZ(140)</i>	Kayısı Çekirdeği Zifti	Kayısı çekirdeği katranı üzerine H ₂ SO ₄ ilavesi ile 140°C sıcaklıkta elde edilen zift ürünü
<i>KÇZ(210)</i>	Kayısı Çekirdeği Zifti	140 °C sıcaklıkta elde edilen kayısı çekirdeği ziftinin 210 °C sıcaklıktaki modifikasyon ürünü
<i>KÇZ(230)</i>	Kayısı Çekirdeği Zifti	140 °C sıcaklıkta elde edilen kayısı çekirdeği ziftinin 230 °C sıcaklıktaki modifikasyon ürünü
<i>KÇZ(250)</i>	Kayısı Çekirdeği Zifti	140 °C sıcaklıkta elde edilen kayısı çekirdeği ziftinin 250 °C sıcaklıktaki modifikasyon ürünü
<i>KÇZ(270)</i>	Kayısı Çekirdeği Zifti	140 °C sıcaklıkta elde edilen kayısı çekirdeği ziftinin 270 °C sıcaklıktaki modifikasyon ürünü
<i>KÇZ(300)</i>	Kayısı Çekirdeği Zifti	140 °C sıcaklıkta elde edilen kayısı çekirdeği ziftinin 300 °C sıcaklıktaki modifikasyon ürünü
<i>KÇZ(320)</i>	Kayısı Çekirdeği Zifti	140 °C sıcaklıkta elde edilen kayısı çekirdeği ziftinin 320 °C sıcaklıktaki modifikasyon ürünü
<i>PZ</i>	Petrol Zifti	<i>BASIOC</i> laboratuvarında üretilen petrol zifti
<i>PKÇZ(140)</i>	Petrol-Kayısı Çekirdeği Zifti	%60 Petrol zifti ile %40 kayısı çekirdeği zifti karışımı üzerine H ₂ SO ₄ ilavesi ile 140°C sıcaklıkta elde edilen ürün
<i>PKÇZ(230)</i>	Petrol-Kayısı Çekirdeği Zifti	140 °C sıcaklıkta elde edilen petrol-kayısı çekirdeği ziftinin 230 °C sıcaklıktaki modifikasyon ürünü
<i>PKÇZ(250)</i>	Petrol-Kayısı Çekirdeği Zifti	140 °C sıcaklıkta elde edilen petrol-kayısı çekirdeği ziftinin 250 °C sıcaklıktaki modifikasyon ürünü

BÖLÜM 4. DENEYLER

4.1 ELEMENTEL ANALİZ

Bu çalışmada kullanılmak üzere Bölüm 3' de üretim şekli anlatılan 12 adet numunenin elementel analiz deneyleri *TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü* 'nde yaptırılmıştır. Tablo 5.1' de bu numunelerin, toplam karbon, hidrojen, azot ve fark oksijen değerleri ile H/C ve O/C oranları sunulmaktadır.

Fark oksijen miktarı ($\%O$), $\%O = 100 - (\%H + \%C + \%N + \%S)$; H/C oranı $H/C = \frac{(\%H \times 12)}{\%C}$; O/C oranı ise $O/C = \frac{(\%O \times 12)}{(\%C \times 16)}$ formüllerinden hesaplanır.

Numunelerin elementel analiz değişim grafikleri Şekil 5.1 ve 5.2' de; ayrıca aynı numunelerin H/C ve O/C oranları grafiği Şekil 5.3 ve 5.4' de verilmiştir.

4.2 SICAKLIK ETKİSİYLE NUMUNELERDE MEYDANA GELEN KAYIP KÜTLE MİKTARININ TAYİNİ

Kayısı çekirdeği katranı ve bu katranın petrol zifti ile karışımına ısı etkisi altında sülfürik asit ilave edilmiş ve sonucunda iki ayrı çeşit kayısı çekirdeği zifti elde edilmiştir [*KÇK(140)*, *PKÇK(140)*]. Kayısı çekirdeği ve karışım ziftlerine bir sonraki aşamada ilave sıcaklık modifikasyonları uygulanmıştır. Bu esnada porselen krozelere *10' ar gram* tartılan zift numuneleri basamak basamak yükseltilecek hedef sıcaklık değerine ulaşıncaya kadar *5' er dakika* bu ısıya maruz bırakılmıştır. Isıl işlem öncesi ve sonrasında tartılan numunelerin fark ağırlıklarından numunede meydana gelen kütle kaybını hesaplanmıştır. Bu ifade şu şekilde formülize edilebilir;

$$KKM(\%) = (N_o - N) / N_o$$

$KKM(\%)$ = Kayıp kütle miktarı (%)

N_o = Isıl işlem öncesi numune miktarı (g)

N = Isıl işlem sonrası numune miktarı (g)

Uygulanan sıcaklık modifikasyonu esnasında numunelerden meydana gelen kütle kaybı değerleri Tablo 5.2’ de; ilgili grafik de Şekil 5.5’ de sunulmuştur.

4.3 TOPLAM KÜKÜRT TAYİNİ

Kayıpı çekirdeği orijinal hali, katranı ve ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerindeki toplam kükürdün miktarı Eschka Metoduyla hesaplanmıştır [20]. Değerler Tablo 5.1 ve Şekil 5.1’ de verilmiştir.

4.4 FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ

Isı etkisinde modifikasyona tabi tutulmuş zift numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupların ve değişimlerinin belirlenmesi amacıyla *İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü*’ nde bulunan *JASCO 5300* model *FTIR Spektrometre* kullanılmıştır. Her bir numuneden belirli miktarda tartıp *1/100 (numune/KBr)* oranında *KBr* ile karıştırılmıştır. *5 dakika* karıştırılıp homojen hale getirilen numune-tuz karışımı, *13 mm* çaplı özel plakalar arasında kalıba konulmuştur. Ardından vakum altında bulunan hidrolik laboratuvar presinde *5 dakika* boyunca *9000 kg’* lık kuvvete maruz bırakılmıştır. *Resolution 4 cm⁻¹*, *scan number* ise *16* seçilmek suretiyle numunenin *400 - 4000 cm⁻¹* aralığında içerdiği fonksiyonel grupların *absorbans* değerleri *FTIR Spektrometresine* bağlı olan bir bilgisayar ile elde edilip görüntülenmiştir.

Tablo 4.1’ de Infrared Spektralarının değerlendirilmesinde kullanılan *IR vibrasyon frekansları (cm⁻¹)*, ifade ettikleri fonksiyonel gruplar ve bu bölgeleri tanımlamak için kullanılan semboller sıralanmıştır.

Tablo 4.1 Infrared Spektrelerinin değerlendirilmesinde kullanılan bölgesel semboller, IR Vibrasyon frekansları ve fonksiyonel gruplar [41].

Bölgesel Sembolü	IR Vibrasyon Frekansı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
A	3450	O-H grubu
B	3050	C-H aromatik gerilmesi
C	2855-2970	C-H alifatik gerilmesi
D	1700	C=O hidroksil grubu
E	1600	Aromatik halka gerilmesi
F	1450	Asimetrik C-H boynu
G	1377	Simetrik C-H boynu
H	1100-1300	C-O gerilmesi
I	700-900	İnorganik bileşikler

4.5 NMR SPEKTROSKOPİK ANALİZİ

Aromatik ve alifatik grupların konsantrasyonları hakkında doğrudan bilgi veren NMR spektroskopik analizi, zift karakterizasyonunda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bağlamda kayısı çekirdeği katranı, zifti ve ısıtma işlem modifikasyonlarının aromatik ve alifatik gruplarının tayininde NMR spektroskopik analizine başvurulmuştur.

İTÜ Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nde Bruker marka cihazda çekilen ^1H NMR spektrumları 250 MHz; ^{13}C NMR spektrumları ise 62 MHz' de kaydedilmiştir. Grafiklerde kimyasal kaymalar TMS iç standartta göre δ (ppm), etkileşme sabitleri (J) ise Hz cinsinden verilmiştir.

4.5.1 ^1H NMR Spektroskopik Analizi

Organik ve inorganik bileşenlerin saptanmasında kimya ve biyokimya alanlarının en çok başvurduğu tekniklerden biri olan nükleer manyetik rezonans spektroskopisi etkili bir metottür.

Ek 2' deki grafiklerde numunelerin ^1H NMR spektrumları görülmektedir. Proton nükleer manyetik spektraları üç bölümde incelenir. Bunlardan ilki *alifatik rezonans* bölgesidir ve (H_{al}) 0.5 - 4.0 ppm arasında meydana gelir, diğeri *olefinik rezonans* bölgesidir ve (H_{ol}) 4.0 - 6.0 ppm arasında meydana gelir, son bölüm ise *aromatik rezonans* bölgesidir (H_{ar}) ve 6.0 - 9.0 ppm arası gözlemlenir [26-29].

Tablo 5.3' de, Ek 2' de verilen ^1H NMR' larının H_{al} , H_{ol} , H_{ar} değerleri verilmiştir. Bu değerler, ilgili bölgedeki piklerin altında kalan alanların (A) integrasyon değerlerinin hidrojen toplam değerine oranlanmasıyla bulunur. Söz konusu ifadelerin bulunmasında aşağıdaki denklemler kullanılır [30];

$$H_{toplamlam} = A_{H_{ar}} + A_{H_{ol}} + A_{H_{al}}$$

$$\%H_{ar} = A_{H_{ar}} / H_{toplamlam}$$

$$\%H_{ol} = A_{H_{ol}} / H_{toplamlam}$$

$$\%H_{al} = A_{H_{al}} / H_{toplamlam}$$

4.5.2 ^{13}C NMR Spektroskopik Analizi

Ek 3' deki grafiklerde numunelerin ^{13}C NMR spektrumları gösterilmiştir. ^{13}C nükleer manyetik rezonans spektraları iki grup altında incelenir. Bunlar aromatik ve alifatik karbon bölgeleridir. 110-160 ppm arasındaki bölgede aromatik karbonlar (C_{ar}) görülürken, 0-50 ppm arasındaki bölgede alifatik karbonlara (C_{al}) rastlanır [26, 31, 32].

Tablo 5.4' de, Ek 3' de verilen ^{13}C NMR' larının C_{ar} , C_{al} değerleri verilmiştir. Bu değerler, ilgili bölgedeki piklerin altında kalan alanların (A) integrasyon değerlerinin toplam karbon değerine oranlanmasıyla bulunur. Söz konusu ifadelerin bulunmasında aşağıdaki denklemler kullanılır [30];

$$C_{toplamlam} = A_{C_{ar}} + A_{C_{al}}$$

$$C_{ar} = A_{C_{ar}} / C_{toplamlam}$$

$$C_{al} = A_{C_{al}} / C_{toplamlam}$$

4.6 YUMUŞAMA NOKTASI

Yumuşama noktası, bir katının fiziksel özeliğini belirleyen önemli bir parametredir. Bir katı kristal oluşturan yapısal birimler belirli bir geometrik düzen içinde bulunurlar. Bu katının yumuşaması, yapısal birimlerin sıvılara özgü olan gelişigüzel düzene geçmeleri demektir. Bu nedenle yumuşama noktası, yapısal taneciklerin sıcaklık etkisiyle artan ısı enerjilerinin, kristal iç kuvvetleri yenebildikleri sıcaklık değeridir [3].

Deneyisel çalışmada, orijinal numuneler ve modifikasyonlarının yumuşama noktalarının tayininde şu yöntem takip edilmiştir. Beher içine konulan numune ısı etkisine maruz bırakılmış, yumuşamaya başladığı sıcaklık termometre vasıtasıyla gözlemlenip kaydedilmiştir. Bu veriler Tablo 5.5’ de sunulmaktadır.

4.7 FONKSİYONEL OKSİJEN GRUPLARININ TAYİNİ

Fonksiyonel oksijen grubu tayin edilecek zift numuneleri ilk olarak sıcak su ile yıkanır. Yıkama atık suyunun *pH* değeri sabit oluncaya kadar yıkama işlemi sürdürülüp, numune üzerinde üretim aşamasından kalan fazla H_2SO_4 asit uzaklaştırılır. Ardından Boehm ve çalışma arkadaşlarının daha önce bu konuya benzer çalışmalarda uyguladığı gibi, her bir numuneden 5 ayrı kaba 0.5’ er gram tartılarak her birinin üzerine aşağıdaki çözeltilerden ayrı ayrı 50 ml’ şer konur [9].

1. $\cong 0.05 M NaHCO_3$
2. $\cong 0.05 M Na_2CO_3$
3. $\cong 0.05 M NaOH$
4. $\cong 0.05 M NaOEt$
5. $\cong 0.05 M HCl$.

24 saat bekletilen çözelti-numune karışımları daha sonra süzülüp, karışımların yeni konsantrasyonları titrasyon işlemi yapılarak tayin edilir. Titrasyon işleminde, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$, $NaOEt$ için 0.05 M’ lık HCl kullanılırken; HCl için 0.05 M’ lık $NaOH$ kullanılır.

Numuneler üzerine başta konulan çözeltilerin ilk ve son molariteleri arasındaki farktan ilgili fonksiyonel oksijen grubu tayin edilir. Bu bağlamda kullanılan $NaHCO_3$ çözeltisi karboksil grupları, Na_2CO_3 çözeltisi lakton grupları, $NaOH$ çözeltisi fenol grupları, $NaOEt$ çözeltisi karbonil grupları, HCl çözeltisi ise temel yüzey oksit grupları miktarının tayinini amaçlar [9].

Titrasyon sonunda elde edilen veriler ışığında her bir fonksiyonel oksijen grubunun tayini için

$$FOG = \frac{(B_0 - B)}{MA \times D}$$

bağıntısından yararlanılır. Bu bağıntıda,

FOG : $\mu eq/g$ cinsinden tayin edilmek istenen fonksiyonel oksijen grubu

$B_0 = M_1 \times V_1 \times MA$: Numune üstüne konulan çözelti içinde başlangıçtaki madde miktarı, mg

$B = M_2 \times V_1 \times MA$: Numune üstüne konulan çözelti içinde 24 saat sonundaki madde miktarı, mg

D : Tartılan numune miktarı, g

MA : Numune üstüne konulan çözeltinin molekül ağırlığı, mg/mmol

M_1 : Numune üstüne konulan çözeltinin başlangıçtaki molaritesi, mmol/ml

M_2 : Numune üstüne konulan çözeltinin 24 saat sonundaki molaritesi, mmol/ml

V_1 : Numune üstüne konulan çözeltinin hacmi, ml

ifade etmektedir [9].

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1 ELEMENTEL ANALİZ SONUÇLARI

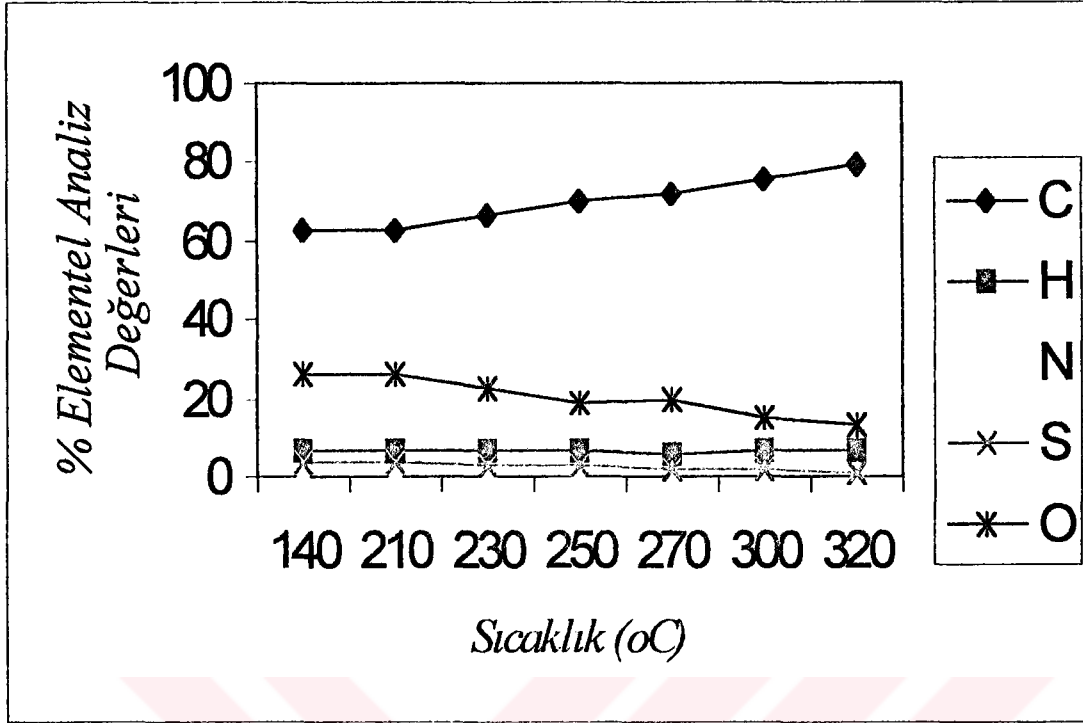
Deneysel çalışmada kullanılan doğal kayısı çekirdeği; *BASIOC* laboratuvarlarında üretilen kayısı çekirdeği katranı ve petrol zifti; kayısı çekirdeği katranının ve bu katranın petrol zifti karışımının H_2SO_4 ile muamelesi sonucu üretilen ziftler ve bunların sıcaklık modifikasyon ürünlerinin elementel analiz sonuçları Tablo 5.1' de verilmiş; görsel açıdan daha iyi yorumlanabilmesi için Şekil 5.1 ve 5.2' de grafik haline getirilmiştir.

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü' nde yaptırılan elementel analizlerde numunelerdeki yüzde karbon, hidrojen, azot, ve fark oksijen miktarları hesaplanmıştır.

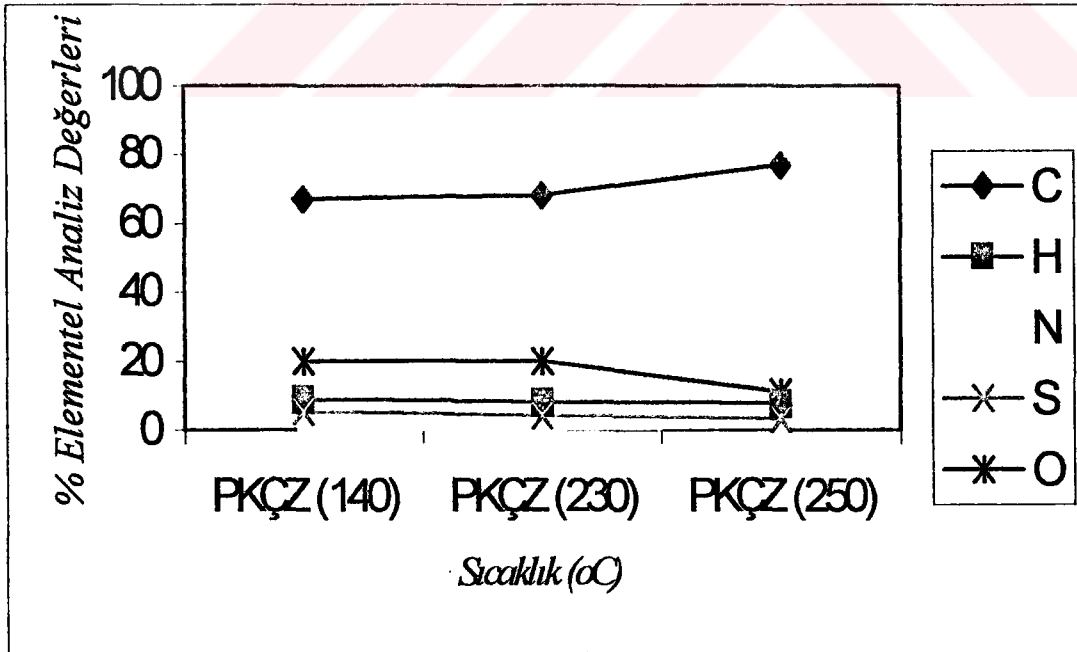
Tablo 5.1 Kayısı Çekirdeği Katranı ve Petrol Ziftinin Elementel Analiz Verileri

Sembol	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S*	(%) O	H/C	O/C	N/C
KÇ [13]	51.60	6.30	0.10	0.10	41.90	1.465	0.609	0.002
KÇK	61.21	6.67	1.12	0.06	30.94	1.308	0.379	0.016
PZ	88.23	6.89	0.00	2.59	2.29	0.937	0.019	0.000
KÇZ(140)	62.23	6.61	1.30	3.83	26.03	1.275	0.314	0.018
KÇZ(210)	62.66	6.53	1.31	3.67	25.83	1.251	0.309	0.018
KÇZ(230)	66.19	6.81	1.32	3.12	22.56	1.235	0.256	0.017
KÇZ(250)	70.15	6.76	1.37	2.70	19.02	1.156	0.203	0.017
KÇZ(270)	71.88	6.06	1.11	1.78	19.17	1.012	0.200	0.013
KÇZ(300)	75.94	6.24	1.38	1.57	15.37	0.993	0.153	0.016
KÇZ(320)	79.34	6.20	0.68	1.12	12.66	0.938	0.120	0.007
PKÇZ(140)	66.15	9.00	0.00	5.16	19.69	1.633	0.223	0.000
PKÇZ(230)	68.02	8.07	0.00	4.16	19.75	1.424	0.218	0.000
PKÇZ(250)	76.94	7.91	0.90	3.24	11.01	1.234	0.107	0.010

- %S değerleri ESHKA Metoduyla bulunmuştur.



Şekil 5.1 Kayısı Çekirdeği Zifti Sıcaklık Modifikasyonları
Numunesi-Elementel Analiz Grafiği



Şekil 5.2 Petrol-Kayısı Çekirdeği Zifti Sıcaklık Modifikasyonları
Numunesi-Elementel Analiz Grafiği

Tablo 5.1' de numunelerin elementel analiz yani yüzde karbon, hidrojen, azot ve fark oksijen miktarları verilmektedir.

Salt kayısı çekirdeği katranını, 140 °C sıcaklıkta H_2SO_4 ile muamelesi sonucu elde edilen zifti ve bu zifte uygulanan sıcaklık modifikasyon ürünlerinin elementel analiz değerleri grafik halinde Şekil 5.1' de sunulmaktadır. Görüldüğü gibi orijinal kayısı çekirdeğinde %51.6 olan yüzde karbon değeri, su buharı pirolizinden elde edilmiş katranında % 61.21' e yükselmiştir. Bu katranın sülfürik asitle 140 °C sıcaklıkta muamelesi ile elde edilen kayısı çekirdeği ziftinde bu değerin %62.23' e çıktığı görülmüştür.

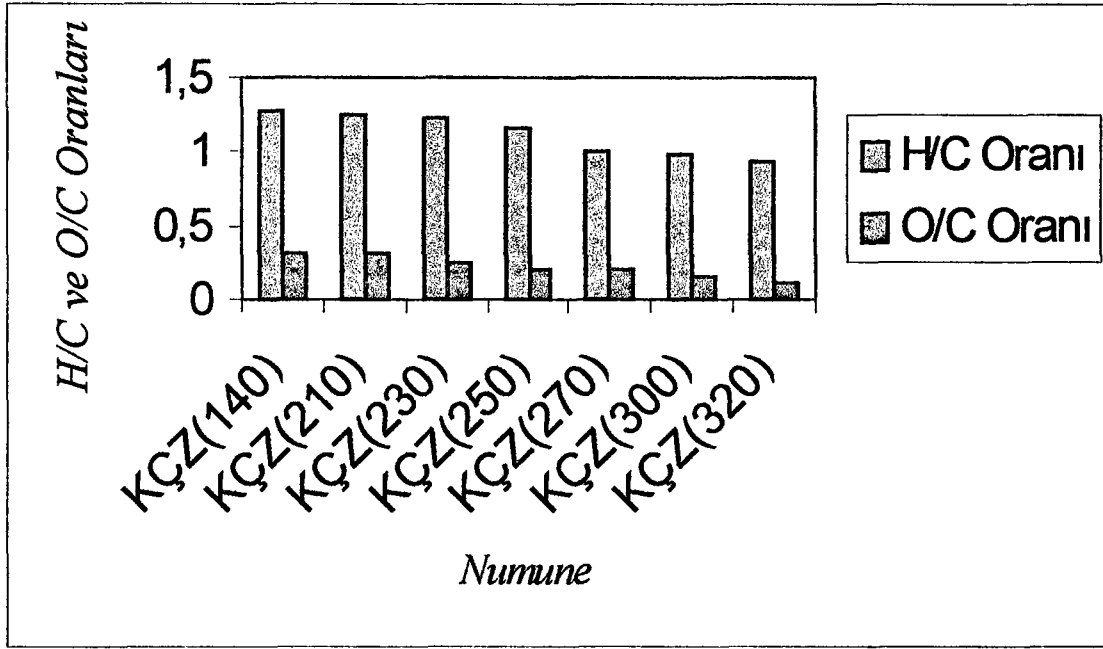
Elimizdeki malzemenin ileri karbon malzeme üretiminde hammadde girdisi olarak kullanılması amaçlandığında, elde edilen bu değerin çok düşük olduğu ve malzemedeki karbon değerinin yükseltilmesi için ilave işlemlerin uygulanması gerektiğine karar verilmiştir. Bu amaçla 140 °C sıcaklıkta üretilen kayısı çekirdeği ziftine; 210, 230, 250, 270, 300 ve 320 °C sıcaklıklarda ek ısıtmalar uygulanmıştır. Bu işlemin sonucunda ise malzemedeki yüzde karbon miktarının sıcaklık artışıyla sürekli artan bir profil göstererek %79.34 değerine kadar çıktığı tespit edilmiştir.

Genel olarak ileri karbon malzeme hammadde girdisindeki oksijen miktarı içerdiği karbon değeri kadar önemlidir. Hammadde içindeki oksijen miktarının mümkün olduğu kadar az olması, üretim aşamasında molekül yapıdaki heterojenliği ve oryantasyon bozukluklarını önler. Bu amaçla hammaddedeki oksijenin düşürülmesi temel amaçlardan bir diğeridir. Başlangıç orijinal kayısı çekirdeğinde %41.9 olan yüzde oksijen miktarı kayısı çekirdeği katranında %30.94' e ziftinde ise %26.03' e düşmüştür. Ancak bu değerler, hammaddenin içerebileceği ideal oksijen değerinden oldukça fazladır. Yapılan ek ısıtma deneylerinin karbon miktarını yükseltmenin yanı sıra oksijen miktarını da düşürdüğü gözlenmektedir. Yüzde oksijen miktarı, kayısı çekirdeği ziftinin ısıtıldığı en yüksek değer olan 320 °C sıcaklıktaki KÇZ(320) numunesinde en düşük değeri olan %12.66' ya düşürülmüştür. Numunelerin 320 °C sıcaklık üzerine ısıtılamamasının sebebi, yükseltilecek sıcaklık modifikasyon değerinde numunelerde kabarma meydana gelmesidir.

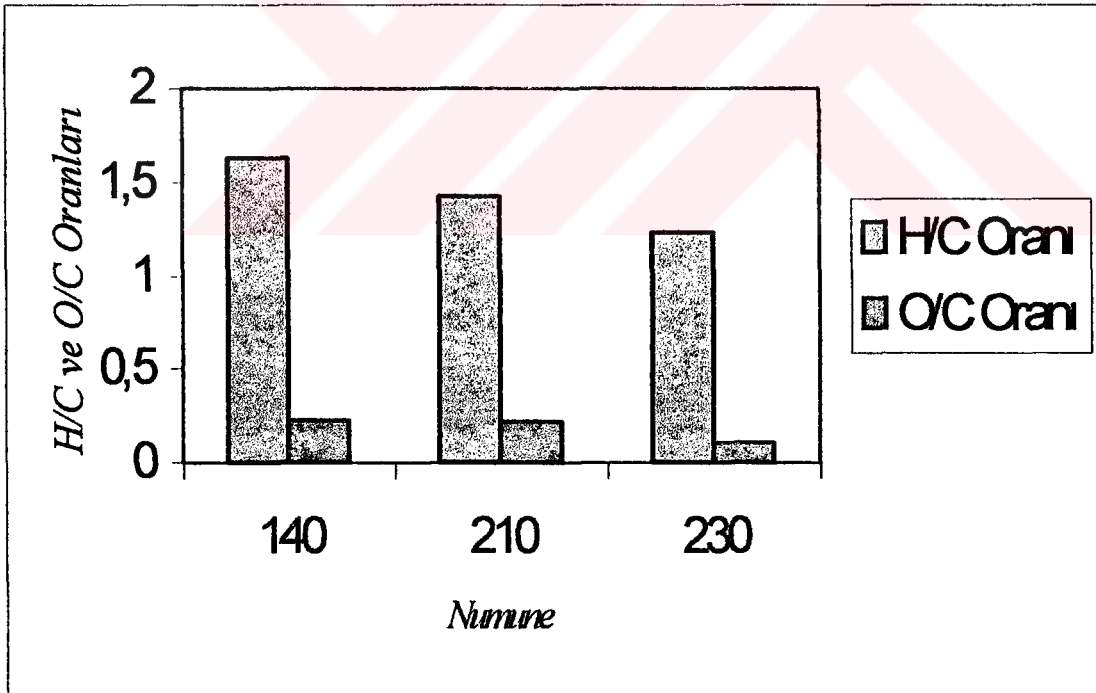
Numunelerdeki yüzde oksijen miktarını genel yapı içinde karbon molekül miktarına oranladığımızda daha belirleyici bir sonuçla karşılaşırız. Bu sonuç bize yapıdaki karbon iskeleti ve bağlı bulunan oksijen gruplarının miktarındaki değişimi oran bazında verir. Tablo 5.1’ de O/C oranları rakamsal olarak verilmekte olup Şekil 5.3’ de grafik halinde sunulmaktadır. Buna göre yükselen modifikasyon sıcaklığıyla numunelerdeki oksijen miktarının azaldığı söylenebilir.

Numuneler içindeki hidrojen değerinin ise Tablo 5.1’ de verilen yüzde değerleri incelendiğinde kayısı çekirdeği, katranı, zifti ve sıcaklık modifikasyonları için hemen hemen aynı değerler civarında olup değişmediği söylenir. Ancak bu veriler yapı içindeki karbon molekülleri miktarına oranlandığında, H/C değerinde azalma olduğu görülmektedir. Bu azalma, yapının alifatiklikten aromatikliğe doğru değiştiğini ifade etmektedir.

Deneysel çalışmada kayısı çekirdeği katranını modifiye etmek için uygulanan ikinci yöntem ise belirli oranda petrol ziftiyle karıştırmaktır. Bu amaçla ağırlıkça %40 miktarında kayısı çekirdeği katranı, %60 miktarında petrol ziftiyle 140 °C sıcaklıkta H_2SO_4 ilavesiyle karıştırılmış ve karışım zifti [PKÇZ(140)] elde edilmiştir. Bu ziftin elementel analiz değerleri yani yüzde karbon, hidrojen ve oksijen değerleri sırasıyla şu şekilde değişmektedir; %66.15, %9.00, %19.69. Bu değerler tıpkı 140 °C sıcaklıkta üretilen kayısı çekirdeği zifti [KÇZ(140)] gibi, amaçlanan ileri karbon malzeme hammaddesi kullanımı için uygun değildir. Bu nedenle karışım ziftine tıpkı kayısı çekirdeği ziftine uygulanan ilave ısıtma işlemleri uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen elementel analiz değerleri Tablo 5.1’ de, bu verilerin grafiksel olarak gösterimi ise Şekil 5.2’ de verilmiştir. Ek ısıtma işlemleri esnasında ulaşılan en yüksek değer olan 250 °C sıcaklıkta karışım ziftinin içerdiği yüzde karbon miktarı, %76.94’ e yükselmekte; yüzde hidrojen miktarının %7.91; yüzde oksijen miktarının ise %11.01’ e düşmekte olduğu söylenebilir. Bu verileri oran bazında incelediğimizde ise numunelerin H/C ve O/C oranlarının artan sıcaklıkla azaldığından bahsedilir. Böylece uygulanan ısıtma işlem sonucunda karışım ziftlerinin de tıpkı kayısı çekirdeği ziftleri yapıları gibi alifatiklikten aromatikliğe doğru geçtiğinden söz edilir. Bu veriler Şekil 5.4’ de grafik halinde sunulmaktadır.



Şekil 5.3 Kayısı Çekirdeği Zifti Sıcaklık Modifikasyonları
H/C ve O/C Oranları Grafiği



Şekil 5.4 Petrol-Kayıslı Çekirdeği Zifti Sıcaklık Modifikasyonları
Numunesi-Elementel Analiz Grafiği

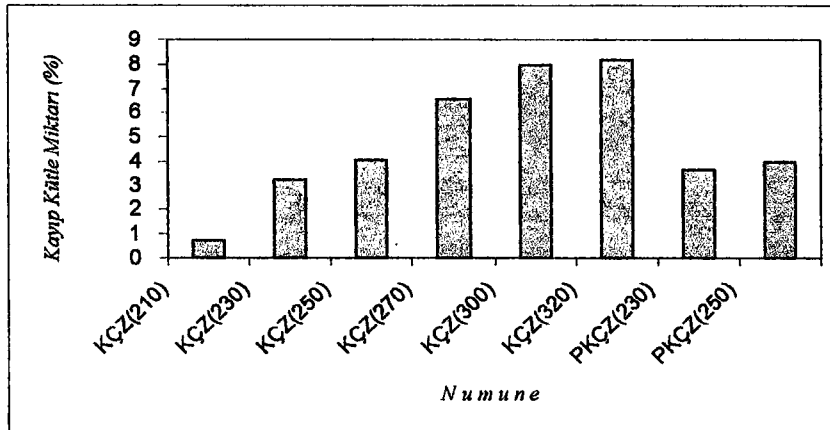
5.2 SICAKLIK ETKİSİYLE NUMUNELERDEKİ KAYIP KÜTLE MİKTARI TAYİNİ DENEYSEL SONUÇLARI

Sülfürik asit ilavesiyle 140 °C sıcaklıkta üretilen kayısı çekirdeği zifti ve kayısı çekirdeği katranı ile petrol zifti karışım ziftlerine bir sonraki aşamada ilave ısıtmalar uygulanmıştır. Bu ısıtmalar sonucunda numunelerde kütle kayıpları meydana gelmiştir.

Bölüm 4.2’ de deneysel olarak uygulama ve hesaplama şekli anlatılan bu işlemin verileri, Tablo 5.2’ de sunulmaktadır. Ayrıca verilerin görsel açıdan daha kolay kavranabilmesi açısından Şekil 4.5’ de grafik haline getirilmiştir.

Tablo 5.2 Numunelerden Isı Etkisi Altında Meydana Gelen Kütle Kaybı

<i>Numune No</i>	<i>Kayıp Kütle Miktarı (%)</i>
<i>KÇZ(210)</i>	0.75
<i>KÇZ(230)</i>	3.22
<i>KÇZ(250)</i>	4.03
<i>KÇZ(270)</i>	6.54
<i>KÇZ(300)</i>	7.99
<i>KÇZ(320)</i>	8.21
<i>PKÇZ(230)</i>	3.62
<i>PKÇZ(250)</i>	3.99



Şekil 5.5 Numune -Kütle Kaybı Grafiği

Tablo 5.2 ve Şekil 5.5' den görüldüğü gibi numuneye uygulanan sıcaklık modifikasyon derecesi arttırıldıkça meydana gelen yüzde kayıp kütle miktarı değeri artmaktadır. Bunun sebebi, tatbik edilen yüksek sıcaklığın numune içindeki düşük molekül ağırlığına sahip bileşenleri ortamdaki uzaklaştırmasıdır. Kademeli olarak arttırılan sıcaklık, ortamdaki uzaklaşan bileşen molekül ağırlığının değeri ve miktarını arttırmaktadır. Düşük moleküllü bileşenlerin yapıdan ayrılmasıyla boşta kalan bağlar birbirleriyle çapraz bağlar meydana getirir. Bu da zift yapısı içerisindeki aromatik yapının artmasına olanak sağlar.

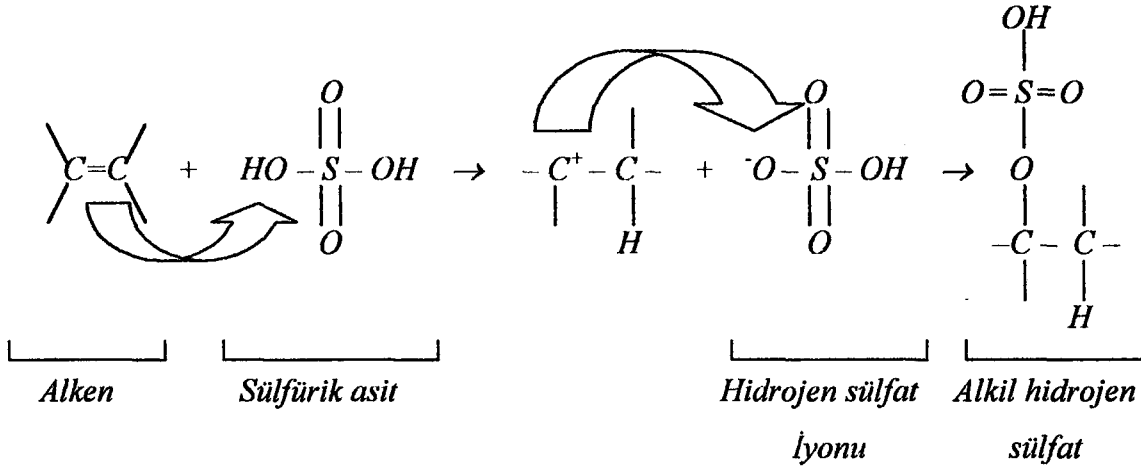
5.3 TOPLAM KÜKÜRT TAYİNİ ANALİZ SONUÇLARI

Eschka Metoduyla tayin edilen toplam kükürt miktarı değerleri, Tablo 5.1 ve Şekil 5.1' de verilmektedir. Bu değerler incelendiğinde doğal kayısı çekirdeğindeki (KÇ) kükürt miktarı %0.1 iken su buharı pirolizi ile üretilen katrandaki kükürt (KÇK) miktarının %0.06 mertebesine düştüğü görülmektedir. Katrana sülfürik asit eklenip 140 °C sıcaklıkta üretilen kayısı çekirdeği zifti [(KÇZ(140))], %3.83 kükürt içermektedir. Aynı şekilde, petrol zifti ve kayısı çekirdeği katranı karışımına sülfürik asit eklenip 140 °C sıcaklıkta elde edilen ziftin [PKÇZ(140)] içerdiği kükürt miktarı %5.16' dır. Sülfürik asit ilavesindeki ani kükürt miktarı artışı,

- a) Yüksek konsantrasyondaki sülfürik asidin, düşük sıcaklıkta çift bağlara katılarak alkil hidrojen sülfatlar meydana getirmesinden (*Reaksiyon 2.3*),
- b) Reaksiyona girmeyen ve zift üstünde kalan fazla sülfürik asitten ileri gelebilmektedir.

Yüksek konsantrasyondaki sülfürik asit, düşük sıcaklıklarda çift bağlarla aşağıdaki reaksiyonu gerçekleştirip alkil hidrojen sülfatların oluşmasını sağlar.

İlerleme mekanizması *Reaksiyon 5.1'* de gösterilen 2.3 no' lu katılma reaksiyonunun ilk basamağında alken, sülfürik asitten bir proton alır, ikinci basamakta ise bu proton hidrojen sülfat iyonu ile reaksiyona girerek alkil hidrojen sülfat oluşturur [38].



5.1

Tablo 5.1 ve Şekil 5.1’den görüldüğü gibi sıcaklığın arttırılması durumunda, her iki ziftin içerdiği kükürt miktarında düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni, *Reaksiyon 5.1*’deki ifadenin sıcaklık artışıyla tersinir bir reaksiyon göstermesi ve oluşan alkil hidrojen sülfat molekülünden sülfürik asidin ayrılmasıdır (*Reaksiyon 2.4*) [38]. Molekülden ayrılan sülfürik asit yüksek sıcaklıkta H_2S , SO_2 veya SO_3 şeklinde yapıyı terk etmektedir. Ancak uygulanan ısı işlem esnasında yapıyı terk eden kükürtlü bileşikler zift numunesinin *kabarmasına* neden olur. Bu da zift yapısının bozulması anlamına gelir. Yapı elastik ve camsı görünümünü ve karbon malzeme üretimi için hammadde girdisi olma özelliğini yitirir. Bu sonuçları önleyebilmek için ısı işlem öncesinde kükürt fazlasının giderilmesi şarttır.

5.4 FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) ANALİZİ SONUÇLARI

Kolay, çabuk ve güvenilir olmasından dolayı dalında en çok uygulanan analiz yöntemi olan *Infrared Spektroskopisi*, karakteristik vibrasyon frekansları sayesinde fonksiyonel grupların tayin edilmesinde kullanılır.

Ek.1’de verilen infrared grafikleri incelendiğinde, 3050 cm^{-1} civarında *aromatik C-H*; $2923 - 2850\text{ cm}^{-1}$ civarında *alifatik C-H* esneme modları; 1600 cm^{-1} civarında *aromatik C=C*; $900 - 700\text{ cm}^{-1}$ arasında inorganik bileşiklere ait ve $1450 - 1370\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede doymuş hidrokarbonlara ait salınımlar; son olarak da $1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$ frekansı arasındaki fenolik ve eterik yapılara ait dirsekler görülür [21-23].

Kayısı çekirdeği katranı (Grafik 1.1), zifti (Grafik 1.3) ve sıcaklık etkisi altındaki modifikasyonlarının (Grafik 4-9) infrared spektrumları incelediğinde; numunelerin $2930-2850\text{ cm}^{-1}$ civarında meydana gelen piklerinden genel olarak alifatik yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu numunelerde, 3050 cm^{-1} civarında aromatik hidrokarbonları sembolize eden spektrumlar ufak bir omuz şeklinde bulunmakta; 1600 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} civarında ise aromatik $C=C$ esnemesi pikine rastlanılmaktadır. Bu pikleri birbirleriyle kıyasladığımızda modifikasyon sıcaklığının artırılması ile rölatif pik yoğunluk oranlarında artma olduğu gözlenmektedir. Bu da numunelere uygulanan sıcaklığın artırılmasının yapının aromatikliğini arttırdığını gösterir.

Numunelerin genel yapısını belirleyen bir diğer spektrum da 1700 cm^{-1} civarında görülen ve karbonil grubunu sembolize eden piktir. Bitkisel bazlı hammadde yani kayısı çekirdeğinden üretilen numunelerde karbonil grubuna ait pikler görülmesi beklenen bir sonuçtur. Ayrıca 1100 ve 1300 cm^{-1} de yoğun bir şekilde rastlanılan absorbands pikleri, yapıdaki $C-O$ bağları ile ilgilidir. Örneğin 1200 cm^{-1} civarında esterler yüksek $C-O-R$ ve $C-O-C$ salınımları göstermektedir bu da yapıda esterik ve eterik fonksiyonel gruplar olduğunun bir işaret etmektedir.

$3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde karşılaşılan zayıf pikler ise, NH gruplarının yanısıra suyun OH grubunu temsil eder. Bu bağlamda hammaddenin bitkisel kaynaklı olması neticesinde FTIR Spektrumunda 3450 cm^{-1} civarında alkol ve fenollere ait pik ile karşılaşılması da beklenen bir sonuçtur. Katranın sülfürik asit muamelesi sonucunda elde edilen zift ürünü grafiğinde bu pikin rölatif yoğunluğunun düşmesi gözlenmektedir. Bunun sebebi sülfürik asitle muamele sonucu bir çoğu fenolik yapılara ait olan alkollerin eliminasyon ile ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Alkoller yüksek sıcaklık ve konsantre asit katalizörü etkisi altında alkenlere (*Reaksiyon 2.2*) ya da asitlerle katılma reaksiyonu vererek esterlere (*Reaksiyon 2.9*) dönüştürler.

Ayrıca yukarıda sözü edilen bölgede karşılaşılan OH grubunun bir diğer nedeni numunelerden pelet hazırlarken karıştırıldığı KBr tuzunun yüksek hidrofilik özelliğinden ileri gelmektedir. Hazırlama sırasında havanın nemini bile kolayca absorblayabilen KBr tuzu, bu bölgelerde pik oluşmasına sebebiyet verir.

Petrol zifti (Grafik 1.2) , kayısı çekirdeği katranı ile petrol zifti karışımı (Grafik 1.10) ve bu karışımın sıcaklık modifikasyonları (Grafik 11-12) incelendiğinde kayısı çekirdeği katranı, zifti ve sıcaklık modifikasyonlarına oranla fonksiyonel alifatik grupları şiddetleri oranlarının çok daha fazla olduğu gözlenir. Yani petrol ziftinin yapısal olarak daha alifatik olduğundan bahsedilebilir. Yapıda 3050 cm^{-1} civarında bir pike rastlanılmamakta ancak 1600 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} de aromatik $C=C$ salınımlarıyla karşılaşılmaktadır. Ayrıca incelediğimiz bir önceki grupta olmadığı halde petrol katranında ve kayısı çekirdeği zifti ile karışımıyla elde edilen numunelerde rastlanılan 1377 cm^{-1} bandı, aromatik yapıda bulunan metil grubunu sembolize etmektedir.

Bitkisel kaynaklı olması neticesinde oksijenli gruplarının yüksek olmasını beklediğimiz kayısı çekirdeği katranı, zifti ve türevlerinde esterik, eterik, karbonil ve karboksilik gruplarla karşılaşılması olasıdır. İnfrared spektrumlarında 1700 cm^{-1} ve $1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$ civarındaki yoğun pikler bu grupları sembolize etmektedir. Ancak bitkisel hammadde kökenli olmayan petrol ziftinde bu bölgede herhangi bir pike rastlamak söz konusu değildir.

Ayrıca özellikle kayısı çekirdeği katranı ve zifti karşılaştırıldığında, sülfürik asitle muamelesinden sonra *Reaksiyon 2.11, 12 ve 13'* de gerçekleşme mekanizması gösterilen sülfonların meydana geldiği ve buna bağlı olarak $1140-1160\text{ cm}^{-1}$ civarındaki bölgede piklerin yoğunlaştığı gözlemlenir. Grafiklerdeki $700 - 900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ise sulfat, fosfat, nitrat ve karbonat gibi inorganik maddelere aittir.

5.5 ¹H NMR SPEKTROSKOPİSİ ANALİZ SONUÇLARI

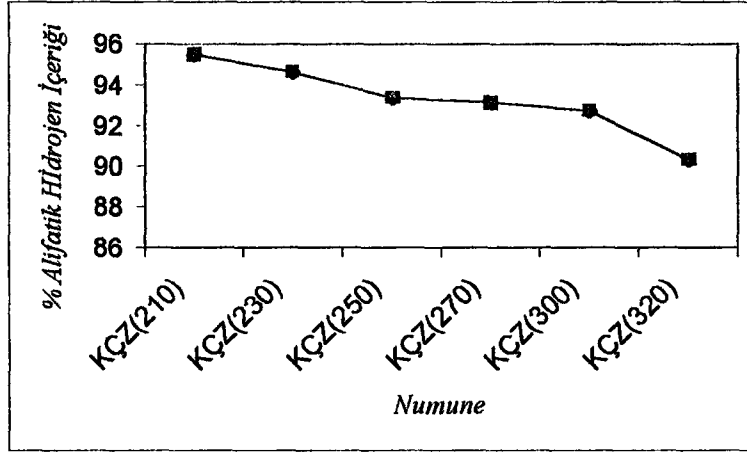
İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nde çekilen numunelerin ¹H NMR spekralara grafikleri Ek 2' de sunulmaktadır. Aşağıdaki Tablo 5.3' de ise bu grafiklerin hesaplanmış H_{ab} , H_{ob} , H_{ar} değerleri verilmektedir.

Sıcaklık değişimine karşı alifatik ve aromatik hidrojen değişimleri Şekil 5.6' da gösterildiği gibi grafik haline getirilmiştir. Bu veriler incelendiğinde kayısı çekirdeği katranındaki başlangıç alifatik hidrojen miktarının yaklaşık %91 mertebelerinde iken petrol zifti hidrojenlerinin neredeyse tamamının alifatik yapıda olduğundan bahsedilebilir. El Akrami' nin 1998 yılında yaptığı tezinde de belirttiği gibi petrol türevi ziftlerinin neredeyse tamamı alifatik yapılardan meydana gelmektedir [36]. Kayısı çekirdeği katranı üzerine 140 °C sıcaklıkta sülfürik asit ilavesi alifatik hidrojen miktarını %82 mertebesine düşürmektedir. Alifatik hidrojen grubundaki bu ani azalmanın ve bunun yanı sıra olefinik hidrojen grubundaki artmanın sebebi *Reaksiyon 2.3'* de formülleştirilen alkenlerin düşük sıcaklıkta sülfürik asitle verdiği alkil hidrojen sülfat oluşturma reaksiyonu olabilir. Bu durumda alifatik yapılardaki çift bağlar açılarak sülfürik asit ile reaksiyona girmekte ve düz zincir yapıların oluşmasına neden olmaktadır [38]. Tablo 5.3' de görüldüğü gibi bu reaksiyon sonucunda olefinik hidrojen değerinde %1.27' den %7.38' e artma meydana gelmektedir. Ancak numunelere bir sonraki etapta uygulanan sıcaklık modifikasyonu işlemi neticesinde, 210 °C sıcaklığa ısıtılan numunelerin alifatik hidrojen miktarında ani bir yükselme, keza olefinik hidrojen değerinde ise azalma gözlenmektedir. Sıcaklığın ilerki aşamalarda kontrollü olarak daha da yükseltilmesi zift yapısı içindeki alifatik hidrojen miktarının azalmasına, aromatik hidrojen miktarının ise artmasına neden olmaktadır. Artan sıcaklıkla alifatik yapılardaki çift bağlar açılarak ortamda bulunan sülfürik asit katalizörlüğünde polimerleşme tepkimesi meydana getirmekte (*Reaksiyon 2.5, 2.7, 2.8*) ve yapılar aromatik hale gelmektedir. Bu işlemler esnasında numunelerin içerdikleri olefinik hidrojen miktarında ise önemli bir değişim olmamaktadır.

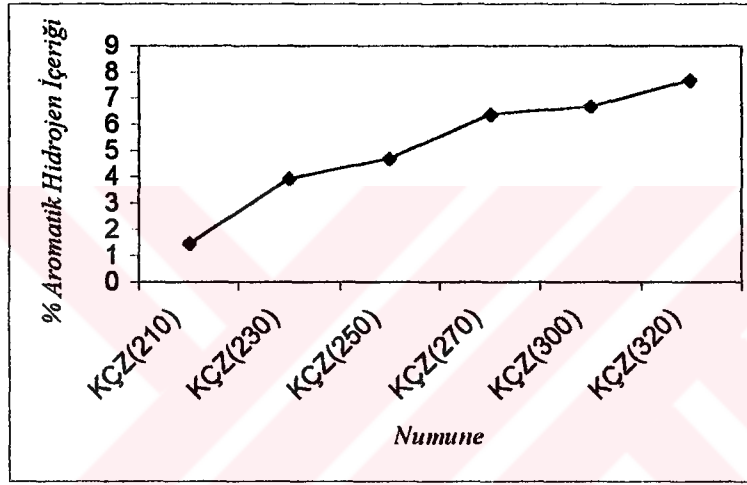
Tablo 5.3 ¹H NMR Sonuçları Değerlendirilme Tablosu

Sembol	%H _{al}	%H _{ol}	%H _{ar}
KÇK	91.03	1.27	7.70
PZ	99.82	0.18	0.00
KÇZ(140)	82.22	7.38	10.40
KÇZ(210)	95.45	1.48	1.48
KÇZ(230)	94.60	1.46	3.94
KÇZ(250)	93.34	2.00	4.66
KÇZ(270)	93.13	0.45	6.42
KÇZ(300)	92.72	0.59	6.69
KÇZ(320)	90.35	1.96	7.69
PKÇZ(140)	95.14	0.34	4.52
PKÇZ(230)	99.74	0.18	0.00
PKÇZ(250)	100.00	0.00	0.00

Aynı durumu kayısı çekirdeği katranı – petrol zifti karışımı için değerlendirdiğinizde durumun biraz farklı olduğu görülmektedir. Neredeyse tamamı alifatik yapıdan meydana gelmiş olan petrol ziftinin kayısı çekirdeğiyle 140 °C sıcaklıkta meydana getirdiği karışımın %95.14 alifatik hidrojen, bunun yanısıra %4.52 aromatik hidrojen içeriği bulunmaktadır. İlerki aşamalarda uygulanan sıcaklık modifikasyonları neticesinde numunelerin alifatik hidrojen içeriklerinde artış, aromatik hidrojen içeriğinde ise azalma gözlenmektedir.



(A)



(B)

Şekil 5.6 (A) Numunelerin % Alifatik Hidrojen İçeriği Değişimi Grafiği

(B) Numunelerin % Aromatik Hidrojen İçeriği Değişimi Grafiği

5.6 ^{13}C NMR SPEKTROSKOPİSİ ANALİZ SONUÇLARI

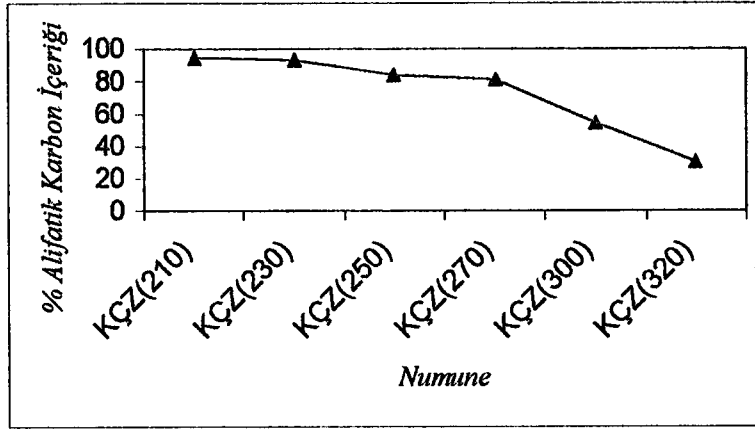
Tıpkı ^1H NMR Spektraları gibi İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde çekilen ^{13}C NMR Spektralar grafikleri Ek 3' de sunulmaktadır. Tablo 5.4' de hesaplanan yüzde aromatik ve alifatik karbon değerleri gösterilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi kayısı çekirdeği katranında % 80.97 olan alifatik karbon içeriği, sülfürik asit ile 140 °C sıcaklıkta yapılan muamele sonucunda hemen hemen aynı miktarda kalıp (%81.29) ısı etkisi altında uygulanan sıcaklık modifikasyonlarında %94.23 değerine ani bir artış göstermekte ardından ise artan sıcaklıkla azalmaktadır.

Bu azalma çıkılabilen en yüksek modifikasyon sıcaklığı olan 320 °C' de en düşük değeri olan %30.98' e inmektedir. Aynı koşullar altında numunelerin içerdiği aromatik karbon değeri ise 140 °C sıcaklıkta elde edilen ziftte %18.71 değerinde iken sıcaklığın 210 °C' ya çıkarılması durumunda %5.77 değeriyle ani bir azalma göstermekte ardından ise yükselen sıcaklıkla artmaktadır. Bu yükselme çıkılabilen en yüksek modifikasyon sıcaklığı olan 320 °C' de, %69.02 ile en yüksek yüzde aromatik karbon içeriği miktarına ulaşmaktadır. Bu veriler Şekil 5.7' de grafik halinde sunulmaktadır.

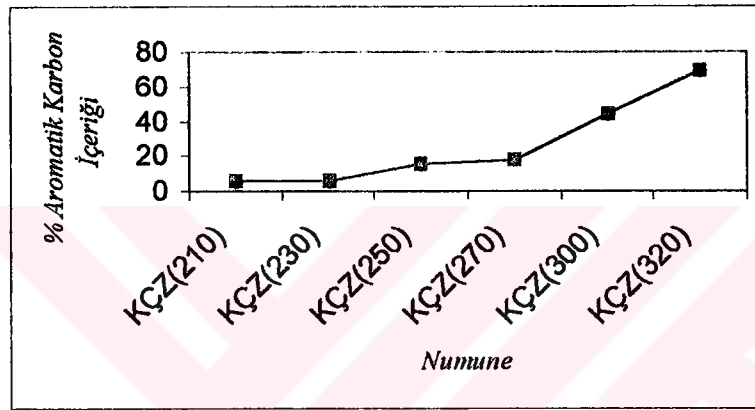
Kayısı çekirdeği katranı-petrol zifti karışımının alifatik karbon içeriği ise 140 °C sıcaklıktaki numune ve 230, 250 °C sıcaklık modifikasyonlarında %100 iken, aromatik karbon içeriğinin olmadığı gözlenmektedir. Bu veriler beklenilenin biraz aksinde sonuçlardır. Ancak ¹H NMR sonuçlarında da benzer verilerin eldesi deneysel bir hatanın olma olasılığını azaltmaktadır. Bunun sebebi sıcaklık modifikasyonları esnasında numunelerde kabarma olması neticesinde karışım ziftinde yeterince yüksek sıcaklığa çıkılamaması olabilir. Karışım ziftlerinde sıcaklık modifikasyonu esnasında çıkılan maksimum sıcaklık 250 °C olup, alifatik yapılardaki çift bağların kırılıp kendi aralarında ya da aromatik yapılarla polimerleşme tepkimesi verebilmesi için gereken enerjiyi sağlamayabilir.

Tablo 5.4 ¹³C NMR Sonuçları Değerlendirilme Tablosu

<i>Numune No</i>	<i>C_{ar}</i>	<i>C_{al}</i>
<i>KÇK</i>	19.03	80.97
<i>PZ</i>	-	100.00
<i>KÇZ(140)</i>	18.71	81.29
<i>KÇZ(210)</i>	5.77	94.23
<i>KÇZ(230)</i>	6.29	93.71
<i>KÇZ(250)</i>	15.63	84.37
<i>KÇZ(270)</i>	18.48	81.52
<i>KÇZ(300)</i>	44.70	55.30
<i>KÇZ(320)</i>	69.02	30.98
<i>PKÇZ(140)</i>	-	100.00
<i>PKÇZ(230)</i>	-	100.00
<i>PKÇZ(250)</i>	-	100.00



(A)



(B)

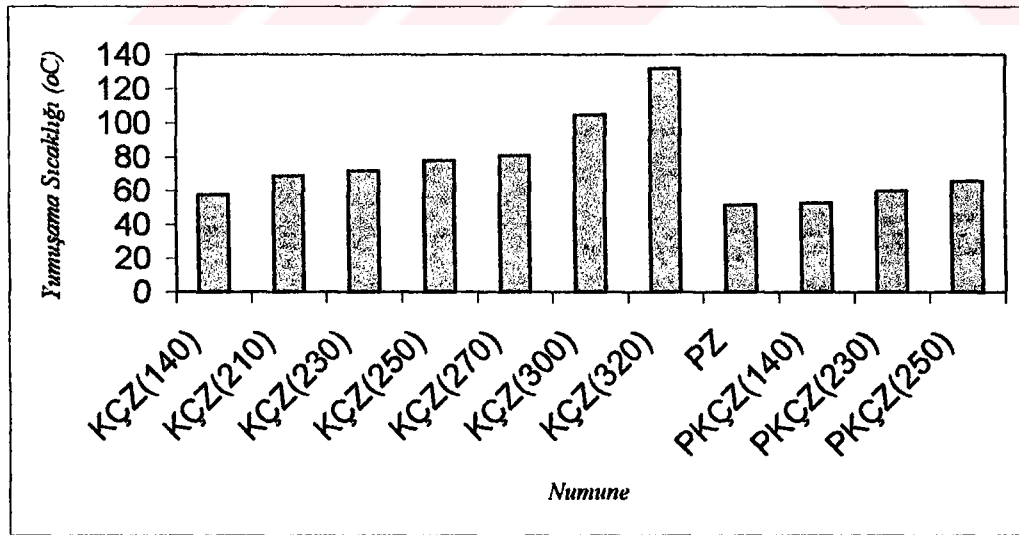
Şekil 5.7 (A) Numunelerin % Alifatik Karbon İçeriği Değişimi Grafiği
(B) Numunelerin % Aromatik Karbon İçeriği Değişimi Grafiği

5.7 YUMUŞAMA NOKTASI ANALİZ SONUÇLARI

Kayısı çekirdeği zifti, petrol ile karışım zifti ve sıcaklık modifikasyonlarının yumuşama noktası verileri Tablo 5.5' de sunulmaktadır.

Tablo 5.5 Numune Üretim Sıcaklığına Karşı Yumuşama Sıcaklıkları Tablosu

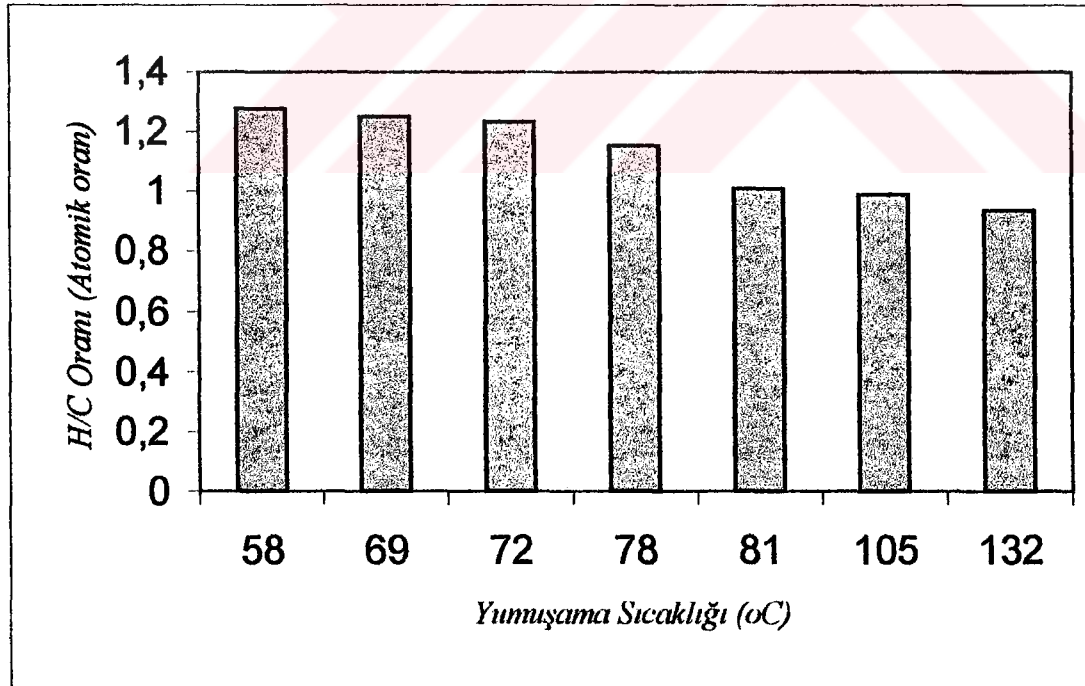
Numune No	Üretim sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)
PZ	-	52
KÇZ(140)	140	58
KÇZ(210)	210	69
KÇZ(230)	230	72
KÇZ(250)	250	78
KÇZ(270)	270	81
KÇZ(300)	300	105
KÇZ(320)	320	132
PKÇZ(140)	140	53
PKÇZ(230)	230	60
PKÇZ(250)	250	66



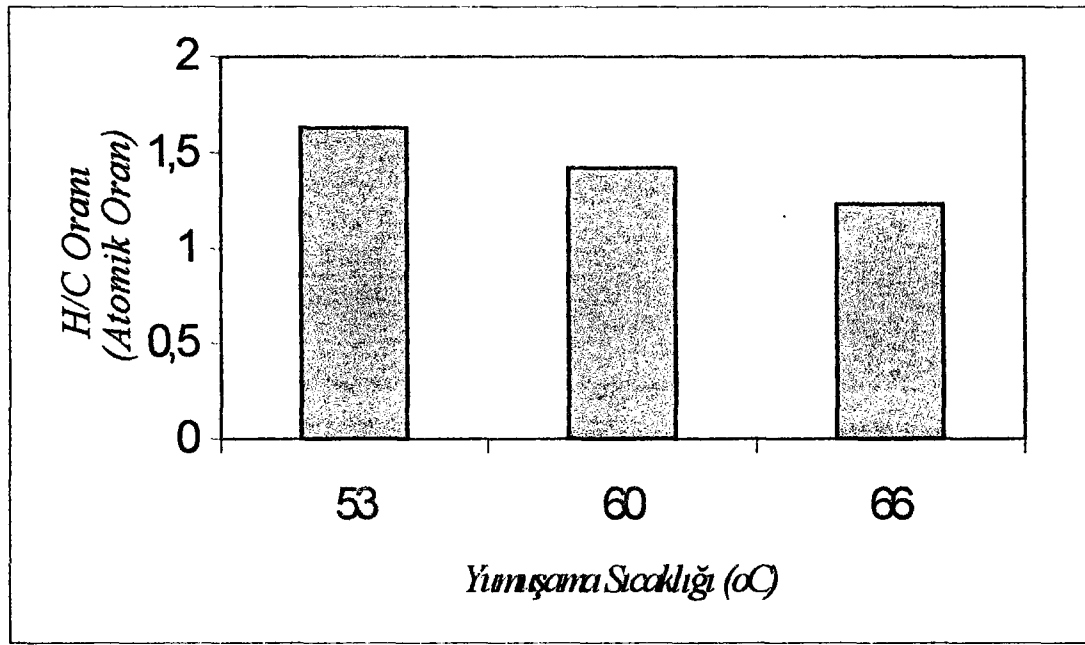
Şekil 5.8 Numunelerin Yumuşama Sıcaklıkları (°C) Grafiği

Yukarıdaki Tablo 5.5 ve Şekil 5.8’ den görüldüğü gibi kayısı çekirdeği katranı ve onun sıcaklık modifikasyonlarında, sıcaklığın artırılması yumuşama sıcaklığını yükseltmektedir. Aynı şekilde orijinal hali kayısı çekirdeği katranına nazaran daha yumuşak bir yapıya sahip olan petrol katranı başlangıç yumuşama sıcaklığının daha düşük olduğu, sıcaklık modifikasyonlarında artan sıcaklıkla yumuşama sıcaklığının yükseldiğini ancak bu yükselmenin salt kayısı çekirdeği katranı sıcaklık modifikasyonuna oranla daha düşük olduğu görülmektedir.

Şekil 5.9 ve 5.10’ da verilen grafiklerde; kayısı çekirdeği zifti ve kayısı çekirdeği katranı–petrol zifti karışımı türevlerine uygulanan ısı işlem etkisiyle meydana gelen H/C oranındaki azalmanın, yumuşama sıcaklığını yükselttiği görülmektedir. H/C oranındaki azalma aynı zamanda numunelerdeki aromatikliğin arttığını da ifade etmektedir. Aromatiklik artışı ve yumuşama sıcaklığı artışı arasındaki doğru orantı fakültemizde 1998 yılında El Akrami tarafından yapılan doktora tezinde detaylı olarak incelenmiştir [36]. Yapıdaki H molekülünün azalması, karbon molekülleri arasında, kırılması daha güç olan, çift ve aromatik bağların oluşmasına olanak vermektedir. Bu sebeple de numunenin yumuşama sıcaklığında artış gözlenmektedir.



Şekil 5.9 Kayısı Çekirdeği Zifti Sıcaklık Modifikasyonları H/C Oranı – Yumuşama Sıcaklığı (°C) Grafiği



Şekil 5.10 Kayısı Çekirdeği – Petrol Zifti Karışımı

Sıcaklık Modifikasyonları H/C Oranı – Yumuşama Sıcaklığı (°C) Grafiği

Ayrıca uygulanan ısı işlem sırasında sıcaklık artışı ile beraber numunelerdeki kütle azalması artmaktadır. Maruz bırakılan sıcaklık değerinin artırılması, ortamdan uzaklaştırılan düşük moleküllü uçucu yapıların miktarını arttırmaktadır. Bu sonuca paralel olarak yani küçük molekül ağırlıklı moleküllerin ortamdan uzaklaşması neticesinde numunelerin molekül ağırlığı artmakta ve dolayısıyla yumuşama sıcaklığı artmaktadır.

Yumuşama sıcaklığının artan sıcaklıkla yükselmesinin bir diğer sebebi de; sıcaklığın yükselmesiyle yapıdaki çift bağların kırılması ve düz zincirlerin sülfürik asit katalizinde birbirleriyle tepkimeye girip polimerleşme reaksiyonu gerçekleşmesidir (*Reaksiyon 2.5, 2.7, 2.8*). Moleküllerin birbirine ve aromatik yapılara uzun zincirlerle bağlanması molekül ağırlığını yükseltmekte dolayısıyla yumuşama sıcaklığı da artmaktadır.

Deneysel çalışma sırasında ısı işleme tabii tutulan numunelerdeki kütle kaybı Tablo 5.2 ve Şekil 5.5' de detaylı olarak gösterilmektedir. Elde edilen bu veriler, yukarıda anlatılan ifadeyi desteklemekte yani arttırılan ısı işlem sıcaklık değeri numunedeki kütle kaybını arttırmakta, buna bağlı olarak da yumuşama sıcaklığı yükselmektedir.

5.8 FONKSİYONEL OKSİJEN GRUPLARI TAYİNİ DENEY SONUÇLARI

Bölüm 4.7' de açıklandığı şekilde yürütülen fonksiyonel oksijen grupları tayini deneylerinin sonuçları Ek 4' de verilen tablolarda sunulmuştur. Görüldüğü gibi modifikasyonlar sonucunda numunelerdeki karbonil, karboksil, fenol, lakton benzeri bağlanan oksijen ve yüzey oksijen grupları azalmaktadır. Verilerin görsel açıdan daha iyi anlaşılması için yine aynı bölüm içinde grafiklendirilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak genel olarak, iki ayrı başlangıç zift [*KÇZ(140)* ve *PKÇZ(140)*] numunelerine uygulanan sıcaklık modifikasyonları deneylerinin, amaç için faydalı olduğundan bahsedilir.

Bulunan bu sonuçlar, Bölüm 5.1' de verileri sunulan elementel analiz sonuç değerleri ile paralellik göstermektedir. Bu bölümde, yükseltile modifikasyon sıcaklığı ile numunelerin içerdiği yüzde oksijen miktarının azaldığı bulunmuştur. Numunelerin içerdiği toplam oksijen miktarındaki bu azalma, kayısı çekirdeği katranına uygulanan sülfürik asit ilavesi ve sıcaklık modifikasyon işlemlerinin başarı boyutlarını göstermektedir.

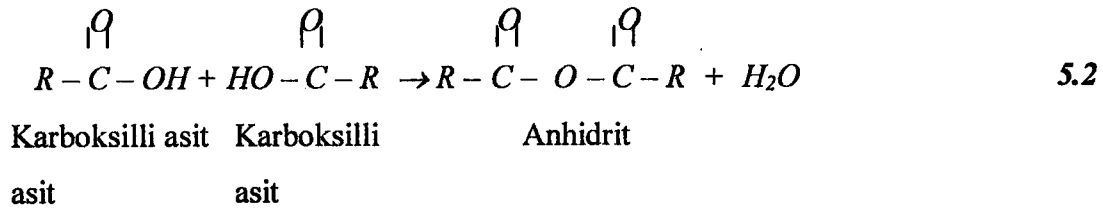
Ayrıca Bölüm 5.4' de verileri sunulan FTIR Spektrometrik Analizinde de 3450 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} civarlarında ve $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ arasında salınımlar veren alkol, karbonik, karboksil, ester ve eterik yapılara ait grupların pik şiddetinde arttırılan sıcaklık etkisiyle azalma görülür.

Orijinal kayısı çekirdeği katranının içerdiği $-OH$ moleküllerinin büyük bir kısmı sülfürik asit muamelesi sonucu eliminasyon yoluyla ortamdan giderilir. FTIR Spektrometrik Analizinde görülen $-OH$ ların ise çoğu fenol karakterli, aromatik halkaya bağlanmış olan gruplardır.

Fonksiyonel oksijen gruplarının sülfürik asit ve sıcaklık muamelesi ile meydana getirebileceği olası eliminasyon reaksiyonları;

- Karbonil ve alkol grupları aromatik bileşiklerle bir Lewis asidin etkisi yardımıyla *Reaksiyon 2.12'* de gösterildiği gibi Friedel-Crafts reaksiyonu verirler ve aromatik gruplara bağlanırlar.

- Karboksilli asitler ve alkoller Reaksiyon 2.9’ da gösterildiği gibi birleşerek ester meydana getirirler.
- İki karboksilli asidin bir araya gelmesi ile aşağıda gösterilen Reaksiyon 5.2 uyarınca anhidrit meydana gelebilir.



şeklindedir.

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR

Su buharı pirolizi yöntemi ile elde edilen kayısı çekirdeği katranı; üretilen kayısı çekirdeği katranına sülfürik asit ilavesi ile elde edilen zifti; petrol ile karıştırılarak elde edilen zifti ve bunların sıcaklık modifikasyonları çeşitli analizler yardımıyla karakterize edilmiştir. Başta elementel analiz, yumuşama noktası, FTIR spektroskopisi, fonksiyonel oksijen gruplarının tayini, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi olmak üzere uygulanan analiz ve tekniklere dayanarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Kayısı çekirdeğinden elde edilen katranın karbon malzeme üretiminde hammadde girdisi olarak kullanılması amaçlandığında, yapılan elementel analiz işlemi verilerine dayanarak yüzde karbon değerinin az, oksijen değerinin ise yüksek olduğu bulunmuştur. Bu şekilde kayısı çekirdeği katranının karbon fiber gibi yüksek karbon içeriği gerektiren ileri karbon malzeme üretiminde kullanılması uygun değildir.
- Kayısı çekirdeği katranındaki (KÇK) karbon yüzdesinin yükseltip, oksijen yüzdesinin düşürülmesi için; a) sülfürik asit ilavesi ile sıcaklık altında kayısı çekirdeği zifti [KÇZ(140)], b) petrol zifti ve sülfürik asit ilavesi ile karıştırılıp sıcaklık altında petrol-kayısı çekirdeği karışım zifti [PKÇZ(140)] elde edilmiştir. Bu işlemler sonucunda, KÇZ(140) numunesinin karbon içeriği KÇK numunesine oranla yaklaşık %1 artarken oksijen içeriği yaklaşık %5 oranında azalmakta; PKÇZ(140) numunesinde ise karbon içeriği yaklaşık %5 artarken, oksijen içeriği yaklaşık %11 azalmaktadır.
- Elde edilen KÇZ(140) ve PKÇZ(140) numunelerine sıcaklık modifikasyonları yapılmıştır. Bu amaçla, KÇZ(140) numunesi 210, 230, 250, 270, 300 ve 320 °C; PKÇZ(140) numunesi ise 230 ve 250 °C sıcaklarına kadar ısısal muameleye tabi tutulmuştur. Sıcaklığın arttırılması, karbon içeriğinin arttırılmasını ve oksijen içeriğinin düşürülmesini olumlu yönde etkilemiştir. Bu

işlemler sonucunda, KÇZ numunesi için uygulanan en yüksek sıcaklık olan 320 °C değerinde karbon içeriği yaklaşık %18 artıp %79.37' e ulaşırken, oksijen içeriği yaklaşık %18 azalıp %12.66 değerine inmekte; PKÇZ numunesi için uygulanan en yüksek sıcaklık olan 250 °C değerinde ise karbon içeriği yaklaşık %16 artıp, %76.94 değerine yükselmekte, oksijen içeriği yaklaşık %20 azalıp %11.01 değerine inmektedir.

- Numunelerin içerdiği toplam kükürt miktarı başlangıçta düşük olmasına rağmen eklenen sülfürik asit ile her iki ziftte de bir anda yükselmiş ancak uygulanan sıcaklık modifikasyonları etkisinde artan sıcaklıkla düştüğü bulunmuştur.
- Sıcaklık artışının karbon yüzdesinin arttırmasında ve oksijen içeriğinin azaltılmasında olumlu etkileri görülmüştür. Ancak numunelerde kükürt fazlasından dolayı kabarma olması nedeniyle, KÇZ numunesi 320 °C sıcaklığından, PKÇZ numunesi ise 250 °C sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara ısıtılamamıştır.
- Sıcaklık artışı, numunelerdeki H/C ve O/C oranında azalmaya olanak vermekle beraber düşük molekül ağırlıklı moleküllerin yapıdan uzaklaşmasını, çift bağlar arasında polimerleşme ve aromatikleşme reaksiyonlarının meydana gelmesini sağlamıştır. Bunların sonucunda da numunelerin yumuşama noktalarında yükselme görülmektedir.
- Elementel analiz sonuçlarına dayandırılarak yapılan yorumlar, FTIR Spekturumları, ¹H ve ¹³C NMR Spekturumları ve fonksiyonel oksijen grubu tayini analizleri sonuçlarıyla desteklenmektedir. Bu veriler ayrıca numuneler içindeki aromatik ve alifatik karbon bağlarının, konumu ve miktarı; fonksiyonel oksijen grupların da keza konum, miktar ve şekli hakkında bizi aydınlatmaktadır.
- Gerçekleştirilen bu çalışmada ulaşılan %79 karbon içeriği değeri, karbon fiber gibi ileri karbon malzemelerin üretimi için hedeflenen yüzde karbon içeriği miktarı olan %94' dan az olmasına rağmen, gelecek çalışmalar için ümit verici bir sonuçtur.

Sunulan bu çalışmanın ışığı altında, kayısı çekirdeği ziftindeki karbon içeriğinin arttırılıp oksijen içeriğinin azaltılması için ileriye yönelik araştırmalar aşağıda özetlenmiştir.

- Kayısı çekirdeği katranı ile üzerine ilave edilen petrol ziftinin oranı değiştirilebilir.
- Polimerizasyon reaksiyonunun hızlandırılması ve dolayısıyla aromatikliğin arttırılması için katkı maddeleri kullanılabilir.
- Atmosferik ortamda yapılan numune hazırlama ve ısıtma işlemleri inert azot atmosferi altında yapılabilir.
- Su buharı pirolizi sistemi kullanılarak elde edilen kayısı çekirdeği katranı, hidropiroliz yöntemi kullanılarak üretilir.
- Sıcaklık modifikasyonu esnasında daha yüksek sıcaklıklara çıkılabilmesi için kükürdün numunelerden giderilmesi gereklidir; bu amaçla sülfürik asitten gelen kükürdün ısıtma işlemi öncesinde ortamdaki uzaklaştırılması için yöntemler araştırılmalıdır.
- Uygulanan ısı işlemi esnasında çıkan yüksek sıcaklıklarda kabarmanın nedeni olarak bilinen ve yapıya sülfürik asit ilavesiyle eklenen kükürdün dezavantajının önlenmesi için modifikasyon esnasında aynı amaca hizmet edecek bir başka asit kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Savage, G., Carbon - Carbon Composites, Chapman & Hall, 1992.
- [2] Ehrburger, P., "A Material for Carbon Modern Carbon Technology", The 2nd Turkish Chemical Engineering Congress, Proceeding Invited Lectures, 9-13 September, ITU, Istanbul, pp. 60-71, 1996.
- [3] Ün, R., Organik Kimya Kitabı, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü
- [4] Edwards, A. S., Structure in Carbon & Carbon Forms, Introduction to Carbon Science, Ed. Harry Marsh, Newcastle, Chapter 1.
- [5] ICCTC, First Publication of 30 Tentative Definitions, Carbon, Vol 20, pp. 445, 1982.
- [6] Franklin, R. E., "Structure of Graphitic Carbons", Acta Cryst., Vol 4., pp. 253, 1951.
- [7] Griffiths, J., A., Marsh, H., Proc. 15th Biennial Conf. On Carbon, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA, 22-26 June, 1981.
- [8] Marsh, H., "Structure in Carbon, Carbon & Coal Gasification", Nato ASI Series, 1986.
- [9] Boehm, H. P., "Some Aspects Of The Surface Chemistry Of Carbon Blacks and Other Carbons", Carbon, Vol. 32, No. 5, pp. 759- 769, 1994.
- [10] Chung, D. D. L., "Carbon Fiber Composites", Butterworth – Heinemann, 1994.
- [11] H. F. Volk and M. Janes, Paper No. 172, presented at 7th Biennial Conference on Carbon, Cleveland, Ohio, June 1965.
- [12] Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4, 3rd edition, John-Wiley & Sons, 1979.
- [13] Razvigorova, M., Goranova, M., Minkova, V., Cerny, J., "On the Composition of Volatile Evolved During the Production of Carbon Adsorbents from Vegetable Wastes", Fuel, 1994, Vol 73.
- [14] Fitzer E., Wolfgang, M., "Development of Pitch- Based Carbon Fibers", High Temperature- High Pressure, Vol. 22, pp. 579- 585, 1990.

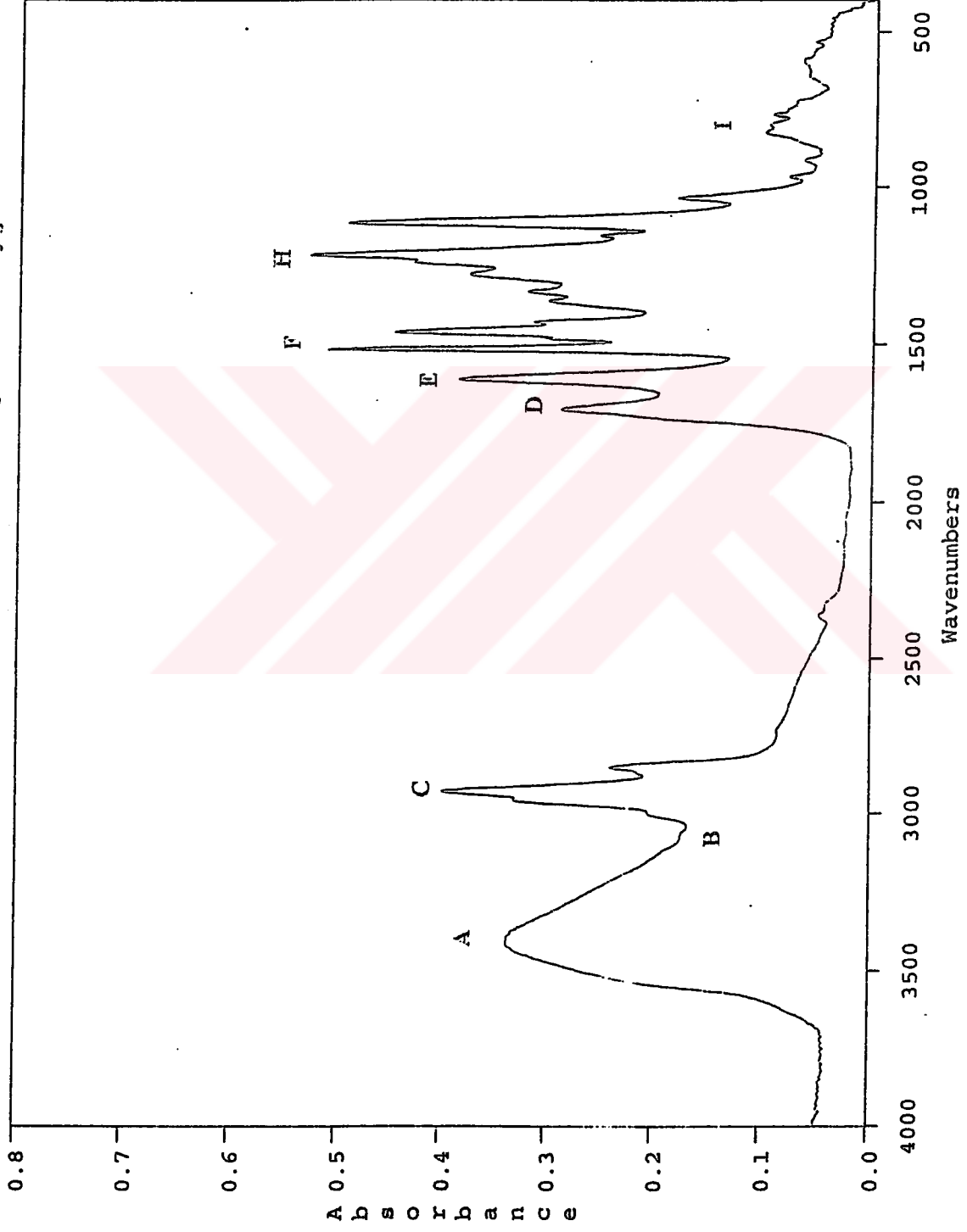
- [15] Fitzer, E., Liu, G., Z., "The Fabrication of Isotropic Carbon Fibers Based On Pitches Containing Additives", *High Temperature- High Pressure*, Vol. 22, pp. 569-578, 1990.
- [16] Mochida, I., Shimizu, K., Korai, Y., "Preparation of Mesophase Pitch From Aromatic Hydrocarbons By The Aid of HF/BF_3 ", *Carbon*, Vol. 28, pp. 311- 319, 1990.
- [17] Ueno, I., Takekawa, T., Morotomi, H., Morishita, Y., Okuyama, Y., "Midification of Coal Tar Pitch by Addition of Phenolic Resin", *International Symposium on Carbon*, 1990.
- [18] Mochida, I., Toshime, H., Korai, Y., "Blending Mesophase Pitch to Improve Its Properties as a Precursor For Carbon Fiber", *Journal Of Materials Science*", Vol 23, pp. 670- 677, 1988.
- [19] Mochida, I., Toshime, H., Korai, Y., "Modification of Mesophase Pitch By Blending", *Journal Of Materials Science*", Vol 23, pp. 678- 686, 1988.
- [20] Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, D3177-75, "Total Sulfur In The Analysis Sample Of Coal and Coke", 1977.
- [21] Simms, J. R., Yang, C. Q., "Infrared Spectroscopy Studies of The Petroleum Pitch Carbon Fiber- II. The Distribution of The Oxidation Products Between the Surface and The Bulk", *Carbon*, Vol. 32, pp. 621- 621, 1994.
- [22] Guillien, M. D., Iglesias, M. J., Dominguez, A., Blanco, G., "Fourier Transform Infrared Study of Coal Tar Pitches", *Fuel*, Vol 74, 11, pp. 1595- 1598, 1995.
- [23] Yang, C. H., Simmes, J. R., "Infrared Spectroscopy Studies of The Petroleum Pitch Carbon Fiber-I: The Raw Materials, the Stabilization and Carbonization Processes", *Carbon*, Vol 31, pp. 451-459, 1993.
- [24] Akrami, H. S., Yardim, M. F., Akar, A., Ekinici, E., "FT- ir Charactirization of Pitches Derived From Avgamasya Asphaltite and Raman- Dinçer Heavy Crude", *Fuel*, Vol 76, pp. 1389- 1394, 1997.
- [25] Solomon, P. R., Miknis, F. P., "Use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Determining Oil Shale Properties", *Fuel*, Vol 59, pp. 893- 896, 1980.
- [26] Skoog, D. A., "Principles of Instrumental Analysis", Saunders College Publishing, Third Edition, 1985.
- [27] Hassan, M. U., Ali, M. F., Bukhari, A., " Structural Characterization of Saudi, Arabian Heavy Crude Oil by NMR Spectroscopy", *Fuel*, Vol. 62, pp. 318- 523, 1983.
- [28] Boduszynsk,, M. M., Hurtubise, R. J., Silver, H. F., "Relationship Between Solvent-Derived and Compound-Class Fractions in Coal-Derived and Vacuum Still Bottoms", *Fuel*, Vol 63, pp.93-100, 1984.

- [29] Yokono, T., Marsh, H., “¹H NMR Study of The Co-Carbonization of Hydrogenated Anthracene Oil with Coal-Tar Pitch and Coal”, *Fuel*, Vol 59, pp. 362-364, 1980.
- [30] Geoffery, D., Sergeant, J. F., Stubington, D., Barrettpeta, T. D. H. DO, Ravel, K. A., “A Comparative Study of Products of Derived from Rundle and Stuart Shale Oils and Petroleum Lubricating Oil Base Stocks (Based on NMR, Molecular Weight and Elemental Analysis), *Fuel*, Vol. 74, pp. 52- 56, 1995.
- [31] Clutter, D. R., Peyrakis, L., Stenger, Jr., Jensen, R. K., “Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Characterization in Terms of Average Parameters”, *Ana. Chem.*, Vol. 44, pp. 1395-1399, 1972.
- [32] William, R. B., “Characterization of Hydrocarbons in Petroleum by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, *ASTM Spe. Tech. Publ.*, 224, pp. 168, 1958.
- [33] Minkova, V., Razvigorova, M., “Adsorption Properties & Microstructure of Activated Carbons Produced From Agricultural By- Products By Steam Pyrolysis”, *Carbon*, Vol 32, No 4, pp 693-702, 1994.
- [34] Minkova V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov L., Angelova, G., “Effect of Water Vapour on the Pyrolysis of Solid Fuels: 1. Effect of water vapour during the pyrolysis of solid fuels on the yield and composition of the liquid products”, *Fuel*, Vol 70, 1991.
- [35] Gergova, K., Eser, S., “Effect of Activation Method On The Pore Structure of Activated Carbons From Apricot Stones”, *Carbon*, Vol 34, No. 7, pp. 879-888, 1996.
- [36] El Akrami, H. A., “Avgamasya Asfaltı ve Raman – Dinçer Ham Petrollerinden Stabilize Karbon Fiber Üretimi İçin Zift Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Ocak*, 1998.
- [37] Almugerhiy, A. A., “Preparation and Characterization of Göynük Oil – Shale Derived Pitch Precursors for Production of Carbon Materials”, *Ph. D. Thesis, İstanbul Teknik Üniversitesi, Haziran*, 1998.
- [38] Solomons, T. W. G., “Organic Chemistry”, Chapter 9, 5th edition, John Wiley & Sons, 1992.
- [39] D’Alelio, D. F., “Classification of Polymerization Reaction”, John Wiley & Sons, 1952.
- [40] Matyjaszewski, K., “Cationic Polymerizations – Mechanisms, Synthesis and Applications”, Marcel Dekker, 1996.
- [41] Guillien, M. D., Iglesias, M. J., Dominguez, A., Blanco, G., “Semi-quantitative FTIR Analysis of a Coal Tar Pitch and Its Extracts and Residues in Several Organic Solvents”, *Energy & Fuels*, Vol 6, 518-252, 1992.

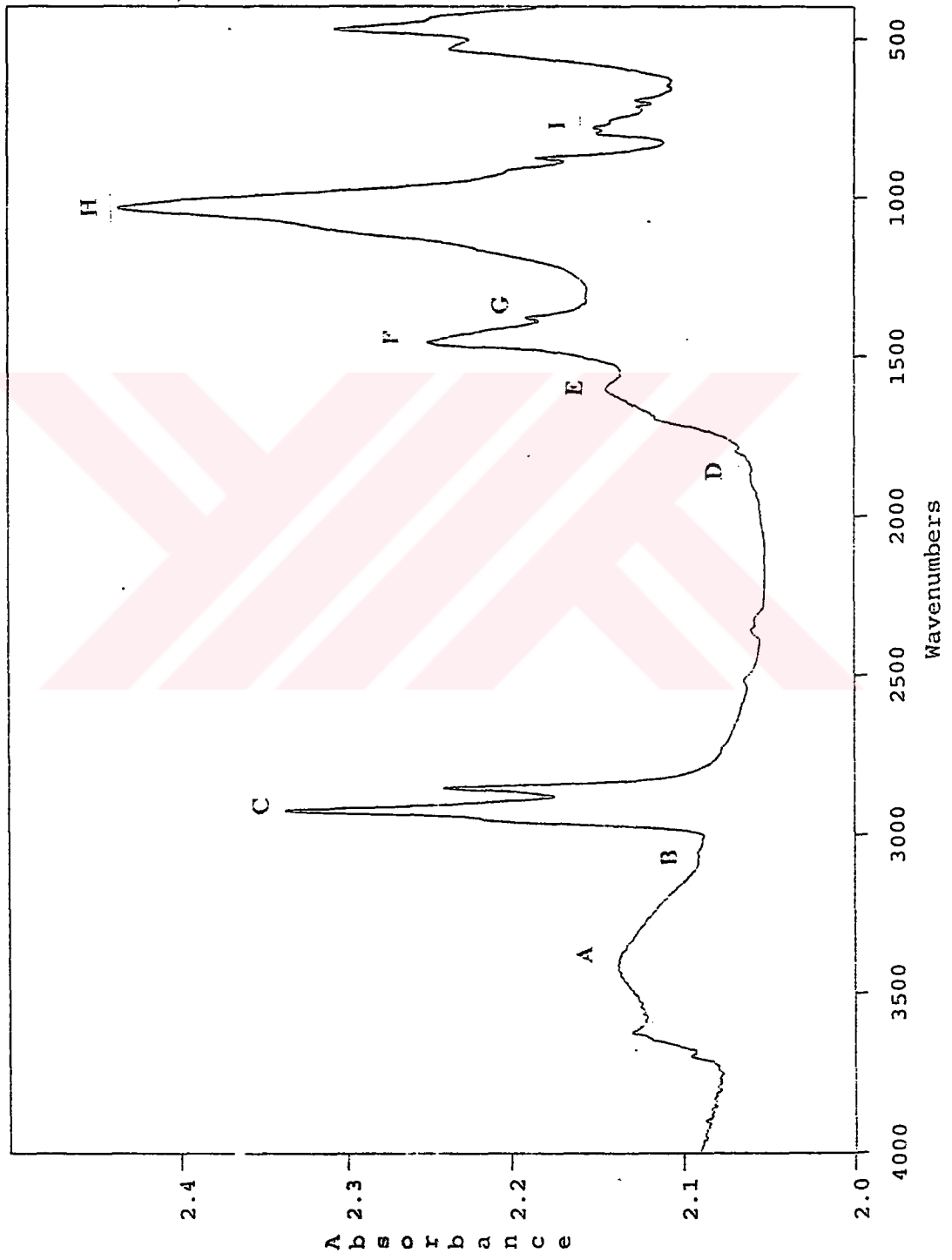
- [42] Zaror, C. A., Pyle, D. L., "The Pyrolysis of Biomass: A General Review", Proc. Indian Acad. Sci. (Eng. Sci.), Vol 5, pp. 269-285, 1982.
- [43] Browning, B. L., "The Chemistry of Wood", New York, John Wiley&Sons, 1963.
- [44] Leweilen, P. C., Peters, W. A., Howard, J. B., "16th Int. Symposium on Combustion", Pitts: The Combustion Institute), pp.1471, 1976.
- [45] Graff, R. A., Brandes, S. D., "Modification of Coal by Subcritical Steam: Pyrolysis and Extraction Yields", Energy and Fuels, Vol 1, pp. 84-88, 1987.
- [46] Petrov, N., Gergova, K., Eser, S., "Effect of Water Vapour on the Porous Structure of Activated Carbon From Lignite", Fuel, Vol 73, pp. 1197-1201, 1994.
- [47] Minkova, V., Razrigorova, M., Gergova, K., Goranova, M., Ljutzkanov, L., Angelova, G., "Effect of Water Vapour On The Pyrolysis of Solid Fuels: 2. Effect of water vapour during the pyrolysis of solid fuels on the formation of the porous structure of semicoke", Fuel, Vol 71, pp. 263-265, 1992.
- [48] Mochida, I., Fujimoto, K., Oyama, T., In: Thower PR, editor, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 24, New York, Dekker, 1994, pp. 117-8.
- [49] Letizia, I., "High Temp-High Press", Vol 9 (3), pp. 297-304, 1977.
- [50] Fujimoto, K., Sato, M., Yamada, M., Yamashita, R., Shibata, K., "Extended Abstracts 17th Biennial Conference on Carbon", Lexington, American Carbon Society", pp. 401-2, 1985.
- [51] Wagner, M., Pauls, H., Wilhelmi, G., "Extended Abstracts 16th Biennial Conference on Carbon", San Diego, American Carbon Society", pp. 603-4, 1983.
- [52] Kawano, Y., Fukuda, T., Kawarada, T., Mochida, I., Korai, Y., "Puffing Behaviour During The Graphitization of Coal-Tar-Based Needle Coke Impregnated With Iron(II) Sulfate and Boric Acid", Carbon, Vol 38, pp. 759-765, 1999.
- [53] Akar, A., "Organik Kimya (I)", 2. Baskı, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Ofset Atelyesi, 1989.
- [54] Beyer, H., Walter, W., "Organic Chemistry: A comprehensive degree text and source book", Albion Publishing Chichester, 1997.
- [55] Solomons, T. W. G., "Organic Chemistry", 5th edition, John Wiley&Sons, Inc., 1992.
- [56] Morrison, R. T., Boyd, R. N., "Organic Chemistry", 3rd edition, Allyn and Bacon Inc., 1974.
- [57] Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E., "Organic Chemistry", 2nd edition, W. H. Freeman and Company, 1994.

EK 1

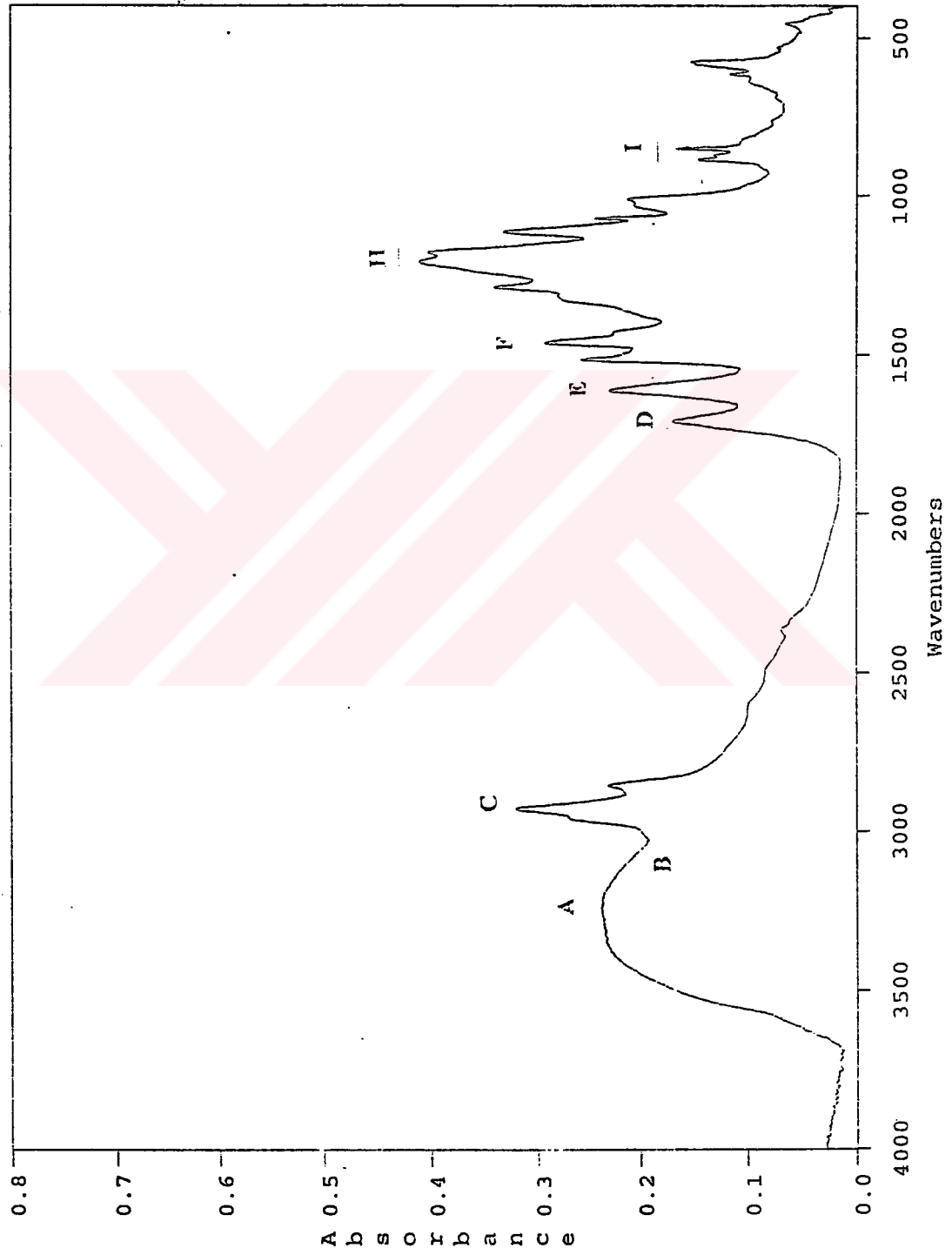
Ek 1 Grafik 1. Kaysı Çetirdegi Katramı [KÇK] FTIR Spekturumu Grafiğı



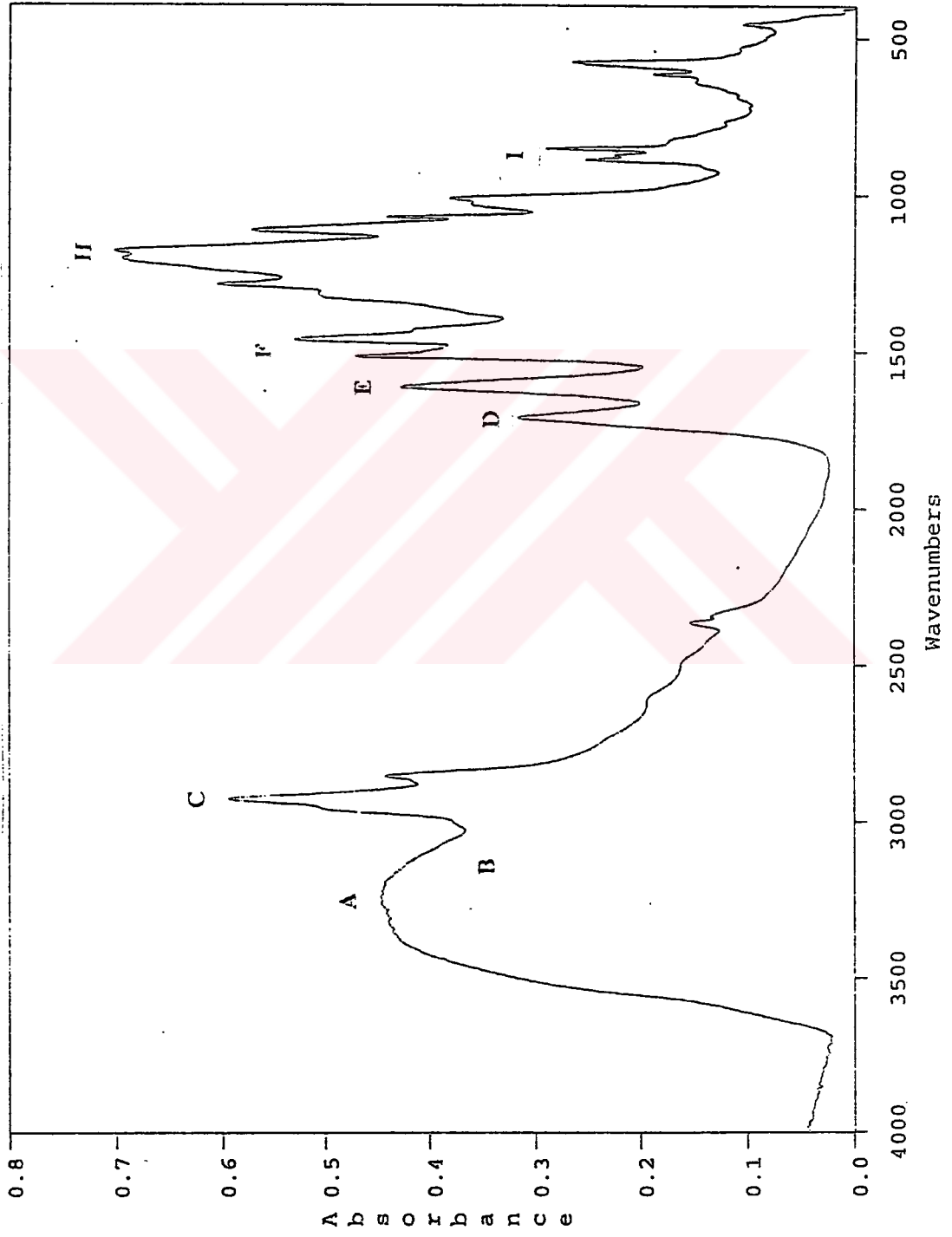
Ek 1 Grafik 2. Petrol Zifti FTIR [PZ] Spektrogramı Grafiği



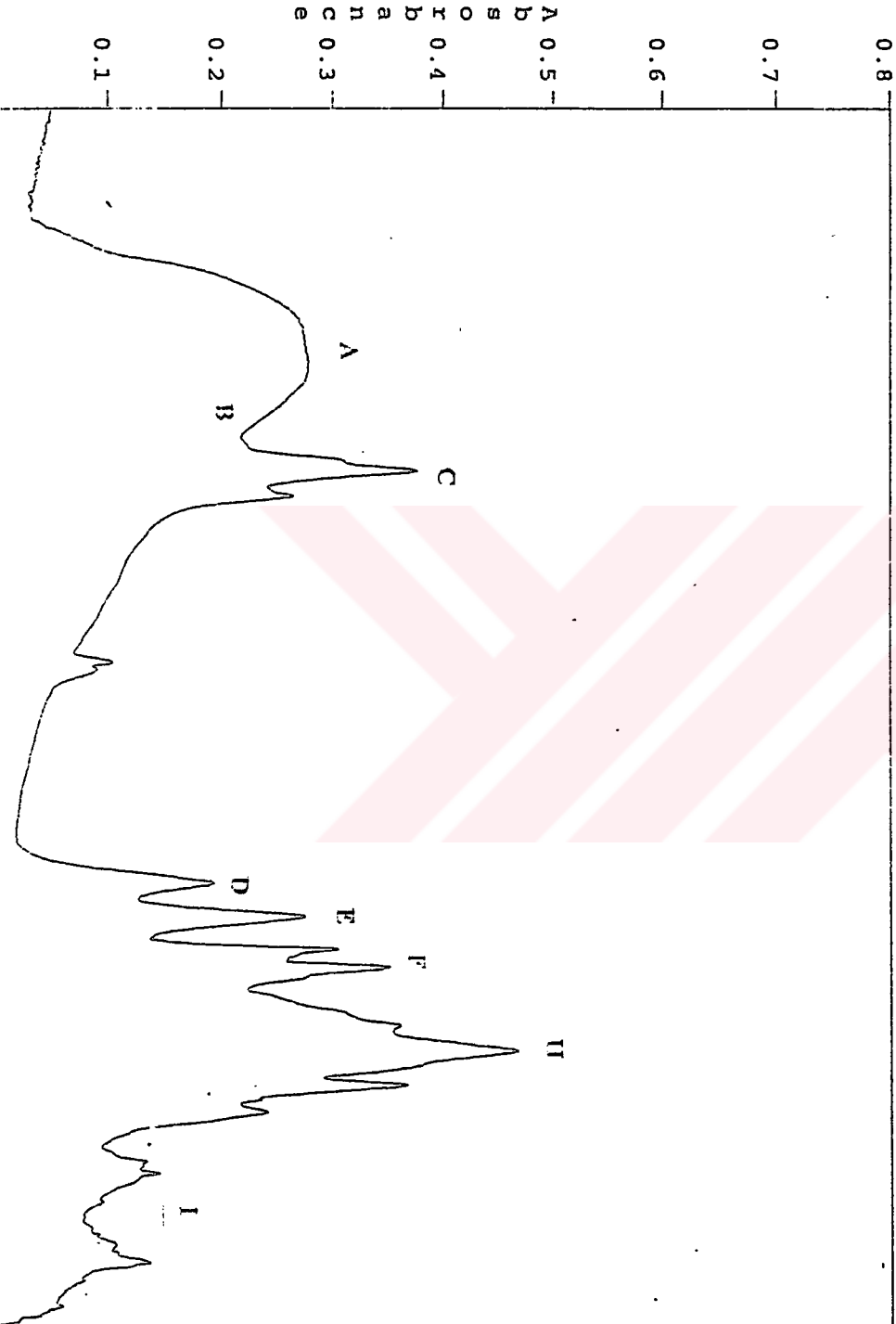
Ek 1 Grafik 3. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen Kayısı Çekirdeği Zifti
[KÇZ(140)] FTIR Spektrogramı Grafiği



Ek 1 Grafik 4. 210 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı
Çekirdeği Zifti [KÇZ(210)] FTIR Spektrogramu Grafiği

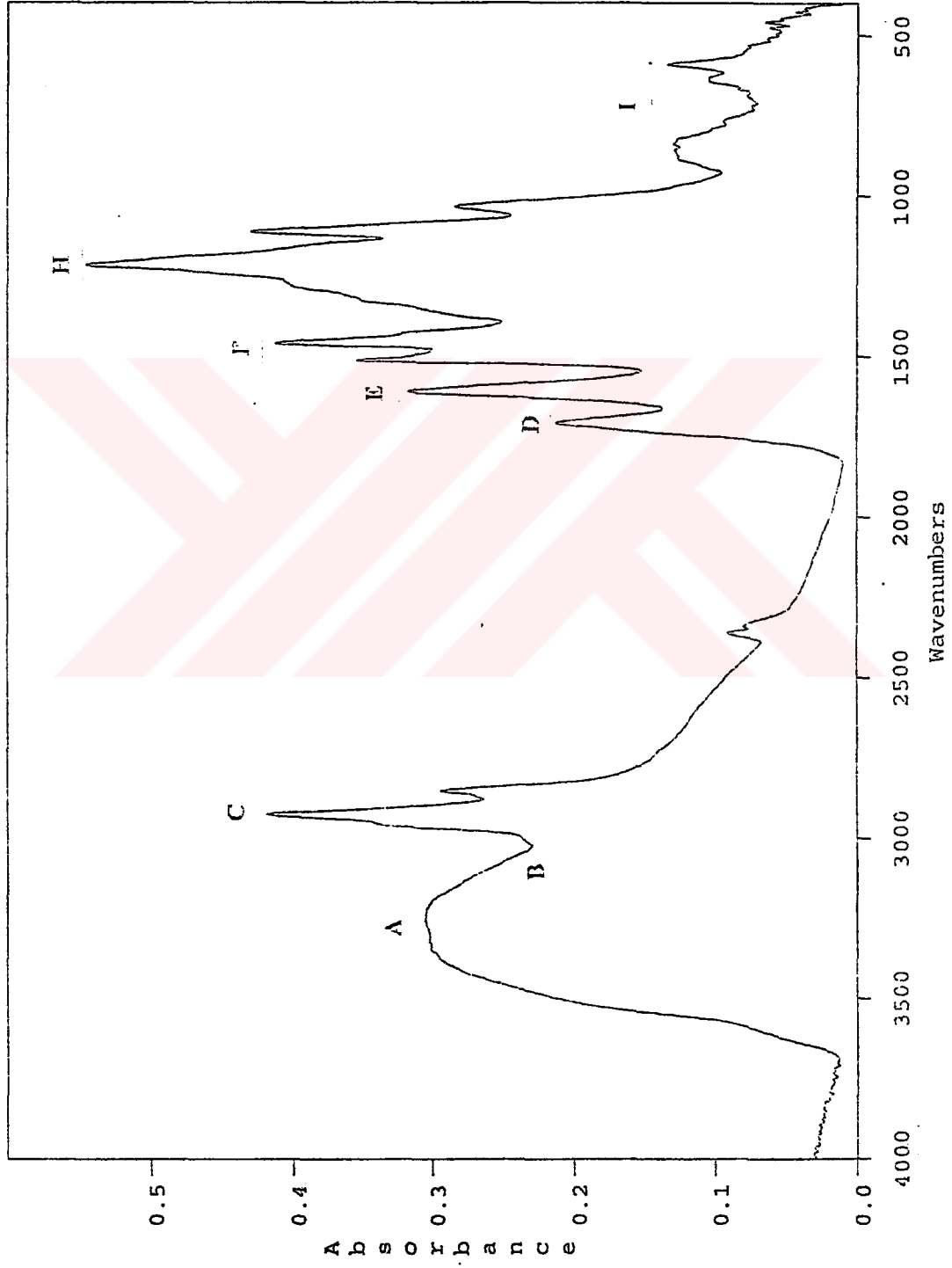


Ek 1 Grafik 5. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı
Çekirdeği Zıfı (KÇZ(230)) FTIR Spektrumu Grafiği

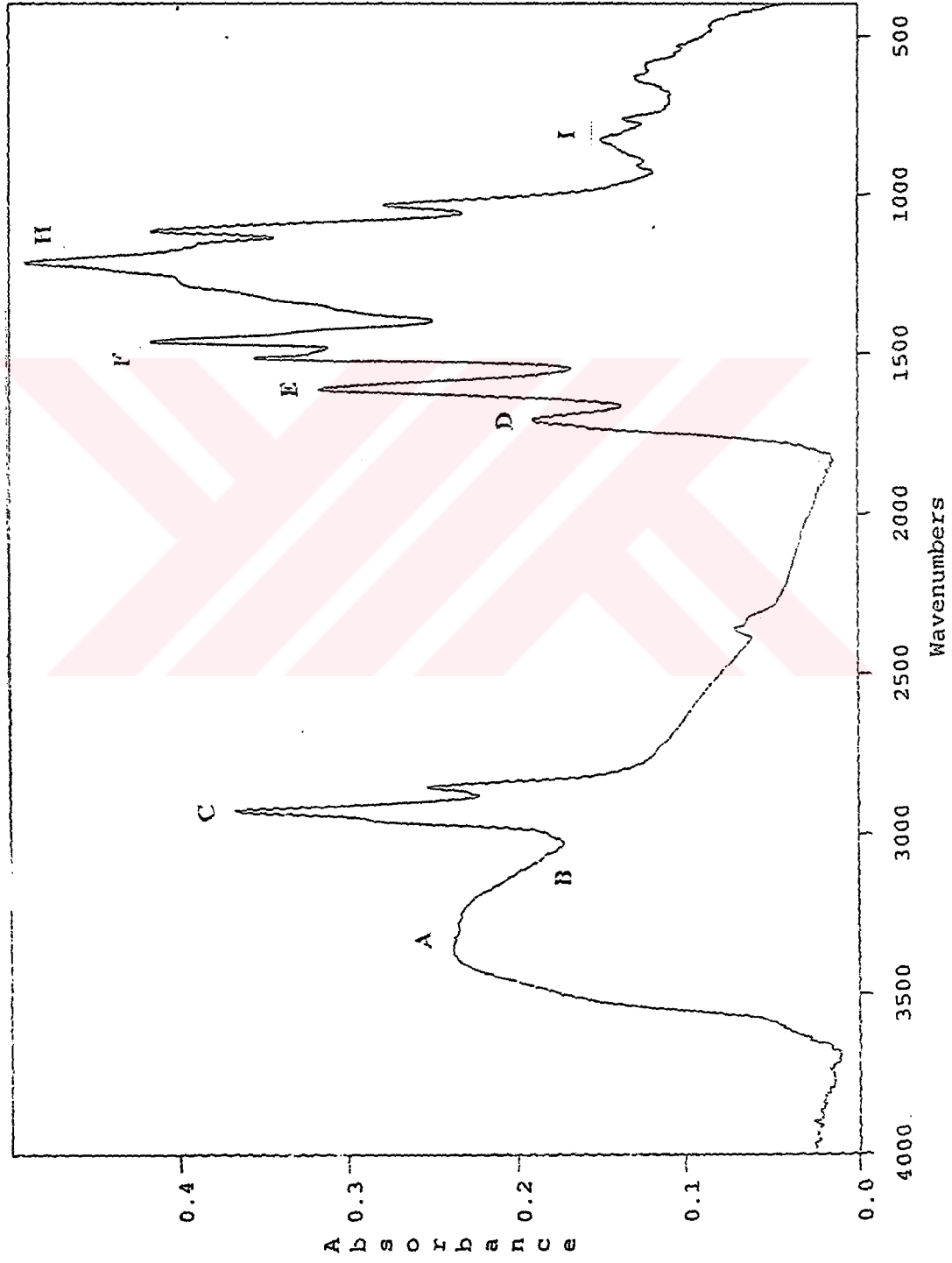


Ek 1 Grafik 6. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı

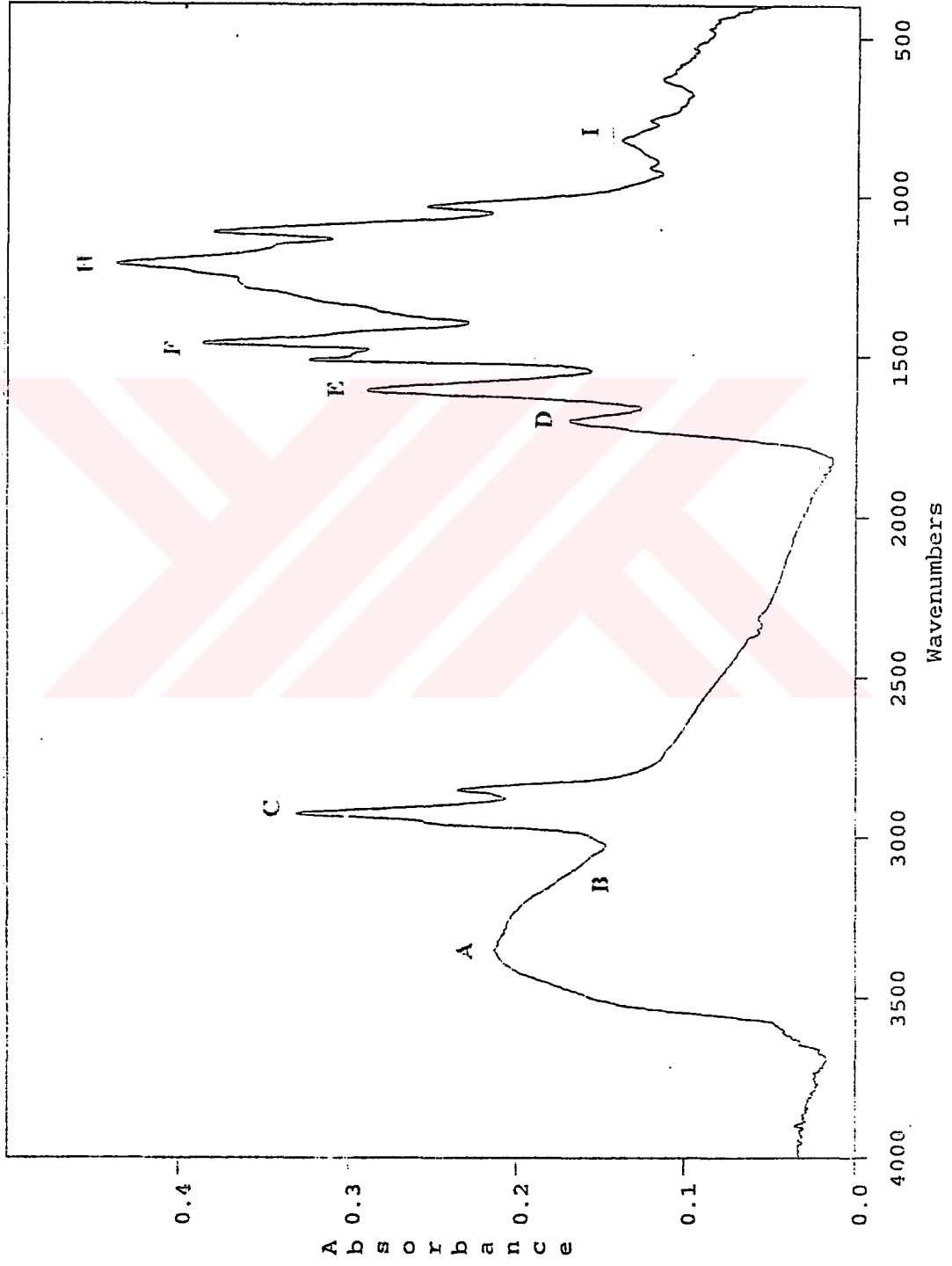
Çelir-deği Zifti [KÇZ(250)] FTIR Spekturumu Grafiği



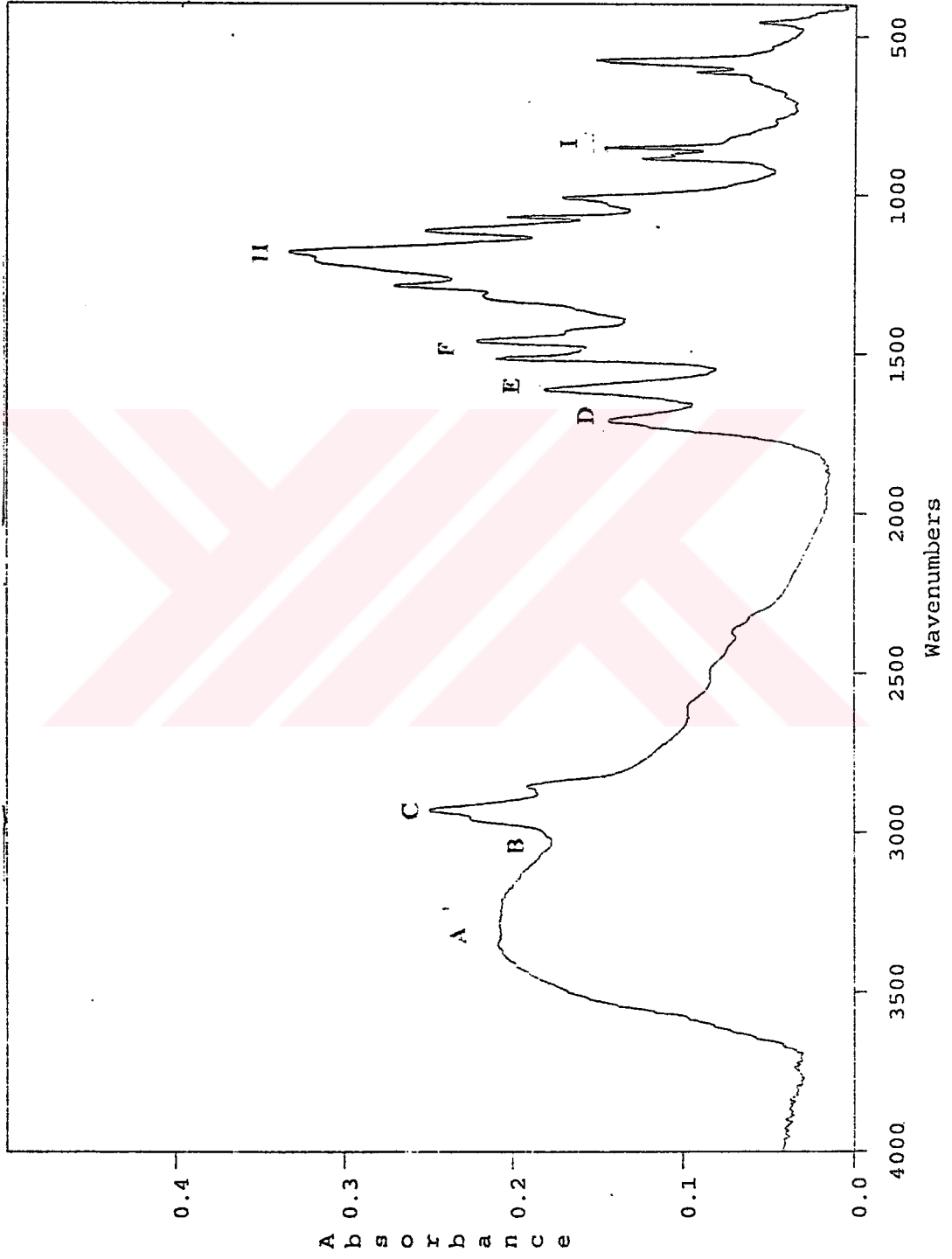
Ek 1 Grafik 1. 270 °C Sıcaklıkta Maddeye Etilen Koyu
Çehirdiği Ziftin (KÇZ(270)) FTIR Spektrogramı Grafiği



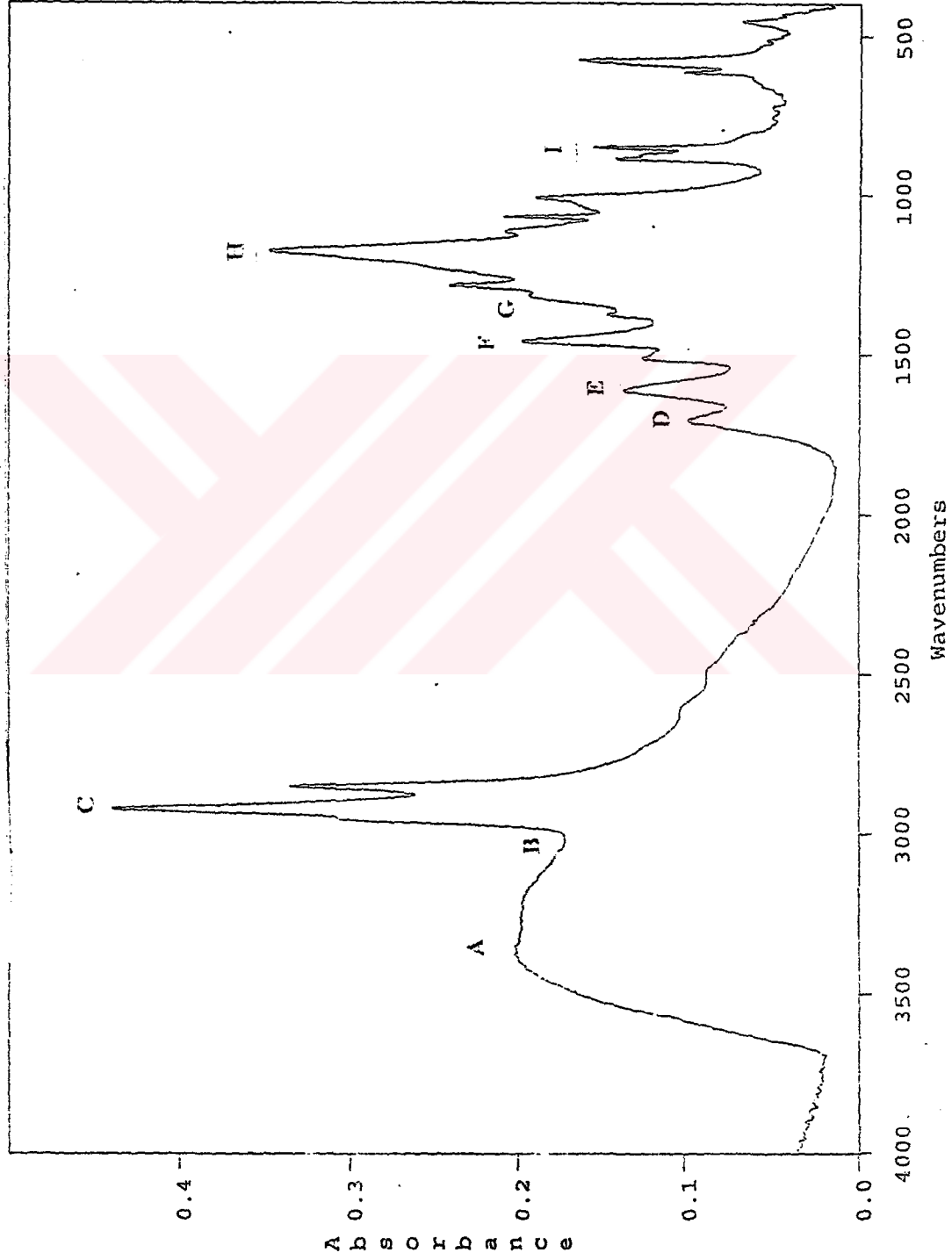
Ek 1 Grafik 8. 300 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen
Kayısı Çekirdeği Zifti [KCZ(300)] FTIR Spektrumu Grafiği



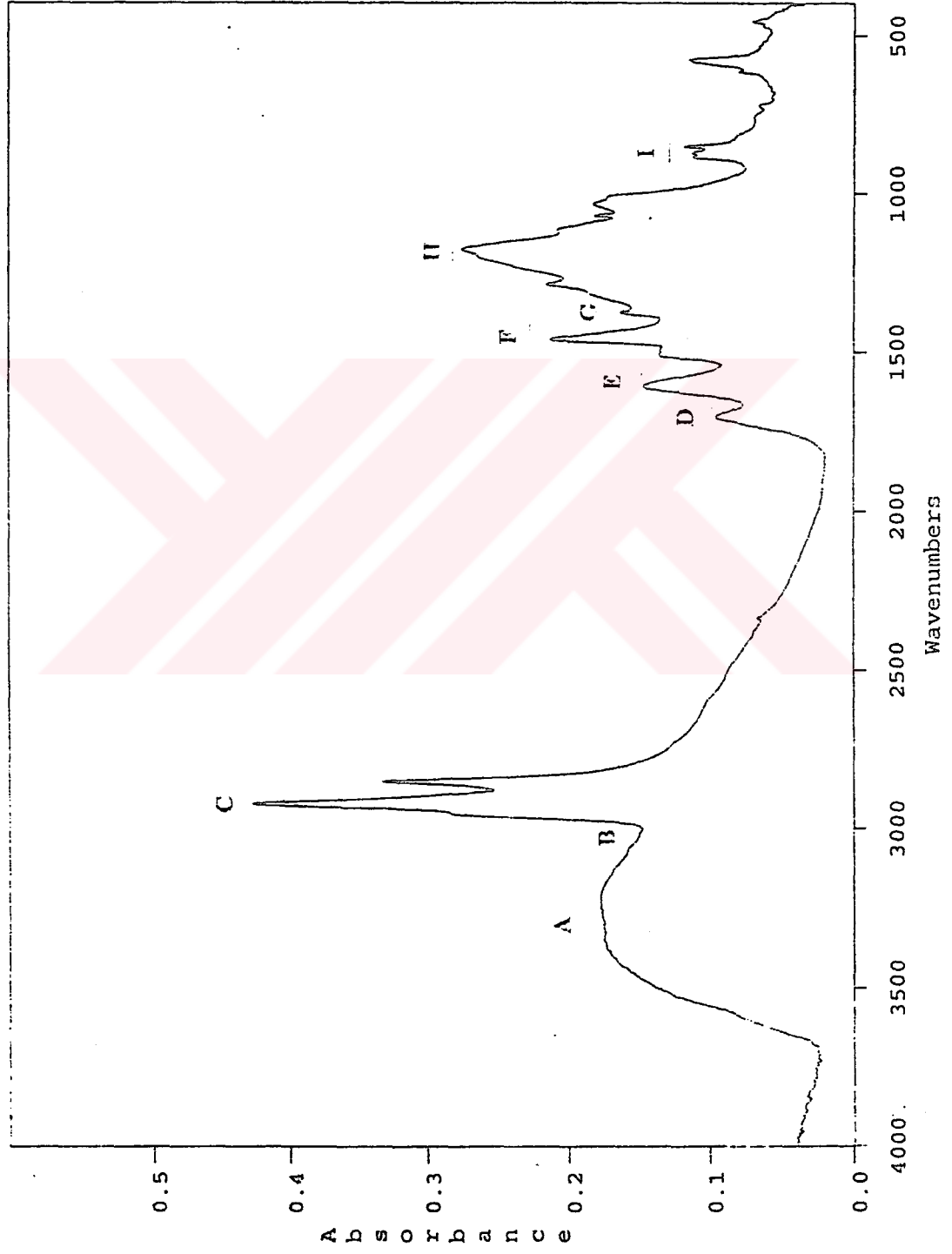
Ek 1 Grafik 9. 320 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen
Kayısı Çekirdeği Zıfı [KÇZ(320)] FTIR Spektrogramı Grafiği



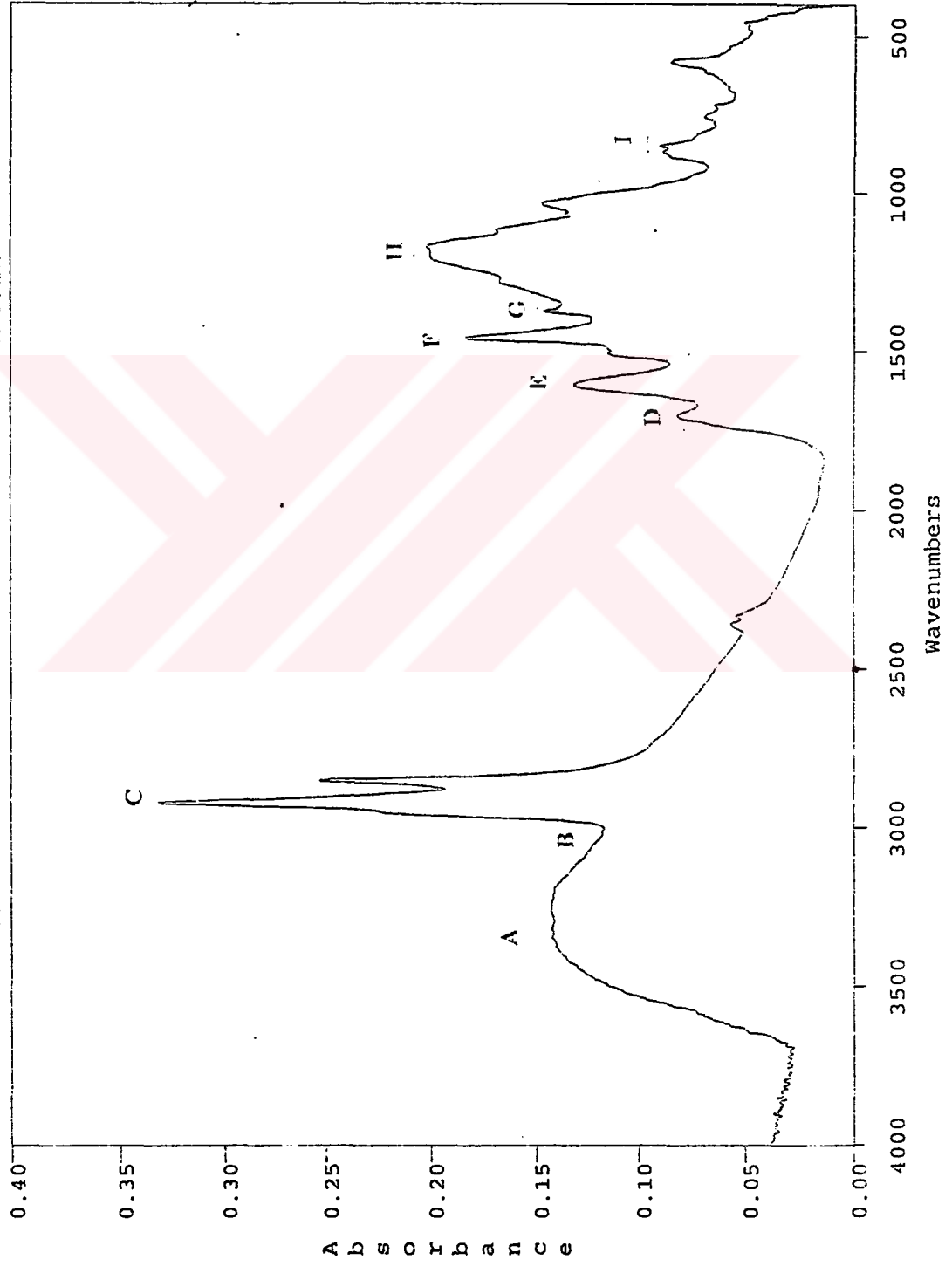
Ek 1 Grafik 10. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı-
%60 Petrol Zıfı Karışım Zıfı [PKÇZ(140)] FTIR Spektrogramı Grafiği

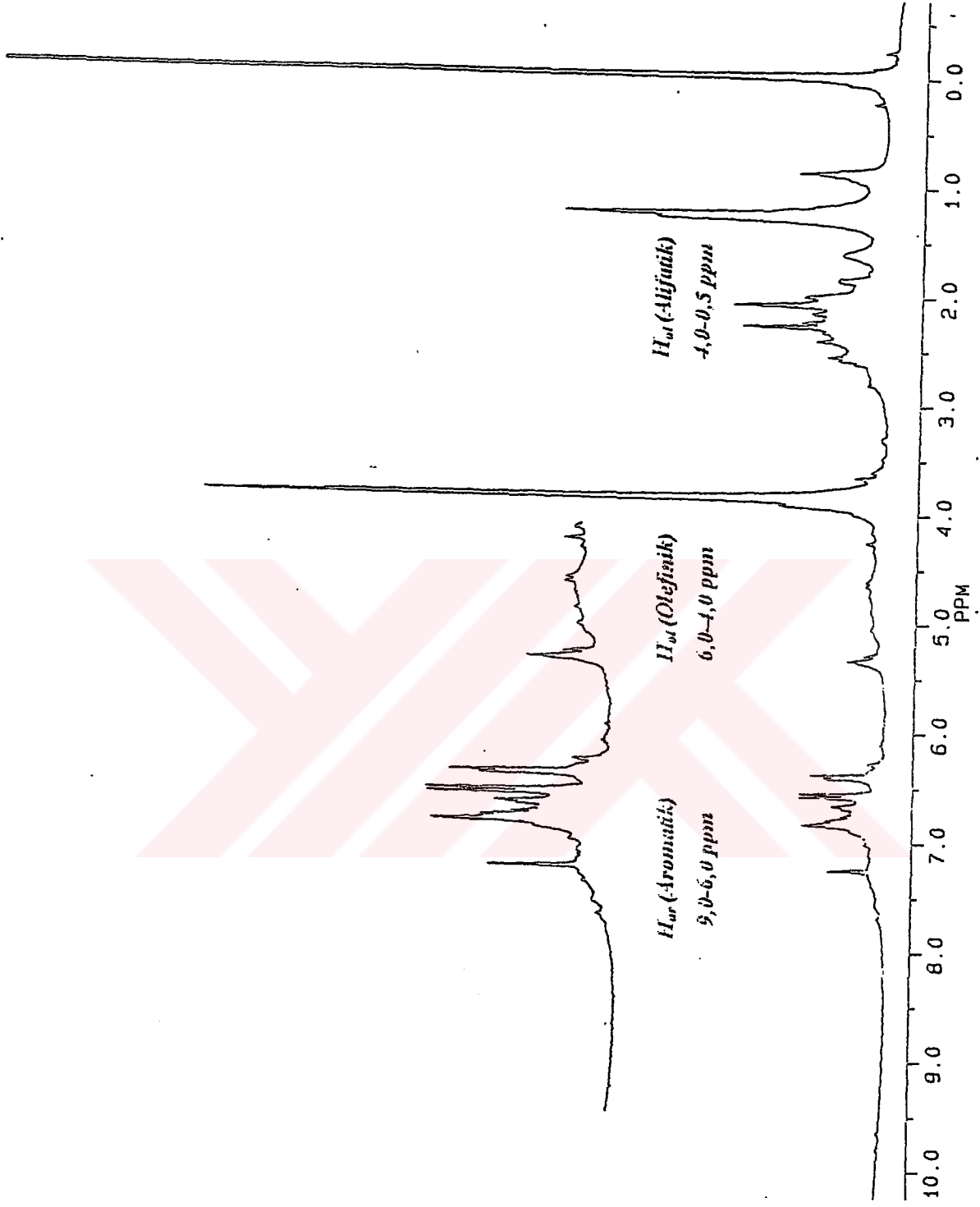


Ek-1 Grafik 11. 230 °C, Sıcaklıkta Modifiye Edilen %40 Kayısı Çekirdeği Katram-
%60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(230)] FTIR Spektrogramu Grafiği

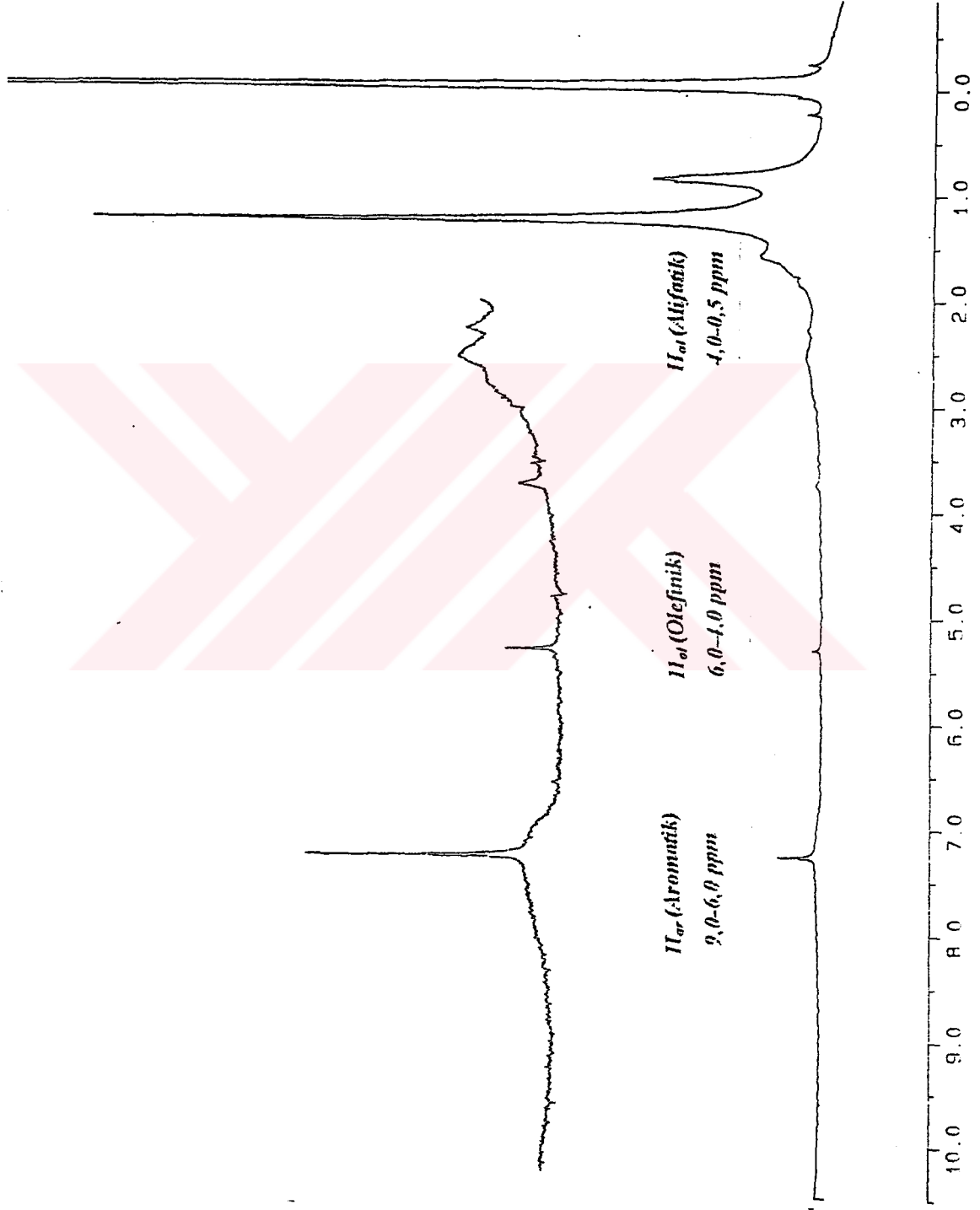


Ek 1 Grafik 12. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı-
%60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇ2(250)] FTIR Spektrogramı Grafiği

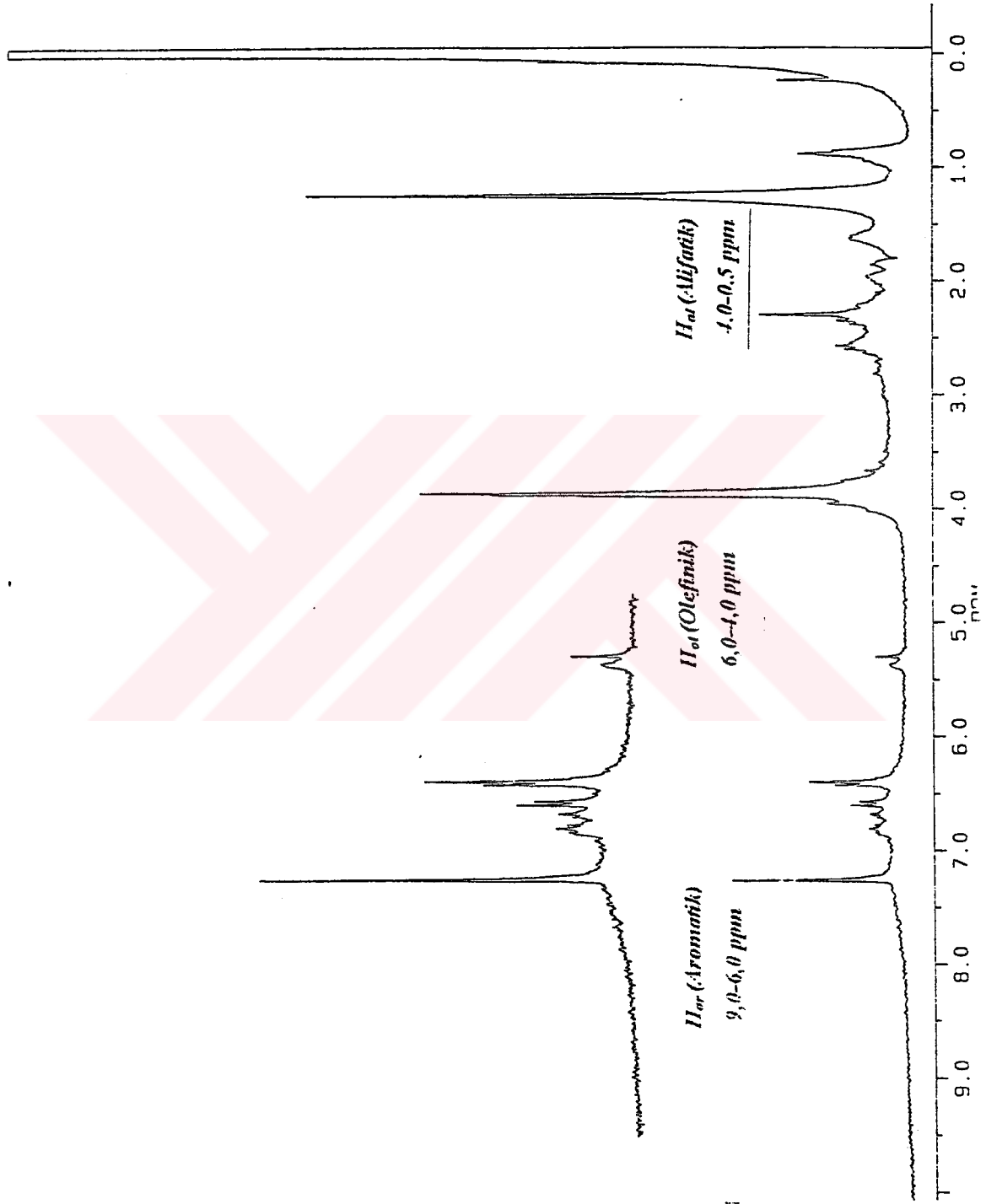


Ek 2 Grafik 1. Kuyusu Çekirdeği Karımı [KCK] ¹H NMR Spektrumu Grafiği

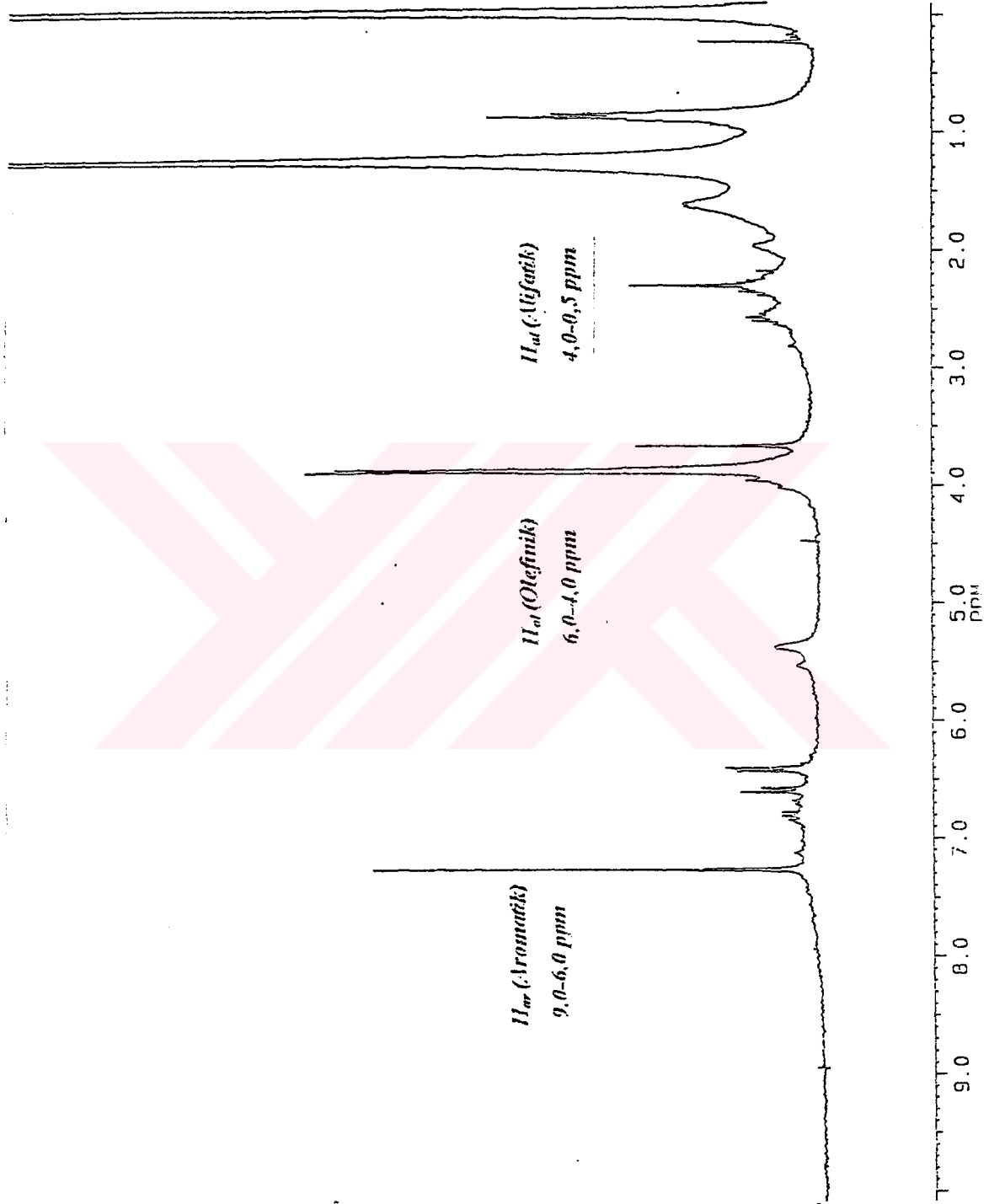
Ek 2 Grafik2. Petrol Zifti [PZ] ¹H-NMR Spekturumu Grafiği.



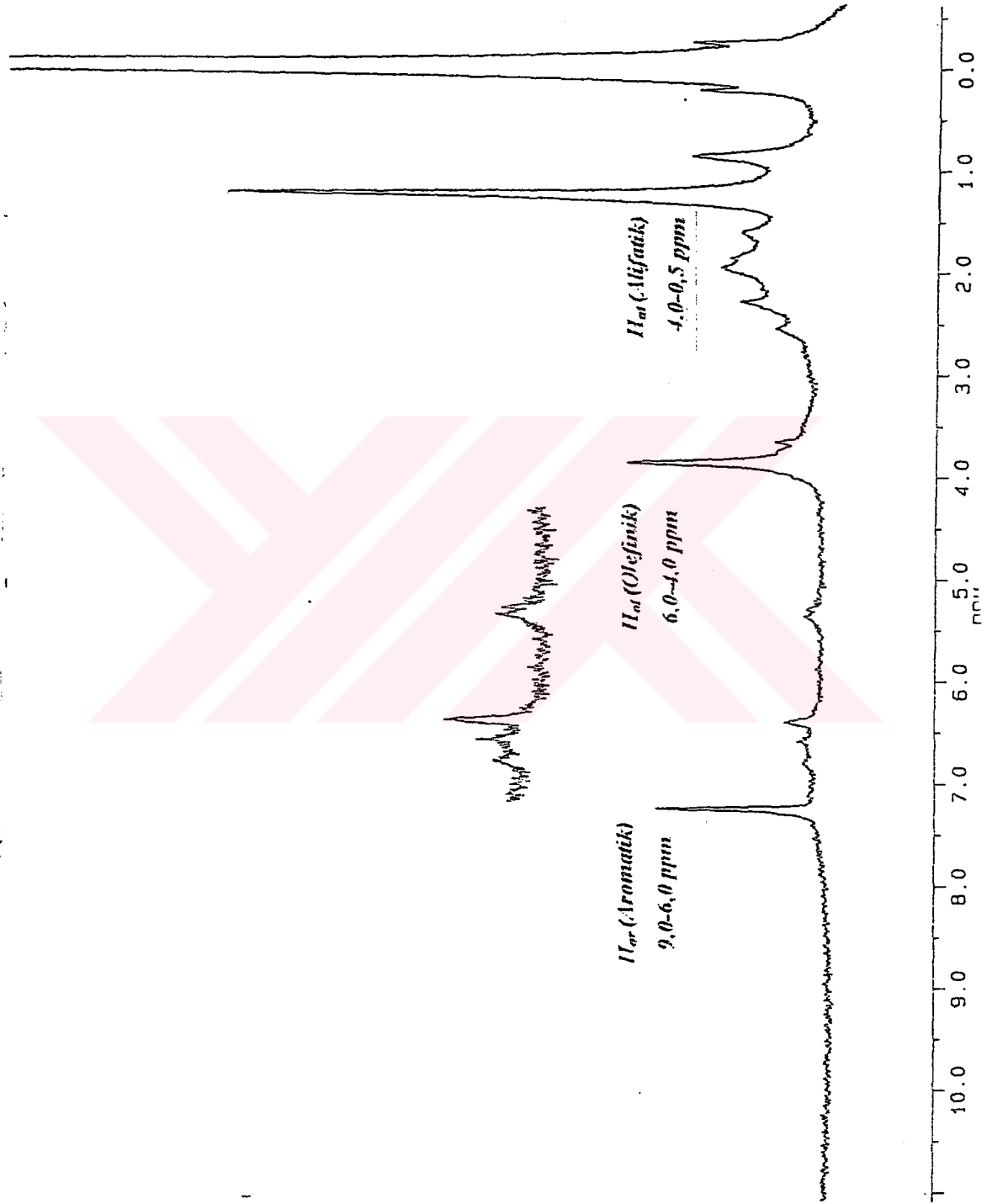
Ek 2 Grafik 3. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen Kayısı Çekirdeği Zifti
[KÇZ(140)] ¹H NMR Spektrogramı Grafiği



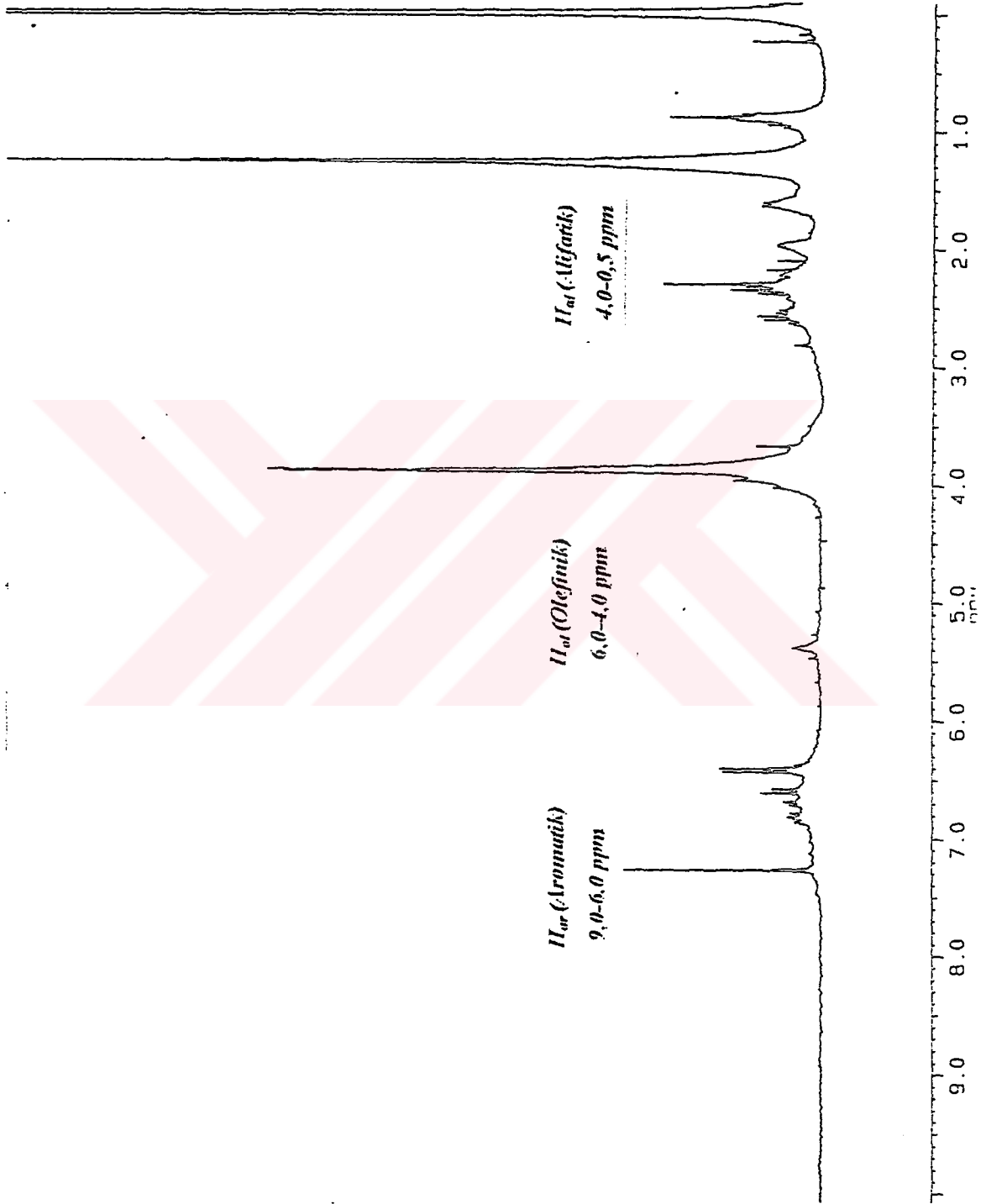
Ek 2 Grafik 4. 210 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı
Çekirdeği Zifti [KÇZ(210)] ¹H NMR Spektrogramı Grafiği



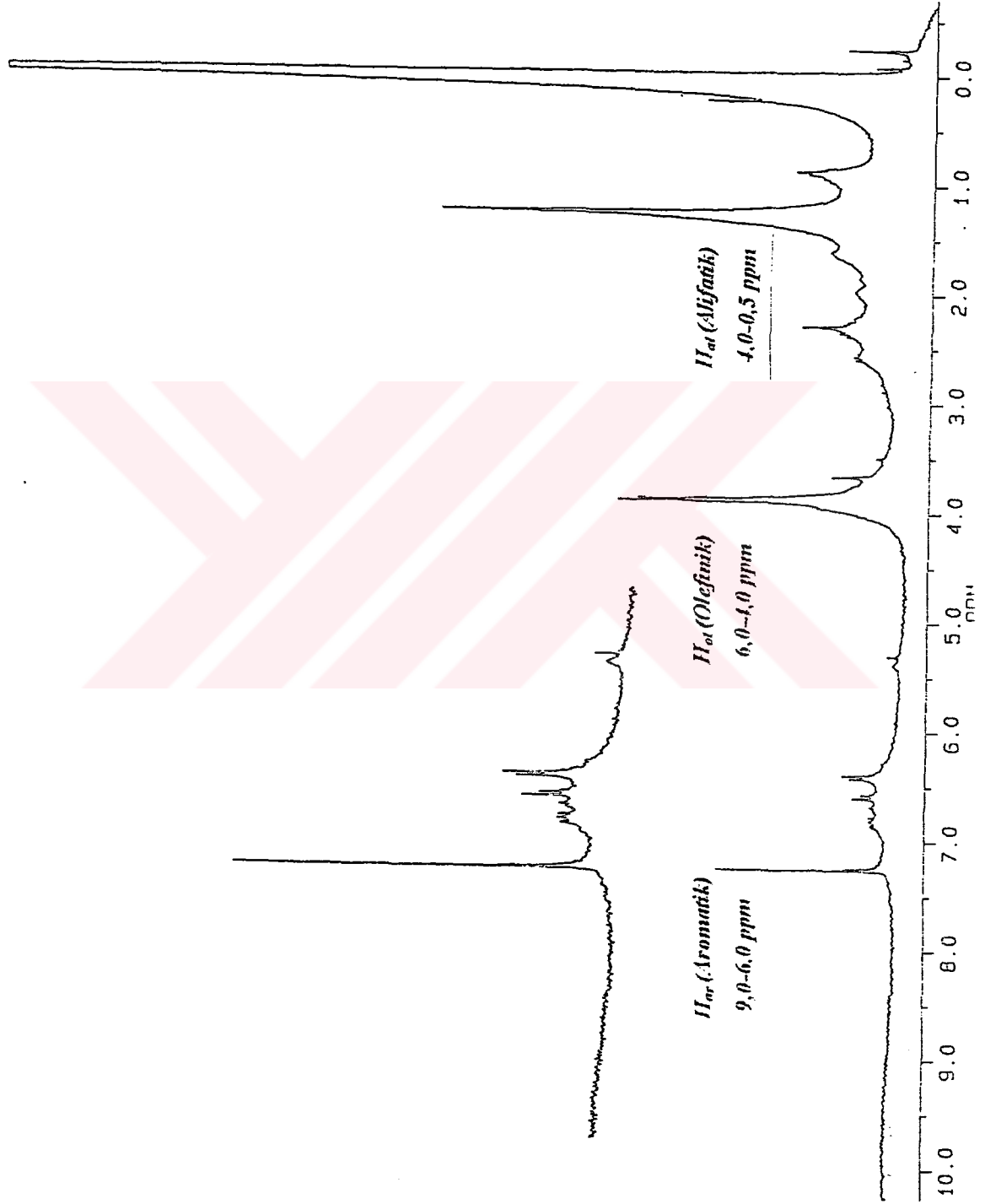
Ek 2 Grafik 5. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı
Çekirdeği Zifti [KÇZ(230)] ¹H NMR Spektrogramı Grafiği



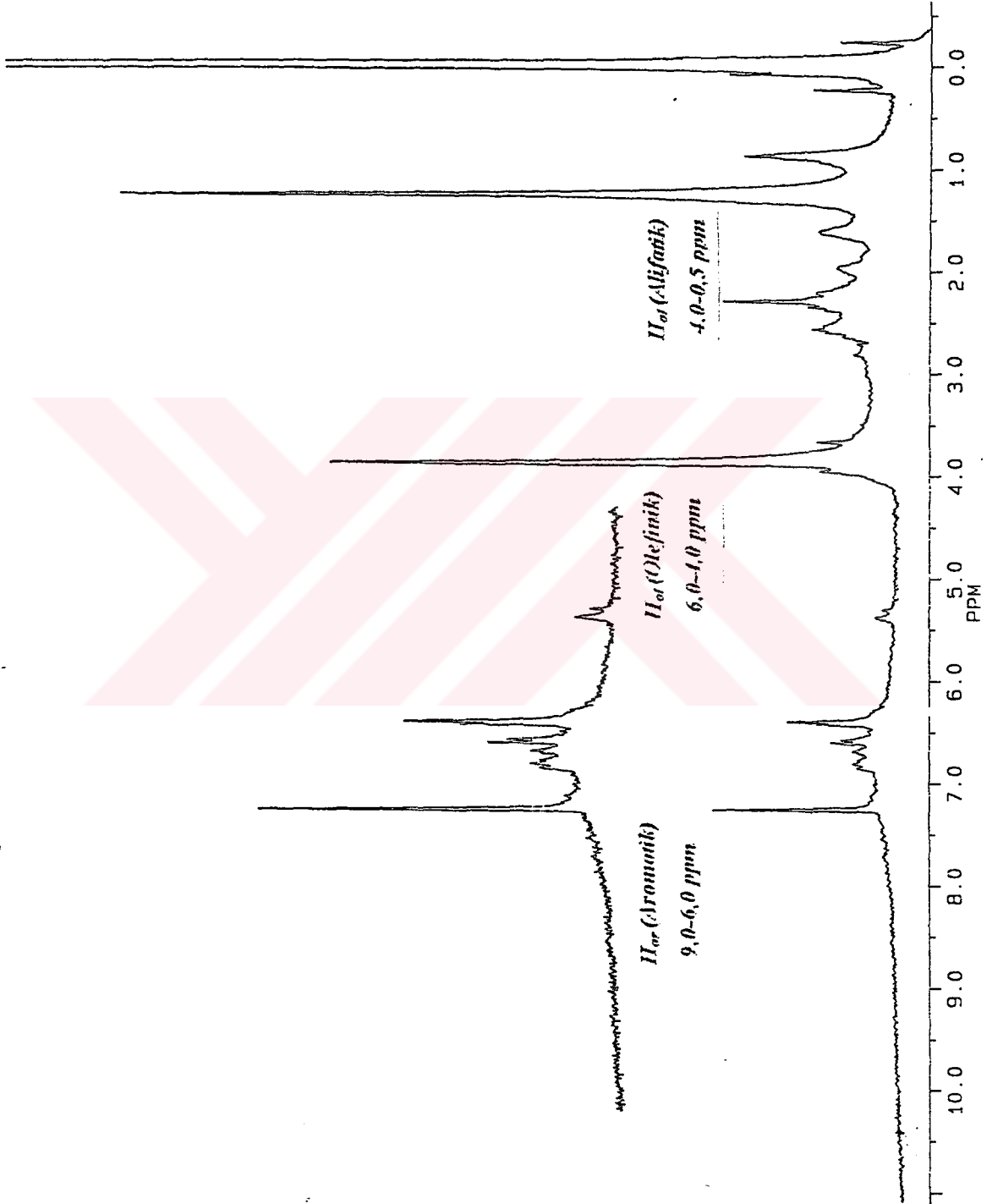
Ek 2 Grafik 6. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı
Çekirdeği Zifti /KÇZ(250)/ ¹H NMR Spektrogramı Grafiği



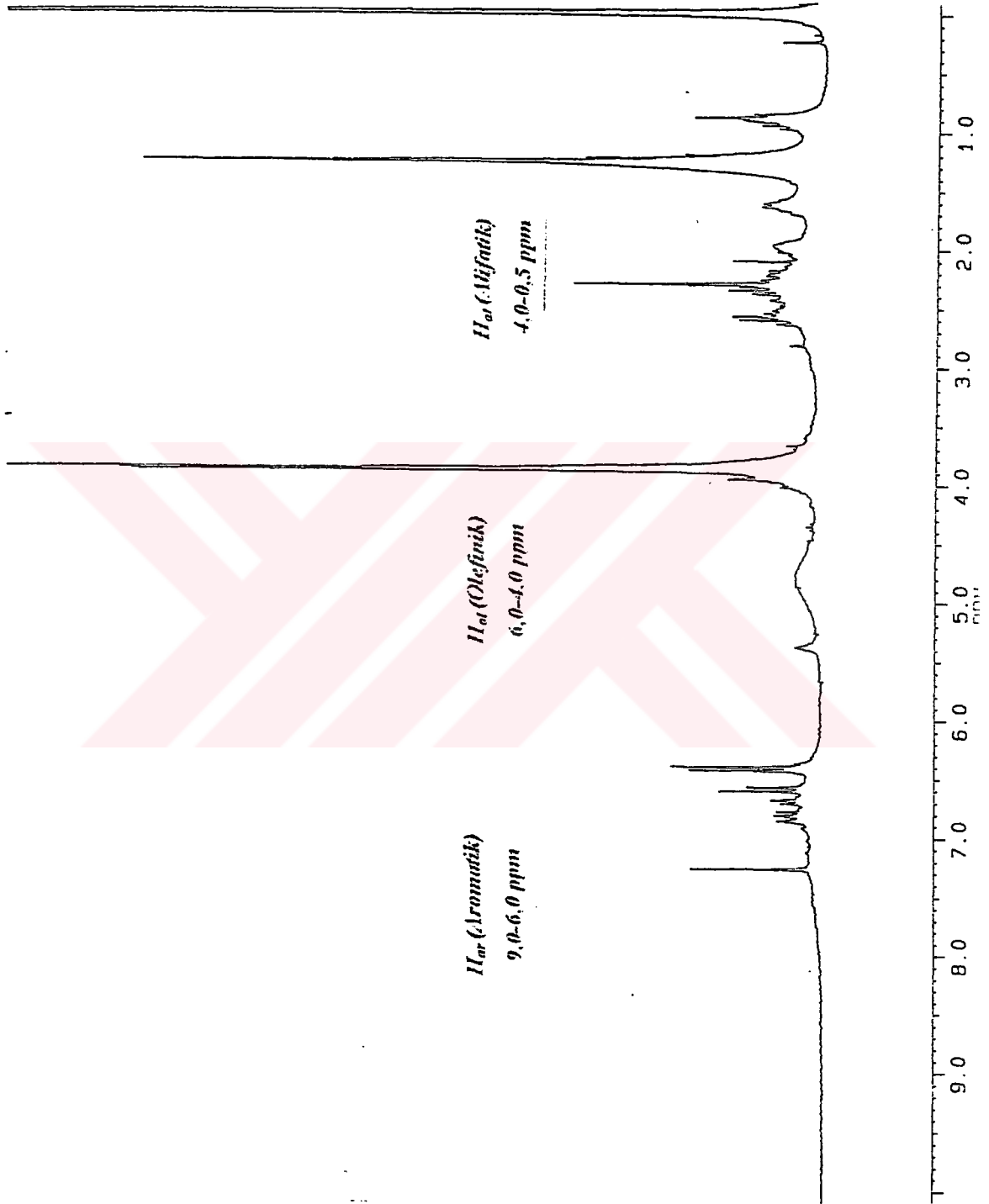
Ek 2 Grafik 7. 270 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı
Çekirdeği Zifti [KÇZ(270)] ¹H NMR Spektrogramı Grafiği



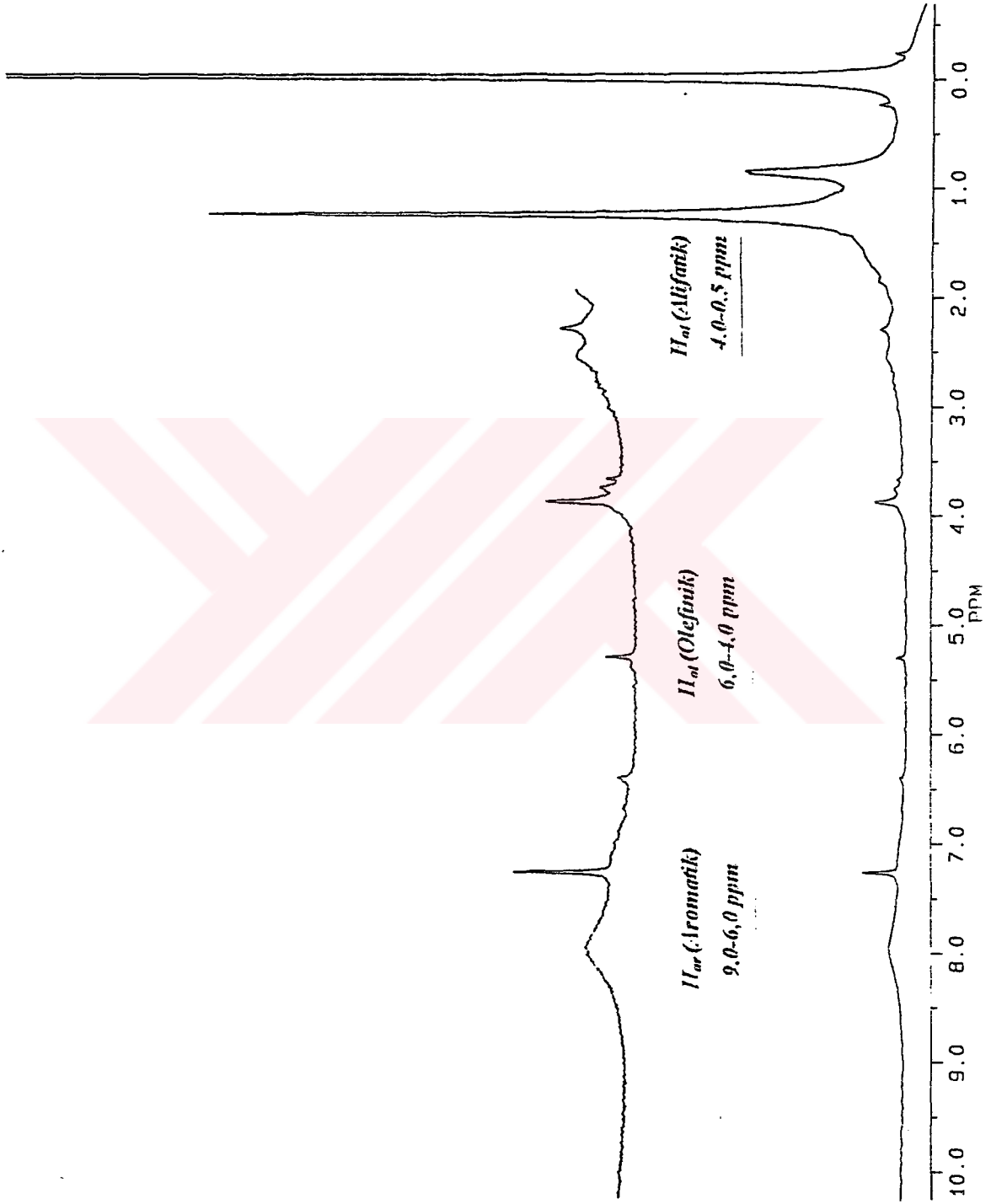
Ek 2 Grafik 8. 300 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen
Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(300)]'ın ^1H NMR Spektrogramı Grafiği



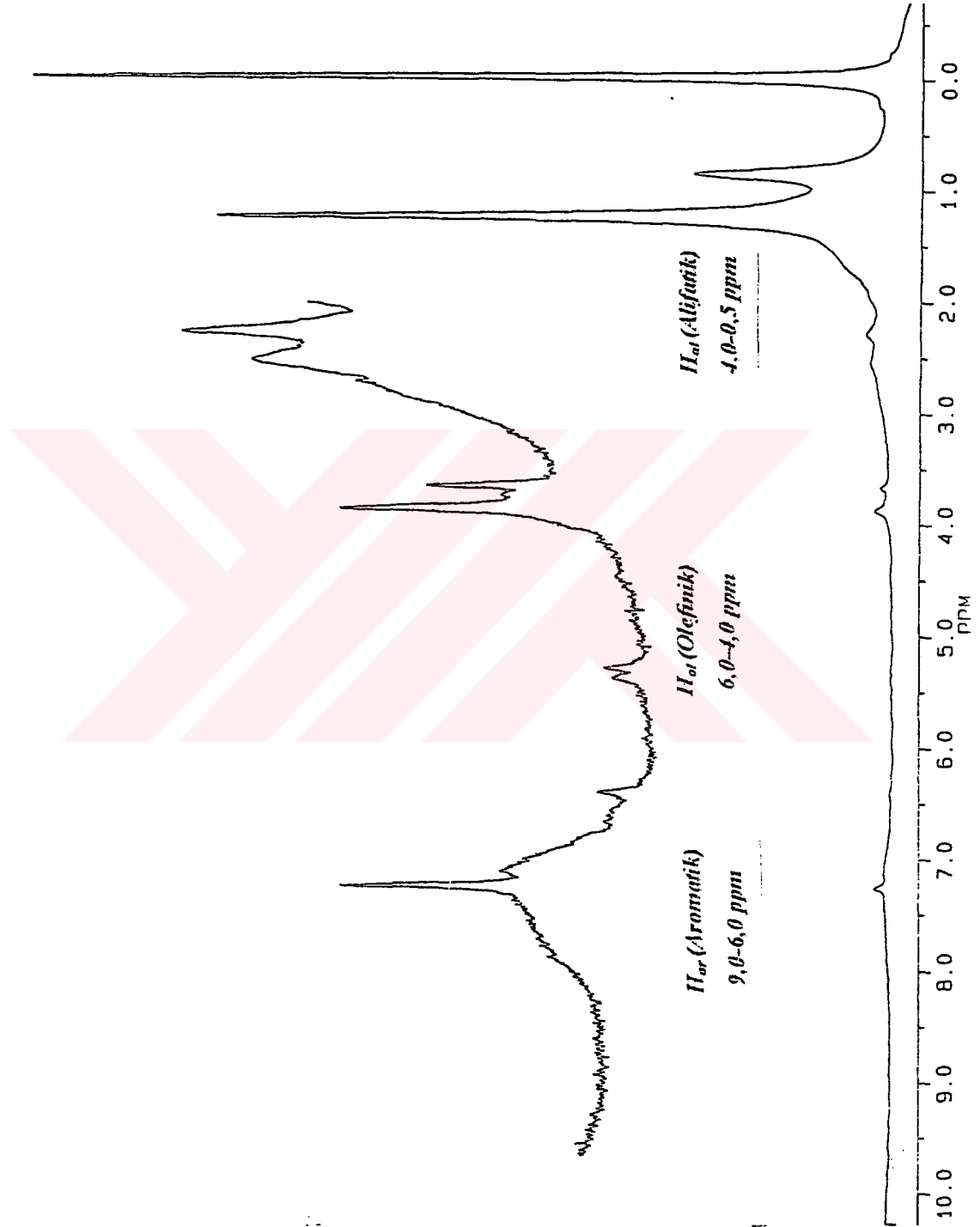
Ek 2 Grafik 9. 320 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen
Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(320)] ¹H NMR Spektrumunu Grafiği



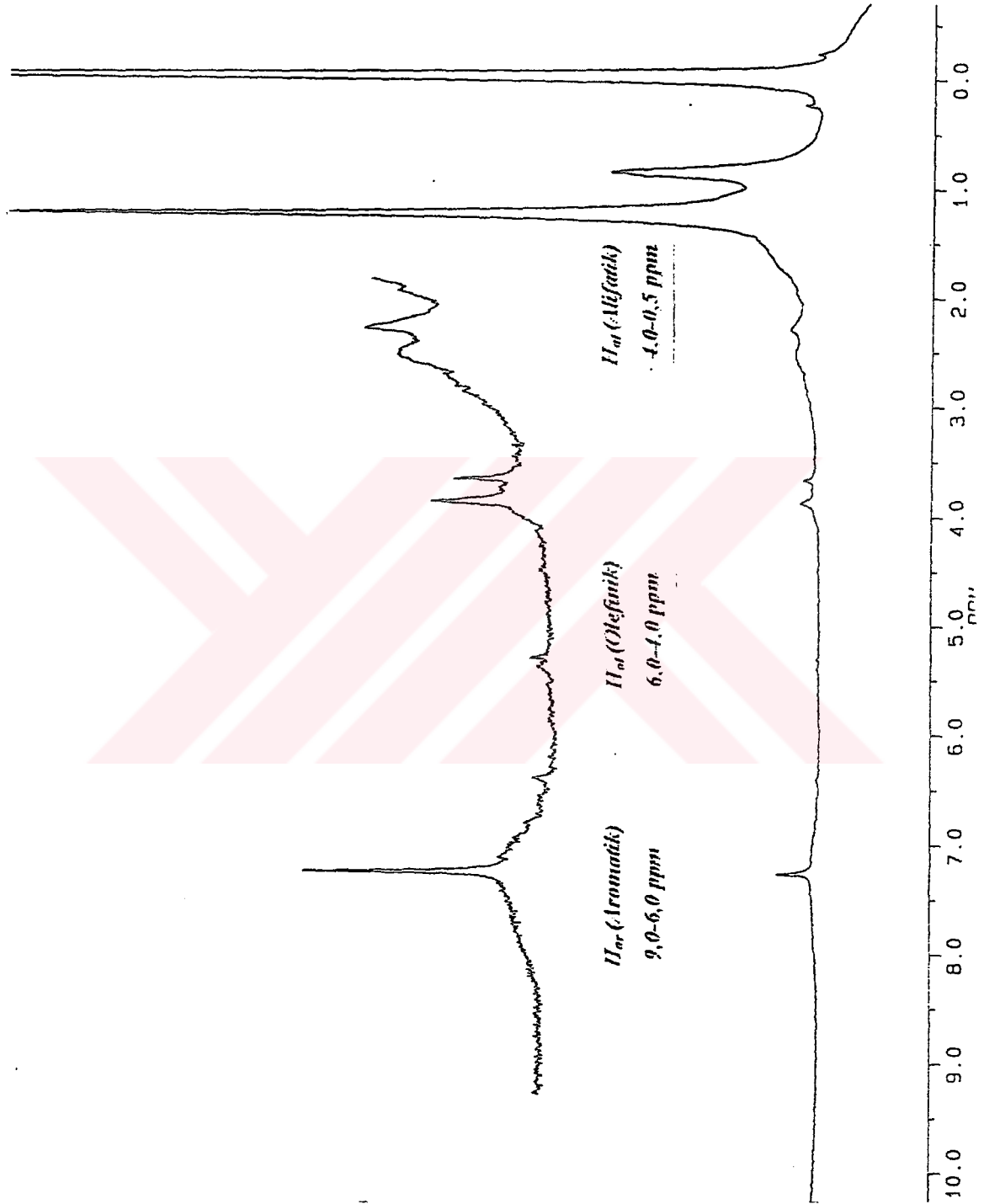
Ek 2 Grafik 10. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen %40 Kırıy Çekirdeği Katranı-
%60 Petrol Zıfı Karışımı Zıfı [PKÇZ(140)] ¹H NMR Spekturumu Grafiği



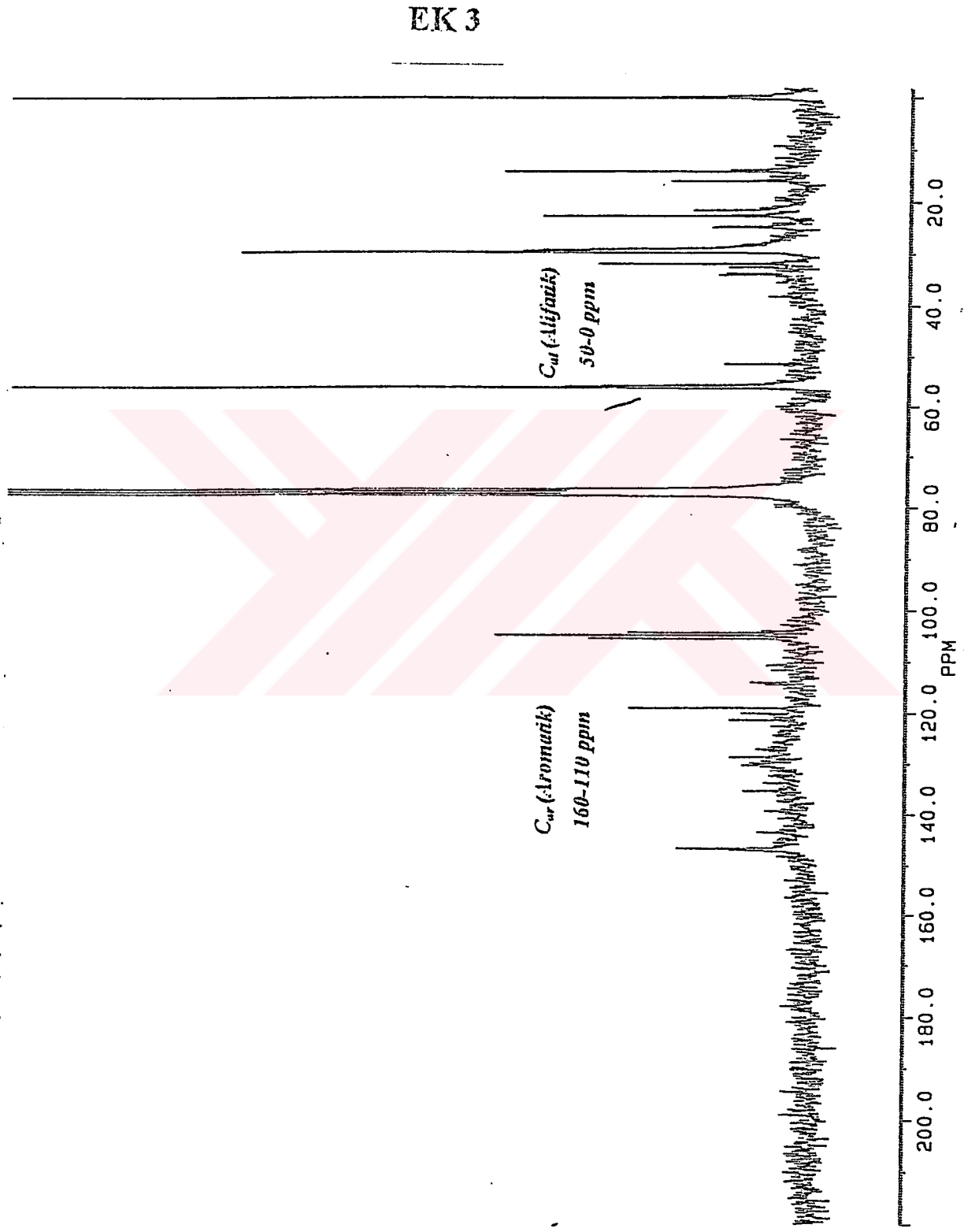
Ek 2 Grafik 11. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %40 Kapsı Çekirdeği Katrını-
%60 Petrol Zifti Karışımı Zifti /PKÇZ(230)/ ¹H NMR Spektrogramı Grafiği



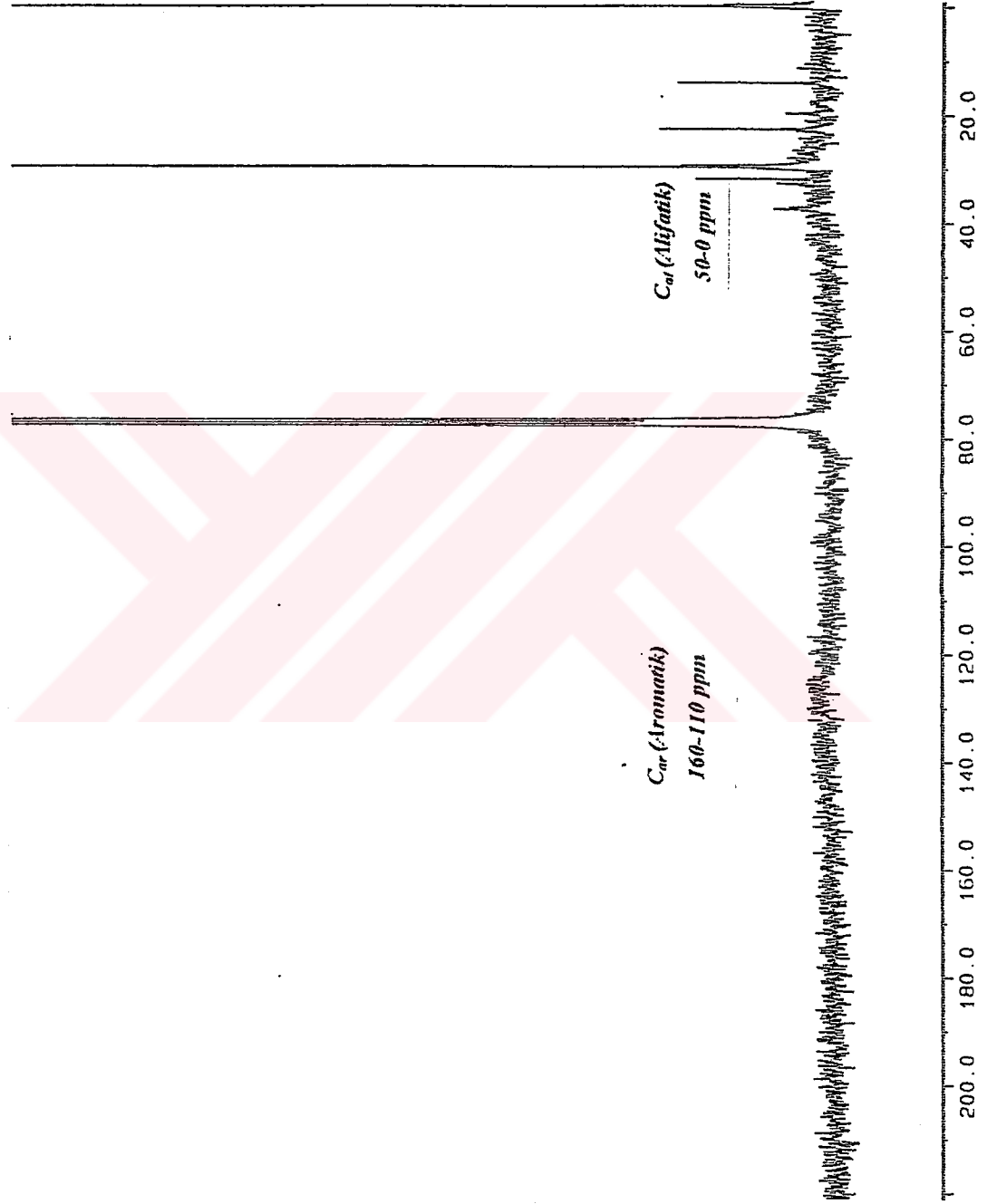
Ek 2 Grafik 12. 250 °C Sıcaklıktan Modifiye Edilen %40 Kuyusu Çekirdeği Katranı-
%60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(250)] ¹H NMR Spektrogramı Grafiği



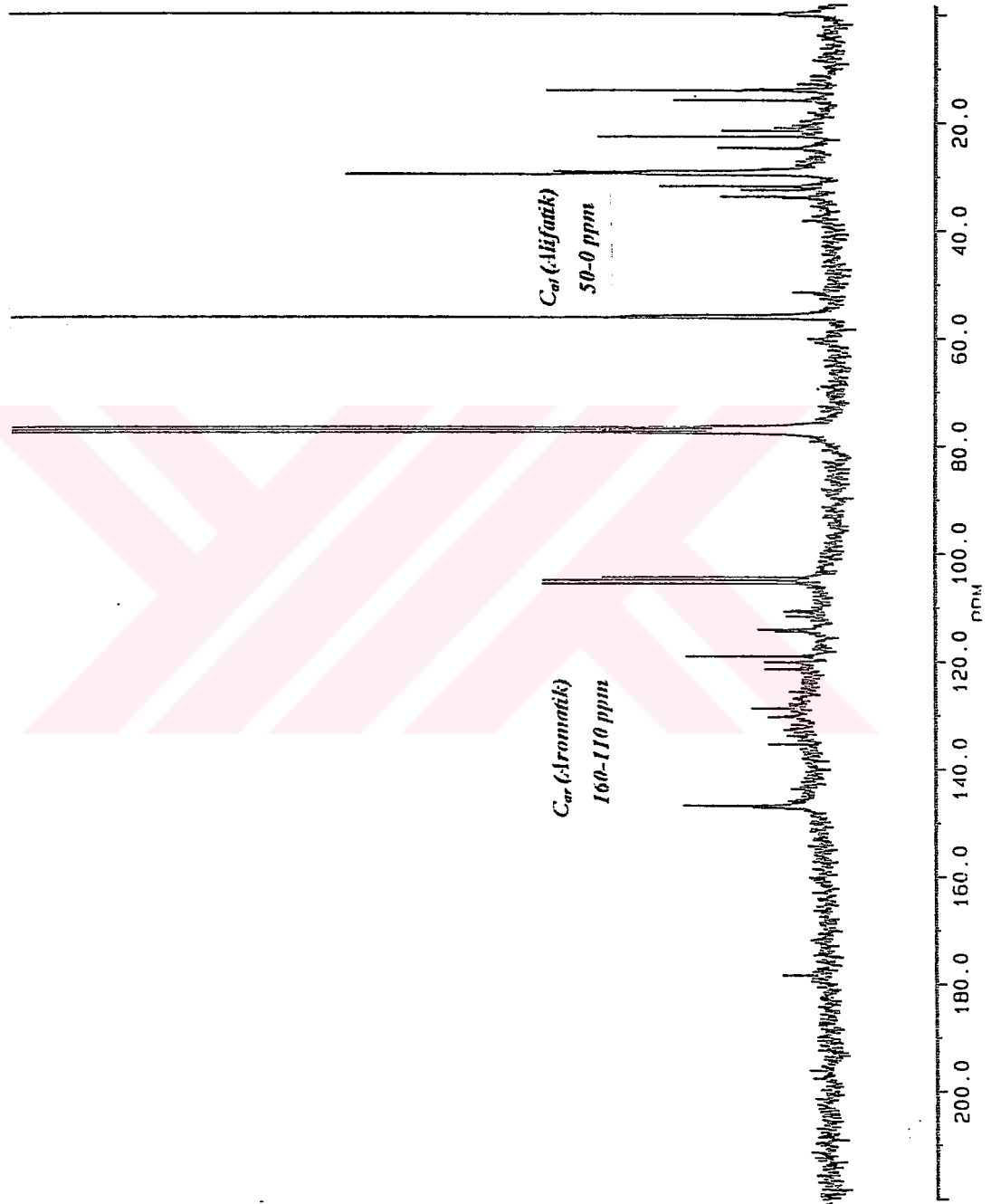
Ek 3 Grafik 1. Kayısı Çekirdeği Ketonu [KÇK] ^{13}C NMR Spektrogramı Grafiği



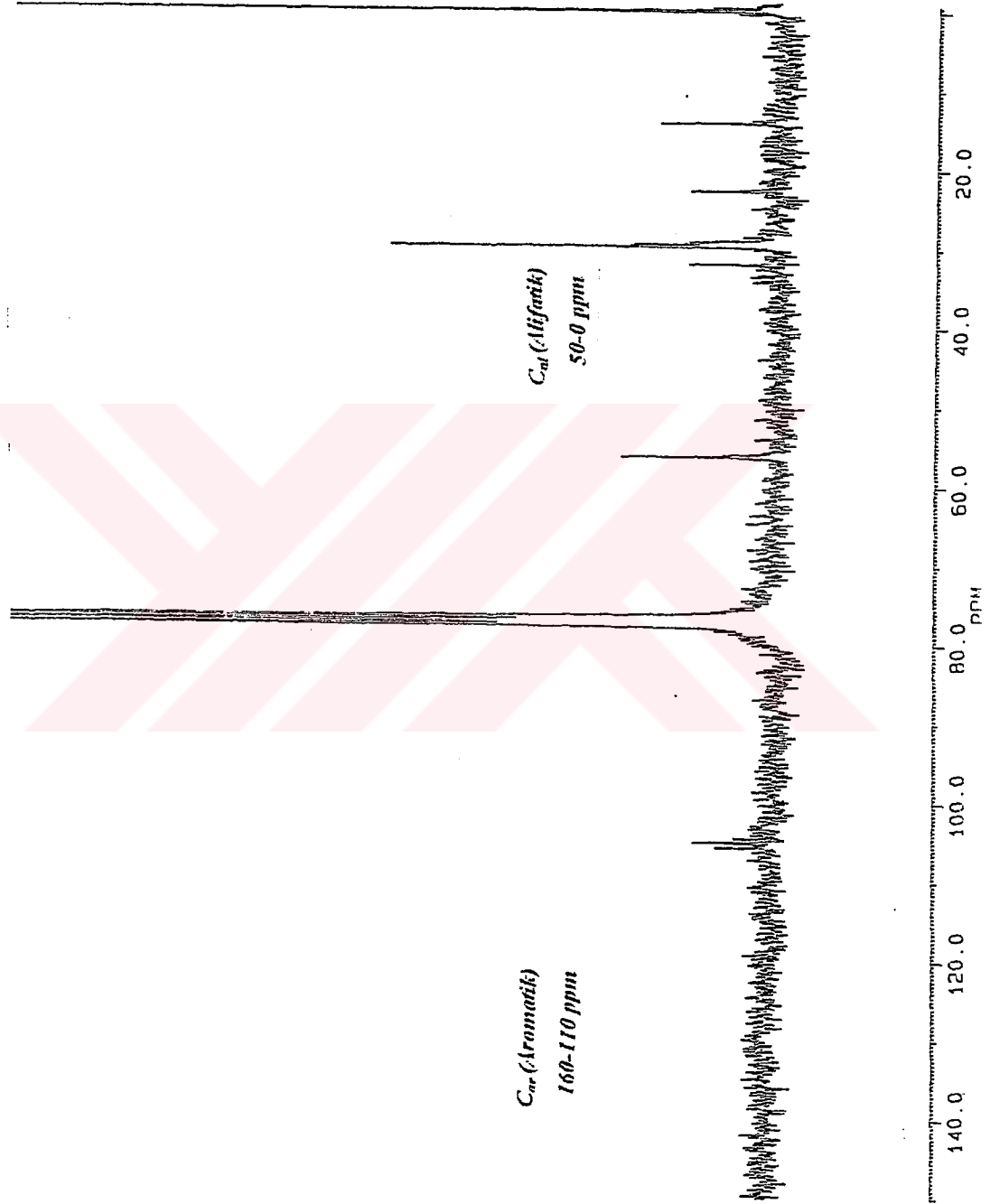
Ek 3 Grafik2. Petrol Zifti [PZ] ^{13}C NMR Spektrogramu Grafiği



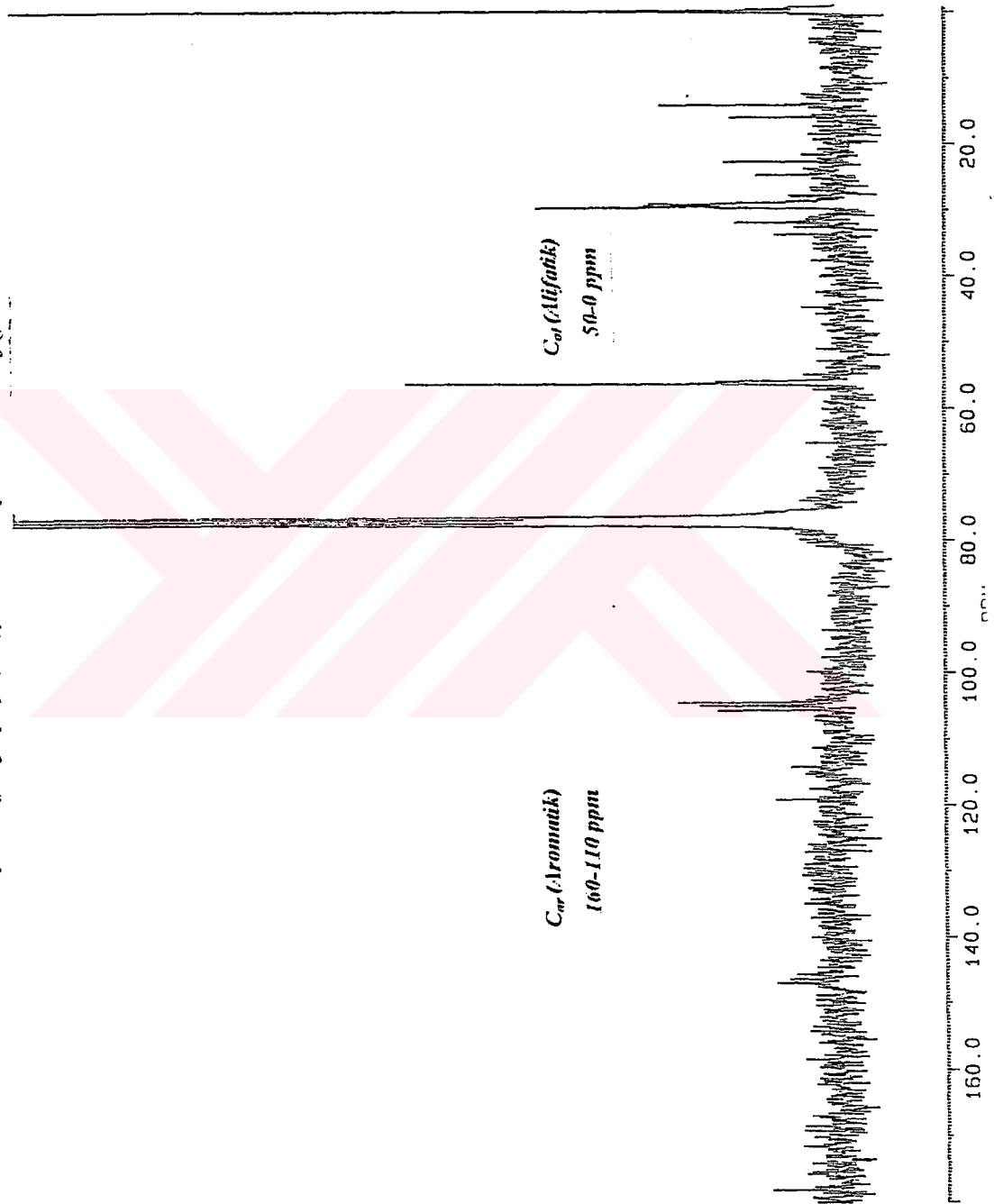
Ek 3 Grafik 3. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen Kayısı Çekirdeği Zifti
[KÇZ(140)] ¹³C NMR Spektrogramı Grafiği



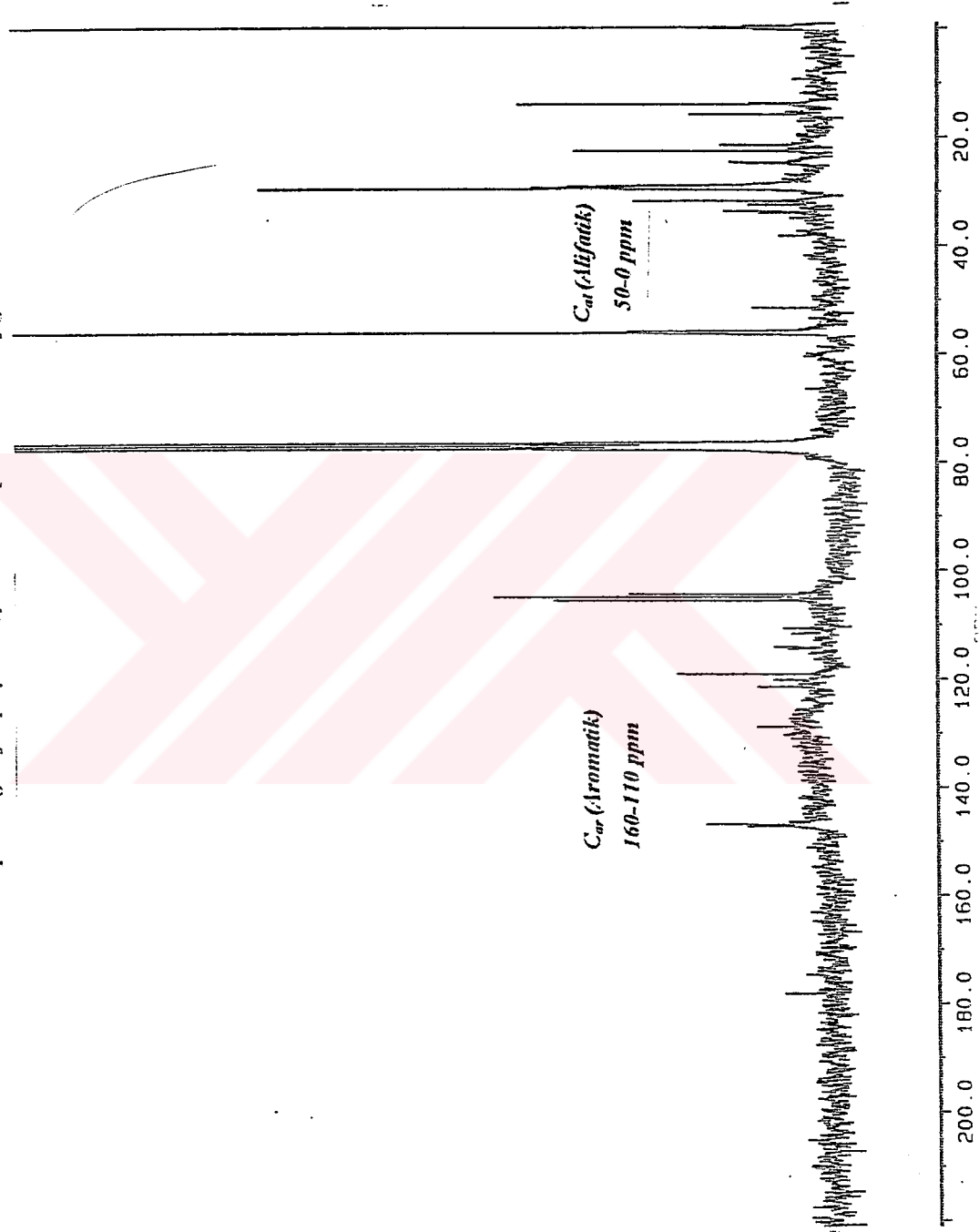
Ek 3 Grafik 4. 210 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı
Çekirdeği Zifti [KÇZ(210)] ¹³C NMR Spektrogramı Grubu



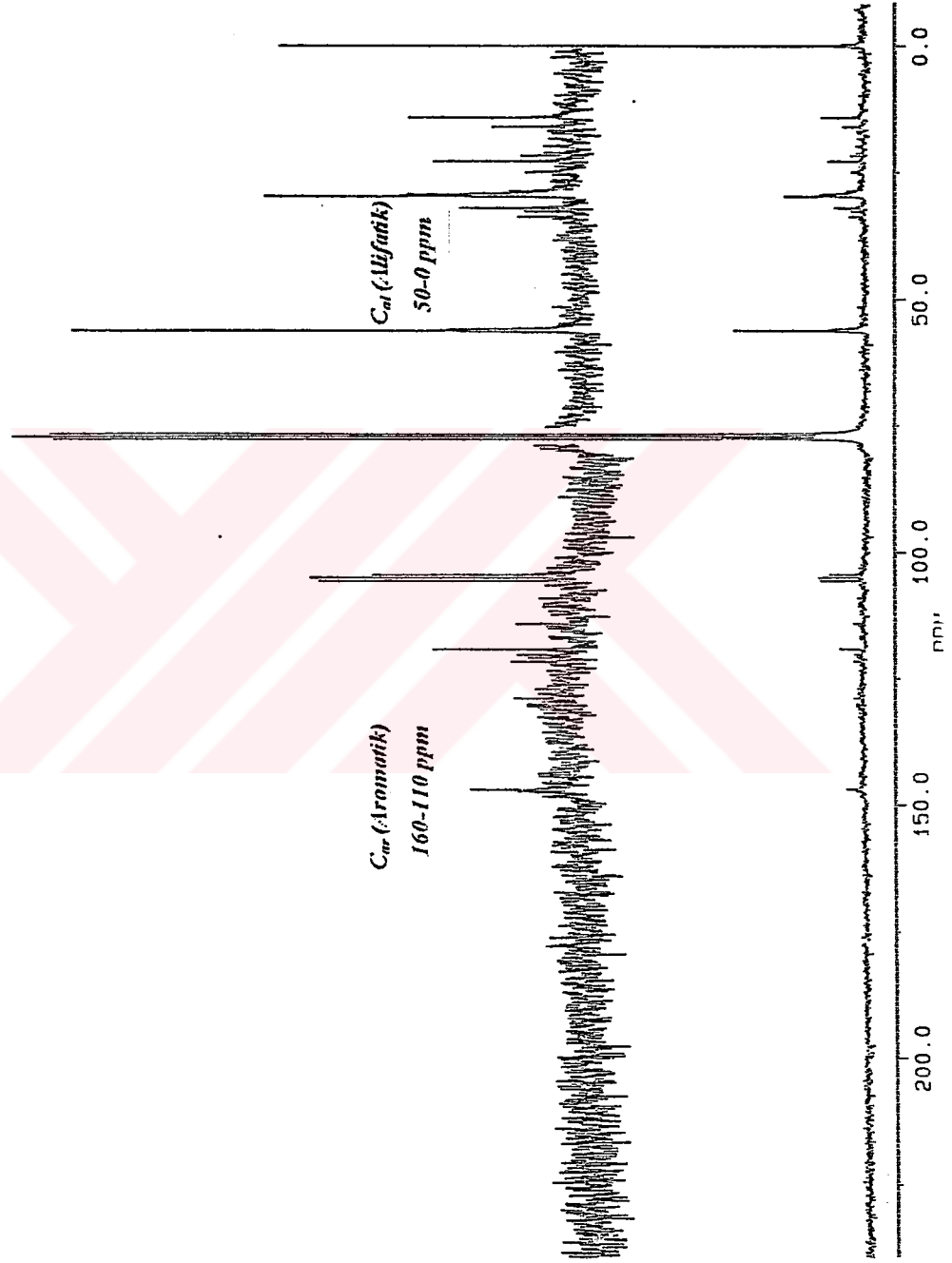
Ek 3 Grafik 5. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı
Çekirdeği Zifti [KÇZ(230)] ¹³C NMR Spektrogramı Grafiği



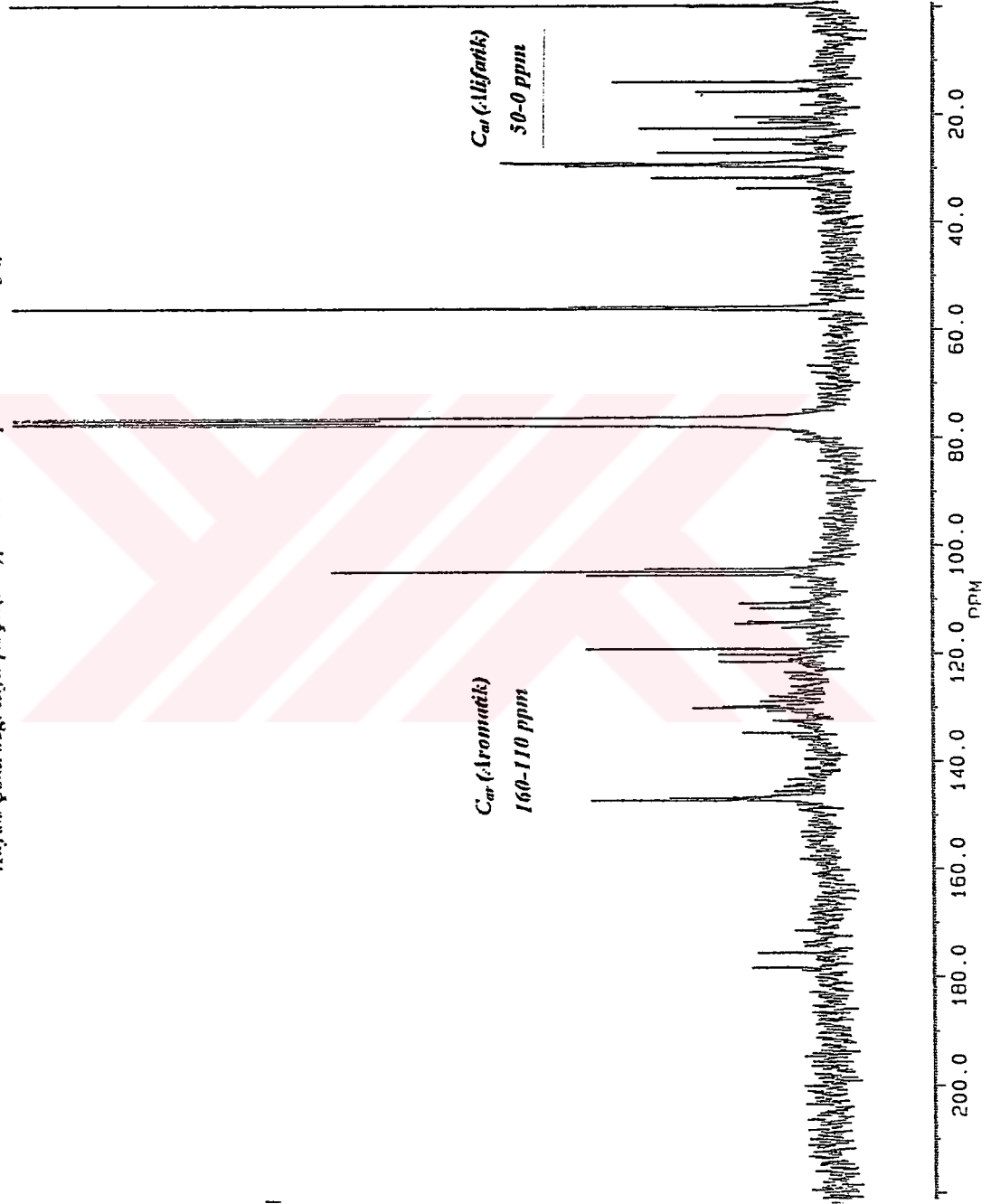
Ek 3 Grafik 6. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kırma
Çelirdeği Zifti [KÇZ(250)] ¹³C NMR Spektrogramı Grafiği



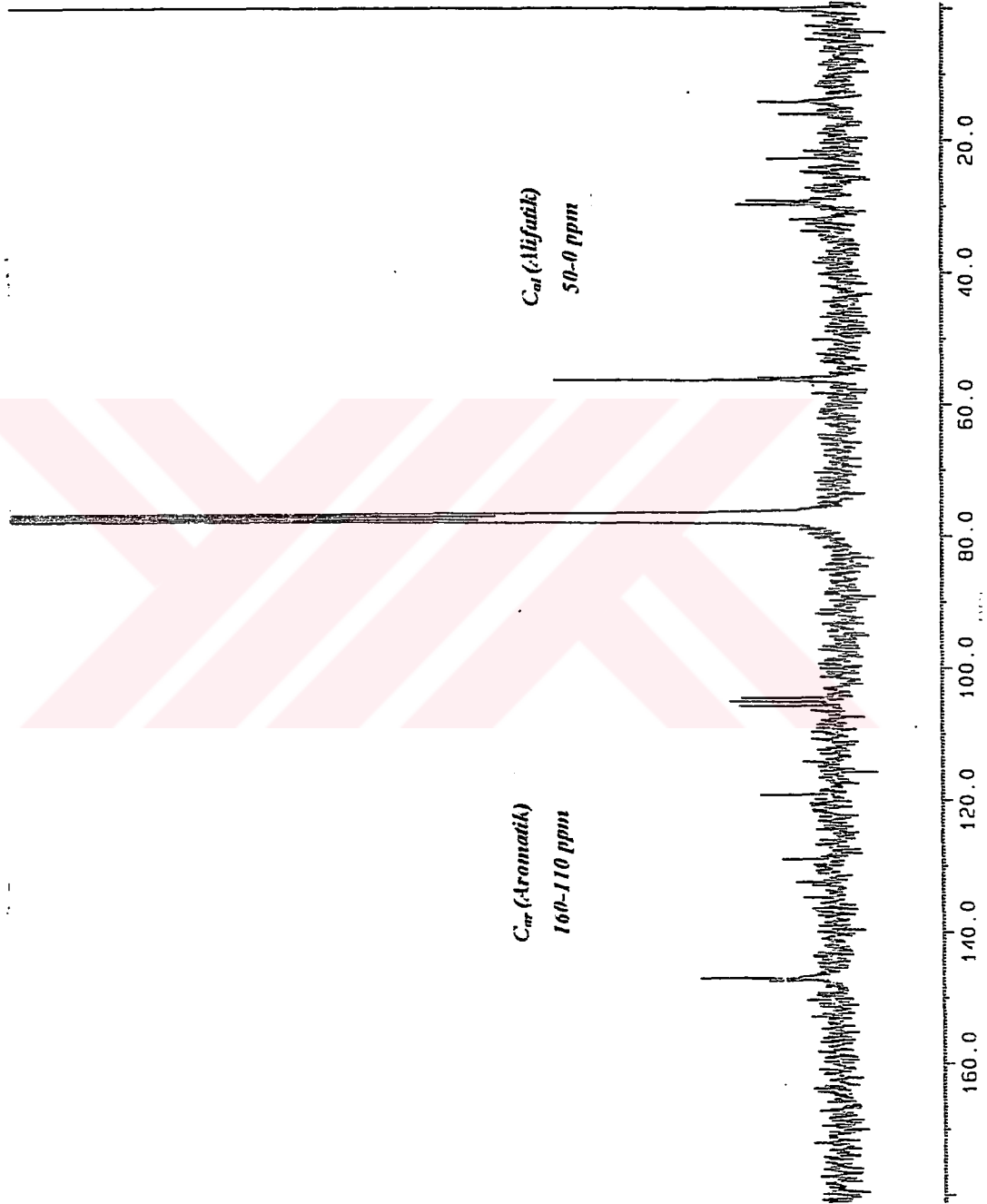
Ek 3 Grafik 7. 270 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen Kayısı
Çekirdeği Zifiri [KÇZ(270)] ¹³C NMR Spektrogramı Grafiği



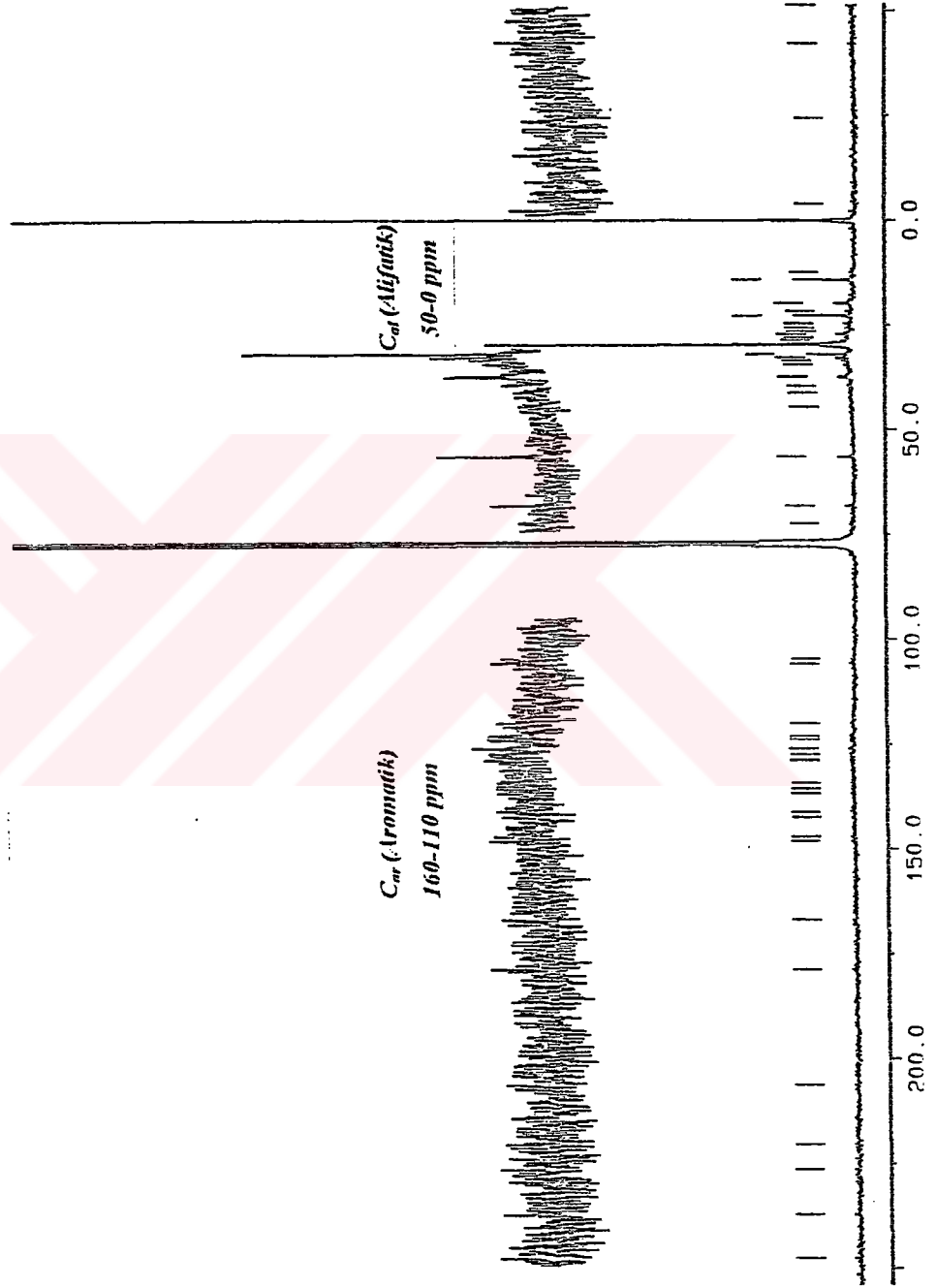
Ek 3 Grafik 8. 300 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen
Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(300)] ¹³C NMR Spektrogramı Grafiği



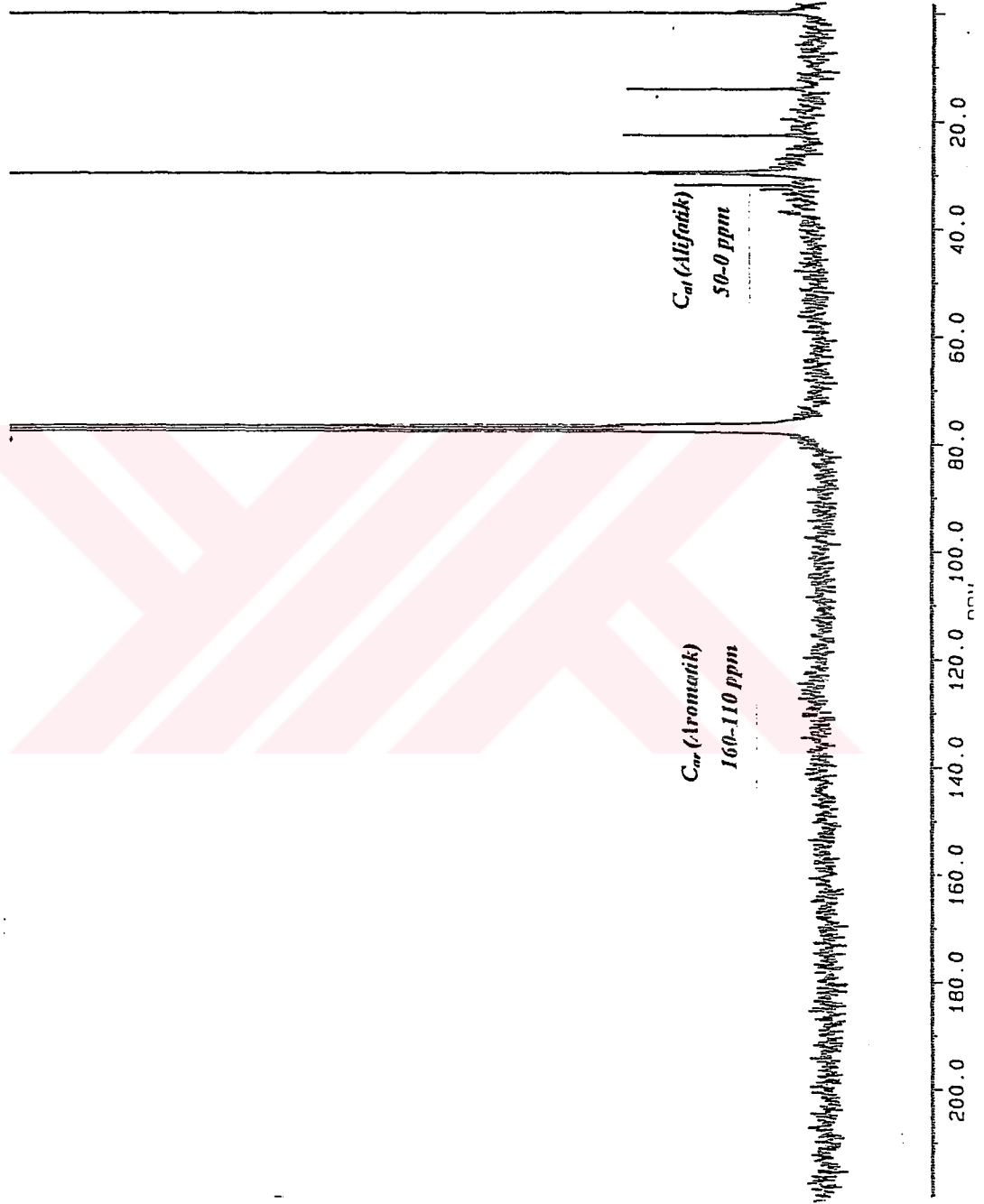
Ek 3 Grafik 9. 320 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen
Kayısı Çekirdeği Zifti [KÇZ(320)] ¹³C NMR Spektrogramı Grafiği



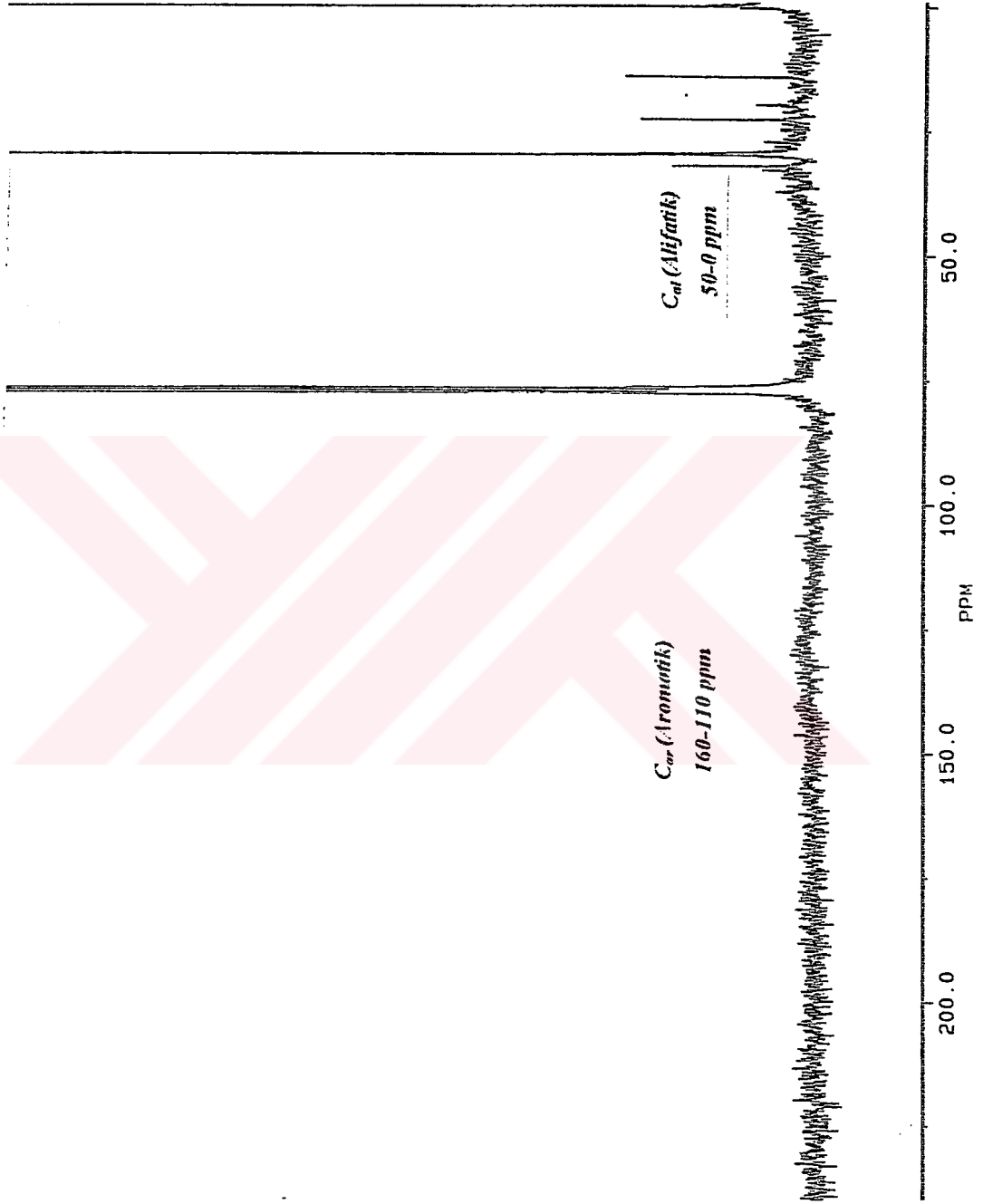
Ek 3 Grafik 10. 140 °C Sıcaklıkta Üretilen %40 Kayısı Çekirdeği Katranı-
%60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(140)] ¹³C NMR Spektrogramı Grafiği



Ek 3 Grafik 11. 230 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %10 Kayısı Çekirdeği Katram-
%60 Petrol Zifti Karışım Zifti [PKÇZ(230)] ¹³C NMR Spektrogramı Grafiği



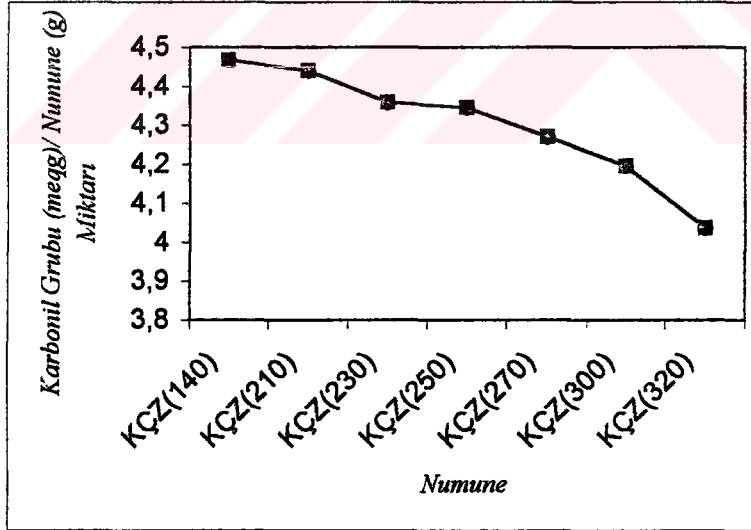
Ek 3 Grafik 12. 250 °C Sıcaklıkta Modifiye Edilen %10 Kayısı Çekirdeği Katranı-
%60 Petrol Zifti Karışımı Zifti [PKÇZ(250)] ¹³C-NMR Spektirumu Grafiği.



EK 4

Ek Tablo 4.1 Ziftteki Karbonil Grupları İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişimi.

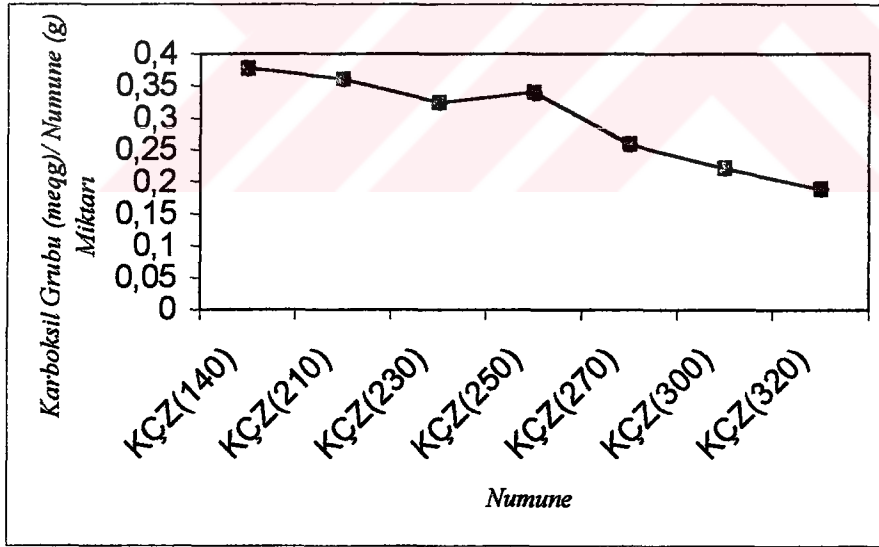
<i>Numune Sembolü</i>	<i>Karbonil Grubu İçeriği</i>
KÇZ(140)	4.4665
KÇZ(210)	4.4394
KÇZ(230)	4.3579
KÇZ(250)	4.3444
KÇZ(270)	4.2694
KÇZ(300)	4.1958
KÇZ(320)	4.0362
PKÇZ(140)	3.6272
PKÇZ(230)	2.8403
PKÇZ(250)	2.2723



Ek Şekil 4.1 Ziftteki Karbonil Grupları İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği

Ek Tablo 4.2 Ziftteki Karboksil Grupları İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişimi

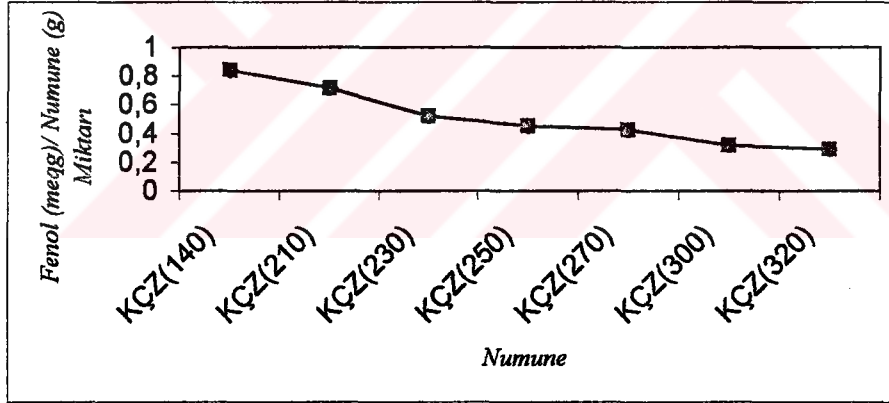
<i>Numune Sembolü</i>	<i>Karboksil Grubu İçeriği</i>
KÇZ(140)	0.3766
KÇZ(210)	0.3605
KÇZ(230)	0.3237
KÇZ(250)	0.3392
KÇZ(270)	0.2590
KÇZ(300)	0.2210
KÇZ(320)	0.1888
PKÇZ(140)	0.3780
PKÇZ(230)	0.2877
PKÇZ(250)	0.1977



Ek Şekil 4.2 Ziftteki Karboksil Grupları İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği.

Ek Tablo 4.3 Ziftteki Fenol Grupları İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişimi

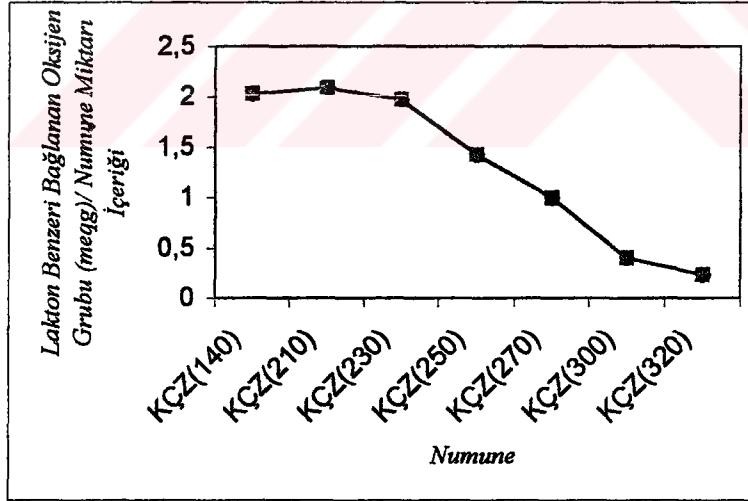
<i>Numune Sembolü</i>	<i>Fenol Grubu İçeriği</i>
KÇZ(140)	0.8419
KÇZ(210)	0.7129
KÇZ(230)	0.5206
KÇZ(250)	0.4521
KÇZ(270)	0.4239
KÇZ(300)	0.3172
KÇZ(320)	0.2877
PKÇZ(140)	0.5124
PKÇZ(230)	0.3521
PKÇZ(250)	0.2362



Ek Şekil 4.3 Ziftteki Fenol Grupları İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği.

Ek Tablo 4.4 Ziftteki Lakton Benzeri Bağlanan Oksijen Grubu İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişimi

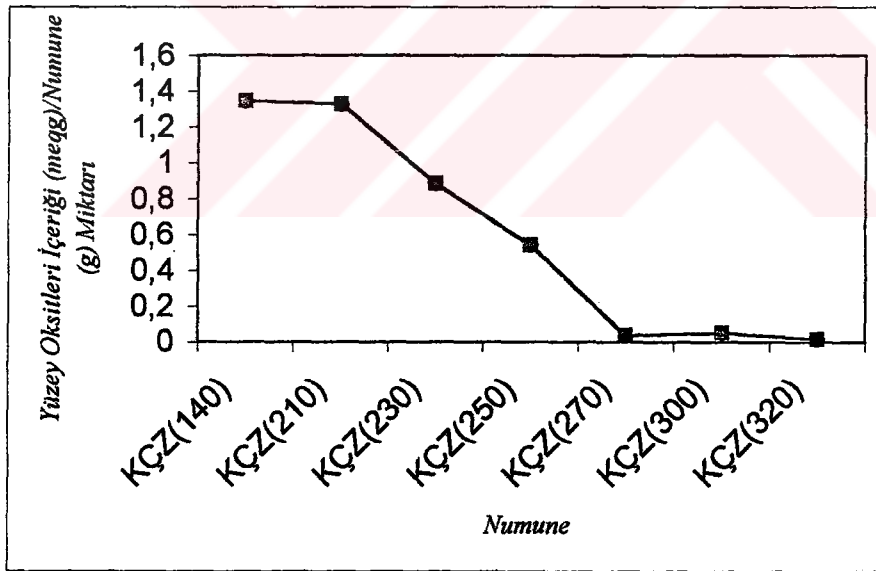
<i>Numune Sembolü</i>	<i>Lakton Benzeri Bağlanan Oksijen Grubu İçeriği</i>
KÇZ(140)	2.0313
KÇZ(210)	2.0895
KÇZ(230)	1.9674
KÇZ(250)	1.4227
KÇZ(270)	0.9924
KÇZ(300)	0.3993
KÇZ(320)	0.2321
PKÇZ(140)	1.5797
PKÇZ(230)	1.3921
PKÇZ(250)	1.1297



Ek Şekil 4.4 Ziftteki Lakton Benzeri Bağlanan Oksijen Grubu İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği.

Ek Tablo 4.5 Ziftteki Yüzey Oksidi İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişimi.

Numune Sembolü	Yüzey Oksitleri İçeriği
KÇZ(140)	1.3456
KÇZ(210)	1.3262
KÇZ(230)	0.8870
KÇZ(250)	0.5400
KÇZ(270)	0.0357
KÇZ(300)	0.0495
KÇZ(320)	0.0157
PKÇZ(140)	1.3432
PKÇZ(230)	0.9428
PKÇZ(250)	0.7098



Ek Şekil 4.5 Ziftteki Yüzey Oksidi İçeriklerinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul’ da doğan F. Elif GENCELİ, 1988 yılında Kuzguncuk İlkokulu’ nu, 1994 yılında Özel Moda Lisesi’ ni bitirdi. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi’ nde başladığı yüksek öğrenimini 1998 yılında tamamlayarak Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı’ nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 1999 yılında İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses Kontrol ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir.

