

**FINDIK KABUKLARINDAN
TEK KADEMELİ ÖZÜTLEMELİ SİSTEMDE
FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN
UYGUN KOŞULLARIN BELİRLENMESİ**

Burçin ASLAN ÇÖTELİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2007

ANKARA

Burçin ASLAN ÇÖTELİ tarafından hazırlanan, FINDIK KABUKLARINDAN TEK KADEMELİ ÖZÜTLEMELİ SİSTEMDE FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN UYGUN KOŞULLARIN BELİRLENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. S.Ferda MUTLU
Tez Yöneticisi

Bu alışma, jürimiz tarafından, oy birliği ile, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Nermin ERTAN

Üye : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Üye : Doç. Dr. Ö. Murat DOĞAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Tarih : 04 / 09 / 2007

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Burçin ASLAN ÇÖTELİ

**FINDIK KABUKLARINDAN
TEK KADEMELİ ÖZÜTLEMELİ SİSTEMDE
FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN
UYGUN KOŞULLARIN BELİRLENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Burçin ASLAN ÇÖTELİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Eylül 2007

ÖZET

Tarımsal atıklar lignoselülozik yapıda olup, temel bileşenlerinden hemiselülozlar, ısı etkisi ve seyreltik sülfürik asit katalizörlüğünde, temel yapılarını oluşturan pentozlara; ksiloz ve arabinoza hidrolizlenir. Ksiloz ise, yüksek sıcaklıkta, dehidrasyon yoluyla furfurala dönüşür.

Yüksek verim için, furfuralın oluşum anında; furfural için sudan daha yüksek dağılım katsayısına, furfuraldan daha yüksek bir kaynama noktasına ve sudan farklı bir yoğunluğa sahip olan bir çözücüye aktarılması gerekir. Aksi durumda reçineleşme ve ürün kaybı meydana gelir.

Yapılan bu çalışmada, tarımsal atıklardan fındık kabuğu kullanılarak, sürekli karıştırmalı kesikli tepkime kabında, tek aşamada (asidik hidroliz + dehidrasyon ve o-nitrotoluen ile sıvı özütlemesi) furfural üretimi gerçekleştirilmiştir. Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi ile sıcaklık, sıvı/katı oranı ve sülfürik asit yüzdesi değişkenlerinin furfural üretimi üzerine etkileri araştırılmış ve sistem için en uygun çalışma koşulları; 181,27°C’de, % 5,22’lık sülfürik asit çözeltisi kullanımı ve 1,46 sıvı/katı oranıyla, 1 saat temelinde 24,65 mg furfural üretimi olarak belirlenmiştir.

Bilim Kodu: 912.1.086

Anahtar Kelimeler: Furfural, fındık kabuğu, özütleme, o-nitrotoluen, Box-Wilson.

Sayfa Adedi: 104

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

**DETERMINATION OF THE OPTIMUM CONDITIONS
FOR THE PRODUCTION OF FURFURAL
FROM HAZELNUT SHELLS
WITH USING ONE STEP AND EXTRACTION METHOD
(M.Sc. Thesis)**

Burçin ASLAN ÇÖTELİ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

September 2007

ABSTRACT

The agricultural wastes, are in lignocellulosic structure and their basis components, hemicelluloses can be hydrolised to pentoses, xylose and arabinoze, with heat influence and dilute sulphuric acid as catalyst. Then, xylose can be converted to furfural by dehydration at high temperature.

To obtain high efficiency, furfural must be taken in a conventional solvent as o-nitrotoluen which has a low distribution coefficient, higher boiling point than furfural and a different density from water to be able to separete from furfural and water easily and prevent the conversion to undesirable by products as resins.

In this work, furfural is produced from hazelnut shell in CSTR by one stage (acidic hydrolysis + dehidration and extraction by o-nitrotoluen) system. Temperature, liquid / solid ratio and acid concentration effects on furfural production system are searched and the optimum production conditions for system are determined as; 24,65 mg furfural production in one hour base, at 181,27°C, by using % 5,22 sulphuric acid solution with 1,46 liquid / solid ratio.

Science code: 912.1.086

Key Words: Furfural, hazelnut shell, extraction, o-nitrotoluen, Box-Wilson.

Page Number: 104

Adviser: Assist. Prof. Dr. S. Ferda MUTLU

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca; mühendislik bilgisi ve disiplini, tecrübeleri ve insanlığı ile mesleki yapıma, kişiliğime yön veren Sayın Hocam S.Ferda MUTLU'ya teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca, eğitim hayatım boyunca bana emeği geçen tüm öğretmenlerime; başta İlkokul Öğretmenim Sayın Aliye ZALOĞLU ve İngilizce Öğretmenim Sayın Fatma TAMER'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Hayatım boyu varlıklarıyla bana güç veren, sevgileri ve sıcaklıklarıyla yaşama sevincim olan Sevgili Aileme ve Sevgili Eşime çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışma sürecimizin her anında; emeği, özverisi, yaratıcı fikirleri ve alın teri ile yanımda olan, gücüme güç katan, Sevgili Babam Bahattin ASLAN'a sayfalarca teşekkür etmek azdır, bunun da bilincindeyim.

Son olarak; çalışmalarına yardımcı olan, geçmiş tecrübeleri ile destek veren değerli arkadaşım Çevre Yüksek Mühendisi Sayın Seda ARI'ya, Genel Kimya Laboratuvarı çalışanlarımıza ve tüm dostlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET

ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Doğada Bulunan Lignoselülozik Kaynaklar ve Özellikleri.....	4
2.2. Hemiselülozlar.....	5
2.3. Fındık ve Fındık Kabuğu.....	5
2.4. Asidik Hidroliz.....	9
2.5. Ksiloz.....	11
2.6. Sıvı-Sıvı Özütleme.....	11
2.7. Furfural.....	12
2.7.1. Fiziksel, kimyasal ve toksikolojik özellikleri.....	13
2.7.2. Standartlar ve ticari şekli.....	15
2.7.3. Başlıca kullanım alanları.....	16
2.7.4. Furfural üretim teknolojisi.....	17
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	26
3.1. Deney Düzenleme.....	26

Sayfa

3.2. Deneysel Tasarım.....	26
3.3. Deneylerin Box – Wilson Yöntemi ile Tasarlanması.....	27
3.4. En Uygun İşletim Koşullarının Belirlenmesi İçin Yöntemler.....	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	33
4.1. Ön İşlemler.....	33
4.1.1. Öğütme.....	33
4.1.2. Fındık kabuğunda % uçucu madde ölçümü.....	34
4.1.3. Bağımsız değişkenlerin çalışma ve adım aralıklarının belirlenmesi.....	34
4.1.4. Stok sülfürik asit çözeltisinin hazırlanması.....	38
4.2. Asidik Hidroliz + Dehidrasyon Basamakları ve O-nitrotoluen İle Özütleme	38
4.3. Furfural Örneklerinin Spektrofotometrik Çözümlemesi.....	41
4.3.1. Çözümleme için örnek hazırlanması.....	41
4.3.2. Orsinol belirtecinin hazırlanması.....	42
4.3.3. Kaynak örnek hazırlanması.....	42
4.3.4. Temel karşılaştırmacı furfural örneği hazırlanması.....	42
4.3.5. Spektrofotometrik çözümleme.....	43
5. HESAPLAMALAR.....	45
5.1. Furfural Örnekleri İçin Temel Karşılaştırmacı Absorbans Değerlerinden Yola Çıkararak Kalibrasyon Eğrisi Denkliğinin Eldesi.....	45
5.2. Bağımsız Değişken Üçlülerine Karşın Furfural Üretim Hızlarının Hesabı...	46
6. DENEYSEL ÇALIŞMANIN MODELLENMESİ, BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE EN UYGUN ÜRETİM KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI.....	47

Sayfa

6.1. Deneysel Çalışmanın Design Expert Programı ile Modellenmesi ve Değerlendirilmesi.....	47
6.2. Sistem İçin En Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi.....	54
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	58
8. FINDIK KABUKLARINDAN TEK KADEMELİ ÖZÜTLEMELİ SİSTEMDE FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN UYGUN KOŞULLARIN BELİRLENMESİ GENEL YORUMU.....	65
9.KAYNAKLAR.....	68
EKLER.....	72
EK.1. %10' luk sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması.....	73
EK.2. Sanayide furfural üretiminin şematik gösterimi.....	74
EK.3. Tepkime kabının genel görüntüsü.....	75
EK.4. Üretim siteminin genel görüntüsü.....	76
EK.5. Fındık kabuğu miktar hesapları ve fındık kabuğu gramı başına saatte Üretilen furfural miktarları	77
EK.6. Temel karşılaştırmacı standart furfural örnekleri derişimlerinin Hesaplanması.....	78
EK.7. Bir saatte üretilen miligram furfural miktarını hesabı.....	79
EK.8. Fındık kabuğunda kuru bazda pentozan tayini yöntemi.....	80
EK.9. Ksiloz – furfural dönüşüm yüzdeleri.....	83
EK.10. Furfural üretimi standart model denkliği için SPSS Bilgi Çözümleyici Programı sonuçlar.....	84
EK.11. Design expert programından alıntılar.....	85
EK.11.1. Model- Design expert programından alıntılar.....	85
EK.11.2. İndirgenmiş model- Design expert programından alıntılar.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	104

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Tarımsal atıkların kuru bazda uygulamada elde edilebilir Furfural içerikleri	2
Çizelge 2.1. Lignoselülozik maddeler ve bileşenleri.....	4
Çizelge 2.2. Fındık kabuğunun lignoselülozik analizi.....	7
Çizelge 2.3. Furfuralın bazı önemli fiziksel özellikleri.....	13
Çizelge 2.4. Furfuralın zehirlilik özellikleri.....	15
Çizelge 2.5. Furfural üretiminde kullanılabilen önemli hammaddelerde Kuramsal pentozan eşdeğeri furfural yüzdeleri.....	18
Çizelge 2.6. Tipik katı yakıt çözümlemesi.....	21
Çizelge 3.1. Üç değişkenli ikinci dereceden bir tasarım matrisi.....	29
Çizelge 3.2. Üç değişken için eksen, etken ve merkez noktaları ($\alpha = 1.682$).....	31
Çizelge 4.1. Elek analizi sonuçları.....	33
Çizelge 4.2. Sıvı/katı oranı ön deneyleri sonuçları.....	35
Çizelge 4.3. Üç değişkenli ikinci dereceden Box-Wilson edilgen deneyleme Yöntemine göre furfural üretimi tasarım matrisi.....	37
Çizelge 4.4. Furfural ve o-nitrotoluenin karşılaştırmalı fiziksel özellikleri.....	39
Çizelge 4.5. Temel karşılaştırmalı furfural örneklerinin absorbens değerleri.....	43
Çizelge 4.6. Box-Wilson furfural üretimi tasarım matrisi değişkenlerine karşılık üretile furfural örneklerinin absorbens değerleri.....	44
Çizelge 5.1. Bağımsız değişkenlere karşın furfural üretim hızları.....	46
Çizelge 6.1. Sistem bağımlı değişkeni için ANOVA Testi sonuçları.....	48
Çizelge 6.2. Deneysel üretim miktarlarının, model üretim miktarlarından Sapması.....	53
Çizelge 7.1. Deneysel çalışmanın ayrıntılı sonuçları.....	58

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.2. Deneysel üretim miktarlarının, indirgenmiş model üretim Miktarlarından sapması.....	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Furfural molekülünün açık gösterimi.....	12
Şekil 2.2. Pentozandan furfural oluşum tepkimesi.....	19
Şekil 6.1. Deneysel sonuçlar ile model furfural üretim hızlarının eşitlik eğrisi.....	52
Şekil 6.2. Sıcaklık – sıvı/katı oranı üç boyutlu cevap yüzey eğrisi.....	54
Şekil 6.3. Sıcaklık – sıvı/katı oranı yükselti grafiği.....	54
Şekil 6.4. Sıvı/katı oranı – sülfürik asit yüzdesi üç boyutlu cevap yüzey eğrisi.....	55
Şekil 6.5. Sıvı/katı oranı - sülfürik asit yüzdesi yükselti grafiği.....	55
Şekil 6.6. Sıcaklık - sülfürik asit yüzdesi üç boyutlu cevap yüzey eğrisi.....	56
Şekil 6.7. Sıcaklık - sülfürik asit yüzdesi yükselti grafiği.....	56
Şekil 7.1. Deneysel sonuçlar ile indirgenmiş model furfural üretim hızlarının Eşitlik eğrisi.....	62
Şekil 7.2. Model parametreleri indirgenmiş sistemde, sıcaklık - sülfürik asit yüzdesi Etkileşimi, üç boyutlu yüzey eğrileri.....	62
Şekil 7.3. Model parametreleri indirgenmiş sistemde, sıcaklık – sülfürik asit yüzdesi Etkileşimi, yükselti grafikleri.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a	Uç değer
a_s	Absorbans sabiti
b	Küvet boyu (cm)
c	Derişim
d	Elek açıklığı, mm
K	Değişken sayısı
N₀	Merkez noktada yapılan deney sayısı
N_d	Deney sayısı
U_i	Değişkeninin kodlanmış değeri
X₁	Sıcaklık değeri (°C), bağımsız değişken
X₂	Sıvı-katı oranı değeri (ml/g), bağımsız değişken.
X₃	Sülfürik asit derişimi değeri (%), bağımsız değişken.
X_{io}	i değişkeninin ortalama değeri.
X_i	i değişkeninin gerçek değeri.
ΔX_i	i değişkeninin adım aralığıdır.
Y	1 saat temelinde, g furfural / ml o-nitrotoluen fazında furfural
Y_D	Deneysel furfural üretim hızı (1 saat temelinde, mg furfural), bağımlı değişken
Y_M	Model furfural üretim hızı (1 saat temelinde, mg furfural), bağımlı değişken
Y₁	Deneysel furfural üretim hızı (1 saat temelinde, mg furfural/ x g findıkkabuğu), bağımlı değişken.
Y_{İND.M}	İndirgenmiş model, furfural üretim hızı (1 saat temelinde, mg furfural), bağımlı değişken.

Kısaltmalar Açıklama

A, B, C	Design Expert Programında sırasıyla X1, X2 ve X3 değişkenleri.
FK	Fındık kabuğu.
LC	Öldürücü konsantrasyon.
LD	Öldürücü miktar.
TWA	8 saatlik işgünü boyunca maruz kalınabilecek ortalama miktar (time weighted average).

1. GİRİŞ

Bir tarım ülkesi olan ülkemiz pamuk sapı, buğday samanı, pirinç kabuğu, mısır koçanı, mısır sapı, fındık kabuğu, prina, meşe palamudu küspesi, ayçiçeği kabuğu gibi tarımsal artıklar yönünden çok zengindir. Bu artıkların bazıları hayvan yemi olarak kullanılmakta, ancak büyük çoğunluğu yakıt olarak tüketilmekte ya da çürümeye terk edilmektedir [1].

Bu atıklardan selüloz eldesinin yanı sıra, iki yolla değerli organik kimyasallar da elde edilebilir. İlk yol, tarımsal atıkların hidrolizi ve dehidrasyonu ile furfural, asetik asit, formik asit, aseton ve metanol elde edip, işlem sonunda tarımsal atığı kurutarak tekrar yakıt olarak kullanılmasını sağlamaktır. İkinci yol ise, tarımsal atıkların pirolizi ile asetik asit, metanol, etanol, katı yakıt olarak kömür ve gaz yakıt olarak karbonmonoksit, hidrojen ve metan karışımı eldesidir. Bu iki yöntem dışında tarımsal atıklardan aktif karbon da elde edilebilir [1-2].

Furfural üretimi hammaddelerinin tarıma dayalı olması nedeniyle, ülkemizde gelişme vaat eden bir alandır. Furfural, renksiz bir sıvı aldehit olup hemiselülozların asit katalizörlüğünde hidrolizi ile elde edilmektedir. Başlıca kullanım alanı petrokimya sanayidir. Petrol arıtımında seçici çözügen olarak kullanılmakta, gaz yağı ve dizel yakıtlarında doymuş hidrokarbonları doymamış hidrokarbonlardan ayırmaktadır. Ayrıca, yapay kauçuk üretimi, bütadien ve diğer C₄ hidrokarbonların özütlemeli damıtmasında ve açık renkli odun rozinlerinin eldesinde kullanılmaktadır. Furfural içeren termoset reçineler korozyona karşı direnç, yüksek karbon verimi, yüksek sıcaklıkta kararlılık, düşük yangın tehlikeli ve mükemmel fiziksel dayanıklılık göstermektedir. Furfural ayrıca, ticari değere sahip olan furfuril alkol ve tetrahidrofurfuril alkole dönüştürülebilir [1].

Çizelge 1.1’de ülkemizde en yaygın olan tarımsal atıkların kuru bazda furfural içerikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Tarımsal atıkların kuru bazda uygulamada elde edilebilir furfural içerikleri [3].

Tarımsal Atık	Kuru Maddede Kuramsal Furfural Miktarı (%)	Kuru Maddeden Uygulamada Elde Edilebilir Furfural Miktarı (%)
Buğday samanı	12-16	7,0
Pirinç kabuğu	11,4	5,5
Mısır sapı	17,0	8,0
Meşe palamudu küspesi	10,6	5,3
Pamuk tohumu kabuğu	17-20	9,0
Ayçiçek tohumu kabuğu	23,0	11,5
Prina (zeytin küspesi)	14-16	7,0
Pamuk sapı	15,0	7,0
Fındık kabuğu	15,5	7,5
Mısır koçanı	23,0	11,5
Çeltik kapçığı	13,0	6,5

Lignoselülozik doğal kaynakların temel bileşenini selüloz oluşturur. Diğer bileşenler ise sırasıyla; hemiselülozlar, ligninler, özütlenebilir maddeler ve inorganiklerdir. Hemiselülozların, selüloza oranla daha kolay hidroliz edilebilmeleri, özellikle seyreltik asit hidrolizi ile ılımlı koşullarda, hemiselülozların temel yapısını oluşturan pentozların ksiloza ve arabinoza dönüşümünü olanaklı kılar. Bu arada heksozlar da glikoza parçalanır. Yüksek sıcaklıklarda ise ksiloz furfurale, glikoz ise hekzametil furfurale parçalanır.

Furfural üretimi iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta öğütülen tarımsal atık seyreltik sülfürik asitle, 100°C dolaylarında pentozlarına hidrolizlenir. İkinci basamakta ise pentozlar furfurale dönüşür. Yüksek verimde furfural eldesi için, furfuralın oluşur oluşmaz uygun bir çözücü ile özütlenmesi gerekmektedir. Denenen

yaklaşık 30 değişik çözücünün arasından en uygun olanı o-nitrotoluendir. Çünkü; furfural için yüksek dağılım katsayısına (170°C 'de 8,4) sahiptir, kaynama noktası furfuraldan çok yüksektir (222°C - 162°C) ve yoğunluğu sudan çok farklıdır ki bu son iki neden ayrıştırma oldukça kolaylık sağlamaktadır [4].

Tarımsal atıklardan fındık kabuğu kullanılarak furfural eldesinin amaçlandığı bu deneysel çalışmada sürekli karıştırmalı kesikli tepkime kabında tek aşamalı (asidik hidroliz ve o-nitrotoluen ile özütleme) yöntem uygulanmıştır. Sistem bağımsız değişkenleri sıvı/katı oranı, sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi olarak belirlenmiştir. Çalışma aralığı bilinmeyen sıvı/katı oranı için ön deneyler yapılmış, en uygun çalışma aralığı belirlenmiştir. Ön deneylerin ardından, bu üç bağımsız değişkenin furfural üretim hızı ve verimi üzerine etkilerini en kısa süre ve en yüksek doğruluk derecesinde gözlemleyebilmek için Box-Wilson istatistiksel deney tasarım yöntemi uygulanmıştır. Deneysel çalışmaların ardından sistem model denkliği çıkarılmış ve bu koşullar altında sürekli karıştırmalı kesikli tepkime kabında fındık kabuğundan tek aşamada furfural üretim sistemi için en uygun sıvı/katı oranı, sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi değerleri bulunmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Doğada Bulunan Lignoselülozik Kaynaklar ve Özellikleri

Yüksek bitkilerin hücre duvarları lignoselüloz içerir. Ligninin ayrılması durumunda geriye polisakkarit türevi kalır. Bitki hücresindeki polisakkaritlere haloselüloz da denir. Haloselülozlar selülozlar ve hemiselülozlardan oluşur. Haloselüloz hidroliz edilirse C₆ ve C₅ şekerleri, üronik asitler ve asetil gruplar elde edilir. C₆ şekerleri glikoz, mannoz ve galaktozdur. C₅ şekerleri ise başlıca ksiloz ve arabinozdur. Her bir bileşiğin oranı bitki kaynağına göre değişir [5].

Lignoselülozik doğal kaynakların temel bileşenleri selüloz, hemiselülozlar, ligninler, özütlenabilir maddeler ve inorganiklerdir. Doğada selüloz; çeşitli nişasta, pektin ve hemiselüloz gibi polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Hemiselülozlar ise galaktoz, mannoz, ksiloz, arabinoz ve diğer şekerlerle; üronik asitlerin polimerleri ve heteropolimerlerini içerirler. Bunlara ek olarak, doğadaki hemen hemen her selüloz, selüloz-lignin karışımı halinde bulunur. Lignin karmaşık yapıda, üç boyutlu, fenolik bir polimer olup daha çok yakıt amaçlı kullanılır. Çizelge 2.1'de doğadaki bazı lignoselülozik maddeler ile bileşenleri görülmektedir.

Çizelge 2.1. Lignoselülozik maddeler ve bileşenleri [6].

	% Selüloz	% Hemiselüloz	% Lignin
Kozalaklı ağaçlar	40-50	20-30	25-35
Şeker kamışı	40	30	20
Yaprakları dökülen ağaçlar	40-50	30-40	15-20
Mısır koçanı	45	35	15
Buğday sapı	30	50	15

2.2. Hemiselülozlar

Lignoselülozik maddelerin selülozdan sonraki en önemli bileşenleri hemiselülozlardır. Selüloz dışında çok sayıda polisakkarit bitkilerin hücre duvarında yer alır. Bunların pek çoğu selülozla birleşik durumda olmalarına rağmen özellikleri açısından farklılık göstermektedirler. Selüloz gibi kristalik bir yapıya sahip değildirler. Hemiselülozlar kendilerini oluşturan şeker birimlerine göre; ksilanlar, mannanlar, arabinoksanlar, glikomannanlar ve glikokksilanlar gibi isimlendirilirler [7].

Ksilanlar, hemiselülozik yapı içinde nicelik açısından önemli yer tutarlar. Kara bitkilerinin ligninli dokularındaki hemiselülozların temel bileşenini oluştururlar. Olgunlaşmış odunların % 20-25'i ve otların % 15-20'si ile yumuşak odunların önemli bir kısmı ksilanlar ve glikomannanlardan oluşur. Tahıl sapları ile tohum kabuklarının da, kuru ağırlık olarak % 20-30'u ksilanlardır [8].

Ksilanlar, selülozla birleşik halde bulundukları gibi, ligninle de ilişki içindedirler. Polisakkaritlerin hemiselüloz grubunun temel bileşenini oluşturan ksilanlar, bitkilerden alkali çözeltilerle özütlenabilirler [9].

Ksilan genel anlamda pentozan olarak da gruplandırılır. Çünkü bir pentozan polimeridir ve sık rastlanan bir pentozandır.

2.3. Fındık ve Fındık Kabuğu

Yeryüzünde, 36°-41° kuzey enlemlerinde ve kendine özgü iklim koşullarında yetişen fındık ağacı, kıyılardan en çok 30 km içerde ve yüksekliği 750-1000 metreyi geçmeyen yerlerde ürün verir Türkiye, İtalya, İspanya ve Amerika fındık yetiştirilen başlıca ülkelerdir. Türkiye, yıllık dünya üretiminin yaklaşık %65-75'ini gerçekleştirmektedir. Yaklaşık beş bin yıldır tanınıp bilinen fındık, meyvesinden odununa kadar bir çok yerde insanlara büyük yararlar sağlamaktadır.

Fındık, sert kabuklu meyveler içinde dünyada en fazla tüketilen meyvedir. Fındık tüketimi diğer sert kabuklular içinde %35 gibi çok yüksek bir paya sahiptir. Diğer bir ifadeyle, dünyada tüketilen üç sert kabuklu meyveden birisini fındık teşkil etmektedir.

Fındık meyvesi diğer bir deyişle fındık içi, oldukça besleyici bir çerezdir. Bileşiminde %55-66 yağ, %14-16 protein, %11-22 karbonhidrat, %4,5-5 su ve %2 kül ile fosfor, kalsiyum, magnezyum, mangan, çinko, demir ve sodyum gibi madensel maddeler, ayrıca; amino asitler ile B₁, B₂ ve E vitaminleri bulunmaktadır. Enerji değeri 639 kcal/100g olan fındığın protein içeriği (%16) oldukça yüksektir. Fındıkta çok yüksek düzeylerde bulunan tek derecede doymamış yağ asidi oleik asit, kanda yağları taşıyan yüksek yoğunlukta lipoprotein (HDL) artırmaktadır. HDL kanda kolesterolün yükselmesini önlemekte, atardamarlardaki kan pıhtılaşması riskini önemli düzeyde azaltmaktadır. Böylece oleik asit, kan kolesterol düzeyinin düşmesini sağlayarak, vücudumuzu kalp damar hastalıklarına karşı koruyucu etki göstermektedir.

Fındık vücutta karbonhidrat, protein ve yağ metabolizmasında düzenleyici olarak görev yapan bazı B grubu vitaminler için önemli bir kaynaktır. B₁ ve B₂ vitaminleri için iyi, B₆ vitamini içinse çok iyi kaynak olduğu saptanmıştır. Fındık, bitkisel yağlardan sonra, E vitamininin bilinen en iyi kaynağıdır. Bu vitamin, kalp ve diğer kasların sağlığı ve üreme sisteminin normal çalışması için gereklidir. Alyuvarların parçalanmasını önleyerek, yine ülkemizde yaygın olan kansızlığa karşı koruyucu etki yapar. E vitamininin son yıllarda ortaya çıkan bir özelliği de kanser yapıcı faktörlerin oluşmasını önleyerek veya oluştuktan sonra onları etkisiz hale getirerek kanser hastalığına karşı korumasıdır. Fındık, kemiklerin ve dişlerin gelişimi için gerekli olan kalsiyum, kan yapımında görev alan demir, büyüme ve cinsiyet hormonlarının gelişmesinde rol oynayan çinko için en iyi bitkisel kaynaklardan birisidir. Ayrıca, sinirlerin uyarımı ve kas dokusunun çalışması için gerekli olan potasyumca da zengindir.

Çerez olarak özellikle kokteyllerde önemli bir yeri bulunan fındığın %80'e yakın kısmı çikolata sanayinde kıyılmış, dilinmiş ve öğütülmüş halinde de bisküvi, şekerleme, tatlı ve pasta, ayrıca dondurma yapımında yardımcı madde olarak yerini almaktadır [10].

Fındık kabuğu ülkemizde, özellikle fındık üretilen yörelerde çok değerli ve yüksek kalorili (4100-4400 cal/gr) bir yakacak olarak kullanılmaktadır. Fındık kabuğundan; İtalya, ABD ve Almanya gibi teknolojisi ileri ülkelerde, kontralit, muşamba yapılmakta ve boya sanayinde yararlanılmaktadır.

Ayrıca, petrokimyada bir ara ürün olan furfural ve furfuril alkolün elde edildiği pentozan da fındık kabuğunda %25-30 oranında bulunmaktadır. Fındık kabuğundan, kömürleştirme yolu ile; briket kömürü, aktif kömür ve sınavi kömür de elde edilmektedir.

Fındık kabuğunun lignoselülozik yapısı aşağıdaki gibidir:

Çizelge 2.2. Fındık kabuğunun lignoselülozik analizi [11].

Fındık Kabuğunun Lignoselülozik Analizi	
Hemiselüloz	% 29,9
Selüloz	% 25,9
Lignin	% 42,5
İnorganik bileşenler	% 1,7

Bugün yakacak olarak kullanılan fındık odunundan sepet, küfe ve fiçılarda kuşak olarak yararlanılmaktadır.

Fındığın yaprağı ile meyve kapsülleri de, ahırlarda önce zemini kuru tutmada kuruluk olarak değerlendirilip sonra da ahır gübresi olarak yeniden fındık bahçesine dönmektedir.

Fındık yağının da kullanım alanı oldukça geniştir. Yapısındaki %83 oranındaki oleik asit nedeniyle kurumayan bitkisel yağlar sınıfına girmektedir. Fındık yağı, gliserin, margarin, sabun ve ilaç yapımında ve özellikle kozmetik sanayiinde aranan bir maddedir.

Fındık ham yağı rafine edilerek yemeklik yağ olarak da kullanılabilir. Yağ çıkarılması ile arta kalan küspe hayvan yeminde katkı maddesi olarak kullanıldığı gibi, içerdiği %38-45 oranındaki protein ile bisküvi ve ekmek yapımında yararlanılabilmektedir. Fındık küspesinin, ekmek ve bisküvide protein oranını %15'e yükselttiği ortaya çıkarılmıştır.

Yaklaşık 5 bin yıldır tanınıp bilinen fındık, üç ana gruba ayrılır:

Kabuklu Tombul Fındıklar: Tombul, Palaz, Mincane, Gök, Kalınkara, Kan, Cavcava ve Delisava (Çakıldak)

Kabuklu Sivri Fındıklar: Sivri, İncekara, Kuş.

Diğer Kabuklu Fındıklar: Badem, Foşa, Kargalak, Ordu İkizi.

Dünyada, kuzey yarım kürede ılıman iklim kuşağında yetişebilen fındığın en kaliteli çeşitleri, Anadolu'da Doğu Karadeniz Bölgesi'nde üretilmektedir. Türk fındığı, kalite olarak Giresun ve Levant olmak üzere ikiye ayrılır. Giresun kalite fındık, tadı ve içerdiği yağ oranı ile yeryüzünün en üstün özellikli fındığıdır. Giresun ile Trabzon'un Beşikdüzü, Vakfıkebir, Çarşıbaşı ve Akçaabat ilçelerinde yetişir. Levant kalite fındık, daha az yağ içerir. Trabzon ve bir bölümü ile Ordu, Samsun, Bolu, Zonguldak, Sakarya, Bartın illerinde yetişir.

Dünyada ticari anlamda ilk fındık yetiştiriciliği ve ihracatı Anadolu'da başlamıştır. Dünyada fındık üretimine en uygun ve en geniş ekolojik alan Anadolu'da bulunmaktadır. Bu doğal, öz kaynak, ekonomimizin ve döviz gelirlerimizin

geliştirilmesinde özellikle ve öncelikle kullanılabilecek çok değerli büyük bir potansiyeldir.

Ülkemiz dünya fındık üretiminin yaklaşık %70'ini, dünya fındık ihracatının yaklaşık %70-80'ini tek başına gerçekleştirmektedir. Fındık bu yönleriyle ülkemizin gerek üretim, gerekse ihracat yönünden dünya piyasalarında hemen hemen tek başına hakim olduğu veya olabileceği nadir ürünlerimizden birisidir. Bilindiği gibi Türkiye, sanayileşme çabasında olan bir ülkedir. Bu nedenle toplam ihracat içerisinde sanayi ürünlerinin payının artması ve buna bağlı olarak tarım ürünleri payının azalması öngörülmektedir. Ancak Türkiye ekonomisi tarıma dayalı niteliğini sürdürmekte; tarım ürünleri ihracatının toplam ihracat içerisindeki payı azalmakla birlikte önemini korumaktadır. Fındık tek başına ülkemize her yıl ortalama 600-700 milyon dolarlık döviz kazandırmaktadır. 1989-1995 yılları ortalamalarına göre fındık ihracatından elde edilen gelirin toplam ihracat içindeki payı %3,5 civarındadır. Aynı dönemde fındığın tarımsal ihracat gelirleri içindeki payı %23 civarındadır. Fındık tek başına tarımsal ihracat gelirlerinin dörtte birini karşılamaktadır.

Fındık, ülkemizde özellikle Karadeniz Bölgesi'nde binlerce üretici ailenin geçim kaynağını oluşturmakta, arazinin dar ve işletmelerin küçük olduğu bu bölgemizin sosyo-ekonomik yapısına önemli etki ve katkılarda bulunmakta, toprağın erozyona karşı korunmasına yardımcı olmaktadır. En fazla döviz geliri sağlayan bir kaç tarım ürünümüzden biri ve geleneksel bir ihraç ürünü olan fındık, ülke nüfusunun giderek artan gıda maddeleri ihtiyacını karşılamak, tarıma dayalı sanayiye hammadde sağlamak, sanayileşme için gerekli yatırım mallarına ödenecek döviz gelirlerini elde etmek ve fazla işgücü kullanmak gibi, tarımdan beklenen temel görevlerin yerine getirilmesine büyük katkılarda bulunmaktadır [10].

2.4. Asidik Hidroliz

Tarımsal atıklardan kimyasal madde üretimi için, lignoselüloz yapısı içindeki selüloz ve hemiselülozların şekere dönüştürülmesi gerekir. Bu amaçla hidroliz işlemi

uygulanır. Hidroliz işlemi, asidik ve enzimatik hidroliz olmak üzere iki şekilde uygulanabilir.

Lignoselülozik maddelerin asidik hidrolizi hızlı ve basit bir tepkimedir. Asidik hidroliz; HCl, H₂SO₄ ya da HF kullanılarak yapılabilmektedir. Derişik asit ile gerçekleştirilen hidrolizde %100 ürün verimine yaklaşılrken, kullanılan asit ve maliyet artmaktadır. Buna karşılık seyreltik asidin kullanımı basit ve ekonomik açıdan uygundur; ancak ürün verimi düşüktür ve yan ürün oluşumuna neden olmaktadır [12].

Lignoselülozik yapıdaki selüloz, hidrojen bağları ile oluşmuş kristal yapı içinde sıkı bir biçimde tutulan glikoz halkalarının bükölmezliğı nedeniyle yavaş hidroliz olmaktadır. Buna karşın hemiselülozların amorf yapıları, halkaların esnekliğini engellemediğinden, hidroliz daha hızlı gerçekleşir. Bu nedenle amorf pentozanların ve hekzozanların asidik hidrolizi, düşük sıcaklıkta ve düşük asit yüzdesinde (örneğin 150°C - %1'lik asit çözeltisi) mümkündür. Kimyasal dayanıklılığa sahip olan selüloz parçalanırken ise; seyreltik asit kullanımında yüksek sıcaklığa (örneğin 180°C) ya da düşük sıcaklıklarda daha derişik asit (örneğin %8) kullanmak gerekir [6].

Seyreltik asit ve düşük sıcaklıkta elde edilen hemiselüloz hidroliz verimini, yüksek sıcaklıkta daha kısa tepkime süresinde elde etmek de mümkündür. Hemiselülozların hızlı hidrolizi sonrasında elde edilen şeker kolaylıkla furfurala parçalanabilir. Furfural oluşumu istenmeyen bir durumlarda, şeker ortamdan hızla uzaklaştırılmalı yada perkolasyon reaktörlerin kullanımı ile şekerin furfural gibi diğler bazı maddelere biyodönüşümü önlenmelidir [6].

Lignoselülozik maddelerin hidrolizini enzimatik hidroliz ile de gerçekleştirilebilir. Enzimatik hidroliz ile yüksek nitelikte saf şeker eldesi mümkündür; ancak enzimin elde edilmesi pahalıdır ve geri kazanılması zordur, biyokütlenin enzimatik hidrolizden önce kimyasal ön işlemden geçirilmesi gerekir, tepkime yavaştır ve enzimler hem selülozlara, hem de hemiselülozlara etki ederler [12].

Asidik hidrolizde kimyasal ön işleme gerek yoktur, tepkime hızlıdır ve asit geri kazanılabilir. Furfural eldesi amaçlanan süreçlerde, lignoselülozik maddenin yüksek sıcaklık ve seyreltik asit ile kısa süreli tepkimesi sonucu, madde içindeki hemiselülozlar furfurala kolayca parçalanabilen pentozanlara hidroliz edilebilirler [12].

2.5. Ksiloz

Ksiloz, hemiselüloz hidrolizinden elde edilen beş karbonlu bir şekerdir. Kapalı formülü $C_5H_{10}O_5$ şeklinde olup, tadı sakkarozun yarısıdır ve kokusuzdur. Odun, saman ve ağaç zambkı gibi maddelerde hemiselüloz yapısı içinde polimer şeklinde bulunur. Hayvanların midelerinde bulunan bazı bakterilerce polisakkaritlerin hidrolizi yapılmakta ve bir miktar ksiloz oluşmaktadır [13].

2.6. Sıvı-Sıvı Özütleme

Kimyasal işlemler sonucu elde edilmiş belli bir karışım içindeki bir ya da birkaç bileşeni başka bir faza çekmek amacıyla bu karışıma çözücü eklenmesi ve çekilmesi istenen bileşenler yeterince çözüldükten sonra bu çözücünün başlangıç karışımı tarafından ayrılması şeklinde gerçekleştirilen işleme özütleme denilir. Söz konusu her iki faz da sıvı ise işlem, sıvı-sıvı özütleme; fazlardan biri katı ise katı-sıvı özütleme adını alır.

Sıvı-sıvı özütlemesinde kullanılacak çözücünün çekilmesi istenen bileşeni, içindeki bulunduğu çözücünden daha iyi çözmesi (çekilmek istenen bileşen için dağılma katsayısının daha yüksek olması) ve çözme işlemi bittikten sonra sıvı karışımından kolayca ayrışabilmesi (faz ayrımı) gerekir. Karışıma çözücü eklendikten sonra aşağıdaki durumlar gözlenebilir.

1. Homojen bir çözelti elde edilebilir, bu durumda eklenen çözücü özütleme için uygun değildir.

2. Çözücü başlangıç karışımı ile karışmayan bir karışım oluşturabilir, kolaylıkla ayrılabilceği için özütlemeye uygundur.

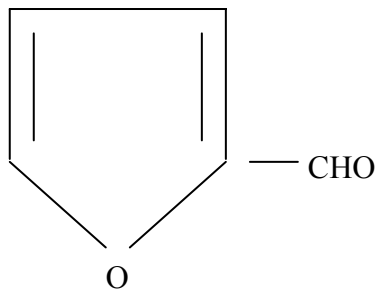
3. Çözücü ile başlangıç karışımı kısmen karışan bir sıvı çifti oluşturabilir; uygulamada özütlemeye uygundur.

4. Çözücü ile başlangıç karışımı çok sayıda kısmen karışan sıvı çiftleri oluşturabilir. Böyle bir sistemde özütleme için uygundur.

Örneğin hemiselüloz hidrolizinden elde edilen ksilozun yüksek sıcaklıkta furfurale parçalanma işlemi sırasında bozunma ürünlerinin (reçine) oluşumunu önlemek amacıyla, furfural oluşur oluşmaz daha yüksek dağılım katsayısına sahip olduğu ve şeker çözeltisinden (su fazı) kolaylıkla ayrılabilen ve su fazındaki bileşenleri çözmeyen o-nitrotoluen içerisine alınabilir.

2.7. Furfural

Furfural, kimyasal formülü $C_5H_4O_2$ olan renksiz bir sıvı aldehittir. Açık gösterimi aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.1. Furfural molekülünün açık gösterimi

2.7.1. Fiziksel, kimyasal ve toksikolojik özellikleri

Çizelge 2.3. Furfuralın bazı önemli fiziksel özellikleri [2].

Molekül Ağırlığı (kg/kmol)	96,09
Kaynama Noktası (°C) (101,3 kPa=1 atm)	161,7
Donma Noktası (°C)	-36,5
Kırılma İndisi (20°C)	1,5261
Özgül Ağırlığı (20°C)	1,1598
Suda Çözünürlüğü (% ağırlık, 20°C)	8,3
Viskozite (mPa.s=cp, 25°C)	1,49
Patlama Limitleri (havada % hacim)	2,1-19,3
Alevlenme Noktası (°C) (TAG kapalı kap)	61,7
Tutuşma Noktası (°C)	315

Furfural renksiz bir sıvı aldehit olup, yeni damıtıldığında badem kokusunu andıran oldukça keskin bir kokusu vardır. Hava ile etkileşimi sonucu rengi kararır, ancak bu fiziksel değişim kimyasal özelliklerini etkilemez. Birçok organik çözücü ile tamamen karışmakta olup, doymuş alifatik hidrokarbonlar ile çok az karışır. İnorganik maddelerin furfural içindeki çözünürlükleri genellikle azdır.

Furfuralın kimyasal özellikleri aromatik aldehitlerle benzeşmekle beraber, furan halkasının yapısından dolayı değişiklikler gösterirler.

Furfural oksijensiz ortamda ısıya karşı çok kararlıdır. 230°C'ye kadar sıcaklık etkisinde, renk dışında fiziksel özelliklerinde önemli bir değişiklik görülmez [14].

Furfural furoik aside oksitlenebilir, furfuril alkole indirgenebilir ve katalizör eşliğinde karbonil grubunun ayrılması ile furana çevrilebilir. Derişik alkali çözeltileri ile furfural Cannizaro tepkimesine sokularak furfuril alkol ve sodyum furoata çevrilebilir.

Diğer aldehitler gibi, furfural aktif metilen grubu içeren; alifatik karboksil ester ve anhidritler, ketonlar, aldehitler, nitriller ve nitroparafinler ile kondensasyon tepkimelerine girer. Furfuril alkol ve fenolik bileşiklerle reçineler oluşturur.

Aldehit grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı furfural hidrolitik parçalanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Furfuralı seyreltik asitlerle bozunması için uzunca bir etkileşim gerekir. Siyah polimer, bu çeşit bir asidik etkileşim sonucu elde edilir ve oluşum hızı sıcaklık ve hidrojen iyonu derişimine bağlıdır.

Furfuralın reçineleştirilmesi ısı ya da asit ile başlatılabilir. Bu polimerizasyon mekanizması için çeşitli yorumlar yapılmış ancak karmaşıklığından dolayı anahtar ana maddeler konusunda bilgi edinilememiştir. Sulu veya susuz, oksijenli veya inert ortamlarda polimerizasyon koşullarının, polimer bileşiminde oldukça etkili olduğu gözlenmiştir.

Furfuralın dimetilketon ile beraber polimerizasyonu, iyonik başlatıcılarla karbonil bağı yoluyla olmaktadır. Oluşan polimerin düzgün yapısı iki monomerin ardışık eklenmelerinin sonucudur.

Furfural polivinil alkol ile asit katalizörlüğünde, hidroksil grubun asetilazasyonu yoluyla tepkimeye girmektedir. Maleik anhidrit ile ekleme polimer ürününün yapılabildiği rapor edilmiştir. Bu polivinil furfuralın yüksek molekül ağırlığı ve iyi bir verimle elde edildiği belirtilmektedir.

Furfuralın nitrolanması ve halojenlenmesi, eklemenin 5. açık konum ve denetim altında yapılması ile olanaklıdır [2].

Furfural orta derecede zehirli bir maddedir. Bazı yiyecek ve içeceklerde doğal olarak bulunduğu için, ABD’de Milli Kanseri Enstitüsü tarafından fareler üzerinde test edilmiştir. Son mutajenlik araştırmalarında furfural ve diğer furan türevlerinin aktifliği konusunda bir delil elde edilememiştir. Furfuralın deri ile etkileşiminde, ancak 500 mg/kg’a kadar ölüme neden olmadığı tavşan deneyleri ile gösterilmiştir. Birkaç furfural damlasının, tavşanlardaki standart deneylerde önemli rahatsızlıklara neden olduğu, ancak iyileşmez bir hasar bırakmadığı gözlenmiştir. Furfurala ilgili zehirlilik verileri aşağıdaki çizelgede verilmiştir [2].

Çizelge 2.4. Furfuralın zehirlilik özellikleri

LD ₅₀ , ağızdan (mg/kg)	Köpek	149
	Kobay	950
LC ₅₀ , solunum (ppm)	Fare	96-260
İşte maruz kalma süresi	8 saat-TWA (ppm)	5

2.7.2. Standartlar ve ticari şekli

Furfural; çelik tanklı taşıtlar, alüminyum tanklı tankerler ve çelik varillerde taşınabilir. Yer üstünde ve yer altında depolanabilir. Furfural çok iyi bir çözücü ve sızıcı olduğundan; bütün bağlantıların sızdırmazlıkları, pompa ve vanaların salmaşırları dikkatlice denetlenmelidir. Furfural variller içinde fiziksel özellikleri değişmeksizin aylarca depolanabilir.

Ateş alma özelliği bakımından furfural, gaz yağı ve 1 numaralı yakıt yağına benzer. Kimyasal etkinliğinden dolayı kuvvetli asit ve bazlarla karıştırılmamalı ve kuvvetli oksitleyici maddeler ile yan yana bulundurulmamalıdır. Furfural uzun süre hava ile etkileşirse; rengi kararır, asiditesi artar ve polimerleşir [14].

2.7.3. Başlıca kullanım alanları

Furfural ve diğer furan türevleri, birçok endüstriyel uygulamalarda çözücü olarak kullanılmaktadır. Özel bir çözücü olan furfural, reaktif çözücü olarak reçine formülasyonlarında düşük viskozite sağlar. Furfural içeren termoset reçineler korozyona karşı direnç, yüksek karbon verimi, yüksek sıcaklıkta kararlılık, düşük yangın tehlikesi ve mükemmel fiziksel dayanıklılık gibi özellikler gösterirler. Bu özelliklerin dökümhanelerde kalıp yapımı, fiberglas kompozitleri, çimento, plastik izolasyon köpükleri, refrakter karışımları, yüksek karbon kompozitleri ve parçacık bağlayıcıları gibi birçok endüstriyel uygulamada önemi vardır.

Furfural; furfuril alkol, tetrahidrofurfuril alkol, furan, tetrahidro furan, poli(oksitetrametilen) glikol ve çok çeşitli yapay reçinenin hammaddesi olabilir. Furfuraldan daha az miktarlarda türetilen kimyasal maddeler; metilfuran, metiltetrahidrofuran, ditetrahidropiran, levulinik asit, γ -valerolakton, pirol, pirolidin, piritidin, piperidin ve lizin gibi maddeleri içerir.

Furfuralın seçici çözücü olarak en önemli uygulamaları arasında petrol rafinasyonunda, gas-oil ve dizel yakıtlarında, doymuş hidrokarbonların doymamış hidrokarbonlardan ayrılması; yapay kauçuk yapımı için bütadien ve diğer C₄ hidrokarbonların özütlemeli damıtılması ve açık renkli odun rozinlerinin eldesi uygulamaları verilebilir. Antrasinin rafinasyonunda, hem çözücü hem de işlenmesinde yardımcı olarak görev görür. Furfural çeşitli furfuril alkol reçineleri ve fenol-aldehit reçinelerinin bir bileşeni olarak kullanılır. Ayrıca zımpara taşlarının yapımında bağlayıcı olarak, fenol ile birlikte kullanılır. Furfural ile pirolun viskoz bir kopolimerinin oksijensiz ortamda pirolizi ile yüksek nitelikte karbon lifler üretilir. Bu liflerin diğer grafit liflere göre mekanik kuvvetleri, oksidasyona karşı dirençleri fazla ve özgül ağırlıkları daha düşüktür. Furfural; üre, formaldehit, fenol gibi maddelerle kondensasyon tepkimeleri ile çapraz bağlı reçine oluşturur ve patent literatüründe bu reçinelerin birçok uygulamaları bulunmaktadır [1].

2.7.4. Furfural üretim teknolojisi

Kullanılan hammaddeler ve özellikleri

Furfural üretiminde hammadde olarak pentozan içeren yıllık bitki artıkları ile odun artıkları kullanılabilir. Furfural üretimi için hammadde olabilen en önemli yıllık bitki artıkları; mısır koçanı, pamuk çekirdeği kabuğu, yulaf kabuğu ve pirinç kabuğudur. Bu maddelerin pentozan içeriğinin en önemli bileşeni ksilandır. Ksilan bir miktar arabinan ile birlikte tahıl saplarının ve taneciklerinin %25-30'unu içerir. Yapraklarını döken ağaç odununda bu oran %15-25 ve iğne yapraklı ağaç odununda %5-15'tir (kuru bazda).

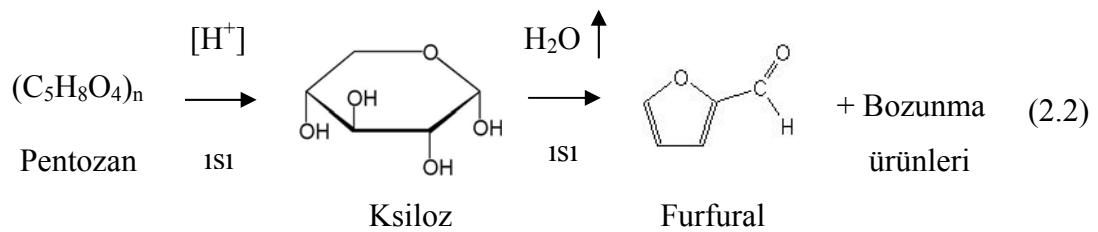
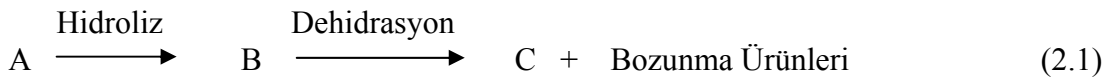
Kuramsal olarak pentozan içeren maddelerin birçoğunun furfural üretiminde kullanılabileceği düşünülebilir. Ancak ekonomik bir üretim için; kullanılacak hammaddenin kuru bazda en az %18-20 pentozan eşdeğeri furfural içermesi gerekmektedir. Ayrıca furfural fabrikasına uzaklık da, hammadde seçiminde önemli bir etkidir. Tüm bunların sonucunda; mısır koçanı, yulaf kabuğu ve pirinç kabuğu ticari değeri olan en önemli hammaddeler olarak sıralanabilir. C₅ şekerlerinden veya daha önceki maddelerden furfural oluşum mekanizması tam olarak belirlenememiştir. Olası yan tepkimelerden dolayı furfuralın tam olarak geri kazanılamaması, nicel olarak verimin kuramsal verimden daha düşük gerçekleşmesine neden olmaktadır. Çizelge 2.5'te bazı önemli furfural hammaddelerinde bulunan kuramsal furfural eşdeğeri pentozan yüzdeleri verilmektedir. Uygulamada verim kuramsal verimin yaklaşık %50-60'ına eşdeğerdir [15].

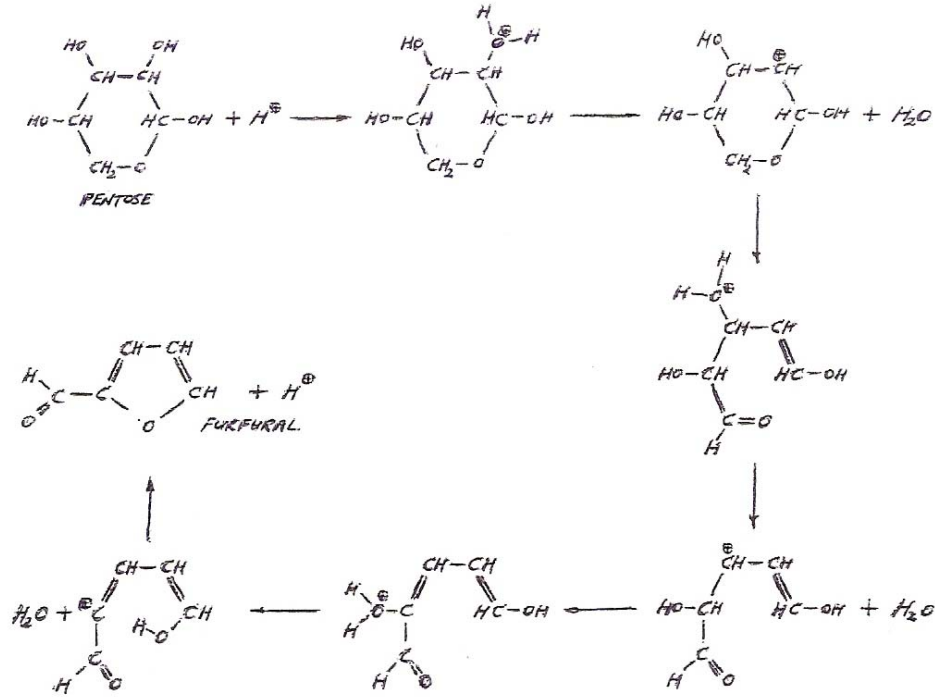
Çizelge 2.5. Furfural üretiminde kullanılabilen önemli hammaddelerde kuramsal pentozan eşdeğeri furfural yüzdeleri [15].

Hammade	Pentozan Eşdeğeri Furfural Yüzdesi (Kuru Bazda)
Mısır Koçanı	25-30
Fındık Kabuğu	25-30
Pamuk Çekirdeği Kabuğu	25-30
Ayçiçeği Tohum Kabuğu	25-30
Yulaf Kabuğu	20-30
Şeker Kamışı Artığı	15-20
Pirina Küspesi	15-20
Şeker Pancarı Küspesi	15-20
Pirinç Kabuğu	10-20

Furfural üretimi

Furfural üretiminde, hammadede bulunan pentozanlar hidroliz edilerek pentozlara (başlıca ksilan) dönüştürülür. Daha sonra 3 mol su çıkarılıp, halkalaştırılarak furfural elde edilir. Pentozandan furfural elde tepkimesi aşağıda gösterilmektedir.





Şekil 2.2. Pentozandan furfural oluşum tepkimesi [16].

Bütün süreçlerde, hammadde bir kapta, kuvvetli inorganik bir asitle etkileştirilir. Yüksek basınçlı buhar verilerek karışım ısıtılır. Ksiloz furfurale dönüştürülmeden önce diğer maddelerden ayrılabilir veya furfural bu ayırım yapılmadan elde edilebilir. Her iki durumda da pişirme basamağını etkileyen değişkenler sıvı/katı oranı, asit derişimi, zaman ve sıcaklıktır. Bu değişkenlerden herhangi biri, diğer değişken değerlerini uygun şekilde ayarlamak şartıyla geniş bir aralık içinde sabit alınabilir.

Literatür bilgileri bu değişkenlerin olası aralıklarını şöyle belirtmektedir:

1. Sıcaklık 100°C ile 290°C arasında bulunabilir. Düşük sıcaklıklar uygun tepkime zamanları için daha derişik asit gerektirir. Yüksek sıcaklıklar daha az asit veya daha kısa tepkime zamanını veya her ikisini de olanaklı kılar.

2. Sıvı/katı oranları 0,10 ile 0,25 arasında değişebilir. Yüksek sıvı/katı oranları sıvının katıdan sıkıştırılarak ayrılmasını gerektirebilir ve genellikle geri kazanım ve tekrar kullanım söz konusudur.
3. Katalizör olarak herhangi bir oksitleyici olmayan; mineral asit, kuvvetli bir organik asit veya bazı tuzlar kullanılabilir. Asitlerin aktivitesini arttırmak için asitlerle beraber bazı tuzlar kullanılabilir. Bazı şartlarda oluşan organik asitler furfural eldesini başlatmak için yeterli olabilir.
4. Tepkime iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir: Pentoza hidroliz ve daha sonra su çıkarma tepkimeleri ile iki basamaklı furfural eldesi veya her iki tepkimenin beraberce tek basamakta yapılması. Genellikle tek basamaklı furfural eldesi ekonomik bakımdan tercih edilmektedir.
5. Furfural, pişirme kazanında ya buharla ya da su veya başka bir çözücü ile özütleme yolu ile ayrılır. Diğer bazı süreçlerde furfuralın tepkime kabında, tepkime bitene kadar birikmesine izin verilir.
6. Pişirme kesikli veya devamlı sistemde yapılabilir. Zıt akımlı, devamlı işleme, iki veya daha fazla sayıdaki kesikli birimlerin seri olarak kullanılmaları ile yaklaşılabılır. Bu durumda buhar veya su hemen hemen tükenmiş tepkime kabına beslenir ve işleme en son sokulan pişirme kazanından terkeder [2].

Tipik tepkime koşullarına göre bir örnek olarak aşağıdaki değerler verilebilir:

Sülfürik asit yüzdesi: %5-10

Sülfürik asit/hammade oranı: 1,5 kg/100 kg

Buhar basıncı: 2,3-6,7 atm

Tepkime zamanı: 2 saat

Tepkime sonucu oluşan furfural buhar ile doğrudan etkileşimle damıtılır. Furfural-su-buhar-sıvı denge diyagramına göre, molce %9 furfural içeren sıvı ile dengede olan buhar, furfural bakımından sıvıya göre daha zengindir. Buna karşılık, %9'dan daha

az furfural içeren sıvılarla dengede olan buharlar, su bakımından sıvıya göre daha zengindir. Molce %1,8'den daha fazla furfural içeren, su bakımından zengin buharların yoğunlaşması ve oda sıcaklığına soğutulması sonucunda karışım iki tabakaya ayrılır. Aynı şekilde molce %25 (ağırlıkça %5,8) furfural içeren, furfural bakımından zengin buharların yoğunlaşması sonucu karışım iki tabakaya ayrılır.

Piştirme kabından çıkan buharlar yoğunlaştırıldıktan sonra bir sıyırma kolonuna beslenir. Sıyırma kolonunun tepesinden çıkan, furfural bakımından zengin buharlar yoğunlaştırıcıda soğutulur ve iki tabakaya ayrılır. Su bakımından zengin tabaka (molce %8 furfural), içindeki az miktardaki düşük kaynama noktalı maddelerden metanol kolonunda ayrılır ve furfuralın geri kazanımı için sıyırma kolonuna geri döndürülür. Molce %6 su içeren furfural bakımından zengin tabaka susuzlaştırma kolonuna gönderilir. Bu kolonun tepesinden su, dibinden furfural elde edilir.

Tepe ürünü yoğunlaştırılarak ayırma kabına ve böylece sisteme geri gönderilir. Katı atığın miktarı kuru bazda elde edilen furfuralın yaklaşık 7 katıdır. Bu atık özel fırınlarda yakılarak buhar elde edilebilir [2].

Kimyasal bileşimi Çizelge 2.6'da verilen katı atık, karışık gübreler için bir katkı maddesi olarak da kullanılabilir.

Çizelge 2.6. Tipik katı yakıt çözümlemesi [15].

	Mısır Koçanı, %	Yulaf Kabuğu, %
Protein	2,8	4,8
Eter Özütlemesi	4,3	3,3
Lif	51,4	57,6
Azotsuz Özütleme	38,5	24,2
Kül	3,0	10,1
P ₂ O ₅	0,11	0,34
K ₂ O	0,02	0,60
SiO ₂	1,26	6,58

Furfural üretimi konulu bilimsel çalışmalar

Furfural üretimi konulu bilimsel çalışmalarda, 1950'lerden günümüze dek yapılan kaynak taramasında görülmüştür ki;

Bitkisel atıkların temel bileşenlerinden olan hemiselülozların, ısı ve asit etkisi ile, yapı monomerleri olan şekerlere dönüşebilme özelliği, bilim adamlarını bitkisel atıklardan kimyasallar üretme yolunda çalışmalar yapmaya itmiştir. Etanol, ksilitol, furan türevleri; furfural, furfuril alkol, furonikpolilol, bu kimyasallardan bazılarıdır.

Furfural üretim çalışmalarının belli başlı iki ortak özelliği vardır:

1. Bitkisel atıkların hammadde olarak kullanılması,
2. En yüksek ve en ekonomik yani en uygun furfural üretim koşullarının araştırılması.

Bu iki amaç varlığında yapılan çalışmalarda görülmüştür ki;

Sawicki ve Engel'in çalışmalarında; azulen ayırıcı ile furfural ve furfuralın karbonhidrat türevlerinin üretimi incelenmiştir. Alifatik aldehytlerin, alkollerin ve 2-deoksi şekerlerin (indirgenmiş) ve türevlerinin düşük verim gösterdiği görülmüştür [17].

Kikic ve Cividini ise; furfural-su-asetik asit sisteminde iki basamaklı-özütlemeli sistemde uygun çözücü araştırması yapmış; bütiklorür, kloropentan, tetrakloroetilen, nitrometan, nitrobenzen, klorobenzen ve o-diklorobenzenin furfuralla ekstraksiyon koşullarını incelemişlerdir. Erime ve kaynama noktaları, yoğunlukları, viskoziteleri, bağıl uçuculukları ve su içerisindeki çözünürlükleri inceleyerek uygun çözücüye karar vermişler; en yüksek verim nitrobenzen ve o-diklorobenzende elde edilmiştir [18].

Coca ve Diaz'ın çalışmasında ise; furfural, su ve klorlanmış hidrokarbon (trikloroetilen, perkloroetilen, 1,2-dikloroetan, 1,1,1-trikloroetan ve 1,1,2-dikloroetan) ortamında, 25°C'de sıvı-sıvı dengesi incelenmiştir. Sonuçlar Brown tarafından geliştirilen Bachman yöntemiyle doğrulaştırılmıştır. Araştırmanın sonucunda 1,2-dikloroetan ve trikloroetilenin en yüksek verimi gösterdiği gözlenmiştir [19].

Sharma ve Sahgal; pirinç kabuğundan ve odun parçalarından furfural üretmiş, hidroliz basamağında asetik asit kullandıkları bu çalışmada, kızgın buhar yerine basınçlı su kullanarak, ısı gereksinimini azaltıp, üretim maliyeti düşürmeye çalışmışlardır [20].

Singh ve Sharma'nın çalışmasında ise; pirinç kabuğu ve küspeden, seyreltik asit (H_2SO_4) ve basınçlı su varlığında hidroliz sonucu furfural ve fermente edilebilir şeker üretimi incelenmiştir. Parçacık boyutu, katı/sıvı oranı, asit derişimi, tepkime süresi ve sıcaklığın furfural üretim verimi üzerine etkileri araştırılmıştır [21].

Sproull ve Arkadaşlarının; iki basamaklı-özütlemeli sistemde mısır koçanından furfural üretiminin inceledikleri bu çalışmada yüksek verim için furfuralın, oluşum anından hemen sonra uygun bir çözücüye alınması gereği saptanmış, 30 değişik çözücü ile yapılan çalışmalar sonucu en uygun çözücünün o-nitrotoluen olduğuna karar verilmiştir. Çalışma iyi sonuç vermiş ve furfural üretim maliyeti yarı değerine indirilmiştir [4].

Cabezas ve Barcena'nın çalışmasında ise; furfural, su sisteminin 2-metil-2-bütanol ve 2-etil-1-heksanol varlığında 25°C'de sıvı-sıvı dengesi incelenmiştir. Alınan sonuçlar, klorlanmış hidrokarbonlar dahilindeki furfural-su sisteminin sonuçlarıyla karşılaştırılmış; en yüksek verimin 2-metil-2-bütanol varlığında gerçekleştiği saptanmıştır [22].

Riera ve Arkadaşları; mısır koçanının basınçlı ve kesikli tepkime kabında hidrolizini incelemişler ve katalizör olarak basınçlı su ve seyreltik sülfürik asit kullanmışlardır.

Tepkime 140-200°C sıcaklık ve 350-1550 kPa basınç koşullarında gerçekleştirilmiştir. Furfural üretim verimi; tepkime sıcaklığı, parçacık boyutu, asit derişimi ve sıvı-katı oranının fonksiyonu olarak kaydedilmiştir [23].

Uhlemann ve Arkadaşları da; tepkime sıcaklığı ve besleme akımı debisini değiştirerek, furfural üretim sürecinin denetimi ve matematiksel uygunlaştırılması konusunda çalışmışlardır [24].

Abad ve Arkadaşlarının; okuliptüs ağacıdan alınan odun parçalarından furfural elde ettikleri bu çalışmada, 120-130°C'de çalışılmış, %0,2-0,4 HCl içeren %95'lik asetik asit kullanılmıştır. Tepkime süresince katı-sıvı miktarları ölçülmüş, tepkimeye katılmamış hemiselüloz ve şeker miktarları ile oluşan furfural miktarı kaydedilmiştir. Gerekli korelasyonlar yapıldıktan sonra sistemin kinetik modellemesi yapılmıştır [25].

Mansilla ve Arkadaşları ise; bir ve iki aşamalı tepkime koşullarında pirinç kabuğundan furfural üretimi incelenmişlerdir. Basınçlı kapta gerçekleştirilen tepkime; sıvı/katı oranları, sülfürik asit derişimi, değiştirilerek tekrarlanmış ancak yüksek verimde furfural üretilememiştir. İki basamaklı tepkimede ise (hidroliz + dehidrasyon) metal oksitler/klorürler dahilinde yine farklı sıvı/katı oranları ve sülfürik asit derişimlerinde furfural üretimine çalışılmış ve metalik katalizörlerin tepkime verimini yükselttiği gözlenmiştir [26].

Saraçoğlu, Mutlu ve Arkadaşlarının; ayçiçeği tohum kabuklarında ve mısır koçanında asit katalizli hemiselüloz hidrolizinin, 0,2 N ve 1 N sülfürik asit derişiminde ve 98-130°C sıcaklık aralığındaki kinetiğini inceledikleri bu çalışmada; hemiselüloz hidrolizinin hızlı ve yavaş basamaklarıyla, ksilozun birinci mertebeden bozunma modeli birleştirilerek tam bir kinetik modeli geliştirilmiştir [27].

Sarioğlu ise; ayçiçeği tohum kabuklarından, tek kademeli ve sıvı-sıvı özütlemeli yöntemle furfural ürettiği tez çalışmasında, hidroliz aşamasında sülfürik asit çözeltisi, özütleme aşamasında ise o-nitrotoluen çözeltisi ile çalışmıştır. Box-Wilson

deneysel tasarım yöntemi ile üretimin optimum koşullarını araştırmış ve 77,85 mg furfural / saat x g ayçiçeği tohum kabuğu üretim değeri için, 179,9°C sıcaklık, %4,76'lık sülfürik asit çözeltisi ve 15,9 ml sülfürik asit / g fındık kabuğu sıvı/katı oranı değişkenleri sonuçlarına ulaşmıştır [28].

Montane ve Arkadaşları; bu çalışmada zeytinyağı yapımından artakalan lignoselülozik yapıdaki zeytin çekirdeklerinden furfural üretimini incelenmiştir. Tepkime kriterleri; 0,05-0,25 mol⁻¹ seyreltik sülfürik asit, 220-240°C sıcaklık ve 5 dakikalık bekleme süreleridir. Tepkime tüp bombalı tepkime kabında gerçekleştirilmiş olup %50-%60 aralığında verim elde edilmiştir [29].

Arı ise; ayçiçeği tohum kabuklarından, sülfürik asit çözeltisi ile hidroliz ve o-nitrotoluen ile sıvı-sıvı özütlemesi yoluyla, iki kademeli furfural üretimi ve Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi ile optimum koşul araştırması amaçladığı tez çalışmasında; 0,21 g furfural/ saat x g ksiloz üretim değeri için, 175°C sıcaklık ve %4,9'luk sülfürik asit çözeltisi sonuçlarına ulaşmıştır [30].

Fındık kabuklarından, iki kademeli ve sıvı-sıvı özütlemeli yöntemle en uygun furfural üretim koşullarını araştırdığım lisans bitirme çalışmamda ise; yüksek sıcaklık ve seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile gerçekleştirdiğim hidroliz ve dehidrasyon basamaklarının ardından, o-nitrotoluen ile özütleme basamağı gerçekleştirilmiştir. Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi ile sistem optimum üretim koşulları; 0,31 g furfural / saat x g şeker üretim hızında, 184°C sıcaklık ve %2,4 asit olarak bulunmuştur [31].

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Deney Düzenleme

Bir ülkenin gelişmişliğinin ölçüsü tüketiminin ne kadarını kendi üretimiyle karşılayabildiğidir. Üretimde kalitenin, verimin sağlanabilmesinin en iyi yolu da denetime gidilmesidir. Deney düzenleme bilgisi işte bu aşamada üreticiye yardımcı olmaktadır. Gerek sanayide, gerekse tarımda ve diğer tüm bilim dallarında amaç verimliliği ve etkinliği arttırmak olunca deneysel çalışmanın yapılması zorunlu hale gelmektedir. Deneyin yapılması, nasıl yapılacağı sorusunu da beraberinde getirmektedir.

Doğada hiçbir olay tek başına ortaya çıkmamaktadır. Her olay bir ya da birden çok etkenin etkisi altındadır. Bu durumda deney karmaşıklaşmakta, incelenen değişken üzerinde istenmeyen etkilerin giderilmesi ya da denetimi çok zorlaşmaktadır. Deney düzenleme en basitinden en karmaşığına kadar bu tür sorulara yanıtlar sağlayan bir yöntemler topluluğudur [32].

3.2. Deneysel Tasarım

Kimya sanayinde, verimlilik ve etkinliği arttırmak amacıyla, süreç değişkenlerinin ve bu değişkenlerin ürün üzerindeki etkilerinin incelenmesi zorunludur. Deneysel tasarımlar özellikle böyle durumlarda kullanılır. Deneyler tamamlandıktan sonra regresyon analizi ile regresyon katsayıları saptanarak, değişkenlerin verim üzerindeki nicel etkisi belirlenir. Regresyon analizinde kullanılacak veriler ya işletme verileridir, ya da tasarlanmış deneyin sonuçlarıdır.

Tasarlanmış deneyler, gerçekçi bir analiz oluşturmada değişkenlerin tüm kombinasyonlarını içeren sistematik ve denetleyici deneylerdir [32].

3.3. Deneylerin Box – Wilson Yöntemi ile Tasarlanması

Teknolojik süreçlerin matematiksel modellemesi iki yöntemle yapılır. Bunlardan birisi çözümlemeli yöntemler (kuramsal yöntemler); yani madde ve enerji denklikleri temelinde, bütün donatımların fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alınarak yapılan matematiksel modellemelerdir. Diğeri ise deneysel yöntemlerdir. Çözümlemeli yöntemlerden, genellikle kuramsal süreçlerin yaratılması ve en uygun tasarımın yapılmasında yararlanılır [33].

İstatistiksel (sayılama) modelleme yöntemlerinden daha çok, belirlenen süreç değişkenlerine göre en uygun denetim sisteminin kullanılmasında yararlanılır. Bu istatistiki yöntemler içerisinde en etkin ve son yıllarda en fazla geliştirilmekte olanı, deneylerin çok etmenli tasarlanmasıdır. Bu yöntemler aslında en uygun yolun seçilmesini hedefleyerek, deneysel incelemelerin oluşturulmasına ve yapılmasına hizmet eder. Bu yöntemlerin yaratılmasında İngiliz R. Ficsher ve Amerikalı J. Box' un çalışmaları oldukça önemlidir.

Geleneksel yöntemle yapılan deneysel araştırmalarda, diğer değişkenlerin sabit değerlerine karşılık bir parametre değiştirilmekte ve dolayısıyla çok sayıda deney yapılması gerekmektedir. İstatistiksel tasarlama yönteminde ise deneylerin sayısı diğer yöntemlere oranla oldukça azdır. Doğruluk ise bir o kadar fazladır. Bu amaçla, sürecin matematiksel modelini verimli bir şekilde çıkartmak için, bir deneyler serisi geliştirilmiştir. Bu deneyler özellikle sanayi problemlerine uygulanabilir. Bu yöntemin geleneksel yöntemle göre üstünlüğü ise bütün değişkenlerin aynı zamanda değişimine bakılabilmesidir.

Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin değişkenlerinin belirlenmesi, en uygun tasarım matrislerinin oluşturulması ile elde edilir. Tasarım matrisinin oluşturulmasında aşağıdaki eşitlik kullanılarak, değişkenlerin kodlanmış değerleri hesaplanır ve modelin oluşturulmasında bu kodlanmış değerlerden yararlanılır [33].

$$U_i = (X_i - X_{i0}) / \Delta X_i \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

U_i = i değişkeninin kodlanmış değeri, X_{i0} = i değişkeninin ortalama değeri,

X_i = i değişkeninin gerçek değeri, ΔX_i = i değişkeninin adım aralığıdır.

Değişkenlerin kodlanmış değeri (+1), (-1) ve (0) olmak üzere üç değer taşıyabilir. Burada (+1) yüksek seviyeyi, (-1) düşük seviyeyi, (0) ise orta seviyeyi gösterir. Bu durum deney sonuçlarının boyutsuz şekilde işlenmesi olanağını sağlar ve hesaplamayı kolaylaştırır. Tasarım matrisleri oluşturulurken önce, her bir değişken için adım aralığı ve merkez (ortalama) değer belirlenir. (a) ve (-a) değerleri ise, her bir değişken için uç değerleri göstermektedir [34].

Tasarım deney sayısı (N_d) ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanır [33]:

$$N_d = 2^K + 2K + N_0 \quad K < 5 \quad (3.2)$$

$$N_d = 2^{(K-1)} + 2K + N_0 \quad K \geq 5 \quad (3.3)$$

Burada;

K = Değişken sayısı,

N_0 = Merkez noktada yapılan deney sayısıdır.

2. dereceden eksen üzerinde değişebilir tasarımda uç değer (a) hesaplaması da aşağıdaki gibidir:

$$a = 2^{K/4} \quad K < 5 \quad (3.4)$$

$$a = 2^{(K-1)/4} \quad K \geq 5 \quad (3.5)$$

İkinci dereceden üç değişkenli tasarım matrisinde değişken sayısı 3, merkez noktada yapılan deney sayısı 6 olup, toplam deney sayısı 20'dir. Üç değişken için a değeri ise 1,682'dir.

Çizelge 3.1' de üç değişkenli doğrusal olmayan tasarım matrisi verilmiştir, a değeri 1,682'dir.

Çizelge 3.1. Üç değişkenli ikinci dereceden bir tasarım matrisi [34].

Deney no	X_1	X_2	X_3	Gözlenen değer
1	1	1	1	Y_1
2	1	1	-1	Y_2
3	1	-1	-1	Y_3
4	1	-1	1	Y_4
5	-1	-1	-1	Y_5
6	-1	-1	1	Y_6
7	-1	1	1	Y_7
8	-1	1	-1	Y_8
9	a	0	0	Y_9
10	$-a$	0	0	Y_{10}
11	0	a	0	Y_{11}
12	0	$-a$	0	Y_{12}
13	0	0	a	Y_{13}
14	0	0	$-a$	Y_{14}
15	0	0	0	Y_{15}
16	0	0	0	Y_{16}
17	0	0	0	Y_{17}
18	0	0	0	Y_{18}
19	0	0	0	Y_{19}
20	0	0	0	Y_{20}

İstatistiksel modellerin kuruluşunda doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon denklemlerinin birinci ve ikinci dereceden polinomlarından yararlanılır. Örneğin iki değişkenli matematiksel modelin yazılışı şu şekildedir [33]:

a) Doğrusal model için:

$$Y = f(X) = A X_1 + B \quad (3.6)$$

Burada:

A = doğrusal modelin katsayısını

B = kaymayı ifade eder.

b) Doğrusal olmayan model için:

$$Y = f(X) = A + B X_1^2 + C X_2^2 + D X_1 + E X_2 + F X_1 X_2 \quad (3.7)$$

Burada:

A = kaymayı

D ve E = doğrusal olmayan modelin katsayılarını

B, C ve F = karesel modelin katsayılarını belirtir.

Modelin katsayılarını belirlemek için araştırmacının doğrultusunda bağımsız değişkenlerin her biri beş düzeyde belirtilir. Her bir değişken için bu beş düzeyin değeri değişkenlerin sayısına ve üzerinde çalışılacak aralığa bağlıdır.

Tasarım matrisinin kurulması Çizelge 3.1'deki ardışıklıkla yapılır. Araştırma bölgesi ve tasarım merkezi seçilir. Koordinat başlangıcı oraya yerleştirilir. Daha sonra her bir etmen için değişim aralığı seçilir. Tasarım merkezinin ve aralığının seçilmesi, ancak deney yapanın deneyiminden ve sürecin kuramsal tanımlanmasından ileri gelir. Tasarım kuralı üç çeşit kombinasyonu içerir. Bunlar; eksen noktaları, etken noktaları ve merkez (orta) noktalarıdır. Burada eksen noktaları, diğerleri merkez nokta

düzeyinde iken her bir değişkenin uç noktalarını içerir (alt ve üst sınır değerleri). Etken noktaları merkezden yaklaşık eşit uzaklıktaki düzey için yapılan deneydir. Deneysel hatayı azaltmak amacıyla, merkez (orta) noktalardaki deneyler genellikle üç ya da beş kez yinelenir [33].

Çizelge 3.2. Üç değişken için eksen, etken ve merkez noktaları ($a = 1.682$) [33].

Eksen Noktaları			Etken Noktaları			Merkez (Orta) Nokta		
X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3
A	0	0	1	1	1	0	0	0
-a	0	0	1	1	-1	0	0	0
0	a	0	1	-1	1	0	0	0
0	-a	0	1	-1	-1	0	0	0
0	0	a	-1	1	1	0	0	0
0	0	-a	-1	1	-1	0	0	0
			-1	-1	1			
			-1	-1	-1			

3.4. En Uygun İşletim Koşullarının Belirlenmesi İçin Yöntemler

En uygun işletim koşullarının belirlenmesi için kullanılan yöntemler, “kuramsal” ve “deneysel” olarak sınıflandırılabilir. Kuramsal yöntemler, maksimize ya da minimize edilecek bağımlı değişkenlerle, en uygun değerleri belirlenecek olan bağımsız değişkenler arasında oluşturulan doğrusal ya da doğrusal olmayan ilişkinin çözümlenmesini gerektirir. Ancak bu yöntemlerde, incelenecek bağımsız değişken sayısı arttıkça, çözüm zorlaşacaktır. Bunun yanı sıra deneysel hatalardan uzak bir inceleme oluşu, deney için zaman ve masraf gerektirmediği nedeniyle tercih edilmektedir [32].

Artan değişken sayısı ile birlikte; deney sayısı, harcanacak zaman ve masraf arttığı halde her bir bağımsız değişkenin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini tam olarak değerlendirme olanağı sağlayan deneysel yöntemler laboratuvar ortamlarında sıkça uygulanmaktadır. Deneysel yöntemlerin olumsuzluklarını ortadan kaldırmak üzere araştırmacılar, istatistiksel çözümlmeye dayanan ve deney sayısını azaltmayı amaçlayan etkili yöntemler geliştirmişlerdir. Bu incelemelerin ışığı altında deneysel yöntemler, “etkin deneyleme” ve “edilgen deneyleme” olarak sınıflandırılabilir. Etkin deneyleme; değişkenlerden birinin değişen değerlerinde, diğerlerinin sabit tutularak, bağımlı değişkenlerin en uygun değerlerini belirlemeye dayanır. Bu yöntem, değişken sayısı arttıkça deney sayısının artması ve değişkenlerin değişiminin etkilerini ortaya koyamayışı nedeniyle zayıf kalmaktadır.

Son yıllarda bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında regresyon modelinin deneysel yöntemlerle tanımlanması (edilgen deneyleme) ve istatistiksel çözümlme yöntemleriyle denenmesine dayalı iyileştirme yöntemlerinde gelişme görölmektedir. Edilgen deneyleme, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki doğrusal ya da doğrusal olmayan ilişkinin, oluşturulan deney tasarım matrisine göre yapılan ardışık deneylerle belirlenmesine dayanır. Bu yöntem, etkin deneylemeye göre daha az deney sayısı gerektirdiğinden en uygun değerlerin daha doğru bulunması açısından kullanışlıdır [32].

Bu çalışmada, furfural oluşum hızına etki eden sıcaklık, sıvı-katı oranı ve sülfürik asit yüzdesinin en uygun değerlerinin belirlenmesinde edilgen deneylemeye dayalı olan regresyon yöntemi kullanılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Tarımsal atıklardan fındık kabuğunun tek aşamada (asidik hidroliz + dehidrasyon ve o-nitrotoluen ile özütleme), sürekli karıştırmalı kesikli tepkime kabında furfurala dönüşümü için en uygun koşulların belirlendiği bu çalışmada, furfural üretim hızını etkileyen değişkenler sıvı/katı oranı, sıcaklık ve yüzde sülfürik asit derişimi olarak seçilmiştir. Seçilen bu değişkenlerin deneysel tasarımı Box-Wilson Yöntemi ile yapılmıştır. Deneysel furfural üretim hızları ve bu hızlara karşılık gelen bağımsız değişken üçlüleri Design Expert Programı ile incelenerek üretim model denkliği ve en uygun çalışma koşulları ile, bu koşullardaki üretim hızı belirlenmiştir. Deneysel çalışmada aşağıdaki sıra izlenmiştir:

4.1. Ön İşlemler

4.1.1. Öğütme

Fındık kabuklarının asidik hidrolizi sırasında, asidin polimerik yapıya daha iyi ulaşabilmesi amacıyla öğütülerek yüzey alanı genişletilmiştir. Çekiçli değirmende yapılan öğütme işleminin ardından elek analizi yapılmış, tepkime için en uygun boyut dağılımı (2. Elek Üstü) ile deneylere başlanarak homojen bir etkileşim yüzey alanı sağlamıştır. Elek analizi sonuçları aşağıdaki gibidir:

Çizelge 4.1. Elek analizi sonuçları

	1. Elek (d=1,19 mm)	2. Elek (d=0,40 mm)	3. Elek (d=0,25 mm)	Toplama Kabı
Miktar, gram	5,91	300,43	50,66	60,48
Ağırlıkça %	1,42	71,91	12,16	14,51

4.1.2. Fındık kabuğunda yüzde nem ve uçucu madde ölçümü

Duyarlı tartımı alınmış (0,1 mg duyarlılıkta) fındık kabuğu örnekleri, duyarlı tartımı alınmış kurutma kabı içerisinde, $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ etüvde, sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve % nem ve uçucu madde miktarı (uçucu esterler) aşağıdaki şekilde bulunmuştur ve deneysel çalışmanın tüm aşamalarında kuru bazda tartım alınmıştır:

$$\% \text{ nem ve uçucu madde} = \frac{((\text{kurutma kabı} + \text{örnek})_{\text{başlangıç, gram}} - (\text{kurutma kabı} + \text{örnek})_{\text{kurutma sonrası, gram}}) / \text{örnek ağırlığı, gram}}{1} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\% \text{ uçucu madde} = \frac{(22,8217 \text{ g} - 22,7829 \text{ g}) / 0,5168 \text{ g}}{1} \times 100 = 7,51$$

4.1.3. Bağımsız değişkenlerin çalışma ve adım aralıklarının belirlenmesi

Furfural oluşum hızına etkiyen bağımsız değişkenlerden sıcaklık için, çalışma ve adım aralığı; tarımsal atıklardan furfural üretimi hakkındaki kuramsal bilgiler ve furfural eldesi amacıyla yapılmış bilimsel çalışmalar ışığında (28,30,31) belirli olup aşağıdaki gibidir:

$$\text{Sıcaklık Aralığı (X}_1\text{)} = 160^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Merkez nokta} = 180^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Adım aralığı} = (180 - 160) = 20$$

Çalışma ve adım aralığı bilinmeyen sıvı/katı oranı için ise, belirlenmiş sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi merkez nokta değerlerinde ve değişik sıvı / katı oranlarında ön deneyler yapılmıştır. Ön deneyler sırasında kullanılan sülfürik asit miktarı 1,5 ml, o-nitrotoluen miktarı ise 3 ml'dir. Fındık kabuğu miktarları ise çalışılan sıvı/katı oranına bağlı olarak değişmektedir. Ön deneylerin sonuçları ve belirlenen sıvı/katı oranı çalışma ve adım aralığı aşağıdaki gibidir:

Çizelge 4.2. Sıvı/katı oranı ön deneyleri sonuçları

Sıvı/Katı Oranı (ml sülfürik asit / g findık kabuğu)	Absorbans (ABS-630 nm)	Üretim (mg furfural, 1 saat temelinde)
4,00	0,553	13,56
3,75	0,580	14,29
3,50	0,644	16,03
3,00	0,595	14,70
2,75	0,661	16,49
2,50	0,650	16,19
2,25	0,746	18,79
2,00	0,833	21,14
1,75	0,940	24,03
1,50	0,830	21,06
1,25	0,737	18,54
1,00	0,736	18,51
Seçilen Sıvı/Katı Oranı: 1,75		

Bu durumda belirlenen sıvı/katı oranı çalışma ve adım aralığı aşağıdaki gibidir:

$$\text{Sıvı-Katı Oranı Aralığı (X}_2\text{)} = 1,25 - 2,25 \text{ ml/g}$$

$$\text{Merkez Nokta} = 1,75 \text{ ml/g}$$

$$\text{Adım Aralığı} = (1,75 - 1,25) = 0,50$$

Sülfürik asit yüzdesi değişkeni için çalışma ve adım aralığı ise; sıcaklık değişkeni için olduğu gibi, tarımsal atıklardan furfural üretimi hakkındaki kuramsal bilgiler ve furfural eldesi amacıyla daha önce yapılmış bilimsel çalışmalar ışığında (27-29-30) belirli olup aşağıdaki gibidir:

$$\text{Sülfürik Asit Yüzdesi Aralığı (X}_3\text{)} = \text{Ağırlıkça; \%3 - \%7}$$

$$\text{Merkez nokta} = \%5$$

$$\text{Adım aralığı} = (5 - 3) = 2$$

Üç değişkenli ikinci dereceden Box-Wilson deney tasarım yöntemine göre bağımsız değişken çalışma noktalarının kodlanması

Merkez ve Etken noktalar için: $U_i = (X_i - X_{i0}) / \Delta X_i = -1, 0, 1$ (4.2)

Eksen noktalar için: $U_i = (X_i - X_{i0}) / \Delta X_i = -1,682, 1,682$ (4.3)

Burada,

U_i = i değişkeninin kodlanmış değeri,

X_{i0} = i değişkeninin ortalama değeri,

X_i = i değişkeninin gerçek değeri,

ΔX_i = i değişkeninin adım aralığıdır.

Merkez ve Etken noktaların belirlenmesi:

1,25 ml/g sıvı-katı oranı için; $U = (1,25 - 1,75) / 0,50 = -1$

1,75 ml/g sıvı-katı oranı için; $U = (1,75 - 1,75) / 0,50 = 0$

2,25 ml/g sıvı-katı oranı için; $U = (2,25 - 1,75) / 0,50 = 1$

160°C sıcaklık için; $U = (160 - 180) / 20 = -1$

180°C sıcaklık için; $U = (180 - 180) / 20 = 0$

200°C sıcaklık için; $U = (200 - 180) / 20 = 1$

%3' lük sülfürik asit çözeltisi için; $U = (3 - 5) / 2 = -1$

%5' lik sülfürik asit çözeltisi için; $U = (5 - 5) / 2 = 0$

%7' lik sülfürik asit çözeltisi için; $U = (7 - 5) / 2 = 1$

Eksen noktaların bulunması:

Sıcaklık için: $1,682 = (X_1 - 180) / 20 \rightarrow X_1 = 214^\circ\text{C}$

$-1,682 = (X_1 - 180) / 20 \rightarrow X_1 = 146^\circ\text{C}$

Sıvı-Katı Oranı için: $1,682 = (X_2 - 1,75) / 0,50 \rightarrow X_2 = 2,59 \text{ ml/g}$
 $-1,682 = (X_2 - 1,75) / 0,50 \rightarrow X_2 = 0,91 \text{ ml/g}$

Sülfürik Asit Yüzdesi için: $1,682 = (X_3 - 5) / 2 \rightarrow X_3 = \%8,4$
 $-1,682 = (X_3 - 5) / 2 \rightarrow X_3 = \%1,6$

Yukarıdaki hesaplamalara uygun, furfural üretimi tasarım matrisi aşağıdaki gibidir:

Çizelge 4.3. Üç değişkenli ikinci dereceden Box-Wilson edilgen deneyleme yöntemine göre furfural üretimi tasarım matrisi

Deney no	Sıcaklık (°C)	Sıvı / Katı Oranı (ml/g)	Yüzde Asit Derişimi (ml asit / 100 g)	X ₁	X ₂	X ₃
1	200	2,25	7	1	1	1
2	200	2,25	3	1	1	-1
3	160	2,25	3	-1	1	-1
4	160	2,25	7	-1	1	1
5	160	1,25	3	-1	-1	-1
6	160	1,25	7	-1	-1	1
7	200	1,25	7	1	-1	1
8	200	1,25	3	1	-1	-1
9	180	2,59	5	0	a	0
10	180	0,91	5	0	-a	0
11	214	1,75	5	a	0	0
12	146	1,75	5	-a	0	0
13	180	1,75	8,4	0	0	a
14	180	1,75	1,6	0	0	-a
15	180	1,75	5	0	0	0
16	180	1,75	5	0	0	0
17	180	1,75	5	0	0	0
18	180	1,75	5	0	0	0
19	180	1,75	5	0	0	0
20	180	1,75	5	0	0	0

4.1.4. Stok sülfürik asit çözeltisinin hazırlanması

Box-Wilson tasarım yöntemi ile belirlenen derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinin hazırlanması için öncelikle 1 litre %10'luk (ağırlıkça) stok sülfürik asit çözeltisi aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır.

$$m = V \times d \times (\text{ağırlıkça } \%) \quad (4.4)$$

$$100 \text{ g} = V \times 1,84 \text{ g / ml} \times 0,96$$

$$V = 56,61 \text{ ml}$$

56,61 ml H_2SO_4 1000 ml'lik balonjojeye, bir miktar saf su üzerine alınmış, üzeri 1000 ml çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan sülfürik asit çözeltisi Ek.1'de anlatıldığı şekilde ayarlanmış, normalitesi belirlenmiştir.

Hidroliz aşamasında kullanılacak sülfürik asit çözeltilerinin hazırlanması

Tepkimelerde kullanılacak %1,6, %3, %5, %7, %8,4 derişimlerindeki sülfürik asit çözeltileri %10 derişimindeki stok sülfürik asit çözeltisi kullanılarak aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır.

$$N_{\%10\text{'luk çözelti}} \times V_{\%10\text{'luk çözelti}} = N_{\text{hazırlanacak çözelti}} \times V_{\text{hazırlanacak çözelti}} \quad (4.5)$$

4.2. Asidik Hidroliz + Dehidrasyon Basamakları ve o-Nitrotoluen İle Özütleme

Lignoselülozik maddelerin yapısında bulunan hemiselülozların yüksek sıcaklıkta seyreltik asit ile hidrolizi sonucu oluşan şeker (ksiloz) furfurala çok kolay parçalanabilmektedir, ancak reçineleşme sonucu istenmeyen yan ürünler de oluşabilmektedir. Bu durum, furfuralın oluşum anından hemen sonra uygun bir çözücüye alınarak ortamdan uzaklaştırılması (sıvı-sıvı özütlemesi) ile önlenabilir. Bu uygun çözücüde aranan şartlar şunlardır:

Faz oluşumu gözlenebilmesi için sudan farklı bir yoğunluğu, furfural için dağılım katsayısının içinden çekileceği sudan daha yüksek olması ve özütleme işleminin ardından kolay ayrışabilmesi için furfuraldan yeterince farklı bir kaynama noktasına sahip olması gerekmektedir. Fiziksel özellikleri incelenirse; özütleme aşaması için en uygun çözücünün o-nitrotoluen olduğu görülür. 1,163 g/ml yoğunluğu ile sudan oldukça farklı olup özütleme için gerekli faz oluşumuna izin vermektedir. Furfural için dağılım katsayısı sudan 8,4 kat daha büyüktür yani furfuralın o-nitrotoluen fazına ilgisi su fazından 8,4 kat daha fazla olacaktır ve 221,7°C kaynama noktasıyla furfuralın kaynama noktasından (161,7°C) distilasyonla ayrılma işlemine izin verecek şekilde farklıdır.

Tek olumsuz yönü çok pahalı olmasıdır, ancak geri kazanımı mümkün olduğu için bu olumsuzluk ortadan kaldırılabilir. Yani hidroliz aşaması sırasında o-nitrotoluen ile özütleme aşaması yapılırsa bozunma ürünlerinin oluşumuna fırsat vermeden yüksek kalite ve verimde furfural elde edilebilir.

Çizelge 4.4. Furfural ve o-nitrotoluenin karşılaştırmalı fiziksel özellikleri

	Furfural	o-Nitrotoluen
Kaynama noktası (°C)	161,7	221,7
Erime noktası(°C)	- 38,7	- 3,9
Mol ağırlığı (kg/kmol)	98,08	137,14
Yoğunluğu (g/ml)	1,160 (20°C)	1,163 (20°C)
Buhar basıncı (mm Hg)	$\log (VP) = 5,85126 - (946,255 / (T,^{\circ}C + 96,072))$	
C _p (cal/g°C)	0,416 (20 – 100°C)	0,41
C _v (cal/g°C)	0,430 (175°C)	0,35 (221,7°C)
$\Delta H_{\text{buharlaşma}}$ (cal/g)	107,15 (161,7°C)	79,9 (220,4°C)
Kritik sıcaklık (K)	663,5	717,3
Kritik basınç (atm)	51,5	37,6
Kritik hacim (cm ³)	252,0	389,0
Aksentrik faktör	0,231	0,469

Tüm bu nedenlerden ötürü; sürekli karıştırılmalı, kesikli tepkime ile, tek aşamalı (hidroliz+dehidrasyon ve özütleme) furfural eldesinde özütleyici olarak o-nitrotoluen kullanılmasına karar verilmiştir.

Deneysel çalışma 1,5 × 8 cm boyutlarında, vidalı kapaklı silindirik çelik tepkime kapları içinde (Ek.3) ; istenilen sıcaklıklara ayarlanabilen yüksek sıcaklıklara duyarlı (300°C), dışarıdan karıştırma sistemli etüvde (Ek.4), 1 saat temelinde gerçekleştirilmiştir.

Belli boyut dağılımındaki fındık kabuklarından kuru bazda, 0,1 miligram hassasiyetle ve Box-Wilson furfural üretim tasarım matrisi sıvı / katı oranı değerlerine uygun şekilde alınan kuru bazda tartımlar, Ek.5'te verildiği üzere, tepkime kaplarına konulmuş; üzerlerine matris üçlüsünde belirlenen derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinden 1,5'er ml eklenmiş ve 3'er ml o-nitrotoluen eklentisinin ardından matris üçlüsündeki sıcaklık değerlerinde tepkimeler gerçekleştirilmiştir.

Fındık kabuğu, sülfürik asit ve o-nitrotoluenin tepkime kaplarına alınmasının ardından; tepkime sırasında sızdırmazlığın sağlanabilmesi için tüp kapaklarının iç yüzeylerine 230°C sıcaklığa kadar dayanma özelliğine sahip olan teflon conta geçirilerek, tüplerin ağızları da teflon bant ile sıkıca sarılmıştır. Teflon bant ve conta ile emniyete alınan tepkime kapları mengene sistemi ile iyice sıkıştırılmıştır.

Sızdırmazlığın sağlanmasının ardından; tasarım matris üçlülerinde belirlenen sıcaklık değerlerine kadar ısıtılmış etüvde deneysel çalışma başlatılmıştır. Lignoselüloz (fındık kabuğu), asit çözeltisi ve o-nitrotoluen etkileşimini arttırmak ve homojenliği sağlamak amacıyla tüpler düzenli olarak (her 5 dakikada bir 1 dakika) karıştırılmıştır.

Karıştırma sistemi; etüv dışına bağlantıyı sağlayan ince metal bir borunun dış ucunda bir çevirme kolu, etüv içinde kalan kısmında ise metal bir çember halinde vidalı tepkime kabı yerleştirme bölümünden oluşmaktadır. Karıştırma sistemine en fazla 4 örnek takılabilmektedir; bu durum merkez noktalardaki örneklerle, etken

noktalardaki aynı sıcaklıkta deneysel çalışma gerektiren örneklerin deneylerinde kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca deneysel sonuçlarının doğruluğunun artırılması amacıyla; merkez, etken ve uç nokta deneyleri kendi aralarında da 4'er kez tekrarlanmış, aritmetik ortalamaları alınmıştır.

Deney süresinin (1 saat) dolmasının ardından etüvün elektrik bağlantısı kesilerek, tepkime kapları soğuk su banyosuna alınıp üretim durdurulmuştur. Furfural örnekleri, yeterince soğumaları beklendikten sonra ince uçlu huni yardımı ile deney tüplerine aktarılmış ve su - o-nitrotoluen fazlarının iyice ayrışması için en az 1 gün beklenmiştir.

o-Nitrotoluenin sudan 8,4 kat daha fazla furfuralı çözme özelliği ve sıvı / sıvı oranının (o-nitrotoluen / asit) 2 olması nedeniyle 16,8'e yükselmiş, böylece su fazı içinde kalan furfural miktarı önemsenmeyecek boyuta gelmiştir. Sudan daha ağır olan o-nitrotoluen fazı, bir süre sonra dibe çökmüş, faz ayrımları iyice belirgin ve duru bir hale gelince alttaki o-nitrotoluen fazı temiz deney tüplerine aktarılmıştır.

o-Nitrotoluen fazları, spektrofotometrik çözümleme için oda sıcaklığında saklanmıştır.

4.3. Furfural Örneklerinin Spektrofotometrik Çözümlemesi

o-Nitrotoluen fazına geçen furfural ürünleri, referans o-nitrotoluen örneği ve temel karşılaştırmacı standart furfural örnekleri aşağıda belirtilen işlemlerden geçirilerek, 630 nm'de spektrofotometrik çözümlemeleri yapılmıştır. Dalga boyunun 630 nm seçilmesinin nedeni; furfuralın orsinol çözeltisindeki demir ile meydana getirdiği kompleksin, bu dalga boyunda ölçülebilmesidir.

Spektrofotometrik çözümlemede dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, kaynak örnek, temel karşılaştırmacı furfural örnekleri ve üretim furfural örneklerinin

çözümlemeye eş zamanlı hazırlanmaları ve su banyolarına eş zamanlı alınmalarıdır. Aksi halde, bekleme durumlarında, absorbands okumaları hatalı olmaktadır.

4.3.1. Çözümleme için örnek hazırlanması

Temiz ve ağzı kapalı deney tüplerine aktardığımız, o-nitrotoluen fazında furfural örneklerinden alınan 0,5'er ml'lik derişimler temiz deney tüplerine aktarılmıştır. Eş zamanlı olarak üzerlerine 4.5 ml saf su eklenmiş ve furfuralın özütlenmesi amacıyla (o-nitrotoluen fazından su fazına) 1'er dakika, elde, kuvvetlice çalkalama yapılmıştır. o-Nitrotoluen fazının dibe çökmesi ve karışımın iyice durulması beklendikten sonra üst fazların (su fazı) tam orta noktalarından (homojen örnek alımını sağlamak amacıyla) 1'er ml örnek alınarak yine temiz deney tüplerine aktarılmış, üzerlerine yine eş zamanlı olarak 5 ml orsinol belirteci eklenmiştir ve elde, kuvvetlice 1'er dakika çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda 25°C'de su banyosuna alınan tüplere 1 saatin sonunda 4'er ml etanol (%96'lık) eklenip çalkalama yapıldıktan sonra su banyosu işlemi tekrarlanmıştır. 1 saatin sonunda elde edilen örneklerin absorbandsları referans örneğe karşı 630 nm'de ölçülmüştür.

4.3.2. Orsinol belirtecinin hazırlanması

0,2 g orsinol $\text{CHC}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ ve 0,25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 11 N saf HCl çözeltisinin 500 ml'inde çözülmüştür.

4.3.3. Referans örnek hazırlanması

0,5 ml o-nitrotoluen alınarak üzeri saf suyla 5 ml'ye tamamlanmıştır. 1 dakika, elde, kuvvetlice çalkalanarak, oluşan su fazının orta noktasından 1 ml alınmıştır ve üzerine 5 ml orsinol belirteci eklenmiştir. Elde, kuvvetlice çalkalanarak homojenlik sağlanmış, 25°C'de su banyosunda 1 saat bekletildikten sonra 4 ml etanol eklenip çalkalama ve su banyosu işlemleri tekrarlanmıştır. 1 saatin sonunda elde edilen örneğin absorbandsı 630 nm'de sıfıra ayarlanmıştır.

4.3.4. Temel karşılaştırıcı furfural örneği hazırlanması

1 ml furfural çözeltisi alınıp hacim o-nitrotoluen ile 10 ml'ye tamamlanmış ve iyice çalkalanmıştır. Oluşan homojen karışımdan 0,5 ml alınarak, 4,5 ml o-nitrotoluen eklenmiş ve elde çalkalanmıştır. Oluşan yeni karışımdan 0,25, 0,50 ve 0,75 ml' lik örnekler alınmış ve 1 ml' ye o-nitrotoluen ile tamamlanmıştır. Oluşan son örneklerden 0,5'er ml derişimler alınarak üzerlerine eş zamanlı olarak 4,5 ml saf su eklenmiştir. Elde kuvvetlice çalkalama ardından üst fazların orta noktalarından 1'er ml alınmış, eş zamanlı 5 ml orsinol belirteci eklentisi ve kuvvetlice çalkalama ardından 1 saat 25°C'de su banyosunda bekletilmiştir. 1 saatin sonunda 4'er ml etanol eklenip elde çalkalama yapılmış ve 25°C'de su banyosunda 1 saat bekletilerek, 630 nm'de referans örneğe karşı absorbansları ölçülmüştür.

4.3.5. Spektrofotometrik çözümleme

Saf o-nitrotolueden su fazına seyreltilmiş referans örneğe karşın, o-nitrotoluen fazından su fazına seyreltilmiş temel karşılaştırıcı furfural örnekleri ile üretim furfural örneklerinin 630 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür. Temel karşılaştırıcı standart furfural örneklerinin 1 ml'sindeki furfural miktarları için okunan absorbans değerleri Çizelge 4.6'da, Box-Wilson furfural üretimi tasarım matrisi sıvı / katı oranı, sıcaklık ve % asit derişim değişkenlerine karşılık oluşan furfural örneklerinin 1 ml'sindeki furfural miktarları için okunan absorbans değerleri ise Çizelge 4.5'te verilmektedir. 1 ml'deki standart furfural miktarı (mg) hesapları Ek.6'da verildiği şekildedir.

Çizelge 4.5. Temel karşılaştırıcı furfural örneklerinin absorbans değerleri

Temel Karşılaştırıcı Furfural Örneği No	1 ml'deki Standart Furfural Miktarı (mg)	Absorbans Değeri (630 nm'de)
1	0,02871	0,360
2	0,05742	0,689
3	0,08613	1,030
4	0,11484	1,353

Çizelge 4.6. Box-Wilson furfural üretimi deney tasarım matrisi değişkenlerine karşılık üretilen furfural örneklerinin absorbans değerleri

Deney No	Sıcaklık (°C)	Sıvı / Katı Oranı (ml/g)	Sülfürik Asit Yüzdesi (ml asit / 100 g)	X ₁	X ₂	X ₃	Absorbans (630 nm)
1	200	2,25	7	1	1	1	0,492
2	200	2,25	3	1	1	-1	0,654
3	160	2,25	3	-1	1	-1	0,291
4	160	2,25	7	-1	1	1	0,631
5	160	1,25	3	-1	-1	-1	0,359
6	160	1,25	7	-1	-1	1	0,840
7	200	1,25	7	1	-1	1	0,560
8	200	1,25	3	1	-1	-1	0,817
9	180	2,59	5	0	a	0	0,728
10	180	0,91	5	0	-a	0	0,886
11	214	1,75	5	a	0	0	0,442
12	146	1,75	5	-a	0	0	0,344
13	180	1,75	8,4	0	0	a	0,580
14	180	1,75	1,6	0	0	-a	0,480
15	180	1,75	5	0	0	0	0,967
16	180	1,75	5	0	0	0	0,950
17	180	1,75	5	0	0	0	0,963
18	180	1,75	5	0	0	0	0,964
19	180	1,75	5	0	0	0	0,941
20	180	1,75	5	0	0	0	0,967

5. HESAPLAMALAR

Üç değişkenli ikinci dereceden Box-Wilson tek aşamada (asidik hidroliz + dehidrasyon ve o-nitrotoluen ile özütleme) furfural üretimi tasarım matrisine göre yapılan deneysel çalışmada amaç, sıvı / katı oranı, sıcaklık ve % asit derişimi bağımsız değişkenlerine karşın; bağımlı furfural üretim hızının (1 saat temelinde, mg furfural) sayısal çözümü ve en uygun bağımlı, bağımsız değişkenlerin belirlenmesidir.

Bu amaç doğrultusunda furfural örnekleri için temel karşılaştırmacı saf furfural örnekleri baz alınarak doğrusal model eşitliği çıkarılmıştır. SPSS Paket Programı kullanılarak çıkarılan bu denklikte; 0,011484 g/ml, 0,008613 g/ml, 0,005742 g/ml ve 0,002871 g/ml furfural içeren standart çözeltilerin furfural miktarları (mg) ve 630 nm’de okunan absorbans değerleri arasındaki ilişki eşitlik haline getirilmiş ve bu denklik kullanılarak her bir bağımsız değişkenlerine karşılık, bir saatlik deneysel çalışma sonucu oluşturulan, mg furfural miktarları bulunmuştur.

5.1. Furfural Örnekleri İçin Temel Karşılaştırmacı Absorbans Değerlerinden Yola Çıkarak Kalibrasyon Eğrisi Eşitliğinin Eldesi

Spektrofotometrik çözümlenmesi yapılmış, temel karşılaştırmacı standart furfural çözeltilerinin, g furfural / 1 ml örnek değerleri (Y) ile 630 nm’de okunmuş absorbansları (X), $Y = AX + B$ doğrusal model eşitliğiyle SPSS Paket Programı’nda çözümlenmiş, regresyonu yapılmış, 0,9999 doğruluk derecesinde, A-model katsayısıyla, B-kayma değerleri ve doğrusal model eşitliği aşağıdaki şekilde bulunmuştur:

$$A = 0,0086467$$

$$B = - 0,0002414$$

$Y = 0,0086467X - 0,0002414$	(5.1)
------------------------------	-------

5.2. Bağımsız Değişkenlerine Karşın Furfural Üretim Hızları

Üç değişkenli ikinci dereceden Box-Wilson tek aşamada (asidik hidroliz + dehidrasyon ve o-nitrotoluen ile özütleme) furfural üretimi deney tasarım matrisiyle belirlenen tüm bağımsız değişkenlerine karşılık 1 saat temelinde, mg furfural, furfural üretim hızları (bağımlı değişken) Çizelge 5.1’de verilmiştir. Furfural üretim hızlarının nasıl hesaplandığına ilişkin bir örnek ise Ek.7’de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Bağımsız değişkenlere karşın furfural üretim hızları

No	Sıcaklık (°C)	Sıvı/Katı Oranı (ml/g)	SülfürikAsit Yüzdesi (ml asit/100 g)	X ₁	X ₂	X ₃	Y _D (mg furfural, 1 saat temelinde) (3 ml o-nitrotoluen fazında furfural hacmi için)
1	200	2,25	7	1	1	1	12,04
2	200	2,25	3	1	1	-1	16,24
3	160	2,25	3	-1	1	-1	6,82
4	160	2,25	7	-1	1	1	15,64
5	160	1,25	3	-1	-1	-1	8,59
6	160	1,25	7	-1	-1	1	21,07
7	200	1,25	7	1	-1	1	13,80
8	200	1,25	3	1	-1	-1	20,47
9	180	2,59	5	0	a	0	18,16
10	180	0,91	5	0	-a	0	22,26
11	214	1,75	5	a	0	0	10,74
12	146	1,75	5	-a	0	0	8,20
13	180	1,75	8,4	0	0	a	14,32
14	180	1,75	1,6	0	0	-a	11,73
15	180	1,75	5	0	0	0	24,36
16	180	1,75	5	0	0	0	23,92
17	180	1,75	5	0	0	0	24,26
18	180	1,75	5	0	0	0	24,28
19	180	1,75	5	0	0	0	23,69
20	180	1,75	5	0	0	0	24,36

6. DENEYSEL ÇALIŞMANIN MODELLENMESİ, BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE EN UYGUN ÜRETİM KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

Fındık kabuğundan, kesikli ve tek aşamalı sistemde, özütlemeli yöntemle furfural üretiminde en uygun üretim koşullarının belirlenmesi temel amaçtır. Bu amaç doğrultusunda, deneysel sonuçlar Design Expert Programının deneme sürümü kullanılarak ele alınmış, üretim modeli çıkarılmış ve sistem için en uygun üretim koşulları belirlenmiştir.

Design Expert Programı, olası tüm Box-Wilson deney tasarım matrislerine uygun şekilde tasarlanmış ve sistem modellenmesi ile en uygun çalışma koşullarının belirlenmesine oldukça iyi cevap teşkil eden bir programdır. ANOVA Testi yardımı ile, girilen deneysel sonuçlar üzerinden, sistem için en uygun model eşitliğini ve doğruluk derecesini belirler ve ardından; sistem bağımsız değişkenlerinin en yüksek ve en düşük seviyeleri arasında bağımlı değişkenin cevabını inceleyerek, sistem için en uygun çalışma koşullarını saptar.

6.1. Deneysel Çalışmanın Modellenmesi ve Değerlendirilmesi

Üç değişkenli ikinci dereceden sistemimizin deneysel sonuçları (Box-Wilson tasarım matris üçlülere ve her matris üçlüsüne karşılık gelen furfural üretim hızları), Design Expert Programında 2^3 tam faktöriyel merkezi bileşen tasarımı seçilerek, programa girilmiş; ANOVA Testi ile sistem bağımsız değişkenlerinin furfural üretim hızları üzerindeki olası tüm etkileri ayrıntılı şekilde incelenmiş ve doğrusal olmayan regresyon analizi yapılmış, model eşitlikleri ve bu eşitlikler için R^2 (doğruluk derecesi) değerlerine ulaşılmıştır.

Program tarafından incelenen olası tüm etkileşimler ve ANOVA testi sonuçları Çizelge 6.1’de verilmektedir. Çizelgedeki P değeri her bir etkileşimin doğuracağı katsayının sistem için önemini belirtmektedir ve 0,05’ten daha küçük olan değerlerde

olası katsayısının sistem üzerinde büyük etkiye sahip olduğunu anlatmaktadır. 0,05'ten küçük değerlere sahip olan etkileşimler model eşitliklerinde karşımıza, sıfırdan farklı katsayılı olarak çıkmışlardır.

Çizelge 6.1. Sistem bağımlı değişkeni için ANOVA Testi sonuçları

	P Değeri
	1 saat temelinde Y, mg furfural modeli için
Model	< 0,0001
A, (Sıcaklık)	0,0020
B, (Sıvı/Katı Oranı)	0,0002
C, (Sülfürik Asit Yüzdesi)	0,0019
AxB	0,6650
AxC	< 0,0001
BxC	0,6702
A ²	< 0,0001
B ²	0,0006
C ²	< 0,0001

ANOVA Testi sonucunda; Y, mg furfural üretim hızı bağımlı değişkeni üzerinde X_1 (sıcaklık), X_2 (sıvı/katı oranı) ve X_3 (sülfürik asit yüzdesi) bağımsız değişkenlerinin etkileri ayrıntılı şekilde çözümlenmiş, üç değişkenli ikinci dereceden doğrusal olmayan model eşitliğine aşağıdaki şekilde ulaşılmıştır. Model eşitliğindeki A, B ve C değişkenleri sırasıyla, ilgili matris üçlüsündeki Sıcaklık Değeri, Sıvı / Katı Oranı ve Sülfürik Asit Yüzdesi için Box-Wilson kodlamalarını ifade etmektedir.

Y_M , 1 saat temelinde, mg furfural üretim hızı için (kodlu değerler ile):
($R^2 = 0,9873$)

$$Y_M = 24,12 + (1,08 \times A) - (1,47 \times B) + (1,08 \times C) + (0,15 \times A \times B) - (4,02 \times A \times C) - (0,15 \times B \times C) - (5,04 \times A^2) - (1,24 \times B^2) - (3,78 \times C^2) \quad (6.1)$$

Sistem bağımsız değişkenlerini Box-Wilson kodlamaları yerine gerçek değerleriyle model eşitliğinde yerlerine yazmak istersek eşitlik aşağıdaki hali almaktadır:

Y_M , 1 saat temelinde, mg furfural üretim hızı için (gerçek değerler ile):

($R^2 = 0,9873$)

$$Y_M = - 517,31975 + (5,06664 \times \text{SICAKLIK}) + (12,48936 \times \text{SIVI/KATI ORANI}) \\ + (28,35682 \times \text{ASİT YÜZDESİ}) + (0,015125 \times \text{SIC} \times \text{SIVI/KATI}) \\ - (0,10053 \times \text{SIC} \times \text{ASİT}) - (0,14875 \times \text{SIVI/KATI} \times \text{ASİT}) - (0,012602 \times \text{SIC}^2) \\ - (4,97415 \times \text{SIVI/KATI}^2) - (0,94595 \times \text{ASİT}^2) \quad (6.2)$$

ANOVA Testi çerçevesinde görülmüştür ki; üç değişkenli, tek aşamalı, sıvı özütleme kesikli furfural üretim sistemi için her bağımsız değişken (çalışma sıcaklığı, sıvı / katı oranı ve çalışılan sülfürik asit yüzdesi) tek tek önem teşkil etmektedir. İkili etkileşimlere bakarsak; sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi etkileşimi; sıcaklık ve sıvı/katı oranı, sıvı/katı oranı ve sülfürik asit yüzdesi etkileşimlerinden daha baskın rol oynamaktadır. Bağımsız değişkenlerin ikinci dereceden etkileşimlerinde ise yine sıvı / katı oranının ikinci dereceden etkileşiminin sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi yanında daha az öneme sahip olduğu görülmektedir. Bu durum bize sabit sıvı / katı oranında iki değişkenli ikinci dereceden sistemde de furfural üretilebileceğini göstermektedir. Ancak üç değişkenli sistemde sonuçlar daha hassas ve daha yüksek doğruluk derecesinde alınmaktadır.

Çizelge 5.1’de verilen deneysel sonuçları incelediğimizde de, 1 saat temelinde üretilen furfural miktarları üzerinde en önemli etkiye; çalışma sıcaklığı, sıvı / katı oranı ve çalışılan sülfürik asit yüzdesinin sahip olduğu görülmür.

Merkez nokta çalışmalarında ortalama 24,15 mg furfural elde edilmiştir. Sıcaklık ve asit derişimi için merkez noktalarda, sıvı / katı oranının alt ve üst eksen noktalarında yapılan çalışmalarda ise; sıvı / katı oranı üst eksen değerinde (2,59) 18,16 mg furfural, sıvı / katı oranı alt eksen değerinde (0,91) ise merkezi nokta üretim sonuçlarına daha yakın bir değer olan 22,26 mg furfural üretilmiştir elde edilmiştir. Bu durum bize sıvı/katı oranının düşük tutulduğu çalışmalarda daha yüksek üretim yapılabileceğini göstermektedir.

Merkez nokta ve sıcaklık alt eksen değer çalışmasında, 8,20 mg furfural üretilirken; merkez nokta ve sıcaklık üst eksen değer çalışmasında ise ancak 10,74 mg furfural üretilmiştir. Bu durum bize bir yandan düşük sıcaklıklarda yüksek üretimin mümkün olmadığını gösterirken; diğer yandan yüksek sıcaklıklarda bozunma sonucu reçineleşme meydana geldiğini ve ürün kaybına yol açtığını göstermektedir.

Etken nokta çalışmalarında, sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi değerleri aynı tutulup, sıvı/katı oranlarının alt ve üst etken noktalarında yapılan çalışmalarda; yüksek sıvı/katı oranında düşük üretim yapıldığı gözlenmektedir. Sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi üst etken nokta çalışmalarında; üst etken sıvı/katı oranında (2,25) 12,04 mg furfural üretilirken, alt etken sıvı/katı oranında (1,25) 13,80 mg furfural elde edilmiştir. Sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi alt etken nokta çalışmalarında; üst etken sıvı/katı oranında (2,25) 6,82 mg furfural üretilirken, alt etken sıvı/katı oranında (1,25) 8,59 mg furfural elde edilmiştir. Buradan çıkarabileceğimiz bir başka sonuç; sabit sıvı/katı oranında, sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi uygun şekilde arttırıldığında üretim değerinin artacağıdır.

Etken nokta çalışmalarında, sıcaklık ve sıvı/katı oranı değerleri aynı tutulup, sülfürik asit yüzdesinin alt ve üst etken noktalarında yapılan çalışmalarda ise düşük sülfürik asit yüzdesi-yüksek sıcaklık ve yüksek sülfürik asit yüzdesi-düşük sıcaklık etkileşimlerinde yüksek üretim yapılabildiği görülmüştür. Sıcaklık ve sıvı/katı oranı üst etken nokta çalışmalarında; üst etken sülfürik asit yüzdesinde (7) 12,04 mg furfural üretilirken, alt etken sülfürik asit yüzdesinde (3) 16,24 mg furfural elde edilmiştir. Sıcaklık ve sıvı/katı oranı alt etken nokta çalışmalarında; üst etken sülfürik asit yüzdesinde (7) 21,07 mg furfural üretilirken, alt etken sülfürik asit yüzdesinde (3) 8,59 mg furfural elde edilmiştir. Üst etken noktalarında birbirine daha yakın alt etken – üst etken sülfürik asit yüzdesi üretim sonuçlarına ulaşılırken; alt etken noktalarda sonuçlar giderek açılmıştır; bu da yüksek sıcaklıklarda meydana gelen polimerleşerek bozulmanın bir kez daha kanıtıdır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda

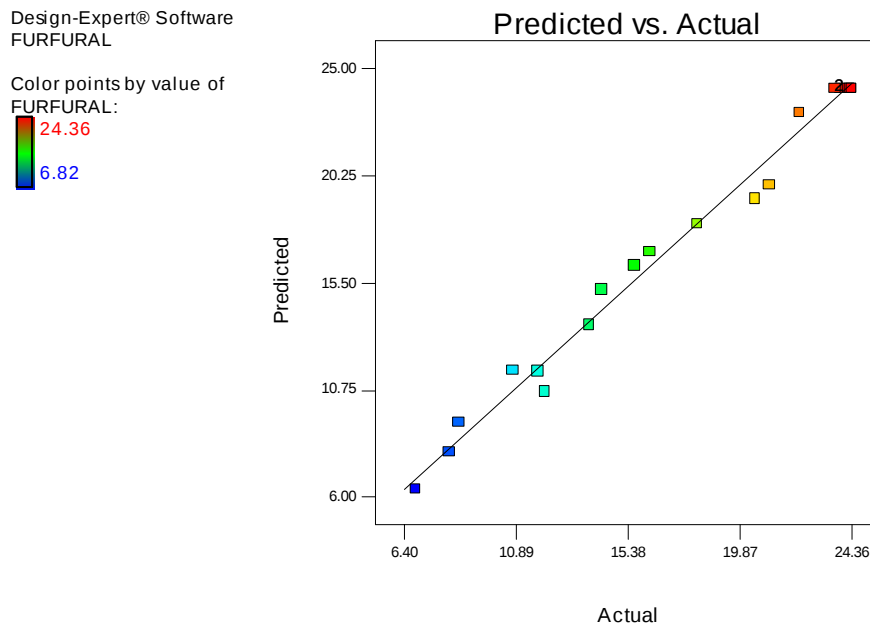
yüksek sülfürik asit yüzdesi ile üretimde oldukça yüksek değerler elde edilebilmektedir; bu durum enerji ekonomisi sağlamaktadır, ancak diğer yandan da kullanılan asitin maliyetini arttırmaktadır (sıvı/katı oranının alt etken değerleri yine burada da yüksek üretime yardımcıdır). Ancak hem sıcaklığın hem sülfürik asit yüzdesinin düşük olduğu durumlarda düşük üretim meydana gelmektedir. Bu da bize sıvı/katı oranının diğer değişkenlerle etkileşimlerinin, furfural üretiminde başrolden ziyade yardımcı rollerde olduğunu kanıtlamaktadır.

Etken nokta çalışmalarında, sıvı/katı oranı ve sülfürik asit yüzdesi değerleri aynı tutulup, sıcaklığın alt ve üst etken noktalarında yapılan çalışmalarda ise; sıvı/katı oranı ve sülfürik asit yüzdesi üst etken nokta çalışmalarında; üst etken sıcaklık değerinde (200°C) 12,04 mg furfural üretilirken, alt etken sıcaklık değerinde (160°C) 15,64 mg furfural elde edilmiştir. Sıvı/katı oranı ve sülfürik asit yüzdesi alt etken nokta çalışmalarında; üst etken sıcaklık değerinde (200°C) 20,47 mg furfural üretilirken, alt etken sıcaklık değerinde (160°C) 8,59 mg furfural elde edilmiştir. Bu durum bize; yüksek sülfürik asit yüzdesinde yüksek sıcaklıkta bozunma nedeniyle daha az üretime ulaşıldığını, sıvı/katı oranı etkileşimlerinin yine çok etkin olmadığını ve ayrıca düşük sülfürik asit yüzdesinde yüksek sıcaklıklarda, düşük sıcaklık değerine göre ve sistem içerisinde de yüksek bir üretime ulaşıldığını ve sıvı/katı oranının düşük değerinin burada da üretimi arttırıcı yönde etkisini kanıtlamaktadır.

Bu sonuçlardan da anlamaktayız ki; furfural üretiminde önemli olan sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesinin doğru etkileşimini yakalamaktır. Bu etkileşimi yakalayabildiğimiz anda sıvı/katı oranı da düşük değerleriyle bize verimi attırıcı bir yardımcıdır.

Ulaşılan R^2 değeri ise; regresyon modelindeki bağımlı değişkenin ortalamadan sapmalarının, deneysel olarak elde edilen bağımlı değişkenlerin ortalamadan sapmalarına oranı olarak ifade etmektedir. R^2 değerinin 0,7 ile 1,0 aralığında olması modelin doğru kabul edilebilirliği hakkında bilgi vermektedir.

Y_M , 1 saat temelinde, mg furfural modeli için bulunan R^2 0,9873 değeri; furfural üretim hızları için oluşturduğumuz modelin bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki ilişkiyi oldukça yüksek bir doğrulukla ifade ettiğini ve deneysel çalışmanın doğru kabul edilebilirliğini kanıtlamaktadır. Şekil 6.1’de görülen deneysel sonuçlar ile model furfural üretim hızlarının eşitlik eğrisi de bu duruma en iyi örnektir.



Şekil 6.1. Deneysel sonuçlar ile model furfural üretim hızlarının eşitlik eğrisi

Deneysel üretim miktarlarının, model üretim miktarlarından % sapma yorumunu yapmamız durumunda ise; Çizelge 6.2’deki değerlere ulaşmaktayız. Deneysel üretim değerlerinin, model üretim değerlerinden sapmasının nedeni; model doğruluk derecesinin % 100 yerine, % 98,73 olmasıdır. Kuramsal olarak, %10’dan daha fazla bir sapma istenmemektedir. Aksi sonuç sadece; 200^oC sıcaklık, 2,25 sıvı/katı oranı ve %7’lik sülfürik asit çözeltisi ile yapılan deneylerde alınmıştır ki; bunun nedeni hem sıcaklığın, hem sülfürik asitin yüksek değerlerinde, yüksek sıvı/katı oranının da etkisi ile bozunma ürünlerinin çoğalmasıdır.

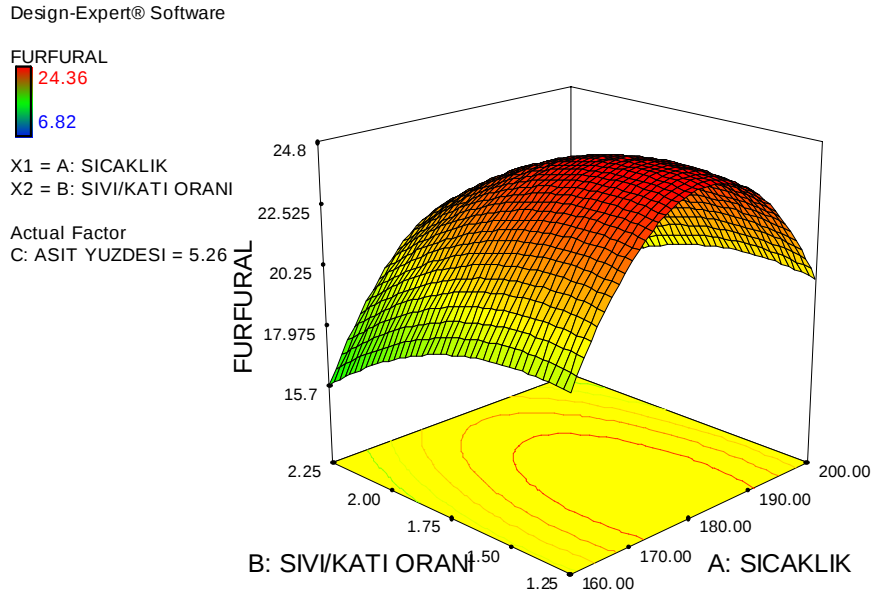
Çizelge 6.2. Deneysel üretim miktarlarının, model üretim miktarlarından yüzde sapması

No	Çalışma Koşulları	Üretim _{DENEY}	Üretim _{MODEL}	% Sapma
1	200°C - 2,25 Sıvı/Katı - %7	12,04	10,72	+12,31
2	200°C - 2,25 Sıvı/Katı - %3	16,24	16,90	-3,91
3	160°C - 2,25 Sıvı/Katı - %3	6,82	6,40	+6,56
4	160°C - 2,25 Sıvı/Katı - %7	15,64	16,31	-4,11
5	160°C - 1,25 Sıvı/Katı - %3	8,59	9,35	-8,13
6	160°C - 1,25 Sıvı/Katı - %7	21,07	19,85	+6,15
7	200°C - 1,25 Sıvı/Katı - %7	13,80	13,66	+1,02
8	200°C - 1,25 Sıvı/Katı - %3	20,47	19,24	+6,39
9	180°C - 2,59 Sıvı/Katı - %5	18,16	18,13	+0,17
10	180°C - 0,91 Sıvı/Katı - %5	22,26	23,08	-3,55
11	214°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	10,74	11,68	-8,05
12	146°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	8,20	8,05	+1,86
13	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %8,4	14,32	15,24	-6,04
14	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %1,6	11,73	11,60	+1,12
15	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	24,36	24,12	+1,00
16	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	23,92	24,12	-0,83
17	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	24,26	24,12	+0,58
18	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	24,28	24,12	+0,66
19	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	23,69	24,12	-1,78
20	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	24,36	24,12	+1,00

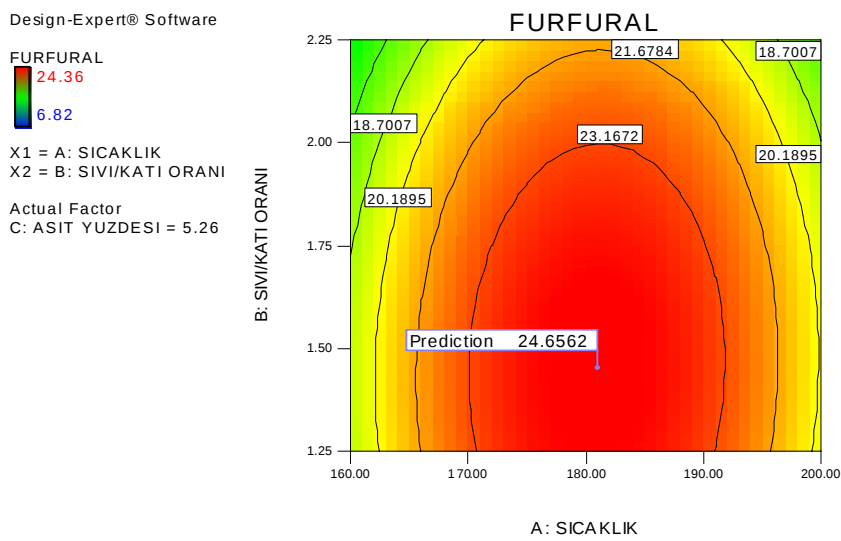
6.2. Sistem İçin En Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Sistem için en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi amacıyla; Design Expert Programında, bağımsız değişkenlerin birbirleri ile etkileşimlerine furfural üretim hızının verdiği cevaplar dikkate alınarak, üç boyutlu cevap yüzey eğrileri ve yükselti grafikleri çizilmiş ve üretim için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde iki bağımsız değişken çifti etkileşimine karşın, üçüncü bağımsız değişkenin en uygun çalışma koşulu gözlenmektedir. Yükselti grafikleri ise cevap

yüzey eğrilerinin üstten görünümüdür. Sıvı/Katı Oranı-Sıcaklık, Sıvı/Katı Oranı-Sülfürik Asit Yüzdesi ve Sıcaklık-Sülfürik Asit Yüzdesi etkileşimleri cevap yüzey eğrileri ve yükselti grafikleri aşağıdaki gibidir:



Şekil 6.2. Sıcaklık – sıvı/katı oranı üç boyutlu cevap yüzey eğrisi



Şekil 6.3. Sıcaklık – sıvı/katı oranı yükselti grafiği

Design-Expert® Software

FURFURAL

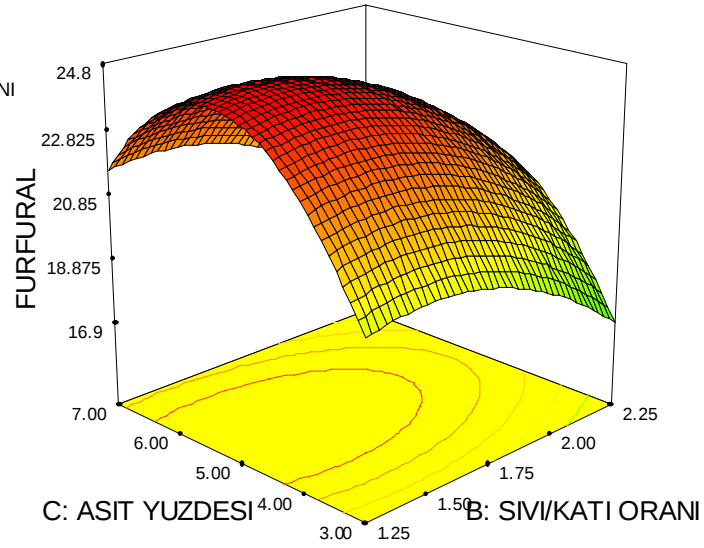
24.36

6.82

X1 = B: SIVI/KATI ORANI
X2 = C: ASIT YUZDESİ

Actual Factor

A: SICAKLIK = 180.90



Şekil 6.4. Sıvı/katı oranı – sülfürik asit yüzdesi üç boyutlu cevap yüzey eğrisi

Design-Expert® Software

FURFURAL

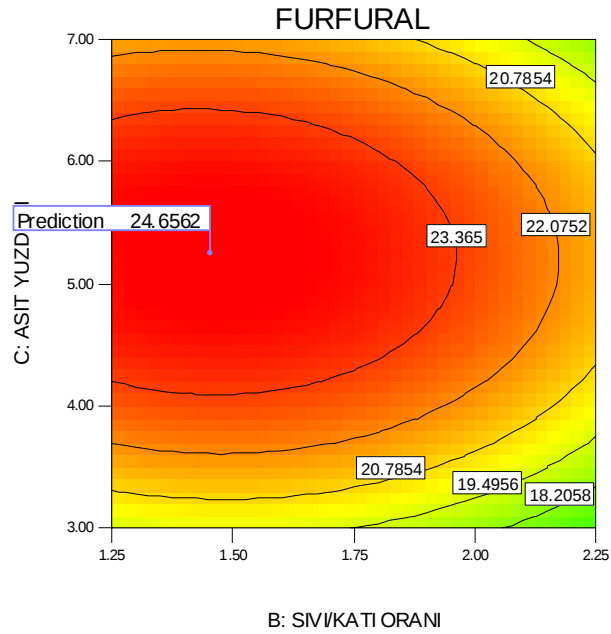
24.36

6.82

X1 = B: SIVI/KATI ORANI
X2 = C: ASIT YUZDESİ

Actual Factor

A: SICAKLIK = 180.90



Şekil 6.5. Sıvı/katı oranı – sülfürik asit yüzdesi yükselti grafiği

Design-Expert® Software

FURFURAL

24.36

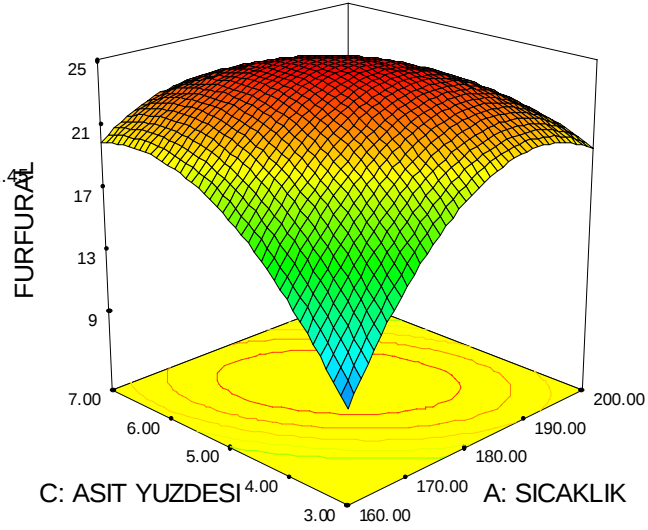
6.82

X1 = A: SICAKLIK

X2 = C: ASIT YUZDESİ

Actual Factor

B: SIVI/KATI ORANI = 1.45



Şekil 6.6. Sıcaklık – sülfürik asit yüzdesi üç boyutlu cevap yüzey eğrisi

Design-Expert® Software

FURFURAL

24.36

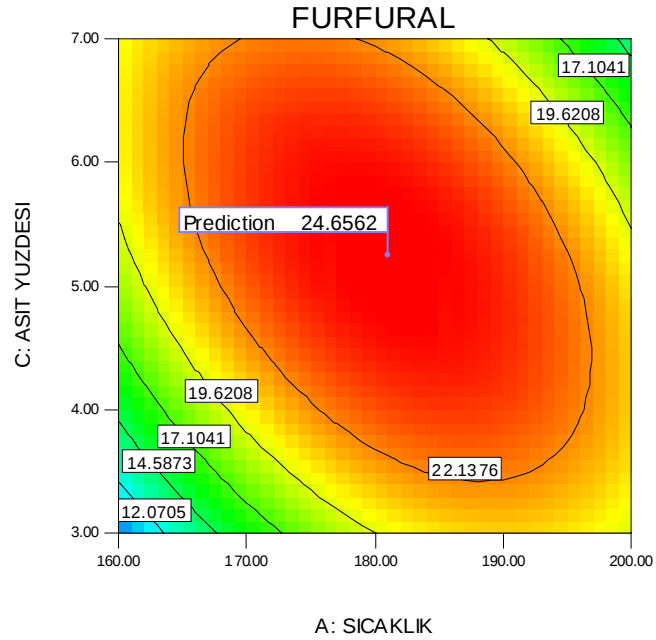
6.82

X1 = A: SICAKLIK

X2 = C: ASIT YUZDESİ

Actual Factor

B: SIVI/KATI ORANI = 1.45



Şekil 6.7. Sıcaklık – sülfürik asit yüzdesi yükselti grafiği

Cevap yüzey eğrileri ve yükselti grafiklerindeki renk değişimleri üretimin artışına göre maviden kırmızıya doğru ilerlemektedir. Üç boyutlu cevap yüzey eğrilerinde, bağımsız değişken ikililerinin verdiği en üst nokta; üçüncü bağımsız değişken için optimum üretim değerini vermektedir. Yükselti grafiklerinde ise kırmızı bölgede işaretli olan “en yüksek üretim değerini”, x ve y eksenleriyle kesiştirdiğimizde, her iki bağımsız değişken için optimum çalışma değerlerine ulaştığımızı görmekteyiz.

Cevap yüzey eğrileri ve yükselti grafiklerinin yukarıda anlatıldığı şekilde incelenmesinin ardından, sistem için en uygun çalışma koşulları; 24,66 mg furfural üretiminde, 180,92°C tepkime sıcaklığı, 1,45 sıvı-katı oranı ve % 5,26’lık sülfürik asit çözeltisi kullanımıdır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sürekli karıştırmalı kesikli tepkime ile, tek aşamalı (asidik hidroliz + dehidrasyon ve o-nitrotoluen ile sıvı özütlemesi) furfural üretimi için deneysel düzenlemede, Box-Wilson üç değişkenli ikinci dereceden deney tasarım yönteminden yararlanılmıştır. Özütleme için o-nitrotoluen / sülfürik asit oranı sabit ve 2 alınan sistemin bağımsız değişkenleri; sıvı / katı oranı, sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesidir. Bağımlı değişken ise; saatte oluşan mg furfural miktarıdır. Deney koşulları ve deneysel sonuçlarının ayrıntılı gösterimi aşağıdaki gibidir:

Çizelge 7.1. Deneysel çalışmanın ayrıntılı sonuçları

No	Sıcaklık (°C)	Sıvı/Katı (ml/g)	Sülfürik Asit Yüzdesi (ml asit/100 g)	X ₁	X ₂	X ₃	ABS (630 nm)	Y _D mg furfural, 1 saat temelinde (3 ml o-nitrotoluen fazı için)
1	200	2,25	7	1	1	1	0,492	12,04
2	200	2,25	3	1	1	-1	0,654	16,24
3	160	2,25	3	-1	1	-1	0,291	6,82
4	160	2,25	7	-1	1	1	0,631	15,64
5	160	1,25	3	-1	-1	-1	0,359	8,59
6	160	1,25	7	-1	-1	1	0,840	21,07
7	200	1,25	7	1	-1	1	0,560	13,80
8	200	1,25	3	1	-1	-1	0,817	20,47
9	180	2,59	5	0	a	0	0,728	18,16
10	180	0,91	5	0	-a	0	0,886	22,26
11	214	1,75	5	a	0	0	0,442	10,74
12	146	1,75	5	-a	0	0	0,344	8,20
13	180	1,75	8,4	0	0	a	0,580	14,32
14	180	1,75	1,6	0	0	-a	0,480	11,73
15	180	1,75	5	0	0	0	0,967	24,36
16	180	1,75	5	0	0	0	0,950	23,92
17	180	1,75	5	0	0	0	0,963	24,26
18	180	1,75	5	0	0	0	0,964	24,28
19	180	1,75	5	0	0	0	0,941	23,69
20	180	1,75	5	0	0	0	0967	24,36

Deneysel sonuçları irdelediğimizde; 1 saat temelinde üretilen furfural miktarları üzerinde en önemli etkiye çalışma sıcaklığı, sıvı/katı oranı ve çalışılan sülfürik asit yüzdesinin sahip olduğu görülür. Uygun sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi değerlerinde düşük sıvı/katı oranı değeri de üretimi arttırıcı rol oynamaktadır. Ancak uygun sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi değerleri seçilmediğinde, sıvı/katı oranının diğer değişkenlerle etkileşimi etkisiz bir parametre haline gelmektedir. Sıcaklığın her iki uç değeri de üretimi olumsuz etkilemektedir. Sülfürik asit yüzdesi ve sıvı/katı oranının en uygun etkileşiminde dahi yüksek sıcaklık polimerleşerek bozunmaya, düşük sıcaklık ise yetersiz üretime sebep olmaktadır. Uygun ve sabit bir sıvı/katı oranında sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesi de uygun şekilde arttırıldığında üretimde verim de artmaktadır. Verimi arttırmanın diğer bir yolu ise yüksek sıcaklık – düşük sülfürik asit yüzdesi veya düşük sıcaklık – yüksek sülfürik asit yüzdesi ikilileridir (her iki durumda da sıvı/katı oranının düşük değerlerinde üretime yardımcı bir davranışı gözleyebiliriz). Bu durum polimerleşmenin önüne geçmekte; düşük sıcaklık– yüksek sülfürik asit yüzdesi seçildiğinde enerji tasarrufu da sağlamaktadır, ama bir yandan da kullanılan asit maliyeti de artmaktadır.

Bu sonuçlardan da anlamaktayız ki; furfural üretiminde önemli olan sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesinin doğru etkileşimini yakalamaktır. Bu etkileşimi yakalayabildiğimiz anda sıvı/katı oranı da düşük değerleriyle bize verimi arttırıcı bir yardımcıdır. Doğru etkileşim yüksek sıcaklık ve düşük sülfürik asit yüzdesinde, düşük sıvı/katı oranıdır.

Deneysel sonuçların Design Expert Programında çözümlenmesi ile; 1 saat temelinde oluşan mg furfural miktarının, 0,9873 doğruluk derecesine sahip ve gerçek bağımsız değişken değerleriyle;

$$\begin{aligned}
 Y_M = & - 517,31975 + (5,06664 \times \text{SICAKLIK}) + (12,48936 \times \text{SIVI/KATI ORANI}) \\
 & + (28,35682 \times \text{ASİT YÜZDESİ}) + (0,015125 \times \text{SIC} \times \text{SIVI/KATI}) \\
 & - (0,10053 \times \text{SIC} \times \text{ASİT}) - (0,14875 \times \text{SIVI/KATI} \times \text{ASİT}) - (0,012602 \times \text{SIC}^2) \\
 & - (4,97415 \times \text{SIVI/KATI}^2) - (0,94595 \times \text{ASİT}^2) \quad (7.1)
 \end{aligned}$$

model eşitliğine uygun şekilde üretildiği kanıtlanmıştır.

Sistem için en uygun çalışma koşullarının saptanmasında; bağımsız değişkenlerin birbirleri ile etkileşimlerine furfural üretim hızının verdiği cevaplar dikkate alınarak, üretim için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Bu amaçla; üç boyutlu cevap yüzey eğrileri ve yükselti grafikleri çizilmiştir ve optimum çalışma koşulları 180,92°C’de, %5,26’lık asit derişimi ve 1,45 sıvı / katı oranıyla saatte 24,66 mg furfural üretimi olarak belirlenmiştir.

Model eşitliğinin ANOVA testinde (Çizelge 6.1) değerlendirilmesinin ardından görülmüştür ki; A (sıcaklık), B (sıvı/katı oranı) ve C (sülfürik asit yüzdesi) bağımsız değişkenlerinin ardından üretim sistemi için önemli değişken etkileşimleri; AC, A², B² ve C²’dir. Geri kalan AB ve BC değişken etkileşimleri model denkliği için ihmal edilebilir öneme sahiptir ve bu iki değişken etkileşimini eleyerek indirgenmiş model eşitliği aşağıdaki gibidir:

Y_{IND.M}, 1 saat temelinde, mg furfural üretim hızı için indirgenmiş model eşitliği: (gerçek değerler ile), (R² = 0,9873)

$$\begin{aligned} Y_{IND.M} = & - 520,78256 + (5,09311 \times SIC) + (14,46811 \times SIVI/KATI) \\ & + (28,09651 \times ASİT\%) - (0,10053 \times SIC \times ASİT) - (0,012602 \times SIC^2) \\ & - (4,97415 \times SIVI/KATI^2) - (0,94595 \times ASİT\%^2) \end{aligned} \quad (7.2)$$

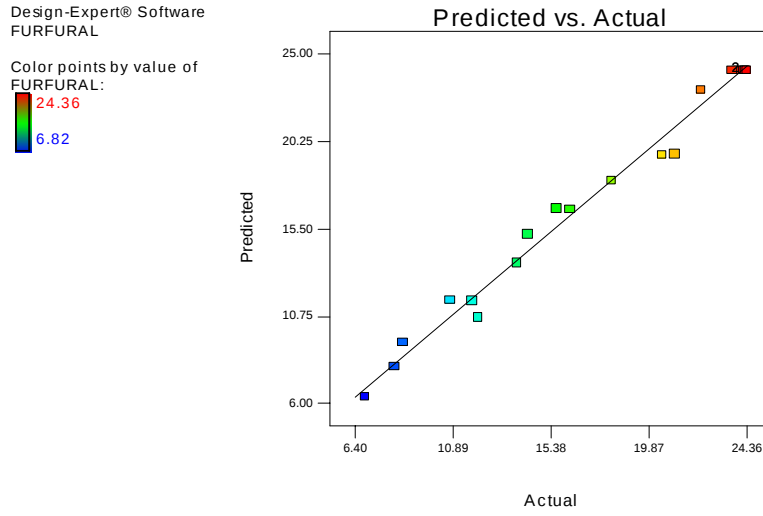
Y_{IND.M}, 1 saat temelinde, mg furfural üretim hızı için indirgenmiş model eşitliği: (kodlu değerler ile), (R² = 0,9873)

$$\begin{aligned} Y_{IND.M} = & 24,12 + (1,08 \times A) - (1,47 \times B) + (1,08 \times C) - (4,02 \times A \times C) \\ & - (5,04 \times A^2) - (1,24B^2) - (3,78 \times C^2) \end{aligned} \quad (7.3)$$

Deneyisel üretim miktarlarının, indirgenmiş model üretim miktarlarından sapma yorumu ve deneyisel sonuçlar ile indirgenmiş model furfural üretim hızlarının eşitlik eğrisi ise aşağıdaki gibidir:

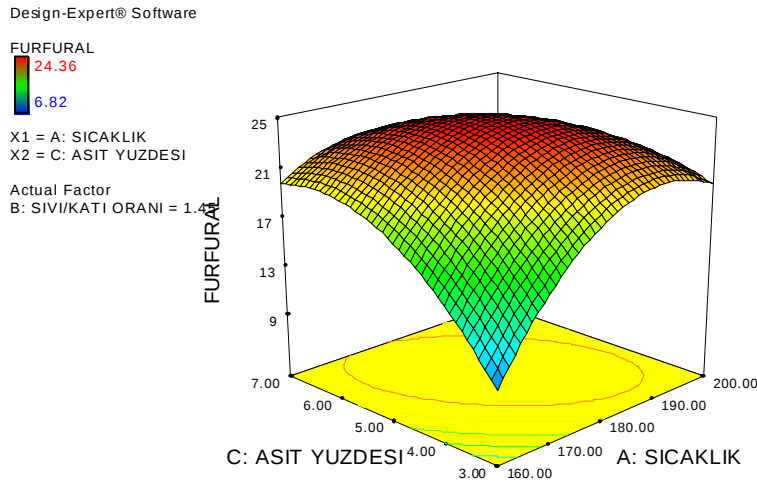
Çizelge 7.2. Deneysel üretim miktarlarının, indirgenmiş model üretim miktarlarından sapması

No	Çalışma Koşulları	Üretim _{DENEY}	Üretim _{MODEL}	% Sapma
1	200°C - 2,25 Sıvı/Katı - %7	12,04	10,72	+12,31
2	200°C - 2,25 Sıvı/Katı - %3	16,24	16,60	-2,17
3	160°C - 2,25 Sıvı/Katı - %3	6,82	6,40	+6,56
4	160°C - 2,25 Sıvı/Katı - %7	15,64	16,61	-5,84
5	160°C - 1,25 Sıvı/Katı - %3	8,59	9,34	-8,03
6	160°C - 1,25 Sıvı/Katı - %7	21,07	19,55	+7,77
7	200°C - 1,25 Sıvı/Katı - %7	13,80	13,66	+1,02
8	200°C - 1,25 Sıvı/Katı - %3	20,47	19,54	+4,76
9	180°C - 2,59 Sıvı/Katı - %5	18,16	18,13	+0,17
10	180°C - 0,91 Sıvı/Katı - %5	22,26	23,08	-3,55
11	214°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	10,74	11,68	-8,05
12	146°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	8,20	8,05	+1,86
13	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %8,4	14,32	15,24	-6,04
14	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %1,6	11,73	11,60	+1,12
15	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	24,36	24,12	+1,00
16	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	23,92	24,12	-0,79
17	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	24,26	24,12	+0,58
18	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	24,28	24,12	+0,66
19	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	23,69	24,12	-1,78
20	180°C - 1,75 Sıvı/Katı - %5	24,36	24,12	+1,00

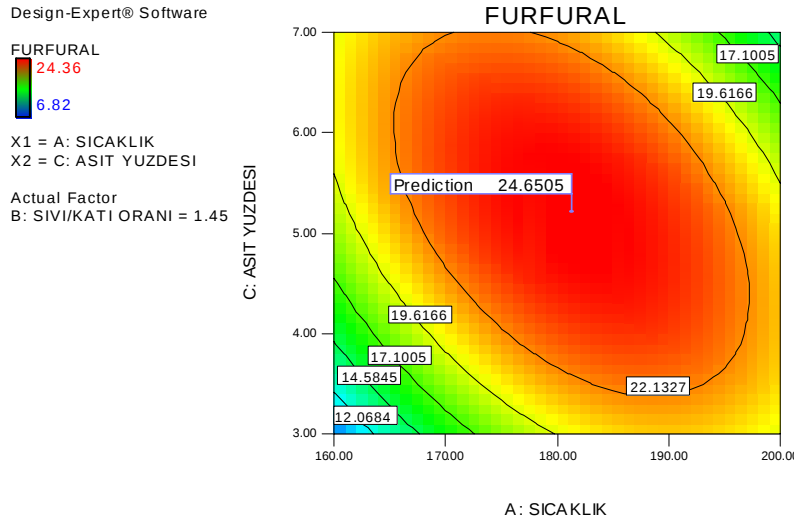


Şekil 7.1. Deneysel sonuçlar ile indirgenmiş model furfural üretim hızlarının eşitlik eğrisi

Sistem için en uygun çalışma koşulları ise; 24,65 mg furfural üretiminde, 181,27°C tepkime sıcaklığı, 1,46 sıvı/katı oranı ve % 5,22 derişimde asit çözeltisi kullanımı halini almaktadır. Bağımsız değişken etkileşimleri ve optimum nokta tayini ile ilgili yükselti grafikleri ve üç boyutlu yüzey eğrileri de aşağıda verilmektedir:



Şekil 7.2. Model parametreleri indirgenmiş sistemde, sıcaklık –sülfürik asit yüzdesi etkileşimi, üç boyutlu yüzey eğrileri



Şekil 7.3. Model parametreleri indirgenmiş sistemde, sıcaklık – sülfürik asit yüzdesi etkileşimi, yükselti grafikleri

Deneylerin tek aşamada ve yüksek sızdırmazlıkta gerçekleştirilmesi hem ürün kaybı olmaksızın furfural eldesine, hem de enerji tasarrufuna yol açmıştır. Üç değişkenli ikinci dereceden Box-Wilson deney tasarım yönteminde sistem bağımsız değişkenleri için en uygun değerlere ulaşmamızı sağlayacak en etkin ve en kısa tasarım matrisinde deney sayısı 20 olmasına karşın; her tasarım matrisi üçlüsü için, aynı koşullarda en az 4 deney tekrarlanarak deneysel çalışmadan kaynaklanabilecek hatalar en aza indirgenmiş, yüksek doğruluk derecesine ulaşılmıştır. Doğruluk derecesini daha da yükseltmenin yolu, deneysel çalışmanın özellikle karıştırma ve çalkalama aşamalarını insan gücü etkeninden kurtararak ilgili laboratuvar cihazlarıyla gerçekleştirmektir.

Deneyler 1 saat temelinde gerçekleştirilmiş ve optimum üretim koşulları aranmıştır. Ek.9'da da görülebileceği üzere, elde edilen en yüksek ksiloz-furfural dönüşüm % 16-17 civarındadır. Yani; fındık kabuğu posası, halen furfurale dönüşmemiş ksiloz içermektedir ve kimyasal eldesi için kullanılabilir. Bu amaçla; deney süresi de bağımsız değişkenlerden biri haline getirilerek yeni deneysel çalışmalar yapılabilir veya bu çalışmada elde edilmiş optimum koşullarda değişik deney süreleri denenerek

verim arttırılması ve en yüksek furfural üretimi için optimum deney süresi belirlenmesi amaçlanabilir.

Deneyler sonucu arta kalan o-nitrotoluen fazında furfural örnekler, ayrışsal damıtma yoluyla ayrıştırılarak; o-nitrotoluen geri kazanılabilir ve furfural saf halde saklanabilir.

8. FINDIK KABUKLARINDAN TEK KADEMELİ ÖZÜTLEMELİ SİSTEMDE FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN UYGUN KOŞULLARIN BELİRLENMESİNİN GENEL YORUMU

Tarımsal atıklardan furfural eldesinde lignoselülozik yapı içerisindeki hemiselülozların asidik hidrolizi ile şeker eldesi ve hidroliz sonucu elde edilen beş ve altı karbonlu şekerlerin dehidrasyon sonucu furfuralla bozunması işlemleri temel alınmaktadır. Üretim önce hidroliz, ardından dehidrasyon basamağı şeklinde iki aşamada yapılabileceği gibi; tek aşamada da gerçekleştirilebilir. Ancak; tek aşamalı üretim enerji ve madde kaybı olasılıklarını en aza indirmektedir. Laboratuvar ortamında kimyasal madde eldesi için kısa sürede yüksek verim sağlayacak deney sistemleri seçilmesi zorunludur ve tarımsal atıklardan furfural üretimi yüksek sıcaklık, uygun derişimde asit ve uygun sıvı/katı oranı seçimi ile mümkündür. Sıcaklığın yüksek oluşu furfuralla beraber reçine gibi bozunma ürünlerini de ortama getirmektedir. Reçineleşmeyi önlemenin en iyi yolu furfuralı oluşum anı itibariyle uygun bir çözücünün içine almak, yani özütlemektir. Uygun çözücünün; furfural için, içinden çekeceği çözücünden daha yüksek dağılım katsayısına; faz ayrımını görebilmek için, sudan farklı bir yoğunluğa ve özütleme sonunda kolay ayrışabilmesi ve geri kazanılabilmesi için furfuraldan farklı bir kaynama noktasına sahip olması gerekmektedir. Yapılan literatür araştırmaları ve deneysel çalışmalara göre furfuralı şeker çözeltisinden özütleyebilmek için en uygun çözücü o-nitrotoluendir. Bu nedenlerle fındık kabuğundan furfural eldesi için tek aşamalı (asidik hidroliz + dehidrasyon ve o-nitrotoluen ile özütleme) yöntem uygulanmasına karar verilmiştir.

Tarımsal atıklardan asidik hidroliz + dehidrasyon ve özütleme sistemiyle furfural üretiminde, üretim verimini etkileyen üç bağımsız değişken vardır. Bunlar çalışma sıcaklığı, kullanılan sülfürik asitin yüzdesi ve sıvı/katı oranıdır. Çalışma sıcaklığı ve kullanılacak sülfürik asit çözeltisi yüzdesinin çalışma ve adım aralıkları; kuramsal bilgiler ve daha önceki yıllarda yapılmış laboratuvar çalışmalar yardımıyla (27-29-30) seçilmiştir. Sıvı/katı oranı çalışma adım aralıkları ise ön deneylerle belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin furfural üretim verimini nasıl etkilediğini görmek amacıyla yapılan deneysel çalışmada; yapılacak deneyleri mümkün olan en az sayıya indirmek için de Box-Wilson deney tasarım yöntemine başvurulmuştur. Üç değişkenli ikinci dereceden furfural üretim sisteminin tasarım matrisi çıkarılarak sıcaklık, sülfürik asit yüzdesi ve sıvı/katı oranı değişkenlerine karşın, furfural üretim hızları oluşturulmuştur. Furfural üretim hızlarının, hesaplandıkları sıcaklık, sülfürik asit yüzdesi ve sıvı/katı oranı değerleri, Box-Wilson kodlamalarıyla, Design Expert Programında çözümlenerek, sistemin bağımlı değişkeni olan furfural üretim hızının bağımsız değişkenlerle (sıcaklık, sülfürik asit yüzdesi ve sıvı/katı oranı) olan ilişkisi (üretim model eşitliği) aşağıdaki şekilde çıkarılmıştır. A, B, C simgeleri sırasıyla sıcaklık, sülfürik asit yüzdesi ve sıvı/katı oranı bağımsız değişkenlerinin Box-Wilson kodlamalarını; $Y_{IND.M.}$ ise bağımlı değişken, 1 saat temelinde mg furfural (3 ml o-nitrotoluen faz hacmi için) cinsinden vermektedir.

$$Y_{IND.M.} = 24,12 + (1,08 \times A) - (1,47 \times B) + (1,08 \times C) - (4,02 \times A \times C) - (5,04 \times A^2) - (1,24 \times B^2) - (3,78 \times C^2) \quad (8.1)$$

Fındık kabuğundan yukarıda belirtilmiş koşullarda furfural üretim sistemi model eşitliğinin doğruluk derecesi 0,9873 olup; furfural üretim hızları için oluşturduğumuz modelin bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki ilişkiyi oldukça yüksek bir doğrulukla ifade ettiğinin ve deneysel çalışmanın doğru kabul edilebilirliğinin kanıtıdır.

Deneysel sonuçların, Üç Boyutlu Cevap Yüzey Eğrileri ve Yükselti Grafikleriyle yorumlanmasının ardından üretim sistemi için en uygun koşullar; 181,27°C’de, %5,22’lik asit derişimi ve 1,46 sıvı / katı oranıyla, 1 saat temelinde 24,65 mg furfural üretimi olarak belirlenmiştir.

Fındık kabuğundan sürekli karıştırmalı kesikli tepkime kabında tek aşamalı özütleme furfural üretim çalışmasının en önemli sonucu; fındık kabuğundan furfural üretiminin karakterinin belirlenmesi açısından önemli bir yol kat edildiği ve dünya fındık üretimine 1. konumda olan ülkemizde seri üretime geçilerek var olan üreticiler arasında yer alınıp, rekabetçi duruma gelinebileceğidir.

9. KAYNAKLAR

1. Keskin İ., Sümer M., “Furfural, Türkiye Kimyasal Sektör Araştırması, *Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Yayınları*, İstanbul, 33-52, (1984).
2. D.P.T., “Furan ve Türevleri Kimyasal Madde Araştırması”, *T.C. Başbakanlık D.P.T. Müsteşarlık Araştırma Grubu Başkanlığı*, Ankara, 4-31, (1990).
3. Tübitak, “Türkiye’de Kimya Sanayi”, *Marmara Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü*, Yayın No: 100, (1983).
4. Sproull, D., Bienkowski, R., Tsao, T., “Production of Furfural From Corn Stover Hemicellulose”, *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, 15: 561-557, (1985).
5. Beyatlı, Y., “Biyoteknoloji ve Biyoprotein Üretimi”, *Kükem Derneği Bilimsel Yayınları*, Ankara, 54-59, (1996).
6. Parisi, F., “Advances in Lignocellulosic Hydrolysis and in The Utilisation of The Hydrolysates”, *Adv. Biochem. Eng.*, 38: 53-87, (1989).
7. Mutlu, S.F., “Ayçiçeği Bitkisinin Sap ve Tohum Kabuklarının Enzimatik Yöntemlerle Şekere Dönüşümü”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü*, Ankara, 1-30, (1990).
8. Aspinal, G. O., “Polysaccharides”, *Pergamon Press Headington Hill Hall*, Oxford, 431-438, (1970).
9. Whistler, R. L., Smart, C. L., “Polysaccharide Chemistry”, *Academic Press Inc. Publishers*, New York, 114, (1953).
10. İnternet: Fiskobirlik, “Fındık”, <http://www.fiskobirlik.gov.tr/findik>, (2003).

11. Demirtaş C., Ayhan, T., Kaygusuz K., “Drying Behaviour of Hazelnuts”, *Journal Science of Agriculture*, 76: 559-564, (1998).
12. Çavuşoğlu, H., “Ayçiçeği Tohum Kabuklarının Asidik Hidroliz Kinetiğinin İncelenmesi ve Candida Tropicalis Kuen 1022 Mayasının Ksilozdan, Ksilol Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-12, (1996).
13. Koch, P., “Xylose”, *Erg Puss*, 25: 657, (1886).
14. Mark H. F., McKetta J.J., Othmer D. F., “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, 3rd ed., Interscience, New York, 501-510, (1978-1984).
15. Hiteckcock, L. B., Duffey, H. R., “Commercial Production of Furfural in Its Twenty-Fifth Year”, *Chem. Eng. Prog.*, 44 (9): 669, (1948).
16. Zeitsch, K. J., “The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products”, *Elsevier Science B.V.*, Netherland, 6, (2000).
17. Sawicki E., Engel C. R., “Calorimetric Determination of Furfural and Its Precursors with Azulene”, *Analytica Chimica Acta*, 38: 315-320, (1967).
18. Kikic I., Alessi P., Cividini A., “Solvent Extraction of Furfural from Aqueous Solutions”, *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, 58: 119-121, (1980).
19. Coca J., Diaz R., “Extraction of Furfural from Aqueous Solutions with Chlorinated Hydrocarbons”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 25 (1): 80-83, (1980).

20. Sharma D. K., Sahgal P.N., “Production of Furfural from Agricultural_Wastes by Using Pressurised Water in a Batch Reactor”, ***J. Chem. Tech. Biotechnol.***, 32: 666-668, (1982).
21. Singh A., Das, K., Sharma D. K., “Production of Xylose, Furfural, Fermentable Sugars and Ethanol From Agricultural Residues”, ***J.Chemical Technology Biotechnol.***, 34 (A): 51-61, (1984).
22. Cabezas L., Barcena A., “Extraction of Furfural from Aqueous Solutions Using Alcohols”, ***Journal of Chemical and Engineering Data***, 33 (4): 435-437, (1988).
23. Riera A., Alvarez R., Coca J., “Production of Furfural by Acid Hydrolysis of Corncobs”, ***Journal of Chemical Technology and Biotechnology***, 50 (2): 149-155, (1991).
24. Uhlemann J., Cabassud M., Le Lann M. V., Borredon E., Casamatta G., “Semi-batch Reactor Optimization and Control for The Epoxidation of Furfural”, ***Chemical Engineering Science***, 49 (18): 3169-3191, (1994).
25. Abad S., Alonso J. L., Santos V., Parajo J. C., “Furfural From Wood in Catalyzed Acetic Acid Media: A Mathematical Assesment”, ***Bioresource Technology***, 62: 115-122, (1997).
26. Mansilla H. D., Baeza J., Urzua S., Maturana G., Villasenor J., “Acid-Catalysed Hydrolysis of Rice Hull, Furfural Production” ***Bioresource Technology***, 66 (3): 189-193, (1998).
27. Saraçoğlu N., Mutlu S. F., Dilmaç G., Çavuşoğlu H., “A Comparative Kinetics Study of Asidic Hemicellulose Hydrolysis in Corn Cob and Sunflower Seed Hull”, ***Biosource Technology***, 65: 29-33, (1998).

28. Sarioğlu, F., “Ayçiçeği Tohum Kabuklarından Sıvı Özütlemeli Yöntemle Furfural Üretimi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 37-63, (2000).
29. Montane D., Salvado J., Torras C., Farriol X., “High-temperature Dilute-acid Hydrolysis of Olive Stones for Furfural Production”, **Biomass and Bioenergy**, 22: 295-304, (2002).
30. Arı, S., “İki Kademeli Tepkime İle Ayçiçeği Tohum Kabuklarından Sıvı Özütlemeli Yöntemle Furfural Üretimi İçin En Uygun Sıcaklık Ve Asit Derişimin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 27-40, (2004).
31. Aslan B., “ Fındık Kabuğundan Sürekli Karıştırmalı Kesikli Tepkime Kabında İki Aşamalı (Asidik Hidroliz + o-Nitrotoluen ile Özütleme) Furfural Üretimi”, Lisans Bitirme Ödevi, **Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**, Ankara, 1-63, (2003).
32. Muluk, Z., “Deneyisel Düzenlemede İstatistiksel Yöntemler”, **Akad Matbabası**, Ankara, 19-35, (1985).
33. Abilov, A., “Petrokimya Teknolojisinde Proses Modelleri, Optimizasyon ve Kontrol Sistemleri”, **A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları**, Yayın No: 20, Ankara, 20-31, (1994).
34. Hinkelman, K., “Design and Analysis of Experiments”, **Wiley**, U.S.A., 55-62, (1994).
35. Tappi, “Pentosans In Wood And Pulp, **Tappi Standart**, 23, (1978).

EKLER

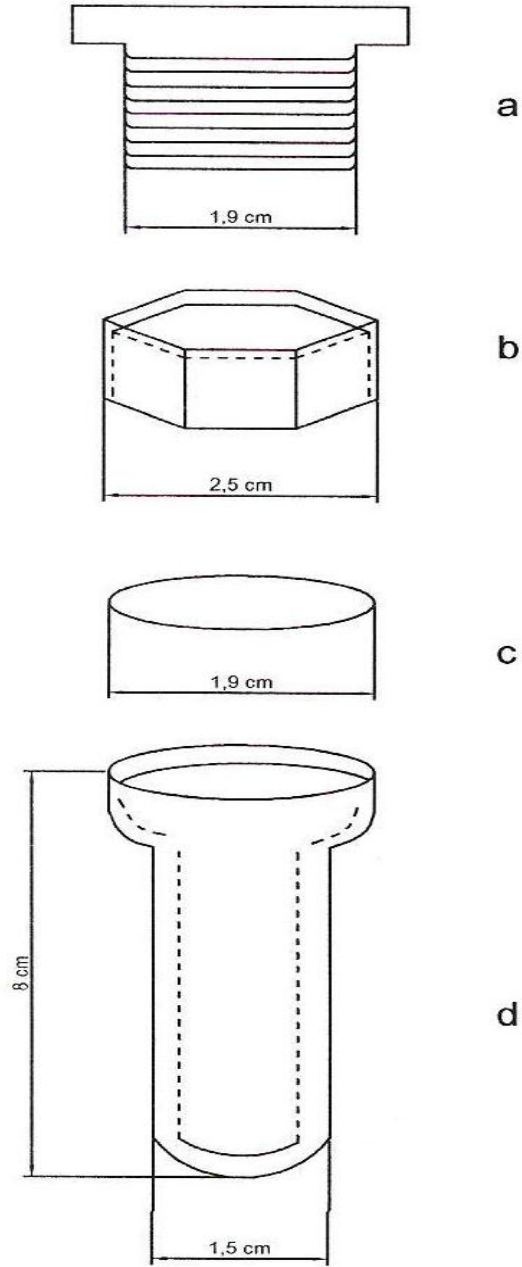
Ek.1. %10'luk sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması

Hazırlanan %10'luk sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması için temel karşılaştırma maddesi olarak 110°C'de 2 saat kurutulmuş sodyum bikarbonat (Na_2CO_3) kullanılmıştır. Aşağıdaki tartımlarda alınmış sodyum karbonat örnekleri üzerine 50'şer ml saf su eklenmiş ve 3-5 damla metil kırmızısı indikatörü ile hazırlanmış olduğumuz stok sülfürik asit çözeltisine karşı titrasyon yapılmıştır. Çözelti rengi pembeden açık sarıya dönünce harcanan asit çözeltisi hacmi kaydedilmiş ve ardından erlenler kaynama sıcaklığında birkaç dakika bekletilmiştir. Renk pembeye dönmüşse (CO_2 gazı çıkışı nedeniyle) birkaç damla stok çözelti ile açık sarı renge yeniden ulaşılmıştır. Her sodyum karbonat tartımı için harcanan toplam asit hacmi kaydedilmiş ve stok çözelti normalitesi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Çizelge 1.1. Stok sülfürik asit çözeltisi normalitesinin ayarlanması

Erlen No	Na_2CO_3 miktarı, (gram)	Harcanan H_2SO_4 hacmi, (ml)	Normalite, (eşdeğer gram / L) [(g Na_2CO_3 * 1000) / (53 * ml H_2SO_4)]
1	0,5907	5,4	2,0639
2	0,4865	4,6	1,9955
3	0,6417	5,7	2,1241
Ortalama Sülfürik Asit Normalitesi			2,0612

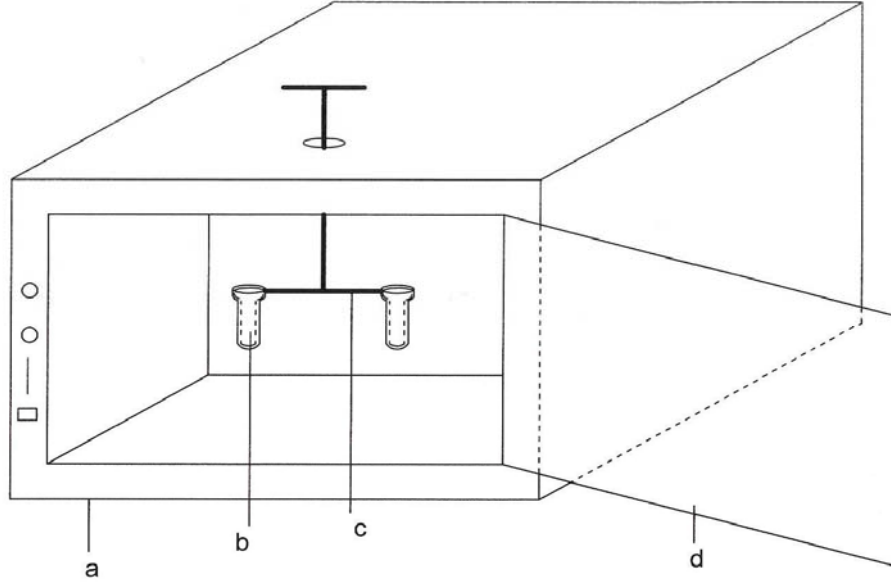
Ek.3. Tepkime kabının genel görüntüsü



Şekil 3.1. Tepkime kabının genel görüntüsü

a) Vidalı Kapak b) Tüp Yuvası c) Teflon Conta d) Çelik Tepkime Kabı

Ek.4. Üretim siteminin genel görüntüsü



a) Etüv

b)Çelik reaktör

c)Çalkalama sistemi

d)etüv kapağı

Şekil 4.1.Üretim sisteminin genel görüntüsü

Ek.5. Fındık kabuğu miktar hesapları ve fındık kabuğu gramı başına saatte üretilen furfural miktarları

Fındık kabuğu miktarı örnek hesabı:

Sıvı/katı oranı = 1,5 ml sülfürik asit / ? g fındık kabuğu

1,25 = 1,5 ml sülfürik asit / ? g fındık kabuğu

? gram fındık kabuğu = 1,5 / 1,25 = 1,2

Çizelge 5.1. Fındık kabuğu gramı başına saatte üretilen furfural miktarları

Sıcaklık (°C)	Sıvı/Katı Oranı (ml/g)	Fındık Kabuğu Miktarı (g)	Sülfürik Asit Yüzdesi (ml asit/100 g)	Y _D mg furfural / saat	Y _I mg furfural / (saat x g fındık kabuğu)
200	2,25	0,6667	7	12,04	18,06
200	2,25	0,6667	3	16,24	24,36
160	2,25	0,6667	3	6,82	10,23
160	2,25	0,6667	7	15,64	23,46
160	1,25	1,2000	3	8,59	7,16
160	1,25	1,2000	7	21,07	17,56
200	1,25	1,2000	7	13,80	11,50
200	1,25	1,2000	3	20,47	17,06
180	2,59	0,5789	5	18,16	31,37
180	0,91	1,6502	5	22,26	13,49
214	1,75	0,8571	5	10,74	12,53
146	1,75	0,8571	5	8,20	9,57
180	1,75	0,8571	8,4	14,32	16,71
180	1,75	0,8571	1,6	11,73	13,69
180	1,75	0,8571	5	24,36	28,42
180	1,75	0,8571	5	23,92	27,91
180	1,75	0,8571	5	24,26	28,30
180	1,75	0,8571	5	24,28	28,33
180	1,75	0,8571	5	23,69	27,64
180	1,75	0,8571	5	24,36	28,42

Ek.6. Temel karşılaştırıcı standart furfural örnekleri derişimlerinin hesaplanması

Spektrofotometrik çözömlleme ön işlemlerinde; 1 ml standart furfural çözöltisi alınarak o-nitrotoluen ile 10 ml'ye seyreltilmiştir. Oluşan homojen karışımından 0,5 ml alınarak, o-nitrotoluen ile 5 ml'ye seyreltilmiştir. Elde edilen en son homojen çözöltiden 1 ml, 0,75 ml (o-nitrotoluen ile 1 ml'ye tamamlanmak üzere), 0,50 ml (o-nitrotoluen ile 1 ml'ye tamamlanmak üzere), 0,25 ml (o-nitrotoluen ile 1 ml'ye tamamlanmak üzere) hacimlerinde örnekler alınarak spektrofotometrik çözömlleme işlemlerine devam edilmiştir. İşlemlerdeki furfural derişiminde (g/ml) temel alınacak değerler ön işlemlerdeki seyrelmelerde elde edilen derişim değerleridir ve aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Standart furfural çözöltisinin 1 ml'sindeki furfural miktarı:

$$m = V \times d \times \%$$

$$m = 1 \text{ ml} \times 1,160 \text{ g/ml} \times 0,99$$

$$m = 1,1484 \text{ g}$$

Seyrelmeler sonucunda elde edilen furfural derişimleri:

$$1,1484 \text{ g} / 10 \text{ ml} = 0,11484 \text{ g/ml}$$

$$0,11484 \text{ g/ml} \times 0,5 \text{ ml} = 0,05742 \text{ g}$$

$$0,05742 \text{ g} / 5 \text{ ml} = 0,011484 \text{ g/ml} \text{ (2. seyreltme sonu homojen karışımın 1 ml'sinde)}$$

$$(0,011484 \text{ g/ml} \times 0,75 \text{ ml}) / 1 \text{ ml} = 0,008613 \text{ g/ml} \text{ (0,75 ml + 0,25 ml o-nitrotoluen)}$$

$$(0,011484 \text{ g/ml} \times 0,50 \text{ ml}) / 1 \text{ ml} = 0,005742 \text{ g/ml} \text{ (0,50 ml + 0,50 ml o-nitrotoluen)}$$

$$(0,011484 \text{ g/ml} \times 0,25 \text{ ml}) / 1 \text{ ml} = 0,002871 \text{ g/ml} \text{ (0,25 ml + 0,75 ml o-nitrotoluen)}$$

Ek.7. Bir saatte üretilen miligram furfural miktarını hesabı

Örnek hesaplama:

(Sıcaklık, Sıvı/Katı Oranı, % Asit Derişimi) = (0, -a, 0) bağımsız değişken üçlüsü için 630 nm’ de okunan absorbans değeri $X = 0,886$ ’dır. Okunan bu değer 6.1.’de çıkarılan furfural model denkleğinde yerine konulursa:

$$Y = 0,0086467X - 0,0002414$$

$$Y = 0,0086467 \times (0,886) - 0,0002414 = 7,4196 \times 10^{-3} \text{ g furfural / (saat x 1,0 ml örnek) furfural üretim hızı bulunur.}$$

Bulunan bu değer 3 ml o-nitrotoluen fazı hacmi ile çarpılırsa:

$$\begin{aligned} Y_D &= (7,4196 \text{ mg furfural / (saat x 1,0 ml örnek)}) \times 3 \text{ ml örnek} \\ &= 22,26 \text{ mg furfural / saat üretim hızına ulaşılır.} \end{aligned}$$

Ek.8. Fındık kabuğunda kuru bazda pentozan tayini yöntemi

Belirteç ve Kimyasal Maddeler:

- 1- Hidroklorik Asit Çözeltisi ($3,85 \pm 0,05$ N): 315 ml derişik HCl ($d = 1,18 - 1,19$ g/ml) alınır, saf su ile 1000 ml'ye tamamlanır.
- 2- Orsinol Belirteci: 0,4 g orsinol ($\text{CHC}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$) ve 0,5 demir-3-klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11 N HCl çözeltisinde çözülür.
- 3- Hidroklorik Asit Çözeltisi (11 N): 915 ml HCl alınır, saf su ile 1000 ml'ye tamamlanır.
- 4- Sodyum klorür (NaCl) kristalleri.
- 5- Aldehitsiz etanol (en az % 96'lık; etanol, metanolle denature edilmiş olmalı).
- 6- Saf ksiloz ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$)
- 7- Kırılmış buz.

Örnek:

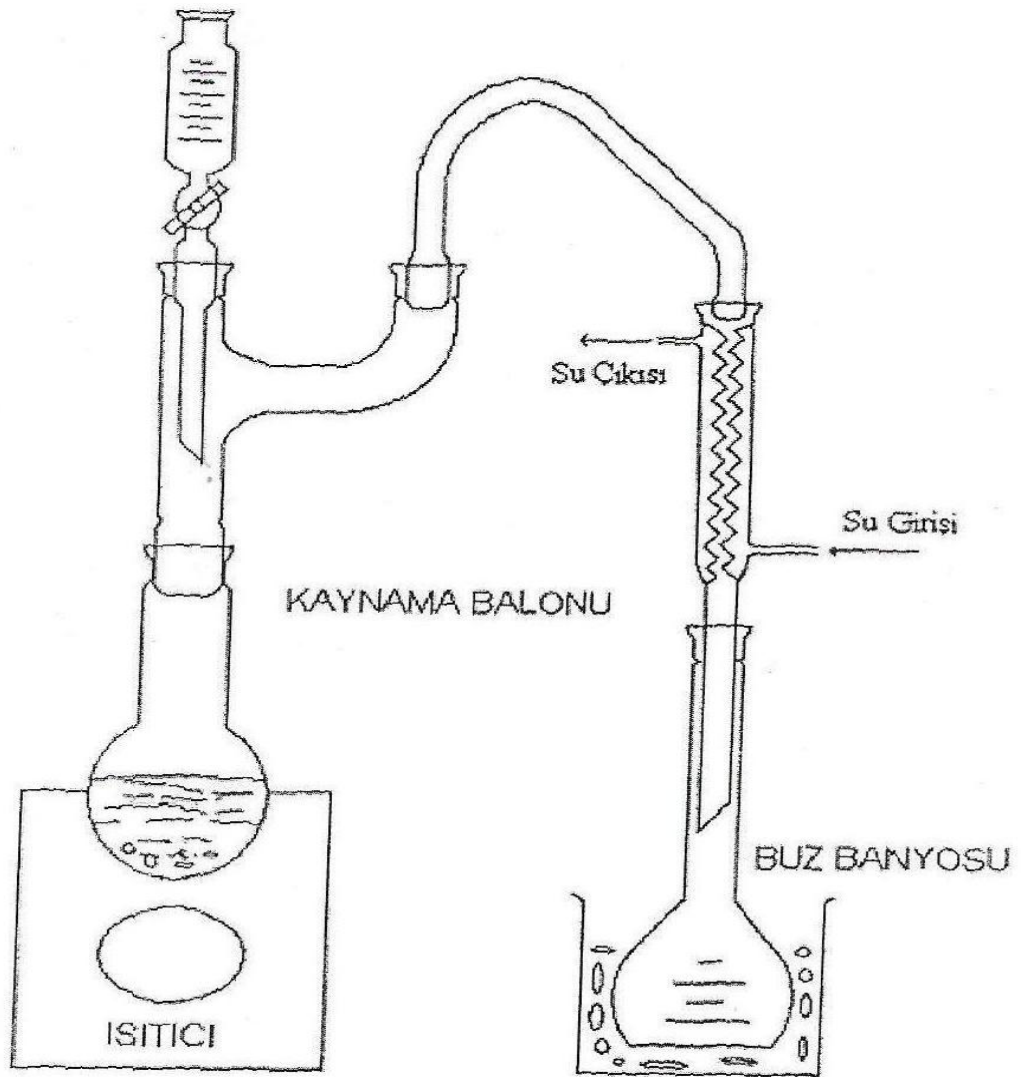
0,5 g civarında kuru bazda fındık kabuğu, 0,1 mg duyarlılıkla tartılır.

Deneyin Yapılışı:

- 1- Örnek kaynama balonuna koyulur ve üzerine 20 g NaCl, 100 ml 3,85 N HCl ve birkaç damla kaynama taşı eklenir.
- 2- Balon damıtma düzeneğine bağlanır ve asit düzeyi işaretlenir.
- 3- Ayırma hunisine 250 ml 3,85 N HCl eklenir.
- 4- Dakikada 2,5 ml destilat toplanacak şekilde ısı uygulanır. Destilat buz banyosuna batırılmış 250 ml'lik balonjojeye toplanır.
- 5- Damıtma sırasında kaynama balonundaki 100 ml seviyesi korunur, bu amaçla damla damla asit eklenir.
- 6- Damıtma 90+5 dakikada 225+10 ml destilat toplanacak şekilde devam eder.
- 7- Destilatın sıcaklığı 20°C 'ye getirilir. 3,85 N HCl ile 250 ml'ye tamamlanır.
- 8- 5 ml destilat alınarak 50 ml'lik balonjojeye aktarılır. 25 ml orsinol belirteci eklenir, karıştırılır ve $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de su banyosunda 60+5 dk bekletilir.

Ek.8. (Devam) Fındık kabuğunda kuru bazda pentozan tayini yöntemi

- 9- 60 dk sonunda 50 ml çizgisine kadar etanol eklenir, karıştırılır ve su banyosunda 60+5 dk bekletilir ve 630 nm'de absorbansı ölçülür.
- 10- Bilinen derişimdeki ksloz çözeltisi (10-100 mg arası, yaklaşık 50 mg) ile yukarıdaki işlemler tekrar edilerek 630 nm'de absorbans 1 cm'lik küvette ölçülür.
- 11- Referans madde olarak 5 ml 3,85 N HCl çözeltisine de aynı işlemler uygulanır. [35].



Şekil 8.1. Pentoze tayin düzeneği

Ek.8. (Devam) Fındık kabuğunda kuru bazda pentozan tayini yöntemi

Deneyisel Çalışma:

- 1- 0,5017 g fındık kabuğu tartıldı.
- 2- % nem değeri 105°C'lik etüvde sabit tartıma getirilerek tespit edildi (% 7,35).
- 3- Kuru bazda tartım = $0,5017 - (0,5017 \times 0,0735) = 0,4648$ g
- 4- 630 nm'de ABS = 0,569
- 5- 0,0508 g ksiloz tartımı için 630 nm'de ABS = 0,234
- 6- $ABS = a_s \times b \times c$ [a = ksiloz için absorbans sabiti, b = küvet boyu (cm), c = derişim (g)]
- 7- $0,234 = a \times 1,0 \times 0,0508$
- 8- $a_s = 4,6063$
- 9- $0,569 = 4,6063 \times 1,0 \times c$
- 10- $c = 0,1235$
- 11- % Pentozan = $(0,1235 / 0,4648) \times 100 = \% 26,57$

Ek.9. Ksiloz – furfural dönüşüm yüzdeleri:

Fındık kabuğunun %26.57'sinin kuru bazda pentozan eşdeğeri olduğunu Ek.7.'de belirlenmiştir. 1 mol ksilozdan 1 mol furfural üretileceği esasına göre hesaplanmış % ksiloz – furfural dönüşümleri ise Çizelge 9.1'deki gibidir:

Çizelge 9.1. Ksiloz – furfural dönüşüm yüzdeleri

Sıvı / Katı Oranı 1,5ml/m _{FK}	Fındık Kabuğu Miktarı m _{FK} _g	Sıcaklık & Sülfürik Asit Yüzdesi	Üretim Miktarı (Y _D) mg	% Dönüşüm = [Y _D / ((m _{FK} x10 ³ x 0,2657) x (96 g/mol / 150 g/mol))] x 100 MA _{furfural} (C ₅ H ₄ O ₂) = 96 g/mol MA _{ksiloz} (C ₅ H ₁₀ O ₅) = 150 g/mol
2,25	0,6667	200°C & % 7	12,04	10,62
		200 °C & % 3	16,24	14,33
		160 °C & % 3	6,82	6,02
		160 °C & % 7	15,64	13,79
1,25	1,2000	160 °C & % 3	8,59	4,21
		160 °C & % 7	21,07	10,32
		200 °C & % 7	13,80	6,76
		200 °C & % 3	20,47	10,03
2,59	0,5789	180 °C & % 5	18,16	18,45
0,91	1,6502	180 °C & % 5	22,26	7,94
1,75	0,8571	214 °C & % 5	10,74	7,37
1,75	0,8571	146 °C & % 5	8,20	5,63
1,75	0,8571	180°C & %8,4	14,32	9,83
1,75	0,8571	180°C & %1,6	11,73	8,05
1,75	0,8571	180 °C & % 5	24,36	16,72
			23,92	16,41
			24,26	16,64
			24,28	16,66
			23,69	16,25
			24,36	16,72

Ek.10. Furfural üretimi standart model eşitliği için SPSS Paket Programı sonuçları

Iteration	Residual SS	A	B
1	14,24385920	1,00000000	1,00000000
1.1	4,0378E-09	,008646736	-,00024140
2	4,0378E-09	,008646736	-,00024140
2.1	4,0378E-09	,008646743	-,00024141

Run stopped after 4 model evaluations and 2 derivative evaluations.
Iterations have been stopped because the relative reduction between successive residual sums of squares is at most SSCON = 1,000E-08

Nonlinear Regression Summary Statistics Dependent Variable Y

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	2	2,472752E-04	1,236376E-04
Residual	2	4,037769E-09	2,018884E-09
Uncorrected Total	4	2,472792E-04	
(Corrected Total)	3	4,121321E-05	

R squared = 1 - Residual SS / Corrected SS = ,99990

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
A	,008646743	,000060522	,008386339	,008907147
B	-,000241406	,000056579	-,000484846	2,03488E-06

Asymptotic Correlation Matrix of the Parameter Estimates

	A	B
A	1,0000	-,9178
B	-,9178	1,0000

Ek.11. Design Expert programından alıntılar

Ek.11.1. Model – Design Expert programından alıntılar

Design Summary

Study Type	Response Surface	Runs	20
Initial Design	Central Composite	Blocks	No Blocks
Design Model	Quadratic		

Factor	Name	Units	Type	Low Actual	High Actual	Low Coded	High Coded	Mean	Std. Dev.
A	SICAKLIK	C	Numeric	160.00	200.00	-1.000	1.000	180.000	16.527
B	SIVI/KATI ORANI		ML/G Numeric	1.25	2.25	-1.000	1.000	1.750	0.413
C	ASIT YUZDESI	%	Numeric	3.00	7.00	-1.000	1.000	5.000	1.653

Response Model	Name	Units	Obs	Analysis	Minimum	Maximum	Mean	Std. Dev.	Ratio	Trans
Y1 Quadratic	FURFURAL	MG/SAAT	20	Polynomial	6.820	24.360	17.247	6.026	3.572	None

Ek.11.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

Response 1 FURFURAL Transform: None

***** WARNING: The Cubic Model is Aliased! *****

Sequential Model Sum of Squares [Type I]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Mean vs Total	5949.53	1	5949.53			
Linear vs Mean	61.37	3	20.46	0.49	0.6926	
2FI vs Linear	129.72	3	43.24	1.05	0.4034	
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>526.00</u>	<u>3</u>	<u>175.33</u>	<u>190.65</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>Suggested</u>
Cubic vs Quadratic	7.25	4	1.81	5.59	0.0319	Aliased
Residual	1.95	6	0.32			
Total	6675.82	20	333.79			

"*Sequential Model Sum of Squares [Type I]*": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

Lack of Fit Tests

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	664.54	11	60.41	791.67	< 0.0001	
2FI	534.81	8	66.85	876.05	< 0.0001	
<u>Quadratic</u>	<u>8.82</u>	<u>5</u>	<u>1.76</u>	<u>23.10</u>	<u>0.0018</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	1.56	1	1.56	20.50	0.0062	Aliased
Pure Error	0.38	5	0.076			

"*Lack of Fit Tests*": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

Ek.11.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

Model Summary Statistics

	Std.		Adjusted	Predicted		
Source	Dev.	R-Squared	R-Squared	R-Squared	PRESS	
Linear	6.45	0.0845	-0.0872	-0.3994	1016.39	
2FI	6.42	0.2631	-0.0770	-0.6778	1218.57	
<u>Quadratic</u>	<u>0.96</u>	<u>0.9873</u>	<u>0.9759</u>	<u>0.8970</u>	<u>74.83</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	0.57	0.9973	0.9915	0.5244	345.41	Aliased

"Model Summary Statistics": Focus on the model maximizing the "Adjusted R-Squared" and the "Predicted R-Squared".

Ek.11.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

Response 1 FURFURAL

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	717.10	9	79.68	86.64	< 0.0001	significant
<i>A-SICAKLIK</i>	15.83	1	15.83	17.21	0.0020	
<i>B-SIVI/KATI ORANI</i>	29.54	1	29.54	32.12	0.0002	
<i>C-ASIT YUZDESI</i>	16.01	1	16.01	17.41	0.0019	
<i>AB0.18</i>	1	0.18	0.20	0.6650		
<i>AC129.36</i>	1	129.36	140.66	< 0.0001		
<i>BC0.18</i>	1	0.18	0.19	0.6702		
<i>A²366.17</i>	1	366.17	398.16	< 0.0001		
<i>B²22.29</i>	1	22.29	24.23	0.0006		
<i>C²206.33</i>	1	206.33	224.36	< 0.0001		
Residual	9.20	10	0.92			
<i>Lack of Fit</i>	8.82	5	1.76	23.10	0.0018	significant
<i>Pure Error</i>	0.38	5	0.076			
Cor Total	726.29	19				

Ek.11.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

The Model F-value of 86.64 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, B, C, AC, A², B², C² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 23.10 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.18% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	0.96	R-Squared	0.9873
Mean	17.25	Adj R-Squared	0.9759
C.V. %	5.56	Pred R-Squared	0.8970
PRESS	74.83	Adeq Precision	26.134

The "Pred R-Squared" of 0.8970 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9759.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 26.134 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Ek.11.1.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

Coefficient		Standard	95% CI	95% CI		
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	24.12	1	0.39	23.25	24.99	
A-SICAKLIK	1.08	1	0.26	0.50	1.65	1.00
B-SIVI/KATI ORANI	-1.47	1	0.26	-2.05	-0.89	1.00
C-ASIT YUZDESI	1.08	1	0.26	0.50	1.66	1.00
AB0.15	1	0.34	-0.60	0.91	1.00	
AC-4.02	1	0.34	-4.78	-3.27	1.00	
BC-0.15	1	0.34	-0.90	0.61	1.00	
A ² -5.04	1	0.25	-5.60	-4.48	1.02	
B ² -1.24	1	0.25	-1.81	-0.68	1.02	
C ² -3.78	1	0.25	-4.35	-3.22	1.02	

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{FURFURAL} &= \\
 &+24.12 \\
 &+1.08 * A \\
 &-1.47 * B \\
 &+1.08 * C \\
 &+0.15 * A * B \\
 &-4.02 * A * C \\
 &-0.15 * B * C \\
 &-5.04 * A^2 \\
 &-1.24 * B^2 \\
 &-3.78 * C^2
 \end{aligned}$$

Ek.11.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}\text{FURFURAL} = & \\ & -517.31975 \\ & +5.06664 * \text{SICAKLIK} \\ & +12.48936 * \text{SIVI/KATI ORANI} \\ & +28.35682 * \text{ASIT YUZDESI} \\ & +0.015125 * \text{SICAKLIK} * \text{SIVI/KATI ORANI} \\ & -0.10053 * \text{SICAKLIK} * \text{ASIT YUZDESI} \\ & -0.14875 * \text{SIVI/KATI ORANI} * \text{ASIT YUZDESI} \\ & -0.012602 * \text{SICAKLIK}^2 \\ & -4.97415 * \text{SIVI/KATI ORANI}^2 \\ & -0.94595 * \text{ASIT YUZDESI}^2\end{aligned}$$

Ek.11.1.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.

In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

Ek.11.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
SICAKLIK	is in range	160	200	1	1	3
SIVI/KATI ORANI	is in range		1.25	2.25	1	1 3
ASIT YUZDESI	is in range		3	7	1	1 3
FURFURAL	maximize	6.82	24.66	1	1	3

Solutions

Number	SICAKLIK	SIVI/KATI ORANI	ASIT YUZDESI	FURFURAL	Desirability
1	<u>180.92</u>	<u>1.45</u>	<u>5.26</u>	<u>24.6562</u>	<u>1.000</u> <u>Selected</u>

1 Solutions found

Ek.11.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

Response 1 **FURFURAL** **Transform:** **None**
Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Internally			Externally		Influence on Cook's Distance	Run Order
				Studentized Leverage	Studentized Residual	Studentized Residual	Fitted Value	DFITS		
1	8.59	9.35	-0.76	0.670	-1.374	-1.447	* -2.06	0.383	17	
2	20.47	19.24	1.23	0.670	2.232	2.988	* 4.26	* 1.01	8	
3	6.82	6.40	0.42	0.670	0.761	0.744	1.059	0.117	19	
4	16.24	16.90	-0.66	0.670	-1.195	-1.225	-1.744	0.290	7	
5	21.07	19.85	1.22	0.670	2.209	2.929	* 4.17	0.990	13	
6	13.80	13.66	0.14	0.670	0.253	0.241	0.343	0.013	16	
7	15.64	16.31	-0.67	0.670	-1.218	-1.252	-1.783	0.301	12	
8	12.04	10.72	1.32	0.670	2.388	3.455	* 4.92	* 1.16	15	
9	8.20	8.05	0.15	0.607	0.242	0.230	0.286	0.009	3	
10	10.74	11.68	-0.94	0.607	-1.557	-1.697	* -2.11	0.375	10	
11	22.26	23.08	-0.82	0.607	-1.362	-1.432	-1.781	0.287	4	
12	18.16	18.13	0.028	0.607	0.047	0.045	0.056	0.000	18	
13	11.73	11.60	0.13	0.607	0.217	0.207	0.257	0.007	6	
14	14.32	15.24	-0.92	0.607	-1.533	-1.662	* -2.07	0.363	20	
15	24.36	24.12	0.24	0.166	0.271	0.258	0.115	0.001	5	
16	23.92	24.12	-0.20	0.166	-0.231	-0.220	-0.098	0.001	2	
17	24.26	24.12	0.14	0.166	0.157	0.149	0.067	0.000	14	
18	24.28	24.12	0.16	0.166	0.180	0.171	0.076	0.001	9	
19	23.69	24.12	-0.43	0.166	-0.494	-0.474	-0.212	0.005	11	
20	24.36	24.12	0.24	0.166	0.271	0.258	0.115	0.001	1	

* Exceeds limits

Ek.11.2. İndirgenmiş model – Design Expert programından alıntılar

Design Summary

Study Type	Response Surface	Runs	20
Initial Design	Central Composite	Blocks	No Blocks
Design Model	Quadratic		

Factor	Name	Units	Type	Low Actual	High Actual	Low Coded	High Coded	Mean	Std. Dev.	
A	SICAKLIK	C	Numeric	160.00	200.00	-1.000	1.000	180.000	16.527	
B	SIVI/KATI ORANI		ML/G	Numeric	1.25	2.25	-1.000	1.000	1.750	0.413
C	ASIT YUZDESI	%	Numeric	3.00	7.00	-1.000	1.000	5.000	1.653	

Response Model	Name	Units	Obs	Analysis	Minimum	Maximum	Mean	Std. Dev.	Ratio	Trans
Y1	FURFURAL	MG/SAAT	20	Polynomial	6.820	24.360	17.247	6.026	3.572	None
R	Quadratic									

Ek.11.2. (Devam) İndirgenmiş model – Design Expert programından alıntılar

Response 1 FURFURAL Transform: None

***** WARNING: The Cubic Model is Aliased! *****

Sequential Model Sum of Squares [Type I]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Mean vs Total	5949.53	1	5949.53		
Linear vs Mean	61.37	3	20.46	0.49	0.6926
2FI vs Linear	129.72	3	43.24	1.05	0.4034
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>526.00</u>	<u>3</u>	<u>175.33</u>	<u>190.65</u>	<u>< 0.0001</u> <u>Suggested</u>
Cubic vs Quadratic	7.25	4	1.81	5.59	0.0319 Aliased
Residual 1.95	6	0.32			
Total	6675.82	20	333.79		

"*Sequential Model Sum of Squares [Type I]*": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

Lack of Fit Tests

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Linear	664.54	11	60.41	791.67	< 0.0001
2FI	534.81	8	66.85	876.05	< 0.0001
<u>Quadratic</u>	<u>8.82</u>	<u>5</u>	<u>1.76</u>	<u>23.10</u>	<u>0.0018</u> <u>Suggested</u>
Cubic	1.56	1	1.56	20.50	0.0062 Aliased
Pure Error	0.38	5	0.076		

"*Lack of Fit Tests*": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

Ek.11.2. (Devam) İndirgenmiş model – Design Expert programından alıntılar

Model Summary Statistics

	Std.		Adjusted	Predicted		
Source	Dev.	R-Squared	R-Squared	R-Squared	PRESS	
Linear	6.45	0.0845	-0.0872	-0.3994	1016.39	
2FI	6.42	0.2631	-0.0770	-0.6778	1218.57	
<u>Quadratic</u>	<u>0.96</u>	<u>0.9873</u>	<u>0.9759</u>	<u>0.8970</u>	<u>74.83</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	0.57	0.9973	0.9915	0.5244	345.41	Aliased

"Model Summary Statistics": Focus on the model maximizing the "Adjusted R-Squared" and the "Predicted R-Squared".

Ek.11.2. (Devam) İndirgenmiş model – Design Expert programından alıntılar

Response 1 FURFURAL

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	716.74	7	102.39	128.57	< 0.0001	significant
<i>A-SICAKLIK</i>	<i>15.83</i>	<i>1</i>	<i>15.83</i>	<i>19.87</i>	<i>0.0008</i>	
<i>B-SIVI/KATI ORANI</i>	<i>29.54</i>	<i>1</i>	<i>29.54</i>	<i>37.09</i>	<i>< 0.0001</i>	
<i>C-ASIT YUZDESI</i>	<i>16.01</i>	<i>1</i>	<i>16.01</i>	<i>20.10</i>	<i>0.0007</i>	
<i>AC129.36</i>	<i>1</i>	<i>129.36</i>	<i>162.44</i>	<i>< 0.0001</i>		
<i>A²366.17</i>	<i>1</i>	<i>366.17</i>	<i>459.79</i>	<i>< 0.0001</i>		
<i>B²22.29</i>	<i>1</i>	<i>22.29</i>	<i>27.98</i>	<i>0.0002</i>		
<i>C²206.33</i>	<i>1</i>	<i>206.33</i>	<i>259.08</i>	<i>< 0.0001</i>		
Residual	9.56	12	0.80			
<i>Lack of Fit</i>	<i>9.18</i>	<i>7</i>	<i>1.31</i>	<i>17.18</i>	<i>0.0032</i>	<i>significant</i>
<i>Pure Error</i>	<i>0.38</i>	<i>5</i>	<i>0.076</i>			
Cor Total	726.29	19				

Ek.11.2. (Devam) İndirgenmiş model – Design Expert programından alıntılar

The Model F-value of 128.57 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, B, C, AC, A², B², C² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 17.18 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.32% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	0.89	R-Squared	0.9868
Mean	17.25	Adj R-Squared	0.9792
C.V. %	5.17	Pred R-Squared	0.9500
PRESS	36.35	Adeq Precision	31.394

The "Pred R-Squared" of 0.9500 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9792.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 31.394 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Ek.11.2. (Devam) İndirgenmiş model – Design Expert programından alıntılar

Coefficient		Standard	95% CI	95% CI		
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	24.12	1	0.36	23.33	24.92	
A-SICAKLIK	1.08	1	0.24	0.55	1.60	1.00
B-SIVI/KATI ORANI	-1.47	1	0.24	-2.00	-0.94	1.00
C-ASIT YUZDESI	1.08	1	0.24	0.56	1.61	1.00
AC-4.02	1	0.32	-4.71	-3.33	1.00	
A ² -5.04	1	0.24	-5.55	-4.53	1.02	
B ² -1.24	1	0.24	-1.76	-0.73	1.02	
C ² -3.78	1	0.24	-4.30	-3.27	1.02	

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{FURFURAL} &= \\
 &+24.12 \\
 &+1.08 * A \\
 &-1.47 * B \\
 &+1.08 * C \\
 &-4.02 * A * C \\
 &-5.04 * A^2 \\
 &-1.24 * B^2 \\
 &-3.78 * C^2
 \end{aligned}$$

Ek.11.2. (Devam) İndirgenmiş model – Design Expert programından alıntılar

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \text{FURFURAL} &= \\ &-520.78256 \\ &+5.09311 \quad * \text{SICAKLIK} \\ &+14.46811 \quad * \text{SIVI/KATI ORANI} \\ &+28.09651 \quad * \text{ASIT YUZDESI} \\ &-0.10053 \quad * \text{SICAKLIK} * \text{ASIT YUZDESI} \\ &-0.012602 \quad * \text{SICAKLIK}^2 \\ &-4.97415 \quad * \text{SIVI/KATI ORANI}^2 \\ &-0.94595 \quad * \text{ASIT YUZDESI}^2 \end{aligned}$$

Ek.11.2. (Devam) İndirgenmiş model – Design Expert programından alıntılar

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
SICAKLIK	is in range	160	200	1	1	3
SIVI/KATI ORANI	is in range		1.25	2.25	1	1 3
ASIT YUZDESI	is in range		3	7	1	1 3
FURFURAL	maximize	6.82	24.66	1	1	3

Solutions

Number	SICAKLIK	SIVI/KATI ORANI	ASIT YUZDESI	FURFURAL	Desirability
1	<u>181.27</u>	<u>1.46</u>	<u>5.22</u>	<u>24.6505</u>	<u>0.999</u>
				<u>Selected</u>	

1 Solutions found

Ek.11.2. (Devam) İndirgenmiş model – Design Expert programından alıntılar

Response 1 FURFURAL Transform: None

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Internally Externally Influence on					Cook's Distance	Run Order
			Residual	Leverage	Studentized Residual	Studentized Residual	Fitted Value DFFITS		
1	8.59	9.34	-0.75	0.420	-1.110	-1.122	-0.954	0.111	17
2	20.47	19.54	0.93	0.420	1.368	1.425	1.212	0.169	8
3	6.82	6.40	0.42	0.420	0.613	0.596	0.507	0.034	19
4	16.24	16.60	-0.36	0.420	-0.528	-0.511	-0.435	0.025	7
5	21.07	19.55	1.52	0.420	2.232	2.795	* 2.38	0.451	13
6	13.80	13.66	0.14	0.420	0.202	0.193	0.164	0.004	16
7	15.64	16.61	-0.97	0.420	-1.428	-1.501	-1.277	0.185	12
8	12.04	10.72	1.32	0.420	1.940	2.241	1.906	0.340	15
9	8.20	8.05	0.15	0.607	0.260	0.250	0.310	0.013	3
10	10.74	11.68	-0.94	0.607	-1.673	-1.829	* -2.27	0.541	10
11	22.26	23.08	-0.82	0.607	-1.464	-1.546	-1.923	0.414	4
12	18.16	18.13	0.028	0.607	0.051	0.048	0.060	0.000	18
13	11.73	11.60	0.13	0.607	0.234	0.224	0.279	0.011	6
14	14.32	15.24	-0.92	0.607	-1.647	-1.792	* -2.23	0.524	20
15	24.36	24.12	0.24	0.166	0.292	0.280	0.125	0.002	5
16	23.92	24.12	-0.20	0.166	-0.248	-0.238	-0.107	0.002	2
17	24.26	24.12	0.14	0.166	0.169	0.162	0.072	0.001	14
18	24.28	24.12	0.16	0.166	0.193	0.185	0.083	0.001	9
19	23.69	24.12	-0.43	0.166	-0.531	-0.514	-0.230	0.007	11
20	24.36	24.12	0.24	0.166	0.292	0.280	0.125	0.002	1

* Exceeds limits

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ASLAN ÇÖTELİ, Burçin
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.11.1981 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (542) 334 15 41
 e-mail : burcinaslan@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2003
Lise	Ayrancı Süper Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-.....	YEAŞ Yatağan Termik Santrali	Kimya Mühendisi
2005-2007	TŞFAŞ Burdur Şeker Fabrikası	Kalite ve İşlt. Kont. Müh.
2005-2005	American Life	Finansal Danışman
2004-2004	NASE Uluslararası Danışmanlık	Danışman

Yabancı Dil

İngilizce (Çok iyi)
 Almanca (Başlangıç)

Hobiler

Bilgisayar, İnternet, Hayvanlar Konulu Belgesel İzlemek, Edebiyat, Yürüyüş,
 Yüzme, Sinema