

**PIRİNADAN ÖZÜTLEMELİ TEPKİME İLE FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN
UYGUN KOŞULLARIN BELİRLENMESİ**

Fatma EROĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Fatma EROĞLU tarafından hazırlanan PİRİNADAN ÖZÜTLEMELİ TEPKİME İLE 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 çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN

Üye : Prof. Dr. Serpil TAKAÇ

Üye : Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Üye : Doç. Dr. İrfan AR

Üye : Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

Tarih : 21.09.2006

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.

Fatma EROĞLU

PİRİNADAN ÖZÜTLEMELİ TEPKİME İLE FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN UYGUN KOŞULLARIN BELİRLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Fatma EROĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Eylül 2006

ÖZET

Furfuralın üretiminde hammadde olarak pentozan içeren lignoselülozik tarımsal artıklar ile odun atıkları kullanılabilir. Furfuralın üretimi için hammadde olabilen en önemli yıllık tarımsal artıklar mısır koçanı, yulaf kabuğu, pamuk çekirdeği kabuğu, şeker kamışı artığı, pirinç kabuğu, pirina küspesi, fındık kabuğu ve şeker pancarı küspesidir. Sıvı özütlemeli yöntemle kuru bazda pentozan içeriği %21- 23 olan pirina küspesi ile çalışılmıştır. Sıvı özütlemeli yöntemle pirina küspesinden furfural üretimi bu çalışmada gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada deneysel tasarım yöntemi olan Box- Wilson Yöntemi ve en uygun koşullar belirlenirken de o- nitrotoluen ile özütleme yöntemi kullanılmıştır. Pirinadan furfural üretimi için kullandığımız o- nitrotoluenin seçilme nedeni ise furfural için yüksek dağılma katsayısına sahip olması (170°C 'de 8,4), furfuraldan daha yüksek kaynama noktasında olması ($T_{\text{kn(o-nitrotoluen)}} = 222^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{kn(furfural)}} = 161,7^{\circ}\text{C}$), furfuralın yoğunluğunun suyun yoğunluğundan farklı olması ($d_{\text{su}} = 1$, $d_{\text{furfural}} = 1,1598$) ve çözeltideki diğer bileşenlerin (ksiloz, su, H_2SO_4) o- nitrotoluende çözünmemesidir.

Yapılan çalışmada ilk önce pirinadan furfural üretiminde sabit H_2SO_4 derişimi (%5) ve sabit sıcaklıkta (175°C), her bir çalışma için alınan H_2SO_4 miktarları

değişmeden değişik miktarlarda pirina alındı ve furfural üretiminde optimum bir katı/ sıvı oranı bulundu. Bu sonuçlara dayalı olarak deneysel tasarım olan Box- Wilson Yönteminde üç bağımsız değişken H₂SO₄ derişimi (%3- 7), sıcaklık (160°C- 200°C), katı/ sıvı oranını ise (0,33- 0,67 g/ mL) seçilerek, Design Expert 7.0.0 programı ile optimum değerler bulunmuştur. Buna göre; üretilen en yüksek furfural üretim hızı; 6,55mg/ ml. saat, sıcaklık; 198°C, H₂SO₄ derişimi; %4,45 (g/ 100mL), Katı/sıvı oranı; 0,65(g/ mL)'dir.

Elde edilen furfural miktarların Design- Expert programı ile aşağıdaki furfural üretim hızının (mg/ ml.saat) model denkliği geliştirilmiştir;

$$\text{Furfural Üretim Hızı} = 6,04 + 0,33X_1 + 0,62X_2 + 0,31X_3 - 1,24X_1X_2 + 0,82X_1X_3 - 0,88X_1^2 - 0,96X_2^2 - 0,35X_3^2$$

Bilim Kodu : 912.1.023
Anahtar Kelimeler : Pirina, furfural, sıvı özütlemesi, Box- Wilson Yöntemi
Sayfa Adedi : 72
Tez Yöneticileri : Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

**DETERMINATION OF THE OPTIMUM CONDITIONS FOR THE
PRODUCTION OF FURFURAL WITH THE REACTION OF PRINA
EXTRACTION
(M. Sc. Thesis)**

Fatma EROĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
THE INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
September 2006**

ABSTRACT

Agricultural and wooden waste containing pentozan can be used as lignocellulosic raw materials for the production of furfural. The most important annual agricultural waste that can be used as raw material for the production of furfural are corn cob, oats husk, cotton seed husk, sugarcane waste, rice husk, prina pulp, nutshell and sugar beet pulp. The study was done with prina pulp whose pentazon content is 21- 23% on the dry base with the liquid extraction method. The production of furfural from the prina pulp with liquid extraction method was realized in this study.

In the study, Box-Wilson Method which is an experimental design method was used and o-nitrotoluen extraction was used while determining these optimum conditions. The reasons for choosing o-nitrotoluen used for the production of furfural from prina are that it has high distribution coefficient for furfural (8,4 at 170°C), it is at a higher boiling point than furfural ($T_{kn(o-nitro\ tolue n)} = 222^{\circ}\text{C}$, $T_{kn(furfural)} = 161,7^{\circ}\text{C}$), the density of furfural is different from that of water ($d_{water} = 1$, $d_{furfural} = 1,1598$), and the other components in the solution (xylose, water, H_2SO_4) do not dissolve in o-nitro toluen.

In the study conducted, first fixed H_2SO_4 concentration (5%) in the production of furfural from prina and different amounts of prina with unchanging H_2SO_4

amounts obtained for each study at fixed temperature (175°C) were taken, and an optimum solid/ liquid ratio for furfural production was found. Based on these results, three independent variable H₂SO₄ concentrations for experimental design (%3- %7), temperature (160°C- 200°C), choosing solid/ liquid ratio as (0,33- 0,67g/mL), optimum values were found with Design Expert 7.0.0 program. maximum amount of furfural produced is 6,55mg/ mL.hour, temperature is 198°C, H₂SO₄ concentration is %4,45(g/ 100mL), solid/ liquid ratio is 0,65(g/ mL).

From the furfural amounts obtained, the following model equality for the amount of furfural production (mg/ ml.saat) was developed with Design-Expert program;

$$\text{Amount of Furfural} = 6,04 + 0,33X_1 + 0,62X_2 + 0,31X_3 - 1,24X_1X_2 + 0,82X_1X_3 - 0,88X_1^2 - 0,96X_2^2 - 0,35X_3^2$$

Science Code : 912.1.023
 Key Words : Prina, furfural, liquid extraction, Box-Wilson Method
 Number of pages : 72
 Thesis Supervisors : Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Araştırma projem süresince değerli bilgi, deneyimlerini ve zamanını esirgemediğim çalışmalarına yön veren çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU'ya, Araştırma görevlisi Çetin ÇAKANYILDIRIM'a en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca manevi desteklerini esirgemeyen aileme de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Doğada Bulunan Lignoselülozik Kaynaklar ve Özellikleri.....	3
2.2. Furfural.....	4
2.2.1. Furfural için standartlar ve ticari şekli.....	6
2.2.2. Furfuralın başlıca kullanım alanları.....	6
2.2.3. Furfuralın sağlığa etkileri.....	7
2.2.4. Türkiye’de furfuralın ithalat- ihracat durumu.....	7
2.2.5. Furfural üretiminde kullanılan hammaddeler.....	9
2.3. Furfuralın o- nitrotoluen ile özütlenmesi.....	12
2.4. Pirina.....	14
2.5. Furfuralın Üretim Tepkimeleri.....	15
2.6. Furfuralın Oluşum Kinetiği.....	16
2.6.1. Pentozandan pentoz oluşum kinetiği.....	16

Sayfa

2.6.2. Ksilozun bozunma tepkimesinin kinetiği.....	17
2.7. Furfuralın Bozunma Tepkimeleri.....	19
3. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMİ.....	23
3.1. Box- Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi.....	23
3.2. Cevap Yüzeyi (Responce Surface) Yöntemi.....	28
4. MATERYAL VE METOD.....	32
4.1. Ön İşlemler.....	32
4.1.1. Öğütme.....	32
4.1.2. Pirinada nem tayini.....	32
4.1.3. Bağımsız değişkenlerin çalışma ve adım aralıklarının belirlenmesi.....	33
4.1.4. H ₂ SO ₄ çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması.....	37
4.2. Katı/ Sıvı Oranı Aralığının Belirlenmesi.....	37
4.3. O- nitrotoluen ile Özütleme Aşaması.....	40
4.4. Furfural Örneklerinin Spektrofotometrik Çözümlemesi.....	43
4.4.1. Analiz için örnek hazırlanması.....	43
4.4.2. Orsinol belirtecinin hazırlanması.....	43
4.4.3. Standart hazırlanması.....	43
4.4.4. Temel karşılaştırmacı furfural örnek hazırlanması.....	44
4.4.5. Spektrofotometrik analiz.....	44
4.5. Furfural Örnekleri Model Denkliklerinin, Temel Karşılaştırmacı Absorbans	
Değerlerinden Yola Çıkılarak Eldesi.....	44
4.6. Pentozan Tayini.....	46
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	47

Sayfa

5.1. Model Denkleminin Kurulması.....	47
5.2. Deneysel Verileri Kullanarak Sistem İçin Tasarım Modeli Geliştirilmesi.....	48
5.2.1. Uygunluk Testi.....	48
5.2.2. Sıralı Model Kareleri Toplamı.....	48
5.2.3. Uygunluk Eksikliği Testi.....	48
5.2.4. Model Özetlerinin İstatistikleri.....	49
5.2.5. Annova Testi.....	49
5.3. Furfural Üretimi İçin Elde Edilen Deneysel Sonuçların Modelden Hesaplanan Sonuçlar İle Karşılaştırılması.....	51
5.4. Optimizasyon.....	53
5.4.1. Furfural üretim hızı için optimum koşulların belirlenmesi.....	53
5.5. Model Grafikleri.....	54
5.5.1. Üç boyutlu gösterim.....	54
5.5.2. İki boyutlu gösterim.....	54
5.6. Furfural Üretim Hızı İçin Cevap Yüzey Eğrilerinin Çizilmesi.....	54
5.6.1. Furfural üretim hızına sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin etkisi.....	55
5.6.2. Furfural üretim hızına sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin etkisi.....	56
5.6.3. Furfural üretim hızına H_2SO_4 derişimi ve katı derişiminin etkisi.....	57
6. DENEYSEL BULGULAR.....	60
7. SONUÇLAR.....	61
KAYNAKLAR.....	63
EKLER.....	65
EK-1 Furfural akış şeması.....	66

Sayfa

EK-2 1L %10'luk (ağırlıkça) H ₂ SO ₄ çözeltisinin hazırlanması.....	67
EK-3 %10'luk H ₂ SO ₄ çözeltisinin ayarlanması.....	68
EK-4 Hidroliz aşamasında kullanılacak H ₂ SO ₄ çözeltilerinin hazırlanması.....	74
EK-5 Standart çözeltilerdeki furfural derişim hesabı.....	76
EK-6 Üç faktörlü ikinci derecedeki eksen, etken ve merkez noktalara göre yapılacak olan deneyin kalibrasyon eğrisinin çizilmesi.....	79
EK-7 Pentozan tayini.....	80
EK-8 Furfuralın dönüşüm yüzdesinin belirlenmesi.....	84
EK-9 Sıralı model kareleri toplamı istatistiksel sonuçları.....	86
EK-10 Uygunluk eksikliği testi istatistiksel sonuçları.....	87
EK-11 Model özetlerinin istatistiksel sonuçları.....	88
EK-12 Annova testi sonucunda furfural miktarı için parametreler arasında ihmal edilmeden bulunan katsayı ve istatistiksel hesaplamalar.....	89
EK-13 Annova testi sonucunda furfural miktarı için parametreler arasında ihmaller yapıldığında bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Lignoselülozik maddeler ve bileşenleri.....	3
Çizelge 2.2. Furfuralın fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 2.3. Furfuralın toksikolojik özellikleri.....	7
Çizelge 2.4. Türkiye'deki furfural ithalat durumu.....	8
Çizelge 2.5. Türkiye'deki furfuril alkol ihracat durumu.....	8
Çizelge 2.6. Furfuralın üretiminde kullanılan hammaddelerin pentoızan yüzdeleri...9	9
Çizelge 2.7. Furfural ve o- nitrotoluenin karşılaştırmalı fiziksel özellikleri.....	12
Çizelge 3.1. Üç değişken için eksen, etken ve merkez noktaları.....	26
Çizelge 3.2. Üç faktörlü ikinci dereceden plan matrisi.....	27
Çizelge 4.1. 24/ 42 mesh aralığında kalan pirina örneğinde % nem.....	33
Çizelge 4.2. Üç faktörlü ikinci dereceden plan matrisinin kodlu ve gerçek değerleri36	36
Çizelge 4.3. Pirinadan sabit sıcaklık (175°C) ve sabit H ₂ SO ₄ derişiminde (%5) saatte oluşan furfural üretim hızları ve dönüşüm yüzdesi.....	40
Çizelge 4.4. Pirina için üç faktörlü ikinci dereceden deney koşullarında saatte elde edilen furfural miktarları.....	42
Çizelge 5.1. Sistemdeki değişkenlerin gerçek değerleri.....	47
Çizelge 5.2. Pirina için deneysel ve modelden hesaplanan furfuralın üretim hızları.52	52
Çizelge 5.3. Furfural üretim hızını optimum yapan değerler.....	54

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Furfuralın Açık Yapısı.....	5
Şekil 2.2. Pentozandan Furfural Oluşum Tepkimesi.....	16
Şekil 3.1. Cevap yüzeyi (Response Surface) yönteminin blok diyagramı.....	31
Şekil 5.1. Pirina için furfural üretim hızının deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin eşitlik eğrisi.....	53
Şekil 5.2. Sabit Katı/ sıvı derişim olduğunda (0,5mg/ml), sıcaklık ve H ₂ SO ₄ derişiminin furfural üretim hızına etkileri için üç boyutlu görünüş.....	55
Şekil 5.3. Sabit Katı derişimi (Katı/ sıvı oranı) olduğunda (0,5mg/mL), sıcaklık ve H ₂ SO ₄ derişiminin furfural üretim hızına etkileri için contour plot.....	56
Şekil 5.4. H ₂ SO ₄ derişimi sabit olduğunda (%5), sıcaklık ve Katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri için üç boyutlu görünüş.....	57
Şekil 5.5. H ₂ SO ₄ derişimi sabit olduğunda, sıcaklık ve Katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri için contour plot.....	58
Şekil 5.6. Sıcaklık sabit olduğunda, H ₂ SO ₄ derişimi ve katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri için üç boyutlu görünüş.....	58
Şekil 5.7. Sabit sıcaklık olduğunda, H ₂ SO ₄ derişimi ve katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri için contour plot.....	58

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Çelik deney tüpü ve parçaları.....	38
Resim 4.2. Deney düzeneğinin fotoğrafı.....	38

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simge ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
α	Güven Aralığı
β	Regresyon modeli katsayısı
β_i	Regresyon modeli katsayısının i. değeri
$[H_2SO_4]$	Sülfürik asit derişimi, g/ mL
K	Parametre (faktör) sayısı
K	Dağılma katsayısı
K/S	Pirinanın kütlesi/ Sülfürik asit hacmi, (g/mL)
L	Orta noktada gerçekleşen deney sayısı
N	Bağımsız değişken ya da parametre sayısı
N	Toplam deney sayısı
R	Korelasyon katsayısı
Sb	Regresyon modeli katsayılarının standart sapması
Se	Hata kareler ortalaması
Sr	Artık kareler ortalaması
T	Sıcaklık
X₁	Katı/ Sıvı oranının kodlanmış değeri
X₂	Sıcaklığın kodlanmış değeri
X₃	Sülfürik asit derişiminin kodlanmış değeri

Simgeler	Açıklama
Xs	Furfuralın çözücü fazındaki mol kesri
Yi	Furfural derişiminin i'inci değeri
Yio	Orta nokta deneylerinin ortalaması
Ys	Furfuralın su fazındaki mol kesri

Kısaltmalar	Açıklama
mgfurfural	Furfural miktarı, mg

1. GİRİŞ

Pirina, zeytinin mekanik olarak yağ üretimi için işlenmesinden sonra geride kalan atık kısmıdır. 100kg zeytinden ortalama olarak 15– 22kg zeytinyağı ve 35– 45kg pirina üretilmektedir [1]. Bu oranlardan da görüldüğü gibi zeytinyağı üretiminden sonra bu sektörde kullanılamayan bir ürün olan pirinanın üretim miktarı çok fazladır. Ülkemizde yaygın bir kullanım alanına sahip olmayan pirina pentozan içeriğinin yüksek olması nedeni ile furfural üretiminde kullanılabilecek hammaddelerden biridir.

Furfural, kimyasal kapalı formülü $C_5H_4O_2$ olup aromatik aldehit grubunda yer almaktadır. Saf halde renksiz bir sıvı olan furfuralın badem kokusunu andıran keskin bir kokusu vardır. Furfural; furfuril alkol, furan, tetrahidrofuran vb. birçok reçinenin hammaddesini oluşturur. Furfural içeren reçineler diğerlerine göre korozyona karşı yüksek direnç, yüksek karbon verimi, yüksek sıcaklıkta kararlılık, düşük yangın tehlikesi ve mükemmel fiziksel dayanıklılık gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı dökümhanelerde kalıp yapımı, fiberglass kompozitleri, çimento, plastik yalıtım köpükleri refrakter karışımları, yüksek karbon kompozitleri gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra furfural, seçici çözücü olarak petrol rafinasyonunda dienlerin diğer hidrokarbonlardan ayrılmasında, dizel yakıtlarda doymuş hidrokarbonların doymamış hidrokarbonlardan ayrılmasında, yapay kauçuk yapımı için bütadien ve diğer C_4 hidrokarbonlarının damıtılmasında kullanılır.

Furfural üretiminde hammadde olarak pentozan miktarı zengin olan maddeler tercih edilir. Tarımsal atıkların pentozan içeriği de yüksek olduğu için furfural üretiminde kullanılmaktadır. Ancak kurulan fabrikanın ekonomik açıdan verimli olması için hammaddenin fabrikaya ulaştırılması kolay olmalı, hammadde fazla miktarda bulunabilmeli, ucuz olmalı ve kuru bazda furfurala çevrilebilir pentozan içeriğinin en az % 20 – 24 civarında olması gerekir [2]. Furfural üretiminde kullanılabilen başlıca tarımsal atıklar; mısır koçanı, yulaf kabuğu, badem kabuğu, şeker kamışı, ayçiçeği kabuğu, fındık kabuğu ve pirinadır. Kullanılan hammadde çeşidi kolay bulunabilmesi açısından fabrikanın kurulduğu bölgeye göre değişim göstermektedir. Ülkemiz

ekonomisinde de tarım önem taşıdığı için furfural üretimi de tarımsal atıkların değerlendirilmesi açısından önemlidir.

Endüstride furfural üretimi iki basamakta gerçekleşir; ilk basamakta öğütülen tarımsal atıkları seyreltik H_2SO_4 ile (%3- 6), $100^\circ C$ civarında pentozlarına hidrolizlenir. İkinci basamakta pentozların furfurale dönüşümü gerçekleşir. Oluşan furfuralın, ksiloz ve H_2SO_4 sulu çözeltilerinden, yüksek sıcaklıklarda özütlenmesi için yüksek kararlılık gösteren o- nitrotoluen kullanılmıştır. Furfural için o-nitrotoluen yüksek dağılma katsayısına ($170^\circ C$ ' de 8,4) sahiptir. Kaynama noktası ($222^\circ C$), furfuraldan ($162^\circ C$) daha yüksektir ve damıtma ile kolay ayırma sağlanmaktadır. Furfural yukarıda anlatılan özütleme ile birleşik tepkime sistemi kullanıldığında yarı fiyatına mal olmaktadır [3].

Çalışmanın ilk kısmında, sıcaklık ve asit derişimi sabit tutulup bir seri deney yapılarak maksimum furfural veriminin elde edildiği katı/ sıvı oranı bulunmuştur. İkinci seri deneylerde ise furfural oluşumunun katı derişimi katı/sıvı oranı, sıcaklık ve H_2SO_4 derişimine bağılılığı araştırılmıştır. Furfural verimini etkileyen parametrelerin etkileşimi farklı katı/sıvı oranlarında, farklı sıcaklıklarda ve yine farklı H_2SO_4 derişiminde kesikli bir sistemde incelenmiştir. Katı/ sıvı oranı 0,33- 0,67, sıcaklık $160^\circ C$ - $200^\circ C$, ve H_2SO_4 derişimi %3- %7 arasında kullanılmıştır. Bu tepkimeler sonucunda elde edilen furfuralın ayrılmasında ise o-nitrotoluenin en uygun çözücü olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Box- Wilson deneysel tasarım yöntemi kullanılarak katı/ sıvı oranı, sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin değerlerini içeren bir plan matrisi oluşturulmuş ve bunlar için bir model denkliği önerilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Doğada Bulunan Lignoselülozik Kaynaklar ve Özellikleri

Yüksek bitkilerin hücre duvarları lignoselüloz içerir. Lignoselülozik doğal kaynakların temel bileşenleri selülozlardır. Doğada selüloz; çeşitli nişasta, pektin ve hemiselüloz gibi polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Lignoselülozik maddelerin selülozdan sonraki en önemli bileşenleri hemiselülozlardır. Hemiselülozlar galaktoz, mannoz, ksiloz, arabinoz ve diğer şekerlerle; üronik asitlerin polimerleri ve heteropolimerlerini içerirler. Selüloz dışında çok sayıda polisakkarit bitkilerin hücre duvarında yer alır. Bunların pek çoğu selülozla bileşik durumda olmalarına rağmen özellikleri açısından farklılaşmaktadır. Selüloz gibi kristalik yapıya sahip değildir. Hemiselülozlar kendilerini oluşturan şeker birimlerine göre ksilanlar, mananlar, arabinoksilanlar, glikomannanlar ve glikoksilanlar gibi adlar alırlar [4].

Bunlara ek olarak, doğadaki hemen hemen her selüloz, selüloz-lignin karışımı halinde bulunur. Lignin karmaşık yapıda, üç boyutlu, fenolik bir polimerdir. Her bir bileşiğin oranı bitki kaynağına göre değişir.

Doğadaki bazı lignoselülozik maddeler ile bileşenleri Çizelge 2.1’ de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Lignoselülozik maddeler ve bileşenleri[4]

	% 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

Olgunlaşmış odunların %20- 25 ve otların %15- 20'si ile yumuşak odunların önemli bir kısmını ksilanlar, glikomannanlar oluşturur. Tahıl sapları ile tohum kabuklarının kuru ağırlık olarak %20- 30'u pentozanlardır [5].

Selülozla bileşik halde bulundukları gibi ligninle de ilişki içindedir. Polisakkaritlerin hemiselüloz grubunun temel bileşenini oluşturan ksilanlar, bitkilerden alkali çözeltilere özütlenbilirler.

Ksilanlar hemiselülozik yapı içinde nicelik açısından önemli bir yer alırlar. Ksilan genel anlamda pentozan olarak da gruplandırılır. Çünkü bir pentoz polimeridir ve sık rastlanan pentozandır. Hemiselülozların en önemli bileşeni olması nedeniyle ksilan terimi aynı zamanda, hemiselüloz ve pentozan terimleri, aynı ya da birbirinden çok az farklı maddeleri tanımlamak için birbirleri yerine kullanılabilir [6].

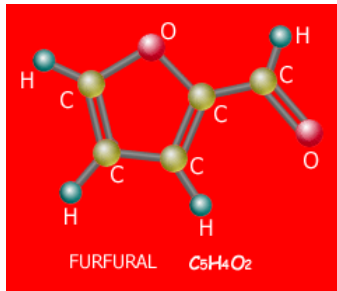
2.2. Furfural

Furfural, ilk olarak 1832 yılında Alman kimyacı, Johann Wolfgang Döbereiner tarafından formik asit sentezi üzerine çalışırken çok az miktarda yan ürün olarak ortaya çıkmıştır. Daha sonra 1840 yılında, İskoç kimyacı John Stehhouse tarafından aynı kimyasalın tarım ürünlerinin (mısır, kepek, yulaf, buğday vb.) asit katalizörlüğünde damıtmasından da üretilebileceği ve basit formülünün ise $C_5H_4O_2$ olduğu bulunmuştur. 1901 yılında Alman kimyacı Carl Harries tarafından kimyasal yapısı tayin edilen furfural, o yıllarda sadece esans olarak kullanılmaktaydı. 1922 yılında Quaker Oats firması tarafından yulaftan fabrikada üretilmeye başlanan furfural birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde furfural hala çeşitli tarım ürünlerinden üretilmekte olup geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir.

Furfural, kimyasal formülü $C_5H_4O_2$ olup aromatik aldehit grubunda yer almaktadır. Renksiz, sıvı bir aldehit olup yeni damıtıldığında badem kokusunu andıran oldukça keskin bir kokusu vardır. Hava ile temas etmesi durumunda rengi kararır. Furfural birçok yaygın organik çözücüler ile tamamen karışır fakat doygun alifatik

hidrokarbonlar ile çok az karışır. İnorganik maddelerin genellikle furfural içinde çözünürlükleri azdır.

Furfuralın kimyasal özellikleri aromatik aldehytlerinkine benzemekle beraber furan halkasından dolayı bazı değişik özellikleri de içerir. Furfuralın açık yapısı Şekil 2.1' de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Furfuralın açık yapısı

Furfural oksijensiz ortamda ısıya karşı çok kararlıdır. 230°C' ye uzun süreli maruz bırakıldığında renk dışında fiziksel özelliklerinde önemli değişiklik görülmez.

Furfural furoik aside oksitlenebilir, furfuril alkole indirgenebilir ve katalizör eşliğinde karbonil Cannizaro tepkimesine sokularak furfuril alkol ve sodyum furoat'a çevrilebilir. Furfuril alkol ve fenolik bileşiklerle ise reçineler oluşturur [7].

Furfuralın başlıca özellikleri Çizelge 2.2' de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Furfuralın fiziksel özellikleri [8].

Molekül Formülü	C ₄ H ₃ O.CHO
Molekül ağırlığı (g/mol)	96,082
Kaynama Noktası (°C) (1 atm)	161,7
Özgül Ağırlığı (25 ⁰ C)	1,1610
Viskozite(20 ⁰ C) (Cp)	1,494
Tutuşma Noktası (°C)	315

2.2.1. Furfural için standartlar ve ticari şekli

Furfural çelik tanklı taşıtlar, alüminyum tanklı tankerler ve çelik varillerde nakledilebilir. Yerüstünde ve yeraltındaki depolarda saklanabilir. Bunun yanı sıra, furfural varilleri içinde özellikleri değişmeden aylarca saklanabilir. Furfural çok iyi bir çözücü ve etki edici bir madde olduğundan bütün bağlantılarında sızdırmazlıkları, pompa ve vanaların salmastraları dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

Ateş alma özelliği bakımından furfural, gaz yağına benzemektedir. Kimyasal reaktivitesinden dolayı furfural kuvvetli asit veya bazlarla karıştırılmamalı ve kuvvetli oksitleyici maddeler ile yan yana bulundurulmamalıdır. Furfural uzun süre hava ile etkileşirse rengi kararır, asitliği artar ve polimerleşir. Bu yüzden saklama koşullarına uyulması önem taşımaktadır [7].

2.2.2. Furfuralın başlıca kullanım alanları

Furfural; furfuril alkol, furan, tetrahidrofuran vb birçok reçinenin hammaddesini içerir. Furfural içeren reçineler diğerlerine göre korozyona karşı yüksek direnç, yüksek karbon verimi, yüksek sıcaklıkta kararlılık, düşük yangın tehlikesi ve mükemmel fiziksel dayanıklılık gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı dökümhanelerde kalıp yapımı, fiberglass kompozitleri, çimento, plastik yalıtım köpükleri refrakter karışımları, yüksek karbon kompozitleri gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır.

Furfural seçici çözücü olarak petrol rafinasyonunda dienlerin diğer hidrokarbonlardan ayrılmasında, dizel yakıtlarda doymuş hidrokarbonların doymamış hidrokarbonlardan ayrılmasında, yapay kauçuk yapımı için bütadien ve diğer C₄ hidrokarbonlarının damıtılmasında kullanılır.

Furfural ve pirolün akışkan bir ko-polimerinin oksijensiz ortamda pirolizi sonucunda diğer grafit liflere göre mekanik kuvvetleri fazla, oksitlenmeye karşı daha dirençli ve özgül ağırlığı daha düşük karbon lifler üretilir [7].

2.2.3 Furfuralın sağlığa etkileri

Furfural kullanımı sırasında solunursa zehirlenme ile benzer yan etkileri gösterir. Bu yan etkiler; baş ağrısı, baş dönmesi, mide bulantısıdır. Bunların sonucunda baygınlık ve solunum yetersizliği görülür hatta müdahale edilmezse hastanın ölümüne neden olur. Furfuralın soluk borusuyla teması da dokuları tahriş eder ve ciğerlerin su toplamasına neden olabilir.

Furfural orta derecede toksik bir maddedir. Bazı yiyecek ve içeceklerde doğal olarak bulunduğu için, ABD’ de Milli Kanser Enstitüsü tarafından fareler üzerinde test edilmiştir. Furfuralın deri ile etkileşiminde, ancak 500 mg/kg’ a kadar ölüme neden olmadığı tavşan deneyleri ile gösterilmiştir.

Furfurala ilgili toksikolojik veriler Çizelge 2.3.’ de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Furfuralın toksikolojik özellikleri [8]

LD ₅₀ , ağızdan (mg/kg)	Köpek	2300
	Fare	400
LC ₅₀ , soluma (ppm)	Fare	1037

Furfuralın sürekli olarak deri ile teması da alerjiye ve derinin güneşe duyarlı hale gelmesine neden olmaktadır. Furfuralın kronik etkileri üzerine yapılan çalışmalarda da hayvanlarda böbrek ve karaciğer rahatsızlıklarına neden olduğu gözlenmiştir.

2.2.4. Türkiye’de furfuralın ithalat- ihracat durumu

Türkiye’de furfural ve furfuril alkol üretimi, 1977 yılında kurulan Manisa’daki Çukurova Kimya Endüstrisi A.Ş. tarafından yapılmaktaydı. Avrupa’da furfural fiyatlarının Türkiye’den daha ucuz olması nedeniyle ürünün ithalatı her yıl biraz daha artış gösterdi [9]. Furfural üretiminin karlı olmaması üzerine Çukurova Kimya

Endüstrisi de furfuralı ithal edip furfuril alkol ve reçine üretimini sürdürdü. Sonraki yıllarda furfuril alkol üretiminden de kar edemeyen kuruluş, furfuril alkol üretimine de zamanla son verip ithal ettiği furfural ve türevlerinden reçine üretimini sürdürmektedir.

Çukurova Kimya Endüstrisi'nin de furfural üretimini bırakmasıyla ülkemizde furfural üreticisi kalmamıştır. Dolayısıyla 2005 yılı itibariyle furfural ve furfuril alkol ihracatı yapılmamaktadır. 2003–2005 yılları arasında ülkemizdeki furfural ithalat durumu ve ülkemizdeki furfuril alkol ihracat durumu Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'de verilmektedir. 2005 yılı (Ocak–Eylül) fiyatlarıyla furfuralın satış fiyatı ortalama olarak 1,3 \$/kg'dır. En son 2003 yılında ihraç edilen furfuril alkolün satış fiyatı 1,0\$/kg olduğunda furfuralın satış fiyatı 0,60\$/kg'dır [10].

Çizelge 2.4. Türkiye'deki furfural ithalat durumu [10]

	2003		2004		2005	
	Miktar (kg)	Fiyatı (\$)	Miktar (kg)	Fiyatı (\$)	Miktar (kg)	Fiyatı (\$)
Hollanda	50	993	25000	31125		
Almanya	275	1867	2731	4160	152	3537
İngiltere	1	158				
Belçika	19200	12960	422500	416188	364800	488179
Çin Halk Cumhuriyeti	355200	208032			19200	19200
Toplam	374726	224010	450231	451473	384152	510916

Çizelge 2.5. Türkiye'de furfuril alkol ihracat durumu [10].

	2003	
	Miktar (kg)	Fiyatı (\$)
Bulgaristan	20080	21412
Ukrayna	10080	10423
Toplam	30160	31835

2.2.5. Furfural üretiminde kullanılan hammaddeler

Furfural üretiminde hammadde olarak hemiselülozik beş karbonlu pentozan kullanılır. Furfural üretiminde pentozan miktarı zengin olan hammaddeler tercih edilir. Tarımsal atıklarında pentozan içeriği yüksek olduğu için furfural üretiminde kullanılmaktadır. Ancak kurulan fabrikanın ekonomik açıdan verimli olması için hammaddenin fabrikaya yakınlığı, fazla miktarda bulunabilmesi, ucuz olması ve kuru bazda furfurala çevrilebilir pentozan içeriğinin en az % 20–24 civarında olması gerekir [8].

C₅ şekerlerinden veya daha önceki maddelerden furfural oluşmasının mekanizması tam olarak tespit edilememiştir. Muhtemel yan tepkimelerden dolayı furfuralın tam olarak geri kazanılmaması, kantitatif olarak verimin teorik verimden daha düşük olarak gerçekleşmesine neden olmaktadır. Pratikte verim teorik verimin %50- 60'ına eşdeğerdir [11].

Furfural üretiminde kullanılan hammaddelerin kuru bazda teorik pentozan yüzdeleri Çizelge 2.6.'de verilmektedir.

Çizelge 2.6. Furfural üretiminde kullanılan hammaddelerin pentozan yüzdeleri [8]

Hammadde	Pentozan Yüzdesi (kuru baz)
Mısır koçanı	30-32
Yulaf kabuğu (temiz)	29-32
Badem Kabuğu	30
Şeker kamışı atığı	25-27
Ayçiçeği kabuğu	25
Fındık kabuğu	23
Pirina küspesi	21-23
Şeker pancarı küspesi	18,0
Pirinç kabuğu	16-18

Sharma ve Sahgal [12] 1982 yılında furfural üretiminde hammadde olarak pirinç kabuğu ve odun talaşının kullanılabilirliği üzerine yapmış oldukları çalışmada kızgın buhar yerine kızgın su kullanarak 100gr örnek başına elde edilen furfural miktarını pirinç kabuğu için daha yüksek bulmuşlar ve bu yüksek furfural verimini elde etmek için yüksek asit derişimleri (2,5- 5M H_2SO_4) ve uzun tepkime süreleri (6saat) değil de düşük asit derişimlerinde (<0,5M) ve kısa tepkime sürelerinde (1- 2 saat) çalışılması gerektiğini belirlemişlerdir. Çalışmanın esas amacı ısı gereksinimini azaltarak furfural üretim maliyetini ve pazar fiyatını azaltmaktır.

Singh ve arkadaşları [13] 1984 yılında kûspe ve pirinç kabuğundan furfural elde edilmesinde optimum koşulların tespit edilmesi üzerine yapmış oldukları çalışmada parçacık boyutunun etkisini incelemek için sıcaklık 200°C' de, %0,6'lık H_2SO_4 kullanılarak sıvı/ katı oranını 15 olarak belirleyip parçacık boyutunu 0,175mm-1,651mm arasında değiştirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda 0,495mm'den küçük parçacıkların hidroliz üzerine hiçbir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Sıvı/ katı oranının etkisi için 200°C' da partikül boyutu 0.495mm alınarak ve %0.6'lık H_2SO_4 kullanılarak sıvı/ katı oranı 5- 25 arasında değiştirilmiştir. En fazla furfural dönüşümünün sıvı/katı oranı 15 olduğu zaman gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Asit derişiminin etkisi incelendiğinde ise %0,4, %0,8 ve %1 H_2SO_4 kullanılarak ve her asit derişimi için 180°C - 200°C - 210°C - 220°C' de deneyler yapılarak incelenmiş ve en fazla furfural üretimi 115 dakika tepkime süresinde 200°C' de %0,4'lük H_2SO_4 kullanıldığında gözlemlenmiştir.

Riera ve arkadaşları [2] 1991 yılında furfural üretimi için hammadde olarak mısır koçanının hidrolizini basınçlı- kesikli bir reaktörde kızgın buhar ve katalizör olarak seyreltik H_2SO_4 kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde, sıcaklık 140- 200°C ve basınç 350- 1550kPa aralığında çalışılmıştır. Furfural verimi, tepkime sıcaklığının, partikül boyutunun, asit derişiminin ve sıvı/ katı oranının fonksiyonu olarak belirtilmiştir. Ayrıca hidroliz prosesinden sonra kalan katı artıkların proses için

gerekli olan buharın üretiminde ve toprağın azot içeriğini artırdığından suni gübre katkı maddesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Sıcaklık etkisi 150°C - 200°C aralığında, partikül boyut aralığı 0,084- 4mm, H₂SO₄ derişimi 0,079M ve sıvı/ katı oranı kütlece 20 alınarak çalışılmış bunun sonucunda sıcaklık yükseldikçe distilat içinde furfural derişiminin arttığını gözlemişlerdir.

Ancak yüksek sıcaklıklarda furfuralın yan tepkimelerle bozulması nedeni ile kondensat içinde en yüksek furfural derişimi 160°C’de kütlece %10,9 olarak elde edilmiştir.

Partikül boyut etkisi incelendiğinde, 0,5- 1,0, 1,0- 2,0, 2,0- 5,0 ve <5mm boyut oranlarında 180°C’de, H₂SO₄ derişimi 0,079M ve sıvı/ katı oranı 15 alınarak çalışılmıştır. Partikül boyutu küçüldükçe furfural derişiminin arttığı gözlenmiştir. Ancak küçük boyutlu partikül elde etmek daha çok enerji gerektirir ve ürünün filtrasyonu zorlaşır.

Asit derişiminin etkisi için, 0,063M, 0,127M, 0,159M derişimlerinde ve her biri için 180°C, 200°C, 210°C ve 220°C’ de incelenmiştir. Deneylerde yüksek furfural derişimi elde etmek için düşük asit derişimlerinde ve yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerektiği gözlenmiştir. Sabit asit derişimi için sıcaklık arttıkça furfural derişiminin azaldığını gözlemişlerdir.

Sıvı/ katı oranının etkisi için ise, 15, 20 ve 25 oranlarında ve her biri için 0,063M, 0,127M, 0,159M, 0,400M asit derişimlerinde incelenmiştir. Sabit sıvı/ katı oranı için asit derişimi arttıkça furfural derişimi azalmaktadır.

Kısaca furfural üretimi için hammadde olarak mısır koçanı kullanıldığında, orta sıcaklıklarda ve düşük asit derişimlerinde çalışıldığında yüksek furfural elde edildiği gözlemlenmiştir.

Montane ve arkadaşları [14] 2001 yılında yapmış oldukları çalışmada zeytinyağı yapımından artakalan lignoselülozik yapıdaki zeytin çekirdeklerinden furfural

üretimini incelemiş ve tepkime kriterleri; 0,05- 0,25 mol⁻¹ seyreltik H₂SO₄, 220 °C - 240°C sıcaklık ve 5 dakikalık bekleme süreleridir. Tepkime tüp reaktörde gerçekleştirilmiş olup verim %50- 60 aralığında elde edilmiştir.

2.3. Furfuralın O-nitrotoluen ile Özütlenmesi

Lignoselülozik maddelerin yapısında bulunan hemiselülozların yüksek sıcaklıkta seyreltik asit ile hidrolizi sonucu oluşan şeker (ksiloz) furfurala çok kolay parçalanabilir, ancak reçineleşme meydana gelip istenmeyen yan ürünler de oluşabilir. Bu durum, furfuralın oluşum anından hemen sonra uygun bir çözücüye alınarak ortamdaki 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 çekeceği sudan daha yüksek olması ve özütleme işleminin ardından kolay ayrışabilmesi için furfuraldan yeterince farklı bir kaynama noktasına sahip olması gerekmektedir. Furfural ve o- nitrotoluenin fiziksel özellikleri Çizelge 2.7’ de incelenirse; özütleme aşaması için uygun çözücünün o-nitrotoluen olduğu görülür [3]. 1,163g/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.

Çizelge 2.7. 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)
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)
ΔH _{buharlaştırma} (cal/g)	107,15 (161,7°C)	79,9 (220,4°C)

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

Kıkıcı ve arkadaşları [15] 1980 yılında furfuralın sulu çözeltiden ayrılmasında kullanılacak olan çözücülerin üzerine yaptıkları araştırmada çözücülerin seçiciliklerinin nitrobenzen ve tetrakloretilen dışında yüksek olduğunu (genellikle > 1000), özellikle klorobenzen ve nitrometanın seçiciliğinin ise daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bununda en önemli nedeni nitrometanın suda yüksek olan çözünürlüğe sahip olduğuna, aynı şekilde nitrobenzen ve o- diklorobenzenin suyla azeotrop karışımlarının kaynama noktasının suyun kaynama noktasına çok yakın olması da bu çözücülerin kullanılabilirlik yüzdesini azaltacağına, aynı zamanda kloropentanın suyla azeotrop karışımında düşük çözücü içeriğinin (kütlece %67,9) ($T_b = 82^\circ\text{C}$) dolayısıyla çözücünün geri kazanımını zorlaştıracığından kullanımının uygun olmadığına karar vermişlerdir. Kısaca çalışmada en uygun çözücünün düşük yoğunluk ve düşük viskozite, dağılma katsayısının ve ikili karışım için çözücü seçici değerlerinin yüksek olduğu, su içinde düşük çözünürlük ve suyla azeotrop karışımının kaynama noktası minimum ve yüksek furfural içerme özelliklerinden dolayı n- bütiklorür seçilmesine karar vermişlerdir.

Sproull ve arkadaşları [3] 1985 yılında yapmış oldukları çalışmada mısır koçanından elde ettikleri furfuralın sulu çözeltiden o- nitrotoluenin en kararlı ve en uygun çözücü olduğuna karar vermişlerdir. Bunu da birkaç neden de açıklanabilir;

1. Furfural için yüksek dağılma katsayısına sahiptir (170°C ' de 8,4)
2. Furfuraldan daha yüksek kaynama noktasına sahiptir ($T_{b(o\text{-nitrotoluen})} = 222^\circ\text{C}$, $T_{b(\text{furfural})} = 161,7^\circ\text{C}$)
3. Furfuralın yoğunluğunun suyun yoğunluğundan farklı olması ($d_{\text{su}} = 1$, $d_{\text{furfural}} = 1,1598$)

4. Çözeltideki diğer bileşenlerin (ksiloz, su, H_2SO_4 o- nitrotoluende çözünmemesidir.

Cabezas ve arkadaşları [16] 1988 yılında furfuralın sulu çözeltiden ayrılmasında primer alkollerin kullanımını araştırmışlar ve çözücü olarak 2- metil- 2- bütanol ve 2- etil- 1- heksanol kullanmışlardır. Burada alkolün hidrokarbon içeriğinin artmasıyla seçiciliğinin arttığını gözlemlemişlerdir.

2.4. Pirina

Pirina zeytinyağı fabrikalarının bir atığı olup Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Bitkisel yağlar ve pirina, kükürt içermeyen alternatif yakıtlar olarak dikkate alınabilir. Pirina aslında bir atık madde olduğu için diğer atıklar gibi uygun ve kabul edilebilir bir kullanım olmaması halinde problemler yaratabilir.

Geleneksel hidrolik pres veya sürekli santrifüjleme işleme uygulayan zeytinyağı fabrikalarından elde edilmesine bağlı olarak iki tip prina mevcuttur. Bu iki tip pirina sırasıyla %25- 30 ve %45- 55 nem içermeleri ile birbirinden ayrılmaktadır.

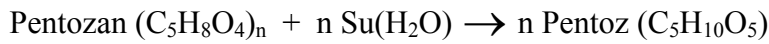
Diğer taraftan zeytinden elde edilecek pirina ve yağ miktarı her ne kadar yetiştirme tekniğine, zeytinin çeşidine, yağa işleme vb durumlara bağlı ise de ortalama olarak 100kg zeytinden 15-22kg zeytinyağı ve 35- 45kg prina elde edilebilmektedir. Modern sürekli sistemlerden elde edilen pirina klasik sistemlerden gelen pirinaya oranla daha çok nem ve daha az yağ içerdiğinden daha düşük ticari değer taşımaktadır. Yağlı pirinayı teşkil eden temel bileşenlerin su, yağ ve katı maddeler (kabuk, meyve eti, çekirdek parçaları) olduğu, 100kg zeytinden 40kg'a kadar yağlı prina elde edilmektedir. Zeytinden yağ çıkarıldıktan sonra elde edilen pirinada kalan yağın daha sonra yeniden çözgen ekstraksiyonu ile (hegzan) yolu ile bir miktar daha alındığı, elde edilen yağa pirina yağı, kalan pirinaya da yağsız pirina denilmektedir. 100kg pirinadan ortalama 60- 70kg yağsız kuru pirina elde edildiği ve enerji değerleri sırasıyla 17000kj/ kg ve 20000kj/ kg' dır. Pirinanın kükürt oranı kütlegece %0,05- 0,1 değerindedir.

Günümüzde pirinin kullanım yerleri ekstraksiyon fabrikalarında, zeytinyağı üretim bölgelerinde zeytinyağı fabrikalarında sistem için gerekli sıcak su ve buhar imalinde, kireç ocaklarında, merkezi kalorifer sistemlerinde ve sanayi kuruluşlarında buhar, kızgın yağ kazanlarında yakıt olarak kullanılmaktadır. Türkiye’de pirina üretiminin zeytin üretimine bağlı olarak yıldan yıla değişmesine rağmen bu değerin ortalama 200- 250bin ton/ yıl olduğu bilinmektedir [1].

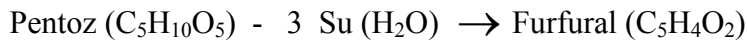
2.5. Furfural Üretim Tepkimeleri

Furfural genel olarak pentozan miktarı yüksek tarım atıklarından üretilmektedir. Tek bir süreçte asit katalizörlüğünde önce pentozan pentoza hidroliz olur daha sonra pentozun dehidrasyonu sonucunda furfural elde edilir. Oluşan tepkimeler stokiometrik olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir [8].

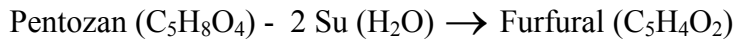
1. Pentozanın hidrolizi



2. Pentozun dehidrasyonu



Toplam tepkime (n=1 ise):



Pentozandan Furfural oluşum tepkimesi Şekil 2.2’de verilmiştir.

Şekil 2.2. Pentozandan Furfural oluşum tepkimesi [14]

2.6. Furfuralın Oluşum Kinetiği

2.6.1. Pentozandan pentoz oluşum kinetiği

Pentoz oluşum hızı; pentozan derişimiyle doğru orantılı olarak artar; ancak oluşan pentozanında bir kısmı furfural üretimi için bozunmaktadır. Pentozun furfural oluşum tepkimesindeki kinetik hız ifadesi buna göre aşağıdaki gibi verilmektedir;

$$\frac{d[Pentoz]}{dt} = k_0[Pentozan] - k_1[Pentoz]$$

Pentozanın hidroliz tepkimesi pentozun dehidrasyon tepkimesinden (furfurala dönüşüm) çok daha hızlıdır. Bu yüzden tepkime süresi ilk tepkimeye göre belirlenmektedir.

Dunning ve Lathrop; mısır koçanlarındaki bozunmayı iki farklı sülfürik asit derişiminde (kütlece %1,9 ve %4,4) ve iki farklı sıcaklıkta (100⁰C ve 121⁰C) araştırmışlar ve birinci tepkime (pentozandan pentoz oluşumu) hız sabitini (k_0) aşağıdaki gibi bulmuşlardır;

$$k_0 = 7,832 \times 10^4 \text{ litre}/(\text{mol dakika}) \times c_H \times \exp\left(\frac{-5163K}{T}\right)$$

Burada; c_H : Oda sıcaklığındaki asit derişimi (mol/ L)

T : Çalışma sıcaklığı (K)

Yukarıdaki denklemdende görüldüğü gibi pentozanın asit katalizörlü hidrolizinde hız sabiti asit derişimi ile doğru orantılıdır; ancak tepkime sıcaklığı ile ters orantılıdır.

Bryner, Christensen ve Fulmer tarafından yulaf kabuğundaki bozunmayı hidroklorik asitin iki farklı derişimlerinde (0,025 ve 0,0275N) ve farklı sıcaklıklarda (100⁰C – 164,4⁰C) incelemiş ve Dunning ve Lathrop ile benzer sonuçlar elde etmiştir. Her iki araştırma sonucunda da benzer hız denkleğinin elde edilmesinden de anlaşılacağı gibi hammadde olarak kullanılan tarımsal atıkların değışmesinin kinetik hız ifadesi üzerinde fazla bir etkisi yoktur [8].

2.6.2. Ksilozun bozunma tepkimesinin kinetiğı

Pentozanın ana maddeleri ksilan ve arabinandır. Furfural üretiminde kullanılan pentozanın arabinan içeriğı ksilana göre çok düşük olduğı için tepkime kinetiğı incelenirken sadece ksilan olduğı varsayımı yapılmaktadır. Ayrıca furfuralın bozunma tepkimeleri ksilanın bozunma hızını etkilemediğı için tepkime süresi ksilan denkleklerine göre yapılmaktadır.

1948 yılında Dunlop, sabit sıcaklıkta (160⁰C) hidroklorik asitin (HCl) ksiloz bozunma hızına etkisini incelemiştir. Araştırma sonucunda hidroklorik asit derişiminin bozunma hızıyla doğru orantılı olduğunu tespit etmiştir.

Daha sonra Root, Saeman, Harris (1959 yılında); farklı sıcaklıklarda ve farklı sülfürik asit (H_2SO_4) derişimlerinde ksiloz bozunma hızını, furfural oluşum hızını ve furfuralın verimini incelemiştir. Deney koşulları; sıcaklık $160^0C - 280^0C$, H_2SO_4 derişimi 0,00625– 0,8N ve başlangıç ksiloz derişimi 3,125– 200g/L arasındadır. Yapılan deneyler sonucunda ksiloz bozunma tepkimesinin hız denklemi aşağıda gösterildiği gibi bulunmuştur;

$$\frac{d[Ksiloz]}{d t} = 9,306 \times 10^5 \text{ litre } / (\text{mol dakika}) \times c_H \times \exp\left(-\frac{16894 K}{T}\right)$$

Schoenemann ve Hoffman'da benzer bir çalışma yaparak ksilzon bozunmasının asit derişimiyle doğru orantılı olduğunu ve sıcaklıkla üstel olarak (Arrhenius yasasına göre) değiştiğini kanıtlamışlardır.

Ksiloz bozunma tepkimesinin hız denklemi kullanılarak basit ve kesikli reaktörde %1 bozunmamış ksiloz kalması için gereken süre aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır;

$$\tau = \frac{4,60517}{k_0}$$

Burada τ : tepkime süresi (dakika)

k_0 : tepkime hız sabiti

$$\text{Burada; } k_0 = 9,306 \times 10^5 \frac{\text{litre}}{\text{mol dakika}} \times c_H \times \exp\left(-\frac{16894 K}{T}\right)$$

%1 bozunmamış ksiloz kalması için geçen tepkime süre eşitliği kullanılarak 230^0C 'de tepkime süresi 15,7 dakika ve 200^0C 'de tepkime süresi 132,1 dakika olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi birkaç derecelik sıcaklık artışı tepkime süresini çok etkilemektedir. Bunun nedeni de sıcaklığın bozunma hızını üstel olarak etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden furfural tepkimelerinin yüksek sıcaklıklarda yapılması daha verimlidir; ancak sıcaklık arttırılırken koroziğin

artması ve asitliğin azalması göz önünde bulundurularak optimum bir sıcaklık kullanılmalıdır.

Yapılan çalışmalarda ayrıca ksilanın iki parça halinde oluştuğu ortaya çıkmıştır. Her iki tepkime ayrı yazılacak birinci dereceden homojendir (türdeş). Oluşan ksilanın furfurala bozunma hızı da düşünülerek ksilozun hız ifadesi aşağıdaki eşitlik gibi olmaktadır;

$$\frac{d(Ksiloz)}{dt} = k_1 H_f + k_2 H_s - k_3 X$$

Burada; H_f : başlangıçtaki ksilanın hızlı dönüşen kısmı

H_s : kalan yavaş kısım

Oluşan ksilanın furfurala bozunma hızında ksilozun hız ifadesinde yer alan ksiloz miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır;

$$Ksiloz = \frac{F_f H_o k_1}{k_3 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t}) + \frac{(1 - F_f) H_o k_2}{k_3 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t})$$

Burada; H_o : başlangıçtaki ksilan miktarı

F_f : k_1 hızıyla tepkimeye (hızlı tepkime) giren kısım

olarak tanımlanmaktadır.

2.7. Furfuralın Bozunma Tepkimeleri

Furfural oluşumunda tüm pentozun harcanmasına gerek yoktur; ancak tüm pentoz bozunmadığı için dehidrasyon tepkimesinin yanı sıra furfuralın bozunma tepkimeleri de gerçekleşir. Bu tepkimeler; furfuralın oluşan diğer furfural molekülleriyle tepkimeye girdiği; “furfuralın reçineleşme tepkimesi” ve furfuralın ara ürün olan

pentoz – furfural dönüşümüyle tepkimeye girdiği; “furfural kondensasyonu” ile oluşur.

Furfuralın her iki bozunma tepkimesi de sıvı fazda gerçekleşmektedir. Bu tepkimeler gerçekleşmesi verimin kuramsal verimin altında çıkmasına neden olmaktadır. Bu nedenle furfural üretiminde furfuralın mümkün olduğunca kısa süre sıvı fazda kalması sağlanır.

Root, Saeman, Harris ve Neil furfuralın reçineleşme tepkime hızını; ksiloz bozunma tepkime hızını tespit ettikleri koşullarda araştırmışlardır. Buna göre furfuralın reçineleşme tepkime kinetiği aşağıdaki gibi belirlenmiştir;

$$\frac{d[Furfural]}{d t} = k_1 [Furfural]$$

$$\text{Burada; } k_1 = 1,685 \cdot 10^9 \text{ litre}/(\text{mol dakika}) \times c_H \times \exp\left(-\frac{11108 K}{T}\right)$$

Ksilozun bozunma hız sabiti, furfuralın reçineleşme hız sabitine oranlanırsa;

$$\frac{k_1}{k_0} = 0,181 \times 10^{-6} \text{ litre}/(\text{mol dakika}) \times \exp\left(\frac{5786 K}{T}\right)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça ksiloz bozunma hızı üstel olarak artar; yani birim zamanda oluşan furfural miktarı kaybolandan çok daha fazladır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıkta bozunma tepkimeleriyle yok olan furfural miktarı düşük sıcaklıklardakine göre çok daha azdır. Bunun nedeni de sıcaklık arttıkça gaz fazına geçen furfural miktarının artmasıdır.

Furfuralın bozunma tepkimelerinde; kondensasyon tepkimesiyle kaybolan miktar kütlece reçineleşme tepkimeleriyle kaybolandan daha fazladır ve sıcaklık yükselmesiyle hem kondensasyon hem de reçineleşme tepkimesindeki kayıp hızlı

olur. Entropi etkisi yüzünden yükselen sıcaklık moleküllerin parçalanma tarafını tutar. Böylece daha büyük moleküllerin toparlanmasının tersine geciktirmiş etmiş olur.

Analitik uygulamalarda ksilozun bozunma verimi %100 olarak verilmektedir. Analitik uygulamalarda belirtilen verime ulaşamamasının nedeni; ksilozun bozunması incelenirken tepkimenin gaz fazda gerçekleştirilmesidir. Böylece ksiloz bozunmasına bağlı olarak gerçekleşen furfuralın bozunma tepkimeleri oluşmamakta ve verim %100 çıkmaktadır. Ancak endüstriyel uygulamalarda reaktörler buhar injeksiyon sistemiyle ısıtılmakta ve bu yöntemle furfural sıvı fazda kalmaktadır, bu da bozunma tepkimelerine oluşmasına zemin hazırlayarak verimi düşürmektedir [8].

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

Tipik tepkime şartlarında bir örnek olarak aşağıdaki değerler verilebilir:

Sülfürik Asit Derişimi	: %5- 10
Sülfürik Asit Hammadde Oranı	: 1,5kg/ 100kg
Buhar Basıncı	: 2,3- 6,7atm
Tepkime Zamanı	: 1-2 saat

Ticari Furfural Üretim akış şeması EK- 1’de verilmiştir.

Tepkime sonucu olarak oluşan furfural buhar ile doğrudan etkileşimle damıtılır. Furfural- su, buhar- sıvı denge diyagramına göre %9 (molce) furfural (%35 ağırlıkça) içeren sıvı ile dengede olan buharlar su bakımından sıvıya göre daha zengindir.

%1,8'den fazla furfural içeren su bakımından zengin buharların kondensasyonu ve oda sıcaklığına soğutulması esnasında karışım iki faza göre ayrılır. Ayrıca %25 (molce) furfural içeren pentozan içeriği bakımından zengin buharların kondensasyon sonucu karışım iki faza ayrılır.

Piştirme kabından çıkan buharlar yoğuşturulduktan sonra bir sıyırma kolonuna beslenir. Sıyırma kolonunun tepesinden çıkan furfural bakımından zengin buharlar, yoğuşturucuda soğutularak iki faza ayrılır. Su bakımından zengin tabaka içindeki az miktarda bulunan düşük kaynama noktalı maddeler metanol kolonundan ayrılır.

Furfuralın geri kazanımı için sıyırma kolonuna geri döndürülür. %6 su içeren furfural bakımından zengin faz susuzlaştırma kolonuna gönderilir. Bu kolonunun tepesinden su, alt kısmından furfural elde edilir.

Tepe ürünü yoğuşturularak ayırma kabına ve böylece sisteme verilir. Katı atığın miktarı kuru bazda elde edilen furfuralın yaklaşık yedi mislidir. Bu atık özel fırında yakılarak buhar elde edilir [8].

3. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMİ

3.1. Box- Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi

Süreçlerde, en yüksek verimin ekonomik olarak elde edildiği koşulların belirlenmesi için optimizasyon yapılır. Sürecin optimizasyonunda çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bunların birisi analitik (teorik yöntem), yani proseslerin ısı ve madde denklilikleri esasına göre, bütün ekipmanların fiziksel ve kimyasal özelliklerini dikkate alarak matematiksel modelin yapılması, diğeri ise deneysel tasarım yöntemleridir. Teorik yöntemlerden, genellikle teorik proseslerin yaratılması ve optimum tasarımın yapılmasında daha çok yararlanılır [17].

Her iki yöntemde de bir parametre değiştirilerek diğer parametrelere bu değişimin etkisi incelenmektedir. Dolayısıyla elde edilen verilere de sadece bu parametreye bağlı olmaktadır. Bu yüzden analiz için birçok deney yapılması gerekmektedir. Bu şekilde optimizasyon için çok zaman harcanır ve parametrelerin birbiri arasındaki etkileşimlerini incelemek mümkün olmaz. İstatistiksel optimizasyon yöntemleri de bu nedenlerden dolayı diğer iki yönteme seçenek olarak uygulanmaya başlanmıştır.

İstatistiksel modelleme yöntemlerinden daha çok proses parametreleri belirlenerek, optimum kontrol sistemlerinin kullanılmasında yararlanılır. Bu istatistiki yöntemler içerisinde en etkin ve son yıllarda daha fazla gelişmekte olanı, deneylerin çok faktörlü planlamalarıdır. Bu yöntemler aslında optimum stratejinin seçilmesini hedefleyerek deneysel incelemelerin oluşturulmasında ve yapılmasına hizmet eder. Bu yöntemlerin yaratılmasında İngiliz R. Fischer'in ve Amerikalı J. Box'un çalışmaları oldukça önemlidir.

Box- Wilson deneysel tasarım yöntemi, deneysel tasarımla istatistiksel ve matematiksel teknikleri içeren bir yöntemdir. Problemlerin modellenmesini ve analizini içerir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstünlüğü bütün parametrelerin aynı zamanda değişimine bakılmasıdır. Bu yöntemde ise deneylerin sayısı diğer yöntemle kıyaslandığında son derece azdır ve doğruluğu daha fazladır. Bu yöntem,

en çok bilgiye ulaşılabilecek noktalarda deney yapılmasını sağlar. Sistem için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi veya en uygun işletme koşullarının sağlandığı bağımsız değişken alanının belirlenmesi bu yöntemin amacıdır.

Deneysel tasarım yöntemlerinde belirlenmesi gereken aşamalar şöyledir;

1. Problemin tanımlanması
2. Faktör, seviye ve aralık seçimi
3. Cevap değişkeni seçimi
4. Deneysel tasarım matrisi oluşturulması
5. Deneylerin yapılması
6. Verilerin istatistiksel analizi
7. Sonuçların değerlendirilmesi

Cevap yüzeyi metodu uygulanan birçok problemde bağımsız değişken ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişki bilinmez. Bunun için öncelikle bağımsız değişkenlerle bağımlı değişken arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tanımlamak üzere uygun yaklaşım yapılmalıdır. İstatistiksel modellerin oluşturulmasında doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon denkleminin birinci ve ikinci dereceden polinomlarından yararlanılır.

Eğer sistemde değişken bağımsız değişkenlerce doğrusal fonksiyonla tanımlanabiliyorsa, fonksiyon birinci mertebe modelle tanımlanır.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i \leq j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.1)$$

Burada;

Y : Bağımlı değişken

$X_1, X_2, \dots, X_k$: Bağımlı değişken üzerine etkisi olan giriş değişkenleri

β_0 : Kaymayı

β_i : Doğrusal modelin katsayılarını,

β_{ij} : Karesel modelin katsayılarını

ε : Y için hata

Eğer sistemde dönüm noktası varsa daha yüksek mertebeden örneğin ikinci mertebeden doğrusal olmayan modelle tanımlanır.

$$Y = f(x) = \beta_o + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i \leq j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (3.2)$$

Eş. 3.2' ye göre üç değişkenli bir problemin cevap fonksiyonu aşağıda gösterildiği şekilde olması beklenmektedir;

$$Y = f(x) = \beta_o + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_1^2 + \beta_5 X_2^2 + \beta_6 X_3^2 + \beta_7 X_1 X_2 + \beta_8 X_1 X_3 + \beta_9 X_2 X_3 \quad (3.3)$$

Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin değişkenlerinin belirlenmesi optimal plan matrislerinin oluşturulması ile elde edilir. Plan matrisinin oluşturulmasında aşağıdaki eşitlik kullanılarak, değişkenlerin kodlanmış değerleri hesaplanır ve modelin oluşturulmasında bu kodlanmış değerlerden yararlanılır.

$$U_i = \frac{X_i - X_{io}}{\Delta X_i} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte;

U_i : i parametresinin kodlanmış değeri

X_{io} : i parametresinin ortalama değeri

X_i : i parametresinin gerçek değeri

ΔX_i : parametresinin adım aralığıdır.

Parametrelerin kodlanmış değeri (+1), (-1) ve (0) olmak üzere üç değer taşıyabilir. Burada (+1) yüksek seviyeyi, (-1) düşük seviyeyi, (0) ise orta seviyeyi gösterir. Orta seviyeyi aynı zamanda ortalama (merkez) veya sıfır seviyesi de denir. Bu durum deney sonuçlarının boyutsuz bir şekilde işaretlenmesini sağlar ve hesaplamayı kolaylaştırır. Plan matrisleri oluşturulurken, önce her bir parametre için değişim aralığının seçilmesi gerekmektedir. Bu aralıkta deney yapanın tecrübesine, araştırılan sürecin tanımlanmasına ve kaynak araştırmasına bağlıdır. Tasarımdaki deney sayısı N_d belirlenmesinde Eş. 3.5 kullanılmaktadır.

$$N_d = 2^K + 2K + N_0 \quad K < 5 \quad (3.5)$$

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

Burada;

K : parametre sayısı

N_0 : Merkez noktada yapılan deney sayısı

Tasarım kuralı üç çeşit kombinasyonu içerir. Bunlar eksen, etken ve merkez (orta) noktalarıdır. Eksen noktalarında, diğerleri merkez nokta düzeyinde iken her bir değişkenin alt ve üst sınır değişkenlerini içerir. Alt sınır değeri $+\alpha$ ile üst sınır değeri $-\alpha$ ile gösterilir. Etken noktaları, merkezden yaklaşık eşit uzaklıktaki düzeyler için yapılan deneylerdir. +1 veya -1 kullanılarak gösterilir. Merkez noktalar ise 0 ile gösterilir ve deneysel hatayı azaltmak için genellikle üç ya da beş kez yapılır. Üç değişken için eksen, etken ve merkez noktaları Çizelge 3.1’de verilmektedir [17].

Çizelge 3.1. Üç değişken için eksen, etken ve merkez noktalar

EksenNoktaları			Etken Noktaları			Merkez (Orta) Nokta		
X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3
α	0	0	1	1	1	0	0	0
$-\alpha$	0	0	1	1	-1			
0	α	0	1	-1	1			
0	$-\alpha$	0	1	-1	-1			
0	0	α	-1	1	1			
0	0	$-\alpha$	-1	1	-1			
			-1	-1	1			
			-1	-1	-1			

İkinci derece eksen üzerinde değiştirilebilir tasarımda α değerleri Eş. 3.6'da kullanılarak hesaplanır;

$$\begin{aligned}\alpha &= 2^{K/4} \\ \alpha &= 2^{(K-1)/4}\end{aligned}\tag{3.6}$$

Üç değişkenli bir sistem için $\alpha = 2^{3/4} = 1,682$ ' dir.

Düzenlenen üç faktörlü doğrusal olmayan plan matrisi Çizelge 3.2'de gösterilmiştir

Çizelge 3.2. Üç Faktörlü İkinci Dereceden Plan Matrisi

Deney No	X_1	X_2	X_3	Gözlenen değeri
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	α	0	0	Y_9
10	$-\alpha$	0	0	Y_{10}
11	0	α	0	Y_{11}
12	0	$-\alpha$	0	Y_{12}
13	0	0	α	Y_{13}
14	0	0	$-\alpha$	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}

Model katsayılarının (β_i , β_{ii} , β_{ij}) belirlenmesinde Taylor Serisi kullanılır.

$$\beta_i = \frac{\partial f}{\partial X_i} \Big|_{x_i=0} \quad \beta_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial X_i \partial X_j} \Big|_{x_i=0} \quad \beta_{ii} = \frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2} \Big|_{x_i=0}$$

Bu katsayıların bulunması için en küçük kareler yöntemi kullanılır. En küçük kareler yöntemine göre gözlenen fonksiyonun değerleri ile arasındaki farkın en az olması gerekir.

3.2. Cevap Yüzeyi (Response Surface) Yöntemi

Şekil 3.1' de bir blok diyagramı şeklinde sunulan cevap yüzeyi yöntemi (response surface), bir ya da daha fazla ölçülebilen değişkenle, girdi değişkenleri arasındaki regresyon modelinin deneysel olarak tanımlanması ve bu değişkene göre bağımsız değişkenin maksimum ve minimum seviyeleri arasında bağımlı değişkenin cevap yüzeyinin incelenmesine dayanır. Yöntemin uygulanması adımları blok diyagram üzerinde takip edilmiştir.

Blok diyagramdan da görüleceği üzere yöntem, tasarım deneyleri ve analiz basamaklarından oluşmaktadır. Yöntemin uygulamasına, incelemenin amacının, yani optimizasyon hedefinin belirlenmesi ile başlanır. Kimya Mühendisliğinde karşılaşılan optimizasyon problemlerinde amaç, yatırım ve işletme maliyetlerini minimize etmek, ürün verimini ve kalitesini maksimize etmektir.

Ardından da bu amacı gerçekleştirirken de incelenecek değişkenlerin, ölçülecek cevapların ve değişkenlerin inceleme aralığının belirlenmesi gerekir. Bu adımda optimize edilecek olan amaç değişkeni/ değişkenlerine etki eden parametrelerin neler olduğunu ve bu parametrelerin değerinin hangi aralıkta inceleneceği ortaya koyulmalıdır. Daha sonra 1. ya da 2. mertebe yöntemi uygulanır. Eğer amaç değişkenlerine etki eden parametrelerin optimum değerleri hakkında hiçbir ön bilgi yoksa 1. derece yöntemin uygulanmasıyla başlanmalıdır. 1. derece yöntemin

uygulanması esnasında amaç bağımlı değişkeni, bu değişkene etki eden bağımsız değişkenlere bağlayan, 1. dereceden bir model oluşturmaktır. Hesaplamalarda parametrelerin gerçek değerinin kullanılması matematiksel açıdan güçlük yaratacağından parametrelerin +1, 0, -1 kodlanmış değerlerinin kullanılması gerekir.

Oluşturulan model temelde, bağımsız değişkenin 1. mertebeden ana etkilerini içermekle birlikte, araştırmacının seçimine bağlı olarak, parametrelerin ikili ya da daha yüksek etkileşim terimlerini de içerir. Ancak oluşturulan modelde göz önüne alınacak etki sayısı arttıkça, belirlenmesi gereken etki katsayısının artması sebebiyle gerçekleştirilecek deney sayısının artacağı da bir gerçektir. Bu artış hiçbir zaman aktif deneylemede gerek duyulan deney sayısından fazla olmayacaktır. Oluşturulan 1. mertebeden bu regresyon modelinin çözümü, model parametrelerinin ardışık deneyleme ile belirlenmesini gerektirir.

Bu çalışmada furfural üretimine etki eden katı derişimi, katı/ sıvı oranı, sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin optimum değerlerinin belirlenmesinde pasif deneylemeye dayalı istatistiksel analiz yöntemlerinden olan “cevap yüzeyi (responce surface)” yöntemi kullanılmıştır. Bu bölüm kapsamında optimum koşulların belirlenmesinde kullanılan cevap yüzeyi yöntemi ve yöntemin kullanılması anlatılacaktır [18].

Regresyon modelinin katsayılarını belirlemek üzere, deney tasarım matrisi verileri en küçük kareler yöntemine göre aşağıdaki matris formundaki eşitlik kullanılarak değerlendirilir.

$$B = (X^* . X)^{-1} X^* . Y \quad (3.7)$$

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix}, Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_N \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} X_{01} & X_{11} & \dots & X_{N1} \\ X_{02} & X_{12} & \dots & X_{N2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{0N} & X_{1N} & \dots & X_{nN} \end{bmatrix}_{NX_n} \quad (3.8)$$

$$\sum_{i=1}^N X_{ui} X_{ji} = 0 \quad u \neq j \quad u = 0,1,2,\dots, n \quad (3.9)$$

Burada;

B= Aranan model katsayılarının matrisi,

X= Bağımsız değişken matrisi,

X* = Bağımsız değişken matrisinin transpoz,

Y= Veri matrisidir.

Deneysel tasarım matrisinin seçimi, incelemenin yönünü değiştirmemekle birlikte deney sayısının ne olacağı ve deneylerin, parametrelerin hangi seviyelerinde gerçekleştirileceği sorusuyla ilgilidir. Bu çalışmada parametrelerin maksimum ve minimum olmak üzere iki seviyede ele alındığı iki seviyeli deney tasarım matrisi oluşturulmuştur. Birinci mertebeden regresyon modeli oluşturulduğunda iki seviyeli faktöriyel (kısmi faktöriyel) deney tasarımları kullanılmaktadır. Deneysel tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deneylerden toplanan veriler, model parametrelerinin belirlenmesinde kullanılır [17] .

Şekil 3.1. Cevap yüzeyi (Responce surface) yönteminin blok diyagramı [18].

4. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma tarımsal atık olan pirinanın özütlemeli sürekli karıştırmalı tepkime kabında furfurala dönüşümü için en uygun koşulların belirlenmesi esasına dayanır. Furfural üretim hızını etkileyen değişkenler sıcaklık ve hidroliz basamağında kullanılan sülfürik asit derişimi olarak seçilmiş, bu değişkenlerin en uygun değerleri ve bu değerlerdeki furfural üretim hızı iki değişkenli ikinci dereceden Box- Wilson deneysel tasarım yöntemiyle araştırılmıştır. Deneysel çalışmada aşağıdaki sıra izlenmiştir.

4.1. Ön İşlemler

4.1.1. Öğütme

Pirinanın asidik hidrolizi sırasında, asidin polimerik yapıya daha iyi ulaşabilmesi için öğütülerek yüzey alanı genişletilmiştir. Çekiçli değirmende yapılan öğütme işleminin ardından 1mm çapındaki elekte elek analizi yapılmıştır.

Elek analizi sonucunda ortalama çapı 0,63- 1,00mm arasında öğütülmüş pirina alınarak deneye başlanmıştır. Elek analizi yapılmasının nedeni, boyut dağılımı belli olan örnek ile deneylere başlayarak asidik hidroliz basamağında eş dağılımlı bir etkileşim yüzey alanı sağlamaktır.

4.1.2. Pirinada nem tayini

Öncelikli olarak yıkanıp nemi alınan kurutma kabının kapaklı şekilde hassas tartımı alınır. Ardından belli boyut dağılımındaki pirina örneğinden yaklaşık 0,5g 0,001 duyarlılıkta tartılır, kurutma kabına alınır ve toplam ağırlık kaydedilir. 105°C etüvde bir saat süresince ağzı açık olarak kurutulur. İki saatin sonunda kurutma kabı kapağı kapatılarak desikatöre alınır, beş dakika kadar soğuması beklenir, yeni bir tartım alınır ve not edilir. Daha sonra etüve tekrar alınır kurutma kabının kapağı açılır ve bir saat bekletilir. Bu bir saatin sonunda kurutma kapağı kapatılarak tekrar desikatöre

beş dakika kadar soğuması için alınır. Yeni bir tartım alınır ve bu değerde not edilir. Bu işlem sabit tartıma gelene kadar sürdürülür. En son 0,001 duyarlılıkta tartımı yapılan pirinanın % nemi ölçülür. Bu çalışmalar kuru baz temel alınarak yapılmıştır.

$$\% \text{ nem} = \frac{\left(\text{kurutma kabı} + \text{numune} \right)_{\text{başl(g)}} - \left(\text{kurutma kabı} + \text{numune} \right)_{\text{kurutma sonrası(g)}}}{\text{numune miktar(g)}} \times 100$$

Çizelge 4.1. 24/42 mesh aralığında kalan pirina örneğinde % nem

Pirina mikt. (g)	Kurutma kabı (g)	(Kurutma kabı+pirina) _{başlangıç} (g)	(Kurutma kabı+örnek) _{kurutma sonrası} (g)	% ağırlıkça nem
0.6062	22.2994	22.9056	22.8358	11.51

4.1.3. Bağımsız değişkenlerin çalışma ve adım aralıklarının belirlenmesi

Furfural oluşum hızına etkiyen bağımsız parametreler, çalışma ve adım aralıkları; tarımsal atıklardan furfural eldesi amacıyla yapılmış daha önceki deney sonuçlarından ve furfural eldesi hakkındaki kuramsal bilgilerden yola çıkılarak belirlenmiştir ve aşağıdaki gibidir:

$$U_i = \frac{X_i - X_{io}}{\Delta X_i}$$

Sıcaklık (X_1) = 160 °C - 170 °C - 180°C - 190°C - 200°C

Merkez nokta = 180 °C

Adım aralığı = (180 – 160) = 20

H₂SO₄ derişimi (ağırlıkça) (X_2) = % 3 - % 4 - % 5 - % 6 - % 7

Merkez nokta = % 5

Adım aralığı = (5 – 3) = 2

Pirina miktarı (X_3) = 0,5gr- 1gr

Merkez nokta = 0,75

Adım aralığı = 0,25

Üç faktörlü ikinci dereceden Box-Wilson yöntemine göre bağımsız değişken çalışma noktalarının kodlanması:

Merkez ve etken noktalar için

$$U_i = (X_i - X_{io}) / \Delta X_i = -1, 0, 1$$

Eksen noktalar için

$$U_i = (X_i - X_{io}) / \Delta X_i = -1,682, 1,682$$

Merkez ve etken noktaların belirlenmesi

$$160^\circ\text{C sıcaklık için; } U = (160 - 180) / 20 = -1$$

$$180^\circ\text{C sıcaklık için; } U = (180 - 180) / 20 = 0$$

$$200^\circ\text{C sıcaklık için; } U = (200 - 180) / 20 = 1$$

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

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

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

$$0,5\text{gr}' \text{ lık pirina miktarı için; } U = (0,33 - 0,5) / 0,17 = -1$$

$$0,75\text{gr}' \text{ lık pirina miktarı için; } U = (0,33 - 0,33) / 0,17 = 0$$

$$1\text{gr}' \text{ lık pirina miktarı için; } U = (0,67 - 0,5) / 0,17 = +1$$

Eksen noktalarının bulunması

Sıcaklık için;

$$1,682 = \frac{(X_1 - 180)}{20}$$

$$X_1 = 213,64^{\circ}\text{C}$$

$$X_1 = 214^{\circ}\text{C}$$

$$-1,682 = \frac{(X_1 - 180)}{20}$$

$$X_1 = 146,36^{\circ}\text{C}$$

$$X_1 = 146^{\circ}\text{C}$$

Asit derişimi için;

$$1,682 = \frac{(X_1 - 5)}{2}$$

$$X_1 = \%8,364$$

$$X_1 = \%8,36$$

$$-1,682 = \frac{(X_1 - 5)}{2}$$

$$X_1 = \%1,636$$

$$X_1 = \%1,64$$

K/S oranı için;

$$1,682 = \frac{(X_1 - 0,5)}{0.17}$$

$$X_1 = 0,786\text{g}$$

$$-1,682 = \frac{(X_1 - 0,5)}{0.17}$$

$$X_1 = 0,214\text{g}$$

Yukarıda yapılan hesaplamalara göre furfural üretim tasarım matrisi Çizelge 4.2.'deki gibidir:

Çizelge 4. 2. Üç faktörlü ikinci dereceden plan matrisinin kodlu ve gerçek değerleri

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ (Sıcaklık) (°C)	X ₂ (H ₂ SO ₄ derişimi) (%) (g/100mL)	X ₃ (K/S oranı) (g/mL asit)
1	+1	+1	+1	200	7	0,67
2	+1	+1	-1	200	7	0,33
3	+1	-1	+1	200	3	0,67
4	+1	-1	-1	200	3	0,33
5	-1	+1	+1	160	7	0,67
6	-1	+1	-1	160	7	0,33
7	-1	-1	+1	160	3	0,67
8	-1	-1	-1	160	3	0,33
9	+ α	0	0	214	5	0,5
10	- α	0	0	146	5	0,5
11	0	+ α	0	180	8,36	0,5
12	0	- α	0	180	1,64	0,5
13	0	0	+ α	180	5	0,786
14	0	0	- α	180	5	0,214
15	0	0	0	180	5	0,5
16	0	0	0	180	5	0,5
17	0	0	0	180	5	0,5
18	0	0	0	180	5	0,5
19	0	0	0	180	5	0,5
20	0	0	0	180	5	0,5

4.1.4. Sülfirik asit çözeltilerinin hazırlanması ve ayarlanması

Box- Wilson yöntemine göre H_2SO_4 derişimi %3- 7 arasında kullanılacaktır. Bu derişim aralığındaki asit çözeltilerini hazırlamak için önce derişik H_2SO_4 çözeltilisinden ağırlıkça %10'luk 1L H_2SO_4 çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltilinin hazırlanışı EK-2'de sunulmuştur.

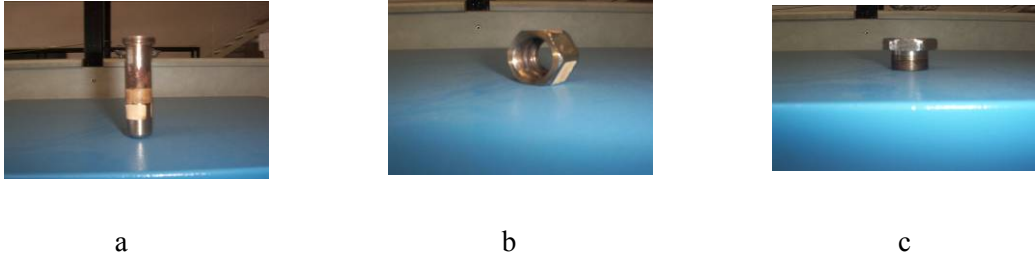
Hazırlanmış olan %10'luk H_2SO_4 çözeltisi saf Na_2CO_3 kullanılarak EK-3'de verilen yönteme göre ayarlanmıştır. Yapılan analiz sonucunda H_2SO_4 'ün %9,86'lık olduğı tespit edilmiştir. Ayarlanan bu çözeltiden (Box Wilson Yöntemine göre belirlenen değerler) %1,64, %3, %5, %7, %8,36 H_2SO_4 çözeltileri de deneyde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin hazırlanış şekilleri EK-4'de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

4.2. Katı/ Sıvı Oran Aralığının Belirlenmesi

Asidik hidroliz deneylerinde 1,5cm çapında, 8cm boyundaki çelik tüpler, kesikli reaktör olarak kullanılmıştır. Tüpler deneyden önce tepkime sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Bu işlemi yapmaktaki amaç, tepkimeyi gerçekleştirdiğimiz etüvün, dolayısıyla tepkime sıcaklığının düşürülmemesidir.

Bölüm 4.1.1'de anlatıldığı gibi hazırlanan pirina 0,001g duyarlılıkla değışik miktarlarda tartılır. Üzerlerine %5'lik H_2SO_4 çözeltilisinden 1,5mL asit ve 3mL o-nitrotoluen eklenerek sızdırmazlığın sağlanabilmesi için tüp kapaklarının iç yüzeylerine 230°C sıcaklığa kadar dayanma özelliğine sahip olan teflon conta geçirilmiş, tüplerin ağızları da teflon bant ile sıkıca sarılmıştır.

Çelik deney tüpü ve parçaları Resim 4.1' de görölmektedir.



Resim 4.1. Çelik deney tüpü ve parçaları a) Çelik deney tüpü b) Vidalı kapak c) Tüp yuvası

Daha sonra tüpleri asit ile lignoselüloz (pirinanın) etkileşimini arttırmak ve homojenliği sağlamak amacıyla tüpler düzenli olarak çalkalanmış 175°C ' ye ayarlanmış etüvün içine dışardan çalkalamalı sisteme yerleştirilmiştir. Bu şekilde tüplerde hidroliz tepkimesi başlatılmıştır. Tüpler 1 saat süreyle dışardan yukarı aşağı sallanarak tüpler içinde sürekli ve aynı 5 dakikada bir 1 dakika boyunca karıştırma sağlanmıştır.

Tepkime sonunda çıkarılan tüplerin içindeki sıvı kısım soğutulduktan sonra süzülerek ayrılmıştır. Bu sıvı kısım iki ayrı fazdan oluşmaktadır. Altta organik faz üstte sulu faz bulunmaktadır. Daha sonra bu iki faz pipet yardımıyla birbirinden ayrılmış ve organik fazda bulunan furfural derişimi belirlenmiştir. Deney düzeneği Resim 4.2' de görülmektedir.



Resim 4.2. Deney düzeneğinin fotoğrafı

Katı/ sıvı oran aralığının belirlenmesinde 8 farklı deney yapılmıştır. Bu deneylerde sıcaklık 175°C’ de H₂SO₄ çözeltisi ise %5’de sabit tutulmuştur. Çelik deney tüplerine farklı miktarlarda pirina alınarak üzerlerine yukarıda anlatıldığı gibi asit ve o- nitrotoluen eklenmiştir. Etüv 175°C sabit sıcaklığa getirilmiş ve 1 saat boyunca beş dakika arayla 1 dakika çalkalama yapılmıştır. Bu sürenin sonunda etüv elektrikten kesilmiş ve çelik deney tüpleri soğuk su banyosunda soğuyana kadar bekletilmiştir. Daha sonra 5 dakika elle tekrar çalkalama yapılmış ve cam deney tüplerine her biri ayrı ayrı alınmıştır. Ağızları bir tıpa yardımıyla sıkıca kapatılmış faz ayrımının gerçekleşmesi için beklenilmiştir. Faz ayrımı gerçekleştikten pipet yardımıyla başka deney tüplerine alt fazda bulunan furfural alınmıştır. Alınan bu furfurallardan da 0,5’er ml temiz deney tüplerine alınarak analiz yapılması için Bölüm 4.4.1’de anlatıldığı gibi bu organik faz bazı işlemlerden geçirilmiştir. Daha sonra spektrofotometre 630nm’ye ayarlanarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Bu absorbans değerlerine karşılık gelen saatte oluşan furfural üretim hızını tespit edebilmek için önce analiz yöntemi olan standart örnek hazırlama yöntemi kullanılarak standart furfural çözeltisinden kalibrasyon grafiği çizilir. Standart çözeltilerdeki furfural derişimi hesabı ve kalibrasyon eğrisinin çizilmesi EK-4’de verilmektedir.

Sabit sıcaklık (175°C) ve sabit H₂SO₄ derişiminde (%5) çalıştığımız 8 deneyde tespit etmiş olduğumuz absorbans değerlerine karşılık gelen furfural üretim hızları ve % pentozan miktarları EK-4’de sunulan şekildeki kalibrasyon eğrisindeki denklemden faydalanarak her bir katı/ sıvı oranı için hesaplanmış ve Çizelge 4.3’de bir arada gösterilmiştir.

Çizelge 4.3.Pirinanadan sabit sıcaklık (175°C) ve sabit H₂SO₄ derişimdeki(%5) furfural üretim hızları ve dönüşüm yüzdesi

Deney No	K/S oranı (g/ mL asit)	Katı(Pirina) mikt. (g)	Absorbans	Furfural üretim hızı (mg/ mL.saat)	Dönüşüm yüzdesi (%)
1	1	1,5	1,519	11,31	10,33
2	0,8	1,2	1,495	11,14	12,72
3	0,67	1,005	1,455	10,84	14,78
4	0,571	0,8565	1,312	9,81	15,69
5	0,5	0,75	1,092	8,2	14,98
6	0,4	0,6	1,156	8,671	19,80
7	0,33	0,495	1,023	7,70	21,31
8	0,286	0,429	1,046	7,87	25,13

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Furfural üretim hızı}}{\left(\frac{\text{Pirina miktarı} * \text{Pentozan yüzdesi}}{3} \right)} * 100$$

Dönüşüm yüzdesine ait örnek hesaplama EK-8’de sunulmuştur.

4.3. O- nitrotoluen İle Özütleme Aşaması

Üç faktörlü ikinci dereceden Box-Wilson furfural üretimi tasarım matrisindeki sıcaklık ve pirina miktarları ile yine bu matriste belirlenen asit derişimi ile çalışmaya geçilmiştir. Önce daha önceden belirlenmiş olan pirina kuru bazda 0,001g duyarlılıkla tartılmış ve çelik tüplerine alınmıştır. Üzerlerine yine tasarım matrisinde belirlenen H₂SO₄ çözeltisinden 1,5mL, o- nitrotoluenden ise 3mL eklenmiştir. Dağılımın iyi bir şekilde sağlanabilmesi amacıyla iyice çalkalanmış; yine üç değişkenli ikinci dereceden Box-Wilson furfural üretimi tasarım matrisindeki asit derişimlerine karşılık gelen sıcaklıklarda 1 saat tepkime süresinde özütleme işlemine geçilmiştir. Özütleme işlemi 1,5cm çapında, 8cm uzunluğunda, vidalı, silindirik çelik

tepkime kapları içinde istenilen sıcaklıklara ayarlanabilen yüksek sıcaklıklara duyarlı (300°C) etüvde gerçekleştirilmiştir.

Sızdırmazlığın sağlanması için tepkime kaplarının ağzına teflon bant ile desteklenmiş teflon conta yerleştirilmiş, tepkime kaplarının vida yatağı da teflon bant ile sıkıca sarılmıştır. Teflon bant ve conta ile emniyete alınan tepkime kapları makine laboratuvarında mengene sistemi ile iyice sıkıştırılarak mükemmel yakın bir sızdırmazlık sağlanmıştır.

Özütleme aşamasında homojenliğin sağlanması için etüve sonradan eklenmiş olan bir karıştırma sistemi ile örnekler 5 dakikada bir 1 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma sistemi etüv dışına bağlantıyı sağlayan ince metal bir borunun dış ucuna bir çevirme kolu, etüv içinde kalan kısmına ise metal bir çember halinde vidalı tepkime kabı yerleştirme bölümü eklenmiştir. Karıştırma sistemine en fazla 4 örnek takılabilmektedir.

Özütleme süresinin (1saat) dolmasının ardından etüvün elektrik bağlantısı kesilerek, tepkime kapları soğuk su banyosuna alınıp özütleme işlemi durdurulmuştur. Furfural örnekleri, yeterince soğumaları beklendikten sonra deney tüplerine bir huni yardımıyla alınmış ağızları bir tıpa yardımıyla sıkıca kapatılmıştır. Daha sonra su-o-nitrotoluen fazlarının ayrışması beklenmiştir. O-nitrotoluenin sudan 8,4 kat daha fazla furfuralı çözme özelliği, sıvı-sıvı oranının 2 olması nedeniyle 16,8'e yükselmiş, böylece su fazı içinde kalan furfural miktarı önemsizmeyecek boyuta gelmiştir. Sudan daha ağır olan o-nitrotoluen fazı, bir süre sonra dibe çökmüş faz ayrımları iyice belirgin ve duru bir hale gelince alttaki alt faz bir pipet yardımıyla temiz deney tüplerine alınmıştır. Furfural örnekleri daha sonra spektrofotometrik analiz yapılmak üzere oda sıcaklığında ağızları kapalı şekilde saklanmış, yine saklama kaplarının hava almamasına dikkat edilmiştir. 0,99'luk furfural çözeltisinden 0,25, 0,5, 0,75 ve 1,0mL' lik standart furfurallar oluşturulmuş ve bu oluşturulan standart furfuralların referansa göre yine spektroskopide 630nm'de absorpsanları okunmuş ve bu absorpsanlara karşılık gelen furfural miktarları hesaplanmıştır. Bu değerlerle birlikte kalibrasyon eğrisi EK-6'da verilmiştir.

Üç faktörlü ikinci derecede dörder kez tekrarlanmış 20 adet çalışmada tespit etmiş olduğumuz absorbans değerleri EK-6'daki kalibrasyon eğrisindeki denklemden faydalanılarak saatte oluşacak furfural miktarları ve dönüşüm yüzdeleri hesaplanarak Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Pirina için üç faktörlü ikinci dereceden deney koşullarında saatte elde edilen furfural miktarları

Deney No	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ derişimi (g/ 100mL)	K/S oranı (g/ mL asit)	Katı mikt. (g)	Absorbans	Furfural üretim hızı (mg furfural/ mL.saat)	Dönüşüm yüzdesi
1	200	7	0,67	1,005	0,423	4,581	6,24
2	200	7	0,33	0,495	0,214	2,366	6,55
3	200	3	0,67	1,005	0,585	6,295	8,58
4	200	3	0,33	0,495	0,360	3,917	10,84
5	160	7	0,67	1,005	0,413	4,475	6,09
6	160	7	0,33	0,495	0,571	6,147	17,01
7	160	3	0,67	1,005	0,162	1,824	2,49
8	160	3	0,33	0,495	0,191	2,127	5,89
9	214	5	0,5	0,75	0,342	3,941	7,20
10	146	5	0,5	0,75	0,255	2,804	5,12
11	180	8,36	0,5	0,75	0,429	4,645	8,48
12	180	1,64	0,5	0,75	0,146	1,661	3,04
13	180	5	0,786	1,179	0,496	5,353	6,22
14	180	5	0,214	0,321	0,406	4,38	18,69
15	180	5	0,5	0,75	0,538	5,798	10,59
16	180	5	0,5	0,75	0,557	5,999	10,96
17	180	5	0,5	0,75	0,578	6,221	11,36
18	180	5	0,5	0,75	0,585	6,295	11,50
19	180	5	0,5	0,75	0,591	6,358	11,61
20	180	5	0,5	0,75	0,521	5,618	10,26

4.4. Furfural Örneklerinin Spektrofotometrik Çözümlemesi

4.4.1. Analiz için örnek hazırlanması

Pirinadan elde edilen furfural örneklerinden 0.5'er ml alınarak saf su ile 5 ml' ye tamamlanarak deney tüplerine alınmış, mantar tıpa ile ağızları kapatılmış, furfuralın su fazına geçmesi amacıyla eş zamanlı olmak üzere (1'er dakika) kuvvetlice çalkalanmıştır. o- nitrotoluen fazının dibe çökmesi ve karışımın iyice durulması beklendikten sonra üst fazların tam orta noktalarından (homojen örnek alımını sağlamak amacıyla) 1'er ml alınarak temiz deney tüplerine aktarılmış, üzerlerine 3ml saf su ilave edilerek eş zamanlı olarak 1 dakika kadar hızlı bir şekilde çalkalanmıştır. Tekrar elde edilen bu homojen karışımın orta noktasından 1ml alınarak üzerine 5ml orsinol belirteci eklenmiştir ve tekrar aynı şekilde çalkalanmıştır. Hiç zaman kaybetmeden 25°C'ye ayarlanan su banyosuna alınır ve 1 saat bekletilir. Daha sonra orsinol belirteci eklenmiş deney tüplerine hızlı bir şekilde 4'er ml etanol eklenerek hızlı bir şekilde çalkalanarak tekrar 25°C'ye ayarlanan su banyosuna alınır ve 1 saat bekletilir. Bu sürenin sonunda elde edilen örneklerin absorbanları kaynak örneğe karşın 630nm' de ölçülmüştür.

4.4.2. Orsinol belirtecinin hazırlanması

0,200g orsinal $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ ve 0.250g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 11N HCl çözeltisinin 455,9mL derişik HCl saf suyla 500mL' ye seyreltilir.

4.4.3. Standart hazırlanması

0,5ml o-nitrotoluen alınarak üzeri saf suyla 5ml' ye tamamlanmıştır. 1dakika kuvvetlice çalkalanarak, oluşan su fazından 1ml alınmıştır. Üzerlerine 3mL saf su ilave edilerek eş zamanlı olarak 1dakika kadar hızlı bir şekilde çalkalanmıştır. Tekrar elde edilen bu homojen karışımın orta noktasından 1mL alınarak üzerine 5mL orsinol belirteci eklenmiştir ve tekrar aynı şekilde çalkalanmıştır. Hiç zaman kaybetmeden

25°C'ye ayarlanan su banyosuna alınır ve 1 saat bekletilir. Daha sonra orsinol belirteci eklenmiş deney tüplerine hızlı bir şekilde 4'er mL etanol eklenerek hızlı bir şekilde çalkalanarak tekrar 25°C'ye ayarlanan su banyosuna alınır ve 1 saat bekletilir. Bu sürenin sonunda elde edilen örneğin absorbensı 630nm' de ölçülmüştür.

4.4.4. Temel karşılaştırıcı furfural örneği hazırlanması

1ml furfural çözeltisi alınıp 9 mL o-nitrotoluen eklenmiştir. Oluşan karışımdan 0,5ml alınarak 4,5mL o-nitrotoluen eklenmiştir. Oluşan yeni karışımdan 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 mL' lik örnekler alınmış ve 1mL' ye o-nitrotoluen ile tamamlanmıştır. Oluşan son örneklerden 0,5' er mL alınarak 630 nm' de absorbensları okunmuştur.

4.4.5. Spektrofotometrik analiz

Spektrofotometre aygıtında saf o-nitrotoluen ile hazırlanmış kaynak örneğe karşın o-nitrotoluen fazından su fazına seyreltilmiş furfural örneklerinin 630nm' de absorbens değerleri okunmuştur. Bu dalga boyunda sadece sıvı fazın analizinin yapılması ve reçine parçacıkların absorbens değerlerini etkilememesi için 630nm seçilmiştir.

4.5. Furfural Örnekleri Model Denkliklerinin, Temel Karşılaştırıcı Absorbans Değerlerinden Yola Çıkararak Eldesi

Spektrofotometrik analiz uygun şekilde hazırlanmış saf furfural çözeltisinin mg furfural/ 0.5mL örnek değerleri (Y) ile 630 nm' de okunmuş absorbensları (X), $Y=AX+B$ doğrusal model denklemiyle Excel de çözümlenmiş, A-model katsayısıyla, B-kayma değerleri ve doğrusal model denkliği aşağıdaki şekilde bulunmuştur:

$$A = 10,579$$

$$B = 0,1061$$

$$Y = 10,579X + 0,1061$$

4.6. Pentozan Tayini

Furfural üretimi pentozanın hidrolizine dayanır ve kullanılan hammaddenin pentozan içeriği maddenin çeşidine, cinsine vb. etkenlere bağlı olarak değişebilir. Bunun yanı sıra ekonomik bir süreç tasarımı için hammaddenin en az % 20- 24 pentozan içermesi gerekmektedir. Bu yöntem, hammaddedeki pentozanların derişik HCl ile furfurala dönüştürölmesi ve distilattaki furfuralın kalorimetrik olarak orsinol- demir- 3- klorür ile belirlenmesine dayanır [19].

Kullanılan malzemeler, deneysel yöntem ve deney düzeneği EK-7' de verilmektedir.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada pirinadan furfural üretiminde optimum koşullar araştırılmıştır ve furfural oluşum miktarının, Katı/ Sıvı oranı, sıcaklık ve H_2SO_4 derişimine bağılılığı incelenmiştir. Sistemde etkin parametrelerden partikül boyutunun optimum değeri, küçük boyutların lapalaşması, büyük boyutlarda verimin düşmesi nedenleriyle literatür bilgileri de göz önüne alınarak pirina örneği 24/ 42 mesh'lik eleklerden geçirilip 42mesh de kalanlar seçilmiştir ve deneylerde bu pirina örnekleri ile çalışılmıştır. Ayrıca bütün deneyler 1 saat tepkime süresinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3' e bakıldığında sabit sıcaklık, sabit H_2SO_4 derişiminde farklı katı/ sıvı oranlarında çalışıldığında katı/ sıvı oranı arttıkça furfural derişiminin arttığı görülmektedir. Ayrıca katı/ sıvı oranı 1 olduğunda maksimum furfuralın elde edildiği de gözlemlenmiştir. Fakat Katı/ sıvı oranı 1 olduğu yerde çamurlaşmanın gözlenmiş ve bu yüzden furfuralın alınması zorlaşmıştır. Katı/ sıvı oranı 0,8 de ise belirlenen aralığa yakın olduğu için bu noktanın seçilmesi uygun görülmemiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında hammadde olarak yine pirina kullanılmış, furfural oluşumu ve çözültiden o- nitrotoluen kullanılarak özütlenmesi, Box Wilson optimizasyon yöntemi kullanılarak karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

Deneylerin çok faktörlü planlaması yönteminin (Box Planları) geleneksel yöntemlere göre üstünlüğü, bütün değişkenlerin aynı zamanda değişimine bakılmasıdır. Diğer yöntemlerle yapılan deneysel araştırmalarda, bir değişken sürekli değiştirilirken diğer değişkenler sabit tutulur. Bu durum oldukça çok sayıda deney yapılmasını gerektirir. Box planlarında ise bütün değişkenlerin değişimi aynı zamanda incelendiğinden, yapılacak deney sayısı oldukça azalmaktadır. Box Planlarında değişkenlerin kodlanmış değerlerinden yararlanmaktadır. Bu durum, deney sonuçlarını boyutsuz şekilde değerlendirmeyi ve hesaplamayı oldukça kolaylaştırmaktadır [20].

Sistemdeki değişkenlerimiz, katı/ sıvı oranı, sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin aldığı gerçek değerlerin bulunması aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 5.1: Sistemdeki değişkenlerin gerçek değerleri

K/S oranı (g/ mL asit)	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ derişimi (%) (g/ 100mL)	Kod Değeri
0,214	146	1,64	- α
0,33	160	3	-1
0,5	180	5	0
0,67	200	7	1
0,786	214	8,36	+ α

Burada, bir büyüklük derecesi olarak ifade edilen α değeri değişken sayısına bağlı olarak bulunur. $\alpha=1,682$ olarak belirlenmiştir.

Furfural derişimi, içindeki furfural derişiminin bilindiğı o- nitrotoluen çözeltilerinden hazırlanan kalibrasyon eğrisinden hesaplanmıştır.

Box Planları önerilen modele göre oluşturulur. Eğer 1. dereceden doğrusal model önerilecekse, o zaman Çizelge 4.2'nin ilk 8 deneyi yapılır. Eğer 2. dereceden doğrusal olmayan model önerilecekse, Çizelge 4.2'deki ilk 8 deneye ilave olarak, 9 ile 15 arasındaki deneylerde yapılır. Çizelge 4.2'deki 15 ile 20 arasındaki deneyler ise, tekrar deneyleri olup, deneysel hatayı minimuma indirmek için yapılmaktadır. Kodlanmış değerlerin bulunması için gerekli olan eşitlik Bölüm 4.1.3' de hesaplanmıştır. Box- Wilson deneysel tasarım yöntemine göre belirlenen deney koşullarında pirina için 20 deney yapılmış ve her bir deney şartları deney şartları 4 kez tekrarlanmıştır. Bundan elde edilen sonuçlar EK-6'da ki çizelgede verilmiştir.

5.1. Model Denkleminin Kurulması

Furfural oluşum hızı için aşağıdaki ikinci derece denklem önerilmiştir:

$$\text{Furfural üretim hızı} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_1^2 + \beta_5 X_2^2 + \beta_6 X_3^2 + \beta_7 X_1 X_2 + \beta_8 X_1 X_3 + \beta_9 X_2 X_3$$

Çizelge 4.2' de her bir satır bir deneye karşılık gelmektedir. Model oluşturmak için 20 deney sonucu elde edilen veriler; sıcaklık, H_2SO_4 derişimi, katı derişimi ve bu değerlere bağılı olarak elde edilen furfural miktarları kullanıldı.

5.2. Deneyisel Verileri Kullanarak, Sistem İçin Tasarım Modeli Geliştirilmesi

5.2.1. Uygunluk testi

Bu aşamada sistemimiz için uygun olan bütün polinomal modeller için regresyon hesaplamaları yapılır. Bütün modeller için, model terimlerinin etkisini hesaplar. Tasarlanan sistem için, F değeri, R^2 ve verimlilik eksikliği gibi birtakım istatistiksel değerleri hesaplar. İstatistiksel yönden önemli olan program bulunur ve 'suggested (uygun)' sözcüğü ile ifade edilir.

Bu hesaplama sonuçları arasında sistemimiz için en uygun modeli seçer ve bu modelin regresyon katsayısını verir.

Aşağıda verilen üç bölümdeki hesaplamalar sonunda, sistem için en uygun model seçilir.

5.2.2. Sıralı model kareleri toplamı

Bu bölümün kareler toplamına, F değerine ve Prop değerine göre en yüksek dereceli polinomal düzen seçilir. Seçilen model istatistiksel olarak uygundur. EK-10'da sıralı model kareleri toplamı sonuçları görülmektedir. Burada yer alan istatistiksel hesaplamalar sonucu, sistem için uygun olan modeller; Linear ve Quadratic'dir.

5.2.3. Uygunluk eksikliği testi

Sıralı model kareleri toplamı testindeki önemsiz olan model çıkarılarak yeni kareler toplamı, F değeri ve Prop değeri hesaplanarak uygun model seçilir. Tercih edilen

modelin, uygunluk eksikliğinin önemsiz olması istenir. EK- 9'daki sonuçlardan da görüleceği gibi uygunluk testi sonucunda sistem için uygun olan Quadratic'dir.

5.2.4. Model özetlerinin istatistikleri

Bu bölümünde standart sapma, ayarlı korelasyon katsayısı, tahmini korelasyon katsayısı ve PRESS değerleri hesaplanır. Standart sapmanın düşük olduğu, korelasyon katsayısının (R^2) 1'e yakın olduğu ve PRESS değerinin düşük olduğu model, sistem için tercih edilir. EK-10'da Model Özetlerinin istatistiksel sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlar bize, sistem için en uygun modelin Quadratic olduğunu gösterir. Quadratic model için korelasyon katsayısı (R^2) 0,9677'dir.

Uygunluk testi sonucunda, kriterlere en uygun polinomal model seçilir.

Yukarıdaki üç bölümde yapılan istatistiksel analizler sonucunda sistem için ideal polinomal modelin Quadratic model olduğu görülmektedir.

5.2.5. Annova testi

Sistem değişkenlerinin analizinin yapıldığı kısımdır. Her bir değişken için istatistiksel tanım sağlar. Bazı istatistiksel verileri kesin koşullar altında veya kesin tasarımlar için verir. Annova, sistem için faktörlerin sabit olduğu, rasgele olmadığı temeline dayanır.

Annova testinde, sistem için seçilen modele ait bilgiler bulunur. Seçilen sistem modeli için model denkleğini ve bu denklikteki terimlerin katsayılarını verir. Her bir parametre ve model için F değeri ve Prop değerlerini içerir. Parametrelerin modeldeki değerlerini gösterir ve bunlar arasında ihmal edilebilecek terimleri içerir.

Annova testi sonucunda furfural üretim hızı için parametreler arasında ihmaller yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar EK-12'de verilmiştir.

Hiçbir model parametresi ihmal edilmeden Annova testi sonucu bulunan model denkliği, gerçek faktörler cinsinden aşağıdaki gibidir. Pirina için elde edilen son model denkliği aşağıdaki gibidir:

$$\text{Furfural üretim hızı} = Y = 6,04 + 0,33X_1 + 0,62X_2 + 0,31X_3 - 1,24X_1X_2 + 0,82X_1X_3 - 0,19X_2X_3 - 0,88X_1^2 - 0,96X_2^2 - 0,35X_3^2$$

Bu denklemde $R = 0,9387$, $R^2 = 0,9677$ bulunmuştur. Burada R ve R^2 değerlerinin fiziksel anlamı ise, bağımlı değişkenin bağımsız değişkenler tarafından ne kadar iyi açıklandığını göstermektedir. Bu durum istatistiksel olarak ifade edilirse; regresyon modelindeki bağımlı değişkenlerin ortalamadan sapmalarının, deneysel olarak elde edilen bağımlı değişkenlerin ortalamadan sapmalarına oranı olarak ifade edilir. R^2 'nin değeri 0,7 ile 1,0 arasında olması bize modelin doğruluğu hakkında bilgi vermektedir [21].

PROP değeri her bir terimin sahip olduğu katsayının sistem için önemini gösterir. PROP değerinin 0,05 den küçük olan terimler sistem için önemlidir, ihmal edilemez. PROP değeri küçük olan terimin modele olan etkisi daha fazladır. AB, AC, A^2 , B^2 , C^2 terimleri için PROP değeri 0,05 den küçük olduğundan bu terimlerin sisteme olan etkisi önemli olduğundan ihmal edilemezler. EK- 11'deki PROP değerlerine bakıldığında modeldeki en etkin parametrenin C (katı derişimi) olduğu görülmektedir. C^2 için PROP değeri 0,0077 ve C için PROP değeri 0,0172 olduğu görülmektedir. Sistem modeli için katı derişiminden sonra etkin olan diğer parametre ise A (sıcaklık) dır. A^2 için PROP değeri $<0,0001$ ve A için PROP değeri 0,0130'dur. Furfural miktarı için en az etkinliğe sahip parametremiz ise B (H_2SO_4 derişimi) dir. B^2 için PROP değeri 0,0001 ve B için PROP değeri 0,0002 dir. PROP değerinin 0,10 den büyük olduğu terimler sistem için ihmal edilebilir niteliktedir. EK-12'de PROP değerinin 0,10' dan büyük olduğu terim BC' dir. Bu duruma göre bu parametreler arasındaki iç etkileşim değerlendirildiğinde BC (PROP= 0,2091) ikili etkileşiminin furfural üretimi üzerine etkisinin az olduğu görülmektedir. Bu terim ihmal edildiğinde oluşturulan yeni model için Annova testi sonuçları EK- 13'de görülmektedir.

Gerekli ihmaller yapıldığında Annova testi sonucu bulunan model denkliği, gerçek faktörler cinsinden aşağıdaki gibidir;

$$\text{Furfural üretim hızı} = Y = 6,04 + 0,33X_1 + 0,62X_2 + 0,31X_3 - 1,24X_1X_2 + 0,82X_1X_3 - 0,88X_1^2 - 0,96X_2^2 - 0,35X_3^2$$

Bu denklemde $R = 0,9342$, $R^2 = 0,9619$ bulunmuştur.

İhmaller yapıldıktan sonra bulunan yeni model denkliği ve korelasyon katsayısının ihmaller yapılmadan elde edilen sonuçlar ile çok yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda yeni model denkliği için B (H_2SO_4 derişimi) dışındaki bütün değerlerin sistem için ihmal edilemez durumda olduğu görülmektedir ($PROP < 0,05$).

5.3. Furfural üretimi için elde edilen deneysel sonuçların modelden hesaplanan sonuçlar ile karşılaştırılması

Bu bölümde, her bir deneysel kısmın, model ile istatistiksel karşılaştırılması yapılır. Çizelge 5.2 ve Şekil 5.1 üzerinde sonuçları gösterir. Model denkliğini kullanarak elde edilen değerler ile gerçek değerler arasındaki farklılıkların görülmesini sağlar.

Çizelge 5.2' de deneysel olarak belirlenen parametreler için deney sonucunda bulunan ve modelden hesaplanan furfural üretim hızlarının karşılaştırılması verilmiştir.

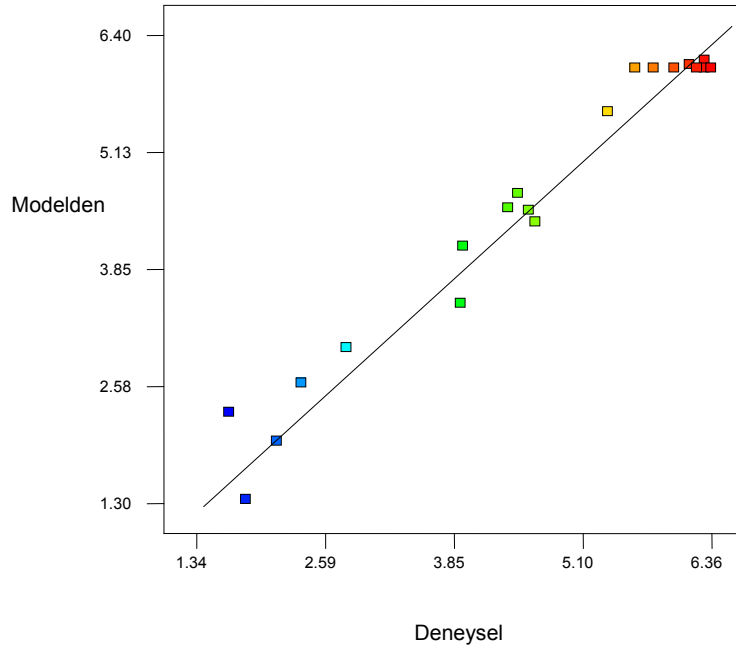
Deneyden ve modelden elde edilen furfural üretim hızlarının hata yüzdeleri ise aşağıdaki formülle hesaplanmış ve Çizelge 5.2' de gösterilmiştir.

$$\%hata = \frac{\text{furfural üretim hızı (hesaplanan)} - \text{furfural üretim hızı (deneysel)}}{\text{furfural üretim hızı (deneysel)}} \times 100$$

Çizelge 5.2. Pirina için deneysel ve modelden hesaplanan furfuralın üretim hızları

Deney No	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ der. (%) (g/100mL)	K/S oranı (g/ mL asit)	Furfural üretim hızı (deneysel) (mg furfural/ mL.saat)	Furfural üretim hızı (model) (mg furfural/ mL.saat)	%hata
1	200	7	0,67	4,581	4,681	2,16
2	200	7	0,33	2,366	2,416	2,28
3	200	3	0,67	6,295	5,932	-5,80
4	200	3	0,33	3,917	3,666	6,31
5	160	7	0,67	4,475	4,86	8,60
6	160	7	0,33	6,147	5,883	-4,34
7	160	3	0,67	1,824	1,147	-36,95
8	160	3	0,33	2,127	2,166	2,02
9	214	5	0,5	3,941	4,099	4,03
10	146	5	0,5	2,804	2,991	6,63
11	180	8,36	0,5	4,645	4,363	-6,14
12	180	1,64	0,5	1,661	2,288	37,87
13	180	5	0,786	5,353	5,563	3,87
14	180	5	0,214	4,38	4,515	3,20
15	180	5	0,5	5,798	6,038	4,17
16	180	5	0,5	5,999	6,038	0,68
17	180	5	0,5	6,221	6,038	-2,91
18	180	5	0,5	6,295	6,038	-4,05
19	180	5	0,5	6,358	6,038	-5,00
20	180	5	0,5	5,618	6,038	7,51

Şekil 5.1’ de pirina için furfural üretim hızının deneysel ve hesaplanan değerlerinin eşitlik eğrisi verilmektedir.



Şekil 5.1.Pirina için furfural üretim hızının deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin eşitlik eğrisi

Bütün değerlerin diyagonal üzerinde veya diyagonale yakın olması, modelden hesaplanan değerlerle, deneysel değerler karşılaştırıldığında, bu değerlerin kabul edilebilir bir uyum içinde olduğunu göstermektedir.

5.4. Optimizasyon

Optimizasyon modülü, aynı seviyedeki faktör kombinasyonları için yapılır

5.4.1. Furfural üretim hızı için optimum koşulların belirlenmesi

Parametrelerin alt ve üst limitlerini dikkate alarak parametrelerin her üçü için optimizasyon yapılır. Bu optimizasyon elde edilen model denkleminde furfural üretim hızını maksimum yapan sıcaklık, % H_2SO_4 derişimi ve Katı/ sıvı oranını belirlemek için yapılır. Yapılan optimizasyon sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir. Optimizasyon sonucunda en yüksek furfural üretim hızı için; $T=197,7^{\circ}C \approx 198^{\circ}C$, H_2SO_4 derişimi %4,45, Katı derişimi (Katı/ sıvı oranı) 0,65 de iken elde edilmiştir. Optimum furfural üretim hızı 6,55 mg/ mL.saat bulundu.

Çizelge 5.3. Furfural üretim hızını optimum yapan değerler

Factor	Name	Units	Type	Low Actual	High Actual	Low Coded	High Coded	Mean	Std. Dev.
A	Sıcaklık		Numeric	160	200	-1	1	180	16,53
B	% Asit		Numeric	3	7	-1	1	5	1,65
C	Kati Derisimi		Numeric	0,33	0,66	-1	1	0,495	0,14
Response	Name	Units	Obs	Analysis	Min.	Max.	Mean	Std. Dev.	Ratio
Y1	Furfural üretim hızı (mg/ h)		20	Polynomial	1,661	6,358	4,54025	1,587844132	3,83

5.5. Model Grafikleri

Furfural üretim hızının sıcaklık H_2SO_4 derişimi ve katı/ sıvı oranı ile olan değişimlerini grafiksel olarak gösterir.

Her parametrenin furfural üretim hızına olan etkisini grafiksel olarak ifade eder.

5.5.1. Üç boyutlu gösterim

Sistemin üç boyut da ifade edildiği grafiklerdir. Değişkenlerden biri sabit iken diğer, furfural üretim hızının diğer iki parametre ile olan değişimini üç boyutlu olarak ifade eder.

5.5.2. İki boyutlu gösterim

Üç boyutlu şekilde elde edilen sonuçların iki boyut da ifade edildiği grafiklerdir.

5.6. Furfural Üretim Hızı İçin Cevap Yüzey Eğrilerinin Çizilmesi

Optimizasyon sonunda furfural üretim hızını maksimum yapan sıcaklık, H_2SO_4 derişimi ve Katı/ sıvı oranı belirlendikten sonra bu parametre değerlerinden birini sabit tutarak diğer iki parametrenin furfural üretim hızına etkilerini incelemek üzere cevap yüzey eğrileri Design Expert 7.0.0 istatistiksel program kullanılarak çizilmiştir.

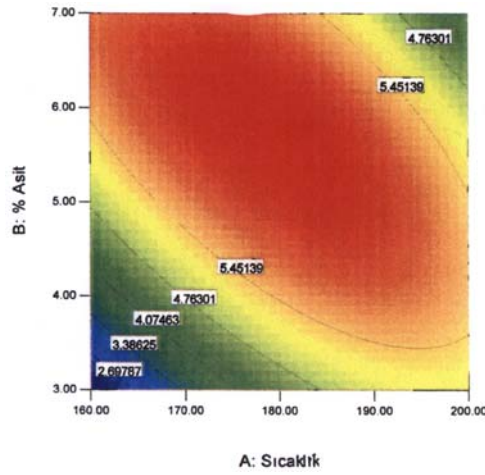
5.6.1. Furfural üretim hızına sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin etkisi

Sabit Katı/ sıvı derişiminde sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin furfural üretim hızına etkisinin üç boyutlu görünüşü Şekil 6.2' de verilmiştir.

Şekil 5.2. Sabit Katı/ sıvı derişim olduğunda (0,5mg/mL), sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin furfural üretim hızına etkileri için üç boyutlu görünüş

Sabit Katı derişiminde sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin furfural üretim hızı cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.3'de verilmiştir.

Sıcaklık ve H_2SO_4 derişim parametrelerinden herhangi biri sabit tutulduğunda furfural üretim hızına en etkin parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Belli bir H_2SO_4 derişiminde sıcaklık arttıkça furfural üretim hızı artmaktadır. Sıcaklık 184,4 °C' yi geçtiğinde furfural üretim hızının azaldığı görülmektedir.

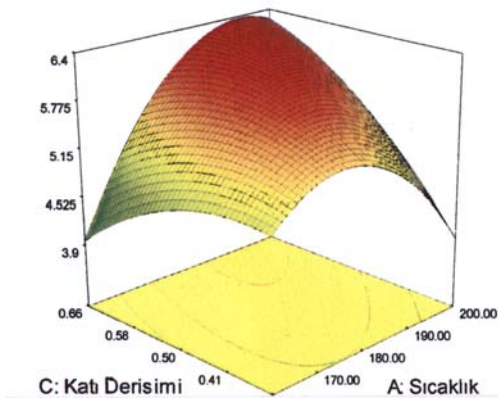


Şekil 5.3. Sabit Katı derişimi (Katı/ sıvı oranı) olduğunda (0,5mg/mL), sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin furfural üretim hızına etkileri için contour plot

Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de katı/ sıvı oranı maksimum değerde (0,5mg/mL) sabit olduğunda, sıcaklık ve H_2SO_4 derişiminin furfural üretim hızına etkileri görülmektedir. Sistemimiz; katı/ sıvı oranı 0,5mg/ mL sabit tutulduğunda Sıcaklık 184,4°C ve H_2SO_4 derişimi 4,94’de iken en yüksek furfural üretim hızına sahip olmaktadır.

5.6.2. Furfural üretim hızına sıcaklık ve katı derişiminin etkisi

Sabit H_2SO_4 derişiminde sıcaklık ve Katı derişiminin furfural üretim hızına etkisinin üç boyutlu görünüşü Şekil 5.4’ de verilmiştir.

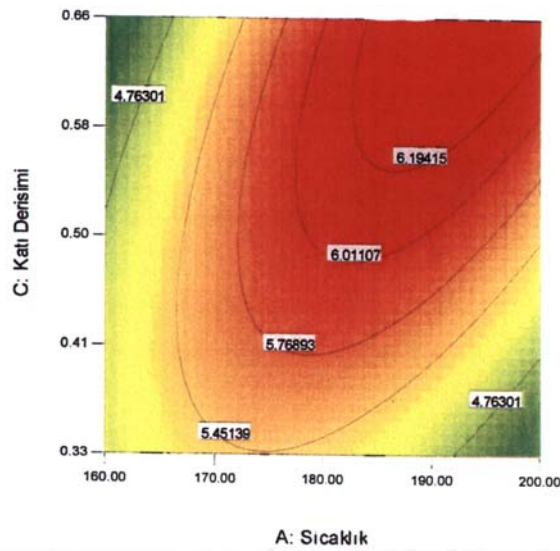


Şekil 5.4. H_2SO_4 derişimi sabit olduğunda (%5), sıcaklık ve Katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri için üç boyutlu görünüş

Sabit H_2SO_4 derişiminde sıcaklık ve katı derişiminin furfural üretim hızının cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.5’de verilmiştir.

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de asit derişimi maksimum değerde (%5) sabit olduğunda sıcaklık ve katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri görülmektedir. Sistemimiz, asit derişimi %5’de sabit tutulduğunda sıcaklık $180^\circ C$ ve katı derişimi $0,5 mg/mL$ iken en yüksek furfural üretim hızına sahip olmaktadır.

Belli bir katı derişiminde sıcaklık arttıkça furfural üretim hızı artmaktadır. $180^\circ C$ ’ yi geçtiğinde furfural üretim hızının azaldığı görülmektedir.

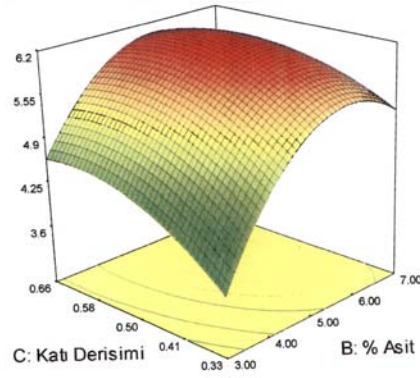


Şekil 5.5. H_2SO_4 derişimi sabit olduğunda, sıcaklık ve Katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri için contour plot

Belli bir sıcaklıkta katı derişiminin furfural üretim hızına etkisi incelendiğinde katı derişimi $0,5$ ’de iken furfural üretim hızı maksimuma ulaşmaktadır. Bu değer üzerinde ise furfural üretim hızı düşmektedir.

5.6.3. Furfural üretim hızına H_2SO_4 derişimi ve katı derişiminin etkisi

Sabit Sıcaklıkta ($180^\circ C$), H_2SO_4 derişimi ve Katı derişiminin furfural üretim hızına etkisinin üç boyutlu görünüşü Şekil 5.6’ da verilmiştir.

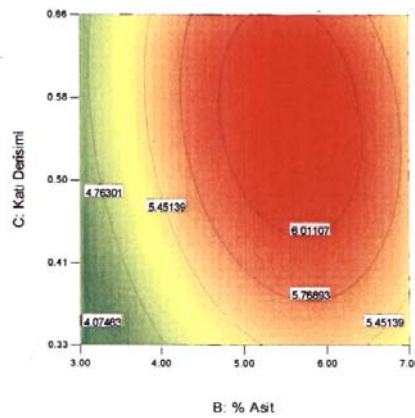


Şekil 5.6 Sıcaklık sabit olduğunda, H_2SO_4 derişimi ve katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri için üç boyutlu görünüş

Sabit sıcaklıkta H_2SO_4 derişiminin ve katı derişiminin furfural üretim hızı cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.7' de verilmiştir.

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de sıcaklık maksimum değerinde ($180^\circ C$) sabit olduğunda asit derişimi ve katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri görülmektedir. Sistemimiz sıcaklık $180^\circ C$ ' de tutulduğunda asit derişimi %5 ve katı derişimi 0,786 iken en yüksek furfural üretim hızına sahip olmaktadır.

Belli bir katı derişiminde asit derişiminin furfural üretim hızına etkisi incelendiğinde asit derişimi %5 iken furfural üretim hızına maksimuma ulaşmaktadır. Bu değer üzerinde ise furfural üretim hızı düşmektedir.



Şekil 5.7. Sabit sıcaklık olduğunda, H_2SO_4 derişimi ve katı derişiminin furfural üretim hızına etkileri için contour plot

Belli bir asit derişiminde katı derişiminin furfural üretim hızına etkisi incelendiğinde katı derişimi 0,5mg/mL iken furfural üretim hızı minimuma ulaşmaktadır. Bu değerin üzerinde ise furfural üretim hızı ise artmaktadır. Katı derişimi 0,786'ya ulaştığında furfural üretim hızı maksimuma ulaşmaktadır.

6. DENEYSEL BULGULAR

- Sistem Modeli : Quadratic

- Model Denkliği

$$\text{Furfural Üretim Hızı} = 6,04 + 0,33X_1 + 0,62X_2 + 0,31X_3 - 1,24X_1X_2 + 0,82X_1X_3 - 0,19X_2X_3 - 0,88X_1^2 - 0,96X_2^2 - 0,35X_3^2$$

- İhmaller yapılmadan sistemin regresyon katsayısı (R^2): 0,9677

- Sistem için ihmal edilebilir parametreler: X_2X_3

- İhmaller yapıldığında sistemin model denkliği

$$\text{Furfural Üretim Hızı} = 6,04 + 0,33X_1 + 0,62X_2 + 0,31X_3 - 1,24X_1X_2 + 0,82X_1X_3 - 0,88X_1^2 - 0,96X_2^2 - 0,35X_3^2$$

- İhmaller yapıldığında sistemin yeni regresyon katsayısı (R^2): 0,9619

- Furfural Üretim Hızının en yüksek olduğu değer: 6,55 mg/mL. saat

- Pentozan yüzdesi: %21,90

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada özütlemeli tepkime ile pirinadan furfural üretiminin bir istatistiksel modellemesi yapıldı. Design Expert 7.0.0'da istatistiksel paket programı ile furfural üretimi için model denklemleri ve seçilen sıcaklık, H₂SO₄ derişimi, katı/ sıvı oranı parametreleri için en yüksek furfural üretim hızı bulunmuştur.

Sabit sıcaklık (175°C) ve sabit H₂SO₄ derişiminde %5 (g/ 100mL) Katı/ Sıvı oranının tespitinde 0,33- 0,67 aralığında çalışılması gerektiği belirlenmiştir.

Box- Wilson deney tasarım yöntemine göre deney parametrelerinin çalışma koşullarının katı/ sıvı oranı için (g/mL asit) 0,33- 0,67; sıcaklık için (°C) 160- 200; H₂SO₄ derişimi için (ağırlık/ hacim) 3-7 aralığında olması gerektiği ve bu koşullarda 20 deney yapılması gerektiği belirlenmiştir.

Çözüm sonucunda furfural üretim hızı üzerine en etkin parametrenin EK- 5'deki PROP değerlerine bakıldığında C (katı derişimi) olduğu görülmektedir. C² için PROP değeri 0,0077 ve C için PROP değeri 0,0172 olduğu görülmektedir. Sistem modeli için katı derişiminden sonra etkin olan diğer parametre ise A(sıcaklık) dır. A² için PROP değeri <0,0001 ve A için PROP değeri 0,0130'dur.

Furfural miktarı için B(H₂SO₄ derişimi) sıcaklığa göre daha az etkin bir parametredir. B² için PROP değeri 0,0001 ve B için PROP değeri 0,0002'dir.

Deney sonuçlarından yararlanılarak furfural derişiminin katı/ sıvı oranı, sıcaklık ve H₂SO₄ derişimi parametrelerine bağlı değişimini içeren modelin ihmaller yapılmadan önceki denkliği aşağıdaki gibi bulunmuştur;

$$\text{Furfural Üretim Hızı} = 6,04 + 0,33X_1 + 0,62X_2 + 0,31X_3 - 1,24X_1X_2 + 0,82X_1X_3 - 0,19X_2X_3 - 0,88X_1^2 - 0,96X_2^2 - 0,35X_3^2$$

$$R^2 = 0,9677$$

Parametreler arasındaki iç etkileşim değerlendirildiğinde BC (H_2SO_4 derişimi- katı derişimi) nin PROP değerine bakıldığında (PROP= 0,2091) ikili etkileşiminin furfural üretimi üzerine etkisinin az olduğu görülmektedir.

Gerekli ihmaller yapıldıktan sonra furfural üretim hızı için aşağıdaki model denkliği bulunmuştur;

$$\text{Furfural Üretim Hızı} = 6,04 + 0,33X_1 + 0,62X_2 + 0,31X_3 - 1,24X_1X_2 + 0,82X_1X_3 - 0,88X_1^2 - 0,96X_2^2 - 0,35X_3^2$$

$$R^2 = 0,9619$$

Modelde en yüksek furfural üretim hızı 6,55mg/mL.saat, sıcaklık $197,7^\circ C \approx 198^\circ C$, H_2SO_4 derişimi %4,45 (g/100mL), Katı/ sıvı oranı 0,65(g/ml asit) olarak bulunmuştur.

Deneyden elde edilen regresyon katsayısı ($R^2 = 0,9677$) ile modelden elde edilen regresyon katsayısının ($R^2 = 0,9619$) birbirlerine çok yakın olması bize modelin kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.

Furfural üretimi pentozanın hidrolizine dayanır ve bunun ekonomik bir süreç tasarımı için hammaddenin en az %20- 24 pentozan içermesi gerekmektedir. Pirina için yapılan deneyde ise pentozan yüzdesi %21,90 bulunmuştur. Kullanılan hammaddenin pentozan içeriği maddenin çeşidine, cinsine vb. etkenlere bağlı olarak değişebilir. Pirinanın içinde olması gereken aralık %20- 23 arasında pentozan içermesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. Kurtuluş, E., Günerhan, H., “Pirinanın Bir Yakıt Olarak Kullanımı ve Eldesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü*, İzmir, 14-25, (2004)
2. 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).
3. Sproull R. D., Bienkowski P.R., Tsao G.T., “Production of Furfural from Corn Stover Hemisellulose”, *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, 561-577, (1985).
4. Mutlu, S.F., “Ayçiçeği Bitkisinin Sap ve Tohum Kabuklarının Enzimatik Yöntemlerle Şekere Dönüşümü”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü*, 47- 51, (1990)
5. Aspinal, G.O., “Polysaccharides”, Pergamon Pres, *Headington Hill Hall*, Oxford, 431- 438 (1970)
6. Whistler, R.L., Smart, C.L., “Polysaccharide Chemistry”, *Academic Pres Inc. Publishers*, Newyork, 114 (1953)
7. Sarioğlu, F., “Ayçiçeği Tohum Kabuklarından Sıvı Özütlemeli Yöntemle Furfural Üretimi için Optimum Koşulların Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği*, Ankara, 52-69, (2001)
8. Zeitsch, K. J., “The Chemistry and Technology of Furfural and its by-products”, first edition, *Elsevier*, New York, 3, 14-20, 34, 234 (2000)
9. T.C. Başbakanlık D.P.T. Müsteşarlık Araştırma Grubu Başkanlığı, *Furan ve Türevler Kimyasal Madde Araştırması*, 4-31, (1990)
10. Dış Ticaret Müsteşarlığı, **Furfural İthalat İhracat Verileri**, 37-38, (2005)
11. Hitchcock, L.B., Duffey, H.R., Commercial Production of Furfural in Its Twenty- fifth Year, *Chemical Eng. Prog.* 44(9): 69 (1948)
12. Sharma D. K., Sahgal P.N., “Production of Furfural from Agricultural Wastes by Using Pressurised Water in a Batch Reactor”, *Journal of Chemical and Techonogy*, 32: 666-668 (1982).

13. Sing, A., Das, K., Sharma, D.K., “Production of Xylose Furfural, Fermentable, Sugars and Ethanol from Agricultural Residues”, *Journal of Chemical Technology Biotechnol*, 34A: 51-61 (1984)
14. 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 (2001).
15. Kıkıcı, I., Alessi P., Cividini A., “Solvent Extraction of Furfural from Aqueous Solutions”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58: 119-121 (1980).
16. Cabezas, L., Barcena A., “Extraction of Furfural from Aqueous Solutions Using Alcohols”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 33(4): 435-437 (1988).
17. Tüzüm, A.P., “Yemek Atıklarının Aneorobik Arıtımı ve Biogaz Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği*, 13-17, (2003)
18. Box, G., Hunter, W., Hunter, J., “Statistics for Experiment”, *Wiley*, USA, (1978)
19. Tappi, “Pentozans in Wood and Pulp”, *Tappi Satandart*, 23, (1978)
20. Abilov, A., “Petrokimya Teknolojisinde Proses Modelleri Optimizasyon ve Kontrol Sistemleri”, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları*, Ankara, 20 (1994)
21. Akçay, L., “Çukur Oluşma Potansiyelinin Box Wilson Yöntemi ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 37- 48, (1988)

EKLER

EK-1 Furfural akış şeması

EK-2 1L % 10' luk (ağırlıkça) H₂SO₄ çözeltisinin hazırlanması

(1 litre çözeltide 100 gram sülfürik asit bulunmalı)

$$100 \text{ g} = V * d * \%$$

$$d = 1,84 \text{ g / mL (derişik asit şişesi üzerinden okunur)}$$

$$\% = 0,96 \text{ (derişik asit şişesi üzerinden okunur)}$$

$$V = 100 \text{ g} / (1,84 \text{ g/mL} * 0,96) = 56,6 \text{ mL}$$

1 L' lik balonjojeye önce bir miktar saf su konulur. Ardından derişik asit çözeltisinden 56,6mL alınarak üzeri saf su ile 1 L' ye tamamlanır. Derişik asit saf su konulmadan balonjojeye alınırsa aşırı ısınma ve patlama meydana gelebilir. %1,64- %3- %5- %7- %8,36' lık (ağırlıkça) sülfürik asit çözeltileri de %10' luk sülfürik asit çözeltisinden hazırlanacaktır.

EK-3 %10' luk Sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması

Normalite, çözeltinin bir litresinde çözünmüş olarak bulunan eşdeğer gram sayısı olarak tanımlanır (mol/ L).

Normalite, $N = \text{eşdeğer gram sayısı (mol)} / 1 \text{ litre çözelti}$

Eşdeğer gram sayısı= madde miktarı (g) / eşdeğer ağırlık (g/mol)

Eşdeğer ağırlık = mol ağırlığı (g/mol) / etkime değeri

Burada; “eşdeğer” ağırlık maddenin, yüksüzleşme tepkimelerinde bir mol H_3O^+ ya da bir mol OH^- iyonu ile tepkimeye girmek, yer değiştirmek ya da bu iyonları sağlamak için gerekli gram sayısıdır. Bir maddenin eşdeğer ağırlığına karşılık olan gram cinsinden değerine de “*eşdeğer gram*” adı verilir. Maddenin bir birimi tarafından sağlanan H_3O^+ ya da OH^- iyonu sayısına da “*etkime değeri*” denilir.

Çeşitli normalitelerde çözeltiler hazırlamak için çözeltisi hazırlanacak maddenin eşdeğer ağırlığını bilmek gerekir. İstenen miktarda tartım alınsa bile çoğu zaman tam istenen normalitede çözelti hazırlamak mümkün değildir. Bunun nedeni, ya çözülecek maddenin iyice saf olmaması ya da bileşiminin tam belli olmaması ya da saf olarak tartılan maddenin çözeltide su ile tepkimeye girip kısmen bozunmasıdır. Bu nedenle hazırlanan titrasyon çözeltisinin kesin normalitesinin saptanması işlemine “çözeltinin ayarlanması” denir. Normalitesi kesin olarak bilinen titrasyon çözeltilerine de “ayarlı çözeltiler” adı verilir. Titrasyon çözeltilerinin ayarı, saf ve bileşimi belirli, 0,001 hassasiyette tartılmış bir madde ile (temel karşılaştırma maddesi) hazırlanan çözeltiye titre edilerek yapılır.

Hazırlanan %10' luk sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması için temel karşılaştırma maddesi olarak sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisi kullanılmış, aşağıdaki işlem sırası izlenerek sülfürik asit çözeltisi ayarlanmıştır:

- a. Yaklaşık 3g sodyum karbonat tartılarak, 110°C ' da 2 saat kurutuldu, desikatörde soğutuldu.

EK-3 (Devam) %10' luk Sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması

b. Kurutulan sodyum karbonattan, 0.001g hassasiyetle aşağıdaki tartımlara en kısa olabilecek en yakın tartımlarda (aşağıdaki tartımlardan eksik olmamak şartıyla) örnek alındı.

1. tartım = 0,5929g

2. tartım = 0,4859g

3. tartım = 0,6438g

4. tartım = 0,6433g

c. Sodyum karbonat tartımları 250 ml' lik erlenlere alınarak, 50 ml saf su ile çözüldü.

d. Her erlene 3-5 damla metil kırmızısı belirteci eklendi ve çözelti rengi sarıdan açık pembeye dönene kadar, ayarlanacak sülfürik asit çözeltisi ile titre edildi.

e. Tepkime sonucunda oluşan CO_2 , asidik özellik gösterdiği için; çeker ocakta 2-3 dakika kaynatıldıktan sonra musluk suyuyla soğutulan çözeltiye tekrar birkaç damla ayarlanacak sülfürik asit çözeltisi eklendi. Böylece CO_2 , kaynatma işlemi ile ortamdan uzaklaştırılmış oldu.

f. Her tartım sodyum karbonat için harcanan H_2SO_4 çözeltisi miktarları aşağıdaki şekilde kaydedildi:

Çizelge 3.1. % 10' luk H_2SO_4 çözeltisinin ayarlanması için titrasyon değerleri

Erlen no	Na_2CO_3 tartımı (g)	Harcanan H_2SO_4 çözeltisi (mL)
1	0,5929	5,7
2	0,4859	4,7
3	0,6438	6,0

EK- 3 (Devam) %10' luk Sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması

g. Hazırlanan % 10' luk sülfürik asit çözeltisinin normalitesi aşağıdaki şekilde hesaplandı:

H₂SO₄ çözeltisinin Na₂CO₃ çözeltisi ile ayarlanması sırasında tepkime sonunda yani, eşdeğer noktaya ulaşıldığında her iki maddeden de eşdeğer miktarda harcanmış demektir. Na₂CO₃' in eşdeğer gram sayısı E (Na₂CO₃), H₂SO₄' in eşdeğer gram sayısı E(H₂SO₄) ise, eşdeğer noktaya ulaşıldığında;

$$E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = E(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad (3.1)$$

esdeğer gram sayısı

Normalite = $N = \frac{\text{esdeğer gram sayısı}}{\text{hacim}}$ olduğundan bu iki maddenin normaliteleri,

$$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{E(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3), (L)} \quad (3.2)$$

$$N(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{E(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{H}_2\text{SO}_4), (L)} \quad (3.3)$$

şeklindedir.

Eşitlik 3.2 ve 3.3 eşitlik 3.1' de yerine konursa;

$$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) * V(\text{Na}_2\text{CO}_3), (L) = N(\text{H}_2\text{SO}_4) * V(\text{H}_2\text{SO}_4), (L) \quad (3.4)$$

bulunur. Bu denkliğin her iki tarafı da 1000 ile bölünürse;

$$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) * V(\text{Na}_2\text{CO}_3), (mL) = N(\text{H}_2\text{SO}_4) * V(\text{H}_2\text{SO}_4), (mL) \quad (3.5)$$

EK-3 (Devam) %10' luk Sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması

elde edilir.

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3' \text{ in eşdeğer ağırlığı} &= \text{mol ağırlığı} / \text{etkime değeri} \\ &= (106,00 \text{ g/mol}) / 2 = 53' \text{ tür.} \end{aligned}$$

Buna göre;

$$E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \text{gram miktarı} / \text{eşdeğer ağırlığı} = \text{gram Na}_2\text{CO}_3 / 53 \quad (3.6)$$

olur.

Eşdeğer noktaya ulaşmak için sülfürik asit çözeltisinden harcanan hacim litre cinsinden S_i ise;

$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = N(\text{H}_2\text{SO}_4) * S_i \quad (3.7)$$

$E(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ve $E(\text{H}_2\text{SO}_4)$ değerleri eşitlik 3.1' de yerine konursa;

$$(\text{gram Na}_2\text{CO}_3) / 53 = N(\text{H}_2\text{SO}_4) * S_i \quad (3.8)$$

bağıntısı elde edilir.

$$S_i \text{ (mL)} = S_i \text{ (L)} / 1000 \text{ olarak alınırsa;}$$

$$(\text{gram Na}_2\text{CO}_3 * 1000) / 53 = N(\text{H}_2\text{SO}_4) * S_i \text{ (ml)} \quad (3.9)$$

son bağıntısı elde edilir.

Buna göre % 10' luk sülfürik asit çözeltisinin normalitesi aşağıdaki şekilde bulunur.

EK-3 (Devam) %10' luk Sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması

- 1. Erlen için normalite hesabı;

$$\frac{gNa_2CO_3 * 1000}{53} = N_{H_2SO_4} * Harcanan \text{ ml}$$

$$\frac{0,5929 * 1000}{53} = N_{H_2SO_4} * 5,7$$

$$N_{H_2SO_4} = 1,9623$$

- 2. Erlen için normalite hesabı;

$$\frac{gNa_2CO_3 * 1000}{53} = N_{H_2SO_4} * Harcanan \text{ ml}$$

$$\frac{0,4859 * 1000}{53} = N_{H_2SO_4} * 4,7$$

$$N_{H_2SO_4} = 1,9506$$

- 3. Erlen için normalite hesabı;

$$\frac{gNa_2CO_3 * 1000}{53} = N_{H_2SO_4} * Harcanan \text{ ml}$$

$$\frac{0,6438 * 1000}{53} = N_{H_2SO_4} * 6,0$$

$$N_{H_2SO_4} = 2,0245$$

EK-3 (Devam) %10' luk Sülfürik asit çözeltisinin ayarlanması

Bu hesaplamalardan sonra % 10' luk sülfürik asit çözeltisinin ortalama normalite değeri Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.2. % 10' luk sülfürik asit çözeltisinin ortalama normalite değeri

Erlen no	Na ₂ CO ₃ miktarı (g)	S _i (mL)	N(H ₂ SO ₄) (mol/L)
1	0,5929	5,7	1,9623
2	0,4859	4,7	1,9506
3	0,6438	6,0	2,0245
Ortalama çözelti normalitesi			1,9791

EK-4 Hidroliz aşamasında kullanılacak H_2SO_4 çözeltilerinin hazırlanması

H_2SO_4 ' in eşdeğer ağırlığı = $(98,08 \text{ g/mol}) / 2 = 49,04 \text{ g/mol}$

Ortalama çözelti Normalitesi= $1,9791 \text{ mol/L}$

- *% 1,64' lük 100 mL H_2SO_4 asit çözeltisi için*

1 L çözeltide 16,4g bulunmalı,

$$N_{\%10'luk \text{ çözelti}} * V_{\%10'luk \text{ çözelti}} = N_{\text{hazırlanacak çözelti}} * V_{\text{hazırlanacak çözelti}}$$

$$1,9791 \text{ mol/L} * V_{\%10'luk \text{ çözelti}} = (16,4 \text{ g/L}) / (49,04 \text{ g/mol}) * 100 \text{ mL}$$

$V_{\%10'luk \text{ çözelti}} = 16,9 \text{ mL}$, az bir miktar saf su konulmuş balonjojeye alınır ve hacim saf suyla 100 mL' ye tamamlanır.

- *% 3' lük 100 ml H_2SO_4 asit çözeltisi için*

1L çözeltide 30g bulunmalı,

$$N_{\%10'luk \text{ çözelti}} * V_{\%10'luk \text{ çözelti}} = N_{\text{hazırlanacak çözelti}} * V_{\text{hazırlanacak çözelti}}$$

$$1,9791 \text{ mol/L} * V_{\%10'luk \text{ çözelti}} = (30,00 \text{ g/L}) / (49,04 \text{ g/mol}) * 100 \text{ mL}$$

$V_{\%10'luk \text{ çözelti}} = 30,91 \text{ mL}$, az bir miktar saf su konulmuş balonjojeye alınır ve hacim saf suyla 100 mL' ye tamamlanır.

- *% 5' lik 100 ml H_2SO_4 asit çözeltisi için*

1L çözeltide 50g bulunmalı,

$$N_{\%10'luk \text{ çözelti}} * V_{\%10'luk \text{ çözelti}} = N_{\text{hazırlanacak çözelti}} * V_{\text{hazırlanacak çözelti}}$$

$$1,9791 \text{ mol/L} * V_{\%10'luk \text{ çözelti}} = (50,00 \text{ g/L}) / (49,04 \text{ g/mol}) * 100 \text{ mL}$$

$V_{\%10'luk \text{ çözelti}} = 51,52 \text{ mL}$, az bir miktar saf su konulmuş balonjojeye alınır ve hacim saf suyla 100 mL' ye tamamlanır.

EK-4 (Devam) Hidroliz aşamasında kullanılacak H_2SO_4 çözeltilerinin hazırlanması

- *% 7' lik 100 ml H_2SO_4 asit çözeltisi için*

1L çözeltide 70g bulunmalı

$$N_{\%10'luk\ çözelti} * V_{\%10'luk\ çözelti} = N_{hazirlanacak\ çözelti} * V_{hazirlanacak\ çözelti}$$

$$1,9791\text{ mol/L} * V_{\%10'luk\ çözelti} = (70,00\text{ g/L}) / (49,04\text{ g/mol}) * 100\text{ mL}$$

$V_{\%10'luk\ çözelti} = 72,12\text{ mL}$, az bir miktar saf su konulmuş balonjojeye alınır ve hacim saf suyla 100 mL' ye tamamlanır.

- *% 8,36 ml'lik 100 ml H_2SO_4 asit çözeltisi için*

1L çözeltide 83,6g bulunmalı

$$N_{\%10'luk\ çözelti} * V_{\%10'luk\ çözelti} = N_{hazirlanacak\ çözelti} * V_{hazirlanacak\ çözelti}$$

$$1,9791\text{ mol/L} * V_{\%10'luk\ çözelti} = (83,6\text{ g/L}) / (49,04\text{ g/mol}) * 100\text{ mL}$$

$V_{\%10'luk\ çözelti} = 86,14\text{ mL}$, az bir miktar saf su konulmuş balonjojeye alınır ve hacim saf suyla 100 mL' ye tamamlanır.

EK-5 Standart çözeltilerdeki furfural derişimi hesabı

0,99 saflıkta furfuralın 1 mL'si o- nitrotoluen için 10 ml ile tamamlandığında furfural derişimi;

$$\frac{1,16 \frac{g}{mL} * \frac{99g \text{ furfural}}{100g} * 1mL}{10mL} = 0,11484 \frac{g}{mL}$$

Bu çözeltiden 0,5 mL alınıp o- nitro tolue ile 5mL tamamlandığında furfural derişimi;

$$\frac{0,11484 \frac{g}{mL} * 0,5mL}{5mL} = 0,011484 \frac{g}{mL}$$

Hazırlanan çözeltiden 0,25mL alınıp o- nitrotoluen ile 1mL'e seyreltildiğinde furfural derişimi;

$$\frac{0,011484 \frac{g}{mL} * 0,25mL}{1mL} = 0,002871 \frac{g}{mL} * \frac{1000mg}{1g} = 2,871 \frac{mg}{mL}$$

Hazırlanan çözeltiden 0,50mL alınıp o- nitrotoluen ile 1mL'e seyreltildiğinde furfural derişimi;

$$\frac{0,011484 \frac{g}{mL} * 0,50mL}{1mL} = 0,005742 \frac{g}{mL} * \frac{1000mg}{1g} = 5,742 \frac{mg}{mL}$$

Hazırlanan çözeltiden 0,75mL alınıp o- nitrotoluen ile 1mL'e seyreltildiğinde furfural derişimi;

EK-5 (Devam) Standart çözeltilerdeki furfural derişimi hesabı ve kalibrasyon eğrisinin çizilmesi

$$\frac{0,011484 \frac{g}{mL} * 0,75mL}{1mL} = 0,008613 \frac{g}{mL} * \frac{1000mg}{1g} = 8,613 \frac{mg}{mL}$$

Hazırlanan çözeltiden 1,0mL alınıp o- nitrotoluen ile 1mL'e seyreltildiğinde furfural derişimi;

$$\frac{0,011484 \frac{g}{mL} * 1,0mL}{1mL} = 0,011484 \frac{g}{mL} * \frac{1000mg}{1g} = 11,484 \frac{mg}{mL}$$

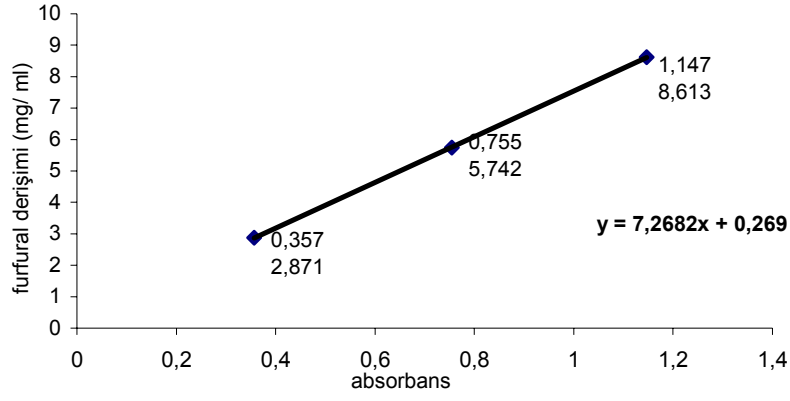
0,99'luk furfural çözeltilisinden 0,25, 0,5, 0,75 ve 1mL' lik standart furfurallar oluşturulmuş ve bu oluşturulan standart furfuralların referansa göre yine spektroskopide 630nm'de absorbanları okunmuştur. Bu absorbanlara karşılık gelen furfural miktarları da yukarıdaki gibi hesaplanmıştır. Standart furfural Kalibrasyon Grafik değerleri Çizelge 5.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Sabit sıcaklık (175°C) ve sabit H₂SO₄ (%5) standart furfuralların absorban değerleri

Absorbans	Furfural derişimi (mg/ mL)
0,357	2,871
0,755	5,742
1,147	8,613
1,355	11,484

Bu değerlere göre Excel programında çizilen kalibrasyon grafiğı Şekil 5.1'de verilmektedir.

EK-5 (Devam) Standart çözeltilerdeki furfural derişimi hesabı ve kalibrasyon eğrisinin çizilmesi



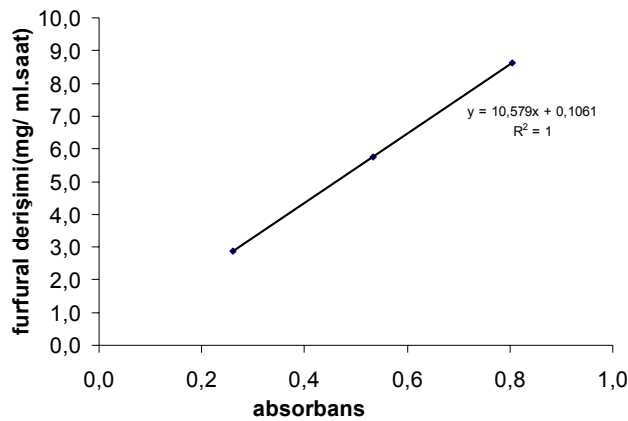
Şekil 5.1. Standart furfural kalibrasyon eğrisi

EK-6 Üç faktörlü ikinci derecedeki eksen, eksen ve merkez noktalara göre yapılacak olan deneyin kalibrasyon eğrisinin çizilmesi

Çizelge 6.1. Üç faktörlü ikinci derecedeki eksen, eksen ve merkez noktalara göre yapılacak olan deneyde standart furfurallara karşı absorbands değerleri

Absorbans	Furfural derişimi (mg/mL)
0,261	2,871
0,533	5,742
0,804	8,613

Bu değerlere göre Excel programında çizilen kalibrasyon grafiğı Şekil 6.1’de verilmektedir. Bu grafiğı göre kalibrasyon eğrisinin denklemi;



Şekil 6.1. Üç faktörlü ikinci derecedeki eksen, etken ve merkez noktalara göre yapılacak olan deneyde standart furfural kalibrasyon eğrisi

EK-7 Pentozan tayini

Kullanılan Malzemeler

1. Hidroklorik asit, 3,85+ 0,05 N (%13,5) 315mL derişik HCl (sp.gr. 1,18-1,19) damıtık su ile 1000 mL'ye tamamlanır.
2. Orsinol belirteci, 0,4 orsinol $\text{CHC}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ ve 0,5g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11N HCl çözölür. (915mL derişik HCl 1000mL'ye seyreltilir.)
3. Sodyum klorür, NaCl kristalleri
4. Etanol %95 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Etanol metanole denatüre edilmiş olmalıdır.
5. Ksiloz $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ saf
6. Kırılmış buz
7. Pirina, 0,1- 0,3g arasında alınır. 0,1mg duyarlılıkta tartılır.

Deneyin Yapılışı

1. Pirina kaynama balonuna konur ve üzerine 20gr NaCl, 100mL 3,85N HCl ve birkaç kaynama taşı eklenir. Balon damıtma düzeneğine bağlanır ve asit düzeyi işaretlenir. Ayırma hunisine 250 ml 3,85 N HCl eklenir.
2. Dakikada 2,5 mL distilat toplanacak şekilde ısı uygulanır. Distilat buz banyosuna batırılmış haldeki 250mL'lik balonjojeye toplanır.
3. Damıtma sırasında kaynama balonundaki 100mL seviyesi korunur. Bu nedenle damıtma esnasında damla damla asit ilavesi yapılır. Damıtma 90+ 5 dakikada 225+10mL distilat toplanacak şekilde devam eder.

EK-7 (Devam) Pentozan tayini

4. Distilatın sıcaklığı 20°C'ye getirilir. 3,85N HCl ile 250mL'ye tamamlanır. 5ml distilat 50mL'lik balonjojeye konur, 25mL orsinol belirteci ilave edilir, karıştırılır ve su banyosunda 60+5 dakika 25+1°C'de bekletilir.

5. 60 dakika sonunda 50mL çizgisine kadar etanol eklenir, karıştırılır ve su banyosunda 60+5 dakika bekletilir. 630nm'de absorbansı ölçülür [32].

Bilinen derişimdeki ksiloz çözeltisi (10-100mg arası) ile yukarıdaki deney tekrar edilerek absobtivite değeri bulunur. Referans olarak 5ml 3,85N HCl çözeltisine de aynı işlem uygulanır.

$$A = a \times b \times C$$

A: Absorbans

a: Absorbivite

b: Aldığı yol (1cm kabul edilmiştir)

C: Derişim

Çizelge 7.1. Pentozan tayini verileri

	Absorbans	Kütle (g)
Pirina	0,793	0,6438
Ksiloz	0,416	0,0741

Ksilozun moleköl ağırlığı: $M_{\text{ksiloz}} = 150,13 \text{ g/mol}$

EK-7 (Devam) Pentozan tayini

$$A = a \times b \times C$$

$$0,416 = a \times 1 \times \left(\frac{0,0741}{150,13} \right)$$

$$a = 842,8531$$

$$A = a \times b \times C$$

$$0,793 = 842,8351 \times 1 \times C_{pirina}$$

$$C_{pirina} = 9,41 \times 10^{-4}$$

$$m_{pirina} = C_{pirina} \times M_{ksiloz}$$

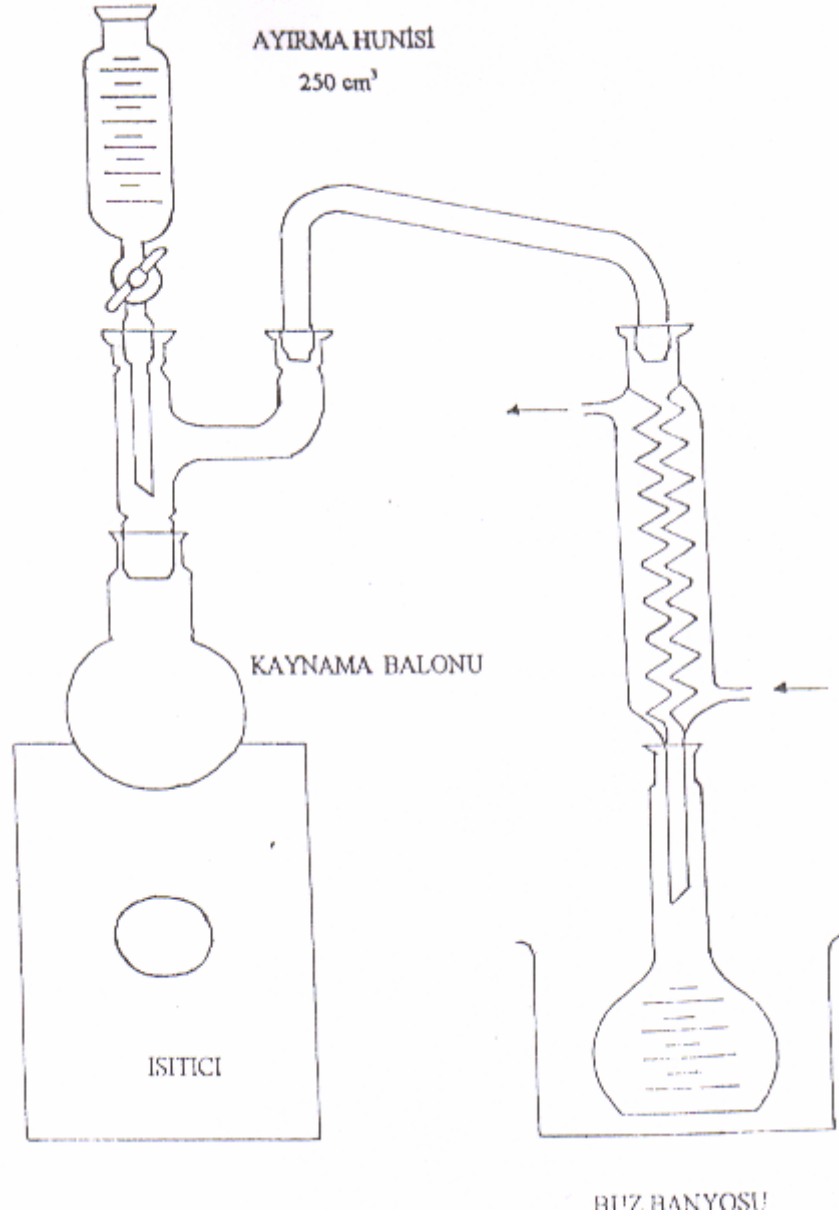
$$m_{pirina} = 9,41 \times 10^{-4} \times 150,13$$

$$m_{pirina} = 0,141g$$

$$Pentozan \text{ yüzdesi} = \frac{0,141}{0,6438} \times 100$$

$$Pentozan \text{ yüzdesi} = \%21,90$$

EK-7 (Devam) Pentozan tayini



Şekil 7.1. Pentozan tayini deney düzeneği

EK-8 Furfuralın dönüşüm yüzdesinin belirlenmesi

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Furfural üretim hızı}}{\left(\frac{\text{Pirina miktarı} * \text{Pentozan yüzdesi}}{3} \right) * 1000} * 100$$

Çizelge 4.3'deki 1 nolu deney için yapılan hesaplama;

K/S oranı= 1, Sıvı hacmi= 1,5ml ise K miktarı= 1,5g'dır.

Furfural üretim hızı= 11,31 mg/ mL.saat

Pentozan yüzdesi= %21,90= 0,2190

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{11,31}{\left(\frac{1,5 * 0,2190}{3} \right) * 1000} * 100 = \%10,33$$

Aynı şekilde diğer K/S oranlarında yukarıda verilen % dönüşüm formülü ile hesaplanır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.2'de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Sabit sıcaklık (175°C) ve sabit H₂SO₄ derişiminde (%5) oluşan furfuralın dönüşüm yüzdesi

Deney No	K/S oranı	Katı mikt. (g)	Furfural Derişimi (mg furfural/ mL.saat)	%Dönüşüm
1	1	1,5	11,31	10,33
2	0,8	1,2	11,14	12,72
3	0,67	1,005	10,84	14,78
4	0,571	0,8565	9,81	15,69
5	0,5	0,75	8,2	14,98
6	0,4	0,6	8,671	19,80
7	0,33	0,495	7,70	21,31
8	0,286	0,429	7,87	25,13

EK-8 (Devam) Furfuralın dönüşüm yüzdesinin belirlenmesi

Çizelge 8.2. Pirina için üç faktörlü ikinci dereceden deney koşullarında oluşan furfuralın dönüşüm yüzdesi

Deney No	K/S oranı	Katı mikt. (g)	Furfural Derişimi (mg furfural/ mL.saat)	%Dönüşüm
1	0,67	1,005	4,581	6,24
2	0,33	0,495	2,366	6,55
3	0,67	1,005	6,295	8,58
4	0,33	0,495	3,917	10,84
5	0,67	1,005	4,475	6,09
6	0,33	0,495	6,147	17,01
7	0,67	1,005	1,824	2,49
8	0,33	0,495	2,127	5,89
9	0,5	0,75	3,941	7,20
10	0,5	0,75	2,804	5,12
11	0,5	0,75	4,645	8,48
12	0,5	0,75	1,661	3,04
13	0,786	1,179	5,353	6,22
14	0,214	0,321	4,38	18,69
15	0,5	0,75	5,798	10,59
16	0,5	0,75	5,999	10,96
17	0,5	0,75	6,221	11,36
18	0,5	0,75	6,295	11,50
19	0,5	0,75	6,358	11,61
20	0,5	0,75	5,618	10,26

EK-9 Sıralı model kareleri toplamı istatistiksel sonuçları

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Mean vs Total	412,2774013	1	412,2774013			
Linear vs Mean	8,003692917	3	2,667897639	1,006248641	0.4156	
2FI vs Linear	18,026218	3	6,008739333	3,202024633	0.0589	
Quadratic vs 2FI	22,76700459	3	7,589001531	46,61364915	< 0.0001	Suggested
Cubic vs Quadratic	0,892758083	4	0,223189521	1,821196669	0.2437	Aliased
Residual	0,735306158	6	0,122551026			
Total	462,702381	20	23,13511905			

EK-10 Uygunluk eksikliği testi istatistiksel sonuçları

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	41,984448	11	3,816768	43,686226	0.0003	
2FI	23,95823	8	2,99477875	34,27784484	0.0006	
Quadratic	1,191225407	5	0,238245081	2,726921959	0.1475	Suggested
Cubic	0,298467324	1	0,298467324	3,416217852	0.1238	Aliased
Pure Error	0,436838833	5	0,087367767			

EK- 11 Model özetlerinin istatistiksel sonuçları

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	1,628290646	0,158724762	0,000985655	-0,354157039	68,28334125	
2FI	1,369869978	0,516210637	0,292923239	-0,056761546	53,28717954	
Quadratic	0,403492781	0,96771314	0,938654967	0,802694254	9,949138253	Suggested
Cubic	0,350072887	0,985417819	0,953823095	-0,317225517	66,42107003	Aliased

EK- 12 Annova testi sonucunda furfural miktarı için parametreler arasında ihmaller yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Partial sum of squares - Type III

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	48,80	9	5,42	33,30	< 0.0001	significant
A-Sıcaklık	1,48	1	1,48	9,10	0.0130	
B-% Asit	5,20	1	5,20	31,92	0.0002	
C-Kati Derisimi	1,33	1	1,33	8,14	0.0172	
AB	12,34	1	12,34	75,80	< 0.0001	
AC	5,39	1	5,39	33,12	0.0002	
BC	0,29	1	0,29	1,80	0.2091	
A ²	11,20	1	11,20	68,78	< 0.0001	
B ²	13,26	1	13,26	81,42	< 0.0001	
C ²	1,80	1	1,80	11,05	0.0077	
Residual	1,63	10	0,16			
Lack of Fit	1,19	5	0,24	2,73	0.1475	not significant
Pure Error	0,44	5	0,09			
Cor Total	50,42	19				

The Model F-value of 33.30 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, AB, 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 2.73 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 14.75% chance that a Lack of Fit F-value this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good- we want the model to fit.

Std. Dev.	0,4035	R-Squared	0,9677
Mean	4,5403	Adj R-Squared	0,9387
C.V. %	8,887	Pred R-Squared	0,8027
PRESS	9,9491	Adeq Precision	16,77

The "Pred R-Squared" of 0.8027 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9387. "Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 16.770 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

EK- 12 (Devam) Annova testi sonucunda furfural miktarı için parametreler arasında ihmaller yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI		VIF
				Low	High	
Intercept	6,0383	1	0,16456384	5,6716	6,404967	
A-Sıcaklık	0,3294	1	0,10918436	0,0861	0,572651	1
B-% Asit	0,6169	1	0,10918436	0,3736	0,860145	1
C-Katı Derisimi	0,3115	1	0,10918436	0,0682	0,554798	1
AB	-1,242	1	0,142656241	-1,56	-0,92414	1
AC	0,821	1	0,142656241	0,5031	1,138858	1
BC	-0,1915	1	0,142656241	-0,509	0,126358	1
A ²	-0,8815	1	0,106288023	-1,118	-0,64466	1,018265261
B ²	-0,9591	1	0,106288023	-1,196	-0,72226	1,018265261
C ²	-0,3533	1	0,106288023	-0,59	-0,11645	1,018265261

Final Equation in Terms of Coded Factors:

Furfural üretimi (mg/h)

$$\begin{aligned}
 &6,038 \\
 &0,329 * A \\
 &0,617 * B \\
 &0,312 * C \\
 &-1,242 * A * B \\
 &0,821 * A * C \\
 &-0,192 * B * C \\
 &-0,881 * A^2 \\
 &-0,959 * B^2 \\
 &-0,353 * C^2
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Furfural üretimi (mg/h)

$$\begin{aligned}
 &-87,191 \\
 &0,842 * \text{Sıcaklık} \\
 &8,582 * \% \text{ Asit} \\
 &-27,146 * \text{Katı Derisimi} \\
 &-0,031 * \text{Sıcaklık} * \% \text{ Asit} \\
 &0,249 * \text{Sıcaklık} * \text{Katı Derisimi} \\
 &-0,580 * \% \text{ Asit} * \text{Katı Derisimi} \\
 &-0,002 * \text{Sıcaklık}^2 \\
 &-0,240 * \% \text{ Asit}^2 \\
 &-12,976 * \text{Katı Derisimi}^2
 \end{aligned}$$

EK- 12 (Devam) Annova testi sonucunda furfural miktarı için parametreler arasında ihmaller yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

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- 13 Annova testi sonucunda furfural miktarı için parametreler arasında ihmaller yapıldığında bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

[Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	48,50	8	6,06	34,71	< 0.0001	significant
A-Sıcaklık	1,48	1	1,48	8,48	0.0141	
B-% Asit	5,20	1	5,20	29,75	0.0002	
C-Kati Derisimi	1,33	1	1,33	7,59	0.0187	
AB	12,34	1	12,34	70,65	< 0.0001	
AC	5,39	1	5,39	30,87	0.0002	
A ²	11,20	1	11,20	64,11	< 0.0001	
B ²	13,26	1	13,26	75,89	< 0.0001	
C ²	1,80	1	1,80	10,30	0.0083	
Residual	1,92	11	0,17			
Lack of Fit	1,48	6	0,25	2,83	0.1366	not significant
Pure Error	0,44	5	0,09			
Cor Total	50,42	19				

The Model F-value of 34.71 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, AB, 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 2.83 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 13.66% chance that a Lack of Fit F value this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good- we want the model to fit.

Std. Dev.	0,42	R-Squared	0,96
Mean	4,54	Adj R-Squared	0,93
C.V. %	9,21	Pred R-Squared	0,83
PRESS	8,78	Adeq Precision	17,45

The "Pred R-Squared" of 0.8259 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9342.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 17.447 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

EK- 13 (Devam) Annova testi sonucunda furfural miktarı için parametreler arasında ihmaller yapıldığında bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate	df		Low	High	
Intercept	6,04	1	0,17	5,66	6,41	
A-Sıcaklık	0,33	1	0,11	0,08	0,58	1
B-% Asit	0,62	1	0,11	0,37	0,87	1
C-Katı Derisimi	0,31	1	0,11	0,06	0,56	1
AB	-1,24	1	0,15	-1,57	-0,92	1
AC	0,82	1	0,15	0,50	1,15	1
A ²	-0,88	1	0,11	-1,12	-0,64	1,02
B ²	-0,96	1	0,11	-1,20	-0,72	1,02
C ²	-0,35	1	0,11	-0,60	-0,11	1,02

Final Equation in Terms of Coded Factors:

Furfural üretim hızı (mg/h)

$$\begin{aligned}
 &6,04 \\
 &+ 0,33 * A \\
 &+ 0,62 * B \\
 &+ 0,31 * C \\
 &- 1,24 * A * B \\
 &+ 0,82 * A * C \\
 &- 0,88 * A^2 \\
 &- 0,96 * B^2 \\
 &- 0,35 * C^2
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Furfural üretim hızı (mg/h)

$$\begin{aligned}
 &-85,75 \\
 &+ 0,84 * \text{Sıcaklık} \\
 &+ 8,30 * \% \text{ Asit} \\
 &- 30,05 * \text{Katı Derisimi} \\
 &- 0,03 * \text{Sıcaklık} * \% \text{ Asit} \\
 &+ 0,25 * \text{Sıcaklık} * \text{Katı Derisimi} \\
 &+ 0,00 * \text{Sıcaklık}^2 \\
 &- 0,24 * \% \text{ Asit}^2 \\
 &- 12,98 * \text{Katı Derisimi}^2
 \end{aligned}$$

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

EK- 13 (Devam) Annova testi sonucunda furfural miktarı için parametreler arasında ihmaller yapıldığında bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

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.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : EROĞLU, Fatma
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.01.1974, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0(312) 372 03 82
 e-mail : fatma74_@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh.	(1995-2002)
Lise	Kurtuluş Lisesi	(1988-1991)
Ortaokul	Kayaş Ortaokulu	(1985-1988)
İlkokul	İhsan Sungu İlkokulu	(1980-1985)

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2005	Marvel Boya	Yönetim Temsilcisi
2005-2006	MD Medikal	Sorumlu Müdür
2006-	Eyüp Sabri Tuncer	Üretim Yöneticisi

Stajlar

Ağustos 1999 Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (MTA)
 Seramik Bölümü

Mayıs 2002 Makina Kimya Endüstrisi (MKE) Barutsan A. Ş.
 Dinamit, TNT, Nitrogliserin, Karabarut, Asitler Atölyesi

Hobiler

Tenis, Voleybol, Satranç, Sinema& Tiyatro