

KATRAN BİLEŞİKLERİNİN AYRILMASI VE TANIMLANMASI İÇİN EN
UYGUN YÖNTEMİN ARAŞTIRILMASI

173835

Bu tez Çukurova Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi
Kimya Bölümünde Gönül PAKSOY tarafından hazırlanmış ve
Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

ADANA, TÜRKİYE

Ekim, 1979

Bu tezin Kimya Yüksek Lisans derecesini kazandığını
onaylarını.

Tez Yöneticisi :

A. B. Ögel

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

ÖZET :

4. Beş yıllık kalkınma planı Türkiye'de her yıl yaklaşık 200.000 ton Katran üretildiğini göstermektedir. Bunun %85'i yol yapımında ve yakıt olarak kullanılmakta %15'i ise bileşiklerine ayrılarak değerlendirilmektedir. Buna karşın katranın içerdiği bir çok değerli organik bileşik ülkemize dış alım yoluyla gelmektedir.

Bu çalışmanın amacı katranın bileşiklerine ayrılması ve tanımlanması için en uygun yöntemin saptanmasıdır. Bu amaç için İsdemir katranı destilasyon ve ekstraksiyonla fraksiyonlarına ayrıldı. 325°C de elde edilen %22 oranındaki destilat yağlarının %8,1 Baz, %2,7 Fenol ve %89,2 Nötral yağlar içerdiği saptandı. Bu işlemlerden sonra katranın en az homojen fraksiyonu olan katran bazlarında ve kok fırını likör örneğinde ince tabaka kromatografisi, gaz kromatografi ve gaz kromatografi/kütle spektrometrisi yöntemleri kullanılarak kimyasal bileşim saptandı. Fenol fraksiyonu yalnız GC/MS ile analiz edildi. Yapılan bir seri analiz sonucunda şu sonuçlar elde edildi.

1- Bir yüksek sıcaklık katranı olan İSDEMİR katranı yüksek kaynama noktalı bileşikler içermektedir. (küçük R_f ve uzun alıkonulma zamanlı bileşikler)

2- İnce tabaka kromatografisi veya (daha iyi) gaz kromatografi kömür katranı bazlarının rutin nicel ve nitel analizi için uygundur. Ancak bu analiz serisinde sonuca kütle spektrumlarının alınmasıyla ulaşılır. Karbonizasyonda kullanılan kömürün cinsi katran içeriğini değiştirdiği için her yeni katrana bir kez GC/MS uygulanmalıdır.

3- Çalışmalarımız sonucunda katran bazlarında 8, fenol fraksiyonunda 7 ve kok fırını likör örneğinde ise 13 bileşik kesin olarak tanımlanabilmektedir (Çizelge III.4).

Baz fraksiyonunun anilin türevleri (basit anilinler değil) ve bazı polinükleer hetero aromatik bileşiklerle bir kaç nötral bileşik içerdiği; Likör örneğinin ise piridin türevleri içerdiği gözlenmiştir.

Burada saptanan bileşiklerin bir kısmı (örneğin 1 ve 2 naftol, metil anilinler ve bazı fenol bileşikleri) doküma ve halı endüstrisinin temel gereksinimlerinden biri olan organik boyar maddelerin sentezinde önemli birer hammadedirler.

SUMMARY :

"The 4 th. Five Year Development Plan" indicates that every year around 200.000 tons of coal tar are produced in Turkey, of which 85 % is used in surfacing roads, 15 % is used for obtaining different chemical materials. This is not enough for Turkey's consumption and a lot of chemicals which are obtainable from coal tar are imported.

The aim of this work is, to find out the best way of separation, characterization and utilization of tar fractions. For this purpose, the coal tar obtained from İSDEMİR was distilled and extracted. The fractions collected at 325°C contain 22 % distillate of which 8.1 % is basic, 2, 7 % is phenolic and 89,2 % is neutral light oils.

In order to find out the chemicals in the base fractions of coal tar and in the coke oven liquor sample, we used Thin Layer Chromatography, Gas Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry methods. For phenol

fractions only the Gas Chromatography/Mass Spectrometry method was used. As a result of a series of analyses we concluded the following,

1- ISDEMİR Tar is a high temperature coke oven tar. It contains high boiling compound (Small R_f and long retention time).

2- Thin Layer Chromatography or (better) Gas Chromatography can be used for routine qualitative and quantitative analysis of tar bases. Since every different batch of products contains different types of chemicals, it is necessary to use Gas Chromatography/Mass Spectrometry for identifying the new compounds in batches.

3- As a result of our work, 8 chemicals from tar bases, 7 chemicals from phenols and 13 chemicals from liquor were identified. (Table III.4) Tar bases contain substituted anilines (no simple anilines) and some polynuclear hetero aromatics. Coke oven liquor samples contain substituted pyridines.

All these compounds have great commercial value. Tar bases and some phenols (for example; 1,2-naphthol, methyl anilines etc.) are potential sources of organic dyes used in the carpet and textile industries.

TESEKKÜR

Tezinin hazırlanması sırasında bilgi ve deneyimlerinden yararlanmak fırsatını bulduğum hocam Dr.Alec Gaines'e katkılarından dolayı şükranlarını sunarım.

Gaz kromatografi konusundaki yardımları için Hacettepe Üniversitesi Kinya Fakültesinden Dr.Yuda Yürün'e, GC/MS konusunda aletleriyle çalışma izni veren Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanı Prof.Dr.Aral Olcay'a, spektrumların alınmasında yardımlarını gördüğüm Dr.Taner Tuğrul'a ve İSDEMİR Kok ve yan ürünleri fabrikasından Dr.H.Fikret Ateş'e yardımları için teşekkür etmek isterim.

Tezinin yazımı ve basımındaki yardımları için sekreter Mediha Kurtoğlu'na ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER SAYFA

BÖLÜM I. GİRİŞ

I.1. Çalışmanın Amacı.....	1
I.2. Katranın özellikleri ve oluşumu.....	1
I.3. Katran İçeriği	3
I.4. Türkiyede Katran Üretimi.....	7

BÖLÜM II. KATRAN ANALİZİ İÇİN YAPILAN DENEYLER VE DENEY-

SEK BULGULAR

II.1. Katran Destilasyonu	9
II.2. Destilatın fraksiyonlarına ayrılması..	10
II.3.1. İnce Tabaka Kromatografisi.....	11
II.3.1.1. İnce Tabakanın Hazırlanışı.....	11
II.3.1.2. Çözücü Seçimi.....	12
II.3.1.3. Yöntem Seçimi.....	12
II.3.1.4. Kromatograma Sıcaklığın Etkisi.....	13
II.3.1.5. Belirli Standartların Elde Edilmesi	13
II.3.1.6. Baz ve Likör Örneklerinin Analizi...	14
II.3.1.7. Katran Bazlarının Analizinde İTK.....	15
II.3.1.8. Baz ve Likör Çözeltilerinin İçerdiği Bileşikler hakkında ön veriler.....	16
II.3.2. Gaz Kromatografisi.....	22
II.3.2.1. Yöntem ve Veriler.....	22
II.3.3. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi.	26
II.3.3.1. Yöntem ve Veriler.....	26

BÖLÜM III. SONUÇ VE TARTIŞMA

III.1. İnce Tabaka Kromatografisi.....	29
III.2. Gaz Kromatografisi.....	31
III.3. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometri.....	32
III.4. Sonuç.....	34

EK'LER

EK.A. KATRANIN İÇERDİĞİ BİLEŞİKLER	37
EK.B. ADSORBSİYON İZOTERMLERİ	
B.1. Freundlich İzotermi.....	42
B.2. Bet Kuramı ve Bet İzotermi.....	44
B.3. Langmuir İzotermi.....	50
EK.C. SİLİKA GEL (Kieselgel)	
C.1. Silika Gelin Oluşumu.....	52
C.1.2. Silika Gel İskeletinin Oluşturulması	54
C.1.3. Silika Gel İskeletinin Yapı Elementleri	56
EK.D. KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ	
D.1. Kütle Spektroskopisi (MS) nin gelişimi ve Kuramı.....	61
D.1.1. Magnetik Özellikli Tek Odaklı Ayırıcılar.....	63
D.1.2. Çift Odaklı Ayırıcı	64
D.1.3. Zaman Uçucu Ayırıcılar.....	64
D.1.4. Quadrupole Spektrometre.....	67
D.1.5. Omegatron Spektrometre.....	67
D.2. İyonizasyon Prosesi.....	67
EK.E. BAZI BAZI VE FENOLLERİN KÜTLE SPEKTRALARI	70

SAYFA

EK.F. KÖMÜR KATRANI BAZILARINDAN BOYAR MADDE ELDESİ	75
F.1. Azo Boyar Maddelerin Elde Edilmesi.....	75
F.2. Türkiyede Boyar Madde Sorunu.....	76
F.3. Bazı Boyar Madde Sentezleri.....	76
KAYNAKLAR	78



ÇİZELGELER SAYFA

Çizelge I.3.1. Karr ve Chang tarafından Batı Virginia bitümlerinde saptanan katran bazları.....	4
Çizelge I.3.2. Karabük Katranı destilat yağlarında bulunan bileşiklerin bazıları.....	5
Çizelge I.4.1. Türkiyede planlı kalkınma döneminde katran üretimi.....	8
Çizelge II.1. İsdemir Katranı destilasyon sunucu..	9
Çizelge II.3.1.1.İsdemir katranı bazlarının hRf değerleri (T.KA ve B.A).....	16
Çizelge II.3.1.2.İsdemir katranı bazlarının hRf değerleri (B.M).....	17
Çizelge II.3.1.3.Katran bazları ve likör örneği için elde edilen RRf değerlerinin karşılaştırılması.....	18
Çizelge II.3.1.4.Gözle ve fluorometreyle elde edilen hRf değerleri (TK-BM).....	19
Çizelge II.3.1.5.RRf değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	20
Çizelge II.3.1.6.Saf bileşikler için aynı taşıyıcı sıvı sisteminde elde edilen hRf değerleri (BM-TKA).....	21
Çizelge II.3.1.7.Fluorometreden elde edilen relatif konsantrasyonlar ve baz örneğinde ayrılan noktaların UV spektra verileri.....	21

Çizelge II.3.1.8.Saf bileşiklerin λ max değerleri (deneysel).....	22
Çizelge II.3.2.1.Katran bazları ve likör örneği için gaz kromatografda alıkonulma zamanları.ve.bağıl konsantrasyonları.....	25
Çizelge II.3.2.2.Saf bileşiklerin alıkonulma zamanları.....	26
Çizelge II.3.3.1.Katran bazları kütle spektra verileri.....	27
Çizelge II.3.3.2a Likör I örneğinin GC/MS verileri.	27
Çizelge II.3.3.2b Likör II örneği kütle spektra verileri.....	28
Çizelge II.3.3.3.Katran fenolleri kütle spektra verileri.....	28
Çizelge III.2. Alıkonulma zamanları benzerlik gösteren bileşikleri.....	33
Çizelge III.3. M^+ değerleri aynı olan bileşiklerin alıkonulma zamanlarının karşılaştırılması.....	34
Çizelge III.4. İsdemir katranı baz fraksiyonuyla, likör örneklerinde saptanabilen bileşikler.....	35
Çizelge A.1. Metalurjik kömür katranında bulunan kimyasal bileşikler (Spiler'e göre)	37
Çizelge A.1a Hafif yağ içeriği.....	38
Çizelge A.1b Orta yağ içeriği (Spiler'e göre)....	39
Çizelge A.1c Ağır yağ içeriği (Spiler'e göre)....	40
Çizelge A.1d Antrasen yağı içeriği (Spiler'e göre)..y.....	41

Çizelge C.1. Silisik asitlerin elde edilme işlemleri.....	53
Çizelge D.1. Bazı önemli kütle spektrometrelerin özellikleri.....	68
Çizelge E.1a-b.Piridinlerin kütle spektra verileri.	71
Çizelge E.2. Bazı Anilin ve türevleri kütle spektra verileri.....	73
Çizelge E.3. Kinolinlerin kütle spektra verileri..	74
Çizelge E.4a-b.Fenollere ait kütle spektra verileri.	75

<u>ŞEKİLLER</u>	<u>SAYFA</u>
Şekil II.3.2.1. Katran bazları gaz kromatogramı	23
Şekil II.3.2.2. Likör I örneği gaz kromatogramı	24
Şekil II.3.2.3. Likör II örneği gaz kromatogramı	24
Şekil B.1. Freundlich izotermi.....	43
Şekil B.2. 90.1 ⁰ K 'de erimiş bakır katalizörde azot adsorbsiyonu.....	49
Şekil B.3. Langmuir izotermi.....	51
Şekil C.1. Silika gel-su sisteminin adsorbsiyon desorbsiyon izatermi.....	59
Şekil D.1. Analitik kütle spektrometre.....	62
Şekil D.1.2Çift odaklı kütle spektrometre	65
Şekil D.1.3.Dairesel kütle spektrometre.....	66
Şekil D.1.4. Zaman Uçucu kütle spektrometre.....	66
Şekil F.3. Boyama örnekleri.....	77

BÖLÜM I.

GİRİŞ

I.1. Çalışmanın Amacı

Katran bileşiklerinin ayrılması ve tanımlanması için en uygun yöntemin araştırılması.

I.2. Katranın Özellikleri ve Oluşumu

İçeriği yönünden oldukça önemli ekonomik değeri olan katran, kömürün karbonizasyonu sırasında bozunma ve polimerleşme tepkimeleri sonucu oluşur. Siyah renkli kıvamlı ve özel kokuda bir kütledir.

Kömürün bozunma tepkimeleri Fitzgerald, Chermis ve Van Krevelen ⁽¹⁾ 'in kuramlarına göre açıklanabilir.

Kömürün oksijensiz ortamda 300-650°C arasındaki karbonizasyonuna düşük sıcaklık karbonizasyonu, 650-900°C arasındaki karbonizasyona orta sıcaklık, 900-1000°C arasındakide yüksek sıcaklık karbonizasyonu denir.

Düşük sıcaklık karbonizasyonu başlıca dört grupta ürün elde edilir. Yarıkok, karmaşık sıvı hidrokarbonlardan oluşan katran, sulu likör ve koklaşma gazları.

Düşük sıcaklık karbonizasyonunda amaç dumansız katı yakıt eldesidir. Bunun yanı sıra yüksek verimde birincil katran elde edilir (%25). Düşük sıcaklık katranı, yüksek sıcaklık katranından farklı olup, içerdiği bileşikler düşük sıcaklıkta kırılmamış olduğundan elde edildiği kömürün yapısı hakkında daha fazla bilgi verir⁽²⁾.

Yüksek sıcaklık katranı ise kömürün yüksek sıcaklık birincil piroliz ürünüdür. Birincil piroliz ürünleri hidrojen zengin naftenik ve önemli miktarda azot, oksijen ve sülfür içeren alifatik bileşikleri kapsar⁽³⁾.

Pirolizin başladığı sıcaklıklarda önce aromatik yapıları birbirine bağlayan yan gurupların kopmaya başladığı, kömür modelleriyle yapılan çalışmalardan anlaşılmıştır. Yan gurupların belli başlı piroliz ürünlerinin başlangıç noktası olduğunu belirleyen bir çok çalışma yapılmıştır. Piroliz tepkimeleri sırasında süregelen önemli olaylardan birisinin hidrojen atomlarının yeniden dağılımı olduğu bilinmektedir.

1940 dan bu yana elde edilen verilere göre katranın fiziksel özellikleri kullanılan kömür cinsine ve koklaştırma yöntemine göre değişir.⁽⁵⁾

Yüksek sıcaklık karbonizasyonu ansubstitüe aromatik bileşikler naftalin, fenantren ve antrasen içeriği artarken toplam katran asidi sıcaklıkla azalır.

Kömürün karbonizasyonu ve pirolizi ile ilgili bir çok araştırma vardır⁽³⁾.

I.3. Katran İçeriği

Heterojen bir karışım olan katran adi sıcaklıkta sıvıdır. Özgül ağırlığı 1,1-1,2 arasında değişir 340-400°C a kadar destillenerek ancak %40-50 si destilat olarak ayrılır. Destilasyon artığı zifttir.

Destilat başlıca üç fraksiyona ayrılır.

- 1) Asitler (Fenoller)
- II) Bazlar
- III) Nötral yağlar

Katran asitleri genellikle düşük kaynama noktalı fenollerini içerir. Düşük kaynamalı parafin ve olefinler hafif yağlarda ayrılırlar. Nötral yağlar ise parafin, olefin ve bazı aromatik bileşikler içerir.

Türkiye'de ilk katran analizi Y.Yürüm tarafından yapılmıştır. 1000°C civarında elde edilen, bir yüksek sıcaklık katranı olan Karabük katranının Y.Yürüm tarafından yapılan analizi sonunda katranın yoğunluğunun 1,704 gr/ml, 71°C da yumuşayan ziftin yüzdesinin 69,5 olduğu bulunmuştur. Destilat yağlarının bileşiminde ise %2,7 bazlar,%7,5 fenoller ve %89,8 nötral yağlar bulunmuştur. Nötral yağların %90'ı nötral aromatik bileşiklerdir. Bu çalışma sonucunda Karabük katranının içerdiği 40 kadar bileşik gaz kromatografi ile tanımlanmıştır. Çizelge I.3.2 Zonguldak kömürünün koklaştırılması sırasında elde edilen Karabük katranında saptanan bileşikleri göstermektedir.

<u>Bileşik</u>	<u>% Ağırlık</u>
2,3,4,6- Tetrametilpiridin	0.99
2.3.5.6- Tetrametilpiridin	0.24
3.4- Dietilpiridin	0.63
2.3- Siklo pentenopiridin	0.86
2- Fenil piridin	1.03
4- Fenil piridin	1.21
2- Metil -6-Fenilpiridin	0.72
N-Benzil-2-metilanilin	0.19
N-Benzil-4-metilanilin	0.29
2-Naftilanin	0.63
Izakinolin	
Kinolin	1.86
2-Metilkinolin	2.36
4-Metilkinolin	3.21
6-Metilkinolin	0.44
7-Metilkinolin	1.02
8-Metilkinolin	0.33
2,4-Dinetilkinolin	5.92
2,6-Dinetilkinolin	1.95
2,7-Dinetilkinolin	1.36
2,8-Dinetilkinolin	1.89
3,4-Dinetilkinolin	1.33
4,6-Dinetil kinolin	1.32
2,4,6-Trinetilkinolin	3.41
2,4,7-Trinetilkinolin	2.85
2,4,8-Trinetilkinolin	2.81
2,6,8-Trinetilkinolin	2.25
Akridin (2,3-Benzokinolin)	0.13
2,4-Dinetil benzo (g) kinolin	
3,4-Benzokinolin	
Benzo (f) kinolin (5,6 Benzokinolin)	0.48
Benzo (h) kinolin (7,8 Benzokinolin)	2.13
2,4-Dinetilbenzo (f) kinolin	
2,4-Dinetilbenzo (h) kinolin	

Çizelge I.3.1 : Karr ve Chang⁽⁶⁾ tarafından saptanan Batı Virginia bitüenleri katran bileşikleri

<u>FENOLİK</u>	<u>NÖTRAL AROMATİK</u>	<u>BAZİK</u>
Fenol	Naftalin	Piridin
m-Kresol	2-Metil Naftalin	2-Pikolin
p-Kresol	1-Metil naftalin	4-Pikolin
2:6 Ksilenol	Bifenil	2-Metil piridin
2:5 Ksilenol	Etil naftalin	2:3:6 Trimetil piridin
Katekol	Dimetil naftalin'ler	Lutidinler
Metil katekol	Asenaften	Anilin
Metil 5-lndanol	1:3:7 Trimetil naftalin	2:3:4 Trimetil piridin
Hidroksi Benzoik asit	Floren	O-Toluidin
Resersinol	Azafloren	p-Toluidin
Hidroksi Bifenil	Metil Dibenzofuran	2:6 Ksilidin
Naftol	Metil Floren	3-4 Ksilidin
	1- Fenil naftalin	Kinolin
	Antrasen	Metil kinolin
	Fenantren	Dimetil kinolin
	Metil Antrasen	2:3:8 Trimetil kinolin
	Floranten	Naftilamin
	Azofloranten	4:7 Dietil kinolin

Çizelge I.3.2 : Karabük katranı destilat yağlarında bulunan bileşiklerin bazıları. (7)

Genel olarak kok kömürünün oksijen oranı düşük olduğundan katranda oksijenli bileşikler azdır. Karboksilli asitlere ise hiç rastlanmaz. Katrandaki su hidrojenin yanmasından ve ham kömürdeki nemden dolayıdır.

Katranın içerdiği bileşiklerin henüz bir kaç yüz tanesi tanımlanabilmiştir. Bunların kullanılabilenleri boyar madde ve tıbbi ilaç endüstrisinde tüketilmektedir. Bunlar genellikle katıdır. Spiler'e⁽⁸⁾ göre katranın içerdiği bileşikler EK A da ayrıntılı olarak verilmiştir. İçerdiği bileşiklerin en önemlileri kısaca naftalin, antrasen yağı ve karbol yağıdır. Endüstride kullanma alanları ise şöyle özetlenebilir.

Naftalin; ftalik anhidrit, polivinil klorür, poli ester reçineleri, boyar madde, pigment, farmasötik ilaç, insektisit, 2-Naftol ve özel kimyasal maddelerin yapımında kullanılır.

Antrasen yağı; şehir gazlarından naftalinin giderilmesi amacıyla yıkama yağı olarak kullanılır.

Karbol yağı ise %25-35 fenol içerir. Fenoller patlayıcı madde, farmasötik ürünler, boyar madde, sentetik dabaklama maddeleri yumuşatıcılar, yağlama yağları, bitki koruma ilaçları, plastik madde ve bazı kimyasal maddelerin üretimi ve fenolaplastların yapımında kullanılır.

Fenollerden nitrolama yoluyla patlayıcı maddeler, boyar maddeler, vanilya ve çeşitli ilaç türevleri, klorlarca yoluyla tarım ilaçları, formaldehit ile polimerizasyonunda bakalit, hidrojenleme ile adipik asit ve naylon üretmek mümkündür.

Anilin ve metil anilinler boyar madde endüstrisinde kullanılan değerli bileşiklerdir (EK F).

I.4. Türkiyede Katran Üretimi

Demir Çelik endüstrisinde yan ürün olarak elde edilen kömür katranı kok fırınına verilen ham kömürün %3,5 i kadardır.

Bu gün Türkiyede katran Ereğli, Karabük ve İskenderun demir çelik tesislerinde üretilmektedir. Ereğli tesislerinde yılda 25.000 ton katran üretilmekte idi. Bu miktarın bu yıl (1979) 55.000 tona çıkarılması planlanmıştır. Şu anda üretilen katran Ereğlide yol katranı olarak kullanılmaktadır. Karabük tesislerinde üretilen katran miktarıda Ereğli'deki kadardır. Ürünün bir kısmından yol katranı olarak yararlanılmakta, bir kısmı ise yakıt olarak kullanılmaktadır. Çizelge I.4.1 de planlı kalkınma döneminde katran üretimi verilmiştir.

İsdemir, Ereğli ve Karabükten daha büyük bir tesislerdir. Tesisler tamamlandığında 1982 yılında İSDEMİR katran üretimi 110 000 ton/yıl olacaktır. İSDEMİR'de 50 000 ton/yıl kapasiteli bir katran tesisi planlanmaktadır.

Çok değerli aromatik bileşikler içeren katranın işlenmesi ülkemiz ekonomisi açısından oldukça önemlidir.

<u>Yıl</u>	<u>Ton</u>
1972	68,530
1977	90,365
1978	113,355
1979	133,041,38
1980	152,997
1981	175,947
1982	202,339
1983	232,690

Çizelge I.4.1 Türkiyede planlı kalkınma döneminde
katran üretimi (9)

BÖLÜM II

KATRAN ANALİZİ İÇİN YAPILAN DENEYLER VE DENEYSEL BULGULAR

II.1. Katran Destilasyonu

Bu çalışmada bir yüksek sıcaklık katranı olan İSDEMİR katranı ve likör örnekleri kullanılmıştır. İSDEMİR katranı destilasyon sonucu çizelge II.1 de verilmiştir.

Destilasyon sıcaklığı, °C	325
Destilat, %	22
Zift'in yumuşama sıcaklığı, °C	85
Destilat yağlarının fraksiyonları	
a. Fenoller, %	2,72
b. Bazlar, %	8,145
c. Nötral yağlar ve destilasyon kaybı, %	89,135

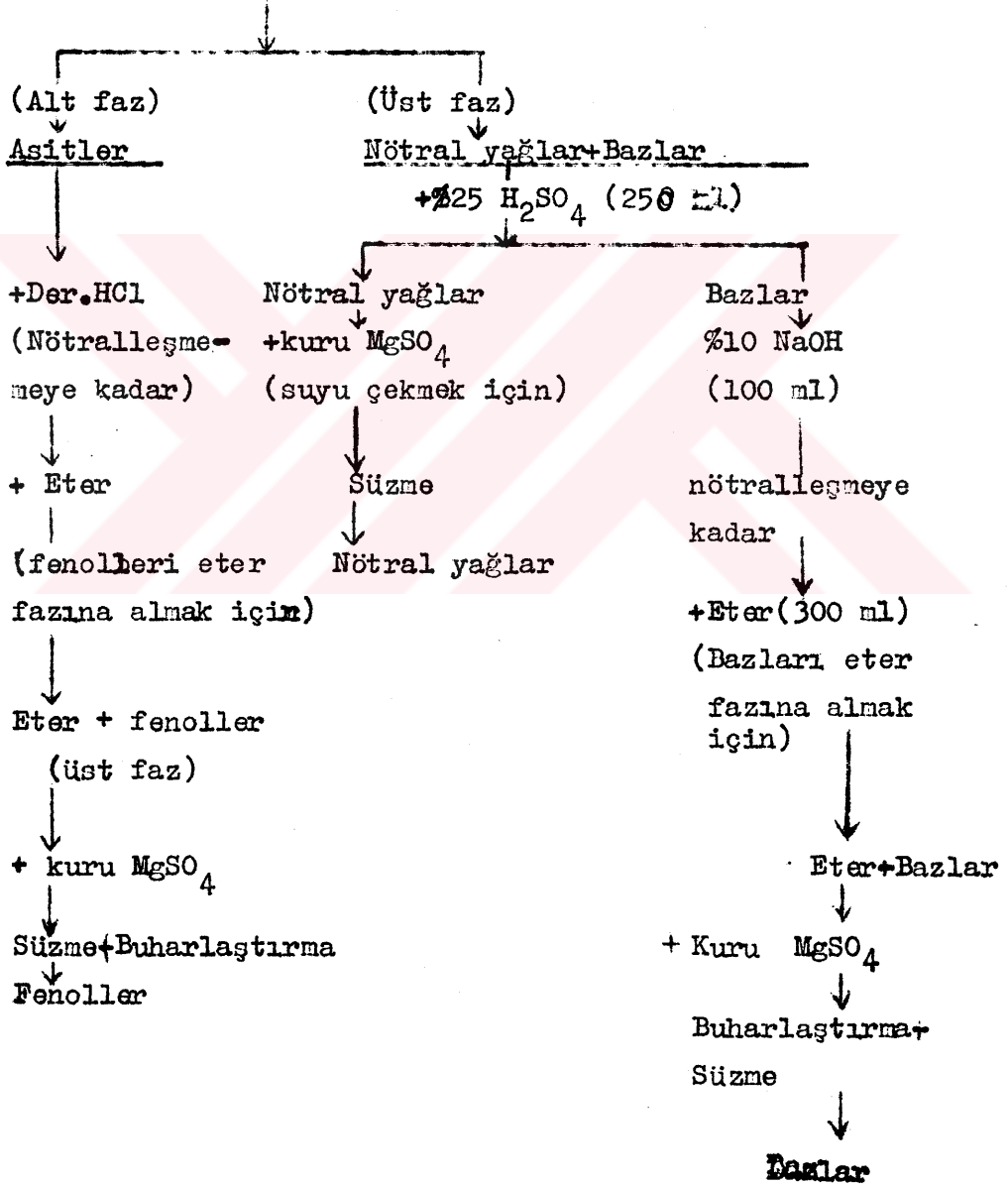
Çizelge II.1. İsdemir Katranı Destilasyon sonuçları

II.2. Destilatın Fraksiyonlarına Ayrılması

Normal veya Vakum destilasyonu sonucu elde edilen yaklaşık %40 oranındaki . destilat aşağıda belirtilen yonteme göre fraksiyonlarına ayrıldı. (10).

Destilat yağları (350 ml)

+ %10 NaOH (750 ml)



II,3, Fraksiyonların Bileşiklerine ayrılması ve tanımlanması için yöntem araştırılması

II.3.1. İnce Tabaka Kromatografisi

Son 15 yılda önem kazanan İTK basit ve ucuz bir mikro ayırma yöntemidir. İTK da ayırma fonksiyonu adsorbsiyon izotermeleridir. Bu izotermeler EK A da verilmiştir.

II.3.1.1. İnce Tabakanın Hazırlanışı

Bu çalışmada tabaka adsorbantı olarak(Silica gel G (type 60) Merck) kullanıldı. Silika gel'in özellikleri EK B'de verilmiştir. Silika gel suspansiyonunun hazırlanmasında iki yöntem uygulandı ve daha sonra uygun yöntem saptandı.

a) Silika gel+suy suspansiyonu:

1:2 oranında silika gel su karışımı 300 μ kalınlığındaki 20x20 lik her plaka için 5 gr silika gel kullanılarak hazırlandı. 300 μ kalınlığında hazırlanan tabakalar önce havada kurutuldu daha sonra 110^oC da 90 dakika aktive edildi.

b) Silika gel+0,1 M sodyum asetat suspansiyonu:

Her tabaka için 6 gr silika gel hesabıyla 1:2 oranında silika gel + 0,1 M CH₃ COONa ın bir saat sürekli karıştırılmasıyla hazırlanan ince tabakalar daha önceki yöntemde olduğu gibi kurutulup aktive edildi.

II.3.1.2. Çözücü Seçimi

İSDEMİR Katranı bazları ve likör örneklerinin ince tabaka kromatografisi ile ayrılmasında değişik taşıyıcı sıvı karışımları denendi. Böylelikle ayrılması istenen karışım için en uygun taşıyıcı sıvı karışımları saptandı. Bu karışımlar ve karışım oranları aşağıda verilmiştir.

a- Benzen - Aseton (90 + 10) - BA

b- Toluen - Kloroform -Aseton (40 +25 + 25) -TKA

c- Etil asetat - Metanol - Asetik asit (EMA)

d- Benzen - Metanol (95 + 5)- BM

II.3.1.3. Yöntem Seçimi

Hazırlanan İki değişik tabakaya uygulanan örneklere daha önce belirtilen taşıyıcı sıvı sistemleriyle kromatografi işlemi uygulandı.

- a) Benzen-Aseton sıvı karışımı (silika gel+su) suspanسیونuyla hazırlanan ince tabakalar için kullanıldı. Buradan elde edilen hRf değerleri çizelge II.3.1.1 de görülmektedir.
- b) (Benzen-Aseton) ve (Toluen-Kloroform-Aseton) taşıyıcı sıvı sistemleri iki yönlü kromatogramda kullanıldı. Bu ikili sistemle elde edilen hRf değerleri çizelge II.3.1.1 de verilmiştir.
- c) Silika gel-su karışımıyla hazırlanan tabakalarda daha sonra (Etil asetat-Metanol-Asetik asit) taşıyıcı sıvı karışımında kromatogram elde edildi. Ancak burada iyi bir ayırma sağlanamadı.

- d) Aynı tabakalarda (Benzen-Metanol) ve (Toluen-Kloroform-Aseton) karışımları iki yönlü kromatogram için kullanıldı. Bulunan hRf değerlerinin en yakın yaklaşımla tekrarlanabilir olması ve ayırıcılığının üstünlüğü nedeniyle DM ve TKA seçimli taşıyıcı sıvı olarak daha sonraki ayırmalarda kullanıldı. BM için elde edilen hRf değerleri çizelge II.3.1.2 de verilmiştir.
- e) BM,TKA çözücü sistemleri bu kez 0.1 M NaCH₃COO çözeltisi kullanılarak hazırlanan silika gel tabakalarında bir referans madde ile birlikte kromatogramlandı. Elde edilen kromatogramların hRf değerleri çizelge II.3.1.3 de verilmiştir.

BM ve TKA sıvı karışımları ve (Silika gel +0.1 M CH₃COONa) tabakaları ile elde edilen tek yönlü kromatogramlar fluorometrede incelendi. Burada referans madde olarak 1-Naftilamin kullanıldı. Gözle ve Fluorometre ile elde edilen hRf değerleri karşılaştırıldı. Karşılaştırma Çizelge II.3.1.4 de verilmiştir.

II.3.1.4. Kromatograma Sıcaklığın Etkisi

(Silika gel + Su (1/2)) tabakaları ve TKA-BM sıvı karışımları kullanılarak 7-8,25,50°C larda denemeler yapıldı. Elde edilen hRf değerleri çizelge II.3.1.5de verilmiştir.

II.3.1.5. Belirli Standartların Elde Edilmesi

Yapılan bir çok ön deneme sonucu katran bazları ve likör örneklerinin kromatografik analizi için bazı standartlar saptanmıştır. Bu standart şartlar şöyledir.

Tabaka adsorbantı : Silika gel G (60 type) (Merck)
Tabakanın hazırlanması : 1:2 oranında silika gel G+0.1 M
NaCH₃COO bir saat karıştırılır.
Tabaka kalınlığı : 300 μ
Aktive etme süresi : 90 dakika
Örnek miktarı : 1 μ l
Taşıyıcı sıvı karışımı : a) T.K.A (40 + 25 + 35)
b) BM (95 + 5)
Kromatogram süresi : 30 dakika
Taşıyıcı sıvı yükselme uzunluğu : 100 mm
Sıcaklık : Oda sıcaklığı
Kullanılan referans bileşik : 1- Naftilamin

Çizelge II.3.1.3 de verilen hRf değerleri bu standart şartlarda elde edilmiştir. Elde edilen standart şartlarda bilinen bazı referans maddeler içinde kromatogram elde edilmiştir.

II.3.1.6. Baz ve Likör Örneklerinin Analizi

a) hRf değerleri

Kullanılan farklı tabaka ve taşıyıcı sıvılarla elde edilen kromatogramlara ait hRf değerleri çizelge II.3.1.1, II.3.1.2, II.3.1.3 ve II.3.1.4 de verilmiştir.

b) Saf standart bileşiklerin aynı standart şartlarda kromatogramı elde edildi ve hRf değerleri çizelge II.3.1.6 da verildi.

c) Fluorometri ile elde edilen bağıl konsantrasyonlar çizelge II.3.1.7 de verilmiştir.

d) İTK da ayrılan noktaların eter ekstraktları UV spektrometrede incelendi elde edilen λ_{max} değerleri çizelge II.3.1.7 de verilmiştir. Çizelge II.3.1.8 ise standart bileşiklerin λ_{max} değerlerini vermektedir.

II.3.1.7. Katran Bazlarının Analizinde İTK

Katran bazları ve likör örnekleri için yapılan İTK denemelerinde kromatogramlar tabakalarına hazırlanışı, kullanılan taşıyıcı sıvı karışımı, sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişim gösterdi.

Kullanılan çözücü sistemleri arasında (Benzen-Metanol (95+5) ve (Toluen-Kloroform-Aseton (40+25+35)) karışımları seçimli çözücü olarak saptandı.

(Benzen-Aseton) karışımıyla elde edilen kromatogramdan bilinen yolla hesaplanan R_f değerlerinin seçimli sistemlere göre daha geniş aralıklarla değişim gösterdiği gözlemlendi.

(Etil asetat-Metanol-Su sisteminde ise tabakaya uygulanan madde taşıyıcı sıvı üst sınırına taşındı. Oysa BM ve TKA sistemleriyle (Silika gel G+0.1 M CH_3COONa) tabakalarında elde edilen kromatogramların ayırıcılığı, ayırmaların tekrarda birbirine çok yakın sonuçların elde edilmiş olmasından dolayı bu sistem daha sonraki ayırmalarda seçimli olarak kullanıldı. R_f değerlerini içeren çizelgeler kullanılan sistemlerin farklılıklarını göstermektedir.

Bir mikro ayırma yöntemi olan İTK basit ve ucuz bir yöntem olmasına karşın aynı şartlarda deneme tekrarlandığında her zaman aynı sonuçlar elde edilmektedir.

Elde edilen hRf değerleri ayrılan bileşigi tanımlamaz ancak analizciye yön verir.

Bu yöntemde ayrılan bileşiklerin spektroskopik yöntemlere taşınması kolaydır.

II.3.1.8. Baz ve Likör Çözeltilerinin İçerdiği Bileşikler Hakkında Ön Veriler

Katran bazları ve likör örnekleri için yapılan İTK denemelerinde ayrılan bileşiklerin UV spektrumları bazlarda sübstütü anilinlerin, likör örneğinde ise daha çok sübstütü piridinlerin bulunduğunu, bunun yanı sıra bir miktarda polinükleer hetero aromatik bileşik içerdiğini gösterdi. Anilin türevleri 270-290 nm arasında piridinler ise 250-270 nm arasında adsorpsiyon veriyorlar.

Kullanılan ince tabaka : (1:2 Silika gel -Su)

Tabaka kalınlığı : 300 μ

Benzen-Aseton	Toluen-Kloroform-Aseton
1- 14,5 \pm 2,5	41 \pm 4
2- 16 \pm 2	49 \pm 5
3- 22 \pm 4	53 \pm 4
4- 28 \pm 10	59 \pm 3
5- 34 \pm 5	77 \pm 3
6- 44 \pm 4	93 \pm 5
7- 41 \pm	97 \pm 1
8- 49 \pm	105 \pm 3

Çizelge II.3.1.1 İsdemir Katranının hRf değerleri
(TKA ve BA taşıyıcı sıvılarında)

Kullanılan ince tabaka : Silika gel G+su 1/2)

Tabaka kalınlığı : 300 μ

Benzen - Metanol

1- 16.± 1.6

2- 20 ± 0.2

3-44.7 ± 1.5

4- 55 ± 3

5- 65 ± 1

6- 77 %

7- 87

8- 91 ± 3

Çizelge II.3.1.2 İsdemir katranı bazlarının hRf değerleri
(B.M)

Kullanılan ince tabaka: Silika gel G+0.1M NaCH₃ COO (1:2)

Tabaka kalınlığı : 300 μ

Referans madde : 1- Naftilamin

Toluen-Kloroform-Aseton

Bazızen - Metanol

RR_f = 70

RR_f = 50

Bazlar	Likör I	Baz	Likör I	Likör II
11 \pm 0,2	14 \pm 1,4	25 \pm 0,3		
25,0 \pm 1,2	27 \pm 2	31,8 \pm 0,6		
34,5 \pm 1,8	41 \pm 0,8	41 \pm 0,4	39 \pm 2	
47,2 \pm 1,2	47 \pm 2			
57,0 \pm 1,2	56 \pm 1	58 \pm 1,7	56 \pm 0,8	
63,8 \pm 0,7	67 \pm 0,5		68 \pm 1	
72,5 \pm 1,6		70 \pm 1	73,6 \pm 2	
82,1 \pm 1,0		82 \pm 0,5	84 \pm 2	
94,0 \pm 0,4	95,5 \pm 1,8	94,5 \pm 0,5	93 \pm 1	93 \pm 1

Çizelge II.3.13 Katran bazları ve likör örneği için elde edilen RR_f değerlerinin karşılaştırılması

Kullanılan ince tabaka : Silika gel G+0.1 M NaCH₃COO
Tabaka kalınlığı : 300 μ
(Referans madde kullanılmadı)

Fluorometreyle		Gözle (UV lamba)	
TKA	BM	TKA	BM
1- 23,8	16	24	16
2- 31,9	24	31,1	24
3- 45,7	42,6	45	46,6
4- 55,3	66,6	53,8	62,6
5- 64,8	74,6	65,2	68
6- 70,2	81,3	69	77,8
7- 80,8	86,6	78,4	88
8- 94,6	94	93,5	96

Çizelge II.3.1.4 Gözle ve Fluorometreyle elde edilen
Baz çözeltisi hRf değerleri

Ref Mad. 1- Naftilamin hRf= 70		Ref Mad. 1- Naftilamin hRf= 50	
Toluen 7-8°C	Kloroform - 25°C	Aseton 50°C	Metanol 25°C
Benzen 7-8°C			50°C
1- 50,6	55,3	63	12,5
2- 61	64,7	68,4	22
3- 71,8	76,9	70,6	33
4- 76	87,4	78,8	45
5- 77,2	90	79,3	53
6- 85,3	89	89	60,4
7- 91,8	90,6	92,9	83
8- 95,3	88,2	95,7	94,4
			10,7
			26,6
			37,2
			43
			55,9
			63,5
			79,8
			98,9

Çizelge II.3.1.5 RR_f değerlerinin sıcaklıkla değişimi (Baz fraksiyonu için)

Bileşik	Toluen-Kloroform-Aseton	Benzen-Metanol
1- Naftilamin	70	50
3- Pikolin	71,4	83,9
2,6-Lutidin	78,9	70 ± 3
2- Pikolin	79	85
m-Toluidin	85,5	68 ± 3
p-Toluidin	86,8	84,3
Piridin	87	
O-Toluidin	89,8	82,5 ± 1,5
2,4,6-Kolidin	92,8	57

Çizelge II.3.1.6 Saf bileşikler için aynı taşıyıcı sıvı sisteminde elde edilen hRf değerleri

% C	λ_{max}
1- 21	286
2- 25,7	249
3- 5,5	288
4- 3,9	295
5- 4,5	275
6- 10	287-292
7- 7	287-319
8- 22,5	252-273

Çizelge II.3.1.7 Fluorometreden elde edilen bağıl konsantrasyonlar ve baz örneğinde ayrılan noktaların UV spektra verileri (nm)

Saf standart maddeler	max
1- Naftilamin	326
3- Pikolin	263
2,6-Lutidin	265
2- Pikolin	262
m- Toluidin	288
p- Toluidin	289
C- Toluidin	283
2,4,6-Kolidin	263
Piridin	251
Anilin	290

Çizelge II.3.1.8 Saf bileşiklerin λ_{max} değerleri
(deneysel veri)

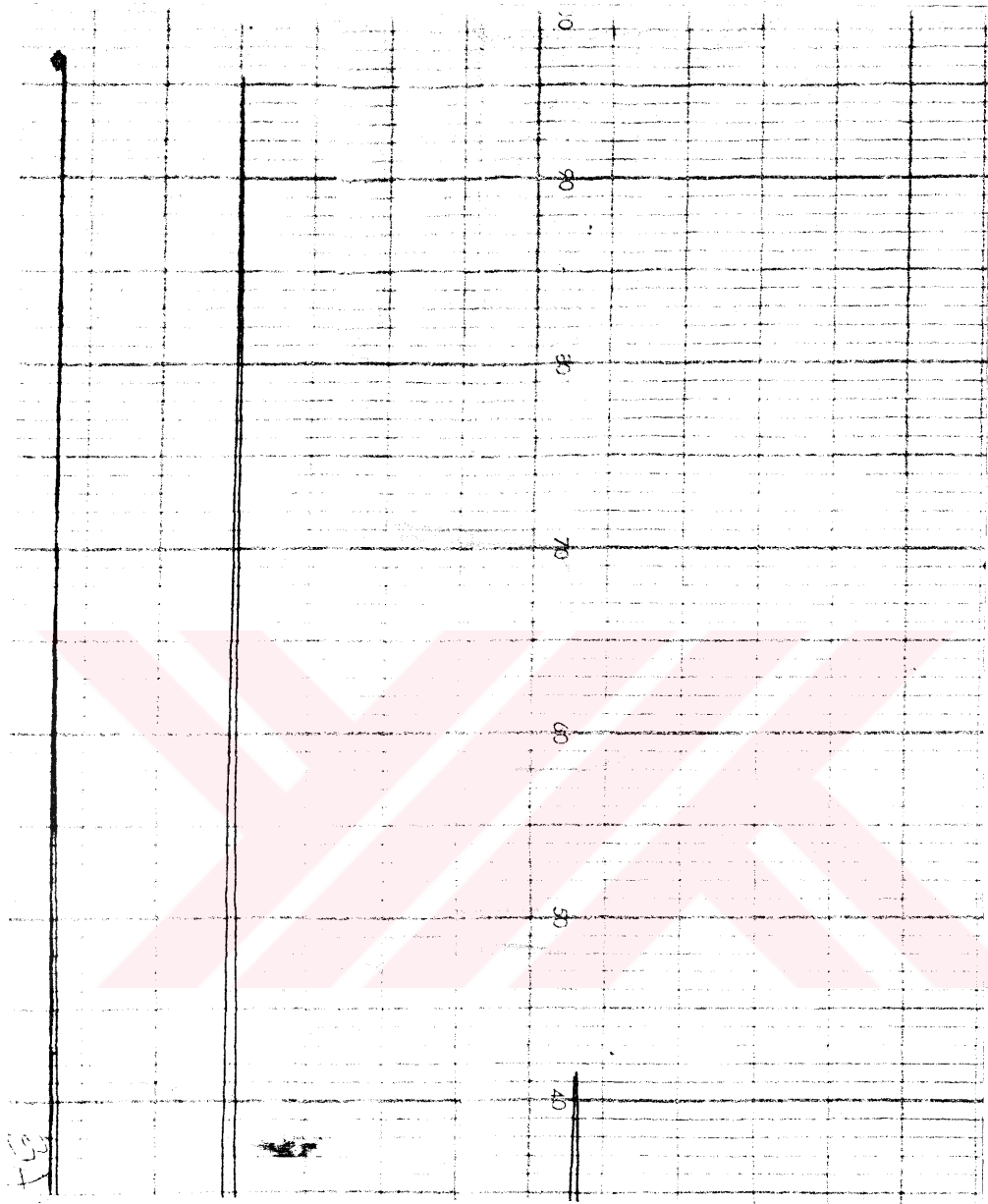
II.3.2. Gaz Kromatografi

II.3.2.1.Yöntem ve veriler

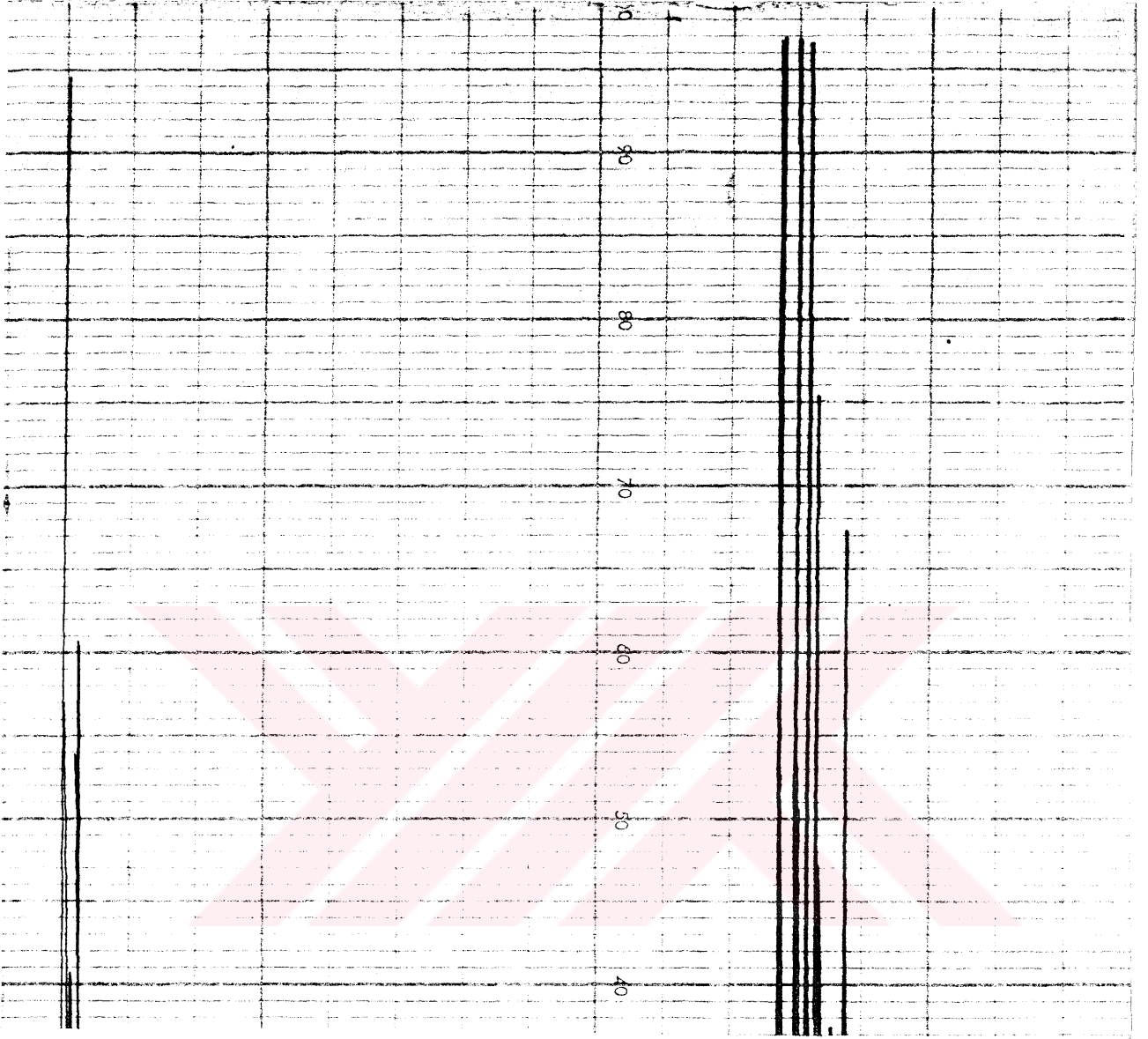
Packard - Becker 409 Dual FLD gaz kromatografla yapılan analiz programı aşağıda verilmiştir.

Kolon	: %5 SE 30
Örnek miktarı	: 0,1 μ l
Sıcaklık	: 100 \rightarrow 250°C , 10°C / dak
N ₂	: 30 ml / dak
H ₂	: 25 ml / dak
Hava	: 250 ml / dak
Kolon sıcaklığı	: 250°C
Enjeksiyon sıcaklığı	: 300°C

Alıkonulma zamanları ve pik alanları otomatik olarak kaydedildi ve alıkonulma zamanları bilinen referans bazlarla karşılaştırıldı.



Şekil II.3.2.1. Baz fraksiyonu gaz kromatogramı



Şekil II.2.2.Likör I gaz
kromatogramı

Şekil II.3.2.3.Likör II gaz
kromatogramı

Baz ve likör örneklerinin elde edilen kromatogramları şekil II.3.2.1. , II.3.2.2 ve II.3.2.3 de verilmiştir.

Baz ve likör örneklerinin alıkonulma zamanları ve bağıl konsantrasyonları çizelge II.3.2.1. de, referans maddelerin alıkonulma zamanları ise çizelge II.3.2.2 de verilmiştir.

Bazlar		Likör I		Likör II	
TR	%C	TR	%C	TR	%C
330	2,77	339	25,60		
262	37,55	51	21,21	54	26,77
334	3,55	65	14,63	69	16,89
344	1,56	84	11,42	83	9,21
				88	7,56
478	5,30	109	18,76	107	6,82
503	4,20	121	15,03	128	15,12
555	6,47	180	6,02	179	6,17
670	1,21	302	2,35	140	3,29
704	16,29			291	3,40
721	1,49				
782	1,43				
872	2,64				
903	1,74				

Çizelge II.3.2.1. Katran bazları ve likör örneği için Gaz kromatografâ alıkonulma zamanları (TR) ve bağıl konsantrasyonlar. (%C)

^XBu çizelgede yalnız yüksek konsantrasyonlu bileşiklerin alıkonulma zamanları verilmiştir.

Bileşik	Alıkonulma Zamanı
Piridin	38
2-pikolin	61
3-pikolin	75
2,6-lutidin	78
2,4,6-kolidin	130
p-toluidin	186
O-toluidin	190
m-toluidin	194

Çizelge II.3.2.2 Saf bileşiklerin alıkonulma zamanları

II.3.3. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi

II.3.3.1. Yöntem ve Veriler

OV 101 kolonunda $60^{\circ}\text{C} \rightarrow 250^{\circ}\text{C}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ sıcaklık programına göre ayrılan katran bazları, fenolleri ve likör örneklerinin kütle spektrumları alındı. Çizelge II.3.3.1, II.3.3.2a, II.3.3.2b ve II.3.3.3 de M^+ ve alıkonulma zamanı verilmiştir.

Bazı baz ve fenollere ait kütle spektra verileri EK E'de verilmiştir.

Spektrum No	T _R	M ⁺
B	12	118
C	15	107
D	20	129
E	24	143
F	30	157
G	33	155
H	35	169
I	39	167
J	45	179
K	47	158
L	49	193
M	55	202
N	58	218
O	63	229

Çizelge II.3.3.1 Katran bazları kütle spektra verileri

Spektrum No	Alikonulma zamanı T _R	M ⁺
2	6	93
3	8	108
4	10	108
5	12	93
6	16	107
7	22	129
8	24	130
9	28	144
10	31	166
11	35	194-181
12	38	504
13	46	179
14	55	202
15	58	297
16	67	195

Çizelge II.3.3.2a Likör I örneğinin GC/MS verileri

Spektrum No	T _R	M ⁺
II	4	19
III	8	107
IV	10	93
V	14	108
VI	18	129
VII	20	130
VIII	23	143
IX	26	157
X	50	203

Çizelge II.3.3.2b Likör II^X örneği kütle spektra verileri

X Likör II değişik zamanda alınan İSDEMİR likör örneği

Spektrum No	T _R	M ⁺
101	8	94
102	12	108
103	16	128
104	20	144
105	24	158
106	27	155
107	29	170
108	32	168
109	36	181
110	39	178
111	44	193 194
112	49	202
113	53	216

Çizelge II.3.3.3 Katran fenollerini kütle spektra verileri

BÖLÜM III

SONUÇ VE TARTIŞMA

İSDEMİR katranı ve likör örnekleri için yapılan bir seri deney sonucu sırasıyla şöyle özetlenebilir.

III.1. İnce Tabaka Kromatografisi

1- Silika gel G+0.1 M NaCH₃COO çözeltisi kullanılarak hazırlanan tabakalarda Benzen-Metanol (95+5) ve Toluen-Kloroform-Aseton (40-25-35) taşıyıcı sıvıları kullanılarak bazlarda 8 bileşik ve likör örneklerinde 6 bileşik saptanmıştır.

2- En uygun deneysel şartlar şöyledir:

Tabaka adsorbantı	: Silica gel G(60 type)(Mercek)
Tabakanın hazırlanması	: 1:2 oranında silica gel G+0.1 M NaCH ₃ COO bir saat karıştırılır.
Tabaka kalınlığı	: 300 μ
Aktive etme süresi	: 90 dakika
Taşıyıcı sıvı karışımı	: a) Toluen-Kloroform-Aseton (40-25-35) b) Benzen-Metanol (25-5)
Kromatogram süresi	: 30 dakika
Taşıyıcı sıvı yükselme uzunluğu	: 100 mm
Sıcaklık	: 25 ^o C

- 3- R_f değerleri sıcaklıkla değişmektedir. Ancak bu değişme sistematik değildir. En uygun deneme sıcaklığı 25°C dir.
- 4- Bir referans bileşik kullanılarak elde edilen kromatogramlarda R_f değerleri daha iyidir.
- 5- Fluorometrik sonuçlar gözle elde edilenden daha duyarlıdır. Konsantrasyon hesabıda fluorometrik olarak daha kolaydır.
- 6- Likör I ile Likör II örnekleri yaklaşık aynıdır.
- 7- Bazlarla Likör aynı değildir. Çünkü
- a) hR_f değerleri farklı
- b) UV spektra verileri farklıdır.
- 8- İTK dan sonra alınan UV verileri baz örneğinin anilin türevleri, likör örneklerinin piridin türevleri içerdiğini göstermiştir. Bunun yanında bazı polinükleer aromatik bileşikte rastlanmıştır.
- 9- Standart bileşiklerin aynı şartlarda elde edilen R_f lerinin
- [<70 TKA
<50 BM] olduğu görülmüştür. Örneklerin içerdiği bileşikler basit değildir. Baz ve likör örneğinde bazı bileşikler karmaşıklık göstermiştir. Örneklerde ayrılan bir kaç bileşiğin R_f değerleri çok küçüktür. Bunların büyük moleküller olması olasılığı çoktur. Standart bileşiklerle baz ve likör örneklerinin R_f leri arasında çok az benzerlik vardır.

III.2. Gaz Kromatografi

1- En uygun deneysel şartlar

Detektör tipi : Alev iyonlaşma detektörü (FLD)

Kolon : %5 SE 30

Örnek miktarı : 0.1 μ l

Sıcaklık : 100 \rightarrow 250°C, 10°C/dak

N₂ : 30 ml/dak

H₂ : 25 ml/dak

Hava : 250 ml/dak

Kolon sıcaklığı : 250°C

Enjeksiyon sıcaklığı : 300°C

2a- Elde edilen kromatogramda bir çok baz bileşiği görülmüştür.

2b- Likör bileşikleri için ITK'den daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

3- Yapılan analizde kullanılan standart bileşiklerle benzerlik gösteren alikonulma zamanları çizelge III.2 de verilmiştir.

4- Likör I ile Likör II yaklaşık aynıdır.

5- İSDEMİR katranı baz fraksiyonu bazı basit bileşikler içermesine karşın daha çok yüksek kaynama noktalı bileşikler içermektedir (Uzun alikonulma zamanlı).

6- Konsantrasyonlar ITK ile benzerlik göstermiştir.

7- % Konsantrasyonlar gaz kromatografik verilerden bağıl olarak kolaylıkla bulunur. Fakat bileşikleri grafikten alikonulma zamanlarıyla tanımlamak güçtür.

III.3. Gaz Kromatografi /Kütle Spektrometri

- 1- Daha önceki birbirine benzeyen yöntemlerle bir çok bileşik tanımlanmıştır.
- 2- Bu yöntem bazların daha karmaşık olduğunu düşündürmüştür.
 - a) Gaz kromatografi ve ince tabaka kromatografisi arasındaki bağıntı bileşiklerin yüksek kaynama noktalı olduklarıdır.
 - b) LTK dan sonra elde edilen birbirinden farklı UV spektra sonuçlarına göre bazların Anilin türevleri (basit anilinler değil), bazı polinükleer heteroaromatikler ve bir kaç nötral bileşik içerdiği görülmüştür.
- 3a- Likör I ve Likör II için LTK dan sonra elde edilen UV spektra verilerine göre bunların piridin türevleri içerdiği görülmüştür.
- 3b- Katranın fenolik fraksiyonu yalnızca GC/MS yöntemiyle incelenmiştir. Fenol fraksiyonunun analizinde bazı hatalar olabilir. Bunun nedeni
 - 1) Fenollerin asitte hafifce çözünmesinden
 - 11) Piridinlerle kompleks bileşikler oluşturmasındandır.
- 4- Fenol fraksiyonu için alınan ilk GC/MS sonuçları ümit vericidir.
- 5- M^+ değerleri aynı olan bileşiklerin alıkonulma zamanlarının karşılaştırılması çizelge III.3 de verilmiştir.
- 6- İSDEMİR katranı ve likör örnekleri için elde edilen sonuçlar çizelge III.4 de verilmiştir.

7- İnce tabaka kromatografisi veya gaz kromatografi (daha iyi) katran bazlarının rutin analizinde kullanılabilir. En iyi yol ise bileşiklerin gaz kromatografi/kütle spektroskopisi yöntemiyle tanımlanmasıdır. (her zaman aynı katranla çalışılmadığı için). Bunun dışında hatalı sonuçlar alınır. Koklaştırma için kullanılan kömürün özelliğine bağlı olarak katran bileşimi değişiklik gösterliğinden her yeni katran analizinde yeni pikler gözlenir. Bu nedenle GC/MS her yeni katrana bir kez uygulanmalıdır.

Saf madde		Baz	Likör
Piridin	38		39
2-pikolin	61		65-69
2,6 lutidin	78		83
2,4,6 kolidin	130	135	128
p-toluidin	186	187	
m-toluidin	194	193	

Çizelge III.2. Alıkonulma zamanları (T_R) benzerlik gösteren bileşikler

M ⁺	Baz	Likör I	Likör II
93		6-12	10
07	15	16	8
108		8-10	14
129	20	21	18
143	24	28	
179	45	46	
202-203	55		50

Çizelge III.3 M⁺ değerleri aynı olan bileşiklerin alıkonulma zamanlarının (T_R) karşılaştırılması.

III.4. Sonuç

1- Ölüm II .3.1 de verilen katran bazları analiz yöntemi rutin analiz için kullanılabilir.

Bu analiz serisine bir başlangıçtır. Ancak bu seride sonuç kütle spektrumlarının tanımlanmasıyla alınır. Her yeni katran örneği için bir kez GC/MS yöntemi uygulanmalıdır. Bu sistem Türkiye'de Ankara Üniversitesinde bulunmaktadır.

2- İnce tabaka kromatografisi katran bazları analizine yön verebilir. Ayrılan noktaların tanımlanması güçtür ve bilinmeyen bileşikleri tek başına tanımlama olasılığı yoktur.

3- Yüksek sıcaklık katranı baz fraksiyonunun analizi sonucu bazı düşük kaynama noktalı bileşik içermekte birlikte tanımlanan bileşiklerin genellikle yüksek kaynama noktalı oldukları gözlenmiştir.

BAZLAR	FENOLLER	İLKÖR
N-Metil anilin	Fenol	Anilin
Kinolin	Kresol	o, m, p-Kresol
Metil kinolin	Naftol	Metil piridin
2,6-etil kinolin	Metil naftol	Dimetil piridin
Fenil piridin	Antrasen	Kinolin
Bifenil metil	3-metil benzokinolin	Naftol
Dibenzopiridin	Piren	C ₉ H ₁₆
3-metil bifenil		Dibenzopiridin
C ₁₄ H ₁₀		Piridin
Naftasen		Anisol veya izomeri
		Izo kinolin
		Kinoksalin
		Metil izo kinolin
		dimetil kinolin

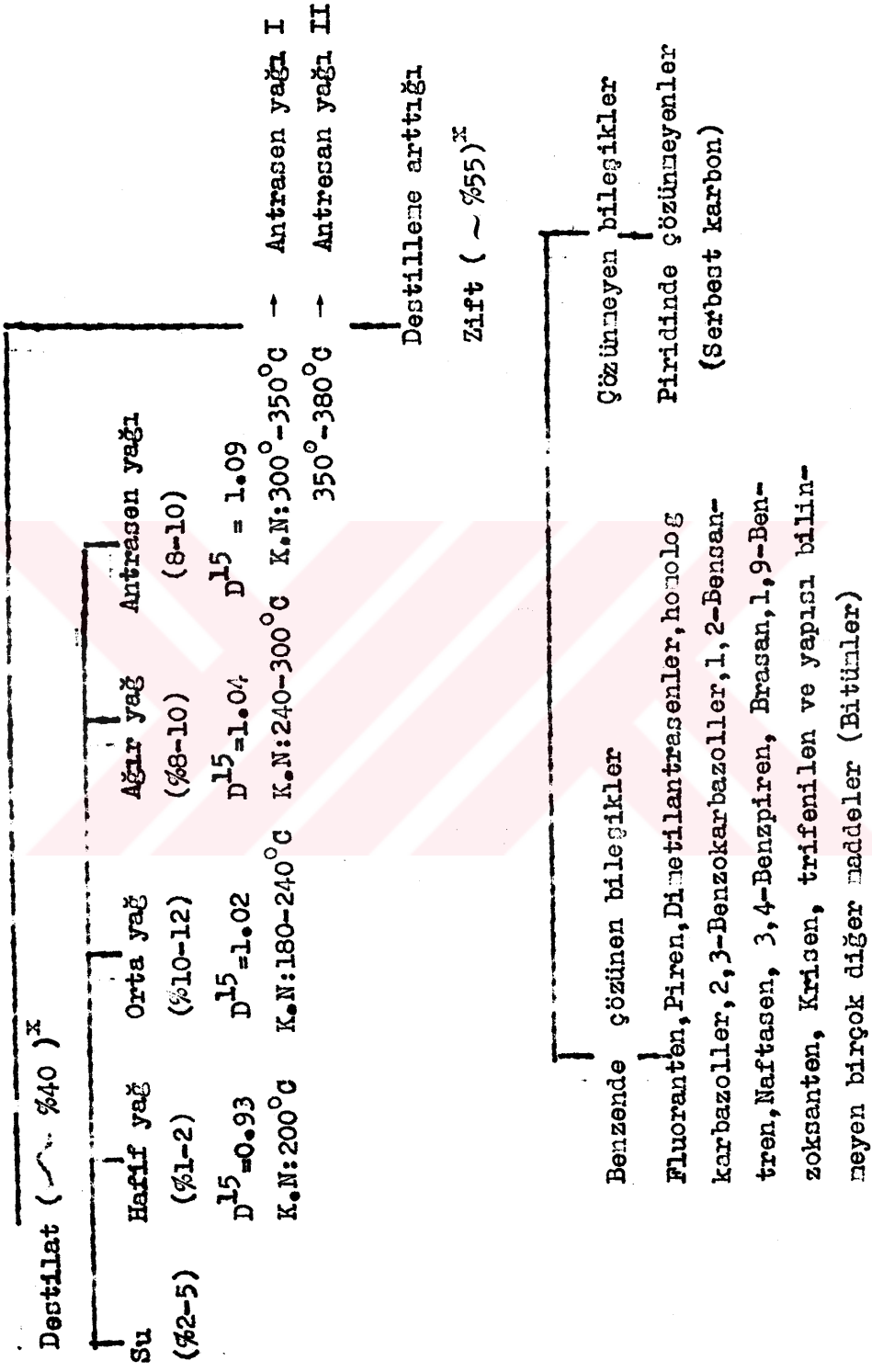
Çizelge III.4. İSDEMİR Katranı baz ve fenol fraksiyonuyla ilkök örneklerinde sağtanabilen bileşikler

Sonuç daha önce Y.Yürüm tarafından incelenen Zonguldak kömür katranı analiz sonuçlarıyla karşılaştırıldığında İSDEMİR katranının yüksek kaynama noktalı bileşikler içerdiği görülür. Bunun nedeni kömürün yüksek sıcaklık karbonizasyonu sırasında düşük kaynama noktalı bileşiklerin parçalanmasıdır (Çizelge III.4).

4- EK F de görüleceği gibi ekonomik değeri büyük olan organik boyar maddeler katran bazlarından sentezlenebilir. Bu sentezlenebilen boyarmaddeler Türkiye'ye dış alım yoluyla gelmektedir. Bu çalışmada üç boyar madde sentezlenmiş ve yöntem verilmiştir (EK F).

EK A : KATRANIN İÇERDİĞİ BİLEŞİKLER

KATRAN



^x Destilasyona giren katran ağırlığına göre

Çizelge A.7. Metalurjik Kömür Katranında Bulunan Kinyasal Bileşikler (Spiller'e göre)

Hafif yağ

(%1-2)

$D^{15} = 0,93$

Hidrokarbonlar

Pentan,heksan ve homologlar	Parafinler
Penten,heksan hepten, okten	Olefinler
Benzol,toluen, etilbenzol, etiltoluol,p-ksilol,O-ksilol mesitilen,psodokumol,hemellitil, hidranden,durol ve diğer metil- benzoller,striol, inden metilin- denler v.b.	Aromatik hid- rokarbenlar
Siklopentadion,Tetrohidrobenzol Dihidribenzol, Disiklopentadien	Doymamış siklik hidrokarbonlar

Azot İçeren Bilesikler

Piridin, α -pikolin β -pikolin γ -pikolin, δ -lutudin v.b. trimetilpiridin, anilin	Bazik olanlar
Asetonitril,Benzonitril,Pirol	Nötr olanlar

Oksijen İçeren Bilesikler

Fenol, krezoller, yağ asidleri	Asidik olanlar
Aseton, Kumaren	Nötr olanlar

Kükürt İçeren Bilesikler

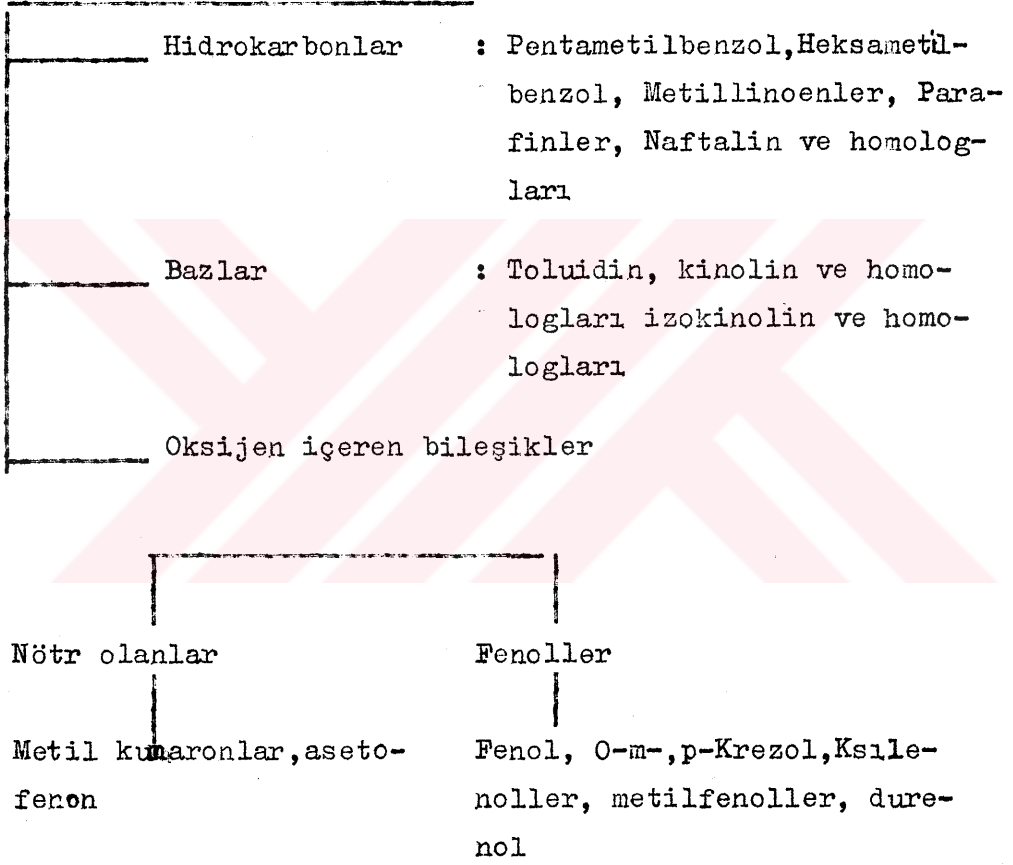
Karbon sülfür, tiofen, tiololen,
tioksen, etilmerkaptan ve homo-
loglar.

Çizelge A.1a : Hafif Yağ içeriği

Orta Yağ
(%10-12)

$$D^{15} = 1,02$$

$$K.N = 180^{\circ} - 240^{\circ}C$$



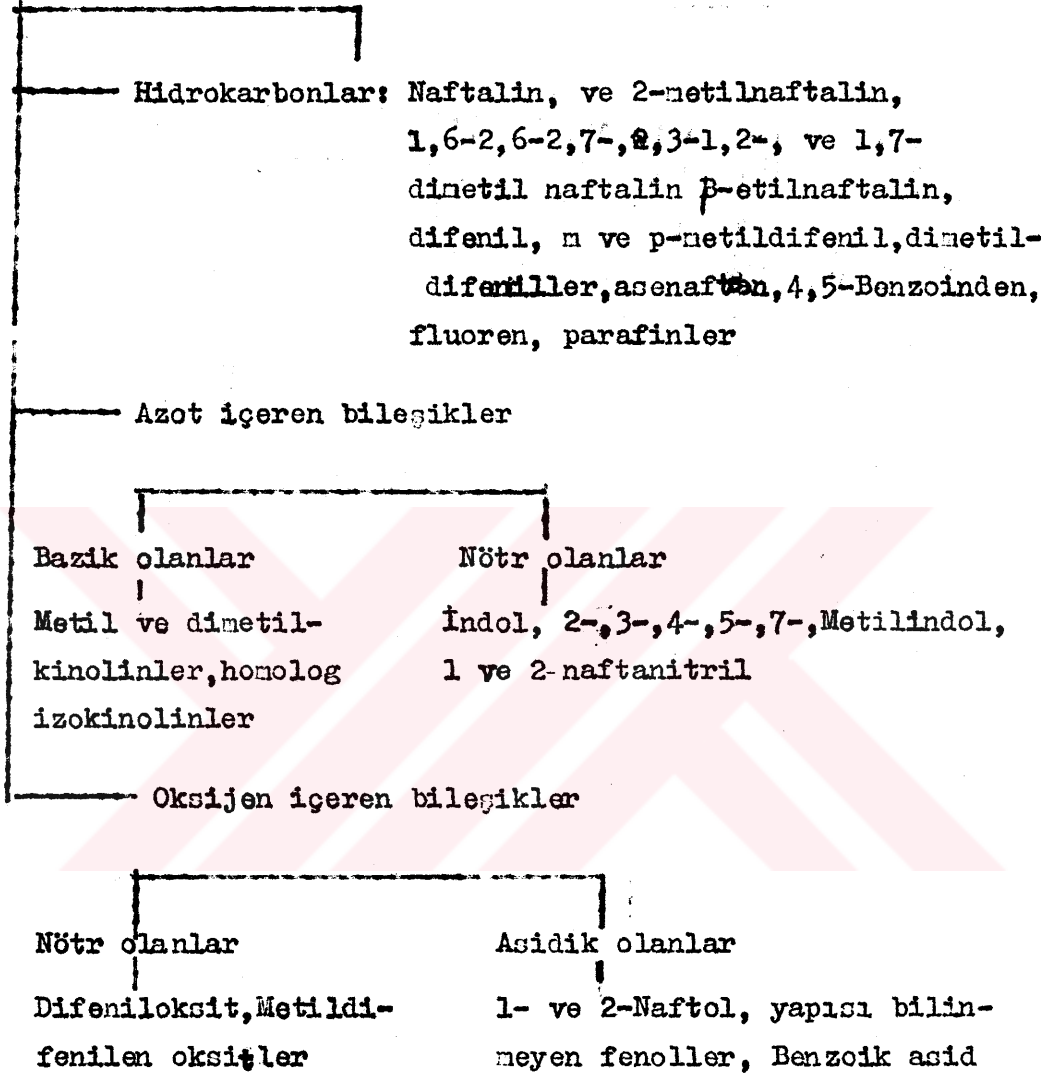
Çizelge A.1b : Spiler'e göre orta yağ içeriği

Ağır Yağ

(%8-10)

$D_{15}^{25} = 1.04$

K.N= 240° - 300°C



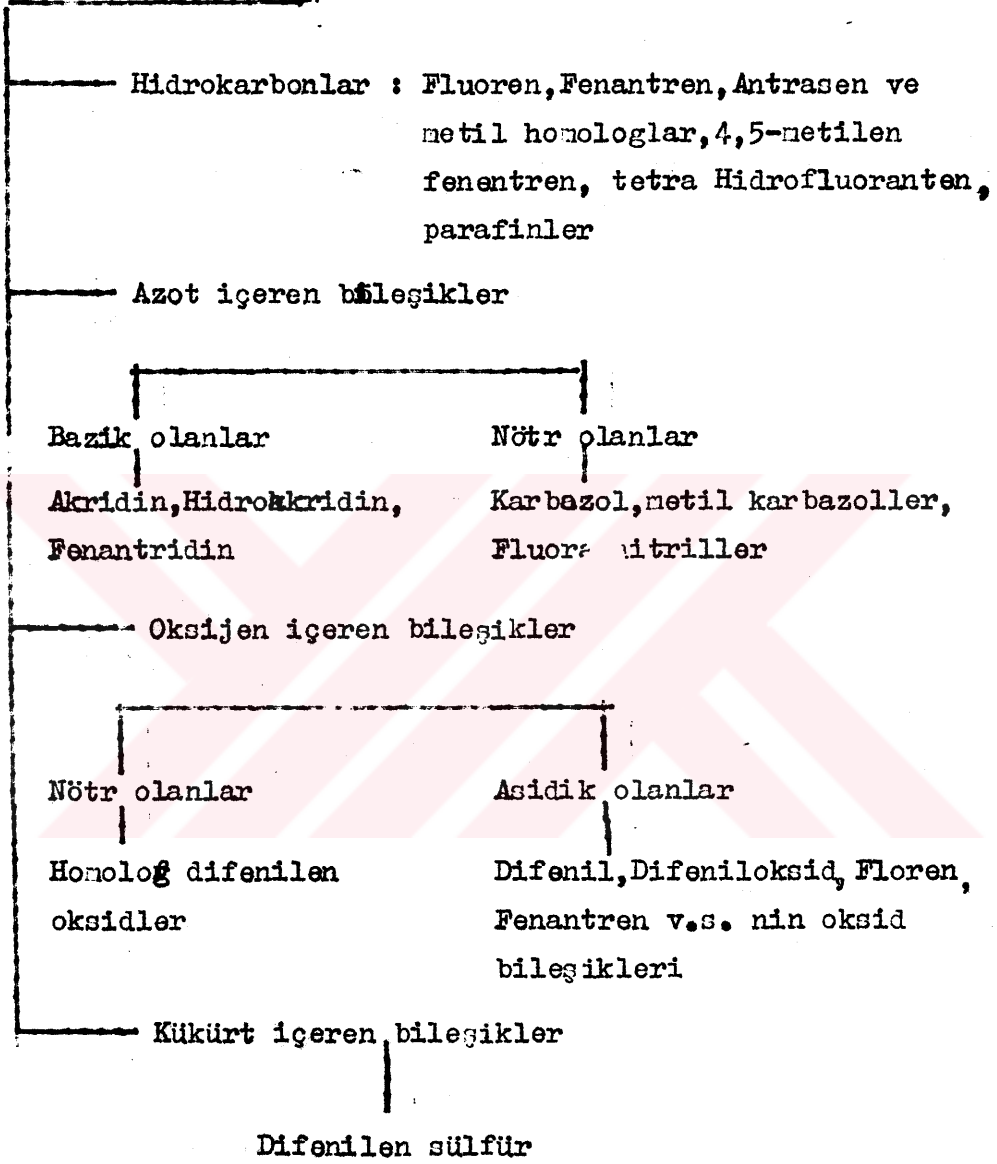
Gizelge A.10.11 Ağır yağ içeriği (Spiler'e göre)

Antrasen yağı

(%8-10)

$D^{15} = 1.09$

K.N= 300 - 380°C



Çizelge A.1d : Antrasen yağı içeriği (Spiler'e göre)

EK.B

ADSORBSİYON İZOTERMİ

B.1. Freundlich İzotermi

$\frac{x}{m} = y = Kc^n$ eşitliğiyle verilen bu izotermde

K = Sabit

n = Sabit $n > 1$

c = Çözünen maddenin konsantrasyonu

x = m gram adsorbanın adsorbladığı madde miktarı

m = Adsorbanın g miktarı

y = l g adsorban tarafından adsorblanan maddenin g. miktarı

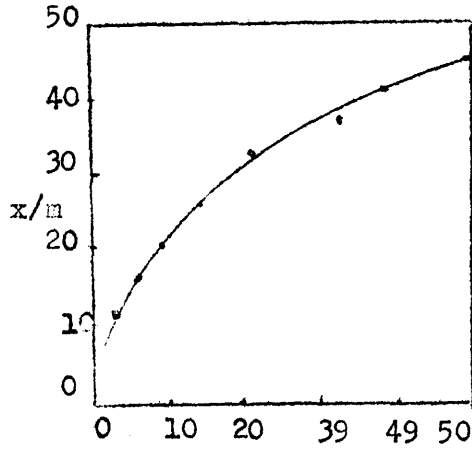
Buradan (x), m gram adsorban tarafından adsorbe edilen maddenin ağırlığı veya mol sayısıdır.

$\frac{x}{m} = kc^n$ eşitliğinde her iki tarafın logartiması alınır

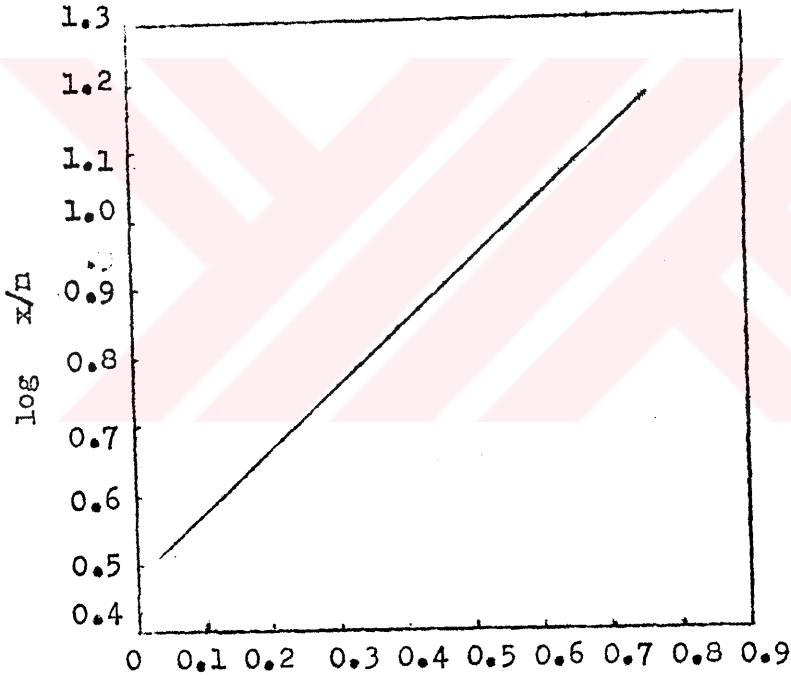
$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log c$$

$\log \frac{x}{m}$ ile $\log c$ arasında çizilen grafik bir doğru

verir (Şekil B.1).



299°K da karbon dioksidin
odun kömürü tarafından ad-
sorpsiyon izoterml



log x/m nin log
p ye göre değişimi

Şekil B.1a,b : Freundlich İzoterml

B.2. BET⁽¹²⁾ Kuramı ve BET İzotermi

Brunauer , Emmet ve Teller (1938) tarafından ortaya atılan teorinin kesin şekli Hill (1952) tarafından katı-gaz adsorbsiyonu ile yaptığı araştırmayla açıklanmıştır. Teori daha çok katıların özgül yüzey alanlarının saptanmasında kullanılır. Adsorbsiyon süreci hakkında nitel bir bilgi vermesine karşın kesin bir nâcel sonuca ulaşılmaz.

BET denkleminin özgün türevi kinetik tartışmanın temelini oluşturur ve tek tabaka adsorbsiyonunda Langmuir'ün genişletilmiş şeklidir. Bir bakıma Langmuir eşitliği BET için bir özel örnektir.

Adsorban yüzeyinin birim alanı, N_S eşdeğer adsorbsiyon yerleri içerir, ki N_1 adsorban molekülleriyle kaplıdır. N_1 molekülleri adsorbanın birincil tabakasına sıralanmıştır. Yüzeydeki adsorban moleküllerinin toplam sayısı N ise daha sonraki tabakaların toplam mol sayısı $(N-N_1)$ dir.

İlk tabakadaki moleküllerin potansiyel enerjisi $-V_1$, diğerlerinininki ise V_L ile gösterilir.

İlk tabakadaki bir molekül için partisyon fonksiyonu

$$Z_1(T) = j_1^{\text{ads}}(T) \exp\left(-\frac{V_1}{kT}\right) \text{ dir.} \quad \text{B.2.1}$$

herhangi bir tabakadaki bir molekül için partisyon fonksiyonu $Z_L(T)$ ise aşağıdaki gibidir.

$$Z_L(T) = j_L^{\text{ads}}(T) \exp\left(-\frac{V_L}{kT}\right) \quad \text{B2.2.}$$

ilk tabakanın karmaşık partiyon fonksiyonu

$$Z_1^{\text{ads}} = \frac{N_s \downarrow}{N_1 \downarrow (N_s - N_1) \downarrow} [Z_1(T)]^{N_1} \quad \text{B.2.3 eşitli-}$$

giyle verilir.

$$\frac{N_s \downarrow}{N_1 \downarrow (N_s - N_1) \downarrow} = (N_1 \text{ moleküllerinin } N_s \text{ yerlerindeki}$$

görülebilir dağılımı sayısıdır). Geride kalan tabakaların $(N - N_1)$ e göre mol sayısı $(N - 1) \downarrow (N - N_1) \downarrow (N_1 - 1) \downarrow$ dir.

$(N - N_1)$ molekül için Z_L^{ads} partiyon fonksiyonu B.2.4 eşitliğiyle verilir.

$$Z_L^{\text{ads}} = \frac{(N - 1) \downarrow}{(N - N_1) \downarrow (N_1 - 1) \downarrow} [Z_1(T)]^{(N - N_1)} \quad \text{B.2.4}$$

sistemin Z^{ads} partiyon fonksiyonu,

$$Z^{\text{ads}} = \sum_{N_1=1}^n Z_1^{\text{ads}} Z_L^{\text{ads}} \quad \text{şeklını alır.} \quad \text{B.2.5}$$

$N < N_s$ ise $n = N$ dir,

$N =$ toplam molekül sayısı

ve eğer toplam mol sayısı girilebilir yerlerin sayısından fazlaysa $n = N_s$ dir.

N ve N_1 B.2.5 eşitliğinde yerine konursa

$$Z^{\text{ads}} = \sum_{N_1=1}^n \frac{N! N_s!}{(N-N_1)! (N_s-N_1)! (N_1!)^2} [z_1(T)]^{N_1} [z_1(T)]^{N-N_1}$$

B.2.6 eşitliği elde edilir.

Pratikte en iyi yaklaşım logaritmik işleme elde edilir. En büyük terime karşı gelen N_1 'in değeri aşağıdaki eşitlikten bulunur.

$$\frac{d \ln Z_1^{\text{ads}} Z_L^{\text{ads}}}{d N_1} = 0 \quad \text{B.2.7}$$

Bundan,

$$(N-N_1)(N_s-N_1) = N_1^2 \frac{z_1(T)}{Z_1(T)} \frac{j_L^{\text{ads}}(T)}{j_1^{\text{ads}}(T)} = N_1^2 \exp$$

$$\left[\frac{V_L - V_1}{kT} \right] \quad \text{B.2.8}$$

adsorbe moleküllerin kimyasal potansiyelleri, μ , Helmholtz serbest enerjisi ile tanımlanır.

$$A^{\text{ads}} = kT \ln Z^{\text{ads}} = -kT \ln Z_1^{\text{ads}} Z_L^{\text{ads}} \quad \text{B.2.9}$$

buradan,

$$\mu = \left(\frac{dA^{\text{ads}}}{dN} \right)_T = kT \left(\frac{d \ln Z_1^{\text{ads}} Z_L^{\text{ads}}}{dN} \right)_T \quad \text{B.2.10}$$

B.2.9 ve B.2.10 eşitlikleri birlikte aşağıdaki eşitliği verir.

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \left(\frac{N - N_1}{N} \right) - \frac{1}{Z_L(T)} \quad \text{B.2.11}$$

ideal hacimde moleküllerin kimyasal potansiyeli, adsorbe faz ile dengeye varıldığında B.2.12 eşitliğiyle verilir.

$$\frac{\mu}{kT} = \ln p + \ln \left\{ \frac{h^3}{kT(2\pi mkT)^{3/2} j^g(T)} \right\} = \ln p + \alpha \quad \text{B.2.12}$$

α = sabit (sabit sıcaklıkta)

Gaz fazdaki bir molekül için $kT\alpha$ standart kimyasal potansiyeldir. Bir saf sıvının ilk tabakadaki enerjisi V_L partiyon fonksiyonu j_L^{ads} ise molekülün saf sıvıdaki $\mu_{0,L}$ kimyasal potansiyeli

$$\frac{\mu_{0,L}}{kT} = - \ln Z_L(T) \quad \text{ile verilir.} \quad \text{B.2.13}$$

üst tabakalarda molekülde $N_1 = 0$ ise saf sıvıdaki modele uygun olarak

$N \gg 1$ için $(Z_L^{\text{ads}})^N$ u, $[Z_L(T)]^N$ ve B.2.13 eşitliğinden sonuçlanır.

Doymuş buharlı bir sıvı için P^0 basıncında (B.2.12) ve (B.2.13) eşitliğinden

$$- \ln Z_L(T) = \ln p^0 + \alpha \quad \text{olur.} \quad \text{B.2.14}$$

böylece (B.2.11), (B.2.12) ve (B.2.14) den

$$\frac{N - N_1}{N} = \frac{P}{P^0} = X \quad \text{olur.} \quad \text{B.2.15}$$

X = bağıl basınçtır. Bunların sonucunda (B.2.8) ve (B.2.15) den BET (B.2.16) denklemini elde edilir.

$$\frac{N}{N_S} = \frac{CX}{(1-X)(1-X+CX)}$$

B.2.16

C sabiti aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$C = \frac{j_1^{\text{ads}}(T)}{j_L^{\text{ads}}(T)} \exp \frac{(V_1 - V_L)}{kT}$$

N/N_S terimi genellikle V/V_m gibi ifade edilir.

V = gaz hacmi

V_m = tek tabaka kapasitesi

BET teorisiyle ilgili iki eleştirisi vardır. Bunlardan birine göre sıvı tabakalardaki moleküllerin lokalize olan adsorpsiyonu bütün tabakalarda açıkça bilinmez.

Sıvı tabakalarda moleküllerin yalnızca birbirini etkileyen iki yakın komşusu vardır, gerçekte ise bir mol genişleyen sıvıda 12 yakın komşuya sahiptirler. BET'in diğer bir eleştirisi Young v. Crowell (1962) tarafından verilmiştir.

Yetersiz görünen BET nicel anlamda oldukça yararlıdır ve izoterm I ve II bunları gösterir.

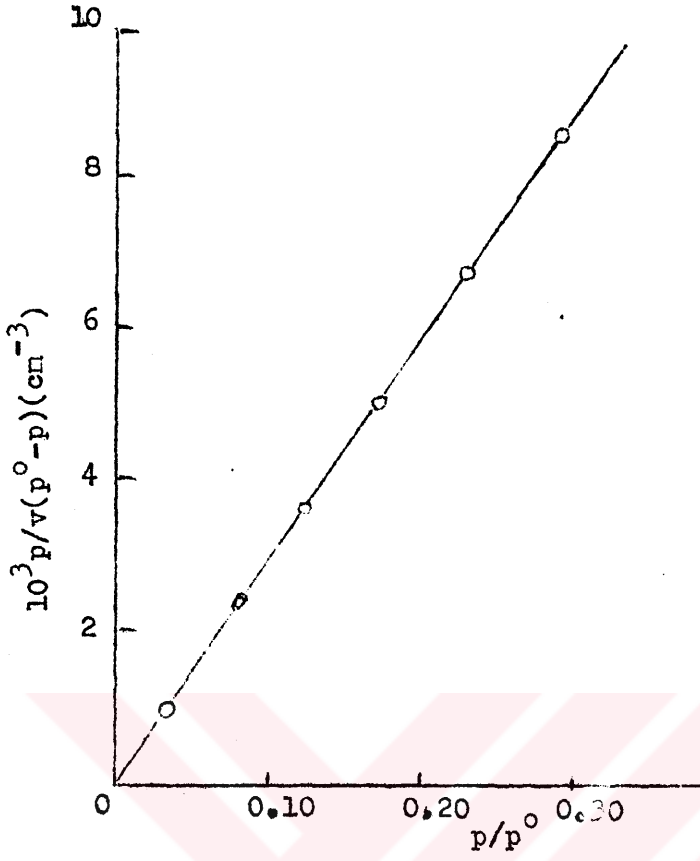
$C \gg 1$ olduğunda II izoterm geçerlidir.

Burada, ilk tabakada adsorpsiyon üst tabakalardan daha karmaşıktır.

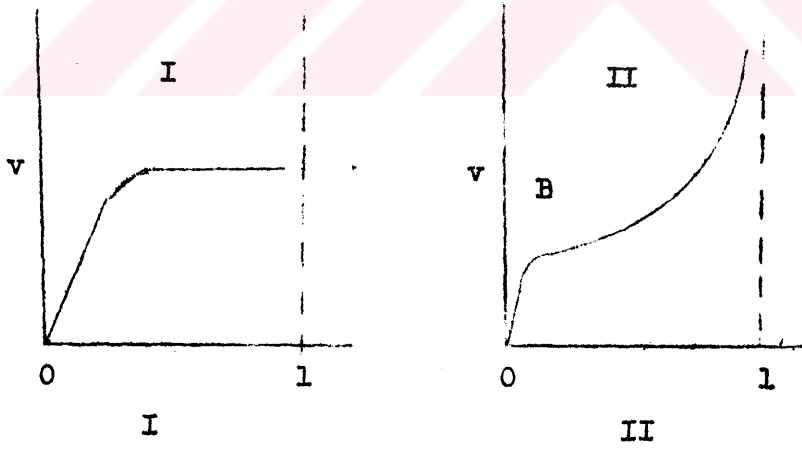
İzotermde P/P^0 in düşük değerinde diz (Knee) formu için bu ifade, düşük basınçta yaklaşık olarak Langmuir denkleminine indirgenir.

$$\frac{V}{V_m} \approx \frac{CX}{1 + CX} \quad \text{dir.}$$

B.2.17



Şekil B.2 : 90.1°K 'de erimiş bakır katalizörde azot adsorbsiyonu⁽¹³⁾



$C = bp^0$ olduğunda (C) nin küçük değerinde (örneğin 0.1) II izotermi vardır.

$b = \frac{1}{K_3}$; K_3 standart kim. potansiyel $C = 2$ değeri için I ve II değiştiğinde izoterm eğrisi merkezden geçer. I izoterminde BET eşitliği deneysel verilerle p/p^0 0,05 den 0,35 e değiştiğinde denklem (B.2.16) aşağıdaki şekli alır.

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{L}{V_m C} + \frac{(C-1)p/p^0}{V_m C} \quad \text{B.2.18}$$

V_m değeri adsorbanın yüzey alanı hakkında bilgi verebilir. Alan saptanmasında en uygun yöntem azot kullanılmasıdır. Azot için (C) bir çok adsorbanda çok yüksektir. Ve sonuçta I izoterminde yararlanılır. Gerçekten çoğunlukta V_m için yaklaşık değer izotermin incelenmesiyle tek tabakalarda B noktasına karşı gelir. Şekil A.2 de 90.1°K de erimiş bakır katalizörde azot adsorbsiyonu gösterilmiştir.

Kısaca BET eşitliğinden yararlanılarak özgül yüzey alanları ölçülür.

(14)

B.3. Langmuir İzotermi

Langmuir teorik düşüncelerden giderek kendi adını taşıyan şu denklemi bulmuştur.

$$C_s = A = \frac{k_1 k_2 C_m}{1 + k_1 C_m}$$

$A = C$ = Birim yüzeyde adsorblanan madde miktarı

k_1, k_2 = sabit

$$C_s = \frac{aC_m}{1 + bC_m}$$

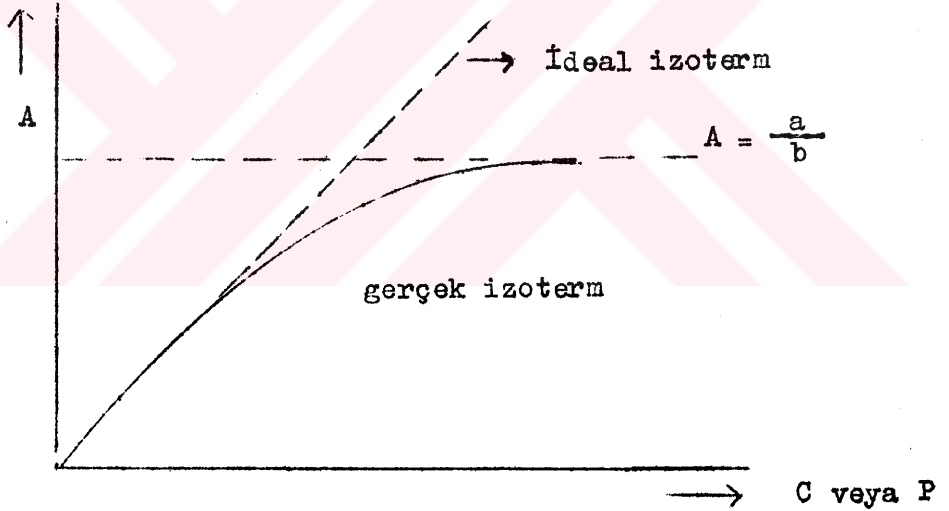
$$a = k_1k_2$$

$$b = \frac{k_1}{\gamma}$$

$C \gg 1$ ise paydada 1 ihmal edilir.

$$A = \frac{aC_m}{bC_m} = \frac{a}{b} \quad \text{şeklini alır.}$$

Yani adsorblanan mol sayısı sabittir. Yüksek konsantrasyonlarda A konsantrasyonla değişmez. (Şekil B.3)



Şekil B.3: Langmuir izotermi

P = Basınç

C = Konsantrasyon

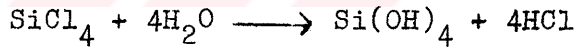
EK.C

SİLİKA GEL (KİESSELGEL)

Silika gel amorf ve gözenekli bir maddedir, Kromatografi için özelliği molekül iskeleti ve aradaki boşluklardır.

C.1.1 Silika Gelin Oluşumu (15)

Silikon bileşiklerinin hidrolizi; klorosilanoller yoluyla yüksek molekül ağırlıklı klorosilaksonlara veya klorosiloksanollere götürür: $\text{SiCl}_3(\text{OH})$, $\text{Cl}_3\text{OSiCl}_3$; $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_2(\text{OH})$ v.b. gibi

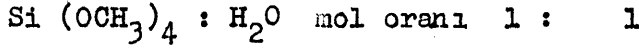


tepkimesinden HCl ortamdaki uzaklaştırılır.

Çözünmüş silikon içeren bileşiğin mol ağırlığı yaklaşık 60 dır. Bu SiO_2 olarak düşünülebilir.

1 SiO_2 , 1 $\text{Si}(\text{OH})_4$ e eşdeğerdir.

II- Metil orto silikat yöntemi



olacak şekilde hidroliz ve kondensasyonla düşük mol ağırlıktan yüksek mol ağırlıklı polisilikat esterleri oluşturulur. Bunlar değişmeyen $-\text{OCH}_3$ gurupları kadar Si-O-Si köprüleride içerirler. Aşırı su ile hidrolize uğrayan polisilikat esterleri polisilik asit sollarını veya jellerini verirler.

III- Sodyum silikat yöntemi

Silika gel'in alışılmış preparatif ve endüstriyel üretimini sodyum silikatın hidrolizi ile sağlar. Na_2O : Cam mol oranlı ve değişik konsantrasyonu su: Cam çözeltileri kullanılabilirdiği gibi bunun tam terside olabilir. Bütün bu veriler tepkime yürüyüşünü ve ürünleri etkiler. Monosilik asit, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{CaCl}_2$ tepkimesiyle elde edilir. Silisik asitlerin elde edilme yöntemleri ve dayandıkları prensip çizelge B.1 de verilmiştir.

Ürünler	Prensip
Monosilik asit çözeltisi	SiO_2 'nin sulu silika gel den ayrılması ULTRA FİLTASYON
Polisilik asit solları	Sodyum silikat çözeltisini 1:1 HCL ile karıştırma DİALİZ
Saf polisilik asit jelleri	Saflaştırılmış metilorto silikatın aşırı su ile 40-50°C da HİDROLİZİ

Çizelge C.1. Silisik asitlerin elde edilme işlemleri (16)

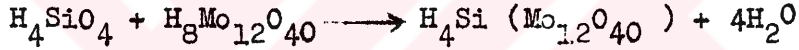
8.1.2. Silika Gel İskeletinin Oluşturulması

Mono silisik asitin silika gel için başlangıç maddesi olmamasına karşın molekül iskeleti en iyi bu maddeyle oluşur. Monosilisik asit polisilisik asidin polimeridir. Polisilisik asit 5 aşamada oluşur.

- 1- Mono silisik asit çözeltisinin yapılması
- 2- Polimerizasyonla küçük mol ağırlıklı polisilis asitlerinin oluşumu
- 3- Sol veya jellerde küçük moleküllü poli silis asidinin toplanarak miceller oluşturması
- 4- Serbest hareketli parçaların solde bağlanması, büyük moleküllerin veya micellerin atom bağlarının jel şekline dönüşümü
- 5- Jelden suyun uzaklaştırılması ile sert ve gözenekli xerojel'in elde edilmesi

Xerojeller silika gel perapartlarının temelidirler.

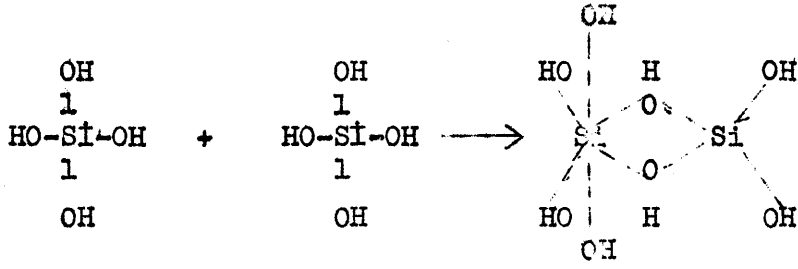
1.ve 2. durumunda mono silis asid "molibdat-aktif" olarak bilinir ve aşağıdaki tepkimeyi verir.



Oluşan asidin molibden içeriği molibden mavisine indirgenir. Polisilisik asitler bu işlemde yavaş olarak tepkimeye girerler. Çünkü monosilisik asit onlardan önce oluşmalıdır.

Mono silis asid, (H_4SiO_4) tetrahedral SiO_4^{-4} guruplarını içerir. Ortosilis asidi $(H_6Si_2O_7)$ bundan başka birde Si-O-Si köprüsü içerir.

Mono silis asidin polisilisik aside dönüşmesi ile ilgili bazı teoriler vardır.



Mono silis asidin polimerizasyonu ile Si atomlarının koordinasyon sayısının 4 den 6 ya çıktığı kabul edilmektedir.

H₂O, birbirini izleyen tepkimelerde Si-O-Si köprülerinin oluşmasıyla uzaklaştırılır. Silikon oksijen bağları polar bir katkı içerirler.

3 ve 4 durumlarında Si-O-Si köprüleri 2 yada 3 boyutta oluşabilir. Soller ve jeller için 2 tip model vardır.

a- Polisilis asit molekülleri assosiyasyon ve kondensasyonla birincil olarak miceller oluştururlar. İkincil bağlantılar tekrar kondensasyon yoluyla ve micellerin yüzeyindeki tek "yapışkan" yerler arasında oluşabilir.

Çözelti → Sol → Plastik jel

b- Polisilis asit molekülleri makromoleküller oluştururlar. Kondensasyon bu yeni moleküllerin arasında olur.

Çözelti → Plastik jel

Eğer (a) ve (b) de varsayılan işlemler gerçekten oluyorsa a/b oranı plastik jeli hazırlarken kullanılan yöntemle bağlantılı olacaktır.

5. durumda polisilis asit jellerinin dahidratasyonu, söz konusudur. Burada

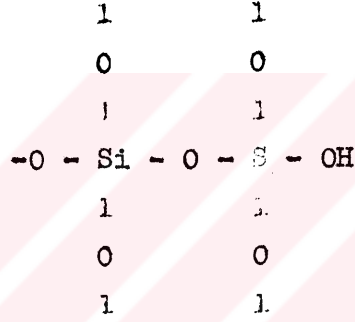
a- ~~Birbirinden polisilis~~ asitler tarafından kapatılmış suyun uzaklaştırılması

- b- Susuz polisilis asitler üzerine adsorbe olmuş veya kompleks olarak tutulmuş suyun uzaklaştırılması
- c- Asitlerde kimyasal olarak bağlı suyun uzaklaştırılması şeklinde açıklanabilir.

C.1.3. Silika Gel İskeletinin Yapı Elementleri

Mono ve poli silis asidinin, polisilis asidi jeline bağlanmasını sağlayan yapı elementleri Kerojel oluşunca ya kadar kalırlar. Her Si atomunun tetrahedrik koordinasyonu siloksen gurupları, Si-O-Si köprüleri, Silanol ve SiOH gurupları yüksek kondensli poli silis asidin son gurupları olarak kalırlar.

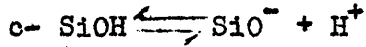
İskeletleri özellikleri aşağıdaki şema ile tartışılabilir.



SiOH Gurupları

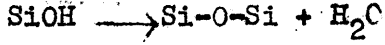
SiOH gurupları üst yüzeyde çeşitli tepkimeler oluşturabilir. Örneğin:

- a- $SiOH + ClSi(CH_3)_3 \longrightarrow SiOSi(CH_3)_3 + HCl$ tepkimesiyle hidrofил silika gel, hidrofob silika gele dönüşmüş olur.
- b- $SiOH + CH_2N_2 \longrightarrow SiOCH_3 + N_2$ tepkimesinde SiOH guruplarının tamamının tepkimeye girip girmedikleri belli değildir.



Silika gel suspansiyonunun zayıf asidik reaksiyonu SiOH guruplarının yükselmesine dayanır.

Silika gel ısıtıldığında H₂O uzaklaşır veya tepki-meye geri döner.



Kuartz yüzeylerde bile bu reaksiyon SiOH guruplarının oluşumunu sağlar.

Si-O-Si Köprüleri :

Silika gel üst yüzeyinde Si-O-Si köprüleri hidrolizle çoğalabilir. Böyle olaylar silika gelin çözünürlüğüne neden olur. Silika gel su sisteminde 20°C da ortalama % 0.1 SiO₂ nin konsantrasyonu kendini gösterir. Oda sıcaklığında pH 9 u geçerse bu artar, ayrıca sıcaklıklarda büyür.

Moleküller arası boşluk sistemi :

Silika gel'in katı iskelet maddeleri onların yapı elementleri ile açıklanabildiği gibi, boşluk sistemide yapı elementleri ile açıklanır. Bu yapı elementlerinin biri iskelet maddelerinin üst yüzeyidir. Boşluk sistemi sınırları, gözenek çapları ve gözenek çaplarının dağılımı ise diğer yapı elementlerdir.

Paketleme Yoğunluğu :

Katı iskelet maddelerinin boşluk zorlanmasının, boş sisteminin oda zorlanmasına oranı geniş sınırlarda hareket eder. Paketleme yoğunluğu şu formülle hesaplanır.

$$P = \frac{V}{v + V}$$

P = paketleme yoğunluğu

v = iskelet sistemi özgül hacmi

V = Boşluk istemi özgül hacmi

Özgül Üst Yüzey:

Makroskobik ve mikroskobik taneciklerin üst yüzeyleri bütün taneciklerin duvar üst yüzeylerinin toplamına eşittir. İç üst yüzey , dış üst yüzeyden daha büyüktür. Bir silika gel preparatının toplam üst yüzeyinin geometrik genişliği özgül üst yüzey ile ifade edilir. (m^2/g)(Bak BET yöntemi)

Özgül Gözenek Hacmi :

Katı maddelerin gözenek hacimleri, içine girebilen gaz veya sıvı ile saptanır.

Hidrofil silika gel için $18^{\circ}C$ da adsorbsiyon ve desorbsiyon izotermi su buharı ile,

$P/P^{\circ} = 0$ dan 1 e kadar olan aralıktan alınır.

P • Silika gelde adsorbsiyon sırasında $18^{\circ}C$ da suyun buhar basıncı

P_0 = Saf suyun $18^{\circ}C$ daki buhar basıncı

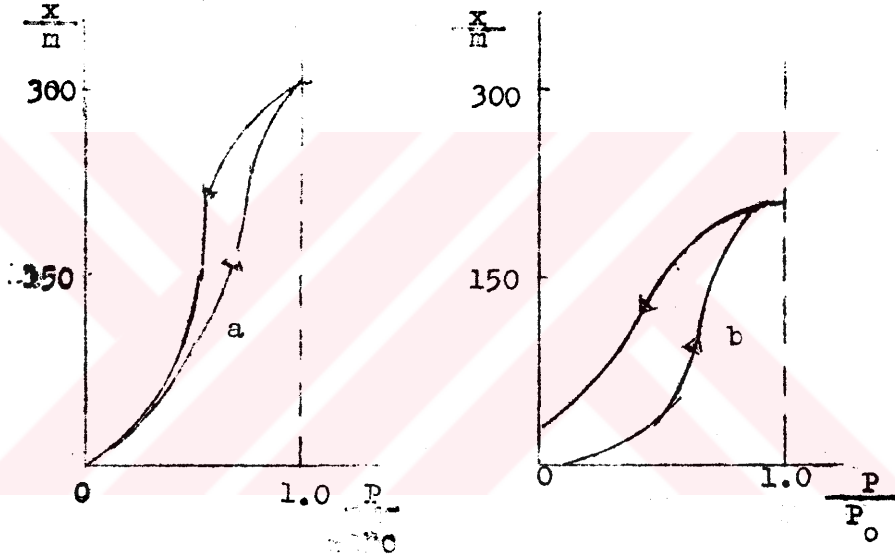
x/m = (g) silika gel başına adsorblanan sıvı su miktarı

$p/P_0 = 18^{\circ}C$ da suyun bağıl buhar basıncı

a- Sonradan saflaştırılmış preparatlar ölçmeden önce $110^{\circ}C$ da kurutulur. Desorpsiyon izotermi, adsorbsiyon izotermiminin başlangıç noktasına $P/P_0 = 1$ yakınında tekrar ulaşır (Şekil C.1).

b- (a) daki işlem 1000°C da yapılırsa desorbsiyon izotermi adsorbsiyon izotermine ulaşmaz. Çünkü adsorb-
lanan suyun ufak bir kısmı silika gelin üst yüzeyin-
de kimyasal olarak bağlanır.

Aynı deneyler silika gel-su sisteminin termodinamik
ve dielektriksel özelliklerinin ölçülmesi ilede bulu-
nur.



Şekil 9.1 : Silika gel-su sisteminin Adsorbsiyon-
Desorbsiyon izotermi (17)

Sulu Sorbsiyonun Elde Edilmesi

a- Suspansiyonun elde edilmesi sırasında taneciklerin
boşluklarına doldurmak için su kullanılır. Sıvı sus-
pansiyona ulaşmak için silika-gel-su oranı silika
gelin özgül gözenek hacimlerine ve suspansiyona
başlandığı andaki su miktarına bağlıdır.

b- Tabakanın cam üzerinde kurutulması için en uygun sıvıklık 100-200°C arasındır. Bu arada bütün kılcal su uzaklaşır. Buna karşın Si(OH) guruplarından H₂O hiç bir zaman tamamen ayrılmaz. Kromatogram tabakasının özellikleri, tanecikler arasındaki kılcal suyun taneciklerdeki boşluk sisteminin ve boşluklardaki üst yüzeylerin kimyasal fonksiyonlarından oluşur,

EK. D

KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (MS)

D.1. Kütle Spektroskopisinin Gelişimi ve Kurarı

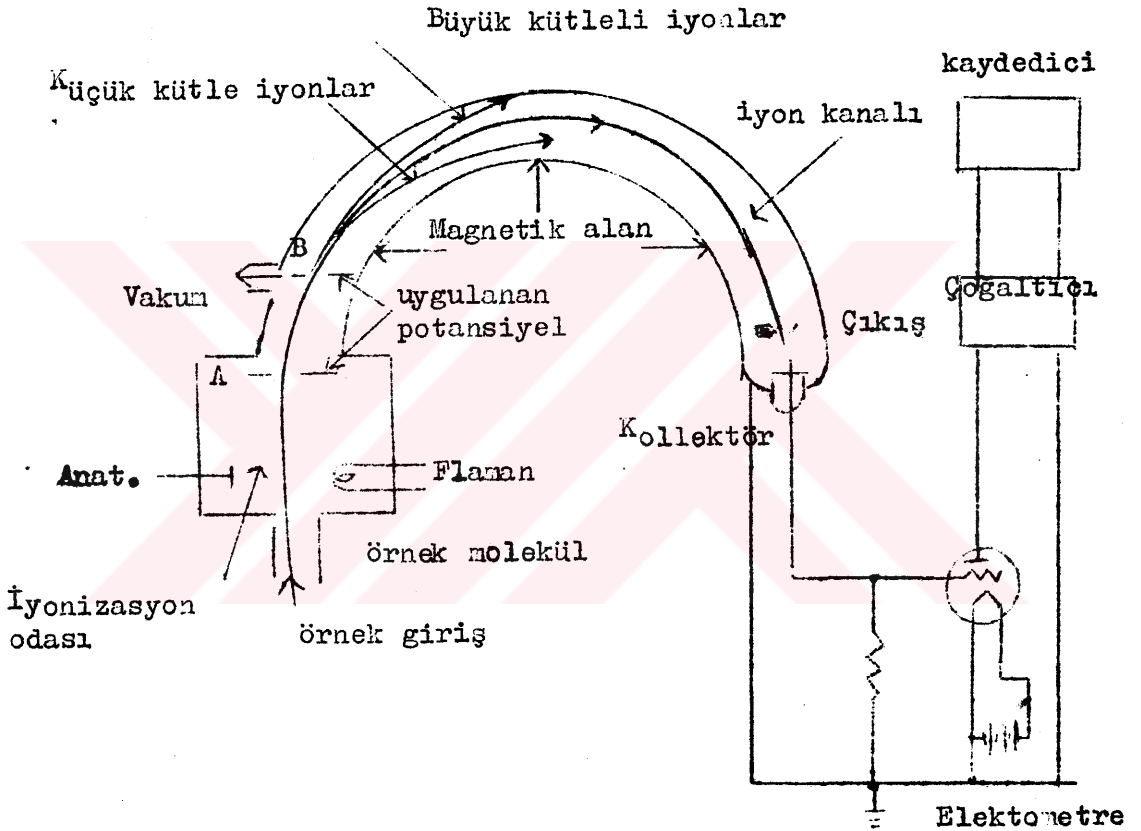
Kütle spektroskopisinin başlangıcı 1961 yılı yakınlarıdır. Bu yıllarda karmaşık moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmıştır. MS, IR ve NMR dan daha önemli bir spektroskopi dalıdır.

Sistemin prensibi basit ve kolay anlaşılır.

Şematik olarak Şekil D.1 de gösterilen tipik bir analitik kütle spektrometrede ölçüm basitce şöyle yapılır.

- 1- Bir mikromol örnek gaz haline getirilip iyonizasyon hücreğine gönderilir. Burada basınç 10^{-5} , 10^{-6} mm Hg'dır.
- 2- Örnek molekülleri yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilip iyonlaştırılır, pozitif ve negatif iyonlar oluşur.
- 3- Pozitif iyonlar küçük bir negatif voltajla negatif iyonlardan ayrılır. A ve B arasında bir kaç yüz voltadan bir kaç bin volta kadar çıkan bir potansiyel uygulanır.

- 4- İyon ayırma bölümünde basınç 10^{-6} mm Hg dir. Parçacıkların hareketi hızlandırılarak bir magnetik alandan geçirilir. H/Z ve kütle arasındaki ilgi saptanır. Farklı kütledeki parçacıklar çıkıştaki odakta (focused) ayrılırlar.
- 5- Çıkış aralığından geçen iyonlar bir kollektör elektrodında toplanırlar. İyon akımı çoğaltılır ve bir kaydedicide hızlandırılan potansiyel veya alan kuvvetinin fonksiyonu olarak kaydedilir.



Şekil D.1. Analitik Kütle Spektrometresi (18)

D.1.1. Magnetik Özelliikli Tek Odaklı Ayırıcılar (19.)

Bu ayırıcının ışık akını 180° , 90° ve 60° lik açı-
larla verilir. Bir çok parçacık için magnetik merkezkaç
kuvveti F_M ile tanımlanır.

$$F_M = HeV \quad D.1.1$$

H = Magnetik alan kuvveti

V = parçacık hızı

e = iyon yükü

Dengedeki merkezkaç kuvvet F_C ile belirtilir.

$$F_C = \frac{mV^2}{r} \quad D.1.2$$

m = parçacık kütlesi

r = kürenin yarı çapı

Son olarak kinetik enerji E aşağıdaki gibidir.

$$E = eV = \frac{1}{2} mV^2 \quad D.1.3$$

V = iyonizasyon odasındaki hızlandırılmış voltaj

Aynı yüklü parçacıkların kinetik enerjileride
aynıdır. Düzenlenen bir durumda bir parçacık için
 $F_M = F_C$ şekline getirilebilir. Bu durumda

$$HeV = \frac{mV^2}{r} \quad D.1.4 \text{ olur.}$$

D.1.3 ve D.1.4 eşitlikleri yeniden düzenlenirse $\frac{m}{e}$
 $\frac{H^2 r^2}{2V}$ olacaktır.

Spektrometrede H ve r sabittir. Böylece kütle/yük
oranı (m/e) hızlandırılmış voltajla oranlıdır, Parçacık-
ların çoğu tek sayılı pozitif yüke sahiptirler.

D.1.2. Çift Odaklı Ayırıcı (20)

Tek odaklı kütle spektrometreleri aynı kinetik enerjili parçacıkların küçük kütle farklarını çok dar sınırlarla ayırabilir. Bu değişimler nötral moleküllerin kinetik enerjilerinin başlangıç dağılımından doğar. Çift odaklı alet şekil C.1.2 de şematik olarak gösterilmiştir.

Işık ilk olarak elektrostatik alandan geçer. Bu alanın odak etkisi yalnızca kinetik enerjileri aynı olan parçacıklar için slit 2 de geçerlidir ki magnetik ayırıcı bir kaynak gibi davranır. Küçük bir kütle parçacığının ayırıcılığı fraksiyonların gelmesiyle mümkündür. Elde edilen iyon akımı özellikle küçüktür. Detekte etmek ve kaydetmek için çoğaltılır. Çift odaklı kütle spektrometreleri pahalı ve bakımı zordur.

Çift odaklı bir aletde dairesel (cycloida) kütle spektrometresidir. Şekil C.1.3 de görülen aletle aynı zamanda elektrostatik ve magnetik alan kesişir. Ve sonuçta bir dairesel yol oluşur. Bu sistem küçük magnet ve kısa iyon yolu için yararlıdır.

D.1.3. Zaman Uçucu Ayırıcılar (Time-of Flight ayırıcılar) (21)

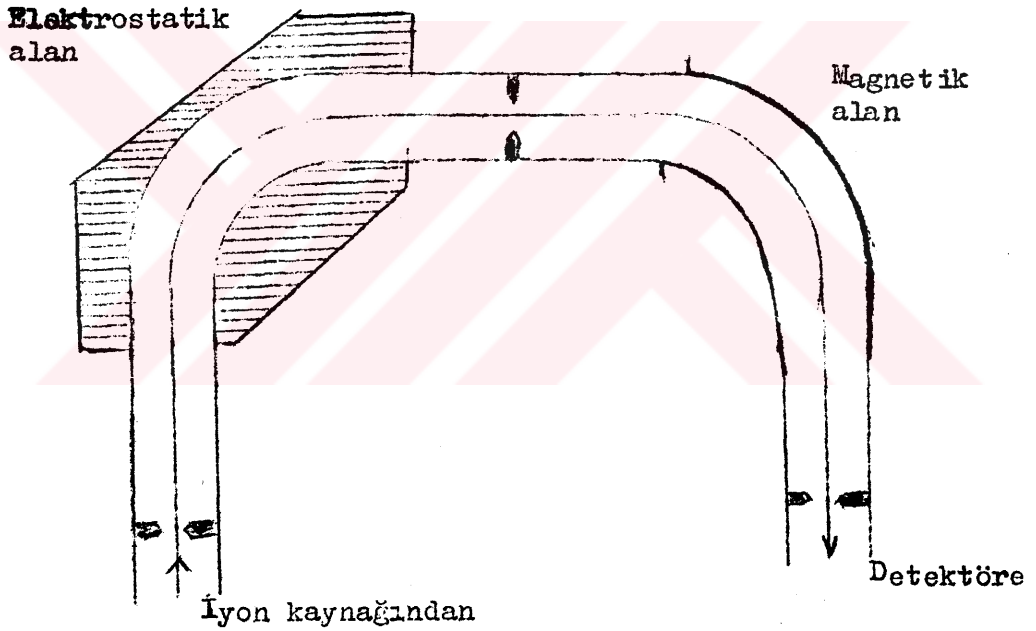
Bu aletde magnetik bir düzen yoktur. Pozitif iyonlar elektronlarla bombardıman edilerek elde edilir.

Bu hareket genellikle 10,000 Hz frekanslıdır. Ve yaşam süreleri 0.25 saniyedir. Hızlandırılmış elektrik alanda aynı frekanslı iyonlar elde edilir. Hızlandırılmış parçacıklar 1 m uzunluğundaki ~~serbest alan tüpüne geçer.~~ Bütün parçacıklar aynı kinetik enerjiye sahiptirler.

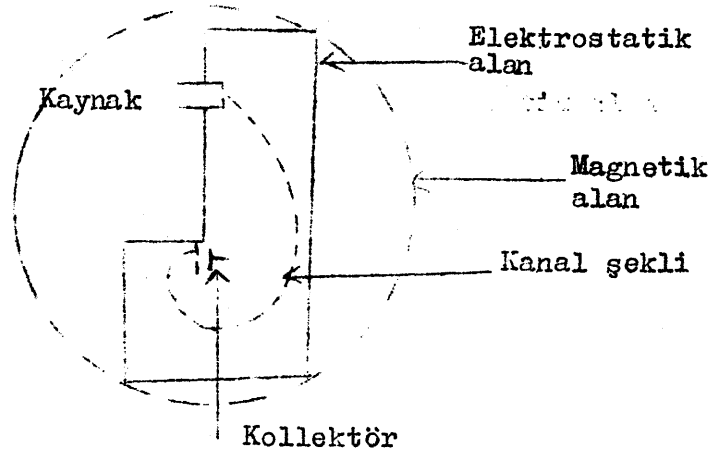
Bu aletin detektörü elektron çoğaltıcı tüptür. Prensipte olarak foton çoğaltıcı, tüplere benzer. Oksiloskop'un katot ışını dikey dönmeli plakası ile keşifir. Yatay ilerleme hızlandırılmış hareketle sınıkronizedir ve özellikle ossilaskopta kütle spektrumu elde edilir.

Ayrırcılık açısından kütle tanıma kolay ve aynen tekrarlanabilir ve magnetik odaklardan daha az tatmin edicidir. Diğer bir deyişle sınırsal dengeleyici bazı üstünlükleri vardır.

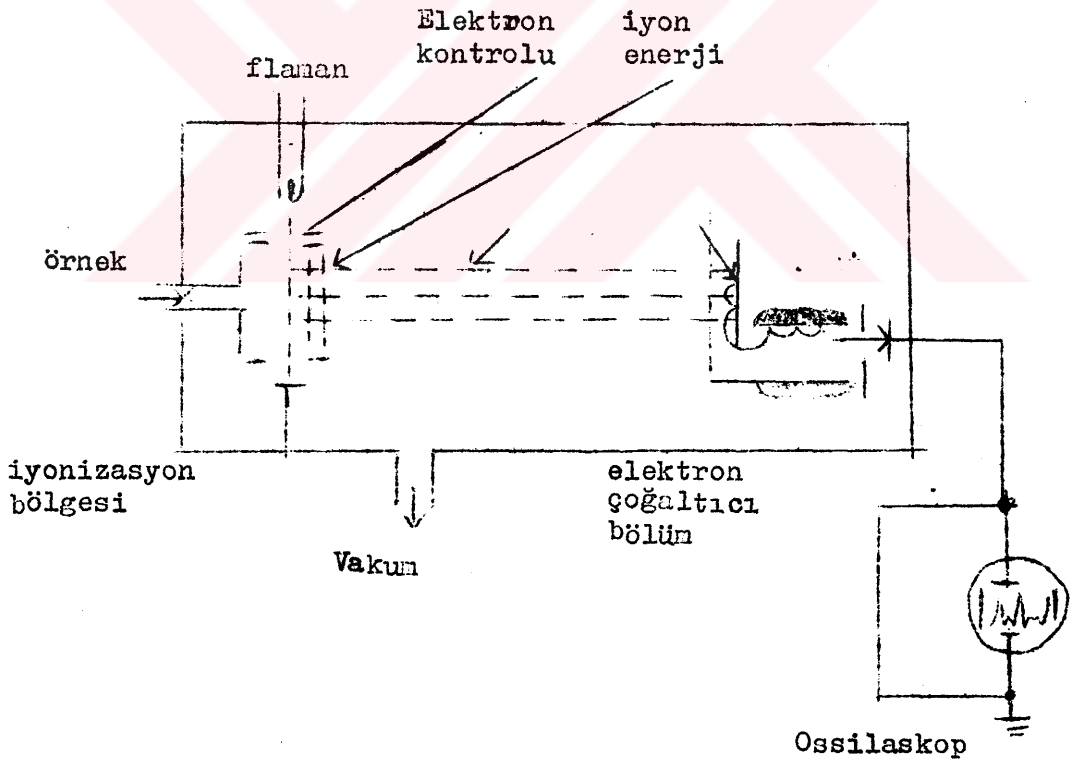
Genel olarak bu alet diğer tüm benzeri magnetik odaklı aletlerden daha küçük, daha hareketli ve daha elverişlidir.



Şekil D.1.2 : Çift odaklı kütle spektrometresi



Şekil D.1.3. Dairesel kütle spektrometresi



Şekil D.1.4. Kütle spektrometre

D.1.4. Dört Kutuplu Spektrometre (Quadrupole Spektrometre)⁽²¹⁾

Dört tane kısa, paralel metal çubuk simetrik olarak ışık etrafında düzenlenmiştir. Kargıt çubuklar birlikte bir çift oluştururlar. Pozitif tarafta dc kaynak diğer tarafta negatif kaynaktır. Her iki çifte radyo frekanslı ac potansiyeli verilir. Hızlandırma ile pozitif parçacıklar tabanca ve boşluk arasında iyon kaynağından uzaklaştırılırlar.

Merkez eksenini boyunca hareket eden iyonlar Kuadro-pol analizleyiciden geçerek doğrusal akımlı kütle spektrometresi elde edilir.

Bu alet magnetik odaklı spektrometreden daha ucuz, ayırcılığı daha zayıf ve daha hızlı çalışır.

D.1.5. Omegatron Spektrometre

Cyclotron prensibine dayanır. İyonlar geometrik kutu merkezinde beslenir ve magnetik ve radyo frekans elektrik alanının etkisiyle spiral bir hareket yapar. Magnetik alan veya frekanstaki değişme bir Kollektör elektrotta toplanır. Bu aletin üstünlüğü basit ve ucuz oluşudur.

Kütle spektrometrelerinin ayırcılıkları çizelge D.1 de verilmiştir.

D. 2. İyonizasyon Prosesi⁽²²⁾

Kütle spektrometresinin elde edilmesinde gereken minimum elektron enerjisi (7-15 eV organik bileşiklerin çoğu için) iyonizasyon sürecinde başlangıçta zorunludur.

$$M + e = M^+ + 2e$$

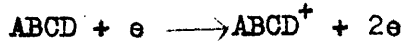
M = tanımlanacak molekül

M⁺ = Moleküler iyon veya ana iyon

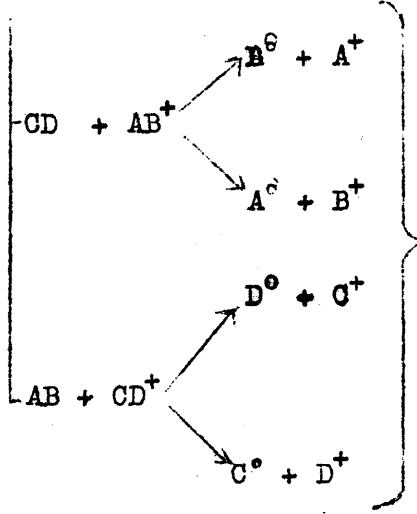
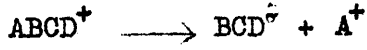
Tip	Yaklaşık kütle aralığı	Yaklaşık ayırıcılık
Çift odaklı	2-5000	10,000-20,000
	1-240	1000-2500
Tek odaklı	1-1400	1500
	2-700	500
	2-150	100
Dairesel	2-230	200
	2-150	100
Zaman uçuşu	1-700	150-250
	0-250	130
Dört kutüplü	2-100	100
	2-80	220-50
Omegatron	1-90	50

Çizelge D.1 Bazı önemli kütle spektrometrelerinin özellikleri (24)

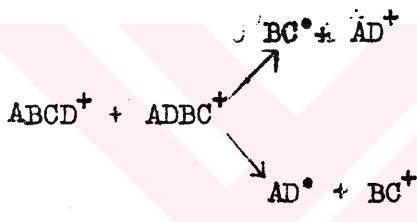
Elektron enerjisindeki küçük bir artış moleküler iyonun yüksek verimle eldesini sağlar. Parça iyonlar ana iyondan daha küçüktür. Bu sürecin bir yaklaşımı ABCD hipotetik molekülüyle ilgili olarak aşağıda verilmiştir.



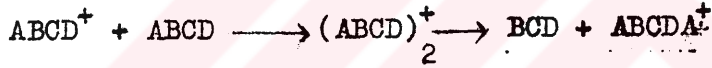
moleküler iyon I



parçalanma II



parçalanmanın yeni düzenlenmesi III



parçacıkların çarpışması IV

Atom sayısı büyük olan molekül içeriği için, farklı sayıda pozitif iyon elde edilebilir. Böyle dağılımda öncü iyonların kararlılığı ve elektron yayınıyla moleküle enerji gönderilir. Yayın enerjisi 50-70 eV aşarsa ürünün spektrasi tekrarlanamayabilir.

II ve IV eşitliklerinde nötral iyonların radikaller olduğu görülmektedir, fakat molekül gibi kabuledilirler.

EK .E.

BAZI BAZ VE FENOLLERİN KÜTLE SPEKTRA VERİLER

Çizelge E.1a-b : Piridinlerin kütle spektra verileri

Çizelge E.2 : Bazı Anilin türevleri kütle spektra verileri

Çizelge E.3. : Kinolinlerin kütle spektra verileri

Çizelge E.4a-b : Bazı Fenollere ait kütle spektra verileri

ANİLİNLER

BİLEŞİK	28	39	46	50	51	65	66	77	79	93	106	107	108	m/e
Anilin	5	17	8	-	-	20	30	-	-	100	-	-	-	% plk oranı
N-metil anilin	-	8	-	6	11	8	-	22	11	-	100	76	6	

Çizelge : E.2

PIRIDIN

	21	22	23	26	27	28	31	33	37	38	39	40	45	47	49	50	51	52	53
BILSİK																			
Piridin		5	5	-	-	-	20	-	-	-	11	-	-	-	5	35	49	72	8
2-metil piridin		-	-	12	12	8	-	-	8	13	30	-	-	-	-	13	18	-	-
4-metil piridin		-	-	12	12	8	-	-	-	-	30	-	-	-	-	13	18	-	-
3-metil piridin		-	-	-	-	3	-	-	5	8	24	10	-	-	3	5	-	-	-
2,3-Dimetil piridin		-	-	8	17	8	-	-	-	8	45	8	8	-	8	-	14	4	-
2,4-Dimetil piridin		-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	12	20	12	8
2,5-Dimetil piridin		-	-	18	16	13	-	-	-	10	30	-	-	-	-	10	16	10	-
2,6-Dimetil piridin		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Dimetil piridin		-	6	-	20	11	-	-	-	5	34	-	-	-	-	11	17	14	11
3,5-Dimetil piridin		-	-	-	15	7	-	-	-	10	36	-	-	-	-	7	15	10	10
6-fenilin diamin		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-fenilin diamin	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40

PIRIDİNLER

BİLEŞİK	54	60	62	63	64	65	66	67	77	78	79	80	92	93	94	106	107	108	m/e
Piridin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	100	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metil piridin	5	-	5	8	-	15	38	-	-	17	-	-	-	100	6	-	-	-	-
4-metil piridin	5	-	5	8	-	15	38	-	-	17	14	-	-	100	6	-	-	-	-
3-metil piridin	-	-	3	8	-	24	40	10	-	-	-	-	35	100	6	-	-	-	-
2,3-Dimetil piridin	-	-	-	-	-	19	20	-	-	-	17	-	17	-	-	60	100	6	6
2,4-Dimetil piridin	-	12	-	10	-	24	10	-	17	-	45	17	24	-	-	60	100	6	6
2,5-Dimetil piridin	-	-	-	-	-	10	10	-	13	6	28	13	10	-	-	74	100	6	6
2,6-Dimetil piridin	-	-	-	-	18	-	-	-	-	-	3	3	36	-	-	30	100	5	5
3,4-Dimetil piridin	-	6	-	-	-	11	-	-	14	-	38	14	20	-	-	50	100	6	6
3,5-Dimetil piridin	-	7	-	-	-	7	5	-	5	5	36	15	20	-	-	58	100	5	5
O-fenilin diamin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	70	-	-	-	-	30	100	100
p-fenilin diamin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	100	100

Gizelge : 1b

KINOLİNLER

BİLEŞİK	16	17	28	39	50	71	58	62	63	64	65	75	75	89	90	101
Kinolin	-	-	-	-	16	18	-	2	4	3	-	5	5	-	-	-
İzokinolin	-	-	-	-	16	18	-	-	-	-	-	5	5	-	-	-
2-metil kinolin	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
3-metil kinolin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-
4-metil kinolin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-
6-metil kinolin	5	5	30	15	-	8	8	15	-	-	-	-	-	-	8	-
7-metil kinolin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-
8-metil kinolin	-	-	-	-	-	-	-	20	-	4	-	-	-	-	-	-
2-metil kinolin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	3	-	-	-	-

KINOLİNLER

BİLEŞİK	102	115	116	117	118	128	129	130	141	142	143	144	155	L/6
Kinolin	20	-	-	-	-	12	100	10	-	-	-	-	-	% pik oranı
İzokinolin	20	-	-	-	-	12	100	10	-	-	-	-	-	
2-metil kinolin	-	20	10	-	-	25	-	-	-	24	100	20	-	
3-metil kinolin	-	30	6	-	-	-	-	-	-	25	100	10	-	
4-metil kinolin	-	28	6	-	-	-	-	-	-	20	100	10	-	
6-metil kinolin	-	15	-	-	-	-	-	-	-	42	100	5	-	
7-metil kinolin	-	13	-	-	-	-	-	-	-	44	100	8	-	
8-metil kinolin	-	15	5	-	-	-	-	-	-	40	100	5	-	
2-metil kinolin	-	-	-	5	3	12	-	-	-	-	-	-	8	

	146	147
2-metilkinolin	100	10

Çizelge : E,3

FENOLLER

	39	65	66	76	78	30	89	90	91	92	93	94	100	101	107	108	109	120	121	127	138	
Phenol	15	18	20	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O-kresol	-	-	-	18	20	-	20	-	-	-	-	-	-	-	80	100	-	-	-	-	-	-
m-kresol	-	-	-	18	20	-	7	-	-	-	-	-	-	-	30	100	-	-	-	-	-	-
p-kresol	-	-	-	18	20	-	2	-	-	-	-	-	-	-	100	100	5	-	-	-	-	-
Phenantren	-	-	-	15	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Piren	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	20	-	-	-	-	-	-	-	-
O-N, Amilano-sol	-	-	-	-	-	-	-	-	60	10	-	-	-	-	-	-	-	100	15	-	-	-
2-Benzil-tio fenol	-	-	-	-	-	-	-	-	100	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Antresan	-	-	-	15	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-Naftol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	40	-	-	-
2-Naftol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	35	-	-	-
O-fenil fenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-
m-penil fenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
pp-fenil fenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
2-Diazo asenafthen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	100

Gizolge : B.4a

TEKNOLOJİLER

	139	140	144	145	156	169	170	171	176	178	179	194	202	200	202	203	216	m/e	
Naftol	-	-	100	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ø-Naftol	-	-	100	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
O-fenil fenol	-	25	-	-	-	65	100	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
m-fenil fenol	-	7	-	-	-	8	100	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
p-fenil fenol	-	10	-	-	-	5	100	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Fenantren	-	-	-	-	-	-	-	-	15	100	15	-	-	-	-	-	-	-	
Antresan	-	-	-	-	-	-	-	-	20	100	15	-	-	-	-	-	-	-	
O-N, Amilanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-Diazo ase-																			
naften	15	-	-	-	45	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	
2-benzil tio fenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	
Piren	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	100	15	-	-	-	

% pik oranı

Gizelge : B.4b

ET. 2

KÖMÜR KATRANI BAZILARINDAN BOYAR MADDE ELDESİ

B.1. Azo Boyar Maddelerin Elde Edilmesi

Aromatik aminler ve dialkil aminlerle aromatik diazo bileşiklerinin kenetleme tepkimesi sonucu bazik azoboyar maddeleri elde edilir. İlk keşfedilen bazik azo boyar madde anilin sarısı denilen Amino azo benzendir.

Di azo bileşiklerinin kenetleme tepkimesi basite indirgenecek olursa aromatik di azo bileşiklerinin fenol ve aromatik aminlerle azo bileşikleri vermek üzere kondensasyon yapmasıdır. Sonuçta kararsız di azo sistemin-den çok sağlam olan azo gurubu oluşur. Buna göre bütün azo boyar maddeler ya azo-benzenin veya azo-naftalinin türevleridir.

Aromatik aminlerin kenetleme tepkimesinin genellikle hafif asitli ortamda yapılması kuraldır. Kenetleme tepkimelerinin oluşumu hakkında geniş araştırmalar yapılmıştır.

Ş.2. Türkiyede Boyar Madde Sorunu

Türkiye ekonomisinde önemli bir yeri olan tekstil ve halâ endüstrinin iplikten sonraki en önemli gereksinimi kuşkusuz boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler Türkiyeye dış alım yoluyla gelmektedir. 1978 yılında boyar madde dış alımına 30×10^6 TL. ödenmiştir. Ülkemizin başlıca döviz kaynaklarından biri olan dokuma endüstrisinde Türkiyenin ekonomi politikası gereği dışa bağımlılıktan bir oranda kurtulmak için en azından bu boyar maddelerin ülkemizde elde edilmesi gerekmektedir. Organik boyar madde endüstrisinin kurulması buna bağlı olarakta önceden Türkiyede her yıl üretilen yüzlerce bin ton kömür katranının değerlendirilmesi gerekmektedir. Katranın işlenmesi sonucu elde edilen azotlu organik bileşikler, fenoller ve naftalin türevleri boyar madde sentezi için kullanılabilir.

Ş.3. Bazı Boyar Madde Sentezleri

Bu çalışma sırasında katran bazlarından giderek üç boyar madde sentezlenmiştir.

a- Metil Oranj (Oranj II) (25)

Sulfanilik asidin di azolanması ve 2-Naftolle kenetleme tepkimesi ile sentezlendi.

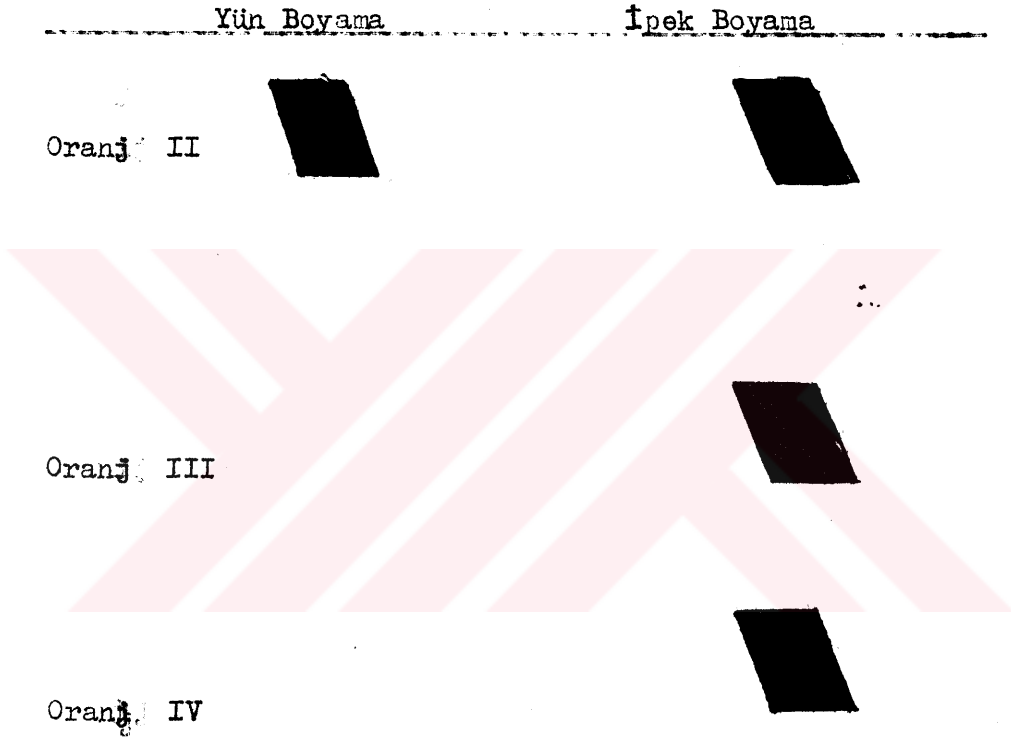
b- Oranj III (26)

Naftonik asidin di azolanması ve 2-Naftolle kenetleme tepkimesiyle sentezlendi.

c- Oranj IV⁽²⁷⁾

O-toluidin sülfonik asidin di azolanması ve 2-Naftol-
le kenetleme tepkimesi sonucu oluşmuştur.

Sentezlenen bu üç boyar madde saf yün ve saf ipek
kumaşlarda denenmiştir. Boyama sonuçları şekil 3 de
görölmektedir.



Şekil 3. Sentezlenen boyar maddelerle boyama örnekleri.

KAYNAKLAR

- 1- Yürüm, Y., Yakıtların Karbonizasyonu (Doktora tezi)
Hacettepe Üniversitesi, 17, (1974)
- 2- Lawry, H.H., Chemistry of Coal Utilization, 395,(1962)
- 3- Lawry, H.H., Chemistry of Coal Utilization,580, (1962)
- 4- Yürüm, Y., Yakıtların Karbonizasyonu, (Doktora tezi)
1-14, (1974)
- 5- Lawry, H.H.,Chemistry of Coal Utilization,581-584,(1962)
- 6- Lawry, H.H., Chemistry of Coal Utilization, 552,(1962)
- 7- Yürüm, Y., Yük.Sc. Kömür Katranının Gaz Kromatografi
yöntemi ile nitel analizi,Hacettepe
Fen ve Mühendislik bilimleri dergisi,
91-94, (1973)
- 8- Terem, H.N., Sınai kimya ders notları, 102, İTÜ. (1972)
- 9- 4.Beş yıllık kalkınma planı
- 10- Yürüm, Y., Hacettepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik
bilimleri dergisi 3, 82-95 (1973)
- 11- Berkem, A.R., Fiziko kimya 321, (1968)
- 12- Averyard, R., Haydon, D.A., An introduction to the
principles of surface chemistry,160,(1973)
- 13- Eveyard, R., Haydon, D.A., An introduction to the
principles of surface chesitry, 160,(1973)

- 14- Berkem, A.N., Fiziko.kimya 332 , (1968)
- 15- Stahl, E., Thin-Layer Chromatography A Laboratory Handbook, 7,(1969)
- 16- Stahl, E., Thin-Layer Chromatography A Laboratory Handbook, 9, (1969)
- 17- Stahl, E., Thin-Layer Chromatography A Laboratory Handbook, 16 ,(1969)
- 18- Douglas, Skoog A., Donald, West M., Principles of Instrumental analysis, 362,(1971)
- 19- Douglas, Skoog A., Donald, West M., Principles of Instrumental Analysis, 364,(1971)
- 20- Douglas, Skoog A.,Donald, West M., Principles of Instrumental Analysis,, 365,(1971)
- 21- Douglas, Skoog A.,Donald, West M., Principles of Instrumental Analysis, 366,(1971)
- 22- Douglas, Skoog A., Donald,West M., Principles of Instrumental Analysis , 367,(1971)
- 23- Douglas, Skoog A., Donald, West M., Principles of Instrumental Analysis, 370, (1971)
- 24- Douglas, Skoog A., Donald, West M.,Principles of Instrumental Analysis, 371, (1971)
- 25- Vogel, Arthur I., Practical Organic Chemistry, 625, (1977)
- 26- Gaines, A.F., ile kişisel görüşmeler
- 27- Gaines, A.F., ile kişisel görüşmeler