

4675

**KÖMÜRDEKİ KÜKÜRTLÜ ORGANİK YAPILARIN ELEKTROKİMYASAL
VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Handan Gülce

**Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

**T. C.
YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
Dokümantasyon Merkezi**

**Ankara
Eylül-1988**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

İşbu çalışma jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında BİLİM UZMANLIĞI
TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Attila Yıldız Prof. Dr. Attila Yıldız

Üye J. J. Prof. Dr. Yüda Yılmaz

Üye Harun Doç. Dr. Haluk Özyörük

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/ / 1988

Prof. Dr. Dincer Utkü
prof. Dr. Dincer Utkü
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada Beypazarı linyitinin etanol-NaOH, etanol- Ca(OH)₂ ve saf etanol çözücü sistemleriyle süperkritik etkileşimi incelendi. Süperkritik deneyler sonunda geriye kalan katı artık ve sıvı ürünlerin IR spektrumları alınarak çözünme ve desülfürizasyona bazın etkisi araştırıldı. Daha ayrıntılı inceleme için sıvı ürünlerin silikajel kolonda saf kloroform, kloroform içinde artan metanol ve saf metanol ile kromatografik ayırma işlemi yapıldı. Buradan alınan örnekler diferansiyel puls polarografisi ve IR spektroskopisi yöntemleri ile incelenerek kömür yapısındaki kükürtlü bileşiklerin belirlenmesine çalışıldı.

Yapılan incelemeler sonucunda kullanılan bazın kuvvetiyle çözünme ve desülfürizasyon veriminin arttığı, ancak alkol-alkali etkileşimi sonucunda açığa çıkan H₂ gazının bozundurucu etkisinden dolayı sıvı ürünlerdeki kükürtlü bileşik türü sayısının az olduğu görüldü. Bu örneklerde dibenzildisülfür ve dibenzotiyofen türü yapılar polarografik olarak belirlendi. Saf etanol ile yapılan süperkritik etkileşim deneylerinden elde edilen ürünlerin incelenmesinde ise çözünme ve desülfürizasyon veriminin düşük olmasına rağmen, sıvı ürüne geçen kükürtlü bileşik türü sayısının daha fazla olduğu bulundu. Buradan elde edilen örneklerde dibenzildisülfür, tiyofenol ve dibenzotiyofen türü yapılar polarografik olarak belirlendi.

SUMMARY

In this study, the supercritical interaction of Beypazarı lignites with ethanol-NaOH, ethanol-Ca(OH)₂ and pure ethanol were investigated. The residue and the liquid products of supercritical experiments were analyzed with IR spectroscopy technique to examine the effect of the base on the solubility and desulphurization of the coal. For a more detailed investigation of liquid product, a chromatographic separation was carried out in a silica gel column with pure chloroform, with increasing amount of methanol in chloroform and with pure methanol. The separated samples were analyzed with differential pulse polarographic and IR spectroscopic techniques to define the sulphur containing compounds in the coal matrix.

The obtained results showed that increasing concentration of the base increased the solubility and the desulphurization, but the H₂ gas emanating from alcohol-alkaline interaction decreased the number of sulphur containing compounds in the liquid products. In these products, dibenzyldisulfide and dibenzothiophene structures were determined. In the supercritical experiments carried out with pure ethanol, the solubility and the desulphurization were both decreased but the number of sulphur containing compounds was increased. In the samples, dibenzyldisulphide, thiophenol and dibenzothiophene structures were determined polarographically.

TEŞEKKÜR

Yazar, bu çalışmanın gerçekleşmesinde çok değerli katkıları bulunan aşağıdaki kişilere sonsuz teşekkür borçludur:

Doç. Dr. Haluk Özyörük, tez yönetmeni, Prof. Dr. Yuda Yürüm, Prof. Dr. Attila Yıldız (Elektroanalitik Kimya araştırma grup başkanı), Araştırma Görevlisi Kadir Pekmez, Ayşe Tuğluhan ve eşim Ahmet Gülce



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLAROGRAFİK YÖNTEMLER.....	6
2.1. Doğru Akım (DC) Polarografisi.....	8
2.2 Puls Teknikleri.....	11
2.2.1. Normal Puls Polarografisi.....	11
2.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi.....	12
3. KÖMÜRDEKİ KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER.....	16
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	20
4.1. Süperkritik Ekstraksiyon İle Desülfürizasyon Deneyleri.....	20
4.1.1. Deney Düzenegi.....	20
4.1.2. Süperkritik Etkileşim Deneyleri.....	20
4.2. Sıvı Kromatografik Deneyler.....	21
4.3. IR Spektroskopisiyle Yapılan Çalışmalar.....	21
4.4. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	21
4.4.1. Deneysel Ortam.....	21
4.4.2. Azot Arıtma Yöntemi.....	22
4.4.3. Cam Aletlerin Temizlenmesi.....	23
4.4.4. Civanın Temizlenmesi.....	23
4.4.5. Çözücünün Özellikleri ve Saflaştırılması.....	23
4.4.6. Destek Elektrolit.....	25

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa No</u>
4.4.7. Elektrotlar ve Elektrotların Hazırlanması.....	25
4.4.8. Elektroliz Hücresi ve Hücrenin Hazırlanması.....	26
4.4.9. Kullanılan Aletler.....	27
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR.....	29
5.1. Model Bileşiklerin Polarografik İncelenmesi.....	29
5.2. Beypazarı Linyitinin Süperkritik Koşullarda Etanol İle Çözünürleştiril- mesi ve Desülfürizasyonu.....	30
6. YORUM.....	47
DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ.....	49

SEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1. Örnek bir dc polarogramı.....	9
2.2. Puls polarografisinde gerilim-zaman, akım-zaman ve akım-gerilim eğrileri.....	13
2.3. Diferansiyel puls polarografisinde gerilim-zaman, akım- zaman ve akım-gerilim eğrileri.....	15
4.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan ölçüm hücresi.....	27
5.1. Orijinal kömür ve etanol-NaOH çözücü sistemi kullanılarak gerçekleştirilen süperkritik etkileşim sonucunda elde edilen katı artığın IR spektrumları.....	31
5.2. Etanol-NaOH, etanol-Ca(OH) ₂ ve saf etanol çözücü sistemlerine ait katı ürün ile sıvı ürün ve orijinal kömürün genişletilmiş IR spektrumları.....	33
5.3. Tiyofenol, dibenzildisülfür ve dibenzotiyofenin IR spektrumları.....	35
5.4. Etanol-NaOH çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşim deneylerinden elde edilen sıvı ürünün saf metanol, saf kloroform ve kloroform-metanol karışımlarıyla özütlenen fraksiyonlarının spektrumları.....	37
5.5. Etanol-Ca(OH) ₂ çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşim deneylerinden elde edilen sıvı ürünün saf metanol, saf kloroform ve kloroform-metanol karışımlarıyla özütlenen fraksiyonlarının spektrumları.....	38
5.6. Etanol-NaOH çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşim sonucu elde edilen sıvı ürünün % 10 metanol içeren kloroform ile özütlenmesine ait fraksiyonun polarogramındaki -2,27 V'da görülen dibenzildisülfür(ler)e ait pik büyüklüğünün yapılan standart ekleme ile artması.....	40

SEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
5.7. Etanol-Ca(OH) ₂ çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşimden elde edilen sıvı ürünün saf kloroform ile özütlenmesine ait fraksiyonun polarogramında görülen -2,75 V'daki pik büyüklüğünün yapılan standart ekleme ile artması.....	41
5.8. Etanol-NaOH ve etanol-Ca(OH) ₂ çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşimden elde edilen örneklerin saf metanol, saf kloroform ve kloroform-metanol karışımlarıyla özütlenen fraksiyonlarının IR spektrumları.....	43
5.9. Saf etanol ile yapılan süperkritik etkileşimden elde edilen sıvı ürünün saf metanol, saf kloroform ve %50 kloroform içeren metanol ile özütlenen fraksiyonlarının polarogramları.....	44
5.10. Saf etanol ile yapılan süperkritik etkileşimden elde edilen sıvı ürünün saf kloroform ile özütlenmiş fraksiyonundaki -2,52 V'da gözlenen tiyofenollere ait pikin standart ekleme ile artışı.....	45
5.11. Saf etanol ile yapılan süperkritik etkileşimden elde edilen örneklerin saf metanol, saf kloroform ve %50 kloroform içeren metanol ile özütlenen fraksiyonlarının IR spektrumları.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa No</u>
5.1. Çalışılan model bileşiklerin Ag/AgCl elektroduna karşı ölçülen indirgenme pik gerilimleri.....	29
5.2. Süperkritik etkileşim deneylerinin verimleri.....	30
5.3. Bazı organik kükürtlü bileşiklerin -S-S- ve -C-S- gerilme titreşimlerinin dalga sayıları.....	32



1.GİRİŞ

Kömürler fosilleşmiş ilkel bitki artıklarının ve beraberlerindeki inorganik maddelerin oluşturduğu karmaşık heterojen organik kayaçlardır. Son yıllarda petrol rezervlerinde görülen azalma nedeniyle kömür önemli bir enerji ve hammadde kaynağı olmuştur. Bu nedenle kömürü sıvı-gaz yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanma çalışmaları önem kazanmıştır. Kömürün çok karmaşık olan yapısının ve çeşitli koşullardaki kimyasal davranışının bilinmesi bu çalışmalara büyük faydalar sağlayacaktır. Organik yapıyı oluşturan karbon, hidrojen ve azotun hangi türden fonksiyonel ve temel gruplarda oldukları konusunda geniş çalışmalar yapılmıştır (Van Krevelen,1961; Elliot,1981). Kömürün teknolojik özelliklerini etkileyen en önemli element olan kükürtün (Anderson,1979) dağılımı ve oluşturduğu organik yapılar konusunda ayrıntılı bilgi elimizde yoktur. Toplam kükürt ve inorganik kükürt tayini için genel yöntemler olmasına rağmen, organik kükürt miktarı bu ikisinin farkından bulunabilmektedir. Organik kükürt miktarının doğrudan bulunabileceği bir yöntemin geliştirilmesi kömür kimyasında büyük faydalar sağlayacaktır. Kükürtün organik yapılarda bulunduğu türler ancak kömürden özütlenen sıvıların incelenmesi ile mümkün olabilir. Desülfürizasyon işleminden sonra düşük miktarda kükürt içerecek bu kömürlerin çözücüler ile özütlenmesinden elde edilecek sıvıların incelenmesi ile desülfürizasyon tepkimelerinin etkin olduğu organik kükürt yapıları belirlenebilir. Çözücü ekstraksiyonu kömürün orijinal yapısını bozmadan çözünmesini sağlayan bir tekniktir. Orijinal yapı bozulmadığından çözünme ürünlerinin incelenmesi kömür yapısı hakkında oldukça faydalı bilgiler verir. Bu teknikte farklı yapı ve etkinlikteki çözücülerin kullanılmasıyla kömür yapısından değişik türdeki bileşenlerin çözülebileceği belirlenmiştir (Pullen, 1981).

Kritik sıcaklık ve basınçların üzerindeki şartlarda kullanılan çözücüler çok yoğun bir gaz halinde bulduklarından, kömür yapısında bulunan sıvı halde iken giremedikleri mikro gözeneklere kolayca sızar ve çözünme oranını artırırılar. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalarda sıkıştırılmış gazların çözücü olarak kullanılması ile daha verimli sonuçlar elde edilmiştir (Maddocks et al., 1979; Paul and Wise, 1971; Whitehead, 1979).

Kömürün çeşitli çözücülerle yapılan ekstraksiyonu ile elde edilen sıvıların elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi bugüne kadar çeşitli çalışmacılar tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle aromatik yapıların aydınlatılmasına çalışılmıştır.

Given ve Peover tarafından yapılan bir çalışmada ekstraksiyon çözücüsü olarak piridin, dimetilformamit ve kloroform gibi çözücüler kullanılmış ve elde edilen ekstraktların dimetilformamitdeki polarogramları kaydedilmiştir. Elde edilen verilerden kömür ekstraktlarında çok halkalı aromatik yapıların bulunduğu gösterilmiştir (Given and Peover, 1960).

Çeşitli kömür çamurları ve hidrojenlendirilmiş kömür sıvılarının voltametik ve elektrolitik davranışları Baldwin ve arkadaşları tarafından sulu ve susuz ortamlarda incelenmiştir. Araştırmacılar çözücü olarak dimetilsülfoksit ve asetonitril kullanıldığı zaman sulu ortamda gözlenen daha pozitif gerilimlerde anodik akım gözlemişlerdir. Sulu kömür çamurlarından elde edilen ekstraktın önemli miktarda demir içerdiğini ve gözlenen anodik akımın büyük ölçüde Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e yükseltgenmesinden kaynaklandığını bulmuşlardır. Sulu ortamdaki voltamogram pik şeklindedir. Susuz çözeltilerle yapılan çalışmalarda ise akım-gerilim eğrilerinde bir plato ya da pik elde edememişlerdir. Ancak gerilim artırıldığında akımın boş çözeltiliye oranla daha büyük bir artış

gösterdiğini bulmuşlardır. Voltametik incelemelerden kömürün karmaşık heterojen bir yapıda olduğu sonucuna varmışlardır(Baldwin et al., 1980).

Bartle ve arkadaşları kömür ekstraktlarındaki aromatik yapıları çözücü olarak dimetilformamit ve asılı civa damlası elektrodu kullanarak diferansiyel puls voltametrisi yöntemiyle belirlemişlerdir. Öncelikle çok çekirdekli aromatik hidrokarbonların ve benzeri heterosiklik bileşiklerin indirgenme gerilimlerini belirlemişler ve kömür ekstraktlarından elde edilen piklerin yarı dalga gerilimlerini saf bileşiklerinki ile karşılaştırarak bazı aromatik yapıların varlığını bulmuşlardır. Bu aromatik yapıların NMR metotlarıyla bulunan ortalama yapılar benzer olduğunu, ayrıca kantitatif analizin de yapılabileceğini göstermişlerdir. Sonuçların gaz kromatografisinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğunu görmüşlerdir(Bartle et al., 1982).

Tytko ve arkadaşları ekstraksiyon çözücüsü olarak hidrojenlenmiş piren kullanmışlardır. Ekstrakttaki çok halkalı aromatik yapıları belirlemek için NMR spektroskopisi yönteminden yararlanmışlardır. Elektrokimyasal çalışmaları dimetilformamit çözücüsünde asılı civa damlası elektrodu ile diferansiyel puls voltametrisi yöntemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal olarak model bileşikler kullanılarak belirlenen yapıların ekstraksiyon şartları ile orijinal kömürün türü ve yapısına bağlı olduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca elektrokimyasal aktifliğin molekül kütlesi ile değişimini incelemişlerdir. Moleküler kütle yaklaşık 450'ye ulaşınca kadar elektrokimyasal aktifliğin azaldığını, bu değerden sonra ise elektrokimyasal aktifliğin moleküler kütle ile değişiminin yaklaşık sabit olduğunu belirlemişlerdir(Tytko et al., 1987).

Benzer bir çalışma Pappin ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar süperkritik ekstraksiyon, hidrojen verici çözücülerle yapılan ekstraksiyon ve piroliz yöntemleriyle elde ettikleri çözünmüş kömür

örneklerini kolon kromatografisinde yapılarındaki halka sayısına göre ayırmışlardır. Elde ettikleri fraksiyonları diferansiyel puls voltametri ile incelemişlerdir. Fraksiyonlardaki bileşiklerin belirlenmesinde seçilen model bileşiklerin elektrokimyasal davranışından yararlanmışlardır. Elektroindirgeme çalışmalarını dimetilformamit ve tetrahidrofuran çözücülerinde asılı civa damlası elektrodu ile yapmışlardır. Elektroyükseltgenme için asetonitril -camsı karbon çözücü-elektrot sistemini kullanmışlardır. Elde edilen verilerden pik akımının derişimle doğrusal olarak değiştiğini, dolayısıyla kalibrasyon veya standart ekleme yöntemiyle kantitatif analizin yapılabileceğini göstermişlerdir(Pappin et al., 1987).

Kömürün desülfürizasyonu ile elde edilen sıvıların elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi ve bu yolla kömürdeki kükürtlü yapıların belirlenmesi ilk kez bu çalışmada yapılmıştır. Çalışmanın amacı, desülfürizasyon işlemi sonucunda elde edilecek katı ve sıvı ürünlerin yapısal incelenmesini yapmak ve böylece kömürdeki elektroaktif organik kükürtlü yapıları belirlemeye çalışmaktır. Kömürün desülfürize edilmesi için süperkritik gaz etkileşiminin kullanılması, bu yöntemin kömürün organik yapısı üzerinde aşırı bozundurucu etkisinin olmamasındandır. Bu şekilde süperkritik etkileşim desülfürize olan kükürtlü bileşiklerin katı ve sıvı ürünler içerisinde incelenmesiyle bunların kömürdeki orijinal yapısı hakkında daha gerçekçi bilgiler edinilebilir. Bu amaçla yapılan süperkritik deneylerde kükürt içeriği yüksek olan (%S : 5,59) Beypazarı linyiti kullanılmıştır. Çözücü olarak son yıllarda kömürlerin ekstraksiyonu ile yapıların incelendiği çalışmalarda sıkça kullanılan etanol-NaOH (Makabe, et al.,1978) ve etanol-Ca(OH)₂ sistemleri ile saf etanol kullanılmıştır. Etkileşimler etanolün kritik sıcaklığı olan 245°C civarında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Katı ürünlerin IR spektrumları alınarak kömürdeki yapı değişikliği incelenmiştir. Sıvı kromatografisi tekniğiyle fraksiyonlarına ayrılan sıvı ürünler diferansiyel puls polarografisi ve IR spektroskopisi

yöntemleriyle incelenerek ürünlerdeki kükürtlü organik bileşiklerin belirlenmesine çalışılmıştır.

Desülfürizasyon ve kromatografik ayırma işlemlerinde Tuğluhan'ın önerdiği yöntemden yararlanılmıştır(Tuğluhan, 1987). Elektrokimyasal ön çalışmalarda Tuğluhan tarafından elde edilen kromatografik fraksiyonlar örnek olarak kullanılmıştır. Bu yönüyle her iki çalışma birbirini tamamlar niteliktedir.

2.POLAROGRAFİK YÖNTEMLER

Madde miktarı ile elektroliz akımı arasındaki ilişki ilk kez 1834'de Michael Faraday tarafından bulunmuştur. Her ne kadar elektroliz kavramı önceden biliniyorsa da, akım ve maddenin eşdeğer miktarı arasındaki kantitatif bağlantının kimyasal analizde kullanımı Faraday yasaları sağlanmıştır. Elektroliz ve difüzyon yasalarının bulunmasından sonra Çekoslovak bilim adamı Joroslav Heyrovsky'nin 1920 yılında polarografik yöntemi buluşu, diğer voltametrik yöntemlerin geliştirilmesinde bir başlangıç olmuştur. Daha sonra, kullanılan elektrotların cinsine, uygulanan gerilim programına göre çeşitli voltametrik yöntemler geliştirilmiştir.

Elektrolit tuzu içeren bir çözeltiye bir çalışma, bir karşılaştırma ve bir de karşıt elektrot daldırılıp çalışma ve karşılaştırma elektrotları arasına bir gerilim uygulanarak sistemin dengesi bozulursa, sistem yeniden dengeye ulaşabilmek için bir tepki gösterir. Bu tepki, çalışma ve karşıt elektrot arasından akan bir akım olarak ortaya çıkar. Bu ilişkiyi inceleyen yönteme "voltametri", civa elektrodunun çalışma elektrodu olarak kullanıldığı voltametrik yönteme ise "polarografi" adı verilir.

Bu tür hücrelerde karşılaştırma elektrodu olarak gümüş, civa gibi soy bir metal ve bunların az çözünen tuzundan oluşan, gerilimi dış etkilerle değiştirilemeyen bir elektrot, karşıt ve çalışma elektrodu olarak ise gerilimi dış etkilerle değiştirilebilen elektrotlar kullanılır.

Genel olarak bir elektrokimyasal olay birbirine bağlı olan üç basamaktan oluşur:

a) Çözelti içinde elektrot yüzeyine doğru kütle aktarım olayı,

b) Elektrot yüzeyine taşınan madde ile elektrot arasındaki elektron aktarım olayı.

c) Oluşan ürünün elektrot yüzeyinden çözelti içine doğru aktarımı olayı.

Elektron aktarım olayı elektrot-çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyon tabakasında olur. Bu tabakada, incelenen maddenin molekülleri, elektron aktarımı sonucu oluşan ürünler, çözücü molekülleri ve adsorbe olmuş molekül veya iyonlar bulunur. Adsorpsiyon tabakasının ötesinde ise coulomb çekim kuvvetleri ile elektroda yaklaşan ve elektrodun yükünün tersi yüklü iyonların oluşturduğu bir ikinci tabaka bulunur. Bu çifte tabakanın ötesinde ise difüzyon bölgesi vardır. Elektroda uygun bir gerilim uygulanarak çifte tabaka içinde madde tüketildiğinde moleküller bu bölgeden elektrot yüzeyine doğru taşınırlar.

Elektrot yüzeyine kütle aktarımı üç yolla olmaktadır:

a) Hücreye gerilim uygulandığında, oluşan elektriksel alandan dolayı iyonların elektrotlara doğru hareketinin neden olduğu elektriksel göç (migrasyon),

b) Çözeltinin karıştırılmasıyla ve çözelti içindeki yerel sıcaklık değişimleri nedeniyle oluşan yoğunluk farkının neden olduğu kütle taşınımı (konveksiyon),

c) Hücreye, elektrotlarda kimyasal tepkime oluşturacak bir gerilim uygulandığında elektrot yüzeyinde madde derişimi hızla azalacağından elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında bir derişim farkı doğar. Bu derişim farkı da "difüzyon" ile madde taşınımına neden olur.

Polarografide kütle aktarımının sadece difüzyon ile oluşması istenir. Elektriksel göç, gerilim taraması sırasında iki elektrot arasında oluşan elektriksel alan içinde iyonların hareket etmesinden doğar. Bunu önlemek için çözeltiye incelenen iyon derişiminden en az yüz kat daha fazla derişimde elektroaktif olmayan başka bir iyon çifti eklenir. Bu iyon çifti elektriksel alandaki çekimden

dolayı çözelti boyunca göç edip elektriği iletir ve alanın etkisini incelenecek iyonlar için en aza indirir. Konveksiyon ile taşınımı önlemek için çözelti durgun halde tutulur ve çok az madde ile çalışılarak çabuk ölçüm alınır.

2.1. Doğru Akım (D.C.) Polarografisi

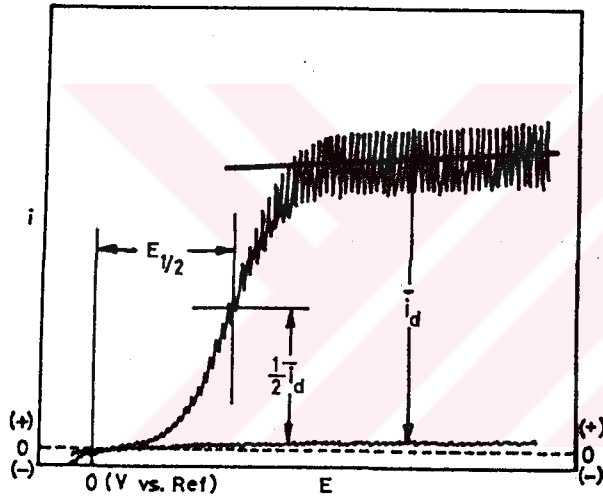
Polarografik yöntemde karşılaştırma elektroduna göre çalışma elektroduna uygulanan ve zamanla doğrusal olarak değişen gerilim taramasına karşı çalışma ve karşıt elektrotlar arasından akan akım ölçülür. Bu işlem sırasında polarografik dalga elde edilir. Bu dalganın yarı dalga gerilimi nitel, difüzyon akımı ise nicel analizde kullanılır.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan civa elektrodunun diğer elektrotlara olan üstünlükleri şunlardır:

- 1) Civanın sürekli damlamasıyla her defasında yeni, temiz ve pürüzsüz bir elektrot yüzeyi elde edilir ve elektrokimyasal tepkime sürekli yenilenen bir yüzeyde oluşur. Bu nedenle akım şiddeti elektroliz süresine bağlı değildir.
- 2) Hücreden geçen akım çok küçük ve deney süresi kısa olduğundan elektrot civarında çözelti derişimindeki azalma çok az olur. Böylece aynı çözelti ile çok sayıda deney yapılabilir.
- 3) Civa üzerinde hidrojenin aşırı gerilimi büyük olduğundan, hidrojen çıkışı olmadan diğer metal elektrotlar ile çalışıldandan daha negatif potansiyellerde çalışılabilir.
- 4) Damlayan civa elektrot ideal olarak polarize olabilir ve uygulanan gerilimi hemen izler.
- 5) Civa damlasının yüzeyi kolayca hesaplanabilir.
- 6) Boyutları küçük olduğundan küçük çözelti hacimleriyle çalışılabilir. Bu yüzden polarografi mikro ve yarı mikro analitik metotlarla aynı avantajlara sahip bir yöntemdir.

Ancak civa elektrodun kullanılmasında önemli bir sınırlama, DKE'a karşı +0,4V'dan daha pozitif gerilimlerde civanın elektrolitik bozunmasından dolayı civanın çoğunlukla indirgeme işlemlerinde kullanılmasıdır.

Şekil 2.1.'de damlayan civa elektrot ile elde edilen tipik bir polarogram görülmektedir. Polarogramda civanın bir damlama süresi içinde elektrot yüzeyindeki büyüme nedeniyle oluşan akım değişimi kolaylıkla farkedilmektedir.



Şekil 2.1. Örnek bir d.c. polarogramı

Genel olarak bir polarogramı karakterize etmek için iki parametre kullanılır, yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ve sınır akımı i_s . Adsorpsiyon ve kinetik karmaşıklıklar olmadığında akım platosunun yüksekliği Ilkovic eşitliği ile verilir (Mills et al.,1971).

$$i_d = 607 n m^{2/3} t^{1/6} D^{1/2} C_0$$

d indisi, maddenin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonunun yalnızca difüzyona bağlı olduğunu belirtir.

i_d : Bir damla süresi içinde ölçülen ortalama difüzyon sınır akımı (μA),

n : Elektrot tepkimesinde mol başına aktarılan elektron sayısı,

m : Cıvanın kapilerden akış hızı (mg/s),

t : Damlama süresi (s),

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/s),

C_0 : Madde derisimi (mmol/l)

Eğer elektron aktarım tepkimesi tersinir ise, polarografik dalga modifiye Nernst eşitliği ile tanımlanabilir (Heyrovsky and Kuta, 1966).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{ox}} D_{\text{red}}}{f_{\text{red}} D_{\text{ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

f_{ox} ve f_{red} , yükseltgen ve indirgen maddelerin aktivite katsayılarıdır. Eğer $i = (1/2) i_d$ ise eşitlik;

$$E = E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{ox}} D_{\text{red}}}{f_{\text{red}} D_{\text{ox}}}$$

dir. $E_{1/2}$ difüzyon akımının yarısına karşılık gelen akımın aktığı gerilim değeri olup yarı dalga gerilimi olarak tanımlanır. Her iyon için belli deney koşullarında değişmez bir değer olduğundan nitel analizde kullanılır (Delehay, 1972).

Doğru akım polarografisi yönteminin doğruluğu ve duyarlılığı, artık akımın büyüklüğüne bağlıdır. Artık akım, çözelti içinde bulunan safsızlıklardan ve elektrot yüzeyi ile ortamdaki iyonlardan oluşan çift tabakanın bir kapasitör gibi davranması sonucu kapasitörün boşalması sırasında akan akımdan kaynaklanır. Cıva damlasının büyümesiyle artık akım da büyüyeceğinden bu yöntemle ancak incelenecek maddelerin 10^{-2} - 10^{-5} M arasındaki derişimleriyle çalışılabilir. Ayrıca bu yöntemin ayırma gücü de azdır. Yarı dalga gerilimleri arasında 100 mV'dan daha az bir gerilim farkı olan maddelerin karışımlarıyla çalışılmaz. Bu

güçlükler, puls polarografisi ve diferansiyel puls polarografisi gibi yöntemler kullanılarak bir ölçüde ortadan kaldırılır. Bütün bu yöntemler, temelde aynı olmakla beraber duyarlılığı artırmak amacıyla bazı özel elektronik devrelerin kullanıldığı yöntemlerdir. Bu devreler yardımıyla maddenin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu oluşan faradayik akım bileşeni (i_f), civa damlası çevresindeki çift tabakanın yüklenmesi sırasında oluşan kapasitif akım (i_c) bileşeninden ayrılmıştır. Böylece doğru akım polarografisi ile yapılan analizde, civa damlasının büyümesi ve kapasitif akımın oluşması sonucu ortaya çıkan güçlükler azaltılmaya çalışılmıştır (Bard and Faulkner, 1980).

2.2.Puls Teknikleri

2.2.1.Normal Puls Polarografisi

Puls polarografisi analitik kimyada kullanılan en duyarlı yöntemlerden biridir. Bu yöntem ilk kez Barker ve Gardner tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde, damlayan civa elektroduna damlanın düşmesine yakın bir zamanda bir gerilim pulsu uygulanır. Damlayan civa elektroduna uygulanan pulslar, sabit bir başlangıç gerilimi üzerine, seçilen tarama hızı ile belirlenen bir hızla gittikçe büyüyen genlikli gerilimler halinde bindirilirler. Böylece elektrot yüzeyinde ihmal edilebilir miktarda elektroliz meydana gelirken, civa damlası ömrünün çoğu için temel bir gerilimde (E_1) tutulur. Bu sabit bekleme periyodundan sonra ($t-T$), damlanın başlangıcındaki gerilim yaklaşık 50-60 milisaniyelik bir periyot için belli bir puls gerilimine (E) aniden atlar. Puls süresi (T) sonunda gerilim tekrar E_1 değerine düşer. E büyüyüp belli bir değere ulaştığında ilgilenilen faradayik tepkime başlar. Tepkime gerilimine ulaşıldığında, elektrot tepkimesi, tepkime hızından daha başka olaylar tarafından (difüzyon, çözelti tepkimeleri gibi) kontrol edilinceye kadar, akım gerilimle artar. Tepkime difüzyonla sınırlandığında akım sabit kalır. Bekleme periyodundaki elektroliz ihmal

edilebildiğinden, çözeltinin başlangıç derişimi puls uygulanıncaya kadar korunur. Bu yöntemde doğru akım polarografisinde elde edilen polarogramlara benzer bir polarogram elde edilir. Plato bölgesinde ölçülen faradayik akım şu eşitlikle verilir(Bard and Faulkner, 1980);

$$i_d = \frac{n F A D^{1/2} C_0}{\pi^{1/2} \tau^{1/2}}$$

Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi puls süresi içinde kapasitif akım, faradayik akıma göre daha hızlı bir biçimde azalır. Damlanın düşmesine yakın bir zamanda ölçülen akım faradayik akımdır. Bu yöntemde puls, damla düşmeden 50-60 msan önce damlaya uygulanır, akım ise pulsun son 15-20 msan.'de ölçülür. Bu zaman aralığında kapasitif akım hemen hemen sifıra yaklaştığından ölçülen akımın yaklaşık tümü faradayik akımdır.

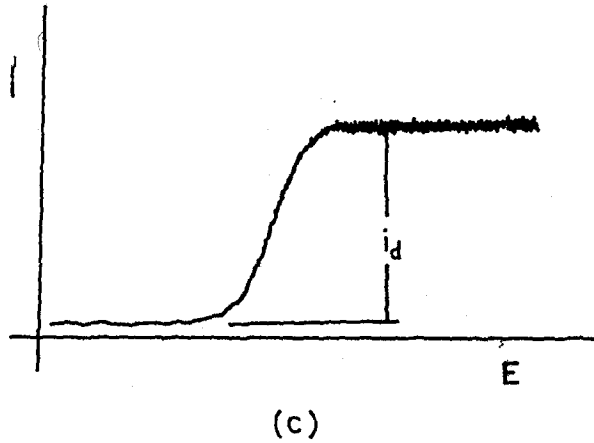
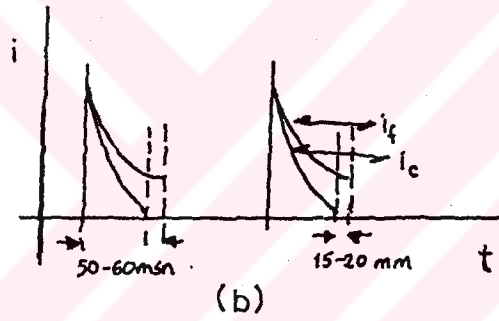
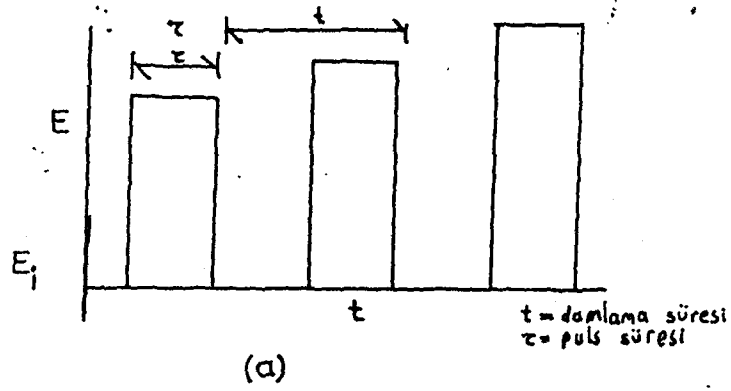
D.C. polarografi ile karşılaştırıldığında, bu yöntemin duyarlılığı 6-7 kat daha iyidir. Kapasitif akımın eliminasyonu ile daha iyi bir duyarlık sağlanmıştır (Willard et al., 1981).

2.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi

Normal puls polarografisinden daha duyarlı bir yöntem olan diferansiyel puls polarografisi, doğru akım polarografisinin duyarlılığını ve ayırma gücünü artırmak amacıyla geliştirilmiştir(Parry and Osteryoung, 1965). Yaklaşım normal puls polarografisine benzer, fakat bazı temel farklılıklar vardır.

Bunlar sırasıyla;

a) Damla ömrünün büyük bir kısmında uygulanan temel gerilim damladan damlaya sabit değildir. Elektroda uygulanan gerilim programı doğru akım polarografisinde olduğu gibi zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim değerinin üzerine bindirilmiş ve damlama zamanının (0,5-4 san) sonuna doğru



Sekil 2.2. a)Puls polarografisinde sisteme uygulanan gerilimin zamanla değişimi
b)Sistemde oluşan faradayik akım ve kapasitif akımın zamanla değişimi
c)Örnek bir puls polarogramı

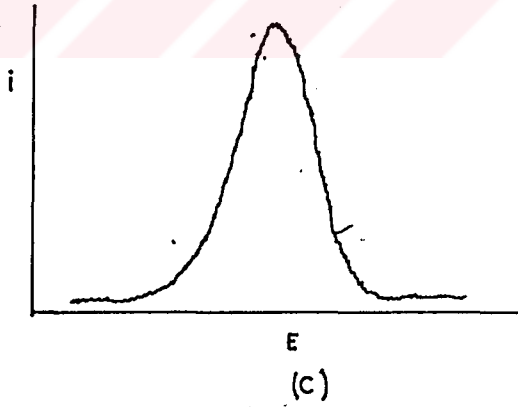
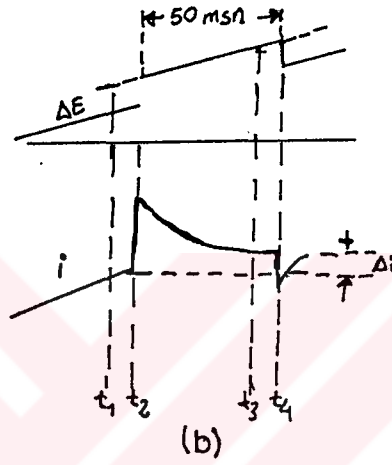
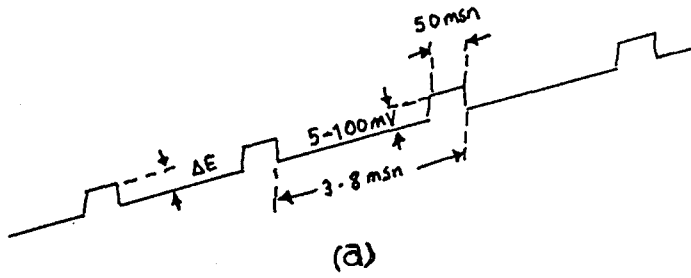
gelen 5-100 msan süreli gerilim pulslarından oluşmaktadır.

b) Puls yüksekliği sadece 10-100 mV'dur ve gittikçe artan gerilim pulsları yerine, uygulanan temel gerilim üzerine sabit gerilim pulsları şeklinde yüklenir.

c) Bir damla ömrü boyunca biri puls uygulanmasından hemen önce (t_1), diğeri uygulanan pulsdan hemen sonra (t_3) olmak üzere iki akım ölçümü yapılır.

d) Deney sırasında uygulanan gerilime karşı t_3 ve t_1 zamanlarında ölçülen akımların farkı [$i(t_3)-i(t_1)$] farkı kaydedildiğinden pik şeklinde bir polarogram elde edilir (Bard and Faulkner, 1980).

Polarografik yöntemde ölçülen akım kapasitif akım (i_c) ve faradayik akımı (i_f) içerir. Ancak elektroaktif maddenin elektrotteki tepkimesi sonucu oluşan akımı (faradayik akım) duyarlı bir biçimde ölçebilmek için kapasitif akımın toplam akıma katkısının az olması istenir. Kapasitif akım puls süresinden bağımsızdır ve puls süresince çok hızlı bir biçimde azalır. Faradayik akım ise puls süresine bağlıdır ve kapasitif akımın puls süresince azalması kadar hızlı değildir. Kapasitif akımın etkisini en az düzeye indirmek için puls süresi uzun tutularak i_f/i_c oranının mümkün olduğu kadar büyük olması sağlanır. Eğer puls süresinin ikinci yarısında akım ölçülürse kapasitif akımın ölçülen akım değerine katkısı yaklaşık tümüyle giderilmiş olur.



Sekil 2.3. a) Diferansiyel puls polarografisinde sisteme uygulanan gerilimin zamanla değişimi,

b) Sistemde oluşan akımın zamanla değişimi, burada t_1 ve t_3 akımın ölçüldüğü zamanı, t_2 pulsun uygulandığı zamanı ve t_4 pulsun kaybolduğu zamanı göstermektedir.

c) Örnek bir diferansiyel puls polarogramı,

3. KÖMÜRDEKİ KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER

Bugüne kadar çeşitli araştırmacılar tarafından önerilen yapı modelleri kömürün karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içeren büyük moleküllerden oluştuğunu göstermektedir. Bu karmaşık moleküller aromatik, alifatik, olefinik ve heterosiklik yapıda olabilirler. Kömürdeki kükürtlü bileşikler bugüne kadar (a) doğrudan spektrometrik ve kimyasal analizle, (b) ılımlı sıcaklık ve basınçta depolimerizasyonla, (c) yüksek sıcaklık ve basınçta depolimerizasyonla, (d) kömür yapısına benzetilmiş maddeler ile yapılan çalışmalarla incelenmiştir. Değişik kömürlerde toplam kükürt oranı % 0,2-10 arasında değişmektedir. Ancak kömürlerin çoğunda bu oran % 1,0-4,0 arasındadır.

Kömürdeki kükürtlü bileşikler genel olarak, organik ve inorganik olmak üzere iki grupta sınıflandırılır. Organik kükürt kömürün hidrokarbon yapısına bağlıdır. İnorganik kükürt ise hidrokarbon yapısı dışındadır. İnorganik kükürt demir sülfürler ve sülfatlar şeklinde bulunur. Demir sülfür iki farklı kristal yapıdadır. Bunlar yoğunluğu $4,87 \text{ g/cm}^3$ olan rombik yapıdaki markasit ile yoğunluğu $5,0 \text{ g/cm}^3$ olan kübik kristal yapıya sahip pirittir. Pirit 700°C üzerinde bozunurken, markasit $450-500^\circ\text{C}$ 'de sülfüre dönüşür (Schwab and Philinis, 1947). Sülfat kökürdü ise demir, kalsiyum ve baryum sülfatlar şeklindedir. Bunun dışında inorganik kükürt olarak kömürde çok az miktarda serbest kükürt bulunur (Attar, 1978).

Kömürdeki organik kükürt, çoğunlukla merkaptanlar veya tiyoller (R-SH), sülfürler (R-S-R), disülfürler (R-S-S-R) ve tiyofenik yapılarda bulunur (Nishioka et al., 1986). Disülfür ve merkaptanlar bitümlü kömürlerde fazla bulunmazlar. Ancak linyit gibi düşük kaliteli kömürlerde bu türler esas organik kükürt içeriğini oluştururlar. Bitümlü kömürlerdeki kükürt tekli ve çoklu tiyofenik halkalar şeklindedir (Meyers, 1982).

Amerikan ve İngiliz Standartlar Enstitülerinin yayınlarına göre kömürdeki kükürtlü bileşikler şu şekilde sınıflandırılmıştır; (1) sülfat kükürdü: kaynamakta olan 5N HCl içinde çözünen sülfatın kükürt eşdeğeridir, (2) piritik kükürt: kaynamakta olan 2N HNO₃ içinde çözünen demirin kükürt eşdeğeridir, (3) organik kükürt: toplam ve inorganik kükürt arasındaki farktan bulunmaktadır. Düşük kükürtlü kömürlerde organik kükürdün toplam kükürde oranı en fazladır ve kükürt miktarı arttıkça bu oran düşer. Ayrıca inorganik/organik kükürt oranı çeşitli kömürlerde 4:1'den 1:3'e kadar değişmektedir. Ancak bu oran genellikle 2:1'e yakındır (Attar and Corcoran, 1977).

Kömür yapısındaki kükürt içeren bileşiklerin ayrılması için üç farklı teknoloji uygulanabilir. (1) Kömürden (yoğunluk 1,2- 1,6 g/cm³) piritin (yoğunluk 5,0 g/cm³) yoğunluk farkı esas alınarak ayrılması mümkündür, (2) Kömür sıkıştırıldığı zaman markasitin büyük bir kısmı uzaklaşır, (3) Kömüre uygulanan termal işlemlerle kükürt ayrılabilir. Fakat bu işlem inorganik ve organik matriks arasında istenmeyen reaksiyonlara neden olabilir. Bu nedenle basınç uygulayarak ya da yoğunluk farkına göre ayırma yöntemleri en uygun olanlardır.

Temel olarak kömürdeki kükürtlü bileşiklerde kükürdün organik fonksiyonel gruplar arasında dağılımı, inorganik ve organik matriks arasındaki yapısal ve kimyasal ilişkiler ile diğer reaktiflerle (örneğin hidrojen ile) kükürt içeren grupların reaksiyonları çok önemlidir.

Kömürdeki kükürtlü bileşiklerin belirlenmesinde en uygun yöntem kömürün ön işlemler uygulanmadan incelenmesidir. Ancak en az bilgi bu yöntemle elde edilebilmiştir. Kömürün parçalanma ürünlerinin incelenmesiyle daha ayrıntılı

bilgi edinilebilir. Ancak ürünlerin yapısı kullanılan parçalama yöntemine bağlıdır. Kömürün doğrudan spektroskopik incelenmesinde IR, Raman ve UV teknikleri kullanılır. Kükürtlü yapıların IR pikleri zayıf olduklarından duyarlı bir inceleme yapmak güçtür. Raman spektroskopisinin kükürtlü yapılar için daha duyarlı olacağı düşünülerek Raman spektrumu alınmış, ancak önemli bir gelişme kaydedilememiştir. Seçimli reaktiflerle kükürtlü fonksiyonel grupların reaksiyonu kömür analizinde başarılı sayılabilir (Attar and Corcoran, 1977).

Kömürün depolimerizasyonu hidrojenasyon, piroliz, oksidasyon ve çeşitli reaktif çözücüler kullanılarak yapılmıştır. Kömürdeki kükürtlü bileşiklerin yapısını incelemek için en çok kullanılan depolimerizasyon yöntemleri piroliz ve hidrojenasyondur. Kömürün pirolizinden elde edilen katrandaki kükürtlü bileşikler arasında tiyofenler ve sülfürler en fazla orandadırlar. H₂S ile düşük molekül ağırlıklı merkaptanlar ve sülfürlerin uçucu olduğu bulunmuştur. Kömürün hidrojenasyonundan elde edilen kükürtlü bileşikler H₂S ve tiyofenlerdir. Bitümlü kömürlerde tiyofenlerin organik kükürdün %40-70'ini oluşturduğu bulunmuştur (Attar, 1978).

Kömürdeki kükürtlü bileşiklerin endüstriyel amaçla ayrılmasında daha çok inorganik kükürtlerin giderilmesine çalışılmıştır. Bu ayırma sırasında daha önce bahsedilen yoğunluk farkından yararlanma veya basınç uygulama gibi fiziksel yöntemler kullanılır. Kömürde bulunan organik kükürtlü yapıların belirlenmesi inorganik kükürtlü yapı türlerine oranla daha çok önem taşır. Bu nedenle organik kükürtlü yapıların desülfürizasyonu yöntemlerinin geliştirilmesine çalışılmıştır (Khory, 1980).

Kömürün alkollerle ekstraksiyonu süperkritik koşullarda yapıldığında kükürtlü bileşiklerin kömür matriksinden seçimli olarak uzaklaştırıldığı bulunmuştur. Ekstraksiyon ortamına KOH gibi kuvvetli inorganik bazlar eklendiğinde

desülfürizasyon verimi artmaktadır(Ross and Blessing, 1979; Amestica and Wolf, 1984; Chen et al., 1985). Bunun nedeni süperkritik koşulları oluşturan yüksek sıcaklık ve basınçta alifatik alkollerin bazılarla etkileşmeleridir(Makabe et al., 1978).

Gözenekli bir yapıya sahip olan kömürdeki gözenekler içinde daha zayıf bağlı moleküller bulunur. Normal koşullarda çözücü sıvı olarak etkidiginden gözenekli yapılar içindeki çözünmesi mümkün olan moleküller, çözücünün yoğun olması nedeniyle gözenekler içerisinde hapsolunmuş olarak kalırlar. Süperkritik koşullarda ise sıvı çözücüye oranla daha az yoğunlukta bulunan çözücü, basıncın da etkisiyle gözenek yapısı içerisine kolayca girer ve çözünmeyi artırır. Ayrıca süperkritik etkileşim sırasında bazı bileşenlerin çözücüyle kimyasal reaksiyona girmesi de olasıdır(Pullen, 1981). Süperkritik etkileşim sırasında sadece fiziksel ekstraksiyon meydana gelirken, kritik sıcaklığın altında ise termal kırılmalar olduğu gözlenmiştir(Yürüm et al., 1986). Genellikle süperkritik gaz basıncının artırılması çözünürlüğü artırmaktadır. Süperkritik etkileşimin gerçekleştiği sıcaklıklar, çeşitli çözücüler için bozucu destillemenin olduğu sıcaklığın altındadır(Bartle et al., 1975).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Süperkritik Ekstraksiyon İle Desülfürizasyon Deneyleri

4.1.1. Deney Düzenegi

Deneylerde kullanılan Beypazarı linyiti öğütülerek 65 mesh U.S. elekden elendi, sonra azot atmosferinde saklandı. Desülfürizasyon işlemi PS304 tipi paslanmaz çelikten yapılmış iç çapı 2 cm, dış çapı 3 cm ve hacmi 15 ml olan küçük otoklavlarda yapıldı. Otoklav sıcaklığı Fe-konstantan ısı çifti kullanılarak kontrol edildi(Tuğluhan, 1987).

4.1.2. Süperkritik Etkileşim Deneyleri

Süperkritik etkileşim deneylerinde etanol-NaOH, etanol-Ca(OH)₂ ve saf etanol çözücü sistemleri ile desülfürizasyon gerçekleştirildi. Sabit buhar yoğunluğunu sağlayabilmek için her deneyde 15 gr etanol kullanıldı. Daha yüksek buhar yoğunlukları fazla basınç oluşturması nedeniyle kullanılmadı. NaOH ve Ca(OH)₂ miktarları baz/liniyit oranı 0,5 olacak şekilde alındı. Deneyler azot ortamında yapıldı ve bütün deneylerde etanol/liniyit oranı 20 olarak sabit tutuldu. Süperkritik etkileşimde otoklav iç sıcaklığınının 245°C olması sağlandı. Ekstraksiyon işlemi otoklav bu sıcaklığa ulaştıktan sonra bir saat süreyle yapıldı. Bu süre sonunda musluk suyu ile oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Katı ve sıvı ekstraksiyon ürünleri mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek birbirinden ayrıldı. Katı ürün %1'lik HCl çözeltisiyle nötralleştirildikten sonra destile su ile yıkandı. Etüvde kurutulmuş katı üründen verim hesabı şu eşitlikle yapıldı:

$$\% \text{ Verim} = \frac{w_1 - w_3}{w_1} \times 100$$

w_1 : süperkritik etkileşimden önceki linyit ağırlığı (g),

w_2 : süperkritik etkileşim sonunda elde edilen kurutulmuş katı ürünün ağırlığı (g),

4.2. Sıvı Kromatografik Deneyler

Sıvı kromatografisi deneyleri içine 40 g silikajel doldurulmuş çapı 2,3 cm ve boyu 43 cm olan bir cam kolonda yapıldı. Her işlemde süperkritik etkileşimden elde edilen yaklaşık 0,4 g ağırlığındaki sıvı ürün kolona yüklendi. Kolonda çözücü akış hızı sabit tutulup fraksiyonlar toplandı. Bu işlemde çözücü olarak saf metanol, saf kloroform ile %10, %50, %75 metanol içeren metanol-kloroform karışımları kullanıldı.

4.3. IR Spektroskopisiyle Yapılan Çalışmalar

Süperkritik etkileşim sonunda elde edilen katı ve sıvı örnekler ile sıvı örneklerin silikajel kolonundan geçirilmesiyle elde edilen fraksiyonların IR spektrumları Hitachi 270-30 Model IR spektrometresiyle kaydedildi. Katı örneklerin spektrumu linyit/KBr oranı 1/100 olarak sabit tutulan ve spektroskopik saflıkta KBr kullanılarak hazırlanan tabletlerle alındı. Spektrumu alınacak sıvı örnekler ve kromatografik işlem sonucunda elde edilen fraksiyonlar önce kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen katı kısımlar yukarıda belirtilen oranda KBr ile karıştırılarak tabletler yapıldı, daha sonra bunların spektrumları kaydedildi.

4.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

4.4.1. Deneysel Ortam

Polarografik çalışmalarda, çözümlenmiş olan oksijenin de elektrot tepkimesine girerek indirgenmesi sözkonusu olduğundan, ortamda çözümlenmiş oksijenin bulunması istenmez. Ayrıca çözücü olarak asetonitril kullanıldığından elektrot tepkimesiyle oluşan ürünlerin kararlılıklarını sağlamak amacıyla elektrokimyasal deneyler, hem oksijenden hem de sudan arıtılmış azot ortamında yapıldı. Elektrokimyasal çalışmaların yapıldığı hücrelerin çalışmalara hazırlanması ile karşılaştırma elektrodun ve karşıt elektrodun hazırlanması gibi deney öncesi işlemlerde de arıtılmış azot atmosferi kullanıldı. Ayrıca destillenmiş çözücü, destek elektroliti ve sözü geçen elektrotlar da arıtılmış azot atmosferinde saklandı.

4.4.2. Azot Arıtma Yöntemi

Kullanılan "Habaş" marka azot gazı yeterince saf olmadığından, azot arıtma düzeniği yardımıyla artırıldı. Bu düzenek BTS katalizörü, sülfürik asit, potasyum hidroksit ve fosforpentaoksit içeren kolonlardan oluşturuldu.

BTS katalizörünü aktiflemek amacıyla, diğer kolonlarla bağlantısı kesilerek 150°C'ye ısıtılan BTS kolonundan 1-2 ml/dk akış hızında H₂ gazı geçirildi. Kolonun ısıtılması, kolonun dış yüzeyine sarılan direnç telleriyle bağlantılı olan bir varyak kullanılarak yapıldı. Aktiflenme işlemi tamamlandıktan sonra, kolonun sıcaklığı düşürüldü ve kolonda kalabilecek fazla H₂ gazını süpürmek için kolondan N₂ gazı geçirildi. Daha sonra BTS kolonunun diğer kolonlarla bağlantısı yapıldı (Özyörük, 1979).

Azot gazı içindeki oksijen 120°C'de BTS katalizörüyle tepkimeye girerek indirgendiğinden, katalizör kolonunun sıcaklığı 120°C'de tutuldu. Düzenekdeki sülfürik asit, potasyum hidroksit ve fosforpentoksit içeren diğer kolonlarda ise N₂ gazının içerdiği su tutuldu. Azot gazının akış hızını ayarlama için sülfürik asit

kolonundan yararlanıldı. Ayrıca bu kolonun önüne ve arkasına koyulan ve içinde cam pamuğu bulunan boş kolonların ileri ve geri yöndeki sülfürik asit sıçramalarına karşı tuzak görevi yapacağı düşünüldü.

4.4.3. Cam Aletlerin Temizlenmesi

Ölçümde kullanılan cam aletler, özellikle ölçüm hücresi, sırası ile destile su, etanol, aseton ve tekrar destile su ile yıkanıp sırasıyla bazik $KMnO_4$, HCl , asidik $K_2Cr_2O_7$ 'li yıkama çözeltisi ve damıtık su içerisinde birer gece bekletildi. Sonra vakum altında $100^\circ C$ 'de kurutularak kullanıldı.

4.4.4. Civanın Temizlenmesi

Çalışma elektrodunda kullanılan civa, önce birkaç kez aseton ile sonra birkaç kez su ve $KMnO_4$ çözeltisi ile yıkanıp kurutulduktan sonra HNO_3 çözeltisi ile asit çözeltisi berrak hale gelene kadar muamele edildi. Bu işlemlerden geçirilen civa kurutma kağıdı ile kurutulduktan sonra, çok ince bir elek yardımı ile çok küçük parçalara ayrılarak içinde N/5'lik HNO_3 çözeltisi bulunan yaklaşık 1m uzunluğunda ve 5 cm çapında bir kolondan 4-5 kez geçirildi. Böylece civanın hemen hemen tümünün nitrik asit çözeltisiyle teması sağlandı. Aynı işlem civanın içinde asit çözeltisi kalmayınca kadar damıtık su ile tekrarlandı. Daha sonra civa süzgeç kağıdı ile kurutuldu.

4.4.5. Çözücünün Özellikleri ve Saflaştırılması

Genel olarak organik maddelerin su içinde çözünürlükleri çok azdır. Bu nedenle, çok iyi saflaştırılan ve uzun zaman bozunmadan saklanabilen asetonitril organik bileşiklerin elektroindirgeme ve elektroyükseltgeme tepkimeleri için çok uygun bir çözücüdür. Asetonitrilin $20^\circ C$ 'de dielektrik sabiti 37,5, buhar

basıncı 70 torrdur. Çözücünün yüksek dielektrik sabiti, destek elektrolit olarak kullanılan bazı organik tuzların çözünürlüğünü de artırarak, elektriksel iletkenliğin artmasına neden olur.

Deneylerde kullanılan MERCK marka asetonitril (%99) aşağıdaki beş adımda çok dikkatli bir biçimde saflaştırıldı(Walter and Ramaley, 1973):

- I- Ham asetonitrile 2 gr CaH_2 /lt eklenerek destile edildi,
- II- Birinci destilasyon ürününe 10 gr AlCl_3 /lt konularak destile edildi,
- III-İkinci destilasyon ürününe (10 gr KMnO_4 + 10 gr Li_2CO_3)/lt eklenerek destile edildi,
- IV- Üçüncü destilasyon ürününe 15 gr KHSO_4 /lt konulup destile edildi,
- V-Dördüncü destilasyon ürününe 2 gr CaH_2 /lt konulup son destilasyon yapıldı.

Bütün basamaklar azot atmosferi altında ve dışı gümüş aynası ile kaplı fraksiyonlu destilasyon kolonunda yapıldı. Destilasyona başlamadan önce bu kolona vakum pompası ile bir gün vakum uygulandı. Ayrıca çözücünün destilasyonu için kullanılan balonlar çözücü konulmadan önce vakum altında birkaç saat 100°C 'nin üzerinde ısıtılıp yine vakum altında soğutuldu. Böylece oksijen ve sudan arıtılan balonlara daha sonra azot atmosferinde çözücü konuldu. Destilatlar alınmaya başlamadan önce çözelti geri soğutucu altında yaklaşık 1,5 saat kaynatıldı. Her basamakda ilk ve son 100-150 ml'lik destilatlar atıldı. İkinci kademedede susuz süblime AlCl_3 kullanıldı. KHSO_4 ise destilasyondan önce vakumda ısıtılarak iyice kurutuldu. Her basamakdaki saflaştırma, destilatın UV spektrumu alınarak kontrol edildi. Destilasyon işlemleri sonunda elde edilen asetonitrilde 196 nm 'ye kadar hiç absorpsiyon gözlenmedi. Litresinde 0,1 mol tetra-n-butilamonyum perklorat (TBAP) içeren temizlenmiş asetonitril çözeltisiyle polarografik çalışmalarda +0,4 V ile -3,0 V arasında çalışılabileceği gözlemlendi. Saflandırılan asetonitril azot atmosferinde özel bir balonda saklandı.

4.4.6 Destek Elektrolit

Bu çalışmada destek elektrolit olarak TBAP kullanıldı. Bu tuz perklorik asidin (Merck) tetra-n-butilamonyum hidroksit (BDH su içinde %40'lık çözelti) ile tepkimesi sonucu elde edildi. Destek elektrolit tuzu $H_2O-C_2H_5OH$ (1:9) karışımında kristallendirilerek yüksek vakum altında $120^{\circ}C$ 'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde saklandı.

4.4.7. Elektrotlar ve Elektrotların Hazırlanması

Elektrokimyasal deneylerde karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodu kullanıldı.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan civa daha önce anlatıldığı gibi arıtıldıktan sonra, civa haznesine bağlı bir kapilerden çözeltiye damlatıldı. Kapiler mekanik bir damla düşürücüye bağlanarak belli ve sabit sürelerle damlanın oluşup düşmesi sağlandı.

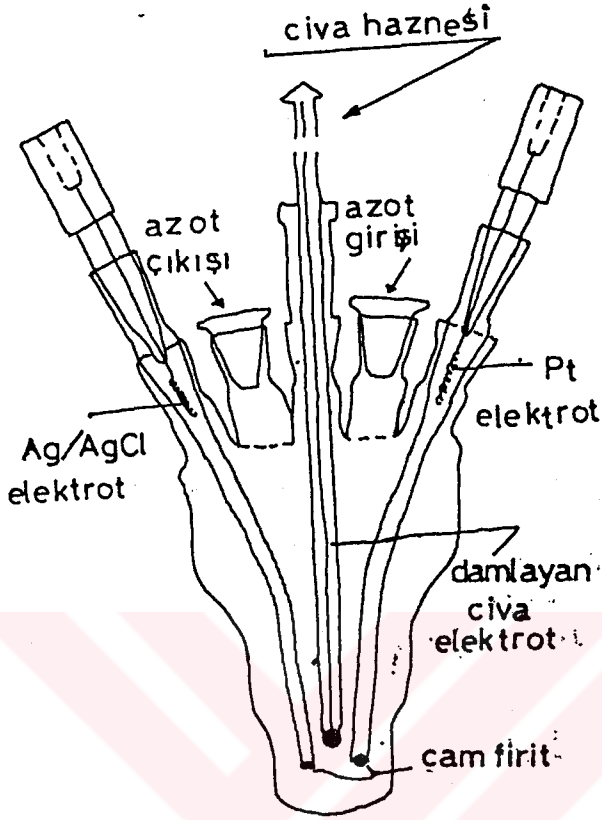
Karşılaştırma elektrodu olan Ag/AgCl elektrodu, bir gümüş elektrodun 0,1 N HCl çözeltisinde 2 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3-4 saat süre ile +2,1 V'da yapılan anodik elektrolizi sonunda hazırlandı. Bu elektrot, içinde TBAP'ın asetonitrildeki 0,1 N çözeltisi ve AgCl tanecikleri bulunan ayrı bir bölme içine yerleştirildi (Özyörük, 1979). Hücre çözeltisiyle elektrodun iç çözeltisi arasındaki iletişim, bölmenin alt kısmında bulunan gözenekli bir cam firit ile sağlandı. TBAP'ın asetonitrildeki 0,1 N'lik çözeltisi ve AgCl bulunan bir U borusunda azot ortamında bir hafta bekletildikten sonra kararlılık gösteren bu elektrot, kullanılmadığı süre içinde bu U borusunda saklandı.

Karşıt elektrot olarak kullanılan Pt tel elektrot da karşılaştırma elektrodunun bölmesinin benzeri olan ve içinde TBAP'ın asetonitrildeki 0,1 N çözeltisi bulunan bir bölmeye konuldu. Karşıt elektrot kullanılmadığı zaman, içinde destek elektrolit çözeltisi bulunan bir U borusunda azot ortamında saklandı.

4.4.8. Elektroliz Hücresi ve Hücrenin Hazırlanması

Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı beş girişi bulunan ve üst kısmı geniş olup alt kısmı dar olan bir cam hücrede yapıldı (Şekil 4.1). Bu girişlerden birine gaz giriş borusu, birine gaz çıkış musluğu ve diğer üç tanesine ise elektrotlar takıldı. Deneylerden önce, bölüm 4.4.3'de anlatıldığı gibi temizlenen hücre etüvde kurutuldu. Etüvden sıcak olarak çıkarılan hücrenin içine bir manyetik karıştırıcı balığı ve 25 ml çözücüde 0,1 N'lik derişimi sağlayacak şekilde destek elektrolit tuzu konuldu. Hücre girişlerine gaz giriş borusu ve ventil takıldı. Diğer girişler rodajlı kapaklarla kapatılıp hücreden bir süre azot gazı geçirildi. Daha sonra hücre ısıtılarak vakum yapıldı. Isıtma bir süre sonra kesilip hücre sıcaklığı oda sıcaklığı düzeyine inene kadar vakum yapılmaya devam edildi. Daha sonra vakum kesilip hücreye azot gazı gönderildi. Gazın fazlası ventil çıkışından dışarı atıldı. Bu vakum ve azot gazıyla süpürme işlemi birkaç kez tekrarlandı. Azot ortamına alınan hücre, böylece çözeltinin hazırlanmasına uygun bir duruma getirildi.

İncelenecek bileşikler azot ortamında hücreye konulup hücreden gaz geçişi devam ederken, otomatik büret içinde azot ortamında saklanan çözücü, gerekli hacimde (25 ml), büretin ağzı hücre içine iyice yerleştirildikten sonra hücreye aktarıldı. Daha sonra ventil hücreden çıkarılarak yerine rodajlı bir kapak takıldı. İncelenecek bileşik ve destek elektrolit tümüyle çözünene kadar hücre çözeltisi bir manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı.



Şekil. 4.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan ölçüm hücresi

Sıvı örneklerle çalışıldığında ise incelenecek madde bir mikropipet ya da Hamilton enjektör ile hücreye aktarıldı. Bu işlem sonucunda rodajlı kapaklar çıkarılıp bunlar yerine elektrotlar takılarak azot gazı geçişi kesildi. Elektrotlar hücreye alınırken karşılaştırma ve karşıt elektrotlarını saklandığı U borusundanda azot gazı geçirildi. Gerekli elektrot bağlantıları yapılan hücre elektrokimyasal çalışmalara hazır duruma getirildi.

4.4.9. Kullanılan Aletler

Elektrokimyasal çalışmalarda Princeton Applied Research (PAR) Model 174 A Polarographic Analyzer ile Houston Instrument Model 2000 Omnigraphic X-Y

kaydedicisi kullanıldı. IR spektrumları Hitachi 270-30 Model IR spektrometresiyle kaydedildi. Asetonitrilin destilasyon sırasındaki UV absorpsiyon değerlerinin okunmasında Carl Zeis PQ II spektrofotometresinden yararlanıldı.


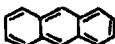



5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

5.1. Model Bileşiklerin Polarografik İncelenmesi

Kömürün yapısındaki kükürtlü organik yapıların belirlenebilmesi amacıyla, ön çalışma olarak kömür yapısında bulunma olasılığı fazla olan kükürtlü saf bileşiklerin polarografik incelenmesi yapılarak indirgenme pik gerilimleri (E_p) ölçüldü. Kömürdeki organik yapının çoğunlukla yüksek molekül ağırlıklı çok halkalı hidrokarbonlardan oluştuğu bilinmektedir (Petraakis and Grandy, 1980). Bu nedenle süperkritik etkileşim sırasında bu bileşiklerin de çözünerek sıvı ürüne geçmesi mümkün olduğundan bu özellikteki bazı aromatik bileşiklerin de polarografik incelenmesi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir. Alifatik merkaptanlar, alil sülfür, dimetil sülfür, alifatik disülfürler, tiyo glikol, tiyofen ve dibenzil gibi bileşiklerin ise çalışılan koşullarda indirgenme piki elde edilemedi.

Çizelge 5.1. Çalışılan model bileşiklerin Ag/AgCl elektroduna karşı ölçülen indirgenme pik gerilimleri

Bileşik	Formülü	$E_p(1)$	$E_p(2)$	$E_p(3)$
Difenildisülfür	Ph-S-S-Ph	-1,25	-	-
Dibenzildisülfür	(Ph-CH ₂ -S) ₂	-2,27	-	-
Dibenzotiyofen		-2,74	-	-
Tiyofenol	Ph-SH	-2,52	-	-
Tiyoasetanilit	Ph-NH-CS-CH ₃	-2,36	-2,55	-
Tiyokarbanilit	Ph-NH-CS-NH-Ph	0,00	-2,15	-2,58
Antrasen		-2,20	-	-
Naftalin		-2,80	-	-
Difenil	Ph-Ph	-2,82	-	-

Kömürdeki organik kükürt genellikle merkaptanlar veya tiyoller(R-SH), sülfürler(R-S-R), disülfürler(R-S-S-R) ile tiyofenik yapıdaki aromatik bileşikler şeklinde bulunduğundan(Attar and Corcoran, 1977) çalışılan model bileşiklerin bu yapılardan birini içermesine dikkat edildi.

5.2. Beypazarı Linyitinin Süperkritik Koşullarda Etanol ile Çözünürleştirilmesi ve Desülfürizasyonu

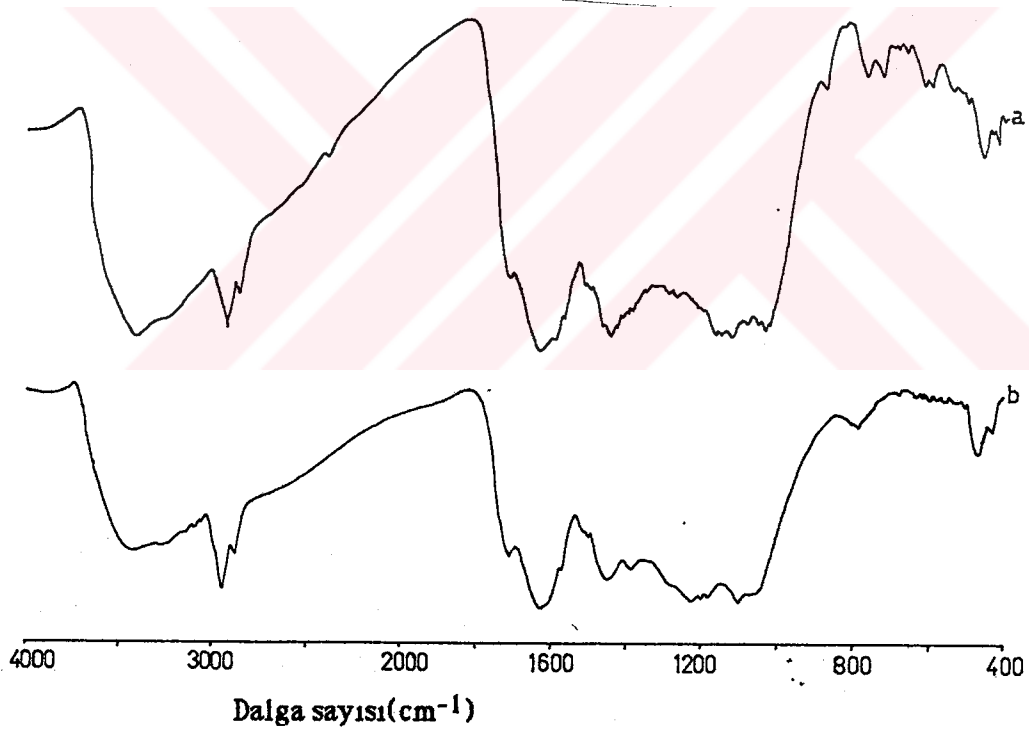
Beypazarı linyitinin süperkritik gaz ekstraksiyonu ile çözünürleştirilmesi ve desülfürizasyonunda çözücü olarak etanol-NaOH, etanol-Ca(OH)₂ ve saf etanol çözücü sistemleri kullanıldı. Bu çalışmada en yüksek verim etanol-NaOH çözücü sistemi kullanıldığında elde edildi. Bunun nedeni alkollerin bazlar eşliğinde daha kolay hidrojen transferi yapabilmelerindedir. Alkol-alkali etkileşiminden dolayı açığa çıkan hidrojen gazı çözünürlüğün artmasına neden olmaktadır(Makabe et al., 1978). Linyitdeki zayıf tiyoeterik (-C-S-) bağların bu koşullarda kırılıp hidrojenlenmesi oldukça kolaydır(Attar, 1978). Bilindiği gibi NaOH, Ca(OH)₂'dan daha kuvvetli bir bazdır. Dolayısıyla NaOH'in etanol ile etkileşimi sonucunda açığa çıkan hidrojen gazı daha fazla olacağından çözünürlüğün fazla olması beklenen bir sonuçtur. Bununla ilgili sonuçlar Çizelge 5.2'deki gibidir.

Çizelge 5.2. Süperkritik etkileşim deneylerinin verimleri

<u>Çözücü Sistemi</u>	<u>% Verim</u>
Etanol-NaOH	44,9
Etanol-Ca(OH) ₂	29,3
<u>Etanol</u>	<u>17,5</u>

Süperkritik etkileşim süresi: 1 saat, azot dolum basıncı: 1 atm, reaktör iç sıcaklığı: 245°C, etanol/linyit oranı: 20, baz/linyit oranı: 0.5

Süperkritik etkileşim sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürünlerin IR spektroskopik incelemeleri yapıldı. Bu incelemelerden süperkritik etkileşim sonucu kömür yapısında aşırı bozunmaların olmadığı görüldü. Maksimum verimin sağlandığı etanol-NaOH çözücü sistemi kullanılarak yapılan süperkritik ekstraksiyon sonucu elde edilen katı ürünün ve orjinal Beypazarı linyitinin 4000-400 cm^{-1} dalga sayıları arasında alınmış IR spektrumları şekil 5.1'de gösterilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi spektrumlar arasında aşırı bir farklılık yoktur. Etkileşim sırasında kömürün karakteristik organik yapısında aşırı bozunmaların olmadığı spektrumlar arasındaki benzerlikten anlaşılmaktadır.



Şekil 5.1. (a) Orjinal kömürün, (b) etanol-NaOH çözücü sistemi kullanılarak gerçekleştirilen süperkritik etkileşim sonucunda elde edilen katı artığın IR spektrumları

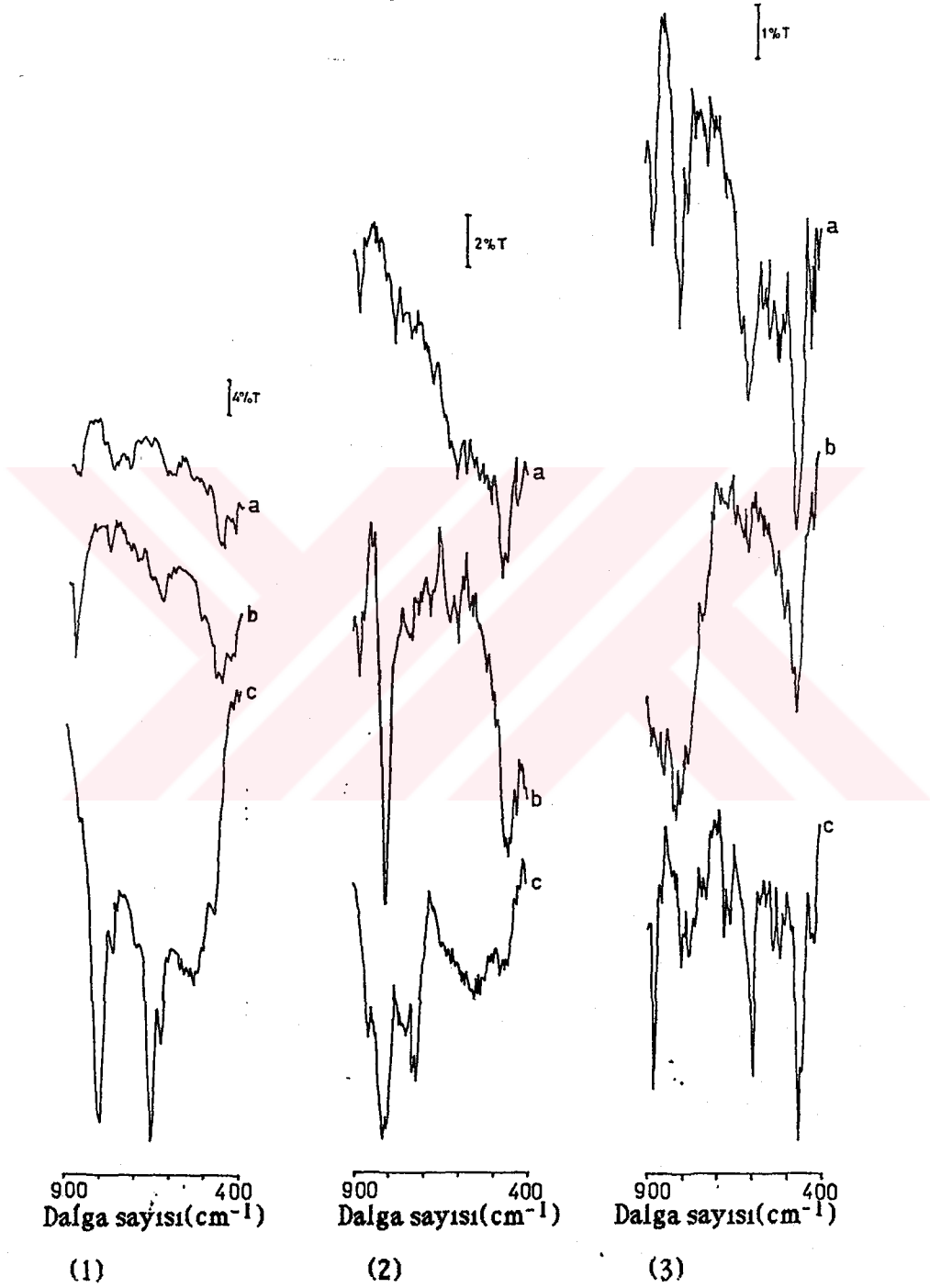
Kükürtlü bileşiklerin gerilme titreşimleri IR spektrumunun 400-700 cm^{-1} bölgesinde yer alır. Bu titreşimler Çizelge 5.3'de özetlenmiştir. (-C-S-) ve

(-S-S-) gerilme titreşimleri oldukça zayıf pik verdiklerinden bu titreşimlerin gözlenebileceği bölgelerin IR spektrumları genişletilerek kaydedildi.

Çizelge 5.3. Bazı organik kükürtlü bileşiklerin -S-S- ve -C-S- gerilme titreşimlerinin dalga sayıları (Bellamy, 1958)

<u>Gerilme Titreşimi Türü</u>	<u>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</u>
Disülfür -S-S-	400-500
CH ₃ -S	685-705
Primer RCH ₂ -S	630-660
Sekonder R'R''CH-S	600-630
Tersiyer R'R''R'''C-S	570-600

Etanol-NaOH, etanol-Ca(OH)₂ ve saf etanol çözücü sistemleriyle gerçekleştirilen süperkritik ekstraksiyonlardan elde edilen katı ve sıvı ürünler ile orjinal kömürün 400-900 cm⁻¹ arasındaki genişletilmiş spektrumları Şekil 5.2.1, 5.2.2 ve 5.2.3'de sırasıyla verilmiştir. Bu şekillerde etanol-NaOH çözücü sistemine ait spektrumun 40-100 %T arası, etanol-Ca(OH)₂ çözücü sistemine ait spektrumun 75-95 %T arası ve saf etanolün çözücü olarak kullanıldığı ekstraksiyon ürünlerine ait spektrumun ise 65-75 %T arası genişletilmiştir. Her üç ekstraksiyondan elde edilen katı ürünlerin spektrumu orjinal kömüre benzemektedir. Ekstraksiyonlardan elde edilen sıvı ürünlerin spektrumları karşılaştırıldığında etanol-NaOH çözücü sistemi ile yapılan ekstraksiyon sonucunda en şiddetli piklerin elde edildiği görülmektedir. Bu çözücü sisteminde verimin en fazla olması bu sonucu desteklemektedir. Ekstraksiyonlardan elde edilen sıvı ürünlerin kromotografik ayrılmalarıyla hazırlanan örneklerin polarografik incelenmesinde de etanol-NaOH ekstraksiyonunun



Sekil 5.2. (1) Etanol-NaOH, (2) etanol-Ca(OH)₂ ve (3) saf etanol çözücü sistemlerine ait (a) orijinal kömürün (b) katı ürünün (c) sıvı ürünün genişletilmiş IR spektrumları

çözünürleştirme ve desülfürizasyonunda en etkili sistem olduğu pik akımlarının karşılaştırılmasıyla belirlendi(Şekil 5.4, 5.5 ve 5.9).

Şekil 5.2.1, 5.2.2 ve 5.2.3'deki spektrumlarda 460 cm^{-1} civarında disülfür ve tiyollerin(-S-S-)(-C-S-) gerilme titreşimlerine, 620 ve 660 cm^{-1} civarlarında ise sırasıyla sekonder ve primer merkaptanların gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. Yapılan incelemelerden, baz kullanılmadan yapılan süperkritik ekstraksiyondan elde edilen sıvı üründe bu bölgede görülen piklerin şiddetlerinin çok zayıf olmasına rağmen sayılarının fazlalığı göze çarpmaktadır. Pikler saf dibenzotiyofen, dibenzildisülfür ve tiyofenolün IR spektrumlarının $400-900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki kısımlarıyla (Şekil 5.3) oldukça uyumludur. Bu durum baz kullanılmadan gerçekleştirilen süperkritik etkileşimde çözünme veriminin düşük olmasına rağmen sıvı ürüne geçen bileşik türünün artmasıyla açıklanabilir. Bu sıvı ürünlerin kromatografik ayrılmasıyla elde edilen örneklerin polarografik incelenmesi sonucu elde edilen veriler de bu sonucu desteklemektedir(Şekil 5.4, 5.5 ve 5.9). Chen ve arkadaşları sadece alkol kullanıldığında kömürün çözünürlüğünün ve desülfürizasyonunun zamanla ve sıcaklıkla arttığını gözlemişlerdir. Ancak bu çalışmacılar özellikle alkol ve bazlarla birlikte kullanıldığı etkileşimlerde desülfürizasyonu incelememişler ve sıvı üründeki kükürtlü bileşiklerin yapısal analizi üzerinde çalışmamışlardır (Chen et al., 1985). Alkol ve bazların birlikte kullanıldığı süperkritik etkileşimle desülfürizasyon işlemi ve bundan elde edilen sıvı ürünlerin kromatografik ayrılmayla ayrıntılı bir şekilde incelenmesi daha önce araştırılmıştır(Tuğluhan, 1987). Bu çalışmada da süperkritik etkileşim sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin kromatografik yöntemle ayrılan fraksiyonlarının polarografik ve IR spektroskopik incelemeleri yapılmıştır. Şekil 5.4'de etanol-NaOH ve Şekil 5.5'de ise etanol- Ca(OH)_2 çözücü sistemleriyle gerçekleştirilen süperkritik etkileşim deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin sırasıyla, (a) saf metanol, (b) %25, (c)

%50, (d) %90 kloroform içeren metanol ve (e) saf kloroform çözücü sistemleriyle özütlenmiş fraksiyonların polarogramları görülmektedir.

Süperkritik etkileşim sırasında NaOH ve Ca(OH)₂ kullanıldığında, polarogramlarda -2,07 V, -2,27 V ve -2,75 V civarlarında üç indirgenme piki

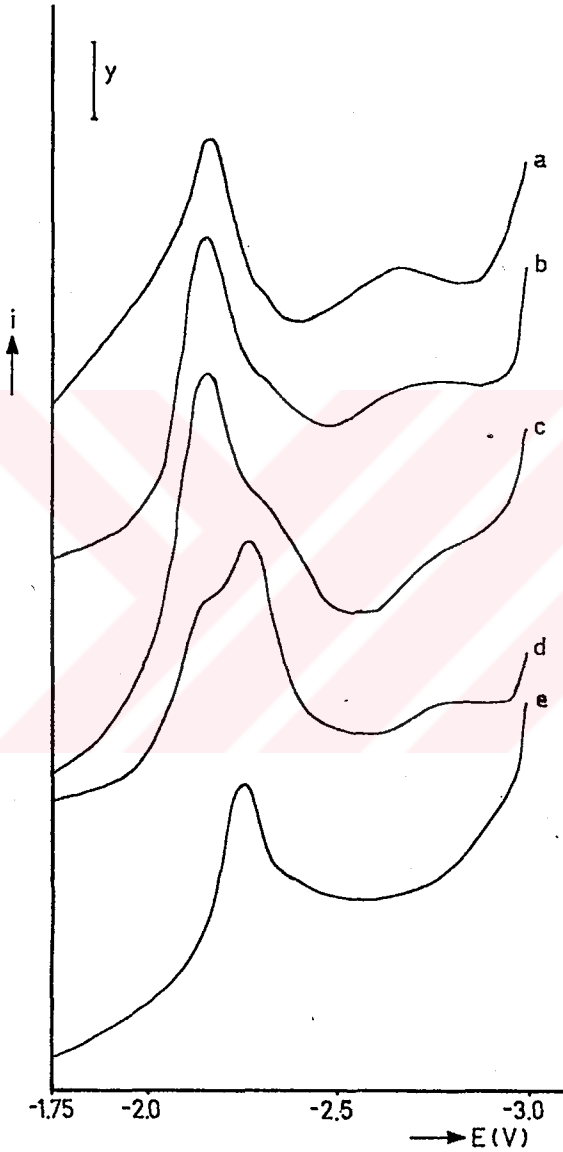


Şekil 5.3. (a)Tiyofenol, (b)dibenzildisülfür, (c)dibenzotiyofenin IR spektrumları

görülmektedir. Pik gerilimleri, çalışılan model bileşiklerin indirgenme pik gerilimleriyle karşılaştırıldığında -2,27 V'daki pikin dibenzildisülfür(ler)e, -2,75 V'daki pikin ise dibenzotiyofen(ler)e ait olduğu düşünüldü. Polarogramlardaki piklerin sadece bir tek bileşiğin indirgenmesine değil, bu bileşiğin yakın türevlerini de içine alan bir grup bileşiğin indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir. Piklerin geniş bir gerilim aralığında çıkmasının nedenlerinden biri de budur. Kömür yapısındaki çok halkalı aromatik yapıların diferansiyel puls voltametri ile belirlenmesine ait bir çalışmada da aynı yaklaşım yapılmıştır(Barte et al., 1982). Bu bileşiklerin uygun derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak çalışılan hücreye belirli miktarlarda eklenmiş ve her eklemeden sonra alınan polarogramlardan pik akımlarının düzenli olarak arttığı gözlenmiştir.

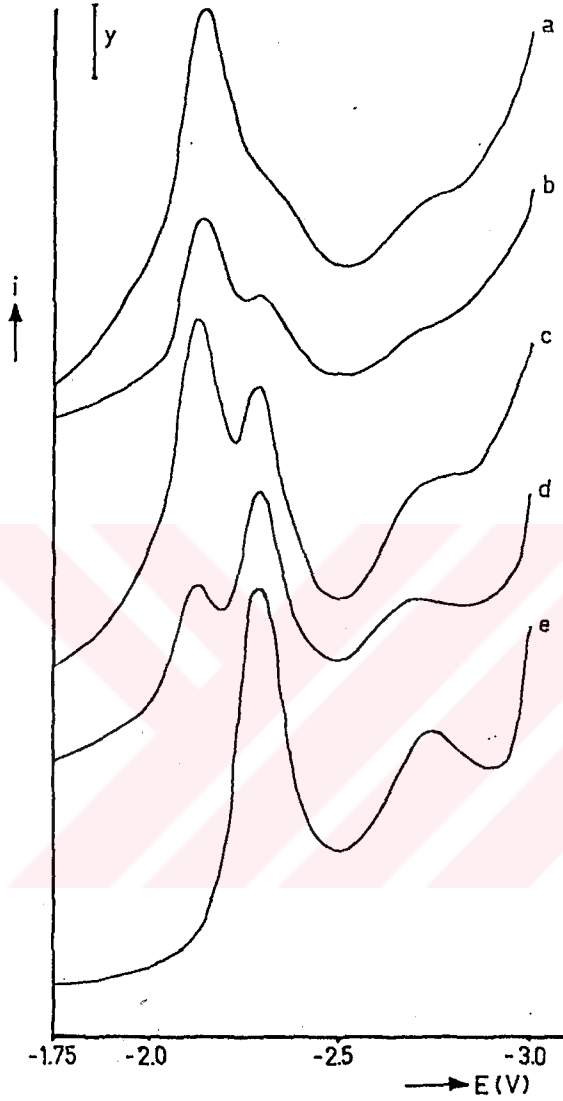
-2,07 V'daki pikin eldeki model kükürtlü bileşiklerden yararlanılarak açıklanması yapılamamıştır. Yapılan ekstraksiyon sonucu çok halkalı aromatik yapıların da çözünerek sıvı ürüne geçmesi mümkündür. Bu nedenle antrasen, naftalin ve difenil gibi model bileşiklerin polarografik incelenmesi de yapılmıştır(Çizelge 5.1). Elde edilen sonuçlar halka sayısı arttıkça indirgenme geriliminin azaldığını göstermektedir. Bu nedenle -2,07 V'daki pik dört veya daha çok halkalı bir gruba ait olmalıdır. Daha önce farklı çözücü/destek elektrolit sistemlerinde yapılan çalışmalardan (Mann and Barnes, 1970) ve kömürün yapısal analizi ile ilgili çalışmalardan (Pappin et al., 1987) yararlanarak bu pikin floranten(ler)e ait olduğunu söyleyebiliriz. Ancak bu bileşik bulunamadığından polarografik incelenmesi yapılamamıştır. Ayrıca bu pik akımının metanol/kloroform oranı arttıkça büyümesi (Şekil 5.4 ve 5.5) yapının polar olabileceğini düşündürmektedir. Bu polar yapı florantene bir heteroatomun girmesiyle oluşabilir.

Bu polarogramlarda kromatografik ayırmada kullanılan metanol/kloroform oranının azalmasıyla -2,27 V'daki dibenzildisülfür(ler)e ait pik akımının büyüdüğü görülmektedir. -2,75 V'daki dibenzotiyofen(ler)e ait pik akımında ise metanol/kloroform oranının değişmesiyle düzgün bir değişim görülmemektedir.



Şekil 5.4. 'Etanol-NaOH çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşim deneylerinden elde edilen sıvı ürünün (a) saf metanol , (b) %25, (c) %50, (d) %90 kloroform içeren metanol ve (e) saf kloroform çözücü sistemleriyle özütlenmiş fraksiyonlarının polarogramları

Y=0,65 μ A, Mod amp: a,b,c ved'de 50, e'de ise 25'dir



Sekil 5.5. Etanol- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşim deneylerinden elde edilen sıvı ürünün (a) saf metanol , (b) %25, (c) %50, (d) %90 kloroform içeren metanol ve (e) saf kloroform çözücü sistemleriyle özütlenmiş fraksiyonlarının polarogramları

a, c, d ve e'de $y=1,3 \mu\text{A}$, b'de ise $y=1,7 \mu\text{A}$.

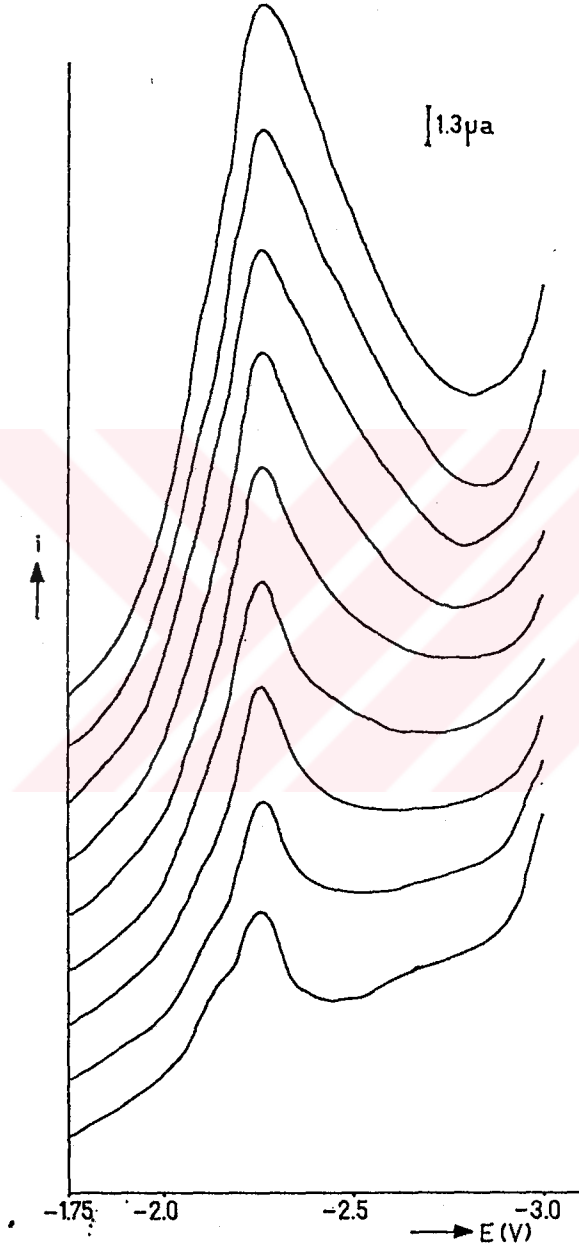
Dibenzildisülfürün metanol ve kloroformdaki çözünürlükleri karşılaştırıldığı zaman, kloroformdaki çözünürlüğünün metanoldeki çözünürlüğünden yaklaşık

20 kat daha büyük olduğu görülmüştür. Bu da -2,27 V'daki pikin dibenzildisülfür türü yapılara ait olmasını destekleyen bir sonuçtur. Ayrıca bu pikin dibenzildisülfür türü yapılara ait olduğu standart ekleme ile de kanıtlanmıştır (Şekil 5.6).

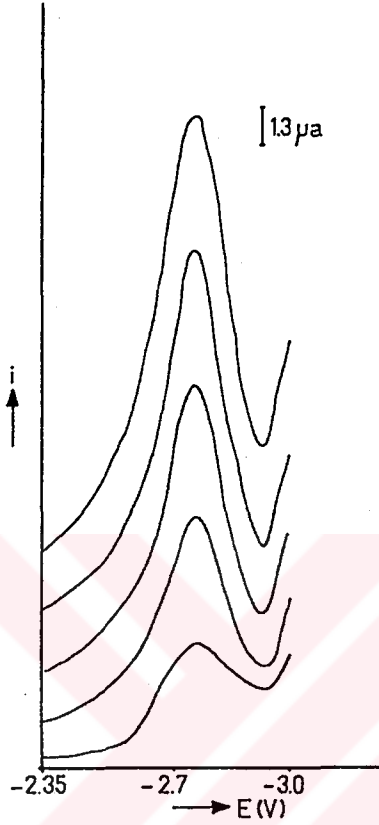
Dibenzotiyofen türü yapılara ait olduğu polarografik olarak belirlenen -2,75 V'daki pikin akımı metanol/kloroform oranının değişmesinden bağımsız davranmaktadır. Bu davranış dibenzotiyofenin metanol ve kloroformdaki çözünürlüklerinin yaklaşık aynı olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca pik geriliminin - 2,75 V gibi büyük negatif gerilimlerde çıkması polarografik incelemeyi güçleştirmiştir. Pik akımında aletsel hata payının da olduğu düşünülmektedir. Bu pik için de standart ekleme yöntemi uygulanmıştır (Şekil 5.7).

Süperkritik etkileşim sırasında etanol-NaOH ve etanol-Ca(OH)₂ çözücü sistemleri kullanıldığında elde edilen sıvı ürünlerin kromatografik ayırımından elde edilen örneklerin 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumları Şekil 5.8.1 ve 5.8.2'de verilmiştir. Her iki sistemden elde edilen fraksiyonlara ait spektrumlar arasında aşırı bir fark yoktur. Her iki sistemde de saf metanol ile özütlenmiş fraksiyonda oldukça zayıf olarak görülen 470 cm⁻¹ civarındaki disülfür (-S-S-) gerilme titreşimlerine ait pik, kromatografik ayırma sırasında kullanılan kloroform oranı arttıkça şiddetlenmekte ve saf kloroform ile özütlenmiş fraksiyonda maksimum şiddete erişmektedir (Şekil 5.8.1 ve 5.8.2). Polarografik çalışmalarda da dibenzildisülfür(ler)e ait olduğu düşünülen -2,27 V'daki pikin saf kloroform eluatında en büyük olduğu hatırlanacak olursa bu sonucun polarografik çalışmalarla uyum içinde olduğu görülür (Şekil 5.4 ve 5.5).

Şekil 5.8.1. (a) ve 5.8.2.(a)'da görülen 625 cm⁻¹ civarındaki sekonder merkaptan (-C-S-) gerilme titreşimine ait pik ise kromatografik ayırma sırasında



Şekil 5.6. Etanol-NaOH çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşim sonucu elde edilen sıvı ürünün % 10 metanol içeren kloroform ile özütlenmesine ait fraksiyonun polarogramındaki -2,27 V'da görülen dibenzildisülfür(ler)e ait pik büyüklüğünün yapılan standart ekleme ile artması

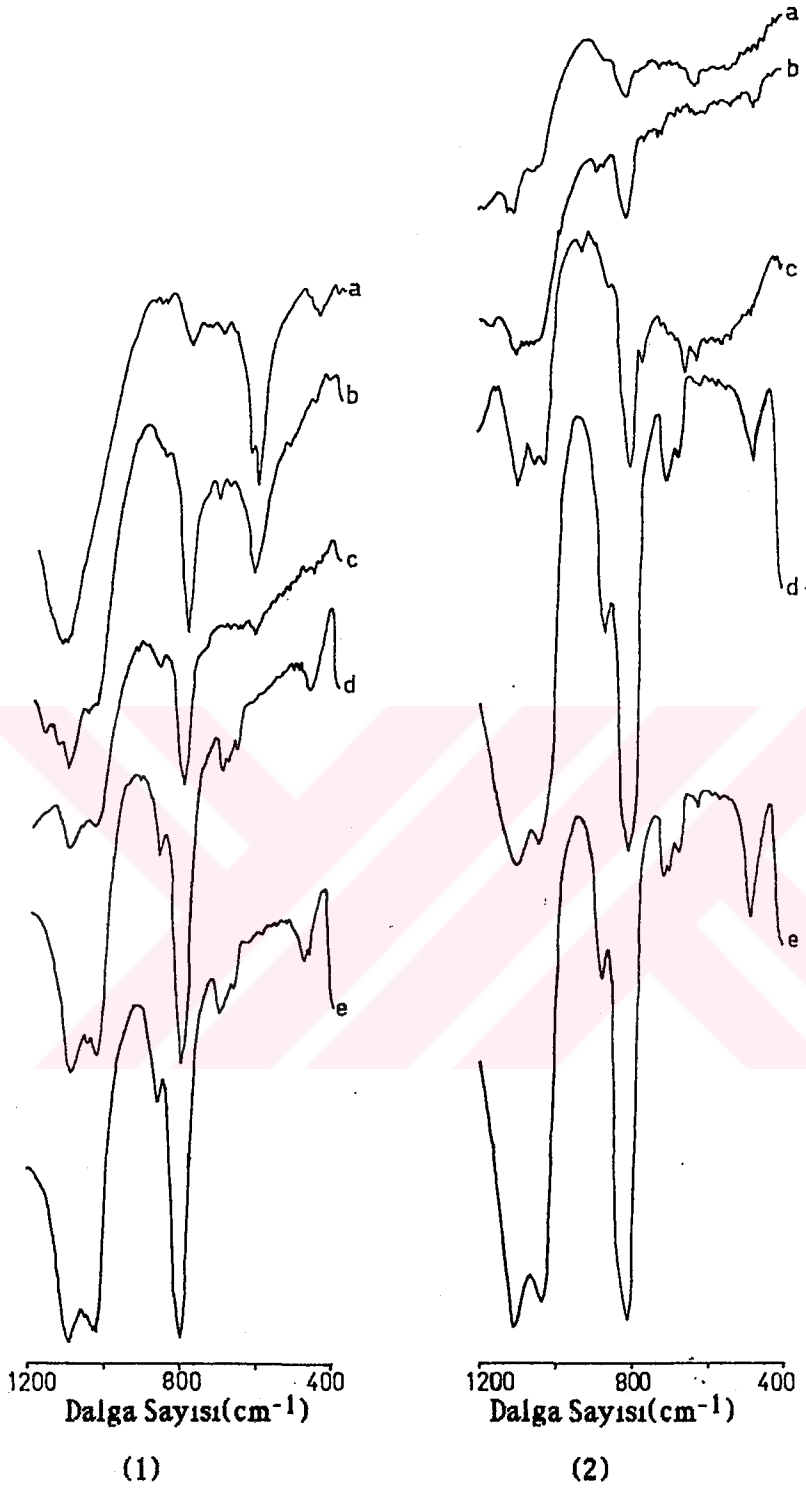


Şekil 5.7. Etanol- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşim sonucu elde edilen sıvı ürünün saf kloroform ile özütlenmesine ait fraksiyonun polarogramında görülen -2,75 V'daki pik büyüklüğünün yapılan standart ekleme ile artması

kullanılan metanol/kloroform oranı arttıkça büyümektedir. Ayrıca bu pikin süperkritik etkileşimde etanol-NaOH çözücü sistemi kullanıldığında oldukça şiddetli olmasına rağmen, etanol- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile yapılan süperkritik etkileşim deneylerinden elde edilen örneklerin spektrumlarında daha zayıf olduğu dikkati çekmektedir. Şekil 5.8.1 (c) ve 5.8.2 (c)'de görülen 660cm^{-1} ve 700cm^{-1} civarındaki sırasıyla primer merkaptan ve $\text{CH}_3\text{-S-}$ bileşiklerine ait (-C-S-) gerilme titreşimi pikleri kullanılan metanol/kloroform oranının azalmasıyla şiddetlenmektedir. Model bileşiklerle yapılan ön çalışmalarda alifatik

merkaptanların asetonitril/TBAP sisteminde polarografik olarak indirgenemediği bulunmuştu. Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda aromatik merkaptanlara ait indirgenme piki de gözlenmiştir. Bu nedenle IR spektrumundaki primer ve sekonder merkaptanlara ait piklerin alifatik yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Baz kullanılmadan gerçekleştirilen süperkritik etkileşim deneylerinin sıvı ürünlerinin kromatografik ayrımı sonucu elde edilen örneklerin polarografik incelenmesinde -2,25 V, -2,52 V ve -2,75 V'da üç indirgenme piki gözlenmiştir (Şekil 5.9). Pik gerilimlerinden ve her pik için yapılan standart ekleme sonucundan -2,25 V'daki pikin dibenzildisülfür(ler)e, -2,52 V'daki pikin tiyofenol(ler)e ve -2,75 V'daki pikin ise dibenzotiyofen(ler)e ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.10). Kromatografik ayırmada kullanılan metanol/kloroform oranı arttıkça -2,25 V'daki dibenzildisülfür(ler)e ait pik ile -2,52 V'daki tiyofenol(ler)e ait pik akımlarının azaldığı görülmektedir. Baz kullanılarak yapılan süperkritik etkileşim sonucunda da dibenzildisülfür(ler) için benzer sonuçlar elde edilmişti. Metanol/kloroform oranı arttıkça -2,75 V'daki dibenzotiyofen(ler)e ait pik akımı da artmaktadır. Baz kullanılan deneylerden elde edilen örneklerin polarografik incelenmesinde ise bu pik akımının metanol/kloroform oranına bağlı olmadığı bulunmuştu. Bu örneklere ait IR spektrumları Şekil 5.11'de verilmiştir. 460 cm^{-1} 'deki disülfür (-S-S-) gerilme titreşimlerine ait pik şiddetleri çok küçük olduğundan metanol/kloroform oranıyla değişimini incelemek çok güçtür. 620 cm^{-1} civarındaki sekonder merkaptan (-C-S-) gerilme titreşimlerini gösteren pik metanol/kloroform oranının artmasıyla büyümektedir. 670 cm^{-1} ve 700 cm^{-1} civarlarındaki primer merkaptan ve $\text{CH}_3\text{S-}$ yapılarına ait gerilme titreşimlerinin pikleri ise metanol/kloroform oranının azalmasıyla şiddetlenmektedir. Bu pikler için baz kullanılarak yapılan süperkritik ekstraksiyon sonunda da benzer sonuçlar elde edilmişti. 670 cm^{-1} primer



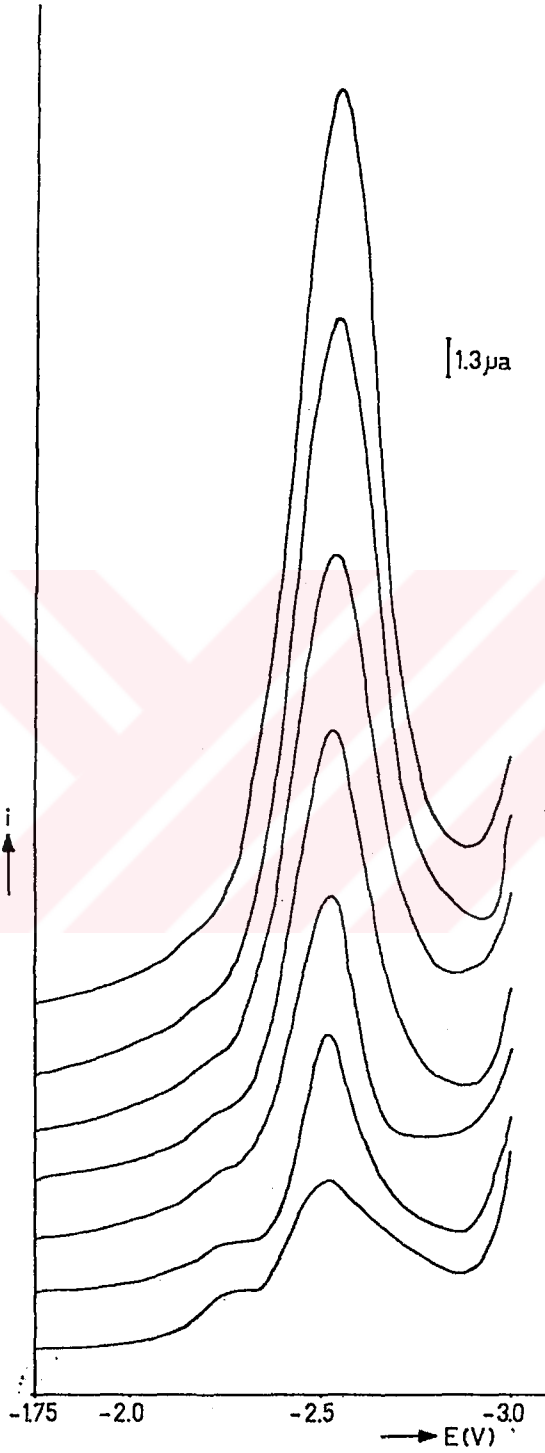
Şekil 5.8. (1) Etanol-NaOH, (2) etanol-Ca(OH)₂ çözücü sistemi ile yapılan süperkritik etkileşimden elde edilen örneklerin (a) saf metanol, (b) %25, (c) %50, (d) %90 kloroform içeren metanol ve (e) saf kloroform ile özütlenmiş fraksiyonların IR spektrumları

merkaptanlara ait (-C-S-) gerilme titreşimi pikleri ve polarografik çalışmalarda -2,52 V'da gözlenen tiyofenol yapılarına ait pik akımı metanol/kloroform oranının azalmasıyla büyümektedir. Tiyofenol yapısı da bir primer merkaptan yapısında olduğundan polarografik ve IR spektroskopik sonuçlar uyumludur.

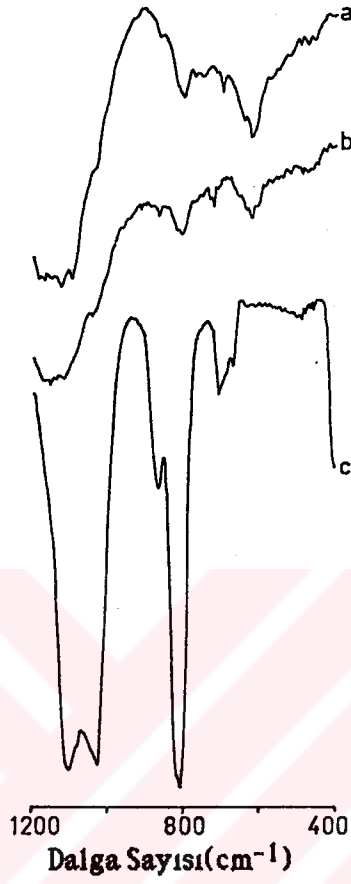


Sekil 5.9. Saf etanol ile yapılan süperkritik etkileşimden elde edilen sıvı ürünün (a) saf metanol, (b) %50 kloroform içeren metanol ve (c) saf kloroform ile özütlenmiş fraksiyonların polarogramları

$$y=1.3 \mu\text{A}$$



Sekil 5.10. Saf etanol ile yapılan süperkritik etkileşimden elde edilen sıvı ürünün saf kloroform ile özütlenmiş fraksiyonunda -2,52 V'daki gözlenen tiyofenollere ait pikin standart ekleme ile artışı



Sekil 5.11. Saf etanol ile yapılan süperkritik etkileşimden elde edilen örneklerin (a) saf metanol, (b) %50 kloroform içeren metanol ve (c) saf kloroform ile özütlenmiş fraksiyonlarının IR spektrumları

6. YORUM ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Beypazarı linyitinin etanol ile superkritik etkileşimi sırasında kullanılan bazın kuvvetiyle, kömürün çözünme ve desülfürizasyon veriminin arttığı, baz kullanılmadığında ise bu verimlerin azalmasına rağmen, sıvı ürüne geçen bileşik türünde bir artmanın olduğu görülmüştür. Desülfürizasyonun bazlı ortamda daha fazla olmasının nedeni, süperkritik etkileşim sırasında H₂ gazının oluşmasındandır. Süperkritik etkileşim sırasında baz kullanılmadığı zaman sıvı ürünlerin polarografik ve IR spektroskopik incelenmesinde gözlenen kükürtlü bileşiklere ait pik sayısının daha fazla olması, bu koşullarda çözünme sırasında parçalanmanın daha az olmasındandır. Kullanım amacına göre bazlı veya bazsız bir desülfürizasyon yöntemi seçmek gereklidir. Kömürdeki kükürt yüzdesi düşürülmek isteniyorsa süperkritik ekstraksiyon alkol-alkali çözücü sistemi ile yapılmalıdır. Kömürün ayrıntılı yapısal analizi için ise süperkritik etkileşim deneylerinde baz kullanılmaması daha uygun olacaktır.

Kömürlerin teknolojik özelliklerini etkileyen en önemli element olan kükürdün dağılımı ve oluşturduğu organik yapılar konusunda ayrıntılı bilgi elimizde yoktur. Kömürlerde bulunan kükürtlü yapıların hangi fonksiyonel yapılara sahip ve desülfürizasyon tepkimelerinin hangi kükürtlü yapılarda olduğunun bilinmesi, kömürün endüstride kullanımını daha da kolaylaştıracaktır. İlk kez bu çalışmada model bileşiklerden yararlanılarak kömürdeki kükürtlü yapıların aydınlatılmasına çalışılmıştır. Baz kullanılan çalışmalarda dibenzildisülfür ve dibenzotiyofen türü yapılar, baz kullanılmadığı zaman ise dibenzildisülfür, tiyofenol ve dibenzotiyofen yapıları belirlenmiştir.

Polarografik yöntem, kömür yapısındaki elektroaktif kükürtlü yapıların belirlenmesinde çabuk sonuç veren bir yöntemdir. Polarografik çalışmalarda

elde edilen piklerin hangi türlere ait olduğunu belirlemek için standart ekleme yapılmış ve elde edilen sonuçlardan pik akımına karşı derişim grafiklerinin doğrusal olduğu görülmüştür. Bu yöntemle nicel analizin de yapılması amaçlanmış, fakat polarogramı kaydedilecek örneğin hazırlanmasına kadar olan işlemlerde nicel analiz açısından hataya neden olabilecek birçok adımın olması nedeniyle nicel analiz yapılmamıştır.



DEGINILEN BELGELER DIZINI

- Amestica, L. A. and Wolf, E. E., 1984, Supercritical toluene and ethanol extraction, *Fuel*: 63, 227-230.
- Attar, A., 1978, Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: *Fuel*, 57, 201-211.
- Attar, A. and Corcoran, W. H., 1977, Sulphur compounds in coal: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 16, 168-170.
- Baldwin, R. P., Jones, K. F., Joseph, J. T., Wong, J. L., 1981, Voltammetry and electrolysis of coal slurries and H-coal liquids: *Fuel*, 60, 739-743.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., 1980, *Electrochemical Methods Fundamentals and Application*, Wiley, New York.
- Bartle, K. D., Gibson, C., Mills, D., Mulligan, M. J., Taylor, N., Martin, T. G. and Snape, C.E., 1982, Differential-Puls Voltammetry at the Hanging-Mercury-Drop Electrode for Identification of Aromatic Structures in Coal Extracts: *Anal. Chem.*, 54, 11, 1730-1733.
- Bartle, K. D., Martin, T. G. and Williams, D. F., 1975, Chemical nature of a supercritical gas extract of coal at 350°C: *Fuel*, 54, 226-235.
- Bellamy, L. J., 1957, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons, Inc., London, 354.
- Chen, J. W., Muchmore, C. B., Lin, T. C. and Tempelmeyer, K. E., 1985, Supercritical extraction and desulfurization of coal with alcohols: *Fuel Proc. Techn.*, 11, 239-295.
- Delehay, P., 1972, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley, New York.
- Elliot, M. A., 1981, *Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Volume*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Given, P. H. and Peover, M. E., 1963, Polarographic and Electrolytic Reduction of Aromatic Systems in Solvent Extracts of Coals: *Fuel*, 39, 463-473.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

- Khory, D. L., 1980, Coal Cleaning Technology, Noyes Data Corporation, Park Ridge New Jersey, U.S.A., 367.
- Maddocks, R.R., Gibson, J. L. and Williams, D. F., 1979, Supercritical extraction of coal: Chem. Eng. Prog., 75, 6, 49-55.
- Makabe, M., Hirano, Y. and Quichi, K., 1978, Extraction increase of coal treated with alcohol-sodium hydroxide at elevated temperatures: Fuel, 57, 283-292
- Mann, C. K. and Barnes, K. K., 1970, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems, Marcel Decker, Inc., New York, 381-402.
- Meyers, R. A., 1982, Coal Structure, Academic Press, TRW incorporated, Redanda Beach, California, 340.
- Nishioka, M., Lee, M. L. and Castle, R. N., 1986, Sulphur heterocycles in coal-derived products: Relation between structure and abundance, Fuel, 65, 390-396.
- Özyörük, H., 1979, Doktora Tezi, H. Ü. Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara. (yayınlanmamış).
- Pappin, A. J., Tytko, A. P., Bartle, K. D., Taylor, N. and Mills, D. G., 1987, Rapid analysis of coal-derived oils for polycyclic aromatic compounds by diferential pulse voltammetry: Fuel, 66, 1050-1059.
- Parry, E. P. and Osteryoung, R. A., 1965, Evaluation of analytical pulse polarography: Anal. Chem., 37, 13, 1635.
- Petrakis, L. and Grandy, D. N., 1980, Coal analysis, Characterization and Petrography: 57, 10-17.
- Pullen, J., 1981, Solvent extraction of coal: IEA coal research, London, 124.
- Ross, D. S. and Blessing, J. E., 1979, Alcohols as H-donor media in coal conversion, Fuel, 58, 433-437.
- Schwab, G. M. and Philinis, J., 1947, Decomposition, reduction and oxidation of

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

pyiste: Jour. Am. Chem. Soc., 69, 2588.

Tuğluhan, A., 1987, Beypazarı Linyitinin Süperkritik Koşullarda Etanol-NaOH Çözücü Sistemi ile Etkileşimi ve Desülfürizasyonunun İncelenmesi, Master Tezi, H. Ü. Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara, (yayınlanmamış).

Tytko, A. P., Bartle, K. D., Taylor, N., Amaechina, I. O. and Pomfret, A., 1987, Electrochemical analysis of higher molecular mass coal-derived materials: Fuel, 66, 1060-1065.

Van Krevelen, D. W., 1961, Coal, Elsevier Publishing Company, Gouda.

Walter, M. and Ramaley, L., 1973, Purification acetonitrile: Anal. Chem., 45, 1, 165-166.

Whitehead, J. C., 1979, NCB's gas extraction of coal mining and processing: Synfuels, 16, 84-92.

Willard, H. H., Merritt, L. L., Dean, J. A. and Settle, F. A. Jr., 1981, Instrumental Methods of Analysis, D. Van Nostrand Company, New York.

Yürüm, Y., Kramer, R. and Levy, R., 1986, Thermochemical reactions in subential and supercritical between Mishor Rotem oilshale and toluen: Thermochemica Acta, 105, 51-63.