

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FEN BİLİMLERİ EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

78063

LİGNOSELÜLOZİK MATERYALLERİN TERMAL PARÇALANMA
MEKANİZMALARI

Gökhan DEMİRCİOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Yüksek Lisans (Fen Bilimleri Eğitimi)"

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02. 05. 1998

Tezin Savunma Tarihi : 20. 05. 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

Juri Üyesi : Doç. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Juri Üyesi : Doç. Dr. Haydar YÜKSEK

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

Mayıs 1998

TRABZON

78063

TC İNŞEKÖĞRETİM KURULU
TRABZON ŞUBESİ

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez konumun seçimi ve çalışmalarımın yürütülmesinde ilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen ve beni sürekli çalışmaya teşvik eden kıymetli hocam Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ'a en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi'nde Tez çalışmalarımı yürütebilmem için her türlü destek ve imkanı sağlayan Dekan Sayın Prof Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e, Dekan Yardımcısı Sayın Doç. Dr. Alipaşa AYAS'a, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Başkanı Sayın Doç. Dr. Haydar YÜKSEK'e, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Kamil KAYGUSUZ'a, kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İsmail ÇAKMAK'a, Araş. Gör. Doktorantlar Sayın Fikret AKDENİZ, Sayın Doğan GÜLLÜ, Sayın Muzaffer ALKAN, Sayın Bahattin KAHVECİ, Sayın Durali MENDİL'e ve çalışmalarımda yüksek müsaamaha gösteren Çamburnu İlköğretim Okulu müdürü Sayın Akın AKSU'ya en içten teşekkürlerimi arz ederim.

Ayrıca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen başta Müdür Sayın Prof. Dr. Asım KADIOĞLU olmak üzere tüm Fen Bilimleri Enstitüsü yönetici ve çalışanlarına da samimi teşekkürlerimi arz ederim.

Trabzon, Mayıs 1998

Gökhan DEMİRCİOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Lignoselülozik Bileşikler.....	1
1.3. Lignoselülozik Materyallerin Kaynakları.....	2
1.3.1. Odun Yapısındaki Lignoselülozik Bileşikler.....	2
1.3.2. Zirai Bitkilerin Yapısında Bulunan Lignoselülozik Bileşikler.....	3
1.4. Lignoselülozik Materyallerden Elde Edilen Kimyasal Bileşikler.....	4
1.5. Lignoselülozik Materyallerin Termal Bozunma Reaksiyonları.....	6
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Teorik Çalışmalar.....	7
2.1.1 Soxhlet Ekstraksiyonu.....	7
2.1.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu.....	8
2.1.3. Katalitik Ekstraksiyon.....	8
2.2. Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Piroliz İşlemleri.....	8
2.2.1. Düşük Sıcaklık Pirolizi.....	9
2.2.2. Yüksek Sıcaklık Pirolizi.....	9
2.2.3. Hidropiroliz.....	10
2.2.4. Sulu Piroliz.....	10
2.2.5. Geleneksel, Hızlı ve Ani Piroliz.....	12

2.3.	Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Sıvılaştırma İşlemleri.....	12
2.3.1.	Katalitik Olmayan Sıvılaştırma.....	13
2.3.2.	Katalitik Sıvılaştırma.....	13
2.3.3.	H ₂ , CO ve Su Eşliğinde Sıvılaştırma.....	13
2.4.	Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Biyokimyasal İşlemler.....	14
3	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	15
3.1.	Kullanılan Lignoselülozik Materyaller.....	15
3.1.1.	Numune Hazırlama.....	15
3.2.	Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Deneyler.....	15
3.2.1.	Su Tayini.....	15
3.2.2.	Lignin ve Selüloz Tayinleri.....	16
3.2.3.	Kül Tayini	16
3.2.4.	Soxhlet Ekstraksiyonu.....	16
3.2.5.	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu.....	16
3.2.6.	Katalitik Süperkritik Akışkan ekstraksiyonu.....	17
3.2.7.	Sıvılaştırma Deneyleri.....	17
3.2.8.	Katalitik Sıvılaştırma Deneyleri.....	17
3.2.9.	Piroliz Deneyleri.....	17
3.2.10.	Katalitik Piroliz Deneyleri.....	18
3.2.11.	Üst Isı Değeri Tayini.....	18
4.	BULGULAR.....	19
4.1.	Elek Analizi Bulguları.....	19
4.2.	Numunelerden Elde Edilen Kimyasal ve Yapısal Analiz Bulguları.....	19
4.3.	Piroliz Deneyleri Bulguları.....	20
4.4.	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Bulguları.....	23
4.4.1.	Katalitik Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Bulguları.....	24
4.5.	Sıvılaştırma Bulguları.....	29
4.5.1.	Katalitik Sıvılaştırma Bulguları.....	29
4.6.	Lignoselülozik Materyallerin Termal Bozunma Mekanizmaları Bulguları.....	30
4.6.1.	Selülozun Termal Bozunma Mekanizması.....	32

4.6.2.	Hemiselülozların Termal Bozunma Mekanizması.....	34
4.6.3.	Ligninin Termal Bozunma Mekanizması.....	35
5.	İRDELEME VE DEĞERLENDİRME.....	40
5.1.	Piroliz Deneyleri Bulgularının İrdelenmesi ve Değerlendirilmesi.....	40
5.2.	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi.....	41
5.2.1.	Katalitik Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi.....	41
5.3.	Sıvılaştırma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi.....	42
5.3.1.	Katalitik Sıvılaştırma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi.....	42
5.4.	Termal Bozunma Mekanizmaları Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi.....	43
5.4.1.	Selülozun Termal Bozunma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi....	43
5.4.2.	Hemiselülozların Termal Bozunma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi.....	44
5.4.3.	Ligninin Termal Bozunma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi.....	45
6.	SONUÇLAR.....	46
7.	ÖNERİLER.....	48
8.	KAYNAKLAR.....	49
9.	ÖZGEÇMİŞ.....	54

ÖZET

Bu çalışmada, lignoselülozik materyal numunelerinin yapısal bileşenlerinin pirolitik bozunma mekanizmaları ayrı ayrı incelendi. Sıcaklık arttıkça pirolitik kömür verimleri ve bu kömürlerdeki uçucu madde ve hidrojen içerikleri azalırken uçucu olmayan toplam karbon içerikleri artmaktadır. Fındık kabuğunun pirolizinden elde edilen asetik asit ve metanol verimleri diğer biyokütle numunelerinkinden hayli yüksekti ve yayvan yapraklı ağaçlardan elde edilen asetik asit verimi, genellikle, ibreli ağaçlarınkinden yüksekti.

Odunun üç ana bileşeninden de asetik asit elde edilmektedir. Orijin olarak selüloz, hemiselülozlar ve ligninden elde edilen asetik asit verimi odunun kendisinden elde edilen toplam veriminden hayli azdı. Bu durum, asetik asidin ana kaynağının tek bileşenlerin ayrılmaları esnasında yarılan asetil grupları olduğu gerçeği ile açıklanabilir. Lignin pirolizinin karakteristiği, gazların yüksek karbon monoksit ihtiva etmesiydi. Ladin lignininin pirolizi yaklaşık % 49 karbon monoksit verirken, karbon dioksit muhtevası sadece % 9,6 ve selülozun pirolizinden elde edileninki ise % 62,9 idi.

Fındık kabuğunun pirolizinde ısıtma hızı arttıkça uçucu materyal verimi artmaktadır. Pirolitik kömür verimi piroliz sıcaklığına ve ısıtma hızına bağlıydı. Isıtma hızının aniden artmasıyla kömür oluşumu azalmaktadır. Sonuç olarak karbonlaşma süresi uzadıkça kömür verimi azalmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Lignoselülozik Materyal, Termal Bozunma Mekanizması, Piroliz, Piroliz Ürünleri.

SUMMARY

Thermal Degradation Mechanisms of Lignocellulosic Materials

In this study, mechanisms of the pyrolytic degradation of structural components of the lignocellulosic material samples were separately studied. The yields of charcoal and the contents of volatile substances and hydrogen in the charcoals decreased with increasing temperature, while the total and non-volatile carbon contents increased during the pyrolysis. The yields of acetic acid and methanol from pyrolysis of hazelnut shell were considerably higher than those of the other biomass samples and the yield of acetic acid from pyrolysis of deciduous woods was generally higher than those of coniferous woods.

Acetic acid was obtained from the thermal decomposition of all three main components of wood. When the yield of acetic acid originating from the cellulose, hemicelluloses, and lignin was taken into account, the total was considerably less than the yield from wood itself. This can be explained by the fact that the main source of acetic acid is the acetyl groups which are split off during the isolation of the single components. Characteristic of the pyrolysis of lignin was the high carbon monoxide content of the gases. While the pyrolysis of spruce lignin gave about 49 % carbon monoxide, its carbon dioxide content was only 9.6 % and that of from the pyrolysis of cellulose was 62.9 %.

The faster heating rate, the higher the volatile material yield in the pyrolysis of hazelnut shell. The yield of pyrolytic charcoal was dependent on pyrolysis temperature and heating rate. The charcoal formation decreased with increasing sharply the heating rate. As a result the yield of charcoal decreased as the carbonization time increased.

Key Words: Lignocellulosic Material, Thermal Degradation Mechanism, Pyrolysis, Pyrolysis Products.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Selülozun yapısı.....	3
Şekil 1.2. Lignoselülozik materyallerin termal bozunma basamakları.....	5
Şekil 4.1. Fındık kabuğundan elde edilen piroliz ürünleri.....	25
Şekil 4.2. Farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında fındık kabuğunun pirolizinden oluşan sıvı ürünlerin verimleri.....	26
Şekil 4.3. Farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında fındık kabuğunun pirolizinden oluşan kömür verimleri.....	27
Şekil 4.4. Farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında fındık kabuğunun pirolizinden katranımsı materyal ve sulu fraksiyon verimleri.....	28
Şekil 4.5. Selülozun termal bozunma mekanizması.....	33
Şekil 4.6. Ligninin üç ana bileşeninin yapıları.....	36
Şekil 4.7. Bir monolignol fenoksil iyonunun fenol oksidasyonu yoluyla türeyen serbest radikallerin dört ana mezomerik formları.....	36
Şekil 4.8. Guayakolün termal parçalanma mekanizması.....	38
Şekil 4.9. Guayakolün o-krezole intermoleküler dönüşümü.....	39

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Bazı odun ve zirai bitkilerdeki lignoselülozik bileşikler (% ağırlıkça).....	3
Tablo 1.2. Odun, selüloz ve ligninin sıvılaştırılmasından elde edilen fenolik ve siklopentanon bileşikleri.....	4
Tablo 1.3. Lignoselülozik materyallere uygulanan kimyasal dönüşüm (başlıca hidroliz) işlemleri.....	5
Tablo 2.1. Lignoselülozik materyallerin sıvı piroliz ürünleri.....	11
Tablo 2.2. Lignoselülozik materyallere mikroorganizmalar kullanılarak uygulanan biyokimyasal dönüşüm işlemleri.....	14
Tablo 4.1. Öğütülmüş numunelerden elde edilen elek analizi bulguları.....	19
Tablo 4.2. Kimyasal ve yapısal analiz bulguları (% ağırlıkça).....	20
Tablo 4.3. Fındık kabuğu numuneleri analiz sonuçları.....	21
Tablo 4.4. Fındık kabuğu ve çeşitli odun numunelerinden 970 K'de elde edilen piroliz ürünlerinin verimleri (% kuru ve külsüz ağırlıkça).....	21
Tablo 4.5. Belirli karbonizasyon sıcaklıklarında fındık kabuğundan elde edilen katı atıkların elementel bileşimleri, ürün verimleri ve üst ısı değerleri (ÜİD).....	21
Tablo 4.6. Belirli karbonizasyon sıcaklıklarında fındık kabuğundan elde edilen katı atıkların endüstriyel analiz bulguları ve üst ısı değerleri (ÜİD).....	22
Tablo 4.7. Belirli karbonlaştırma sıcaklıklarında fındık kabuğundan elde edilen pirolitik kömür, uçucu madde ve sabit verimleri (% ağırlıkça) ile kömürlerin elementel bileşimleri.....	22
Tablo 4.8. Pamuk selülozu, fındık kabuğu ve odun numunelerinin 870 K'deki pirolizlerinden oluşan ürünlerin verimleri (% kuru ve külsüz ağırlık üzerinden).....	22

Tablo 4.9. Farklı kaynaklardan elde edilen lignin ve selülozların pirolizlerinden oluşan ürünlerin verimleri (% ağırlıkça).....	23
Tablo 4.10. Odun, selüloz ve lignin numunelerinin pirolizinden oluşan ürünlerin verimleri (% ağırlıkça).....	23
Tablo 4.11. Farklı sıcaklıklarda biyokütle pirolizinden oluşan ürünlerin ortalama verimleri (% ağırlıkça).....	23
Tablo 4. 12. Süperkritik akışkan olarak aseton, metanol, etanol ve su kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen süperkritik akışkan ekstraksiyon verimleri(% kuru, külsüz ve ekstrakte edilmiş ağırlık üzerinden).....	24
Tablo 4. 13. Süperkritik akışkan olarak aseton, metanol, etanol ve su; katalizör olarak Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH ve NaOH kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen katalitik süperkritik akışkan ekstraksiyon verimleri (% kuru, külsüz ve ekstrakte edilmiş ağırlık üzerinden).....	29
Tablo 4.14. Çözücü olarak su, aseton, gliserin, benzen, etanol ve metanol kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen sıvılaştırma verimleri (% kuru, külsüz ve ekstrakte edilmiş ağırlık üzerinden).....	30
Tablo 4. 15. Çözücü olarak su, aseton, gliserin, benzen, etanol ve metanol; katalizör olarak Na_2CO_3 ve NaOH kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen katalitik süperkritik akışkan ekstraksiyon verimleri (% kuru, külsüz ve ekstrakte edilmiş ağırlık üzerinden).....	31
Tablo 4.16. Lignin model bileşiklerinin sıvı fazda termokimyasal dönüşümleri.....	37

SEMBOLLER DİZİNİ

g	: Gram
kg	: Kilogram
m ²	: Metre kare
mm	: Milimetre
cm ²	: Santimetre kare
cm ³	: Santimetre küb
K	: Kelvin mutlak sıcaklık derecesi
Kg _f	: Kilogram kuvvet
N	: Newton
kJ	: Kilojoule, 1x10 ³ J
w	: Ağırlıkça
daf	: Kuru ve külsüz (ağırlık üzerinden)
dk	: Dakika
MPa	: Mega paskal, 1x10 ⁶ paskal
ÜİD	: Yakıtın ya da briketin üst ısı değeri, kJ/g veya kJ/kg
(C)	: Yakıttaki ağırlıkça karbon yüzdesi
(H)	: Yakıttaki ağırlıkça hidrojen yüzdesi
(O)	: Yakıttaki ağırlıkça oksijen yüzdesi
(FC)	: Yakıttaki ağırlıkça sabit karbon yüzdesi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Lignoselülozik materyallerden odun kömürü (char) üretimi, piroliz ürünleri eldesi, sanayi gazı üretimi, kağıt hamuru (pulp) ara ürünü eldesi, kağıt hamuru dışında çeşitli amaçlarla uygulanan delignifikasyon ya da lignin giderme v.b. sanayi işlemlerle çeşitli nihai ürünler elde edilirken birçok yan ürünler de meydana gelmektedir. Kağıt hamuru yan ürünlerinden siyah likör ve lignin termal bozunma ürünlerinin değerli kimyasal mamullere dönüştürülmesi konusunda binlerce araştırma yapılmasına rağmen halen bu çalışmalardan tatminkâr sonuçlar alınamamıştır (1-4). Bunun başlıca nedeni termal bozunma mekanizmalarının yeterince aydınlatılamamış olması ve bunun sonucu olarak termal bozunma ara ürünlerinin belirli işlem basamaklarında geri kazanılamamasıdır. Termal bozunma ara ürün ve nihai ürün verimlerini reaktör dizaynı da önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle termal bozunma mekanizmalarını incelerken reaktör tipi ve dizaynını da gözardı etmemek gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, lignoselülozik materyallerin piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma yöntemleriyle termal bozunmaları esnasında cereyan eden kimyasal değişme mekanizmalarını incelemektedir.

1.2. Lignoselülozik Bileşikler

Lignoselülozik bileşikler lignin, selüloz ve hemiselüloz olmak üzere üç grup altında incelenmektedir. Ayrıca bir bitkinin dokusunda birarada bulunan selüloz ve hemiselüloza latince "tüm selüloz" anlamına gelen holoselüloz adı verilmektedir. Bitkilerdeki lignin, selüloz ve hemiselülozun tek tip bir yapıya sahip olmadıkları bildirilmektedir (5). Bu yapılar bitkiden bitkiye değişmekle beraber kendi aralarında benzer karakteristik fonksiyonel gruplar içermektedirler. Bazı yazarlar hemiselüloz yerine "hemiselülozlar" terimini kullanmaktadırlar (6).

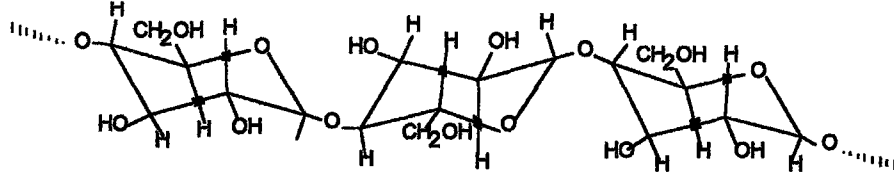
1.3. Lignoselülozik Materyallerin Kaynakları

Her tür ağaç, tahıl sapı, zirai ve otsu bitkilerin kök, gövde, dal ve yapraklarında bulunan biyopolimerik yapıli lignin, selüloz ve hemiselüloz bileşenlerine lignoselülozik materyaller adı verilmektedir. Bu tür bileşikler genel olarak biyopolimerler ya da biyokütle (biomass) adı altında toplanmaktadır. Kırsal ve kentsel katı organik atıklar da biyokütle olarak adlandırılmaktadır. Lignoselülozik materyaller bu kaynaklardan elde edilmektedir.

1.3.1. Odun Yapısındaki Lignoselülozik Bileşikler

Lignoselülozik materyallerden biri olan odun, büyük ölçüde selüloz, hemiselüloz ve lignin, az miktarda da ekstraktif ve mineral maddeleri içermektedir (7). Odundaki lignoselülozik bileşenlerin, ekstrakte edilmiş kuru odun üzerinden ortalama değerleri; yumuşak odunlarda yaklaşık % 43 selüloz, % 28 hemiselüloz, % 29 lignin ve sert odunlarda % 43 selüloz, % 35 hemiselüloz, % 22 lignin olarak bulunmuştur (8).

Selüloz başlıca heksozanlardan (heksoz polimerleri) oluşan bir maddedir. Bitkilerde geniş olarak dağılmış halde bulunan selüloz suda çözünmeyen bir polisakkariddir. Selülozun asitler yardımıyla tam hidrolizinden D-(+)- Glukoz birimleri ele geçer, ki bu da selülozun D-(+)- Glukoz birimlerinden oluşmuş bir polisakkarid olduğunu gösterir. Nitekim bir selüloz molekülü en az 1500 kadar D-(+)- glukoz biriminin C-1 ve C-4 atomlarının β -glikosidler halinde birbirine birbirine bağlanmasından oluşmuştur ve düz zincirler halinde bir yapı gösterir . Polimerizasyon derecesi ortalama, 1500-2500 ünite (birim), bazı durumlarda 3000-6000 ünite arasındadır. Selülozun yapısı Şekil 1.1'de gösterilmiştir (9). Hemiselüloz da, bazı pentozan ve heksozanlardan oluşan polimerik bir maddedir. Ancak polimerizasyon derecesi selülozunkinden çok düşüktür ve bir kaç yüz üniteyi geçmemektedir. Lignin; metoksi, goesil, goesilgliserolaril eter, benzofuran, pinoresinol ve fenil-kumaran gibi organik grupların karakterize ettikleri aromatik yapıli fenollerin oluşturdukları polimerik bir maddedir ve yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır.



Şekil 1.1. Selülozun yapısı

1.3.2. Zirai Bitkilerin Yapısında Bulunan Lignoselülozik Bileşikler

Bazı zirai bitkilerin yapısında bulunan hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarları (% ağırlıkça olarak) ; ladin, kayın ve kokorağaç odunlarıyla karşılaştırmalı biçimde Tablo 1.1'de verilmiştir (10, 11).

Tablo 1.1. Bazı odun ve zirai bitkilerdeki lignoselülozik bileşikler (% ağırlıkça)

Ürünler	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Fındık Kabuğu	28,9	25,9	42,5
Fındık İç Kabuğu	15,7	29,6	53,0
Buğday Samanı	39,1	28,8	18,6
Yonca Posası	51,1	15,6	23,4
Mısır Koçanı	32,0	52,0	15,0
Mısır Sapı	30,7	51,2	14,4
Tütün Sapı	28,2	42,4	27,0
Tütün Yaprığı	34,4	36,3	12,1
Zeytin Kabuğu	23,6	24,0	48,4
Ladin Odunu	21,2	50,8	27,5
Kayın Odunu	31,8	45,8	21,9
Kokorağaç Odunu	26,6	46,7	26,2
Çay Atığı	19,9	30,2	40,0

1.4. Lignoselülozik Materyallerden Elde Edilen Kimyasal Bileşikler

Kavak odunu, bu odunun selülozu ve ligninin sıvılaştırılmasından elde edilen (12) fenolik ve siklopentanon bileşikleri Tablo 1.2'de verilmiştir. Lignoselülozik materyallere uygulanan başlıca kimyasal dönüştürme işlemleri (13) Tablo 1.3'te verilmiştir.

Lignoselülozik materyallerin önemli bozunma basamakları Şekil 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Odun, selüloz ve ligninin sıvılaştırılmasından elde edilen fenolik ve siklopentanon bileşikleri

Bileşik	Odun ^a	Sıvı Selüloz ^a	Ürün Lignin ^a
Fenol	0,22	0,07	0,67
o-krezol ve 2,6-dimetilfenol	0,12	0,10	0,12
m ve/veya p-krezol	0,13	0,13	0,32
2-etilfenol	0,05	0,06	0,11
2,4-dimetilfenol ve/veya 2,5-dimetilfenol	0,08	0,14	0,14
3-etilfenol ve/veya 4-etilfenol ve/veya 2,3- dimetilfenol	0,12	0,16	0,32
2-metilsiklopentanon	0,49	0,54	0,12
3-metilsiklopentanon	0,18	0,28	0,08
2,5-dimetilsiklopentanon	0,08	0,10	-----
2,3-dimetilsiklopentanon ve/veya 2,4-dimetilsiklopentanon	0,61	0,80	0,59
2-etilsiklopentanon	0,34	0,41	0,12
2-etil-5-metilsiklopentanon ve/veya 4-etil-2-metilsiklopentanon	0,27	0,38	0,11
2-propilsiklopentanon	0,34	0,39	0,12
2-metil-5-propilsiklopentanon	0,37	0,44	0,19
2-butilsiklopentanon	0,40	0,32	0,12
Toplam	4,01	4,67	3,12

^a Toplam sıvılaşma yağının %'si olarak

Tablo 1.3. Lignoselülozik materyallere uygulanan kimyasal dönüşüm (başlıca hidroliz) işlemleri

HEKSOZLAR	PENTOZLAR	LİGNİN
FERMENTASYON ÜRÜNLERİ : Alkoller, polioller, ketonlar, asitler ve maya	FERMENTASYON ÜRÜNÜ : Maya	HİDROJENASYON ÜRÜNLERİ :
DEHİDRASYON ÜRÜNÜ : Hidroksimetilfurfural	DEHİDRASYON ÜRÜNÜ : Furfural	Fenol türevleri, hidrokarbonlar
HİDROLİZ ÜRÜNÜ : Levulinik asit	HİDROJENASYON ÜRÜNÜ : Polioller (Ksilitol)	HİDROLİZ ÜRÜNLERİ : Fenol türevleri, katekoller
HİDROJENASYON ÜRÜNLERİ : Polioller	KRİSTALLENDİRME ÜRÜNÜ :	OKSİTLENME ÜRÜNÜ : Vanilin
KRİSTALLENDİRME ÜRÜNÜ : Glukoz	Ksiloz	

Hidroliz:

Organik Asit → Basit(monomerik) Bileşikler

Asitogenesis:

Basit Bileşikler → Organik Asitler + H₂

Asetogenesis:

Organik Asitler → Asetik Asit + H₂ + CO₂

Metanogenesis:

Asetik Asit → CH₄ + CO₂

Şekil 1.2. Lignoselülozik materyallerin termal bozunma basamakları

1.5. Lignoselülozik Materyallerin Termal Bozunma Reaksiyonları

Lignoselülozik materyallerin termal bozunmaları genel olarak;

- a). Uygun bir silindirik reaktör ya da retort içerisinde dışarıdan ve doğrudan belirli bir sıcaklığa kadar ısıtma,
- b). Kapalı bir kap içinde ve havasız ortamda ısıtma ya da piroliz,
- c). Bir kolon içinde belirli parça büyüklüğüne öğütülmüş materyali, üzerinden hava ve buharı gibi gaz geçirilerek ısıtma ya da gazlaştırma,
- ç). Belirli sıcaklık ve basınç altında, CO ve/veya H₂ gibi gazlarla ya da Na₂CO₃ ve/veya NaOH gibi alkalilerle, ısıtma yahut sıvılaştırma,
- d). Çözücünün normal kaynama sıcaklığında çözünürleştirme ya da Soxhlet tipi basit ekstraksiyon,
- e). Çözücünün kritik sıcaklığı ve kritik basıncının üstünde çözünürleştirme ya da süperkritik akışkan ekstraksiyonu, biçiminde sınıflandırılmaktadır.

Katı lignoselülozik materyallerin doğrudan ısıtılmaları sonucu, başlıca asetik asit, metanol, aseton gibi ürünler elde edilebildiği eskiden beri bilinmektedir. Bu yolla 1 ton katı materyalden 185 kg metanol elde edilebileceği bildirilmektedir (14).

Lignoselülozik materyallerin termal bozunma mekanizmaları, eş zamanlı ve bir dizi karmaşık kimyasal değişme basamaklarından geçerek yürümektedir. Lignoselülozik materyallerin termal bozunması üzerine araştırmalar yapılmıştır (15,16). Selülozun termal bozunmasının iki tip kimyasal değişme üzerinden yürüdüğü bildirilmektedir; düşük sıcaklıklarda char (odun kömürüne benzer katı kalıntı) oluşumu ve daha yüksek sıcaklıklarda levoglukozana dönüşüm sonucu hızlı gazlaşma (17).

Fındık kabuğu tozunun termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termik analiz (DTA) sonuçları literatürde verilmiştir (18). Bu çalışmaya göre en büyük kütle kaybı 280°C (553 K) ile 410°C (683 K) arasında olduğu görülmektedir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Teorik Çalışmalar

Ligninin yapısı, moleküler özellikleri ve lignin kimyası konusunda çok sayıda deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır (19-25). Bu araştırmalarda; ladin odunundan elde edilen ligninin bileşimi ve makromoleküler özellikleri (19), lignin kimyası ve arilpropan iskeletinin önemi (20), guayasil ve siringil ligninlerinin biyosentezlerindeki farkların aydınlatılması (21), lignin depolimerleşme tekniklerinin geliştirilmesi (22), delignifikasyon kimyası ve beyazlaştırma süresince ligninlerin reaksiyonlarının incelenmesi (23), kağıt hamurlarındaki ligninlerin yapısının jel permasyon kromatografisi ile aydınlatılması (24) ve ladin odunu bileşenlerinin, özellikle ligninin, kimyasal karakterizasyonu ele alınmıştır (25).

Selülozun yapısı, moleküler özellikleri ve depolimerleşmesi, özellikle hidrolizi ile ilgili de çok sayıda çalışma yapılmıştır (26-29). Selülozun piroliz mekanizması (30) ve asetik asit katalizlenmiş bozunma mekanizması (31) ile ilgili araştırmalar yapılmıştır.

Hemiselülozların yapısında bulunan asetil grupları alkali ortamda sabunlaşmaktadır (32). Hemiselülozların termal bozunması selülozdan daha kolay olduğu bildirilmektedir (33). Farklı odun numunelerinin metoksil muhtevası takriben 180°C (453 K) 'nin altında hafifçe artmakta ve 220°C (493 K) 'de azalmaktadır (34). Bundan dolayı, 200°C (473 K) 'de odun unundaki metoksil yüzdesinin azalması başlıca hemiselülozlardan metoksil gruplarının ayrılması biçiminde gerçekleşmektedir

2.1.1. Soxhlet Ekstraksiyonu

Lignoselülozik materyallerin Soxhlet ekstraksiyonunda sıcaklık kullanılan çözücünün kaynama noktasını aşmadığından, kaynama noktası yüksek olmayan çözücü kullanıldığında önemli bir değişme meydana gelmemektedir. Ancak kaynama sıcaklıkları 150°C'nin üstünde olan çözücüler kullanıldığında yapısal bileşenlerde nisbi bozunmalar olabilmektedir.

2.1.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Çözücü kritik sıcaklığının üstünde ve basınç altında uygulanan akışkan ekstraksiyona süperkritik akışkan ekstraksiyonu denilmektedir.

İngilterede 1964 yılında, gaz ekstraksiyonu prensipleri açıklayan bir patent alınmıştır (35). Bu patentte distilasyon ile gaz ekstraksiyonu karşılaştırılmış ve gaz ekstraksiyonunun üstünlükleri belirtilmiştir.

Gazların çözücü olarak kullanılmasında, basit ve uygun teori Dalton'un Kısmi Basınçlar Kanunudur (36). Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda, hem sıcaklığın hem de basıncın etkisiyle kütle iletimi artmaktadır. Akışkan yoğunluğunun çok yüksek olduğu süperkritik ekstraksiyonda havanın oksitleyici etkisi azaldığından oksidatif kimyasal değişimler nisbeten azalmaktadır.

Ladin ve kayın odunu numunelerinin süperkritik aseton ekstraksiyonu (240°C ve 65 atm) üzerine yapılan bir çalışmada (37), süperkritik aseton ekstraksiyonunda ekstrak veriminin % 400 dolayında arttığı, ekstraksiyonda elde edilen bazı bileşikler termal bozunmaya ve izomerleşmeye uğradıkları anlaşılmıştır.

2.1.3. Katalitik Ekstraksiyon

Katalitik ekstraksiyonda, özellikle ekstraksiyonda kullanılan çözücüde çözünebilen katalizörlerle uygulanmaktadır. Çoğu çalışmalarda NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ gibi alkali katalizörler kullanılmaktadır (11). Katalizör, özellikle süperkritik şartlarda, ekstraksiyon verimini arttırmaktadır (38). Bazı katalizörlerin bozunma mekanizmasına etki ederek ürün verimlerini değiştirdikleri sanılmaktadır.

2.2. Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Piroliz İşlemleri

Lignoselülozik materyallerin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi yönünden önerilen prosesler arasında pirolizin ilerisi için en ümit vaadeden bir yöntem olduğu bildirilmektedir (39). Piroliz sadece enerji bakımından yoğun ürünlerin elde edilmesine yolaçan bağımsız bir işlem (proses) olarak değil, bir gazlaştırma ya da yanma işleminde

bir ara basamak olarak da ilginçtir. Biyokütle termokimyasal dönüşümü ve özellikle biyokütle pirolizi alanında çok sayıda araştırma projeleri yapılmıştır (40-47). Bu araştırmaların sonuçları bu teknolojinin fizibilitesi (yapılabilirlik)'ni ortaya koymaktadır. Üretilen bileşiklerin geniş bir spektrumunu ve onların fizikokimyasal karakterizasyonunu göz önünde bulunduran birçok sonuçlar elde edilebilir. Farklı piroliz teknolojilerinin durumu Bridgewater (44)' da ortaya koyulmuştur.

2.2.1. Düşük Sıcaklık Pirolizi

Düşük sıcaklık pirolizi 240°C ile 470°C arasında uygulanmaktadır (48). Bu sıcaklık aralıkları araştırmacılar göre $\pm(50,100^\circ\text{C})$ değişmektedir.

Fındık kabuğunun pirolizinden üç ana ürün elde edilmektedir (49). Bunlar % kuru ağırlık üzerinden:

1. Aktif kömür (% 30,7)
2. Sıvı ürünler (% 20,0)
3. Gaz ürünler (% 49,3)

Düşük sıcaklık pirolizinde yüksek oranda sıvı ürün elde edilmektedir. Ayrıca piroliz hızı arttıkça sıvı ürün yüzdesi artmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe gaz ürünlerin yüzdesi artarken katı, özellikle sıvı ürünlerin yüzdesi azalmaktadır.

2.2.2. Yüksek Sıcaklık Pirolizi

Lignoselülozik materyallerin yüksek sıcaklık pirolizi 600-1000°C arasındaki sıcaklıklarda uygulanmaktadır (48). Yüksek sıcaklık pirolizinde başlıca amaç sıvı ürün yerine gaz yakıt elde etmektir. Piroliz sıcaklığı yükseldikçe büyük moleküllü organik gazların yüzdesi azalırken gaz karışımındaki H_2 yüzdesi yaklaşık altı kat artmaktadır. Piroliz gaz ürünleri içinde 400°C'de % 7,3, 850°C'de ise % 40,5 H_2 bulunduğu bildirilmektedir (46). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda gaz üründeki CO yüzdesi de artmaktadır. Piroliz sıvı ürünlerinin bileşimi Tablo 2.1'de verilmiştir.

2.2.3. Hidropiroliz

Son yıllarda lignoselülozik materyallerin uygun katalizörler yardımıyla yüksek sıcaklık ve basınçta hidrojenlenmesi yoluyla sıvılaştırılması üzerine bir çok çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan birinde katalizör olarak Raney Nikel kullanılmış ve melez kavak odunundan elde edilen odun tozu ($250\mu\text{m} = 60\text{mesh}$), su ve yüksek hidrojen basıncında uzun süreli (yaklaşık 2 saat) bir sıvılaştırmaya tabi tutulmuştur. Bu yöntemle, % 12-17'lik oksijen içeriği ile birlikte % 36-41'lik oranlarda yakıt yağı verimi elde edilmiştir (49). Raney Nikel katalizörü, CH_4 ve CO_2 oluşumunu, hidrojen kullanımını yağın termal parçalanmasını kolaylaştırdığı için kullanılmıştır. Fakat bu yöntemin diğer nikel katalizörlerinin kullanıldığı deneylerden elde edilen sonuçlara karşı önemli avantajı olmadığı sonucuna varılmıştır.

Odunun pirolizinde sıcaklık $340 \pm 3^\circ\text{C}$ civarında tutulmaktadır (38). Sıcaklık 300°C 'de iken katran ürünler oluşmaktadır. 375°C 'nin üzerinde, suyun kritik noktasında ise aşırı karbon (char) oluşumu gözlenmektedir.

2.2.4. Sulu Piroliz

1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi, lignoselülozik materyallerin sıvı yakıtlara ve kimyasal maddelere, biyokimyasal ve termal çevirimi ile ilgili çalışmaları gündeme getirmiştir. Bu dönemde bu konuyla ilgili olarak, birçok değişik teknik ve materyal çalışılmıştır. Bu tekniklerden biride sulu pirolizdir. Sulu piroliz katalizörlü ve katalizörsüz olarak uygulanmaktadır. Katalitik çalışmalar arasında lignoselülozik materyallerin karbon monoksit, sodyum karbonat ve metalik nikel tozu ile hidrojenin muameleleri sayılabilir. Lignoselülozik materyallerin toz haline getirilmiş metallerle yağimsı karışımları, biraz daha yüksek sıcaklıklarda pirolize tabi tutulmuştur (48).

Bir çalışmada lignoselülozik materyalin (kavak odunu) katalitik ve katalitik olmayan hızlı sulu pirolizi incelenmiştir (50). Bu çalışmada kavak odunu hızlı bir şekilde ($70\text{-}90$ saniyede) 350°C 'ye kadar ısıtılıp suyla soğutulmuş ve katı kütlenin % 55'i oranında sıvı ürün elde edilmiştir. Bu işlem (proses) sonucunda elde edilen ürünün

Tablo 2.1. Lignoselülozik materyallerin sıvı piroliz ürünleri

(a) Katran fraksiyonu

Madde	% ağırlıkça	Madde	% ağırlıkça
Metanol	0,9-1,2	o-krezol	3,5-4
Furfural	3-4	Koniferil alkol	1-2
Metil furfural	1-2	3-metoksi-4,5-dihidroksifenil keton	3-4
Guayakol	4,5-5	2,6-metoksi-4-propenilfenol	1-1,5
4-metil guayakol	4-5	Metil format	< 0,10
4-etil guayakol	3-4	Aseton	< 0,10
m+p-krezol	5-5,5	Asetaldehit	< 0,10
2,4-kisilenol	1,5-2,5	Metil asetat	< 0,10
Vanilik alkol	9-10	2,5-metil furan	< 0,10
Vanilik asit	9,5-10,5	Propiyonik asit	< 0,10
Öjenol	2,5-3	2-metil-5-etilfurfural	< 0,10
3-metoksi-4-hidroksifenil etil karbinol	6-8	2-hidroksi-3-metil siklopentanon	< 0,10
Fenol	3-4	Diğer organik bileşikler (< % 0,05)	6-7
4-propil guayakol	4-4,5		
Guayakol propiyonat	2-2,5		
Asetik asit	4-5		

(b) Sulu fraksiyon

Metanol	1,8-2,1	o-krezol	0,1-0,15
Asetik asit	9,4-11,3	Siklopentanon	0,3-0,4
Furfural	0,9-1	3-metoksi-4-5-dihidroksifenil keton	< 0,10
Metil furfural	0,2-0,3	2,6-metoksi-4-propenilfenol	< 0,10
Guayakol	0,2-0,3	2,5-metil furan	< 0,10
4-metil guayakol	0,2-0,3	Guayakol propiyonat	< 0,10
4-etil guayakol	0,1-0,15	Diğer organik bileşikler (< %0,05)	4-5
Aseton	0,5-0,75	Su	74-78
2,4-kisilenol	0,1-0,15		
Vanilik alkol	0,7-1,1		
Vanilik asit	0,9-1,5		
Propiyonik asit	0,6-0,75		
Fenol	0,3-0,4		
Asetaldehit	0,1-0,2		
Metil asetat	0,3-0,4		
Etil asetat	0,1-0,2		

% 25'inin oksijen olduğu (odunda % 45 oksijen vardır) bulunmuştur. Reaksiyon süresinin uzaması azot ve hidrojen atmosferinde elde edilen ürün verimlerini önemli

oranda düşürmektedir. Ayrıca, katalitik yöntemde nikel karbonat ilavesi de ürün verimini düşürmektedir. Çünkü nikel karbonat, gazların ve suda çözünen moleküllerin oluşmasına yolaçan parçalanma proseslerini hızlandırır. Sulu pirolizde iyi sonuç elde edilebilmesi için odun parçacıklarının 430µm (35 mesh'lik elek) den büyük olmaması (48) gerekmektedir.

2.2.5. Geleneksel, Hızlı ve Ani Piroliz

Geleneksel, hızlı ya da ani piroliz herşeyden önce uygulanacak piroliz düzeneğine bağlıdır; diğer bir deyimle uygulanacak piroliz tipini piroliz reaktörü belirlemektedir. Piroliz hızına başlıca sıcaklık, parça büyüklüğü ve bileşim parametreleri etki etmektedir. Piroliz genellikle 500-1200 K sıcaklıkları arasında, belirli bir ısıtma hızıyla uygulanmaktadır. Geleneksel piroliz 550-850 K, hızlı piroliz 800-1150 K ve ani piroliz 1000-1250 K sıcaklıklarında uygulanmaktadır. Isıtma hızları geleneksel pirolizde 0,1-1 K/s, hızlı piroliz için 10-200 K/s ve ani piroliz için >1000 K/s olarak, parça büyüklüğü geleneksel piroliz için 5-50 mm, hızlı piroliz için < 1mm ve ani piroliz için toz halinde verilmektedir (39).

2.3. Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Sıvılaştırma İşlemleri

Yüksek karbonlu polimerik yapıya sahip olan lignoselülozik materyaller, genel anlamda, depolimerizasyonla parçalanarak ya da CO, H₂ gibi indirgenlerle reaksiyona sokularak, yeni kimyasal ürünlere dönüştürülmeye elverişli hammadde kaynaklarıdır. Kimyasal bileşenlerinden her ikiside yüksek oranda oksijen içerdiklerinden, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında, lignoselülozik materyalin ısı değeri daha düşüktür. Bu nedenle, petrolü ikame edebilecek, lignoselülozik materyal girdili bir yakıtın üretiminde en önemli konu, C/H oranını arttırmaktır (38).

Lignoselülozik materyallerin sıvılaştırılması ile ilgili araştırmalar, ilk kez 1971 yılında U.S. Bureau of Mines'de Appel ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalara dayandırılmaktadır (51).

2.3.1. Katalitik Olmayan Sıvılaştırma

Katalitik olmayan (non-catalytic) sıvılaştırma genellikle yüksek sıcaklıkta, kaynama noktası yüksek çözücülerle ve çevre basıncında ya da basınç altında otoklavda uygulanmaktadır. Bu amaçla gliserin, piridin, yüksek sıcaklıkta kaynayan aminler kullanılmaktadır (52, 53).

2.3.2. Katalitik Sıvılaştırma

Katalitik sıvılaştırma, katalitik olmayan sıvılaştırma yöntemine göre çok daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Lignoselülozik materyallerin ticari sıvı yakıtlara dönüştürülmeleri onların en modern değerlendirme yöntemlerinden biri olduğu bildirilmektedir (54).

Önceki çalışmalarda, çay atığı, kayın odunu ve fındık kabuğu alkali katalizler kullanılarak bir otoklavda yüksek sıcaklık ve basınç altında sıvı ürünlere dönüştürülmüşlerdir (55, 56).

2.3.3. H₂, CO ve Su Eşliğinde Sıvılaştırma

Yapılan bir çalışmada Raney nikel mevcudiyetinde sulu ortamda 340°C'de hidrojenle muamele edilen öğütülmüş kavak numunesinden % 12-17 oksijen muhtevalı % 36-41 sıvı verimi elde edilmiştir. Yeni hazırlanmış Raney nikelle sıvı ürünlerdeki büyük moleküllü bileşiklerin hidro-krakingi sonucu CO₂ ve CH₄ oluştuğu bildirilmektedir (49). Kurutulmuş kanada kavağı alkali katalizörler ihtiva eden su ile suspanse edildikten sonra dönen bir otoklavda CO katalizörlüğünde 1 saat ısıtıldığında sıvı yakıt, suda çözünen kimyasal maddeler ve gazlara dönüştürülmüştür (38). Bu çalışmada odunun %20-50'si kadar su ve % 7,0-12,5 kadar katalizör (Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH) kullanılmıştır.

Diğer bir çalışmada ise siyah likör atığından elde edilen lignohemiselüloz, su ve CO ile 250-400°C'de % 20-80 oranında ağır sıvı yakıtı dönüştürülmüştür.

2.4. Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Biyokimyasal İşlemler

Lignoselülozik materyallerin mikroorganizmalar tarafından gazlara (CO_2 / CH_4), atıklara (sulu gübre, gübre) ve suya (su ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) dönüştürülmesine biyokimyasal değişme adı verilmektedir. Biyokimyasal yöntemlerle lignoselülozik materyallerden elde edilen gaza biyogaz denilmektedir. Ayrıca etil alkol ve gübre üretimi konusunda laboratuvar ve pilot düzeyinde araştırmalar sürdürülmektedir. Biyokimyasal işlemler, termokimyasal işlemlere göre daha az enerji sarfedilmesi ve çevreyi kirliletmeyen temiz enerji kaynağı olması gibi üstünlükleri olduğundan ilerisi için ümit (57) vaatmektedir.

Biyokimyasal işlemlerde cereyan eden kimyasal değişmeler fotosentez olayındaki kimyasal değişmelerin tamamen ters yönünde yürümektedir. Fotosentez yoluyla meydana gelen bileşikler bazı mikroorganizmalar aracılığıyla, biyokimyasal olarak CO_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gibi ürünlere dönüştürülmektedir. Biyogaz lignoselülozik materyallerden anaerobik fermentasyonla 310 °K' de 2-8 hafta oksijensiz ortamda tutularak üretilmektedir. Lignoselülozik materyallere mikroorganizmalar kullanılarak uygulanan biyokimyasal dönüşüm işlemleri Tablo 2.2'de sunulmuştur.

Lignoselülozik materyallerin biyokimyasal değişim işlemleri üç şekilde gerçekleşmektedir.

- 1). Artık, CO_2 ve suyun meydana geldiği oksijenli fermentasyon,
- 2). Gaz (CH_4 , CO_2) ve gübrenin meydana geldiği oksijensiz fermentasyon,
- 3). Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), karbondioksit ve artığın meydana geldiği alkolik fermentasyon.

Tablo 2.2. Lignoselülozik materyallere mikroorganizmalar kullanılarak uygulanan biyokimyasal dönüşüm işlemleri

AEROBİK FERMENTASYON	ANAEROBİK FERMENTASYON	ALKOLİK FERMENTASYON
Kompost veya gübre CO_2 Su ve etil alkol	Gübre Gaz ürünler : CH_4 ve CO_2	Etil alkol CO_2

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Lignoselülozik Materyaller

Bu çalışmada, lignoselülozik materyal olarak ladin odunu, kayın odunu, fındık kabuğu, buğday samanı, çay atığı, yonca posası, mısır koçanı, tütün sapı ve yaprağı gibi numuneler kullanılmıştır.

3.1.1. Numune Hazırlama

Bu çalışmada kullanılan lignoselülozik materyaller yaklaşık 0.3cm x 0.5cmx 2.0cm büyüklüğündeki yongalara ayrıldıktan sonra bir Thomas-Wiley öğütücüsünde 60-80mesh'lik elekten geçecek un biçimine öğütüldü. Elde edilen un numuneleri deneylerden önce karıştırılıp homojen hale getirildi.

3.2. Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Deneyler

Lignoselülozik materyallerden elde edilen 60-80 mesh'lik numunelere aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

3.2.1. Su Tayini

Hazırlanan numunedeki higroskopik nem (hava kurusu su) ksilol yöntemiyle tayin edilmiştir. Bunun için 25,00g numune tartılıp balona koyuldu. Üzerine su ile doygün 125ml ksilol ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Numunedeki su miktarı doğrudan su tuzağından okundu. Ksilolun kaynama noktasında selüloz bozunmaya başladığından deneyde toluol (toluen) kullanılması daha güvenilir sonuç vermektedir.

3.2.2. Lignin ve Selüloz Tayinleri

Daha önce öğütülmüş numunenin 63-150 μ m elek esası alındı. Bu numunedeki lignin oranı TAPPI T 13m-54 (58) ve selüloz Kursher-Hoftner yöntemine göre tayin edilmiştir.

3.2.3. Kül Tayini

Lignoselülozik materyal numunesindeki kül miktarı, havada $725 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de kapaksız bir kapsülde yakmak suretiyle, değiştirilmiş ASTM D 1102'ye göre tayin edilmiştir.

3.2.4. Soxhlet Ekstraksiyonu

TAPPI T 11m-45 standardına göre (58) hazırlanan lignoselülozik materyal numunesinden 100,00g alındı. Numune asetonla yıkanmış kaba süzgeç kağıdına sarıldıktan sonra Soxhlet ekstraktörüne bir kartuş içerisinde yerleştirildi. Aseton ekstraktı alındı, susuz magnezyum sülfat ile kurutulup süzüldü, 25°C 'de ve vakumda çözücü buharlaştırıldı. Böylece toplam aseton ekstraktifleri miktarı bulundu.

3.2.5. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, 75ml hacmindeki bir otoklavda çözücü olarak aseton kullanılarak yapılmıştır. Bu deneylerde 5,0g numune ve 40ml aseton otoklava yerleştirildikten sonra otoklav ısıtılarak 235°C sıcaklığa getirilmiş ve bu sıcaklıkta 30 dakika tutulmuştur. Daha sonra soğutulan otoklav kapağı açılarak ekstraksiyon ürünleri bir behere aktarılmıştır. Otoklav 10 'ar ml 'lik aseton kullanılarak 3 defa yıkanıp yıkantılar ekstraksiyon ürünlerine katılmıştır. Ekstraksiyon ürünleri

süzülerek katı ve asetonda çözünen fraksiyonlarına ayrılmıştır. Asetonda çözünenler, çözücü buharlaştırıldıktan sonra, süperkritik aseton ekstraktifleri olarak tartılmıştır.

3.2.6. Katalitik Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Katalitik süperkritik akışkan ekstraksiyonu, 3.2.5'de anlatıldığı gibi yapılmıştır. Bu deneylerde ayrıca, katalizör olarak % 5-10 kadar Na_2CO_3 , NaOH ve KOH kullanılmıştır.

3.2.7. Sıvılaştırma Deneyleri

Sıvılaştırma deneyleri su, aseton ve gliserin kullanılarak otoklavda; gliserin kullanılarak çevre basıncında (240-285°C) yapılmıştır. Sıvılaştırma deneyleri 240-305°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Bu çözücülerde çözünenler sıvılaştırma verimi olarak bulunmuştur.

3.2.8. Katalitik Sıvılaştırma Deneyleri

Bu deneyler 3.2.8'de yapıldığı gibi yapılmıştır. Katalizör olarak Na_2CO_3 ve NaOH kullanılmıştır.

3.2.9. Piroliz Deneyleri

Hazırlanan lignoselülozik materyal unundan alınan 1,00g lık hava kurusu numune tartılarak reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Isıtma işlemine çevre sıcaklığından başlanmıştır. Zaman 30 s'lik aralıklarla ölçülmüştür.

Sıcaklık yükseldikçe piroliz sonucu meydana gelen kütle kaybı deney düzeneğinin üzerine yerleştirildiği teraziden 0,01g duyarlılıkla okunmuştur.

Piroliz esnasında oluşan uçucu sıvı ürünler bir düzenekte toplanmıştır. Oluşan uçucu sıvı ürünlerin yoğunlaşması sağlanmış ve tartılarak fraksiyonlama deneyleri için saklanmıştır.

3.2.10. Katalitik Piroliz Deneyleri

Katalitik piroliz deneyleri 3.2.9' da belirtildiği gibi yapılmıştır. Katalitik piroliz deneylerinde katalizör olarak % 1, % 3 ve % 5 oranlarında K_2CO_3 kullanılmıştır.

3.2.11. Üst Isı Değeri Tayini

Üst ısı değerleri (ÜİD) ASTM D2015 standard metoduna göre kalorimetre bombası kullanılarak, daha önce yapılan çalışmalara (59) benzer şekilde tayin edilmiştir. ÜİD'ni hesaplamak için aşağıdaki 1 ve 2 nolu eşitlikler kullanılmıştır :

$$\text{ÜİD} = 0,3181 (C) + 0,1423 (H) + 0,1540 (O) \quad (1)$$

$$\text{ÜİD} = 0,196 (FC) + 13,585 \quad (2)$$

1. eşitlikte; (C), yakıttaki % C (w)'u; (H), % H (w)'i ve (O), % O (w)'i göstermektedir.
2. eşitlikte ise; (FC) yakıttaki % sabit karbon (w), her iki eşitlikteki ÜİD, yakıtın kJ/g cinsinden üst ısı değerini göstermektedir.

4. BULGULAR

4.1. Elek Analizi Bulguları

Deneylerde kullanılan lignoselülozik materyal numuneleri Thomas Wiley öğütücüsünde öğütüldükten sonra elek analizine tabi tutulmuştur. Elek analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.1 'de sunulmuştur (60, 61).

Tablo 4.1. Öğütülmüş numunelerden elde edilen elek analizi bulguları

Parça büyüklüğü (mm)	Çay atığı (%)	Fındık kabuğu (%)	Atık kağıt (%)	Buğday samanı (%)
+ 0,425	22,0	41,0	56,0	29,0
+ 0,250	30,0	20,0	17,0	35,0
- 0,250	48,0	39,0	27,0	36,0
+ 0,180	21,0	25,0	17,0	23,0
- 0,180	27,0	14,0	10,0	13,0
+ 0,150	16,0	8,0	5,0	7,0
- 0,150	11,0	6,0	5,0	6,0
+ 0,063	8,0	4,0	3,0	4,0
- 0,063	3,0	2,0	2,0	3,0

4. 2. Numunelerden Elde Edilen Kimyasal ve Yapısal Analiz Bulguları

Çay atığı, fındık kabuğu, atık kağıt ve buğday samanı numunelerinde bulunan su, lignin, selüloz, kül, ekstraktif madde, C, H, O, ve N miktarları yüzde ağırlık üzerinden Tablo 4.2' de sunulmuştur (59).

Tablo 4.2. Kimyasal ve yapısal analiz bulguları (% ağırlıkça)

Numune	Su	Kül	Ekstraktifler	Lignin	Selüloz	Hemiselüloz	C	H	O	N
Buğday samanı	6,1	13,6	3,3	14,2	26,0	36,8	45,5	5,1	34,1	1,8
Kağıt atığı	5,4	2,4	1,6	12,3	71,8	6,5	44,7	6,1	48,1	0,4
Çay atığı	6,6	3,4	4,6	37,8	28,8	18,9	49,6	5,1	42,6	2,7
Fındık kabuğu	7,3	0,4	2,2	40,5	23,3	26,3	52,2	5,6	42,7	1,4

4. 3. Piroliz Deneyleri Bulguları

Fındık Kabuğu Numuneleri Analiz Sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir (62). Fındık kabuğu ve çeşitli odun numunelerinden 970 K'de elde edilen piroliz ürünlerinin verimleri (% kuru ve külsüz, ağırlıkça) Tablo 4.4'te sunulmuştur (63). Belirli karbonizasyon sıcaklıklarında fındık kabuğundan elde edilen katı atıkların (charcoals) elementel bileşimleri, ürün verimleri ve üst ısı değerleri (ÜİD) Tablo 4.5'te verilmiştir (63). Fındık kabuğundan elde edilen kömür numunelerindeki kül, uçucu madde, sabit karbon muhtevaları ve onların üst ısı değerleri (ÜİD) (kJ/g) Tablo 4.6'da (63) sunulmuştur.

Fındık kabuğundan elde edilen piroliz ürünleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir (63).

Belirli karbonlaştırma sıcaklıklarında fındık kabuğundan elde edilen pirolitik kömür, uçucu madde ve sabit karbon verimleri (% ağırlıkça) ile kömürlerin elementel bileşimleri Tablo 4.7'de gösterilmiştir (63). Pamuk selülozu, fındık kabuğu ve odun numunelerinin 870 K'deki pirolizlerinden oluşan ürünlerin verimleri (% kuru ve külsüz ağırlık üzerinden) Tablo 4.8'de verilmiştir (63). Tablo 4.9, farklı kaynaklardan elde edilen lignin ve selülozların pirolizlerinden oluşan ürünlerin verimlerini (% ağırlıkça) göstermektedir (64). Odun, selüloz ve lignin numunelerinin pirolizinden oluşan ürünlerin verimleri (% ağırlıkça) Tablo 4.10'da sunulmuştur (64). Tablo 4.11, farklı sıcaklıklarda biyokütle pirolizinden oluşan ürünlerin ortalama verimlerini (% ağırlıkça) göstermektedir(41). Şekil 4.2, farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında fındık kabuğunun pirolizinden oluşan sıvı ürünlerin verimlerini göstermektedir (63). Şekil 4.3, farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında fındık kabuğunun pirolizinden oluşan kömür verimlerini; Şekil 4.4, farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında fındık kabuğunun pirolizinden katranımsı materyal ve sulu fraksiyon verimlerini göstermektedir (63).

Tablo 4.3. Fındık kabuğu numuneleri analiz sonuçları

Elementel analiz (kabuğun %'si, w)		Endüstriyel analiz (kabuğun %'si, w)	
Karbon	50.8	Rutubet	8.7
Hidrojen	5.2	Sabit karbon	27.6
Azot	1.4	Uçucu madde	62.4
Oksijen	42.6	Kül	1.3
Yapısal bileşenler (%daf ve ektr. edil.)		Isı değeri (kJ/g)	
Lignin	44.4	Üst ısı değeri	18.5
Hemiselülozlar	28.7	Alt ısı değeri	17.3
Selüloz	42.6	Yoğunluk (g/cm ³)	0.32

Tablo 4.4. Fındık kabuğu ve çeşitli odun numunelerinden 970 K'de elde edilen piroliz ürünlerinin verimleri (% kuru ve külsüz ağırlıkça)

Piroliz ürünü	Fındık kabuğu	Ladin	Kayın	Kokarağaç
Katran	22.3	41.6	53.2	53.9
Metanol	29.8	37.8	11.4	11.0
Etanol	2.0	1.6	1.3	1.2
Asetik asit	44.8	17.8	33.2	32.8
Metil asetat	1.1	1.2	0.9	1.1

Tablo 4.5. Belirli karbonizasyon sıcaklıklarında fındık kabuğundan elde edilen katı atıkların elementel bileşimleri, ürün verimleri ve üst ısı değerleri (ÜİD)

Karbonizasyon sıcaklığı (K)	Elementel bileşim, % (w)			Verim (%)	ÜİD (kJ/kg)		Fark ± %
	C	H	O		Deneysel	1.Eşitlikten	
295 - 470	53.3	6.1	40.6	90.8	19846	19383	-2.33
295 - 550	75.0	5.5	19.5	42.6	28714	28682	-0.11
295 - 650	82.3	3.6	14.1	38.1	29140	29132	-0.03
295 - 750	88.4	2.4	8.6	35.0	29665	29948	+0.95
295 - 850	92.5	1.9	6.0	32.2	31041	31204	+0.53
295 - 950	94.3	1.5	4.2	31.1	31464	31485	+0.07
295 - 1050	95.7	1.3	3.1	30.7	32008	31815	-0.60

Tablo 4.6. Belirli karbonizasyon sıcaklıklarında fındık kabuğundan elde edilen katı atıkların endüstriyel analiz bulguları ve üst ısı değerleri (ÜİD)

Karbonizasyon sıcaklığı (K)	Kül %	Uçucu madde %	Sabit karbon %	ÜİD Deneysel	ÜİD 2. eşitlikten	Fark $\pm$ %
295 - 550	2.28	20.61	77.11	28714	28699	-0.05
295 - 650	2.34	18.24	79.42	29140	29151	+0.04
295 - 750	2.42	16.70	81.88	29665	29633	-0.10
295 - 850	2.65	8.20	89.15	31041	31058	+0.05
295 - 950	2.74	5.50	91.76	31464	31570	+0.34
295 - 1050	2.84	3.88	93.28	32008	31878	-0.41

Tablo 4.7. Belirli karbonlaştırma sıcaklıklarında fındık kabuğundan elde edilen pirolitik kömür, uçucu madde ve sabit karbon verimleri (% ağırlıkça) ile kömürlerin elementel bileşimleri

Karbonlaştırma sıcaklığı (K)	Elementel bileşim (%)			Verim (%)	Uçucu madde %	Sabit karbon %
	C	H	O			
295 - 470	53.3	6.1	40.6	90.8	20.61	77.11
295 - 550	75.0	5.5	19.5	42.6	18.24	79.42
295 - 650	82.3	3.6	14.1	38.1	16.70	81.88
295 - 850	92.5	1.9	6.0	32.2	8.20	89.15
295 - 950	94.3	1.5	4.2	31.1	5.50	91.76
295 - 1050	95.7	1.3	3.1	30.7	3.88	93.28

Tablo 4.8. Pamuk selülozu, fındık kabuğu ve odun numunelerinin 870 K'deki pirolizlerinden oluşan ürünlerin verimleri (% kuru ve külsüz ağırlık üzerinden)

Ürün	Pamuk selülozu	Fındık kabuğu	Çam odunu	Ladin odunu	Kayın odunu	Kokarağaç odunu	Kavak odunu
Charcoal	59.29	33.42	49.65	49.96	43.11	43.76	42.56
Katran	6.38	20.74	12.36	11.84	26.15	27.05	26.58
Asetik asit	2.12	15.96	4.52	4.29	8.08	6.82	7.12
Metanol	0.09	7.94	1.38	1.59	1.67	1.63	1.59
Aseton	0.11	1.63	0.32	0.27	0.83	0.65	0.72
Diğerleri	7.76	4.32	10.85	10.78	3.00	2.22	2.95
Gazlar	24.25	16.13	20.92	21.27	17.16	17.67	18.48

Tablo 4.9. Farklı kaynaklardan elde edilen lignin ve selülozların pirolizlerinden oluşan ürünlerin verimleri (% ağırlıkça)

Numune	Charcoal	Katran	Asetik asit	Metanol	Aseton	Diğerleri	Gazlar
Selüloz	45-60	4-7	2-3	0.1-0.8	0.1-0.2	2-8	22-45
Lignin	35-50	9-15	0.6-1.5	0.7-1.3	0.2-0.3	3-11	30-50

Tablo 4.10. Odun, selüloz ve lignin numunelerinin pirolizinden oluşan ürünlerin verimleri (% ağırlıkça)

Numune	Karbon dioksit	Karbon monoksit	Metan	Etan	Hidrojen	Diğerleri
Odun	47-51	30-35	9-11	1.5-2.5	0.1-3.5	5-13
Selüloz	55-65	28-35	2-5	1-2	0.1-2.5	7-15
Lignin	9-12	46-54	30-40	1-3	0.1-4.5	6-16

4.4. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Bulguları

Süperkritik akışkan olarak aseton, metanol, etanol ve su kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen süperkritik akışkan ekstraksiyon verimleri Tablo 4. 12'de sunulmuştur (65).

Tablo 4.11. Farklı sıcaklıklarda biyokütle pirolizinden oluşan ürünlerin ortalama verimleri (% ağırlıkça)

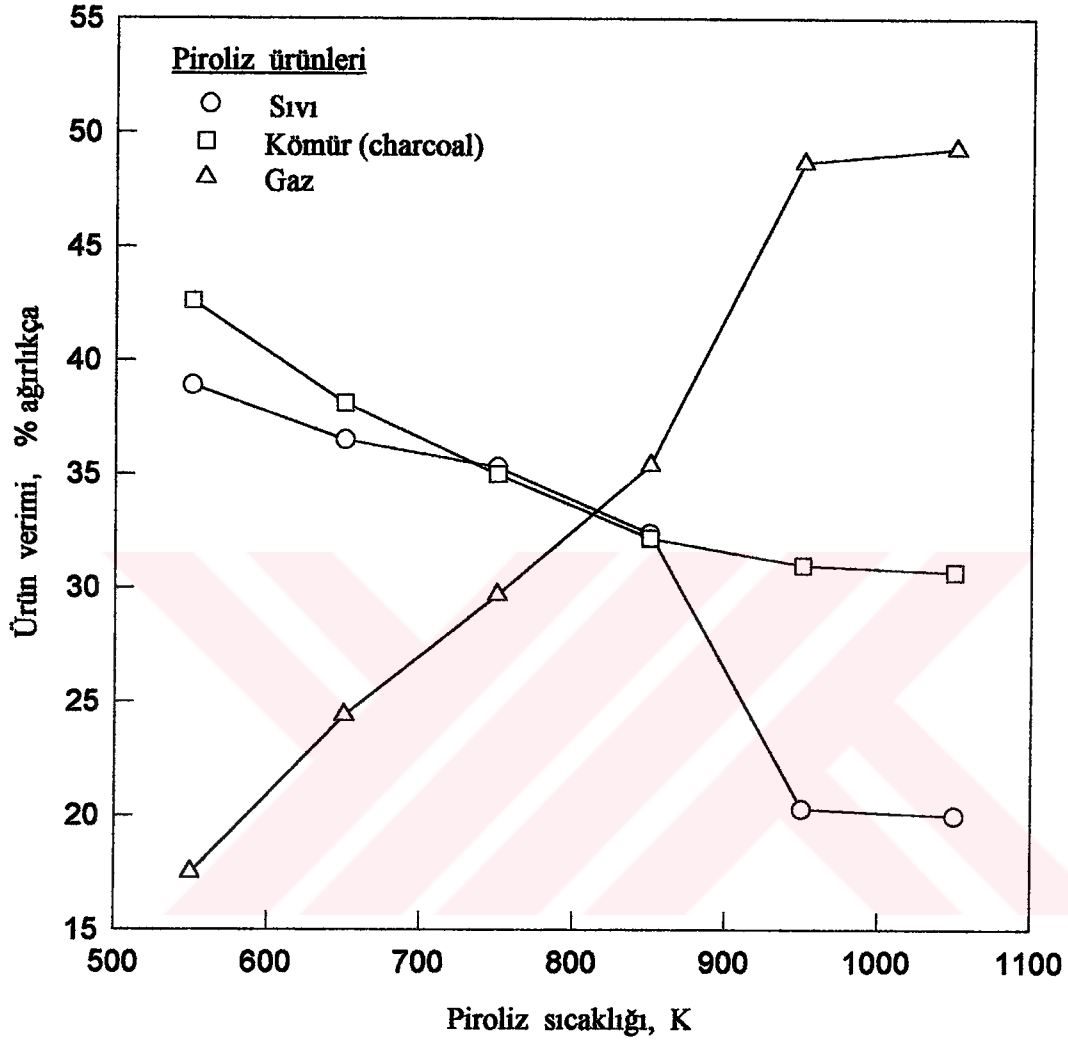
Ürün	650	750	850	950	1050	1150
H ₂	7	11	18	33	39	42
CO ₂	26	21	14	15	10	7
CH ₄	14	13	16	14	10	8
CO	30	41	36	24	34	39
Organik bileşikler	23	14	24	14	7	4

4.4.1. Katalitik Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Bulguları

Süperkritik akışkan olarak aseton, metanol, etanol ve su; katalizör olarak Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH ve KOH kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen katalitik süperkritik akışkan ekstraksiyon verimleri Tablo 4.13'te (65) sunulmuştur.

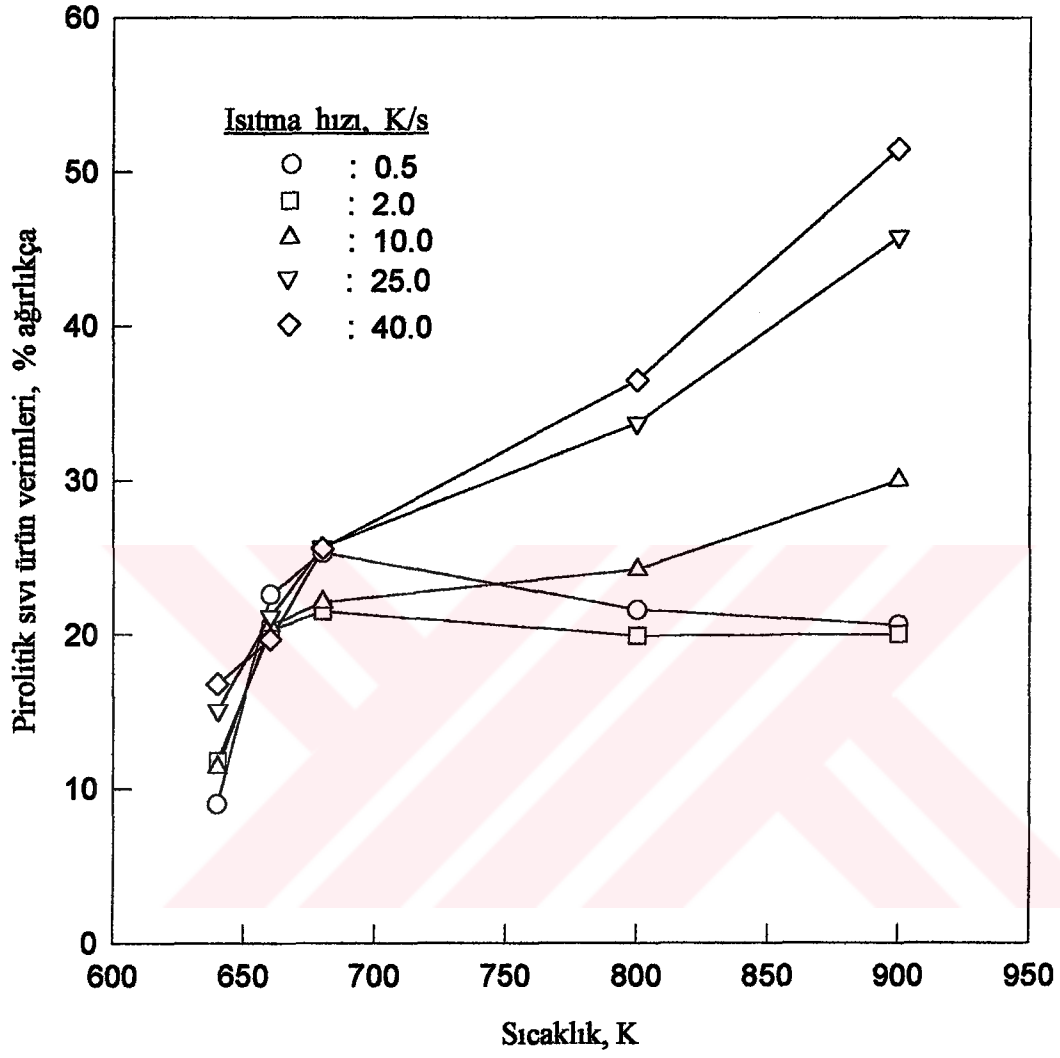
Tablo 4.12. Süperkritik akışkan olarak aseton, metanol, etanol ve su kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen süperkritik akışkan ekstraksiyon verimleri (% kuru, külsüz ve ekstrakte edilmiş ağırlık üzerinden)

Numune	Aseton 513 (K)	Metanol 560 (K)	Etanol 563 (K)	Su 653 (K)
Kayın odunu	44,1	46,9	53,2	56,2
Ladin odunu	28,2	31,3	36,1	-
Kokarağaç odunu	45,7	48,7	56,8	59,3
Çay atığı	21,4	29,3	36,9	50,0
Fındık kabuğu	34,7	37,0	43,8	45,6
Fındık içi kabuğu	39,6	41,6	52,4	54,2
Buğday samanı	40,2	-	46,7	-
Zeytin çekirdeği kabuğu	41,9	44,2	49,0	55,8
Mısır koçanı	23,2	-	34,1	43,2
Mısır sapı	27,6	34,4	39,5	-
Tütün sapı	35,3	43,6	48,7	-
Tütün yaprağı	37,4	45,0	50,3	-

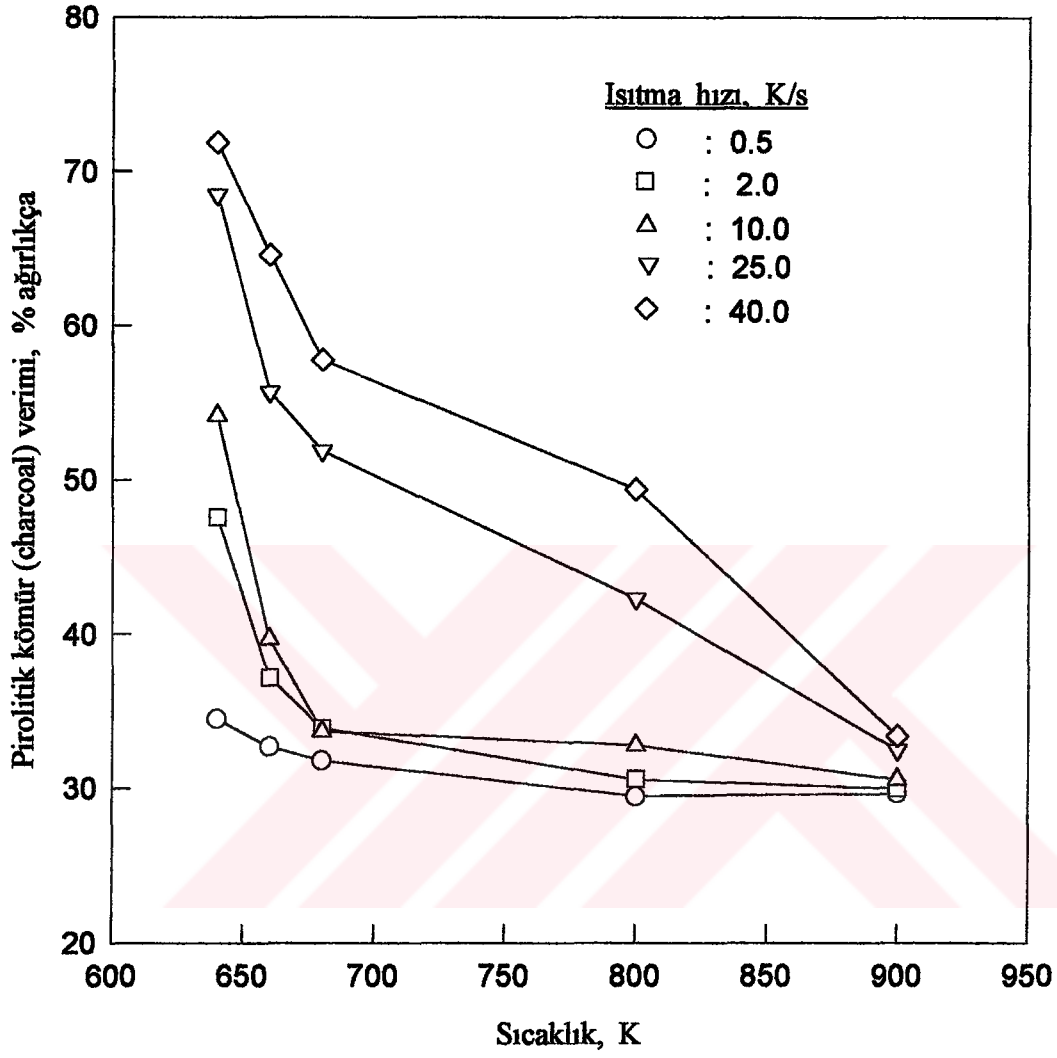


Şekil 4.1. Fındık kabuğundan elde edilen piroliz ürünleri

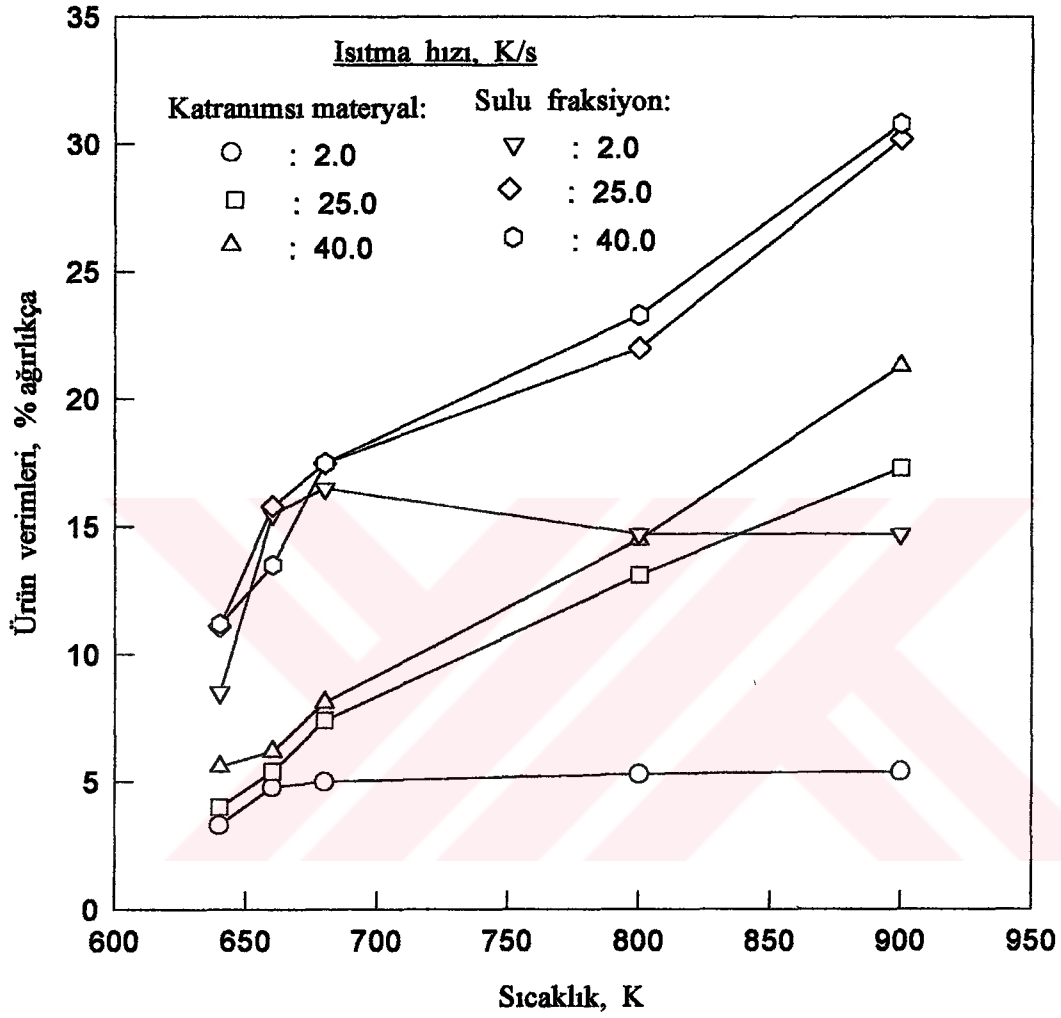
Isıtma hızı : 5 K/d



Şekil 4.2. Farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında fındık kabuğunun pirolizinden oluşan sıvı ürünlerin verimleri



Şekil 4.3. Farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında fındık kabuğunun pirolizinden oluşan kömür verimleri



Şekil 4.4. Farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında fındık kabuğunun pirolizinden katranlımsı materyal ve sulu fraksiyon verimleri

4.5. Sıvılaştırma Bulguları

Çözücü olarak su, aseton, gliserin, benzen, etanol ve metanol kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen sıvılaştırma verimleri Tablo 4.14'te (65) sunulmuştur.

4.5.1. Katalitik Sıvılaştırma Bulguları

Çözücü olarak su, aseton, gliserin, benzen, etanol ve metanol; katalizör olarak Na_2CO_3 ve NaOH kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen katalitik sıvılaştırma verimleri Tablo 4.15'te sunulmuştur (65).

Tablo 4.13. Süperkritik akışkan olarak aseton, metanol, etanol ve su; katalizör olarak Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH ve KOH kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen katalitik süperkritik akışkan ekstraksiyon verimleri (% kuru, külsüz ve ekstrakte edilmiş ağırlık üzerinden)

Numune	Çözücü	Sıcaklık (K)	Basınç (MPa)	<u>Kataliz</u>		Verim
				Numune	Kataliz	
Kayın odunu	Aseton	513	17,5	1/10	Na_2CO_3	49,8
	Su	653	16,3	1/4	Na_2CO_3	98,9
Çay atığı	Aseton	508	6,5	1/5	NaOH	46,6
	Su	653	16,8	1/20	K_2CO_3	95,6
Kokarağaç odunu	Aseton	510	10,4	1/10	Na_2CO_3	38,1
	Su	653	17,8	1/10	Na_2CO_3	90,5
Fındık içi kabuğu	Su	655	16,7	1/10	K_2CO_3	92,7
	Metanol	565	12,5	1/10	KOH	62,5
	Etanol	565	11,0	1/10	NaOH	54,6

4.6. Lignoselülozik Materyallerin Termal Bozunma Mekanizmaları

Bulguları

Lignoselülozik materyallerden elde edilen sıvı piroliz ürünleri iki faza ayrılmaktadır: düşük molekül ağırlıklı organo-oksijen bileşiklerinin geniş bir grubunu ihtiva eden sulu faz ve suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikler (başlıca aromatik) ihtiva eden faz (39). En önemli piroliz ürünü olan bu faz bio-oil (biyolojik yağ) (66) veya katran olarak adlandırılmaktadır. Katranın fraksiyonlu

Tablo 4.14. Çözücü olarak su, aseton, gliserin, benzen, etanol ve metanol kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen sıvılaştırma verimleri (% kuru, külsüz ve ekstrakte edilmiş ağırlık üzerinden)

Numune	Çözücü	Sıcaklık (K)	Sıvılaştırma süresi (dk)	Verim
Kayın odunu	Su	573	30	32,2
	Aseton	498	40	19,0
	Gliserin	548	35	38,1
Ladin odunu	Su	573	30	25,3
	Gliserin	548	35	29,2
Kokarağaç odunu	Su	573	30	28,6
	Gliserin	548	30	39,2
Çay atığı	Su	573	30	30,4
	Aseton	498	35	15,8
	Gliserin	548	30	35,1
	Benzen	493	30	12,3
Fındık kabuğu	Su	573	30	27,5
Fındık içi kabuğu	Aseton	498	35	26,9
	Etanol	498	30	25,1
	Metanol	498	30	23,2
Buğday samanı	Su	573	30	39,9
Mısır sapı	Su	573	30	79,5
Tütün sapı	Su	573	30	38,3
Tütün yaprağı	Su	573	30	26,0

Tablo 4.15. Çözücü olarak su, aseton, gliserin, benzen, etanol ve metanol; katalizör olarak Na_2CO_3 ve NaOH kullanılarak çeşitli lignoselülozik materyallerden elde edilen katalitik sıvılaştırma verimleri (% kuru, külsüz ve ekstrakte edilmiş ağırlık üzerinden)

Numune	Çözücü	Sıcaklık(K)	Süre(dk)	Kataliz	Kataliz/Numune	Verim
Kayın odunu	Su	573	30	NaOH	1/5	68,6
	Aseton	498	40	NaOH	1/5	30,4
	Gliserin	548	35	NaOH	1/5	70,8
Ladin odunu	Su	573	30	NaOH	1/5	46,4
	Gliserin	548	40	NaOH	3/5	29,5
Kokarağaç odunu	Su	573	30	NaOH	1/10	36,4
	Gliserin	498	30	NaOH	1/20	45,2
Çay atığı	Su	573	30	NaOH	3/5	88,7
	Aseton	498	35	NaOH	1/5	28,3
	Gliserin	548	30	NaOH	2/5	77,6
	Benzen	493	30	NaOH	3/5	22,8
Fındık kabuğu	Su	573	30	Na_2CO_3	1/20	80,0
Fındık içi kabuğu	Aseton	498	35	NaOH	1/10	30,2
	Etanol	498	30	NaOH	1/10	41,7
	Metanol	498	30	NaOH	1/10	43,8
Buğday samanı	Su	573	30	Na_2CO_3	1/20	90,0
Mısır sapı	Su	573	30	Na_2CO_3	1/10	93,1
Tütün sapı	Su	573	30	Na_2CO_3	1/10	97,8
Tütün yaprağı	Su	573	30	Na_2CO_3	1/10	66,0

distilasyonundan elde edilen ve katran yağı olarak adlandırılan % 49-51'lik kesiminin % 28-36'sını fenoller, % 23-25'ini asitler (ibreli ağaçlarda reçine ve yağ asitleri, yayvan yapraklılarda ise yağ asitleri) ve % 35-40'ını ise nötral bileşikler oluşturmaktadır (15). Piroliz sıcaklığı arttıkça fenoller ve nötral bileşiklerin katrandaki yüzdeleri artmakta, asitler ve metoksil grubunun yüzdeleri ise azalmaktadır.

Pirolizin ilk ürünlerinden olan pirolignöz asidin yaklaşık olarak % 50'sini metanol, % 18'ini aseton, % 7'sini esterler, % 6'sını aldehitler, % 0,5'ini etil alkol ve % 18,5'ini de su oluşturmakta ayrıca az miktarda da furfural ihtiva etmektedir (15). Pirolignöz asit yüksek sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürünlerinde gözükmemektedir.

Lignoselülozik materyallerin pirolizinde, Tablo 4.5-7, 11 ve Şekil 4.1-4'ten de görüldüğü gibi, uygulanan ısı varyasyonlarıyla, sıcaklığın ve ısıtma hızını değişmesiyle piroliz ürünlerinin verimleri ve türleri büyük değişikliğe uğramaktadır. Bu yüzden lignoselülozik materyallerin piroliz mekanizmaları incelenirken, bu materyallerin ana bileşenleri olan lignin, selüloz, hemiselülozlar ve ekstraktiflerin piroliz mekanizmaları ayrı ayrı incelemek gerekmektedir.

4.6.1. Selülozun Tezmal Bozunma Mekanizması

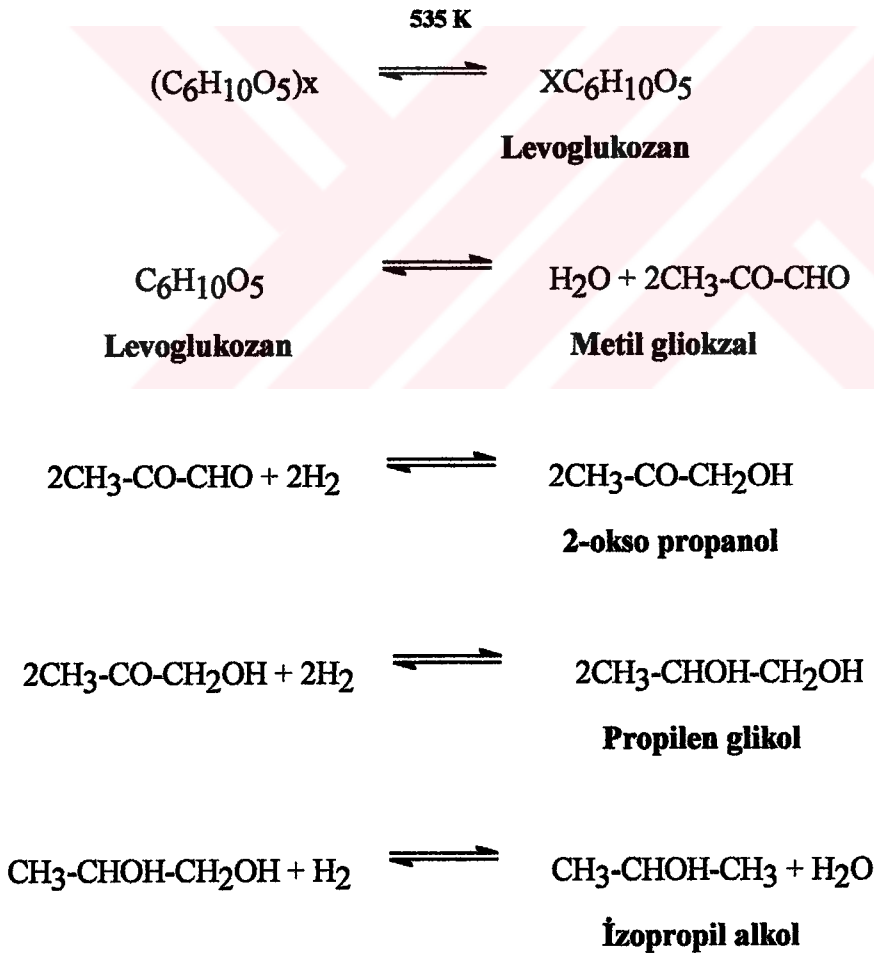
Selüloz biyokütlesel materyallerin en önemli bileşenidir. Selülozun kinetiği ve piroliz mekanizması geniş olarak araştırılmıştır (67). Selüloz, poli-(β -1,4-glukopiranoz) olarak bilinen glukopiranoz birimlerinden oluşan lineer bir polimerdir. Selülozun bozunması birbirine paralel ve eş zamanlı reaksiyonlar yoluyla gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlara etki eden en önemli parametreler sıcaklık ve reaksiyon süresidir. Selülozun pirolitik bozunması üç basamaklı bir proses olarak tanımlanmaktadır (16). Birinci basamakta ısınan selülozun ağırlık kaybı olmaksızın polimerleşme derecesi azalmaktadır. Düşük sıcaklıkta uzun süre bekletildiğinde selüloz dehidrasyona uğrar ve nihai olarak char, karbon monoksit ve karbon dioksit oluşmaktadır (26). Yüksek sıcaklıklarda, selüloz başlıca levoglukoza ihtiva eden uçucu materyallere dekompoze olmaktadır. Oluşan sıvı ürünlere "şurup" adı verilmektedir. 600°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda uçucu bileşikler hidrokarbonca zengin bir sentez gazı oluşturmak üzere kraking reaksiyonlarına maruz kalmaktadır.

Bir piroliz sisteminden elde edilen ürünler char, şurup ve belirli gazlardır. Char, ticari değeri nispeten düşük olan bir katı "kömür" ürünüdür. Daha yüksek sıcaklıkta buhar fazında oluşan şurup ise geniş kullanım potansiyeline sahiptir. Bu uçucu bileşikler yüksek sıcaklıklara tabi tutulduğunda orta ısı değerli bir gaz ürün oluşturmak üzere parçalanır. Bu gaz ürün tipik olarak CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ ve daha az miktarda yüksek hidrokarbonlar ihtiva etmektedir. Bu gaz, buhar üretimi, hava ısıtıcıları, kurutucular, fırınlar ve buharlaştırmalarda bir çok prosesler için yakıt olarak kullanılmaktadır. Alternatif olarak, gaz, sıvı yakıt ve kimyasal maddeler imalatında

kullanılabilir. Bu gazdan metanol ve amonyak üretmek mümkündür. Bu gaz benzin üretimi için gerekli olan değerli kimyasallardan olefinler içermektedir (47).

Sıvı ürünler, daha kolay depolandığından ve taşındığından, gaz ürünlerden daha fazla arzu edilmektedir. Selülozun 300-500°C arasındaki sıcaklıklarda levoglukoza (1,6-anhidro-β-d-glukopiranoz) olarak adlandırılan ve glukoz dekompozisyon ürünleri ve oligosakaridlerin rastgele bağlanmalarından oluşan anhidroglukoz bileşiklerinin oluşturduğu şurup elde edilmektedir. Şuruplar etanol üretmek için ferment edilebilir, olefinler ve sentez gazı üretmek için gaz fazı krakingine tabi tutulabilir. Levoglukoza alternatif kullanım alanları, plastikler, deri, eczacılık ve gıda sanayileridir.

Bu bilgilerin ışığında selülozun termal bozunması için Şekil 4.5'deki mekanizma verilmiştir :



Şekil 4.5. Selülozun termal bozunma mekanizması

4.6.2. Hemiselülozların Termal Bozunma Mekanizması

Odunun şeker veren hemiselülozları, pentozanlar $(C_5H_8O_4)_n$ ve hegsozanlar $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak sınıflandırılabilir. Pentozan şekerleri, odunun zayıf asitlerle hidrolizi ile oluşmaktadır. Daha sonra hegsoz şekerleri oluşur. En önemli pentozan ksilozdur. Ksiloz, sert odunlarda en çok bulunan hemiselüloz bileşenidir ve hidrolizle pentoz şekeri verir. Odunun en karakteristik hegsozanı mannandır. Hidroliz edildiğinde bir hegsoz şekeri olan mannozu verir. Yumuşak odunların düzenli bir bileşiğidir. Sert odunlardaki mannan içeriği çok azdır (15).

Yayvan yapraklı odunlarda pentosanlar, iğne yapraklı odunlarda ise hemen hemen tamamen hegsozanlar olarak bulunan hemiselülozlar kolaylıkla termal bozunma ile ayrılırlar. Bu nedenle furan türevlerinin parçalanma ürünleri arasında bulunacağı umulmaktadır. Asit hidrolizinden farklı olarak, pirolizde furfural ürünleri azdır. Hatta, 575 K'de yüksek vakumlu bir pirolizde sadece % 6 furfural elde edilir. Özellikle reaktif bir bileşik olan furfural, piroliz şartları altında ikinci derece reaksiyonlara uğramalıdır.

Pentozan moleküllerinin düşük moleküllere ayrılması olasıdır. Bu nedenle furan halkaları oluşmamaktadır. Furfural, hegsozların parçalanması ile oluşması mümkündür. Bundan başka, furfuralın oksiselülozların termal parçalanması ile oluşabileceği önerilmiştir.

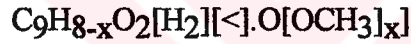
Hemiselülozlar, ısıtma esnasında selülozdan daha kolaylıkla reaksiyon vermektedir. Hemiselülozların termal parçalanmaları, 48 saatlik ısıtma esnasında 373 K'in üzerinde başlamaktadır. Hemiselülozlar ve lignin yüksek sıcaklıkta kısa süreli bir buharlaşma ile bozunmaktadır. Nemli ürünlerin metoksil hacmi 493 K'de azalmaktadır. 473 K'in altında metoksil hacminin azalması, hemiselülozlardan metoksil gruplarının ayrılması ile açıklanmaktadır. Hemiselülozlar ligninden daha fazla birleşik nem içermektedir. Hemiselülozların yumuşama noktası ligninden daha düşüktür. Hatta, hemiselülozların ekzotermik pikleri lignininkinden daha düşük sıcaklıkta görülmektedir ve termal bozunmaları daha düşük sıcaklıkta olmaktadır.

Hidroksi metil furfural, suyun kopup çıkması ile parçalanmış selülozun glukoz moleküllerinden oluşabilir ve formaldehitin ayrılması ile furfural oluşabilir.

Hidroksi metil furfuraldan furfuralın oluşumu kanıtlanmış ama formaldehitin oluşumu kanıtlanamamıştır. Odunun üç ana bileşeninin hepsinin termal bozunmasında asetik asit oluşmaktadır. Asetik asitin asıl kaynağı, bileşiklerin izolasyonu sırasında ayrılan asetil gruplarıdır. Asetil gruplarının çoğu pentozlara bağlanır. Ksiloz ve arabinozun asetil türevleri, hafif bir asit hidrolizinin ürünlerinde bulunurlar (15).

4.6.3. Ligninin Termal Bozunma Mekanizması

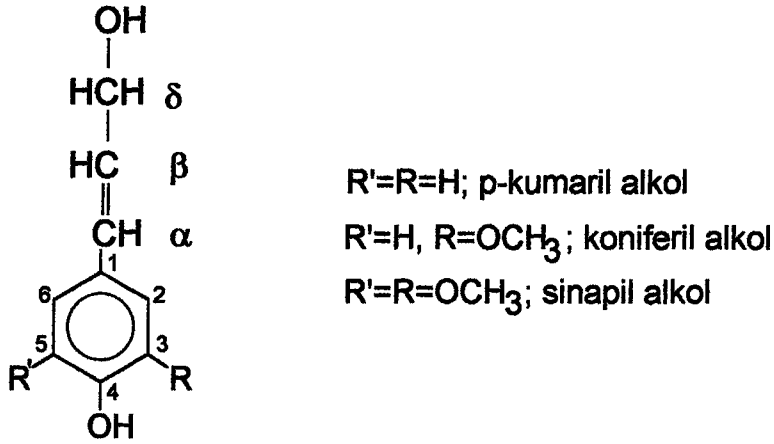
Lignin, lignoselülozik materyallerin ana bileşenlerinden biridir. Odunun beyazlaştırılması esnasında büyük miktarda üretilmesine karşın, kimyasal amaçlar için çok az elde edilmektedir. Lignin terimi, aşağıdaki empirik formülü ile protolignin olarak tanımlanan veya fenolik fenilpropanoid polimeri olan bir kopleksi ifade etmek için kullanılmaktadır (68).



Sert odun türlerinden elde edilen klason ligninlerinin ağırlıkça yüzde 18,5-25,9 'unu metoksil grubu oluşturmaktadır. Liginin üç ana fenil pronoid bileşeni (monolignols) nin yapıları Şekil 4.6'da verilmiştir.

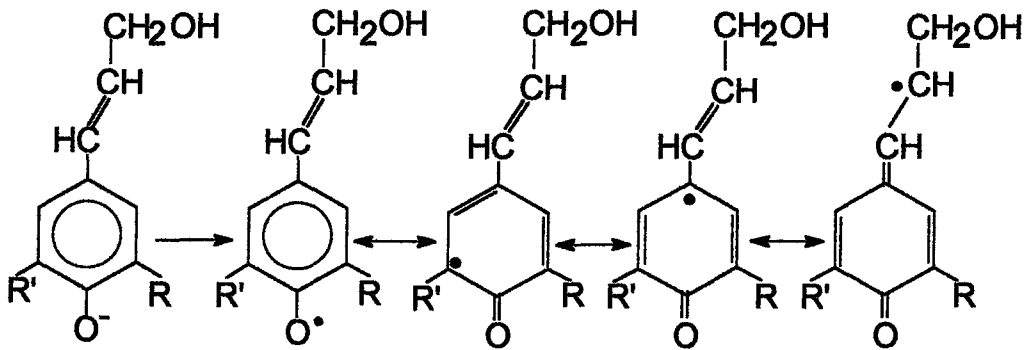
Her öncü molekül veya lignol, olgunlaşan bitkinin kambial bölgesinde peroksidaz tarafından fenoksi radikaline yükseltgenmektedir. Bu radikalin mezomerleşme yoluyla stabilleşmesi ve limit yapıları Şekil 4.7'de verilmiştir.

Önerilen mekanizmaya göre, ligninin termal bozunmasına ısı değişimleri meydana gelen piroliz reaksiyonları etki edebilir. Lignoselülozik materyallerin pirolizi için termal analiz teknikleri ile elde edilen deneysel sonuçlar birkaç endotermik ve ekzotermik pikler vermiştir.



Şekil 4.6. Ligninin üç ana bileşeninin yapıları

Lignin model bileşikleri (guayakol, 1-benziloksi-4-hidroksi benzen, 1-etil-4-hidroksi benzen ve 4-hidroksi benzil alkol) nin sıvı fazda termokimyasal dönüşümlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.16'da verilmiştir (69).



Şekil 4.7. Bir monolignol fenoksil iyonunun fenol oksidasyonu yoluyla türeyen serbest radikallerin dört ana mezomerik formları

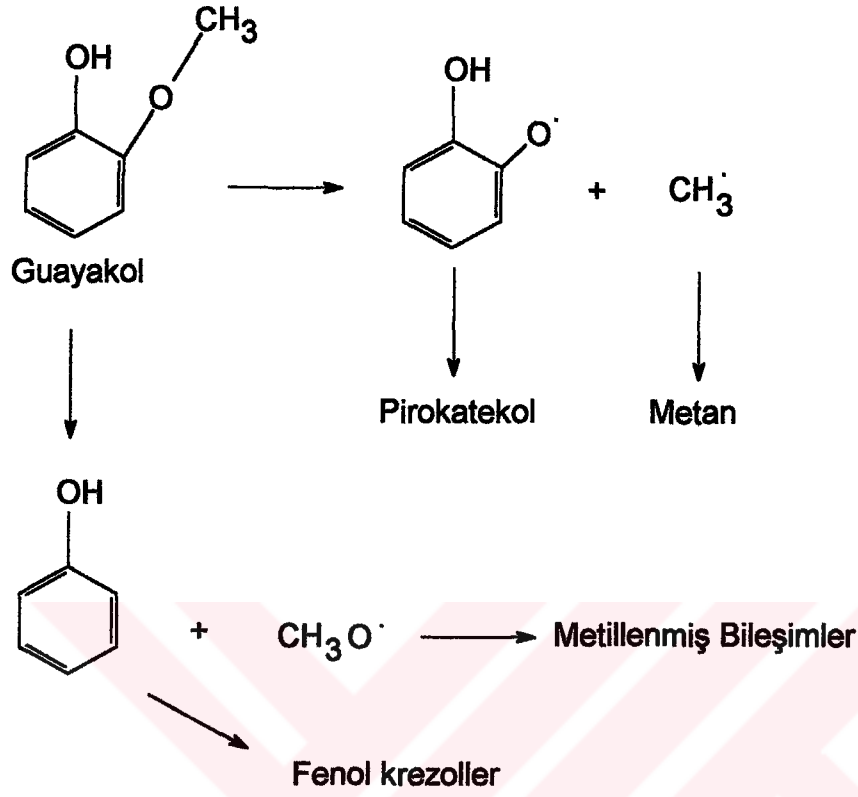
Tablo 4.16. Lignin model bileşiklerinin sıvı fazda termokimyasal dönüşümleri

Bileşik	İşlem şartları	< 200	200-400	>400
Guayakol	H ₂ / 350 °C	98	2	+
1-benziloksi-4-hidroksi benzen	CO / 300 °C	52	46	2
1-benziloksi-4-hidroksi benzen	H ₂ / 350 °C	46	43	11
1-etil-4-hidroksi benzen	CO / 300 °C	99	1	+
1-etil-4-hidroksi benzen	H ₂ / 350 °C	98	1	1
4-hidroksi benzil alkol	CO / 300 °C	30	28	42
4-hidroksi benzil alkol	H ₂ / 350 °C	55	27	18

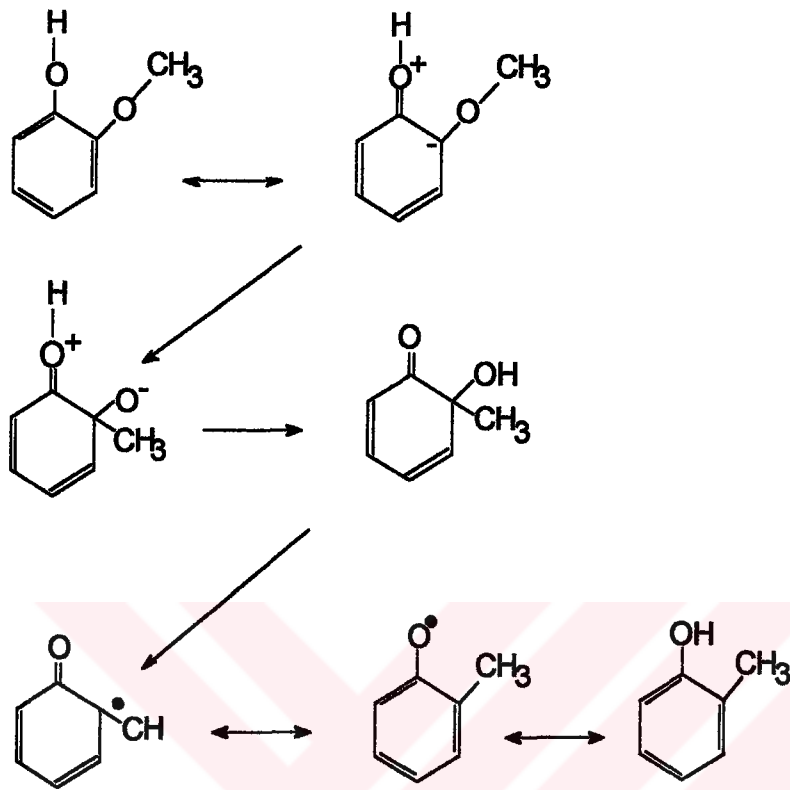
Termal ya da pirolitik tabiatlı (esaslı) bir proseste (bozunma) öncelikle karbon-oksijen bağlarının kopma ya da yarıma (bölünme) mekanizmaları ele alınmalıdır. Daha ayrıntılı ve ileri incelemede lignin bileşenlerinin oksijen ihtiva eden fonksiyonel gruplarının davranışlarını dikkate almak yararlıdır. Ligninden türeyen bileşiklerin belirli polimerleşme ve kondensasyon reaksiyonlarını da dikkate alınmalıdır. Ayrıca, çeşitli C-C bağlarının bölünmeside bu bakış açısından önemlidir. Metoksibenzen, 4-hidrosibenzil alkol, 1-etil-4-hidrosibenzen ve 1-benziloksi-4-hidroksibenzen bileşikler olarak seçilerek 570-620 K sıcaklık ve 16-20 MPa basınç altında, sulu alkali çözeltide ve indirgen ortamda (Karbon monoksit ya da hidrojen atmosferinde) termal parçalanmaya uğratılmışlardır.

Lignin model bileşiklerinin hidrojenolizi ve hidrokrakingi ile ilgili bir çalışmada (70) bu bileşiklerin termal bozunma mekanizması Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 'da sunulmuştur.

Lignoselülozik materyallerin yapısal bileşikler olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin termal bozunma mekanizmaları birbirinden farklı olmakla beraber bu üç bileşenden elde edilen ürünler gaz, sıvı ve katı ürünler şeklinde sınıflandırılmaktadır.



Şekil 4.8. Guayakolün termal parçalanma mekanizması



Şekil 4.9. Guayakolün o-krezole intermoleküler dönüşümü

5. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME

5.1. Piroliz Deneyleri Bulgularının İrdelenmesi ve Değerlendirilmesi

Tablo 4.7'de görüldüğü gibi, piroliz sıcaklığı arttıkça pirolitik kömür (charcoal) verimleri ve bu kömürlerin uçucu madde ve hidrojen içerikleri azalırken uçucu olmayan sabit (bağlı) karbon içerikleri piroliz süresince artmaktadır. Tablo 4.8'de görüldüğü gibi, pamuk selülozunun pirolizinden elde edilen katran verimi (% 6,38) en düşük ve yayvan yapraklı ağaçlardan elde edilen katran verimi (% 27,05-26,58) en yüksek bulunmuştur. Ayrıca fındık kabuğunun pirolizinden elde edilen asetik asit ve metanol verimleri diğer biyokütle numunelerinden elde edilen verimlerden hayli yüksek ve yayvan yapraklı ağaçlardan elde edilen asetik asit verimi, genellikle, ibreli ağaçlardan elde edilen verimden yüksek bulunmuştur. Bütün numunelerin pirolizlerinden elde edilen gaz ürün verimleri yaklaşık aynı seviyelerde kalmaktadır.

Odunun üç ana bileşeninden (selüloz, hemiselülozlar ve lignin) de asetik asit elde edilmektedir. Orijin olarak selüloz, hemiselülozlar ve ligninden elde edilen asetik asit verimi odunun kendisinden elde edilen toplam asetik asit veriminden hayli düşük bulunmuştur (15). Bu durum, asetik asidin ana kaynağının tek bileşenlerin ayrışmaları esnasında yarılan asetil grupları olduğu gerçeği ile açıklanabilir. Şüphesiz, asetil gruplarının çoğu pentosanlara bağlıdır. Asit hidrolizi yoluyla ksiloz ve arabinozdan asetil türevleri elde edilmektedir (15). Tablo 4.8, 9'da görüldüğü gibi, lignin ve selülozdan elde edilen asetik asit verimi odun ve fındık kabuğu numunelerinininkinden daha düşüktür.

Lignin piroliz işlemine tabi tutulduğunda yüksek oranda metanol elde edileceği beklenebilir, ancak Tablo 4.8, 9'da da görüldüğü gibi, ibreli odunlar ve yayvan yapraklı ağaç odunlarından elde edilen gerçek verim sadece % 1,4 - 1,7 kadardır ve bu miktar ligninin metoksil muhtevasının yaklaşık % 10 -13'ünden fazla değildir. Böylece, metanol oluşumunda metanolün lignindeki metoksil gruplarının yaklaşık onda birinden geldiği söylenebilir. Lignin pirolizinin karakteristiği, piroliz gaz ürünlerinde yüksek

oranda karbon monoksit bulunmasıdır. Tablo 4.10'da görüldüğü gibi, ladin lignininin piroliz gazında yaklaşık % 49 karbon monoksit bulunurken, karbon dioksit muhtevası sadece % 9,6 ve selülozun pirolizinden elde edilen gaz ürünlerdeki karbon dioksit muhtevası ise % 62,9 kadardır.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, fındık kabuğunun pirolizinde oluşan sıvı ürünlerin verimi piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızına bağlıdır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, fındık kabuğunun pirolizinde ısıtma hızı arttıkça uçucu materyal verimi artmaktadır. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, pirolitik kömür veriminin de piroliz sıcaklığına ve ısıtma hızına bağlı olduğu görülmüştür. Isıtma hızının aniden artmasıyla kömür oluşumu azalmaktadır. Sonuç olarak karbonlaşma süresi uzadıkça kömür verimi azalmaktadır.

5.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi

Tablo 4.12'de görüldüğü gibi, süperkritik akışkan ekstraksiyonu verimleri kokarağaç ve kayın odunları için, diğer numunelere nazaran, daha yüksek bulunmuştur. En yüksek verimler (% 56,2 ve % 59,3) akışkan olarak suyun kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. Ancak su ile yapılan deneylerde ekstraksiyon sıcaklığı diğerlerinden en az 100 K daha yüksektir (suyun kritik sıcaklığı 647,5 K'dir). Sıcaklık farkı gözönünde tutulursa süperkritik akışkan ekstraksiyonunda en yüksek verimlerin çözücü-akışkan olarak aseton kullanılan deneylerden elde edildiği söylenebilir. Sıcaklık arttıkça termal bozunma ve oksidasyon reaksiyonları da artmaktadır.

5.2.1. Katalitik Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi

Tablo 4.13'te görüldüğü gibi, katalizör kullanılmayan süperkritik akışkan ekstraksiyonuna göre, katalitik süperkritik akışkan ekstraksiyonunda ekstrakt verimleri genellikle yükselmektedir. En büyük verim artışı çözücü olarak su kullanılan deneylerden elde edilmiştir. Çözücü olarak aseton kullanılan süperkritik ekstraksiyon

deneylerinde katalizörün verim üzerine etkisi çok az olmaktadır. En etkili katalizör ise potasyum hidroksittir. Kullanılan katalizörlerin etkililik dereceleri; $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{NaOH} < \text{KOH}$ şeklindedir.

5.3. Sıvılaştırma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi

Tablo 4.14'te görüldüğü gibi, sıvılaştırma verimleri, genel olarak, süperkritik ekstraksiyon verimlerinden düşük bulunmuştur. Su hariç, en yüksek verimler sıvılaştırıcı olarak gliserin kullanılan ve 548 K sıcaklıkta kokarağaç ve kayın odunlarına uygulanan sıvılaştırma (verimler sırasıyla % 32,2 ve % 38,1) deneylerinden elde edilmiştir. Gliserin polar yapılı, kaynama sıcaklığı yüksek (565 K'de bozunur) ve atmosferik basınçta da kullanılabilen iyi bir çözücü ve sıvılaştırıcıdır.

En düşük sıvılaştırma verimleri aseton kullanılan deneylerden elde edilmiştir. 573 K'de mısır sapının su ile sıvılaştırılmasından ise % 79,5 verim (en yüksek) elde edilmiştir.

Sıvılaştırma işlemine nisbeten, süperkritik gaz ekstraksiyonunda daha yüksek basınç, sıcaklık ve yoğunluklarda çalışıldığından, kütle iletim hızının artması nedeniyle verim artmaktadır.

5.3.1. Katalitik Sıvılaştırma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi

Tablo 4.15'te görüldüğü gibi, katalitik sıvılaştırma deneylerinde sıvılaştırma verimleri, genel olarak, artmaktadır. Ancak, katalizörün asetonlu ortamda, katalitik süperkritik ekstraksiyonda görüldüğü gibi, çözünürlüğe etkisi önemsiz düzeyde kalmaktadır.

En büyük katalitik sıvılaştırma verimleri su ve gliserin kullanılarak yapılan deneylerden elde edilmiştir.

5.4. Termal Bozunma Mekanizmaları Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi

Bu çalışmada, termal bozunma mekanizmalarını incelemek amacıyla süperkritik akışkan ekstraksiyonu, sıvılaştırma ve piroliz üzerinde durulmuşsa da, lignoselülozik materyallerin asıl bozunma reaksiyon mekanizmalarını doğrudan ilgilendiren piroliz ya da piroliz yoluyla bozunma reaksiyonlarının mekanizmalarıdır. Esasen süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve sıvılaştırma işlemleri de, yüksek sıcaklıkta cereyan ettikleri için, bu yönleriyle aynı zamanda pirolitik işlemlerdir. Pirolizle ilgileri bakımından bu işlemler de deneysel olarak incelenmişlerdir. Piroliz işleminde cereyan eden reaksiyonlar ve piroliz ürünlerinin türlerine ve verimlerine etki eden parametreler çok çeşitli olduğundan, piroliz reaksiyonlarını kontrol altına almak veya pirolize etkileyen parametrelerin etkilerini tek tek incelemek çok güçtür. Bu nedenlerle lignoselülozik materyallerin termal bozunmalarıyla ilgili standart mekanizmalar önermek çok güçtür. Termal bozunma mekanizması kinetik konularını da içerdiğinden problem daha da ağırlaşmaktadır.

Lignoselülozik materyallerin termal basamaklarının ilk basamaklarında numune önce su kaybı (dehydratation) na uğramaktadır. Bu basamağı birincil uçucuların ayrılması ve daha yüksek sıcaklıklarda ikincil uçucuların ayrılması izlemektedir. Belirli bir sıcaklığa kadar ilk basamaklar endotermik cereyan etmektedir. Odunun termal bozunması, genel olarak ele alındığında, birinci mertebeden yürüyen ekzotermik bir reaksiyondur.

5.4.1. Selülozun Termal Bozunma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi

Selülozun termal bozunması iki tip reaksiyonla gerçekleşmektedir : Düşük sıcaklıklarda tedrici dekompozisyonla kömürleşme (charring) ve yüksek sıcaklıklarda uçucu maddelerin hızla ayrılması sonucu levoglukozan oluşması. Selüloz ve levoglukozan aynı kapalı formüle sahip, $C_6H_{10}O_5$, olmakla birlikte levoglukozanın ortalama molekül ağırlığı selülozunkinden çok küçüktür.

Pirolizden sonra elde edilen kalıntı; suda çözünebilen bileşikler, katran, kömür ve dekompoze olmamış selüloz ihtiva etmektedir. Selülozun pirolizinde kömür oluşumu azalırken katran verimi artmaktadır. Piroliz ürünlerinin sıvı fraksiyonu başlıca, su, az miktarlarda aldehitler, furan türevleri, aseton, bütandion ve metanol ihtiva etmektedir. Selüloz katranının büyük bir kısmını başlıca levoglukozan teşkil etmektedir.

Selülozun depolimerizasyonu yanabilen gaz ürünler verirken buna paralel olarak başlıca dehidrasyon ve "crosslinking" reaksiyonları meydana gelmektedir. Uçucu yakıt ürünündeki azalmanın kömür veriminin artmasına yol açtığı net bir etki olarak ortaya çıkmaktadır. Selüloz 535 K'den yüksek sıcaklıklarda levoglukozana dönüşmektedir.

5.4. 2. Hemiselülozların Termal Bozunma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi

Hemiselülozların termal dekompozisyonu selülozunkinden çok daha kolay gerçekleşmektedir. Hemiselülozlar; yayvan yapraklı ağaçlarda başlıca pentozanlar, iğne yapraklı ağaçlarda hemen tamamen heksozanlar içerdiğinden termal bozunma oldukça kolay gerçekleşmekte ve piroliz ürünlerinde furan türevlerinin ağırlıkta olması beklenirken oluşan furfural miktarının beklenenin çok altında olduğu görülmüştür. Furfural veriminin düşük olması, furfuralın yüksek reaktiviteye sahip olmasından dolayı, piroliz esnasında, diğer piroliz ürünleriyle ikincil reaksiyonlar verdiği biçiminde irdelenebilir. Piroliz esnasında pentazon moleküllerinin düşük-molekül ağırlıklı fragmentlere yarılmaları furan halkaları oluşumunu engellemektedir. Oluşan az miktarda furfuralın heksozların dekompozisyonundan geldiği söylenebilir.

Hemiselülozların yapısındaki kimyasal bağlı su miktarı lignininkinden yüksek olduğundan, hemiselülozların yumuşama noktası lignininkine nisbeten düşüktür. Piroliz ürünlerindeki metanolün büyük bir kısmının hemiselülozların bozunmasından ileri geldiği anlaşılmıştır.

5.4.3. Ligninin Termal Bozunma Bulgularının Değerlendirilmesi ve İrdelenmesi

Farklı aromatik yapılarından dolayı, piroliz sonucunda iğne yapraklı ağaç odunlarından başlıca guayakol ve yayvan yapraklılardan guayakol ile başlıca pirogallol dimetil eter oluşmaktadır. Ligninin pirolizinden elde edilen fenolik bileşiklerin başlıca makromoleküler yapıdaki fenil-propan ünitelerinin krakinginden oluştuğu söylenebilir.

Ligninin termal bozunmasında dört temel moleküler parçalanma reaksiyonları meydana gelmektedir:

1. Metil karbon-oksijen bağının kopması,
2. Aromatik karbon-oksijen bağını kopması,
3. Yan zincir karbon-oksijen bağının kopması,
4. Katran oluşması

İki-oksijen atomlu bileşiklerin tek oksijen atomlu bileşiklerden daha fazla oluşması, bir guayakol ünitesinde en zayıf bağın metil karbonuna bağlı C-O bağı olduğu model bileşiklerle yapılan termoliz reaksiyonlarıyla gösterilmiştir. Tek oksijen atomlu bileşiklerin ise daha çok aromatik C-O bağının yarılmamasından geldiği söylenebilir. Yan zincir C-O bağlarını kopmasından başlıca dietil fenol, p-krezol ve fenol gibi bileşiklerin oluştuğu sanılmaktadır.

Ligninden char oluşumu, ılımlı reaksiyon şartlarında, alkil-aril eter bağlarına benzer nisbeten zayıf bağların kırılması sonucu daha dayanıklı kondense yapıların oluşması şeklinde açıklanabilir.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, bozunma mekanizmaları ayrı ayrı incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça pirolitik kömür verimleri ve bu kömürlerdeki uçucu madde ve hidrojen içerikleri azalırken uçucu olmayan toplam karbon içerikleri artmaktadır. Pamuk selülozunun pirolizinden elde edilen katran verimi (% 6,38) en düşük ve yayvan yapraklı ağaçlardan elde edilen katran verimleri (% 26,15-26,58) en yüksek bulunmuştur. Fındık kabuğunun pirolizinden elde edilen asetik asit ve metanol verimleri diğer biyokütle numunelerinkinden hayli yüksek ve yayvan yapraklı ağaçlardan elde edilen asetik asit verimi, genellikle, ibreli ağaçlarınkinden yüksek bulunmuştur. Bütün numunelerin pirolizlerinden elde edilen gaz ürün verimleri yaklaşık aynı düzeylerde kalmaktadır

Odunun üç ana bileşeninden de asetik asit elde edilmektedir. Orijin olarak selüloz, hemiselülozlar ve ligninden elde edilen asetik asit verimi odunun kendisinden elde edilen toplam veriminden hayli düşük bulunmuştur. Lignin ve selülozdan elde edilen asetik asit veriminin odun ve fındık kabuğu numunelerinkinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Lignin pirolizinin karakteristik özeliği, gazların yüksek karbon monoksit ihtiva etmesidir. Ladin lignininin pirolizi yaklaşık % 49 karbon monoksit verirken, karbon dioksit muhtevası sadece % 9,6 ve selülozun pirolizinden elde edileninki ise % 62,9 bulunmuştur.

Fındık kabuğunun pirolizinde ısıtma hızı arttıkça uçucu materyal verimi artmaktadır. Pirolitik kömür verimi piroliz sıcaklığına ve ısıtma hızına bağlıdır. Isıtma hızının aniden artmasıyla kömür oluşumu azalmaktadır. Sonuç olarak karbonlaşma süresi uzadıkça kömür verimi azalmaktadır.

Selülozun termal bozunması iki tip reaksiyonla gerçekleşmektedir : Düşük sıcaklıklarda tedrici dekompozisyonla kömürleşme (charring) ve yüksek sıcaklıklarda uçucu maddelerin hızla ayrılması sonucu levoglukozan oluşması.

Selüloz pirolizinden sonra elde edilen kalıntı; suda çözünebilen bileşikler, katran, kömür ve dekompoze olmamış selüloz ihtiva etmektedir. Selülozun pirolizinde kömür oluşumu azalırken katran verimi artmaktadır. Piroliz ürünlerinin sıvı fraksiyonu

başlıca, su, az miktarlarda aldehitler, furan türevleri, aseton, bütandion ve metanol ihtiva etmektedir. Selüloz katranının büyük bir kısmını başlıca levoglukoza teşkil etmektedir.

Hemiselülozların termal dekompozisyonu selülozunkinden çok daha kolay gerçekleşmektedir. Hemiselülozlar; yayvan yapraklı ağaçlarda başlıca pentozanlar, iğne yapraklı ağaçlarda hemen tamamen heksozanlar içerdiğinden termal bozunma oldukça kolay gerçekleşmekte ve piroliz ürünlerinde furan türevlerinin ağırlıkta olması beklenirken oluşan furfural miktarının beklenenin çok altında olduğu görülmüştür. Oluşan az miktarda furfuralın heksozların dekompozisyonundan geldiği söylenebilir.

Piroliz ürünlerindeki metanolün büyük bir kısmının hemiselülozların bozunmasından ileri geldiği anlaşılmıştır.

Farklı aromatik yapılarından dolayı, piroliz sonucunda iğne yapraklı ağaç odunlarından başlıca guayakol ve yayvan yapraklılardan guayakol ile başlıca piragallol dimetil eter oluşmaktadır. Ligninin pirolizinden elde edilen fenolik bileşiklerin başlıca makromoleküler yapıdaki fenil-propan ünitelerinin krakinginden oluştuğu söylenebilir.

İki-oksijen atomlu bileşiklerin tek oksijen atomlu bileşiklerden daha fazla oluşması, bir guayakol ünitesinde en zayıf bağın metil karbonuna bağlı C-O bağı olduğu model bileşiklerle yapılan termoliz reaksiyonlarıyla gösterilmiştir. Tek oksijen atomlu bileşiklerin ise daha çok aromatik C-O bağının yarılmasından geldiği söylenebilir. Yan zincir C-O bağlarının kopmasından başlıca dietil fenol, p-krezol ve fenol gibi bileşiklerin oluştuğu sanılmaktadır.

Ligninden char oluşumu, alkil-aril eter bağları gibi nisbeten zayıf bağların kopması ve ısıya dayanıklı kondense yapıların oluşması şeklinde açıklanabilir.

Lignoselülozik materyallerin termal bozunmalarına etki eden en önemli parametreler başta sıcaklık olmak üzere; ısıtma hızı, parça büyüklüğü, ısıtma süresi, numune türü ve basınçtır.

7. ÖNERİLER

Lignoselülozik materyallerin, özellikle ligninin, termal parçalanması mekanizmalarının açıklanması araştırmalarında genellikle, yapıdaki ana bileşenlerin yan gruplarını teşkil eden, model bileşiklerle çalışılmaktadır. Her yan grubu temsil edecek model bileşikler bulunmadığından ilgili mekanizmaların tam olarak açıklanması mümkün olamamaktadır. Piroliz esnasında meydana gelen eşzamanlı bozunma reaksiyonlarının mekanizmaları ancak, özel bilgisayar programları ile desteklenmiş, geliştirilmiş gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi birleşik sistemi gibi komplike sistemlerle başarılabılır. Bunun için çok ileri düzeyde araştırmalar yapılmalıdır.

Genel olarak, reaksiyon mekanizmaları incelenirken reaksiyonların kinetiği de incelendiğinden daha tutarlı ve güvenilir sonuçlar elde edilmektedir. Kinetik çalışmalarda reaksiyon parametrelerini kontrol altında tutmak oldukça güçtür.

Piroliz parametrelerinin termal bozunma mekanizmalarına etkilerini daha iyi ortaya çıkarabilmek için vakumda ve inert ortamlarda çalışma gerekliliği önerilebilir.

Termal bozunma mekanizmalarının aydınlatılmasına katkıda bulunacak diğer bir öneri de, oldukça farklı ve spesifik yapılı numunelerle çalışılmasıdır. Pamuk selülozu ve fındık kabuğu bu numunelerin tipik örnekleridir. Ayrıca lignin yüzdesi yüksek olan ağaç kabukları ile çalışılabilir. Daha az oksidatif ortamlarda yetişen bitki kökleriyle çalışmak önerilebilir.

Vakumda yapılacak çalışmalar, kontrol altına alınamayan, şiddetli ekzotermik bozunmaların aydınlanmasına yardımcı olabilir.

8. KAYNAKLAR

1. Salmenoja, K., Black. Liquor Gasification: Theoretical and Experimental Studies, Biosource Technology, 46 (1993) 167-171.
2. Frederick, W., Hupa, M. ve Usikartao, T., Volatiles and Char Carbon Yields During Black Liquor Pyrolysis, Biosource Technology, 48 (1994) 59-64.
3. Frederick, W. J. ve Hupa, M., Evidence of Sodium Fuming During Pyrolysis of Black Liquor, Tappi J., 74, 11 (1991) 4-192.
4. Li, J. ve Van Heiningen, A. R. P., Sodium Emission During Pyrolysis and Gasification of Black Liquor Char, Tappi J., 73, 12 (1990) 19-213.
5. Browning, B. L., Methods of Wood Chemistry, Interscience Publishers, Cilt I, New York, 1967.
6. Demirbaş, A., Aqueous Glycerol Delignification of Wood Chips and Round Wood, Bioresource Technology, Baskıda.
7. Rydholm, S. A., Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, 1965.
8. Demirbaş, A., Yakıtlar Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Yayınları, Konya, 1984.
9. İkizler, A., Organik Kimyaya Giriş, 3.baskı, Karadeniz Teknik Üniversitesi basımevi, Trabzon, 1993.
10. Demirbaş, A., Güllü, D., Çağlar, A. ve Akdeniz, F., Estimation of Calorific Values of Fuels From Lignoselulosics, Energy Sources, Baskıda.
11. Demirbaş, A., Çağlar, A., Ayas, A. ve Karşıoğlu, S., Supercritical and Catalytic Fluid Extractions of Tea Wastes, Fuel Science and Technology Int., 14, 3 (1996) 395-404.
12. Eager, R. L., Papper, J. M. ve Roy, J. G., Chemical Studies on Oils Derived from Aspen Poplar Wood, Cellulose, and an Isolated Aspen Poplar Lignin, Can. J. Chem., 61 (1983) 2010-2015.
13. Küçük, K. K., Recent Advances in Biomass Technology, Fuel Science and Technology Int'l., 12, 6 (1994) 845-871.
14. Corlett, R. F., Conversion of Seattle's Solid Waste to Methanol or Ammonia, The Trend in Engineering, University of Washington, April, 471-477, 1975.
15. Wenzl, H. F. J., Brauns, F. E. ve Brauns, D. A., The Chemical Technology of Wood, Academic Press, New York, 1970.
16. Shafizadeh, F., Industrial Pyrolysis of Cellulosic Materials, Appl. Polym. Symp., 28 (1975) 153-174.
17. Gürkan, H. H., The Conversion of Cellulose into Liquid Organic Products, Phd. Dissertation Columbia University, New York City, 1945.

18. Demirbaş, A. ve Küçük, M. M., Kinetic Study on Pyrolysis of Hazel Nut Shell, Cellulose Chem. and Tech., 28 (1994) 85-94.
19. Wegener, G. ve Fengel, D., Studies of Milled Wood Lignins from Spruce. part 1. Composition and Molecular Properties, Wood Sci. Technol., 11 (1977) 133-145.
20. Adler, E., Lignin Chemistry-Past, Present and Future, Wood Sci. Technol., 11 (1977) 169- 218.
21. Higuchi, T., Shimada, M., Nakatsubo, F. ve Tanahashi, M., Differences in Biosyntheses of Guaiacyl and Syringyl Lignins in Woods, Wood Sci. and Technol., 11 (1977) 153-167.
22. Morohoshi, N. ve Glasser, W. G., The Structure of Lignins in Pulps, Part 4. Comparative Evaluation of Five Lignin Depolymerization Techniques, Wood Sci. and Technol., 13 (1979) 165-178.
23. Gierer, J., Chemistry of Delignification, Part 2. Reactions of Lignins During Bleaching, Wood Sci. and Technol., 20 (1986) 1-33.
24. Morohoshi, W. ve Glasser, W. G., The Structure of Lignins in Pulps, Part 5. Gas and Gel Permeation Chromatography of Permanganate Oxidation Products, Wood Sci. and Technol., 13 (1979) 249-264.
25. Sorvari, J., Sjöström, E., Klemola, A. ve Laine, J. E., Chemical Characterization of Wood Constituents, Especially Lignin, in Fractions Separated from Middle Lamella and Secondary Wall of Norway Spruce, Wood Sci. and Technol., 20 (1986) 35-51.
26. Shafizadeh, F. ve Stevenson, T. T., Saccharification of Douglas-Firwood by a Combination of Prehydrolysis, Journal of Applied Polymer Science, 27 (1982) 4577-4585.
27. Oshima, M., Wood Chemistry Process Engineering Aspects, Noye Development Corp., New York, 1965.
28. Brown, R. D. ve Jurasek, L., Hydrolysis of Cellulose : Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis, American Chemical Society, Washington, D. C., 1979.
29. Langley, J. T., Drews, M. J. ve Barker, R. H., Pyrolysis and Combustion of Cellulose. 7. Thermal Analysis of The Phosphorylation of Cellulose and Model Carbohydrates During Pyrolysis in The Presence of Aromatic Phosphates and Phosphoramides, Journal of Applied Polymer Science, 25 (1980) 243-262.
30. Chatterjee, P. K. ve Conrad, C. M., Kinetics of The Pyrolysis of Cotton Cellulose, Textile Research Journal, 36 (1966) 487-494.
31. Süleman, Y. H. ve Young, R. A., Acetic Acid Liquefaction of Lignocellulosic Materials, Cellulose Chemistry and Technology, 22 (1988) 321-333.
32. Libby, C., Pulp and Pulping Science and Technology, McGraw Hill, New York, 1962.
33. Fengel, D. ve Wegener, G., Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin, 1983.

34. Funuoka, M., Kako, T. ve Abe, I., Condensation of Lignin During Heating of Wood, Wood Science and Technology, 24 (1990) 277-288.
35. Brit. Pat. 1057911, 10-04-1964.
36. Paul, P. E. M. ve Wise, W. S., The Principles of Gas Ekstraction, Mills Boon Limited, London, s., 11, 1971.
37. Demirbaş, A., Doğu Karadeniz Bölgesi Ladin ve Kayını Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Yağ ve Reçine Asitleri, K.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi K.T.Ü. Basımevi, Doktora Tezi, Trabzon, 1980.
38. Eager, R. L., Mathews, J. F. ve Pepper, J. M., Liquefaction of Aspen Poplar Wood, Can. J. Chem. Eng., 60 (1982) 289-294.
39. Mashchio, G., Koufopoulos, C. ve Lucchesi, A., Pyrolysis, A Promising Route for Biomass Utilization, Biosource Technology, 42 (1992) 219-231.
40. Knight, J. A., Progress in Biomass Conversion, Cilt I, Academic press, New York, N. Y. 1979.
41. Sofer, S. S. ve Zaborsky, O. R., Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels, Plenum Publishing Co., New York, N. Y., 1981.
42. Bridgewater, A. V. ve Beenackers, A. A. C. M., In Proc. 3. E C Conference Energy from Biomass, Cilt 3, ed. W. Palz, J., Coombs ve D. O. Halts, Elsevier Applied Sci., London, U K, 1985, pp, 62-247.
43. Bridgewater, A. V. ve Van Swaaij, W.P.M., In Proc. 4. E C Conference Energy from Biomass, Cilt 4, ed. G. Grassi, B., Belmont, J. F., Molle ve H. Zibetti, Elsevier Applied Science, London, U K, 1987, pp, 51-235.
44. Bridgewater, A. V., In Research in Thermochemical Biomass Conversion, ed. A. V. Bridgewater ve J. L. Kuester, Elsevier Applied Science, London, U K, 1988.
45. Beenackers, A. A. C. M., Bridgewater, A. V. ve Van Swaaij, W.P.M., Status and Opportunities for Thermochemical Biomass Conversion in The European Community., In The Energy from Biomass, Proc. 3. Contractors Meeting ed., G. Grassi, D. Pirwitz ve H. Zibetta., Elsevier Applied Science, London, 1989, 18-24.
46. Bridgewater, A. V. ve Bridge, S. A., A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies, In Biomass Pyrolysis Liquid Upgrading and Utilization ed. A. V. Bridgewater ve G. Grassi., Elsevier Applied Science, London, 1991, 11-92.
47. Diebold, J., Development of Pyrolysis Reactor Concepts in The USA in Biomass Pyrolysis Liquid Upgrading and Utilization, ed. A. V. Bridgewater ve G. Grassi., Elsevier Applied Science, London, 1991, 50-341.
48. Akdeniz, F., Doğu Karadeniz Fındık Kabuğunun Pirolizi, Piroliz Kinetiği ve Piroliz Ürünlerinin Fraksiyonlanması, Karadeniz Teknik Üniv., Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, Haziran, 1994.
49. Boocock, D. G. B., Mackay, D. ve Lee, P., Wood Liquefaction Extended Batch Reactions Using Raney Nikel Catalyst, Can. J. Chem. Eng., 60 (1982) 802-808.

50. Beckman, D. ve Boocock, D. G., Liquefaction of Wood by Rapid Hydropyrolysis, Can. J. Chem. Eng., 61 (1983) 351-360.
51. Appel, H. R., Fu, Y. C., Friedman, S., et al., Converting Organic Wasters to Oil, U. S., Bureau of Mines Technical Report of Investigation, No: 7560, 1971.
52. Demirbaş, A. Lignoselülozik Ürünlerin Katalitik Yöntemle Parçalanması, Türk Kimya Dergisi, Cilt 10, Sayı 1, 1986, 25-31.
53. Demirbaş, A., A New Method on Wood Liquefaction, Chim. Acta. Truc., To Be Published.
54. Grassi, G. R. and Biomass Programme of The C.E.C., In Renewable Energy and The Enviroment Cetided by A.A.M. cilt 3, Pergamon press, New York, P. 1255, 1992.
55. Demirbaş, A., Catalytic Conversion of Residual Lignoselülosic Materials to An Asetone - Soluble Oil, Fuel Science and Technology int'l, 9, 2 (1991) 425-433.
56. Demirbaş, A., Conversion of Wood to Liquid Product, Using Alkaline Glycerol, Fuel Science and Technology Int'l., 10, 2 (1992) 173-184.
57. Küçük, M. M. ve Demirbaş, A. Biomass Conversion Processes Energy Convers, 38 (1997) 151-165.
58. TAPPI Standards, Standards Methods Related in Pulp and Paper Technical Ass., Pulp and Paper Ind. TAPPI Press, Atlanta, Georgia, USA, 1972.
59. Demirbaş, A., Calculation of Higher Heating Values of Biomass Fuels, Fuel, 76 (1997) 431-434.
60. Demirbaş, A., Evaluation of Biomass Materials as Energy Sources: Upgrading of Tea Waste by Briquetting Process, Energy sources, Baskıda.
61. Demirbaş, A. ve Şahin, A., Evaluation of Biomass Residue; 1. Briquetting Waste Paper and Wheat Straw Mixtures, Fuel Processing Technology, Baskıda.
62. Demirbaş, A., Kinetic for Non-Isothermal Flash Pyrolysis of Hazelnut Shell, Bioresource Technology, Baskıda, 1998.
63. Demirbaş, A., Fuel Properties of Charcoal from Hazelnut Shell and Producing Briquattes from Hazelnut Shell and Its Charcoal Using Prolytic Oil, Prepared Work, 1998.
64. Demirbaş, A., Increasing of Product Yields of Metanol and Asetone from Lignocellülosic by pyrolysis, Prepared Work, 1998.
65. Demirbaş, A., Yields of oil Products from Thermochemical Biomass Conversion Processes, Energy Concens. Mgmt Vol .39, No 7, 1998, 685-690.
66. Adjaye, J. D., Sharma, R. K. ve Bakhshi, N. N., Fuel Processing Technology, 31 (1992) 241-253.
67. Scwenker, R. F. ve Pacsu, E., Chem. Eng. Data Ser., 2 (1957) 83-91.

68. Freudenberg, K. ve Neish, A. C., Constitution and Biosynthesis of Lignin., Springer, New York, 1968.
69. Alen, R., Thermochemical Conversion of Some Simple Lignin Model Compounds in the Liquid Phase, Bioresource Technology, 35 (1991) 103-106.
70. Ceylan, R. ve Bredenberg, J., B-son, Hydrogenolysis and Hydrocracking of the Carbon- Oxygen Bond. 2. Thermal Cleavage of the Carbon-Oxygen Bond in Guaiacol, Fuel, 61 (1982) 7-382.



ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Trabzon'un Of ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Rize'de tamamladı. 1990 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği programını kazandı. 1994 yılında mezun oldu. Aynı yıl mezun olduğu programın yüksek lisans eğitimine başladı. Elazığ ve Trabzon'da sınıf öğretmenliği yaptı. Halen Çamburnu İlköğretim Okulu'nda sınıf öğretmeni olarak görev yapmaktadır. İngilizce bilmektedir.

