

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

96306

ODUNUN SIVILAŞTIRILMASI

Melek YILGIN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN

**2000
ELAZIĞ**

96306

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ODUNUN SIVILAŞTIRILMASI

Melek YILGIN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu Tez21.07.2000..... Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği/Oy çokluğu İle Başarılı/~~Başarısız~~ Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)

(İmza)

(İmza)

Danışman

Üye

Prof. Dr. Kadirin CEYLAN

Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN

Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

X.

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../.....
tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Doktora Tezi

ODUNUN SIVILAŞTIRILMASI

Melek YILGIN

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2000, Sayfa: 119

Nüfusu hızla çoğalan dünyamızda doğal kaynakların verimli bir şekilde kullanılması insan ihtiyaçlarının karşılanmasında çok önemli hale gelmiştir. Gelişmiş sanayi ülkelerinde odunun yakıt olarak kullanılması en az düzeye indirilmiştir. Oysa ülkemizde odun halen yaygın bir şekilde yakıt olarak kullanılmaktadır. Odunun yerine memleketimizde bol miktarda bulunan kömür kullanılarak odundan tasarruf sağlamak ve odunu kimyasal yollarla ekonomik değeri daha yüksek ürünlere çevirmek daha akıllıca bir yöntemdir. Bunun için uygun olan yöntemler biyokütle (biomass) adı verilen bitkisel kökenli materyallerin direkt sıvılaştırılması, piroliz ve yüksek basınçta sıvılaştırma çalışmalarıdır.

Bu çalışmada, odunun sıvılaştırılmasında uygulanan adımların sıvı ürün verimi yönünden daha avantajlı hale getirilmesi koşullarını araştırmak üzere odundan hazırlanan sulu çamurun sıvılaştırılması incelendi. Bu inceleme çamurun hazırlanması ve reolojisi; tane büyüklük dağılımı; çamurun sıvılaştırma reaksiyonuna sıcaklığın,

II

katalizörlerin etkisini ve sıvılaştırma süresince çamur ve elde edilen yağların nitelik ve nicelik yönünden izlenmesini kapsamaktadır. Bu yüzden yağların niteliksel olarak incelenmesinde TGA, FTIR ve GC tekniklerinden yararlanıldı.

Sıvılaştırmada alkali katalizörlerin etkisi Na_2CO_3 ve K_2CO_3 bileşikleri, asit katalizörlerin etkisi ise sadece formik asit (HCOOH) beraberinde incelendi. Çamur hazırlamada hem kuru, hemde yaş öğütülmüş odun kullanıldı.

Odun-su karışımlarına en uygun akış modelinin Ostwald-de Waele modeli olduğu ve hazırlanan karışımların viskozitelerinin odun miktarı ile hızla arttığı görüldü. Sulu öğütmeden elde edilen çamurun miktar kesri dağılımı, öğütme süresine bağlı olarak suyun penetrasyonu ile önce odundaki lifli yapının şişmesi sonucu tane boyutunun artması sonra öğütme ile şişen yapının boyutunun küçülmesi şeklindedir. Kuru öğütme sonucu elde edilen miktar kesri dağılımı ise öğütme veya tane büyüklüğünün ölçümü sırasındaki elektrostatik kuvvetler nedeniyle topaklaşma da olabileceğini ve bunun iri tanelerin miktar kesirlerini artırabileceğini göstermektedir.

Sıvılaştırma üzerine asitli (HCOOH) ve alkali (Na_2CO_3 , K_2CO_3) katalizörlerin etkisinin araştırıldığı deneylerde, asit katalizörün gerek yağ verimi gerekse yağdaki karbon yüzdesi yönünden diğer alkali katalizörlere göre daha etkili olduğu bulundu. Bu yüzden diğer parametrelerin (sıcaklık, sıvılaştırma süresi ve tane boyutunun sıvılaştırma üzerindeki etkisi) incelendiği bütün deneylerde asit katalizörü kullanıldı.

Farklı sıcaklıklarda (250, 300 ve 350 °C) maksimum yağ verimi elde edilinceye kadar zamana bağlı olarak yürütülen deneylerde sıcaklık arttıkça yağ veriminin arttığı buna karşın her bir sıcaklık için zamanla yağ veriminin maksimum bir değere ulaştığı ve daha sonra azaldığı görüldü.

Tane boyutunun elde edilen yağın özellikleri üzerinde etkili olmadığı; fakat odunun su ile çamuru şeklinde kullanılmasının talaş ve odun tozuna göre sıvılaştırmada

III

yağ verimini arttırdığı bulundu. Bu durumun da önceden odun taneciklerine çözücü penetrasyonundan kaynaklandığı sonucuna varıldı.

Her üç sıcaklıkta (250, 300 ve 350°C) zamana bağlı olarak yürütülen deneylerde elde edilen yağların FTIR analizleri oldukça benzer olduğu ve temel oksijenli fonksiyonel grupların hemen hemen hepsine işaret ettiği bulundu. Termal gravimetrik analizler ısıl bozunma sırasında bir takım kondenzasyon reaksiyonlarında meydana geldiğini gösterirken GC analizleri yağların zamanla birtakım polimerizasyon ve oksidasyon reaksiyonlarına uğradıklarını göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Odun, Sıvılaştırma, Reoloji, Pirolitik yağ

SUMMARY

PhD Thesis

LIQUEFACTION OF WOOD

Melek YILGIN

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering
2000, Page: 119

In today's World of rapidly increasing population, it has been very important to use natural sources in an efficient way to ansure human needs. In the industrialized countries consumption of wood as a fuel has been reduced to minimal levels. But the wood is still in widely use as a fuel in our country, Turkey. The coal, which is very abundant in our country, could be consumed instead of wood, and the wood could be converted into valuable chemically products. The direct liquefaction of materials originated from plants, known as biomass, pyrolysis and liquefication under high pressure are appropriate techniques for chemical conversion process of wood.

In this study, the liquefaction of slurry prepared from wood and water was examined to develop the conditions of steps applied for liquefaction of wood in order to increase the amount of liquid product. This examination consisted of preparation and

rheology of the slurry, distribution of particle size, the effects of temperature and catalysts on liquefaction of slurry and investigation of quality and quantity of the slurry and oil obtained during liquefaction. For this reason, the techniques of TGA, FTIR and GC were used to find out the quality of the oils.

The effect of alkali catalysts on liquefaction was examined in the presence of Na_2CO_3 and K_2CO_3 , whereas the effect of acid catalysts was examined only in the presence of formic acid (HCOOH). Both dry and wet-grinded wood was used to prepare slurries.

Oswald-de Waele model was found to be the most suitable flow model for wood and water mixtures, and viscosities of mixtures increased rapidly with the amount of wood. The size distribution of the wood particles in the slurry obtained by grinding wood in water, showed firstly size enlargement by swelling of fibrous structure due to water penetration and then size reduction of swollen structure by grinding depending on the duration of grinding. However, The size distribution of the wood dust which obtained by dry-grinding of the wood indicates that there may be some agglomeration during the grinding due to electrostatic forces or during measurement of particle size causing to increase the fraction of larger particles.

In the experiments undertaken to search the effects of acidic (HCOOH) and alkaline (Na_2CO_3 , K_2CO_3) catalysts on the liquefaction, acid catalysts were found to be more effective than alkali catalysts in terms of both the amount of oil and carbon contents of the oils. Thus, only acid catalyst was then used in the foregoing experiments to determine the effects of other parameters such as temperature, liquefaction time and particle size on liquefaction.

The results obtained from the experiments carried until maximum oil yields at different temperatures (250, 300 and 350°C) and times showed that oil yields increased

VI

with temperature. But, at each temperature oil yields firstly increased to a maximum value then continuously decreased.

It was found that the particle size did not effect the properties of the oil obtained, but using the wood dust as a slurry in water increased the amount of oil comparing with the amount obtained from the runs undertaken with sawdust and wood powder. The penetration of the water into the wood particles, occuring previously during wet grinding of the wood was thought to be the cause of this increment.

The FTIR spectrums of the oils obtained from time-dependent experiments done seperately at three temperatures (250, 300 and 350°C) were almost similar and they contained all of the basic oxygen-bearing functional groups. Thermal gravimetric analyses (TGA) of the oils have shown that some condensation reaction occured during thermal decomposition, while GC analyses indicated that the oil had undergone a number of polymerization and oxidation reactions in time.

Key words: Wood, Liquefaction, Rheology, Pyrolytic oil

VII

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçiminde, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında değerli bilgi ve önerileriyle katkılarda bulunan tez hocam sayın Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın yürütülmesinde maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu' na, laboratuvar çalışmalarında değerli yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü uzmanı Faruk GÜR' e, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER' e ve Makine Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof.Dr. Kazım PIHTILI başta olmak üzere tüm atölye çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

VIII

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖZET.....	I
SUMMARY.....	IV
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	XI
TABLoların LİSTESİ.....	XIII
EKLERİN LİSTESİ.....	XV
SİMGELER.....	XVI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLELER.....	6
2.1. Odunun Özellikleri ve Yapısı.....	6
2.2. Odunun Bileşenlerinin Kimyasal Yapısı.....	7
2.2.1. Selüloz.....	7
2.2.2. Hemiselülozlar.....	8
2.2.3. Lignin.....	10
2.3. Odun Sıvılaştırılmasının Fizikokimyası.....	11
2.3.1. Dolaylı Sıvılaştırma Yöntemleri.....	12
2.3.1.1. Termokimyasal Katalitik Prosesler.....	12
2.3.1.2. Biyoteknolojik Yöntemlere Dayanan Sıvılaştırma.....	13
2.3.2. Düşük Sıcaklık Bölgesi Hidroliz/Solvoliz Sıcaklık ($T < 260$).....	14
2.3.3. Yüksek Sıcaklık Bölgesi ($T > 260^{\circ}\text{C}$).....	15
2.3.4. Odun Sıvılaştırmanın Stokiometrisi.....	15
2.3.5. Odunun Sıvılaşma Mekanizması.....	16
2.4. Odun Sıvılaştırma Prosesleri.....	19
2.4.1. Odun Polimerlerinin Fraksiyonlanması.....	19
2.4.2. Odun Polimerlerinin Termokimyasal Dönüşümü: Direkt Sıvılaştırma.....	19
2.4.2.1. İlk Odun Sıvılaştırma Prosesleri : PERC ve LBL Prosesleri.....	20
2.4.2.2. Sıvılaştırma Proseslerindeki Ön İşlemler.....	22

2.4.2.3. İkinci Nesil Prosesler.....	23
2.4.3. İkinci Nesil Prosesler : Solvoliz Prosesi	24
2.4.4. Compeigne Teknoloji Üniversitesi Prosesi.....	26
2.4.5. Odunun Gaz Çözücülerde Solvolizi.....	27
3. SIVI AKIŞ MODELLERİ.....	29
3.1. Newtonian Davranış.....	29
3.2. Bingham Modeli.....	30
3.3. Ostwald-de Waele Modeli.....	31
3.4. Eyring Modeli.....	31
3.5. Ellis Modeli.....	32
3.6. Reiner-Phillippoff Modeli.....	32
3.7. Odun-su Karışımlarının Reolojisi.....	32
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
4.1. Tane Büyüklüğünün Belirlenmesi.....	37
4.2. Odun-su Karışımlarının Hazırlanması.....	37
4.3. Odun-Su süspansiyonlarının Hazırlanması.....	38
4.4. Deney Düzeneği.....	39
4.4.1. Kayma Gerilmesinin Ölçülmesi	39
4.4.1.1. Düzeneğin Kalibrasyonu.....	40
4.4.1.2. Ölçümlerin ve Hesaplamaların Yapılışı.....	40
4.5. Sıvılaştırma Deneyleri	41
4.5.1. Reaktörler.....	41
4.5.2. Deneyin Yapılışı.....	42
4.5.3. Ekstraksiyon İşlemi.....	43
4.6. FTIR Spektrumlarının Alınması.....	45
4.7. Termal Analiz.....	45
4.8. Gaz Kromatografisi.....	46
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	50
5.1. Tane Boyutuna Öğütme Süresinin Etkisi.....	50

5.2. Karışımların Reolojik Davranışına Odun Miktarının Etkisi.....	51
5.3. Sıvılaştırma Ürünleri.....	53
5.4. Odunun Sıvılaştırmasından Elde edilen Yağların Özellikleri.....	61
5.4.1. FTIR Spektrumu.....	61
5.4.2. Termogravimetrik Analiz.....	67
5.4.3. Gaz Kromatografik Sonuçlar.....	74
6. SONUÇLAR.....	81
7.ÖNERİLER.....	83
KAYNAKLAR.....	84
EKLER.....	89



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 2.1. Odunun bileşimi ve lignin yapısı.....	6
Şekil 2.2. Selülozun moleküler yapısı.....	8
Şekil 2.3. Hemiselülozu oluşturan monomerler.....	9
Şekil 2.4. β hidroksi-koniferil alkolün yapısı.....	11
Şekil 2.5. PERC Prosesi.....	21
Şekil 2.6. LBL Prosesi.....	21
Şekil 2.7. UDES-S Prosesi.....	25
Şekil 2.8. Compeing Üniversitesinin Sıvılaştırma Prosesi.....	27
Şekil 3.1. Newtonian ve Newtonian olmayan akış davranışları.....	30
Şekil 4.1. Döner viskozimetre.....	39
Şekil 4.2. Reaktörün uzunlamasına kesit görünüşü.....	41
Şekil 4.3. Ekstraksiyon işlemi akım şeması.....	44
Şekil 5.1. Tanecik boyutunun öğütme süresi ile toplam miktar kesri değişimi.....	50
Şekil 5.2. Farklı miktarlarda kavak odunundan hazırlanan odun-su karışımlarının Newtonian viskozite –karışımın odun yükü ilişkisi.....	51
Şekil 5.3. Farklı miktarlarda odun içeren odun-su karışımlarının Bingham akış modeli uygulandığında Bingham viskozite ve eşik kayma gerilimi ile karışımın odun yükü arasındaki ilişki.	52
Şekil 5.4. Farklı miktarlarda odun içeren odun-su karışımlarının Ostwald-de Waele modeli uygulandığında akışkanlık indeksi ve akış davranış indeksinin karışımın odun yükü ilişkisi.....	52
Şekil 5.5. Odun-su süspansiyonunun sıvılaştırma ürünleri.....	57
Şekil 5.6. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile elde edilen yağlardaki karbon, hidrojen, oksijen ve azot miktarlarının çeşitli sıcaklıklarda zamana bağlı olarak değişimi.....	59
Şekil 5.7. Selüloz ve kavak odununun FTIR spektrumu.....	62

Şekil 5.8. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ve katalizör kullanmaksızın elde edilen yağların FTIR spektrumları.....	64
Şekil 5.9. Odun-su süspansiyonunun Na ₂ CO ₃ ve K ₂ CO ₃ katalizörleri ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumları.....	65
Şekil 5.10. Odun-su süspansiyonun 350°C’de HCOOH katalizörü ile 15 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağın FTIR spektrumu.....	67
Şekil 5.11. Selüloz ve kavak odununun TGA eğrileri.....	68
Şekil 5.12. Odun-su süspansiyonunun K ₂ CO ₃ ve Na ₂ CO ₃ katalizörleri ile 250 °C’ de 60 dakika sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağların TGA eğrileri.....	70
Şekil 5.13. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ve katalizör kullanılmadan 250 °C’ de 60 dakika sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağların TGA eğrileri.....	72

TABLOLARIN LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 2.1. PERC ve LBL Prosesinden Elde Edilen Sonuçlar	22
Tablo 5.1. Newtonian, Bingham ve Oswalde de Waele akış modellerine ait parametreler.....	53
Tablo 5.2. Odun-su süspansiyonunun çeşitli katalizörler ile elde edilen sıvılaştırma ürünlerinin miktar yüzdeleri ile odun ile elde edilen yağların elementsel analiz sonuçları	54
Tablo 5.3. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile çeşitli sıcaklıklarda zamana bağlı olarak elde edilen sıvılaştırma ürünleri.....	57
Tablo 5.4. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile çeşitli sıcaklıklarda zamana bağlı olarak elde edilen yağların elementsel analizleri.....	58
Tablo 5.5. Talaş ve odun tozunun çeşitli sıcaklıklarda sıvılaştırılmasında elde edilen ürün miktarlarının değişimi.....	60
Tablo 5. 6. Talaş ve odun tozundan elde edilen yağların elementsel analiz sonuçları.....	61
Tablo 5.7. Selüloz ve kavak odunu ile elde edilen yağların TGA sonuçları.....	73
Tablo 5.8. Elde edilen yağların buharlaşabilen madde miktar yüzdeleri.....	75
Tablo 5.9. Kavak odunu-su süspansiyonunun 250 °C'de HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi.....	76
Tablo 5.10. Kavak odunu-su süspansiyonunun 300 °C'de HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi.....	77
Tablo 5.11. Kavak odunu-su süspansiyonunun 350 °C'de HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi.....	78

XIV

Tablo 5.12. Kavak odunu tozunun ve talaşının HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi.....79

Tablo 5.13. Odun-su süspansiyonunun çeşitli katalizörler ile 250 °C’de 60 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi.....80



EKLERİN LİSTESİ

EK-1 Sulu ve susuz öğütmeden elde edilen odun tozu ve odun-su süspansiyonun tane büyüklük ölçümleri; suyun çeşitli sıcaklıklardaki buhar basınçları ile farklı sıcaklıklarda reaktör içi karışımın basıncı

EK-2 Odun-su süspansiyonunun 250 °C’de (60, 120, 180 ve 250 dakika) HCOOH katalizörü beraberinde sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumu.

EK-3 Odun-su süspansiyonunun 300 °C’de (30, 60, 90 ve 120 dakika) HCOOH katalizörü beraberinde sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumu.

EK-4 Odun-su süspansiyonunun 350 °C’de (30, 45 ve 60 dakika) HCOOH katalizörü beraberinde sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumu.

EK-5 Talaşın 250 °C (120 dakika) ve 300 °C’ de (90 dakika) ayrıca hem talaşın hemde odun tozunun 350 °C’de (30 dakika) HCOOH katalizörü beraberinde sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumu

EK-6 Odun-su süspansiyonunun 250 °C’de (60, 120, 180 ve 250 dakika) sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri.

EK-7 Odun-su süspansiyonunun 300 °C’de (30, 60, 90 ve 120 dakika) sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri.

EK-8 Odun-su süspansiyonunun 350 °C’de (30, 45 ve 60 dakika) sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri.

EK-9 Talaşın 250 °C (120 dakika) ve 300 °C’ de (90 dakika) ayrıca hem talaşın hemde odun tozunun 350 °C’de (30 dakika) sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri.

EK-10 Gaz kromatografisine ait veriler

SİMGELER

A: Eyring model parametresi

B: Eyring model parametresi

C: İntegral sabiti

dV_x/dy : Kayma hızı (cm.s^{-1})

L: Rotorun etkin uzunluğu

M_d : Rotora uygulanan tork

m: Akışkanlık sabiti

N: Rotor devir sayısı (s^{-1})

n: Akış davranış indeksi

P_1 : Na_2CO_3 ile odun-su süspansiyonundan 250°C ' de (60 dakika) elde edilen yağ;

P_2 : K_2CO_3 ile odun-su süspansiyonundan 250°C ' de (60 dakika) elde edilen yağ;

P_3 : HCOOH ile odun-su süspansiyonundan 250°C ' de (60 dakika) elde edilen yağ;

P_4 : Katalizörsüz ortamda odun-su süspansiyonundan 250°C ' de (60 dakika) elde edilen yağ;

P_5, P_6, P_7, P_8 : HCOOH ile odun-su süspansiyonundan 250°C ' de (sırası ile 60, 120, 180 ve 240 dakika) elde edilen yağlar;

$P_9, P_{10}, P_{11}, P_{12}$: HCOOH ile odun-su süspansiyonundan 300°C ' de (sırası ile 30, 60, 90 ve 120 dakika) elde edilen yağlar;

$P_{13}, P_{14}, P_{15}, P_{16}$: HCOOH ile odun-su süspansiyonundan 350°C ' de (sırası ile 15, 30, 45, 60 dakika) elde edilen yağlar;

R_a : Rotorun çapı (cm)

R_i : Dış silindirin iç çapı (cm)

S.Ç.M.: Suda çözünen madde miktarı

T_p : Başlangıç parçalanma sıcaklığı;

α : Ellis akış davranış indeksi

γ : Korelasyon katsayısı

δ : R_a / R_i

XVII

η : Görünür viskozite (g. cm.s^{-1})

μ : Newtonian viskozite (g. cm.s^{-1})

μ_0 : Bingham viskozite veya Reiner Phillipphof eşitliğinde sıfıra yakın kayma hızlarındaki viskozite (g. cm.s^{-1})

μ_∞ : Reiner Phillipphof eşitliğinde sıfıradan büyük kayma hızlarındaki viskozite (g. cm.s^{-1})

τ_0 : Eşik kayma gerilmesi (dyn.cm^{-2})

τ_{yx} : Kayma gerilmesi (dyn.cm^{-2})

ωa : Rotorun açısal hızı (rad. s)



1.GİRİŞ

Petrol , kömür ve doğal gaz enerji ihtiyacının karşılanmasında ve organik kimyasal maddeler üretilmesinde temel kaynaklar olmalarına karşın , sınırlı bir ömre sahip olmaları ve özellikle petrol ve kömürün atmosferik kirlenmeye neden olan kükürt ve ağır metaller içerebilmelerinden dolayı bunlara alternatif yeni enerji kaynakları üzerinde bütün dünyada çalışmalar sürmektedir. Bu kaynaklardan bitkiler , ağaçlar ve bunların çeşitli bileşen ve atıkları (Biyokütle) hem yenilenebilir olmaları hem de atmosferik kirlletici içermemeleri yönünden , bilinen en iyi alternatifler arasındadırlar (Pilz, 1989: Sharma ve Bakshi, 1991'den).

Başlıca endüstri merkezlerinin gelecekte enerji ihtiyacının karşılanmasında rol oynayacağı beklenen biomasstan elde edilen sıvı yakıtlar, bir enerji kaynağı olan biomasa göre birçok avantajlar sağlamaktadır. Sıvı hidrokarbon ürünü petrolden üretilerek piyasada satılan belli başlı hidrokarbonlarla uyumludur. Sıvılaştırma süresince oksijenin giderilmesi, H/C oranının ayarlanması ve kalite yükseltme çalışmaları var olan yakıt pazarlarının direkt yerini alabilecek gerçek hidrokarbonların bir karışımı ile sonuçlanır. Sıvı yakıtların enerji içeriği kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeni ile biomasstan daha yüksektir. Ayrıca kolay taşınabilir olmaları diğer bir avantajdır (Elliot ve diğ., 1990).

Biomass'ın ısısal ve biyokimyasal yollarla sıvı yakıtlara ve bitümene benzer pirolitik yağa dönüşümü üzerine yapılan çalışmaların tarihçesi oldukça gerilere uzanmaktadır. Appell, Fisher ve Schrader'in (1921: Appell, 1977'den) önceki çalışmalarına dayanarak sodyum karbonat içeren sulu fazda karbonmonoksit atmosferi ve yüksek sıcaklık koşullarında lignosellülozik atıkların yağa dönüştüğünü göstermiştir (Appell,1977). Biomass' ın çözücüler ile sıvılaştırılması ve fraksiyonlara ayrılması için geliştirilen prosesinde besleme çamurunun hazırlanması için bir homojenleştirme valfi kullanıldığında defibrasyon ve defibrilasyon nedeni ile katıda şişme olduğu görülmüştür. Etilen glikol ile ön işlem görmüş odundaki lignin ve selülozun 220°C' de %38-42' si çözünmüştür (Vanasse

ve diğ., 1988a). Yine aynı sistemde 340°C ve 4-6 dakikalık sıvılaştırma süresince etilen glikol ile %40-55, krezot yağı ile %51,3-61,3 verimle yağ elde edilmiştir. Yağların fenolik yapıda olduğu ve etilen glikol ile elde edilen yağın %21-31 oksijen içerdiği bulunmuştur (Vanasse ve diğ., 1988b).

Buhar veya su ile sıvılaştırma çalışmalarında kavak veya söğüdün yonga veya 3 cm'nin üzerindeki parçaları 330 °C-350 °C sıcaklıklarda buhar enjeksiyonu ile piroliz edilmiş ve bir dakikadan daha kısa bir sürede %40-50 yağ verimi elde edilmiştir. Makro yapıda meydana gelen fiziksel değişimler açıkça 280 °C sıcaklıkta yüzey üzerindeki orta lamelin yumuşaması ve akışkanlaşmasını göstermiştir (Boocock ve Kosika, 1988).

Yüksek basınçta indirgeyici gaz ile sıvılaştırma çalışmaları yapılmıştır. Karbonmonoksit atmosferinin 250 °C 'de selülozun sıvılaştırma hızını artırdığı belirlenmiştir (Boocock ve Sherman, 1985). Hidrojen atmosferinin de nikel katalizör ile birlikte kavak gibi sert odunları kullanılabilir yağlara dönüştürdüğü gözlenmiştir (Boocock ve diğ., 1982). Ancak odundan elde edilen sıvı ürünlerin kararlı hale getirilmesi için, kömürün sıvılaştırılmasından daha fazla hidrojen gerektiği bildirilmektedir. Beckman ve Boocock , kavak odunundan 350 °C'de hızlı bir şekilde ısıtma ve soğutma ile %55'lik bir yağ verimi elde etmişlerdir. İndirgeyici gaz kullanmaksızın sıvılaştırmanın gerçekleşebileceği yine bu çalışmada ortaya konmuştur. Odundaki karbon ve hidrojenin %75' nin yağda kaldığı ve yağdaki oksijenin %25 civarında olduğu oluşan gazın başlıca CO₂ olmak üzere CO, C₂H₄ ve C₃H₆' ın düşük miktarlarını içerdiği belirtilmiştir (Beckman ve Boocock; 1983). Gazete kağıdı ve selülozun 350 °C' de 1 saat 1,07-2,51 MPa hidrojen basıncında tetralin ile sıvılaştırılmasında dönüşümün %37 ile % 40 olduğu bildirilmektedir (Lalvani ve diğ., 1993). Ligninin sodyum formiyat ile 13 MPa ve 270 °C'de kesikli reaktörde sıvılaştırılması sonucu %26,3 oksijen içeren % 44,8 yağ verimi elde edilirken , sürekli akış reaktöründe 300 °C ve 12 MPa'da %27,5 oksijen içeren %61'lik yağ verimi elde edilmiştir. (Schuchardt ve diğ., 1993).

Biomass' ın katalizör ile sıvılaştırma çalışmaları da mevcuttur. Laboratuvar ölçekli kesikli otoklavlarda 340 °C' de kavak odunu sıvılaştırılmasında çeşitli demirlerin (FeCl_3 , FeSO_4 , Fe_2O_3 , çeşitli büyüklükte Fe tozu) etkisi incelenmiş ve demirin Fe_3O_4 ' e dönüşmeye başlamadan önce sıvılaştırma üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ortaya konmuştur. 4-6 MPa başlangıç basıncında indirgeyici gazın sıvılaştırma üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Bestue-Labazuy ve diğ., 1985). Odunun 400 °C ve 10 MPa basınçta tetralin ile Co-Mo, Pt katalizörleri ile doğrudan sıvılaştırılmasının incelendiği bir çalışmada, en hafif ürünlerin üretiminde hidrojen ile muamele edilmiş Co-Mo katalizörlerin en iyi olduğu görülmüş ağır bileşenlerin ligninden, en fazla CO_2 içeren gaz ürünlerin başlıca selülozdan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Araya ve diğ., 1986). Selüloz, 350 °C ve 1 saatte çinko klorür katalizörü ile sulu fenol ortamında parçalandığı zaman karbonun %10' u monosakaritlerde (%80 xanthene), %34' ü metillenmiş fenolün metil gruplarında %14' ü hidroksifenilin aromatik olmayan gruplarında ve karbonun metillenme türevlerinde ve %22' sinin geride kalan artıktaki bulunduğu görülmüştür. Selülozun karbon atomlarının çoğunun nötral aromatik halkalar ve fenolik ürünlerde mevcut olduğu ve çözücü olarak saf fenol kullanıldığında selülozun %10 karbonunun xanthenenin metil karbonuna dönüştüğü bulunmuştur (Ferrier ve diğ., 1992). Kavak odunu, metanolden n-hekzanole, mono ve trietanolamin, su, etilenglikol, aseton, sikloheksan ve laktik asit ile 100 °C'den 320 °C' ye kadar kesikli reaktörde muamele edilmiştir. Elde edilen sonuçlar sıvılaştırmanın en iyi asit ve bazlı katalizörlerle elde edildiğine işaret etmektedir. Bu durumda geride kalan atığın önemli olmadığı ve lignoselülozik matriksin tamamen sıvılaştırıldığı görülmüştür. Alkollerin lignoselülozik matriksin çözünürlüğünü ve pirolitik parçalanmayı geciktirici, suyun ise sıcaklık ve zaman nedeni ile pirolitik bölünmeyi artırdığı, ancak hidrolizide artırdığından kazanç sağladığı saptanmıştır (Heitz ve diğ., 1994). Lignin sülfonatın su ile kritik altı ve kritik üstü koşullarda sıvılaştırılması sonucu kritik üstü sıcaklığa ulaşınca ya da kadar yağ veriminin arttığı, kritik üstü sıcaklıktan sonra sıvılaştırma süresi ile yağ veriminin azaldığı ortaya konulmuştur (Funazukuri ve diğ., 1990).

Ammar ve arkadaşları (1994) her birinin uzunluğu 50 mm olan 10, 18, 23 ve 28 mm çaplı silindirik odunların fenol ve H_2SO_4 ile 210, 230 ve 250 °C'de sıvılaştırılmasını

incelemiş ve reaksiyon zamanının artması ile çözücünün oduna penetrasyonunun arttığını uzun pozisyonda özellikle köşelerde çözücü penetrasyonunun çok fazla olduğunu ortaya koymuşlardır. Odun kalınlığı 1,5 cm' nin üzerinde olduğunda çözücü penetrasyonunun kolay olmadığı gözlenmiştir.

Elde edilen yağların yapısı daha çok kalite yükseltme çalışmaları esnasında incelenmiştir. Söğüt ağacının sulu sodyum karbonat katalizörü ile 623 K ve 1 saat karbonmonoksit atmosferinde sıvılaştırılması ile elde edilen yağ 172 Pa' da vakum altında distillendiğinde sıcaklığın etkisi ile yağdaki bileşenlerin bir çoğunun polimerizasyon/kondenzasyonu nedeni ile distilat miktarı azalmıştır. Distilat miktarı bu sıcaklıklarda (Atmosferik basınçta 410, 450 ve 520 °C' ye karşılık gelir.) sırası ile %45, %60 ve %40' dır. Komponentler 220 °C ' de kaynayan (%25) düşük kaynamalı ve 220-450 °C ' de kaynayan (%35) yüksek kaynamalı olarak iki kategoriye ayrılmıştır. Kaynama noktası 450 °C' den büyük olanlar uçucu olmayan olarak ayrılmıştır. Distilatta fenoller, furanlar, alkoller ve hidrokarbonları kapsayan büyük miktarda bileşenlerin varlığı tespit edilmiştir (Sharma ve Bakhshi, 1991).

Hızlı termal piroliz ile elde edilen yağ %21 su içermektedir. Bu yağdan 250 °C' de %72 distilat elde edilmiştir. Distilatlarda %36,6 ile en fazla ketonlar bulunduğu bunu %10 ile asitler, aldehitler ve fenoller izlemektedir. Organik distilatlardaki aminlerin %5,5 olduğu rapor edilmiştir (Sharma ve Bakshi, 1993).

Kavak ağacının yüksek basınçta sıvılaştırılması ile elde edilen yağın 172 Pa ve 200 °C' de distilasyonundan %62,3' lük maksimum organik distilat elde edilmiştir. Distilat bileşenlerinin başlıca aromatik, alifatik ve naftenik hidrokarbonlar ile fenoller, furanlar, alkoller, asitler, esterler, aldehitler ve ketonlar gibi oksijenli bileşikler içerdiği bulunmuştur (Adjaye ve diğ., 1992).

Üç farklı yağ örneğinin TGA ve DTG eğrilerinin azot ve hava akışı altında yapılan analizlerinde 150 °C üzerinde hem suyun hemde hafif organiklerin, 150-300 °C arasında daha ağır komponentlerin uzaklaştığı sonucuna varılmıştır. Ana uçuculardan sonra 800 °C'e

kadar yağın %83-89 civarında parçalandığı görülmüştür. Hava akışında yapılan analizde, 250-300 °C üzerindeki buharlaşmanın azot atmosferi ile benzer olduğu 300-450 °C' deki kaybın azot atmosferinden daha düşük olduğu, bunun da ortamda kalan organik bileşiklerin oksidasyonundan kaynaklandığı bildirilmiştir. Yanmanın 450-550 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği, yağda alifatik yapıya yaygın olarak bağlanmış oksijenli grupların (OH, karboksil ve karbonil) yüksek miktarlarda olduğu bildirilmiştir (Vitulo ve diğ., 1999).

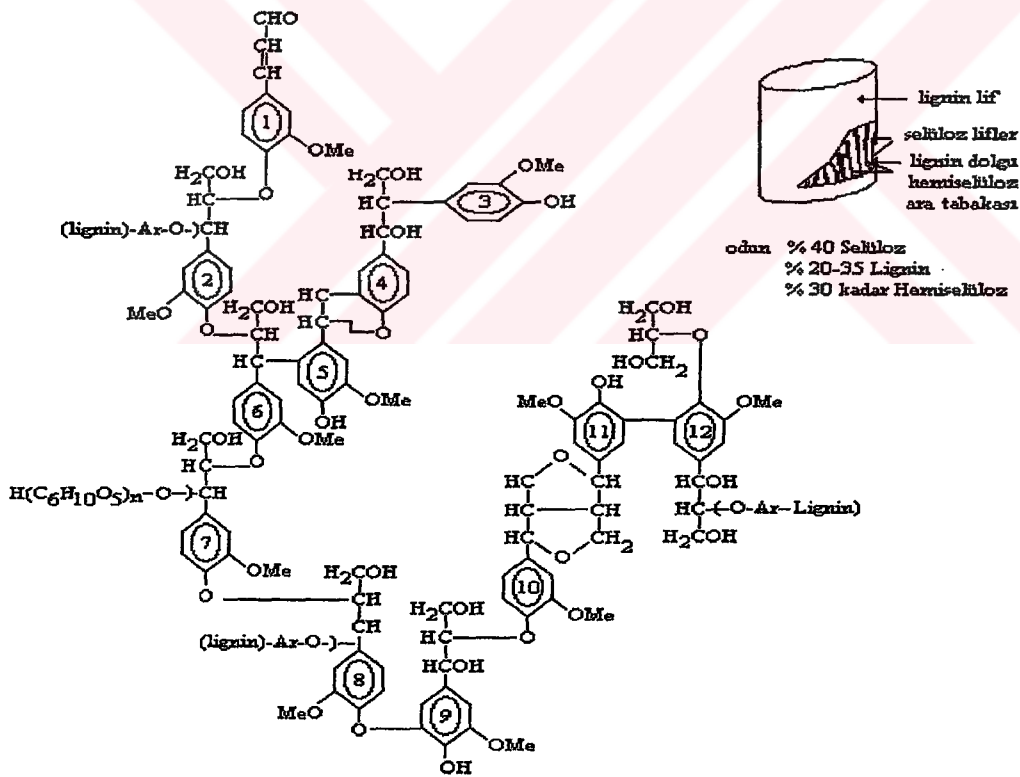
Yukarıda ifade edilen çalışmalarda incelenen konular odunu sıvılaştırmadaki temel problemlerin büyük ölçüde ortaya konulduğunu göstermekle birlikte, odun-su karışımlarının akış davranışlarının gelecekteki sıvılaştırma teknolojilerinde önemli bir yeri olacaktır. Ayrıca, odun-su süspansiyonlarının hazırlanma biçiminin, odun tanelerinin büyüklüğünün ve sıvılaştırma kinetiğinin üzerinde fazla durulmamıştır. Bu konuların sıvılaştırmadan elde edilen yağların temel nitelikleri ile birlikte incelenmesi geleceğin endüstriyel proseslerine ışık tutacak yararlı bilgiler sağlayabilir.

Bu nedenle sunulan bu çalışmada, odun-su karışımlarının akış davranışına odun miktarının etkisi ile tane büyüklüğü dağılımı incelendi . Sıvılaştırma deneylerinde oduna önceden çözücü penetrasyonu ile hazırlanan odun-su süspansiyonu kullanıldı. Süspansiyonun farklı sıcaklıklarda (250, 300 ve 350 °C) maksimum yağ verimi elde edilinceye kadar zamana bağlı olarak sıvılaştırılması ve tane büyüklüğünün sıvılaştırma üzerindeki etkisi incelendi. Paslanmaz çelikten reaktörler ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen ürünler yağ , suda çözünür katı madde, katı artık ve reaksiyonda oluşan gaz olarak sınıflandırıldı. Odunun ve yağların elementsel bileşimleri arasındaki farklılıkların ortaya konulmasına çalışıldı. Ayrıca TGA, FTIR ve GC teknikleri kullanılarak yağların temel niteliksel özelliklerinin belirlenmesi amaçlandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Odunun Özellikleri ve Yapısı

Odun heterojen bir organik materyaldir. Başlıca selüloz (% 40-50), hemiselüloz (% 20-35) ve lignin (% 15-35) içerir. Selüloz, 10000-30000 polimerizasyon derecesine sahip β -1,4-D pyranose şeklinde bağlanmış glikoz ünitelerinin bir homopolimeridir. Selüloz zincirleri yoğun mikrofiberleri oluşturan amorf ve kristal yapılarıdaki hidrojen bağları yoluyla düzenlenir. Hemiselüloz 2000-5000 polimerizasyon derecesine sahip çeşitli şekerlerin (D-glikoz, D-galaktoz, D-mannoz, D-xyloz, L-arabinoz) dallanmış



Şekil 2.1. Odunun bileşimi ve lignin yapısı (Haenel, 1992)

kopolimerleridir. Lignin, alkil fenil ünitelerinden ibaret kompleks ve amorf bir şebeke oluşturur (Şekil 2.1). Ana bağlar β -alkil-4 aril eter, α -alkil-4 aril eter, C-C bağı ve 3,5 bifenil C-C bağlarıdır. Lignin oduna kuvvet verir ve hemiselülozla birleşmiş halde selüloz fiberlerini korur. Odunun elementel analizi yaklaşık olarak % 50 karbon, % 44 oksijen ve % 6 hidrojen vermektedir (Bouvier ve diğ., 1988).

2.2. Odunun Bileşenlerinin Kimyasal Yapısı

2.2.1. Selüloz

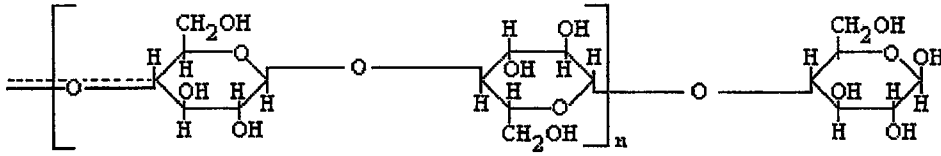
Odundaki selüloz, hemiselüloz olarak adlandırılan diğer karbonhidratlardan ve lignin, mineral maddeler ve reçineler gibi karbonhidrat olmayan maddelerden meydana gelen birçok farklı safsızlıklarla birlikte bulunur.

Selülozun moleküler yapısının anlaşılması ilk olarak, selüloz molekülünün bir seri glikoz birimlerinden oluştuğunu belirtmek üzere selülozun kantitatif olarak glikoza hidroliz edilebileceğinin gösterilmesi ile sağlanmıştır. Daha sonraları selüloz molekülünün içindeki her glikoz biriminin iki adet ikincil alkol grubundan ve bir adet birincil alkol grubundan oluşan üç serbest hidroksil grubunu taşıdığı gösterilmiştir. Glikoz birimleri, emülsin ile hidroliz edilebildikleri için beta şeklinde olmaları gereken 1,4-glikosidik oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanmışlardır. Şekil 2.2.' de selülozun moleküler yapısı görülmektedir. Odun selülozu normalde alkol gruplarına ek olarak birkaç karboksil grubu ihtiva eder.

Selüloz asitlerde parçalanarak hidroselüloz olarak bilinen daha düşük molekül ağırlığına sahip bir ürüne dönüşür. Selüloz asitli ortamda uzun süre bırakıldığı ve bilhassa sıcaklık fazla olduğu zaman hidroselüloz meydana gelir.

Selülozun yükseltgen maddelere karşı duyarlılığı epey yüksektir. Bu maddeler selülozu parçalayarak daha düşük molekül ağırlığına sahip bir ürün ortaya çıkarırlar. Bu ürüne oksiselüloz denilmektedir. Oksiselüloz, yükseltgenmenin şiddetine göre, hemen hemen hiç değişmemiş liflerden kuru toz haline kadar değişik hallerde olabilir. Isının

selüloz üzerinde bazı bakımlardan, ılımlı asitler veya ılımlı yükseltgenme maddelerinden daha çok parçalayıcı etkisi vardır (McGregor, 1936; Casey, 1960'dan). Isının etkisi özellikle dehidratasyondan ileri gelmekte olup, bu dehidratasyon gerektiğinden fazla ileri götürülecek olursa liflerin su emiciliğinde ve şişme yeteneğinde oldukça kayba neden olur (Houtz ve Mcleanj, 1939; Casey, 1960' dan).



Şekil 2.2. Selülozun moleküler yapısı (Casey, 1960)

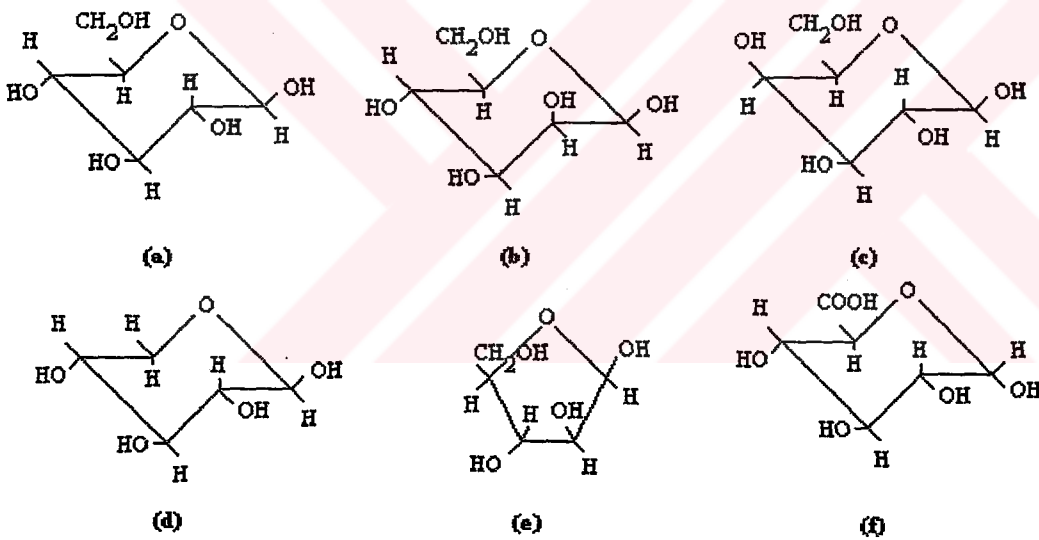
Selüloz birçok tipik reaksiyon verir; bunlardan bazıları ester oluşumu, eter oluşumu ve aldehitlerle olan reaksiyondur. Selülozdaki ana reaktif gruplar birincil ve ikincil alkol gruplarını içine almaktadır. Her glikoz biriminde üç hidroksil grubu bulunduğundan, üçlü estere veya üçlü etere kadar süstitüsyon yapılabilir (Krassing ve Schratt, 1958; Casey, 1960'dan).

2.2.2. Hemiselülozlar

Hemiselülozlar, odundaki selüloz olmayan başlıca polisakaritlerdir. Hemiselüloz artı selüloz, odunun holoselülozunu oluşturur. Hemiselülozlar selülozdan aşağıdaki özellikleri ile ayrılırlar; (1) odunun diğer elamanlarından ayrıldıktan sonra seyreltik alkali çözeltisinde ve kaynayan suda çözünebilir olmaları ve (2) sıcak ve seyreltik asitle hidroliz edilerek basit pentoz veya heksoz şekerlerine dönüşmeleri. Hemiselülozlar topluca ksilanlar, arabinogalakatanlar ve glikomannanlar olmak üzere üç grupta sınıflandırılırlar.

Ağaç hemiselülozun yapısını 5 temel şeker oluşturur. Bir de glikuronik asit birimleri vardır. Şekil 2.3' de hemiselülozu oluşturan başlıca monomerler görülmektedir.

Alkalide çözünürlük, hemiselülozları tanımlamak için çok önceden beri bir araç olarak kullanılmıştır. Fakat kullanılan alkalinin konsantrasyonunda büyük farklar olmuştur. Örneğin hemiselülozları ekstrakte etmede %4' den %17,5' e kadar sodyum hidroksit içeren çözeltiler kullanılmıştır (Obermanns, 1936; Thomas, 1945; Casey, 1960'dan). Odundaki hemiselülozların büyük bir bölümü lignin daha önceden giderilmemiş ise seyreltik alkalide çözünmezler (Casey, 1960).



Şekil 2.3. Hemiselülozu oluşturan monomerler: (a), β -D-Glikopiranoz; (b), β -D-Mannopiranoz; (c), β -D-Galaktopiranoz; (d), Ksiloz; (e), Arabinoz; (f), Glikuronik Asit (Alemdaroğlu, 1998)

Hemiselülozlar selülozdan daha heterojendirler. Hidroliz sonucu sadece glikoz veren selülozun aksine, hemiselüloz hidroliz olduğunda birçok sakkarit birimleri verir. Hidrolizde elde edilen birimler arasında heksozlar (glikoz, mannoz, galaktoz), pentozanlar

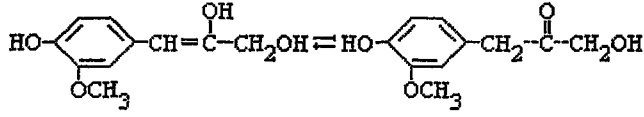
(ksiloz ve arabinoz) ve glikuron asit ve bu asidin metilli türevleri vardır. Böylece hemiselülozların mannan ile galaktan gibi heksozların ve ksilan ile arabinan gibi pentozanların polimerlerinden oluştuğu varsayılır (Alemdaroğlu, 1998).

2.2.3. Lignin

Lignin, odunda mevcut başlıca maddelerden biri olup miktarı yüzde yüz kuru odunda ağırlık olarak %17-32 arasında değişir. Lignin odunda veya odunun çeşitli liflerinde muntazam bir şekilde dağılmamıştır. Aynı odunun değişik kısımlarında %32 ile %70 gibi farklı miktarlarda lignin bulunabilir. Odunun destilasyonu ürünlerinde metil alkolün varlığı lignin molekülünde metoksil gruplarının var olduğunu gösterir. Ligninin aromatik kısmının ana yapısını β hidroksi koniferil alkol oluşturur. Aşağıdaki Şekil 2.4'de görüldüğü gibi bir lignin molekülünün manomer ünitesi β hidroksi-koniferil alkoldür.

Lignin hızla reaksiyona giren çok etkin bir maddedir. Lignin molekülü, aralarında hidroksil gruplarının (hem fenolik hem de birincil ve ikincil alkol grupları), metoksil gruplarının ve bir çift bağ ile bir hidroksil grubu meydana getirecek biçimde enolize bir karbonil grubunun da bulunduğu bazı fonksiyonel grupların çoğu, kendilerine has reaksiyonlara girebilmektedirler. Fenolik gruplar zayıf asit karakterli olup ligninin alkalide çözünmesini sağlar.

Lignin molekülündeki hidroksil grupları kolaylıkla asitleştirilebilir veya alkilleştirilebilir. Ligninin tabi olduğu diğer reaksiyonlar yükseltgenme, indirgenme, halojenleme, nitrasyon, hidrojenleme, hidroliz ve sülfonasyondur.



Şekil 2.4. β hidroksi-koniferil alkolün yapısı (Casey, 1960)

2.3. Odun Sıvılaştırılmasının Fizikokimyası

Odunun sıvılaşması esnasında; odunun makro yapısının parçalanması, doğal odun polimerlerinin düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşmesi, ortaya çıkan reaktif maddelerin stabilizasyonu, oksijen miktarının azalması ve H/C oranının artması olayları meydana gelir.

Odunun sıvılaşmasında dikkate alınması gereken ilk ana işlem odunun makro yapısının parçalanmasında başlangıçtaki mekanik-kimyasal etkilerdir. Chornet ve Overed (1982) tarafından birbirini izleyen iki basamak defibrilasyon ve defibrasyon olarak belirlenmiştir. Defibrasyonda, duvarlar arası zayıf bağların parçalanmasıyla ayrı ayrı fiberler meydana gelir. Defibrilasyonda ise fiberler mikrofiberler ismi verilen daha küçük türlere parçalanır. Bu işlemin sürmesi için, mekanik (örneğin buhar patlaması) ve kimyasal (otohidroliz) etkilerin birarada uygulanması gerekmektedir.

Lora ve Wayman (1978), Bobleter ve Concin (1979), eter bağlarının parçalanması yoluyla 200°C ve 370°C arasında buhar otohidroliziyle ligninin kolayca hidrolizlendiğini göstermişlerdir. Bununla beraber, düşük molekül ağırlığına sahip moleküller uzun kalma sürelerinde tekrar birleşmeye yatkındırlar. Örneğin kavak odunu lignininin çözünen kısmı 270°C'de 3 dakikada % 55 ; 370°C'de ise 0.4 dakikada % 92'dir. Bu sıcaklıklarda hemiselüloz aynı zamanda asetik asit, şekerler ve furfurala hidrolizlenir. Bu yüzden, buhar otohidrolizi odunun makro yapısının parçalanmasını kolaylaştırır. Aynı sonuçlar asidik veya bazik hidroliz ile de elde edilir.

2.3.1. Dolaylı Sıvılaştırma Yöntemleri

Lignoselülozik maddelerin sıvı ürünlere dönüştürülmesinde termo kimyasal yöntemlerin hepsi piroliz ve gazlaştırmayla reaktif ara ürünler üretilmesine dayanır. Bu reaktif ara ürünler katalitik reaksiyonlar ile sıvı ürünlere dönüştürülür. Özellikle benzin katkı maddesi olarak kullanılmak veya mobil MTG (metanolden benzine) prosesindeki gibi ZSM-5 Zeolit katalizörleri üzerinde benzin üretiminde ara ürün olduğundan dolayı sentez gazından metanol üretimine büyük önem verilmektedir. Benzin elde etmekte diğer bir yöntem benzini direkt olarak üretmek üzere Fischer-Tropsch katalizörü kullanmaktır. Sentez gazı hemen hemen bütün karbon içeren kaynaklardan üretilebilir (Chornet ve Overend, 1987).

2.3.1.1. Termokimyasal Katalitik Prosesler

Sentetik yakıtlar için termokimyasal katalitik prosesler başlıca CO ve H₂ bileşimine sahip olan sentez gazı üretmek amacıyla biomassın gazlaştırılmasına dayanır. Daha sonra katalitik olarak Fischer-Tropsch reaksiyonu veya metanol sentezi reaksiyonları ile benzine dönüştürülür. Metanol daha sonra ZSM-5 katalizör sistemi üzerinde yüksek bir verimle benzine dönüştürülebilir.

Sentez gazının metanole dönüşümü alternatifi, katalitik adımdan önceki proses için bir model olarak kullanılabilir. Biomassın metanole dönüşmesi için temel adımlar (Chornet ve Overend, 1987):

1. Kurutma;
2. Orta derecede kalori değerine sahip bir gaz elde etmek üzere materyali oksijenle gazlaştırma;
3. Hidrokarbonları kazanmak için katalizör üzerinde buharla reformig;
4. H₂/CO oranını optimuma getirmek için shift reaksiyonu;
5. CO₂ uzaklaştırılması;
6. Metanol sentezi;

Tipik bir proses akım şeması prosesi 1 ton metanol üretmek için, içerdiği kül dahil, 1.77 ton oduna ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Yalnızca hidrojen ve karbon kütle dengesine dayanan teorik odun miktarı 1.32 ton(nemsiz-külsüz temel)/ton metanoldür. Üretilen metanol makinelerde direkt sıvı bir yakıt olarak kullanılabilir, veya alternatif olarak % 5-15 oranlarında benzine katılabilir.

Metanolün benzine dönüşümü mobil MTG prosesinin temelidir. Metanol ZSM-5 zeolit katalizörü üzerinden geçirilir. Bu asit katalizörlü proses adımları sırasıyla şöyledir :

1. dimetil eter oluşturmak üzere dehidrasyon
2. C-C bağının oluşması ve zeolit gözeneklerinde aromatisasyon.

Son ürünler polimetil benzenler ve hafif olefinlerdir. MTG prosesinin büyük ölçekli, Yeni Zelanda da yürütülen sabit yatak ve Batı Almanya'daki akışkan yatak prosesleri gibi iki versiyonu halen çalışmaktadır.

2.3.1.2. Biyoteknolojik Yöntemlere Dayanan Sıvılaştırma

Günümüzde metan ve etanol gibi yakıtlar fermantasyonla üretilmektedir. Dynatech araştırma geliştirme şirketi tarafından dizel yakıtı aralığında sıvı yakıtlar elde etmede havasız fermantasyondan yararlanan bir proses ortaya konulmuştur (Chornet ve Overend, 1987). Bu proste metan oluşumu 2-bromo etan sülfonik asit inhibitörü eklenerek bastırılmakta ve böylece fermantasyon ve metanol oluşumu sırasında üçüncü kademe önlenmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı asitler daha sonra bir sıvı-sıvı ekstraktöründe karışmayan bir çözücü kullanılarak ekstrakte edilmektedir. Bu yüksek molekül ağırlıklı organik asitler Kolbe elektrolizi olarak bilinen bir NaOH elektroliti kullanılarak elektrolitik olarak dimerlerine yükseltgenmektedir. Bu dimerler orijinal alifatik asit yan zincirindeki karbon sayısının iki katı karbon bulunduran düz zincirli alkanlardır. Kolbe elektrolizi ile H_2 ve CO de oluşmaktadır. Bunların değerlendirilmesiyle sıvı ürün olarak yaklaşık % 50' lik bir dönüşüm verimine sahip bir proses ortaya konulabilmektedir.

Etanol üretiminde hammaddelerin fermente edilebilir bir maddeye dönüşümü gerekmektedir. Şekerli bitkilerin suyu direkt olarak fermente edilebilir. Buna karşılık nişastalar fermantasyondan önce şekere dönüştürülmek üzere sıvılaştırılmalıdır. Genellikle lignoselülozik materyaller fermantasyondan önce oldukça ayrıntılı işlemler gerektirirler. Fermantasyon prosesleri genellikle *Saccharomyces cerevisiae* gibi mayalar veya *Zymomanos mobilis* gibi bakterilerle yürütülmektedir (Cook ve diğ., 1985).

2.3.2. Düşük Sıcaklık Bölgesi (Hidroliz/Solvoliz, $T < 260^{\circ}\text{C}$)

Odun normal sıcaklıklarda kimyasallara karşı oldukça dirençlidir. Reaksiyonlar, yüksek sıcaklıklarda parçalanmanın öncelikle hemiselüloza tesir ettiği durumlarda meydana gelir.

Sulu ortamda sıvılaşma kimyası kâğıt hamuru haline getirme proseslerine benzerdir. Asidik ortamda, sıcaklık düşük, yani $T < 120^{\circ}\text{C}$, olsa da monosakkaritler hemiselülozdan hızlı bir şekilde oluşabilir. Monosakkaritler bu işlem sonunda furfural ve asit türevlerine dönüşür. Bunun gibi ılıman koşullarda, selüloz değişime uğramaz. Glikoasidik bağların asit hidrolizi yalnızca sıcaklık $200-220^{\circ}\text{C}$ üzerine çıktığında ve düşük asit konsantrasyonlarında hızlı depolimerizasyon gerçekleştiğinde yürür. Bu koşullarda glikoz aynı zamanda hidroksimetil furfurale parçalanır. $160-180^{\circ}\text{C}$ 'de, zayıf asidik ortamda, ligninin α -eter grupları, benzilyum iyonları oluşturarak bölünür.

Bazik ortamda, karbonhidratların hidroliz reaksiyonları çok yavaştır. Fakat, burada sıcaklık önemlidir ve 140°C 'nin üzerinde glikoasidik bağların kopması kayda değer miktardadır. OH- grupları, eter bağlarının kopması suretiyle oluşan delignifikasyonu başlatır. Bu da lignin ve lignin-karbonhidrat komplekslerinin çözünmesine yardımcı olur.

Organik çözücü ortamında, sıvılaşma kimyası çözünenin ve çözücünün birbirine etki etme yeteneğine bağlıdır. Örneğin fenoller/fenol türevleri, basit alkoller ve polialkoller etkili çözücülerdir. $T > 250^{\circ}\text{C}$ ' de lignini basit alkollerde, kloroform, sikloheksan ve fenol ile çözmek ve sıvılaştırmak mümkündür. Odunu oluşturan bütün komponentler 240°C ' de asidik su ve fenollerde çözünür.

2.3.3. Yüksek Sıcaklık Bölgesi ($T > 260^{\circ}\text{C}$)

Odunun termal parçalanması 200°C 'de başlar ve karbonhidratlar için 250°C , lignin için ise 280°C 'de önem kazanır (Bouvier ve diğ., 1988). C-O ve C-C bağlarının homolitik bölünmesi, bozunmanın ilerlemesiyle düşük molekül ağırlıklı ürünlerin ve gazların oluşmasına neden olur. Bununla beraber, depolimerizasyon ve char oluşumu, dehidratasyon ve dekarboksilasyon yoluyla aynı zamanda yürüyen proseslerdir. Bu ikincil reaksiyonlar oluşan yağın oksijen içeriğini azaltır. Böylece doymamış ve polisiklik ürünlerin oluşumuna neden olabilir. Hidratasyonun tersine, dekarboksilasyon reaksiyonlarında yağın C/H oranı sabit kalır.

Sıvılaştırmanın genel mekanizması seçimli değildir ve belirli aralıkta kompleks yağların oluşumuyla sonuçlanır. Katalitik etki indirgen gazların (CO , H_2 ve CO/H_2) ortamında indirgenme suretiyle oluşan deoksidasyona yön verebilir. Homojen (alkali tuzları- CO) ve heterojen (Raney Ni-H_2) katalitik sistemlerde bundan yararlanılmaktadır. Böyle sistemler pratik olarak yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin oluşmasını önlemektedir.

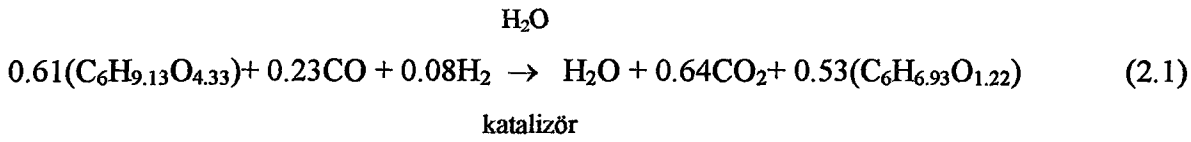
2.3.4. Odun Sıvılaştırmanın Stokiometrisi

Selülozik atıkların yağa dönüştüğü reaksiyonların stokiometrisi proses koşullarının şiddetine büyük ölçüde bağlıdır. Büyük ölçekli işletmelerde odunsal artık kullanılması beklendiğinden dolayı odunun yağa dönüşümü stokiometrisi geniş kapasiteli çalışma için tavsiye edilebilecek koşullarda incelenmektedir.

Deneysel çalışmalar maksimum gaz-sıvı temasını sağlamak için manyetik olarak karıştırılan otoklavlarda yürütülmektedir. Bunlardan birinde sert odun tozu kullanılarak 400 psig başlangıç basıncındaki 1 : 1 oranında sentez gazı ve 100:100:50:2.5 : 2.5 oranında odun-su-kresol- Na_2CO_3 - HCO_2Na karışımı ile 300°C 'de bir saatte %98.8 dönüşüm ve % 56 yağ ürün elde edildiği bildirilmektedir (Bouvier ve diğ., 1988). Çalışma basıncının 1900 psig olduğu deneyde 1 ve 20 dakikadaki dönüşümler yaklaşık olarak sırasıyla % 83 ve % 96 bulunmuştur. Bir saat süren deneyde odundaki karbonun %83.5'inin hidrojenin

% 75'inin ve oksijenin % 25'inin yağ şeklinde kazanıldığı gösterilmiştir. Burada yağa dönüşüm, aşağıdaki reaksiyonla ifade edilmiştir.

Bu eşitlik yalnızca belirtilen koşulda oluşan ürünleri ve reaksiyona giren maddeleri gösterir. Suda çözünebilir maddeleri ve diğer atıkları içermez. Sıcaklık ve basıncın daha yüksek olduğu durumlarda daha fazla gaz tüketimi olacağı beklenebilir. Bu koşullar altında



reaksiyona giren odunun ağırlıkça her 100 kısmı için 7 kısımdan biraz fazla CO ve 0.2 kısımdan daha az hidrojenin kullanıldığı bildirilmektedir. Buradan ürün kalitesini yükseltmek üzere bu miktarların iki misli kullanılsa bile reaksiyonda kullanılan indirgen gaz maliyeti nispeten düşük kalacağı sonucuna varılmaktadır.

2.3.5. Odunun Sıvılaşma Mekanizması

Yakın zamanlarda model bileşikler üzerine yapılan çalışmalar katalizörsüz ortamda alkoller, ketonlar, aldehitler, eterler ve olefinler için hidrojenin karbon monoksitten daha etkili bir indirgeme vasıtası olacağını göstermektedir. Bununla birlikte karbonhidratlar CO ortamında daha reaktiftirler. Şekerlerin yağa dönüşümünde katalizörün kullanıldığı bir çalışmada, sodyum karbonatın katalizör olarak ve CO 'in de indirgeyici gaz olarak etkin olduğunu göstermiştir (Bouvier ve diğ.,1988).

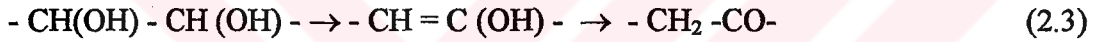
Benzaldehit üzerine CO ve H₂'nin etkileri arasındaki fark oldukça çarpıcı görünmektedir. 250°C ve bir saatte 1500 psig başlangıç CO basıncında ve sulu Na₂CO₃ içerisinde benzil alkol verimi % 91 iken karbonmonoksit yerine hidrojen kullanıldığı zaman verim % 6'ya düşmektedir (Bouvier ve diğ., 1988).

Ketonlar, karbonmonoksit ortamında indirgenmeye aldehytlerden daha az duyarlıdır. Örneğin, metil etil ketonun 250°C'de bir saatte % 15 sec-butanol verdiği sıcaklık 300°C'ye yükseldiğinde verimin % 40'a yükseldiği gösterilmiştir. Karbonhidratların yağa dönüşümünde aşağıdaki reaksiyon basamaklarının deneysel verilere uygunluk gösterdiği belirtilmektedir (Appell, 1977).

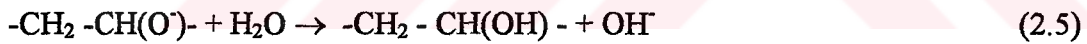
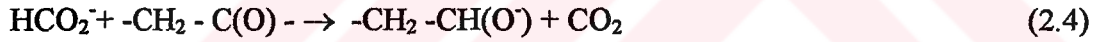
1. CO ile suyun ve sodyum karbonatın sodyum formiyata dönüştüğü reaksiyon :



2. Bir karbonhidrattaki komşu hidroksil gruplarının bir enole dehidratasyonu ve bunu takiben bir ketona izomerizasyonu :



3. Formiyat iyonu ve suyun yardımıyla karbonil gruplarının bunlara karşılık gelen alkollere indirgenmesi

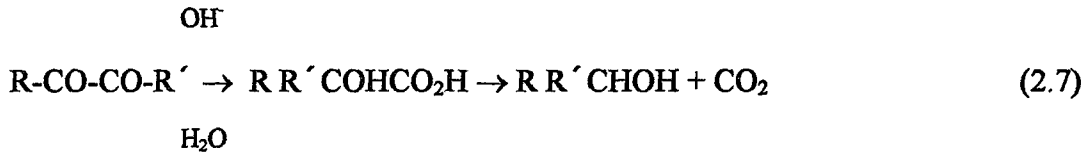


4. Hidroksil iyonu, sodyum hidroksit veya karbonat şeklindeki eşdeğer hidroksil iyonu, daha sonra formiyat iyonunu tekrar oluşturmak üzere ilave edilen karbonmonoksit ile reaksiyona girer.



Bunların yanında bir çok yan reaksiyon vardır ve son ürün çok sayıda birleşiklerin kompleks bir karışımıdır. Burada biri yararlı, diğeri istenmeyen iki tip yan reaksiyonun baskın olduğu görülür.

Yararlı yan reaksiyon bir molekülde iki veya daha fazla karbonil grubu var olduğu zaman meydana gelir. Alkali koşullarda, karbonil grupları karbon iskeleti boyunca göç eder. İki karbonil grubu birbirine komşu olduğu zaman benzilik asit tipinde bir yer değiştirme reaksiyonu cereyan eder ve bir hidroksi asidi meydana gelir. Hidroksi asiti kolayca dekarboksile olur. Bu olayın net etkisi karbonhidrattan oluşmuş molekülün geri kalan kısmının indirgenmesidir.



Bu reaksiyon yararlıdır. Çünkü karbonhidrat tipi yapıları indirgenmiş bileşiklere dönüştürerek sonunda orijinal bileşiklerden çok daha az oksijen içeren daha parafinik tipten yapılara dönüştürmektedir. Bu reaksiyon karbonmonoksit veya hidrojen kullanılmaksızın meydana gelir.

Diğer bir temel yan reaksiyon, karbonhidratların yüksek moleküler ağırlıklı viskoz maddelere dönüşümüne neden olan iki karbonhidrat molekülü arasındaki aldol kondenzasyonudur. Bu kondenzasyon reaksiyonu bir moleküldeki bir karbonil grubu ile diğer bir moleküldeki iki aktif hidrojen arasında su uzaklaşması suretiyle meydana gelir. Bu kondenzasyon reaksiyonu karbonmonoksidin veya indirgen gazın olmadığı durumlarda temel reaksiyondur ve char oluşumuyla sonuçlanır. Karbonmonoksitin sistemdeki işlevi karbonil miktarının düşük tutulması yoluyla sıvı ürün miktarını artırmaktır. Aynı zamanda odunun lignin fraksiyonu da karbonmonoksit ve su ortamında yağa dönüştürülür. Karbonmonoksidin ana etkisi karbonil gruplarını formiyat iyonu üzerinde indirgemek ve böylece ligninde yüksek sıcaklıkta oluşan çapraz bağlanma ve kömürleşme halini gidermektir.

2.4. Odun Sıvılaştırma Prosesleri

Son ürünün kullanımına göre odun sıvılaştırılmasında temel iki yol ele alınabilir.

- Parçalanmamış polimerlerin fraksiyonlanması.

-Odun polimerlerinin petrol yerine kullanılabilen düşük molekül ağırlıklı ürünlere termokimyasal dönüşümü.

2.4.1. Odun Polimerlerinin Fraksiyonlanması

Huibers ve Jones (1980) oduna kraft prosesinin uygulandığı ve buradan elde edilen kraft lignininin asitlendirme ile geri kazanıldığı LIGNOL prosesini ortaya koymuşlardır. Burada daha sonra elde edilen lignin hidrojenlenerek fenol ve benzene dönüştürülmektedir.

Klausmeier (1982: Bouvier ve diğ., 1988'den) ön işlem olarak önce hemiselülozların hidrolizlenerek, uzaklaştırıldığı daha sonra 200°C'de (50:50) su/etanol ortamında ligninin çözünürleştirildiği bir yöntem uygulamıştır. Bu işlem kristalin selüloz ve ligninin kazanılmasına imkan vermektedir.

Bütün bu proseslerin amacı odun polimerlerini kimyasal bir hammadde olarak kullanabilmek üzere ayırmaktır. Böylece, selüloz fraksiyonu kağıt yapımı için hammadde olarak; hemiselüloz fraksiyonu fermente edilebilir şekerler olarak, lignin fraksiyonu ise kimyasal maddelerin kazanılmasında kullanılabilir.

2.4.2. Odun Polimerlerinin Termokimyasal Dönüşümü: Direkt Sıvılaştırma

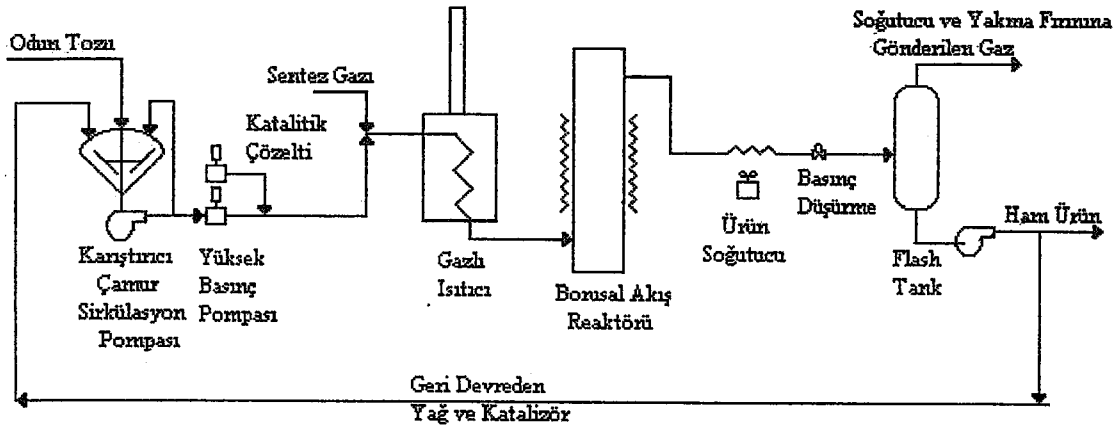
İlk kez Appell ve arkadaşları (1971) Pittsburg Enerji Araştırma Merkezi'nde (PERC) lignoselülozik maddelerin dönüşümü ve sıvılaştırması üzerine çalışmışlardır. Na_2CO_3 'ün ilave edildiği çözelti ortamında 350°C'de CO ve/ veya H_2 atmosferinde ağır bir yağ elde etmişlerdir. Başlangıçtaki bu çalışmayı odunu tek bir adımda sıvı yağa dönüştürmeyi amaçlayan çalışmalar izlemiştir.

2.4.2.1. İlk Odun Sıvılaştırma Prosesleri : PERC ve LBL Prosesleri

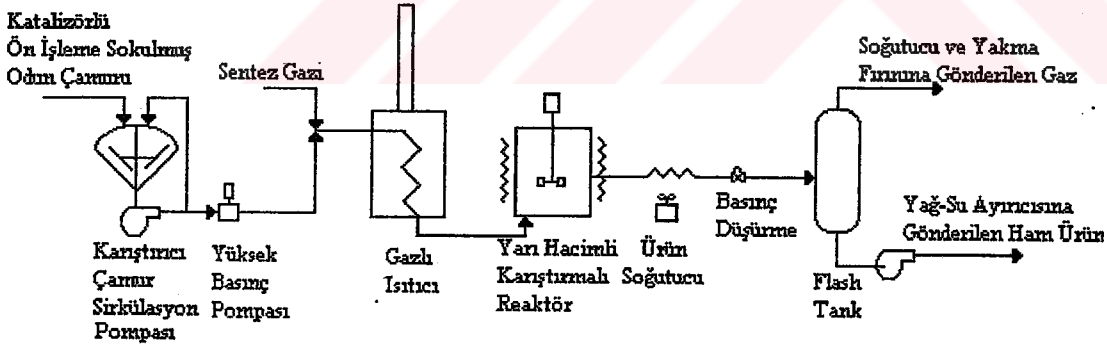
PERC prosesi ilk olarak Bechtel Albany' deki Bechtel şirketi tarafından (Oregon) daha sonra Rust mühendislik şirketi tarafından kullanılmıştır (1978). PERC prosesi (Şekil 2.5) katalizör (kuru temel üzerinden odunun ağırlıkça % 4-8' i kadar Na_2CO_3) ve indirgen gaz (CO/H_2 , çalışma basıncı 200 bar) atmosferinde 300-370°C 'deki antrasen yağında kuru odun tozunun sıvılaştırılmasından ibarettir. Elde edilen yağın sürekli bir şekilde geri devredilmesiyle antrasen yağı değiştirilmektedir. Çözünmemiş katıların ve ortamın viskozitesinin artmasının sebep olduğu teknik problemler nedeniyle bu pilot tesisin çalışması 1981'den sonra durdurulmuştur. Ancak, çalıştığı süre içinde 5000 kg. yağ üretmiştir.

PERC prosesinde karşılaşılan problemleri gözönüne alarak, Şekil 2.6'daki Lawrence Berkeley Laboratuvarı (LBL) tarafından 1 litre reaktörlü daha küçük bir üniteye odunu sıvılaştırmadan önce ön bir işlem ortaya konulmuştur (Bouvier ve diğ., 1988). Ön işlem, 180°C'de 45 dakikada orta derecede kuvvetli bir asitle hidroliz işlemi (pH 1.8) yoluyla lignoselülozik maddenin zayıflatılmasıdır. Daha sonra su/odun karışımı hazırlanır ve Na_2CO_3 kullanılarak pH'ı 8'e ayarlanır. Çözelti ortamında odunun bu sıvılaştırma kademesi 10-60 dakikada tamamlanır. Tablo 2.1'de PERC ve LBL proseslerinden elde edilen bazı sonuçlar verilmektedir.

Kütle dengeleri karbonmonoksit tüketiminin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu ve oksijenin başlıca dekarboksilasyonla uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bununla birlikte elde edilen yağın bileşimi çok karmaşıktır. Bu yağın işlem sonundaki oksijen içeriği % 12-15 arasındadır. Görüldüğü gibi odun sıvılaştırma proseslerinin gerçekleştirilmesi güç ve pahalıdır. Proseslerden, sonradan rafine edilmesi gereken ham yağ elde edilir. Bu gerçekler araştırmaları, odunun ön işleme sokulması ve sıvılaştırılması üzerine yeni yöntemler bulmak üzere motive etmektedir.



Şekil 2.5. PERC Prosesi (Bouvier ve diğ., 1988)



Şekil 2.6. LBL Prosesi (Bouvier ve diğ., 1988)

Tablo 2.1. PERC ve LBL Prosesinden Elde Edilen Sonuçlar (Bouvier ve diğ., 1988)

	PERC Prosesi	LBL Prosesi
Sıvılaştırma koşulları		
Çözücü	Antrasen yağı	H ₂ O
İndirgen gaz	CO	(%61)CO, H ₂ (%39)
Katalizör	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
Sıcaklık(°C)	330	340
Basınç(10 ⁵ Pa)	210	232
İşlem süresi(dk.)	10-30	20
Dönüşüm(%)	98,2	96,3
Yağ verimi(%)	53,3	33
Çözelti fazındaki atık(%)	-	28
Yağ Özellikleri		
C	78,9	76
H	8,5	7
O	12,5	17
100°C 'deki viskozite(10 ⁻³ Pas)	135	-
Yoğunluk	1,11	-
Ortalama molekül ağırlığı	370	400

2.4.2.2. Sıvılaştırma Proseslerindeki Ön İşlemler

White (1984: Bouvier ve diğ., 1988' den), sıvılaştırma öncesi odun/yağ çamuru hazırlamada tek helezonlu bir parçalayıcı (extruder) kullandı. Extruder odundaki fiberleri ayırmakta ve yağ ile karıştırıp, oluşan çamuru ön işleme tuttuktan sonra basınç altında beslemektedir. Sıvılaştırma koşulları PERC prosesindeki koşullarla aynıdır.

Eager ve arkadaşları (1983), yağ geri devrini ortadan kaldıran entegre bir proses geliştirdiler. Bu proses, içinde helezon bulunduran bir borsal akım reaktöründen ibarettir. Reaktör beslemenin yapıldığı ve sıvılaştırmanın gerçekleştiği iki bölgeden oluşmaktadır. Burada ön işlem ve sıvılaştırma aynı reaktörde yürütülmektedir.

Bouvier ve arkadaşları (1988), odun yongalarının buharla otohırolizine dayanan bir prosesi incelemişlerdir. Çalışma koşulları 180°C sıcaklık ve 10-15 dakikalık kalma zamanıyla sınırlanmıştır. Böylece ürünlerin yeniden kondenzasyonu önlenmektedir. Hemiselülozların kısmi olarak parçalandığı bu proste odunun sulu çözelti fazında çözünen kimyasal maddelerden dolayı (furfural, şekerler ve asetik asit) % 5-10'luk bir ağırlık kaybı olmaktadır. Bu proses odun-yağ çamurunun (% 20 kuru madde) hızlı sirkülasyonu ve bir defibrilasyon valfinden geçerken basıncın aniden düşürülmesi suretiyle gerçekleştirilmektedir. Böylece lignoselülozik maddenin hem defibrasyonu hem de defibrasyonu gerçekleşir. Bu da çözücünün nüfuzunu ve ligninle hemiselülozların çözünmesini kolaylaştırır.

2.4.2.3. İkinci Nesil Prosesler

Lignoselülozik maddelerin direkt sıvılaştırılması çok kompleks bir prostir. Bu prosesin bilimsel, teknolojik ve ekonomik problemleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu araştırmalardan aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- Direkt sıvılaştırma, uygun işletme koşullarında (sıcaklık, zaman, basınç, çözücü, katalizör ve indirgen gaz) karmaşık ve kararsız bir ham yağ verir. Yağ ürünün ticari değeri olan hidrokarbonlara dönüştürülebilmesi için çoğu kez verimi düşük bir rafinasyon işleminden geçirilmesi gerekmektedir.

- Böyle koşullar altında, proses dizaynı kolay değildir ve giderilmesi gereken birçok teknolojik problemler vardır. Burada çok farklı sistemlerdeki klasik kütle ve ısı transferi, akış özellikleri ve faz ayırımı gibi problemlerle karşılaşmaktadır.

- Verimli çalışacak bir sistemin çoğunlukla yüksek işletme ve yatırım maliyeti gerektiren ileri teknolojiye sahip olması gerekmektedir. Daha verimli bir sıvılaştırma kademesi gerçekleştirmede ham materyale uygulanan ön işlem önemlidir. Bu prosesler halihazırda laboratuvar seviyesinde incelenmektedir. Bu yeni proseslerin amacı teknolojik problemleri en aza indirmek suretiyle sıvılaştırma prosesini basitleştirmek ve odunun

başlangıçtaki komponentlerini daha iyi değerlendirmektir. Bu prosesler genel olarak iki veya üç adımdan ibarettir.

-Odun ve reaksiyon sıvısı arasındaki temasın artırılmasını sağlayan mekanik kimyasal yollarla ön işlem kademesi.

-Odunu ılıman koşullarda çözünür hale getirmeyi amaçlayan tam parçalanmamış veya hiç parçalanmamış polimerlerin organik çözücü ortamında işleme sokulmasıyla meydana gelen çözeltiden odun polimerlerinin ayrılması veya aligomer karışımının rafine edilmesi çok daha basittir.

-Elde edilen çözeltinin saflaştırılması ve/veya işlenmesi.

2.4.3. İkinci Nesil Prosesler : Solvoliz Prosesi

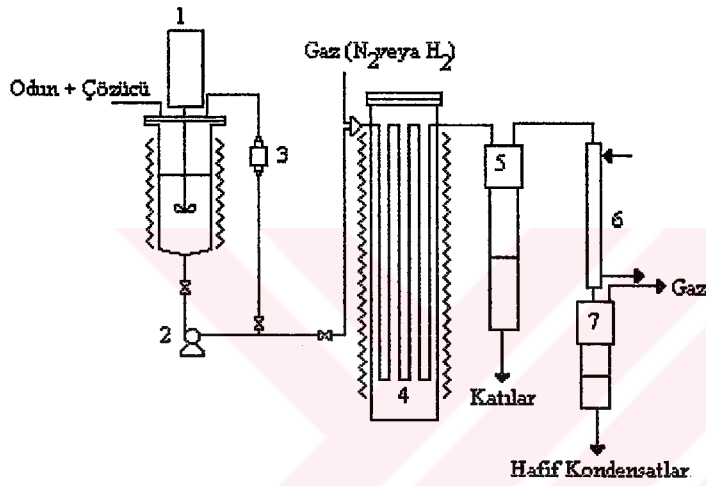
Chornet ve Overend (1982) tarafından geliştirilen UDES-S (Sherbrooke Üniversitesi) prosesi bir ön işlem kademesi ile bir organik çözücü (kreozot yağı, etilen glikol vb. gibi) içinde yürüyen yüksek kayma gerilimi etkili solvoliz işlemini birleştirmektedir. Bu araştırmacılar bu çalışmada iki ana amaç üzerinde durmuşlardır (Chornet ve diğ., 1986; Bouvier ve diğ., 1988' den).

-Konsantre odun - çözücü süspansiyonlarının işlendiği daha iyi bir sıvılaştırma teknolojisi ve verimli bir sıvılaştırma reaktörünün dizaynı.

-Lignoselülozik maddenin temel komponentlerini ayırmaya dayanan bu komponentlerin fizikokimyasal özelliklerine göre daha iyi kullanılması.

Araştırmacılar şekil 2.7' de görüldüğü gibi 1 kg/dk. kütleli debiye sahip yarı sürekli bir ünite dizayn etmişlerdir. Burada ağırlıkça % 18-24 odun ihtiva eden odun-çözücü süspansiyonu 150-240°C'ye ön ısıtılır ve homojen pompalanabilir bir süspansiyon elde edilinceye kadar defalarca defibrilasyon valfinden geçirilir. Böylece odunun

çözünebilir kısmı artar. Süspansiyon daha sonra erimiş tuz banyosuna daldırılmış 2,4 Lt hacimli 82 m uzunluğundaki borusal reaktöre beslenir. Lineer hızı $20-30 \text{ cm.s}^{-1}$ olan süspansiyonun reaktörde kalma süresi 2-4 dakika arasında değişir. Burada ilaveten (H_2 veya N_2) gazı süspansiyona enjekte edilir. Çalışma sıcaklığı ve basıncı $320-350^\circ\text{C}$ ve 3,4-7 MPa'dır. Elde edilen gaz, sıvı ve katı karışımı bir sonraki ayırma ünitesinde ayrılır ve analizlenir.



Şekil 2.7. UDES-S Prosesi. 1: Ön işlem Reaktörü, 2: Pompa, 3: Defibrilasyon Valfi, 4: Borusal Reaktör, 5: Buhar-Çamur Ayırma Ünitesi, 6: Yoğunlaştırma, 7: Gaz-Hafif Kondensat Ayırma Ünitesi (Bouvier ve diğ., 1988)

Bu araştırmacılar bu prosesi aşağıda belirtilen iki farklı amaçla incelemişlerdir..

-Lignoselülozik maddenin katran yağında sıvılaştırılması (dönüşüm %85-97) ve etilen glikolde (dönüşüm. % 55-75) sıvılaştırılarak ağır yağ üretimi.

- $200-240^\circ\text{C}$ ' de etilen glikol içerisinde yürütülen solvolizle lignoselülozik maddenin selüloz, hemiselüloz ve lignine ayrılması.

2.4.4.Compeigne Teknoloji Üniversitesi Prosesi

Lignosellülozik materyalin ön işleminde otohizroliz prosesini kullanmaya dayanan yöntemi izleyerek Compeigne Teknoloji Üniversitesi tarafından odunu Shell prosesindeki ürünlere dönüştüren bir solvoliz prosesi ortaya konulmuştur.

Bu proste ön işleme sokulmuş lignosellülozik maddeleri organik ortamdan kısmen çözmek ve uzaklaştırmak için alkoliz ve hidroliz reaksiyonlarından yararlanılmaktadır. Sonrada elde edilen karışımın otomobillerde petrolden elde edilen yakıt yerine kullanılabilcek bir yakıtı dönüştürülmesi amacıyla kalitesinin yükseltilmesi prosesleri uygulanmaktadır.

Proste üç ana adım bulunmaktadır:

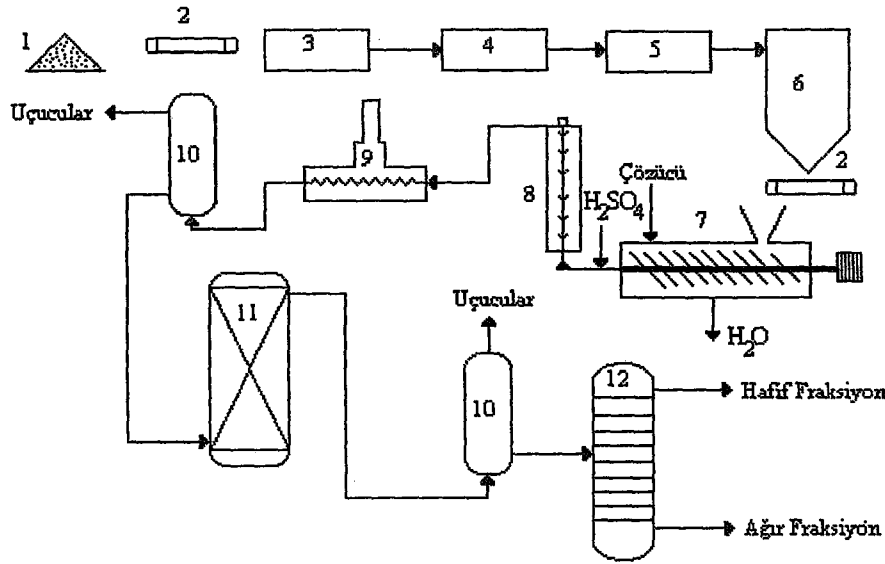
-Lignosellülozik maddelerin çift helezonlu bir parçalayıcı (extruder) da yürütülen aynı andaki kesme ve otohizroliz ön işlemi.

-Optimal çalışma koşulları kullanılarak (sıcaklık, kalma süresi, odun/ çözücü oranı ve pH) fenolik çözücüler ortamında (fenol, odunun sıvılaştırılmasından elde edilen yağ) odunun sıvılaştırılması.

-Bilinen rafinasyon proseslerini kullanarak fenolik çözeltinin kalitesinin yükseltilmesi.

Bu üç kademe laboratuvarlarda ayrı ayrı araştırılmış ve sonunda Maugendre (1986: Bouvier ve diğ., 1988'den) tarafından sürekli bir proses dizayn edilmiştir (Şekil 2.8.). Burada elde edilen ürünlerin tipik bir bileşimi (kuru temel üzerinden) aşağıdaki gibidir.

Katı artık (char)	% 5
H ₂ O	% 30
Gaz (CO ₂ , CH ₄ .)	% 10
Hafif yağ	% 25 (otomobil yakıtı)
Ağır yağ	% 30



Şekil 2.8. Compeigne Üniversitesinin Sıvılaştırılma Prosesi. 1: Odun depolama, 2: Odun Taşıma Ünitesi, 3: Manyetik Ayırma Ünitesi, 4: Eleme Ünitesi, 5: Taş Ayırma Ünitesi, 6: Yonga Depolama, 7: Ince-Kesme Extruder Ünitesi, 8: Sıvılaştırma ünitesi, 9: Dehidratasyon Ünitesi, 10: Distilasyon Kolonu, 11: Katalitik Hidrojenasyon Reaktörü, 12: Distilasyon (Bouvier ve diğ., 1988)

2.4.5. Odunun Gaz Çözücülerde Solvolizi

Odunun sıvı haldeki çözücüler içinde solvolizi üzerine yapılan önceki çalışmalarda reaksiyon sırasında oluşan ara ürünlerin kararlı hale getirilmesinde çeşitli problemlerle karşılaşmıştır. Burada oluşan ikincil reaksiyonlar yüksek molekül ağırlıklı çözünmez ürün moleküllerinin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Buna karşılık süperkritik koşullardaki (350°C, 50-300 Pa) hidrojen verici organik çözücülerin kullanılmasıyla bu tür reaksiyonlar önlenmektedir. Böylece odun polimerleri ısı etkisiyle parçalanır ve gaz çözücü altında hızlı bir şekilde düşük molekül ağırlıklı ürünler meydana gelir. Sonuç olarak serbest radikallerin tekrar birbirleriyle birleşmesi engellenmiş olur.

MacDonald ve arkadaşları (1983), 280 Pa' daki aseton ve metanolde kavaktan % 70 verim ile ham yağ (% 18,7 oksijenli) elde etmişlerdir. 100 MPa'da yağın oksijen içeriği % 28,7'e yükselirken, yağ verimi aseton ile %50'ye metanol ile % 40'a düşmektedir.

Kaliaguine ve arkadaşları (1983), iki adımlı bir işlemi araştırmışlar (250°C'de 10 dak, daha sonra 350°C'de 10 dak) ve çalışma koşullarının etkisi üzerinde durmuşlardır. Basıncın artmasıyla odun dönüşümünün, yağ veriminin ve viskozitesinin arttığını belirtmektedirler. Buna ilaveten Kaliaguine ve arkadaşları çözücünün yağ verimi üzerine etkisinin metanol > THF > Benzen > n-Pentan sırasında değiştiğini bulmuşlar ve aşağıdaki ürün dağılımını elde etmişlerdir (kuru temel üzerinden ağırlıkça %) aşağıdaki gibidir.

Katı artık (Char)	% 10
Gaz	(CO, CO ₂) % 2 - 4
H ₂ O	% 4 - 8
C ₂ -C ₄	% 5-10
C ₅ -C ₂₀	% 20-34
Tar	% 45-55

Yukarıdaki sonuçlar çözücünün gaz olması durumunda odunun sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin kabaca niteliğini göstermektedir. Yağ veriminin, çözücü/odun oranının 8 olması durumunda daha yüksek olduğu ve elde edilen yağın daha fazla oksijen içerdiği bildirilmektedir. Bu yüzden kalitesinin yükseltilmesi için ilave işlemlere gerek vardır.

3. SIVI AKIŞ MODELLERİ

Bir çok sıvının kararlı laminar akıştaki reolojik davranışı τ_{yx} kayma gerilimini göstermek üzere aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

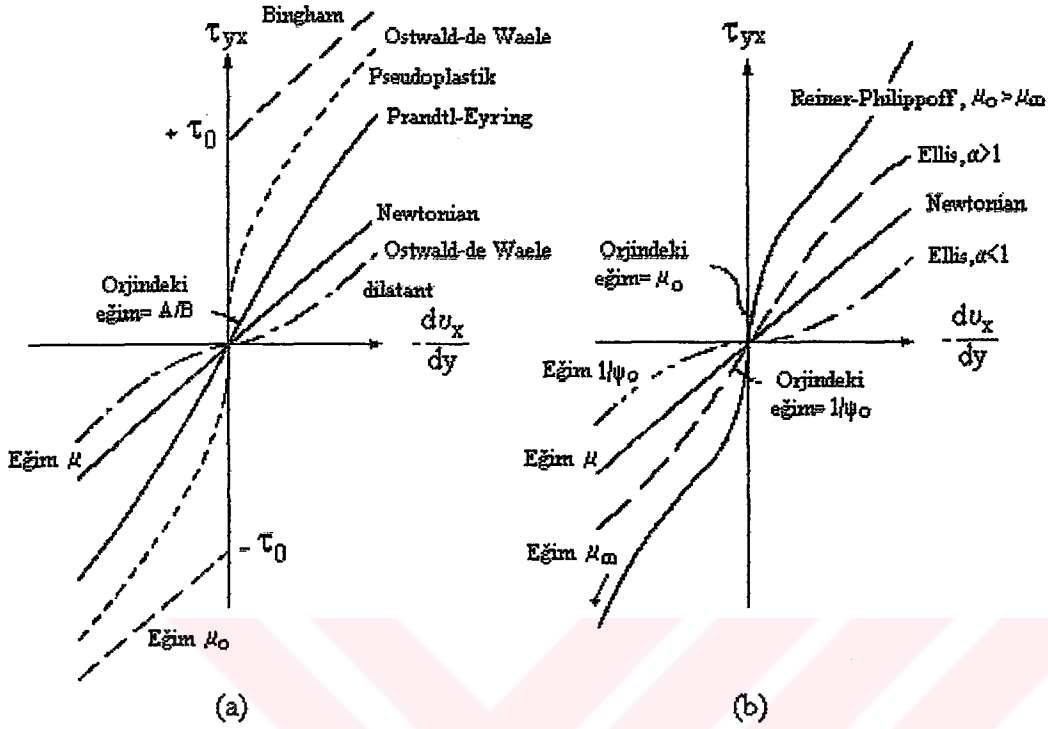
$$\tau_{yx} = -\eta \cdot \frac{dv_x}{dy} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte η görünür viskozite, dv_x/dy ise kayma hızı olup, τ_{yx} 'in bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir. Kayma hızının artmasıyla η 'nın azalması pseudoplastik; artması ise dilatant davranış olarak adlandırılır. Şekil 3.1'de genel olarak akışkanların kayma gerilimlerinin kayma hızları ile nasıl değişebildiği ve aralarındaki ilişkiyi açıklamada kullanılan hem deneysel hem de teorik olarak ortaya konulmuş modelleri göstermektedir (Bird ve diğ., 1960).

3.1. Newtonian Davranış

Eğer η , kayma hızından bağımsız ise $\eta=\mu$ alınır ve davranış Newtonian olarak adlandırılır. Newtonian davranış gösteren bir akışkanın kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki, eğimi akışkanın viskozitesine eşit olan bir doğru denklemdir. Bu davranışı gösteren akışkanlar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\tau_{yx} = -\mu \cdot \frac{dv_x}{dy} \quad (3.2)$$



Şekil 3.1. Newtonian ve Newtonian olmayan akış davranışları (a) iki parametrelili modeller, (b), üç parametreli modeller (Bird ve diğ., 1960).

3.2. Bingham Modeli

Bu modelde de ilişki eşik kayma gerilimi τ_0 ' dan büyük kayma gerilmesinden sonra doğrusaldır.

$$|\tau_{yx}| > \tau_0 \quad \text{ise} \quad \tau_{yx} = -\mu_0 \frac{dv_x}{dy} \mp \tau_0 \quad (3.3)$$

$$|\tau_{yx}| < \tau_0 \quad \text{ise} \quad \frac{dv_x}{dy} = 0 \quad (3.4)$$

τ_{yx} pozitif olduğunda τ_0 için ilk eşitlikte pozitif işaret kullanılır. Bu iki parametrelili modele uyan akışkan Bingham plastiği olarak isimlendirilir. Bu tip sıvılar kayma gerilmesi eşik kayma gerilimi τ_0 ' dan küçük bir değerde olursa hareketsiz kalır; ancak, kayma gerilimi τ_0 ' ı geçerse akış Newtonian akışa benzer.

3.3. Ostwald-de Waele Modeli

Bu modelde kayma hızı ile kayma gerilimi arasında üstel bir ilişki olup aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\tau_{yx} = -m \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \cdot \frac{dv_x}{dy} \quad (3.5)$$

İki parametrelili bu eşitlik üs yasası olarak da adlandırılır. $n=1$ için eşitlik $m=\mu$ yazılarak Newtonian davranışa indirgenir; bu nedenle n 'in 1' den sapması Newtonian davranıştan sapma derecesini gösterir. n 'in 1'den küçük değerleri için davranış pseudoplastik, 1'den büyük değerleri için dilatantdır.

3.4. Eyring Modeli

$$\tau_{yx} = A \cdot \arcsin h \left(-\frac{1}{B} \cdot \frac{dv_x}{dy} \right) \quad (3.6)$$

İki parametrelili olan Eyring modeli sınırlı kayma gerilimi değerlerinde pseudoplastik davranış açıklamak için kullanılmaktadır. τ_{yx} 'in sonlu değerlerinde pseudoplastik davranış olacağı düşünülür, τ_{yx} sıfıra yaklaşırken Newtonian davranışa indirgenir.

3.5. Ellis Modeli

$$-\frac{dv_x}{dy} = \left[\Psi_0 + \Psi_1 |\tau_{yx}|^{\alpha-1} \right] \tau_{yx} \quad (3.7)$$

Bu model Ψ_1 , Ψ_0 ve α olmak üzere üç parametre içermektedir. Eğer α değeri 1'den büyük alınırsa model küçük τ_{yx} değerleri için Newton kanununa yaklaşır. Diğer taraftan α değeri 1' den küçük seçilirse büyük τ_{yx} değerleri için de Newton kanununa yaklaşır. Bu model son derece esnektir ve özel durumlar için Newton kanununu ($\Psi_1=0$) ve üs yasasını ($\Psi_0=0$) içine alır.

3.6. Reiner- Phillippoff Modeli

$$-\frac{dv_x}{dy} = \left[\frac{1}{\mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (\tau_{yx} / \tau_s)^2}} \right] \tau_{yx} \quad (3.8.)$$

Bu model μ_0 , μ_∞ ve τ_s olmak üzere üç parametre içerir. Newtonian davranış hem çok düşük hem de çok yüksek kayma hızlarında sıkça gözlemlendiğinden dolayı, yukarıdaki eşitlik sırasıyla $\mu=\mu_0$ ve $\mu=\mu_\infty$ viskoziteli iki sınırlı durumda Newton kanununa indirgenir.

3.7. Odun- Su Karışımlarının Reolojik Davranışları

Laboratuvar çalışmalarında reolojik davranışlar ve görünür viskoziteler genellikle bu amaca uygun içiçe iki silindirden oluşan döner viskozimetrelerle belirlenir. Bu sistemde bir Newtonian akışkanın açısallı doğrultudaki laminar akışındaki hız dağılımından, kayma gerilimi τ_w ve rotor duvarlarında kayma hızı γ_w aşağıdaki eşitliklerle verilir.

$$\tau_w = \frac{M_d}{2.\pi.L.(R_a)^2} \quad (3.9)$$

Burada;

M_d : Rotoru uygulanan tork

R_a : Rotorun çapı

L : Rotorun etkin uzunluğu

Ortak eksenli iki silindir arasındaki açısal doğrultudaki akışta içteki silindirin dönmesi durumunda momentum akısı dağılımı A sabit olmak üzere aşağıdaki gibidir.

$$\tau_{r\phi} = \frac{A}{r^2} \quad (3.10)$$

Bu sisteme Bingham modeli uygulandığında momentum akısı dağılımı,

$$\tau_{r\phi} = \tau_0 - \mu_0.r.\frac{d}{dr}\left(\frac{v_\phi}{r}\right) \quad (3.11)$$

şeklindedir. Eşitlik düzenlenip integre edildiğinde, aşağıdaki sınır şartları ile

$$r=R_a \quad v_\phi = \pi.N.R_a$$

$$r=R_i \quad v_\phi = 0$$

$$A = \left[2.\pi.N + \frac{\tau_0}{\mu_0}.\ln\left(\frac{R_i}{R_a}\right) \right] \left(\frac{2.\mu_0.R_a^2.R_i^2}{R_a^2 - R_i^2} \right) \quad (3.12)$$

elde edilir. Eşitlik (3.12), (3.11)' de yerine yazılırsa Bingham sıvısının bu sistemdeki kayma hızı bulunur.

$$\gamma = \frac{\tau_o}{\mu_o} \left(1 + \frac{2 \cdot \ln \delta}{1 - \delta^2} \right) - \frac{4 \cdot \pi \cdot N}{1 - \delta^2} \quad (3.13)$$

Burada;

N: Rotor devir sayısı

δ : R_a/R_i

R_i : Dış silindirin iç çapı

Bingham modelinin uygulanmasında kayma gerilmesine karşı rotor devir hızları grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun eğiminden Bingham viskozite μ_o , ordinatı kesim noktasından ise eşik kayma gerilmesi τ_o bulunur.

Ostwald-de Waele (üs yasası) modelinde kayma gerilmesi,

$$\tau = m \cdot \gamma^n \quad (3.14)$$

ifadesi ile verilir. Burada m ve n reolojik sabitlerdir. Bunlar sırasıyla akışkanlık sabiti ve akış davranış indeksi olarak da bilinir. $n=1$ için, bu eşitlik m yerine viskozite μ yazılarak Newton kanununa indirgenir; bundan dolayı n' in birden uzaklaşması Newtonian davranıştan sapma derecesini belirtir. Kayma hızı ile kayma gerilimi oranları alınır, görünür viskozite için aşağıdaki ifade bulunur.

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} = m \cdot \gamma^{n-1} \quad (3.15)$$

Eğer rotor ve dış silindir arasındaki bütün uzaklıklar için önceden bir reolojik model konulmamışsa kayma hızı için tam bir matematiksel ifade verilmez. Newtonian olmayan akışkanların reolojik davranışları için üs yasası modeli kullanılırsa, iki ortak eksenli silindir arasındaki boşlukta açısız doğrultudaki akış için aşağıdaki duvar kayma hızı eşitliği geçerlidir.

$$\gamma = \frac{\pi N}{15n \left(1 - \delta^{\frac{2}{n}} \right)} \quad (3.16)$$

Bu modelde A sabiti,

$$A = m \left[\frac{\omega_a}{\left(\frac{n}{2R_a^{\frac{2}{n}}} - \frac{n}{2R_i^{\frac{2}{n}}} \right)} \right]^n \quad (3.17)$$

şeklinde bulunur. Burada ω_a , rotorun açısal hızıdır. Eşitlik (3.16) düzenlendikten sonra eşitlik (3.10)' dan A ifadesi çekilip yerine yazılır ve düzenlenirse üs yasası modeli için,

$$\ln \tau_\phi = n \ln \omega_a - \ln \left[\frac{R_a^2}{m} \left(\frac{n}{2R_i^{\frac{2}{n}}} - \frac{n}{2R_a^{\frac{2}{n}}} \right)^n \right] \quad (3.18)$$

bulunur.

Ostwald-de Waele modelinin (üs yasası) uygulanmasında açısai rotor hızına karşı kayma gerilmesi çift logaritmik grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden akış davranış indeksi (n), ordinatı kesim noktasından ise akışkanlık sabiti (m) parametresi bulunur. Böylece elde edilen korrelasyon katsayıları Newtonian akış modeli ile elde edilenlerle karşılaştırılarak farklı konsantrasyonlardaki odun-su karışımları ve incelenen parametrelere en uygun akış modelinin ortaya konulmasına çalışıldı.



4.1. Tane Büyüklüğünün Belirlenmesi

Tane boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi susuz ve sulu öğütme olmak üzere iki kısımda yapıldı. I. kısımda, 10 gram talaş otomatik havanda bir saat öğütüldükten sonra alınan odun tozunun tane büyüklüğü Nikon araştırma mikroskopunda belirlendi. Daha sonra havandaki odun tozu tekrar bir saat öğütüldü. Tekrar öğütülmüş olan numuneden bir miktar alınarak tane büyüklüğü belirlendi. Toplam üç saatlik susuz öğütme sonunda tane boyutunun değişmemesi nedeni ile I. kısımdaki öğütme işlemine son verildi. II. kısımda, havandaki odun tozuna saf su ilave edilerek bu defa da birer saat ara ile toplam üç saat sulu öğütme yapıldı. I. kısımda olduğu gibi birer saat ara ile alınan örneklerin mikroskop ile tane büyüklüğü belirlendi.

Her bir öğütme süresi için alınan numunelerde 30-50 adet tane büyüklüğü belirlendi. En küçük ve en büyük tane boyutu belirlenerek bu arada seçilen 5 aralıktaki tane sayısından kümülatif miktar kesri hesaplandı. Tane büyüklüğü ölçüm değerleri EK-1' deki Tablo 1' de verilmektedir.

4.2. Odun-Su Karışımlarının Hazırlanması

Odun-su karışımlarının reolojisinin incelenmesinde, öncelikle su içerisinde dağılmış odun miktarının etkisi esas alındı. Odun-su karışımlarının hazırlanmasında otomatik havanda kuru öğütmeye tabi tutulmuş odun tozu kullanıldı. Sıvılaştırmada olabildiğince küçük taneli odun kullanılmasının sıvılaştırma reaksiyonunun hızı üzerine olumlu etkisi gözönünde tutularak deneylerde en küçük tanecik boyutunu veren 3 saat öğütülmüş olan odun örneklerinden sırasıyla ağırlıkça %8, %10, %12 ve %13 odun içeren 50 gram ağırlıkta odun-su karışımları hazırlandı. %13' den daha yüksek oranlarda odun tozu içeren karışımlar pratik olarak akıcı olmadığı için bundan daha yüksek odun tozu yüküne sahip karışımlar incelenmemiştir. Karışımlar hazırlanmadan önce her plastik örnek kabı boş olarak tartıldı. Önceden belirlenen odun

konsantrasyonunu verecek şekilde önce odun, onun üzerine de yeterli miktarda saf su konularak yarım saat karıştırıldı ve örnek kabı, kapağı sıkıca kapatılarak tartıldıktan sonra 1 gün bekletildi. Ertesi gün içinde karışımların bulunduğu örnek kapları tekrar tartılarak, serbest buharlaşma yoluyla kaybedilen su miktarı karışıma tekrar saf su eklenerek telafi edildi. Karışımlar tekrar 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra döner viskozimetrenin dış kabına yeterli miktarda konuldu. Kap dışına su banyosu yerleştirilerek sıcaklık 20 °C' ye ayarlandıktan sonra döner viskozimetre rotorunun çeşitli hızları için tork ölçümü yapıldı.

4.3. Odun-su Süspansiyonunun Hazırlanması

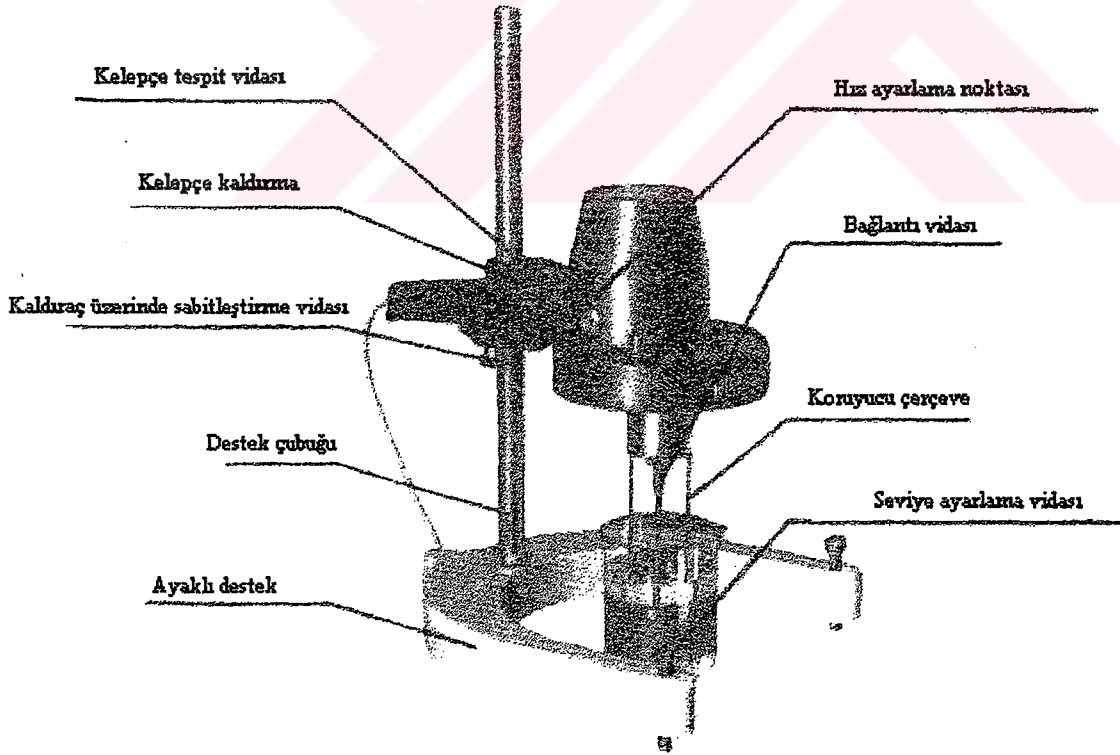
Sıvılaştırma reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamının etkin bir şekilde karıştırılması önemli olduğu için odun-su karışımının görünür viskozitesinin normal bir sıvı viskozitesine sahip olduğu, odun yüklü bir karışım kullanmanın önemli olduğu düşüncesi ile bütün deneylerde %10 konsantrasyona sahip odun-su süspansiyonu kullanıldı. Kavak odunu talaşı özel olarak bu odunu işleyen atölyeden sağlandı. Nem ve kül içeriği sırası ile %6,63 ve %3,5 olan talaşın elementsel analizi sonuçları Tablo 5.2'de verilmektedir. Odunun nem analizi Mettler LJ16 nem tayin aygıtında, kül analizi ise ASTM D1102 yöntemine göre yapıldı. Odun talaşından 10 gram alınarak Retch marka otomatik havanda 3 saat süre ile öğütüldü. Bu şekilde hazırlanan odun tozunu odun süspansiyonuna dönüştürmek için üzerine 90 ml saf su eklenerek tekrar 3 saat süre ile sulu öğütme yapıldı. Otomatik havanda tokmağın devamlı dönmesi dolayısıyla ortaya çıkan mekanik ısı nedeni ile suyun bir kısmı buharlaştığından dolayı süspansiyonun içerdiği suyun belirlenmesi için Mettler LJ16 nem tayin aygıtında konsantrasyon tayini yapıldı. Odun-su süspansiyonu deneylerde kullanılıncaya kadar ağzı kapalı cam bir kavanozda buzdolabında korundu.

Ayrıca sıvılaştırma deneylerinde tanecik boyutunun sıvılaştırma üzerine etkisini incelemek amacıyla talaş ve talaşın 3 saatlik öğütmeye tabi tutulmasından elde edilen odun tozu numuneleri alınarak %10 konsantrasyon elde etmek üzere su ile beraber reaktöre yüklendi. Her bir sıcaklık için maksimum yağ veriminin elde edildiği zamanlar için sıvılaştırma deneyleri yürütüldü.

4.4. Deney Düzenegi

4.4.1. Kayma Gerilmesinin Ölçülmesi

Kayma gerilmesinin ölçümünde Şekil 4.1'de görülen NDJ-Model Döner viskozimetre kullanıldı. Bu viskozimetre 0-100 arasında ölçülendirilmiş bir diske bağlı olan bir senkronize motorla çalışmaktadır. Bu motor rotoru dört farklı hızda döndürebilmektedir. Rotor karışım içine daldırılıp dönmeye başladığında bir viskoz dirence maruz kalır ve motora tork uygulanır. Bu tork değeri skaladaki ibre sabit bir değere geldikten sonra okunur. Skalada okunan değerin kalibrasyon katsayısına bölümü akışkana uygulanan gerçek tork değerini verir. Yapılan deneylerde sekiz farklı hızda çalışmaya karar verildiğinden viskozimetre bir osiloskoba bağlandı ve frekans değiştirilerek sekiz farklı hız için tork değerleri belirlendi.



Şekil 4.1. Döner viskozimetre

4.4.1.1. Düzenegin Kalibrasyonu

Kullanılan Viskozimetrenin rotorları hazırlanan odun-su karışımlarının tork değerlerini ölçmeye uygun olmadığı için, yeni bir rotor ve dış silindir dizayn edildi . Dış silindirinin iç çapı 9,95 mm buna karşılık, rotor çapı 6,1 mm ve etkin uzunluğu 59,53 mm' dir. Bu rotor için yeni bir katsayı geliştirmek amacıyla Newtonian bir akışkan olduğu ve farklı konsantrasyonlarda viskozitesi bilindiği için gliserin kullanıldı. Bunun için saf gliserin kullanılarak %94' lük gliserin çözeltisi hazırlandı ve yeni rotor ve dış silindir kullanılarak 20 °C'de sekiz farklı devir hızında tork değerleri ölçüldü. Daha sonra kayma gerilimi ve kayma hızları hesaplanarak grafiğe geçirildi. Grafiğin eğiminden gliserinin viskozitesi elde edildi. Bu değer literatürden elde edilen değerlere oranlanarak yeni rotor için viskozimetre skalasında okunan tork değerleri ile bölünecek kalibrasyon katsayısı elde edildi.

4.4.1.2. Ölçümlerin ve Hesaplamaların Yapılışı

Belirli oranda hazırlanan odun-su karışımı yarım saat karıştırıldıktan sonra rotorun etkin uzunluğunu çok az geçecek miktarda dış silindire konuldu ve dış silindir viskozimetreye monte edildi. Viskozimetre çalıştırıldıktan yaklaşık yarım dakika sonra ibre sabit değeri gösterirken tork değerleri okundu. Bu işlem her devir hızı için tekrarlandı.

Bu çalışmadan elde edilen deneysel eğriler ve akış model eğrileri Math.cad programı kullanılarak hazırlandı. Her deneysel çalışmada odun-su karışımına uygulanan tork değerleri kayma gerilmesi eşitliğinde, viskozimetrenin devir hızları ise kullanılan akış modelindeki kayma hızı eşitliğinde yerine yazıldı ve hesaplanan değerler kayma hızı x eksenine, kayma gerilmesi ise y ekseninde olmak üzere grafiğe geçirildi. Newtonian akış modeli yanında Newtonian olmayan akış için verilen Bingham ve Ostwald-de Waele akış modelleri de karışımlar için kullanılarak her set deney için kayma hızı-kayma gerilmesi grafikleri çizildi ve grafikteki eğrilere ait korrelasyon katsayıları ve model parametreleri bulundu.

4.5. Sıvılaştırma Deneyleri

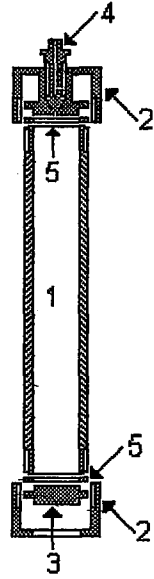
Sıvılaştırma deneyleri katalizör seçimine ışık tutan deneylerle bu deneyler sonunda en uygun katalizör olduğu belirlenen formik asit (HCOOH) ile sıcaklığa ve zamana bağlı olarak yürütülen deneyler şeklinde iki kısma ayrılabilir. I. Kısımdaki deneylerin $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta yapılması planlandığı için bu kısımda en fazla bu sıcaklığa dayanıklı reaktörler kullanılmıştır. Buna karşılık II. Kısımda hem reaksiyon ürünlerinin kolayca ele alınmasını sağlayacak hem de yüksek sıcaklığa dayanıklı olacak şekilde dizayn edilmiş reaktörler kullanılmıştır.

4.5.1. Reaktörler

Yüksek sıcaklığa ve basınca dayanıklı reaktörlerden birinin uzunlamasına kesit görünüşü Şekil 4.2' de verilmektedir.

Deneylerde kullanılan bu 4 adet reaktörün her biri paslanmaz çelikten yapılmış olup, iç çapı 18 mm, uzunluğu 237 mm olan boru şeklindedir. Reaktörlerin iki tarafına iç çapı 13,3 mm dış çapı 19,5 mm ve cidar kalınlığı 1 mm olan alüminyum conta yerleştirilmiştir. Reaktörün alt tarafı 13 mm çaplı paslanmaz kapak malzeme ile kapatılırken, üst tarafı yine aynı çapta ortasına pirinçten gaz alma musluğu yerleştirilmiş diğer bir paslanmaz çelik kapak ile kapatılmaktadır. Reaktörlerin her biri kapakları contalara bastırma amacıyla, adi demirden yapılmış 21,5 mm çaplı iki adet rekora sahiptir.

Reaktörlerin ısıtılması iç çapı 970 mm, uzunluğu 3000 mm olan silindir şeklindeki bir fırında yapıldı. Fırının sabit kapağına fırın iç sıcaklığını ölçmek amacıyla cıvalı bir termometre yerleştirildi. Fırın ayarlı bir M202 Elektromag çalkalayıcı üzerine yerleştirildi. Bu suretle reaksiyon sırasında reaktör içi karışımın ileri-geri hareketlerle çalkalanması sağlandı. Fırın sıcaklık kontrolü bir voltaj değiştirici vasıtasıyla yapıldı.



Şekil 4.2. Reaktörün uzunlamasına kesit görünüşü. 1: reaktör gövdesi; 2: rekor; 3: kapak; 4: gaz alma musluğu; 5: alüminyum conta

4.5.2. Deneyin Yapılışı

Çeşitli katalizörlerin (Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve HCOOH) sıvılaştırma üzerine etkisini ortaya koymak ve bu çalışmada yağ verimi yönünden hangi katalizörün daha etkili olduğunu belirlemek üzere reaktörlere yaklaşık 55 gr %10' luk odun-su süspansiyonu 5 mmol katalizör ile beraber yüklendi. Katalizör seçimi ile ilgili deneyler 250°C ' de 60 dakikalık sıvılaştırma süresi boyunca yürütüldü. Ayrıca herhangi bir katalizör kullanılmadan yalnızca %10' luk kavak odunu süspansiyonu reaktöre konarak aynı şartlarda sıvılaştırıldı. Sıvılaştırma deneyleri sonunda Tablo 5.2'de görüldüğü gibi HCOOH katalizörünün sıvılaştırma üzerinde gerek yağ verimi gerekse yağdaki karbon miktarının yüksek ve oksijen miktarının düşük olması nedeni ile diğer alkali katalizörlere oranla daha etkili olduğu ortaya kondu.

Bu yüzden sıcaklığın, zamanın ve tanecik boyutunun sıvılaştırma üzerine etkisinin ortaya konulduğu diğer deneyler HCOOH katalizörü ile yürütüldü. Reaksiyonlar her bir sıcaklıkta (250 , 300 ve 350°C) maksimum yağ verimi elde edilinceye kadar zamana bağlı olarak sürdürüldü.

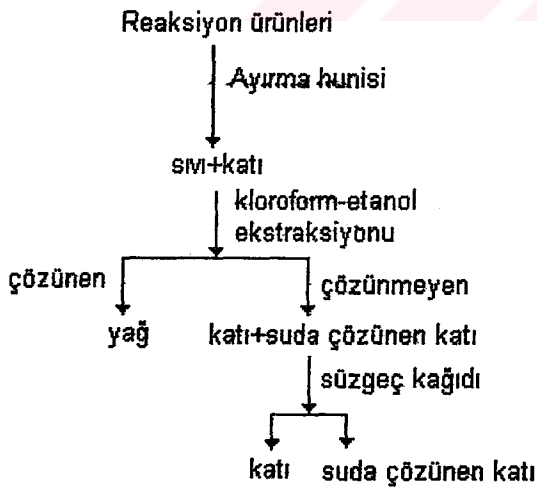
Fırın, çalışma sıcaklıklarının (250, 300 ve 350 °C) 20-30 °C üzerine ısıtıldıktan sonra ön kapak kaldırılıp reaktörler yerleştirildi. Kapak kapatılıp hemen çalkalama başlatıldı. Reaktör ile fırın arasındaki ısı alışverişi nedeni ile fırın sıcaklığı başlangıçta çalışma sıcaklığının da altına düşmektedir. Voltaj değiştirici ile fırın sıcaklığı 5-10 dakikalık bir zaman süresinde çalışma sıcaklığı dolaylarına getirilerek deney süresince sıcaklık ± 5 °C duyarlıkla istenen değerde tutuldu. Reaktör içi karışımın çalışma sıcaklığına ulaşması için ne kadar zaman gerektiğinin anlaşılması amacıyla reaksiyondan önce reaktörlerden birine takılan manometre yardımı ile belirli sıcaklıklarda reaktör içi karışımın ulaştığı basınç kaydedildi. EK-1'deki Tablo 3' de görüldüğü gibi reaktör içi karışımın ulaştığı basınçlardan ve suyun aynı sıcaklıklardaki buhar basınçlarından yararlanarak reaktör içi karışımın sıcaklığı yaklaşık olarak belirlenebilir.

Reaksiyon sonunda sıcak reaktörler fırından teker teker çıkarılıp içi su dolu bir kovaya atılarak reaksiyon durduruldu. Soğumuş reaktörler bir mengeneye takılarak gazın dışarı verilmesi esnasında gazla birlikte reaktör içi karışımın sürüklenmesini engellemek amacı ile bir tuzak yerleştirildi. Tuzağın girişindeki silikon hortum gaz alma musluğuna takıldıktan sonra musluk yavaşça açıldı. Gaz ile birlikte sürüklenen karışım tuzakta kalırken gaz, tuzağın diğer çıkış hortumundan dışarı verildi.

4.5.3. Ekstraksiyon İşlemi

Ekstraksiyon ve bunu izleyen ayırma işlemlerinin akım şeması Şekil 4.3' de görülmektedir. Schuchardt ve arkadaşları (1993), ekstraksiyonda 3/1 (hacim/hacim) oranına sahip kloroform-etanol çözeltisi kullanmışlardır. Bu çalışmada 3/1 kloroform-etanol karışımının ekstraksiyon sırasında tam bir faz ayırımını gerçekleştirmede yetersiz kaldığı görüldüğü için, ekstraksiyon çözücüsü olarak 3/2 (hacim/hacim) bileşimli kloroform-etanol çözeltisi kullanıldı. Reaktör içi ve tuzaktaki karışım 100 ml'lik teflon musluklu ayırma hunisine boşaltıldı. Reaktörün iç kısmı 5'er ml hacimli 3/2 (hacim/hacim) bileşimli kloroform-etanol çözeltisi ile üç kere çalkalandı. Buradan elde edilen karışımlar da ayırma hunisine eklendi. Ayırma hunisi çalkalandı. Fazların ayrılması için bir süre beklendikten sonra reaksiyonda oluşan yağı içeren alt faz ağırlığı

bilinen bir adi süzgeç kağıdı kullanılarak yine ağırlığı önceden belirlenmiş 50 ml 'lik armudi tip balona süzüldü. Ekstraksiyon ve süzme işlemi ayırma hunisindeki alt faz berraklaşınca kadar 10'ar ml'lik çözücü karışımı ile sürdürüldü. Reaktör bir kere de saf su ile çalkalanarak ayırma hunisine eklendi. Çözücünde çözünmüş yağın bulunduğu balon , banyo sıcaklığı 60 °C'de muhafaza edilen döner buharlaştırıcıya takılarak çözücünün buharlaşarak döner buharlaştırıcı balonunda toplanması ve tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılması sağlandı. Ayırma hunisinde kalan su fazı aynı süzgeç kağıdından geçirilerek alüminyum tartım kabına alındı. Huni ve süzgeç kağıdı iki kez daha saf su ile yıkandı ve süzüntüler yine tartım kabına alındı. Kabdaki sulu çözeltinin suyu yaklaşık 80 °C dolaylarındaki ısıtıcı tabla üzerinde uçuruldu. Döner buharlaştırıcı balonunun ağırlık farkından yağ, alüminyum tartım kabının ağırlık farkından suda çözünen katı madde miktarı; süzgeç kağıdının ağırlık farkından reaksiyona girmemiş katı artık miktarı hesaplandı. Reaktöre yüklenen odun miktarı ile toplam ağırlık arasındaki farkın reaksiyon sırasında oluşan gaz ürünü gösterdiği varsayıldı. Deneyler iki reaktöre aynı karışım yüklenerek ve her deney tekrarlanarak sürdürüldü. Böylece incelenen her parametre için dört deneysel veri elde edildi. Sonuçlar bunların aritmetik ortalaması olarak ifade edildi.



Şekil 4.3. Ekstraksiyon işlemi akım şeması

4.6. FTIR Spektrumlarının Alınması

Elde edilen yağ örneklerinin kimyasal yapısındaki etkin fonksiyonel grupları incelemek amacı ile FTIR analizleri gerçekleştirildi. Bu analizde ATI UNICAM MATTSON 1000 Model spektrometre kullanıldı.

Odun talaşı öğütüldükten sonra -200 mesh'lik tane büyüklüğü alındı. Yağ örnekleri KBr ile kolayca karışabildiği için herhangi bir öğütmeye tabi tutulmadı. Odun tozu, saf selüloz ve yağ örnekleri 80 °C' de etüvde kurutuldu. Pelletlerin hazırlanması için yağ, saf selüloz ve odun tozundan 0,01 gram alınarak 0,99 gram KBr ile porselen havanda iyice karıştırıldı. Bu karışımın 0,3 gramı hidrolik presde 0,2 mm kalınlıkta pellet haline getirildi. Hazırlanan pelletlerin IR Spektrumları alındı.

4.7. Termal Analiz

Termal analiz, örneğe ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan yada açığa çıkan ısıнын izlendiği yöntemleri içerir. Bu yöntemlerin başlıcaları Termogravimetrik (TG), diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termometrik titrasyon ve doğrudan enjeksiyon entalpimetresidir.

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişimlerinin olduğu herhangi bir olay TG ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenemez.

Bakır sülfat pentahidratın kristal suyunu kaybetmesine ait basit bir termogram EK-1' deki Şekil 1' de görülmektedir. Burada analitik açıdan önemli iki bulgu vardır. Bunlardan birincisi termogramdaki kütle değişimlerinin büyüklüğü, ikincisi ise bu değişimlerin olduğu belirli sıcaklıklardır. Bu bilgilerden belli koşullarda bileşikler tanımlanabilir. Ancak kütle değişimlerinin meydana geldiği sıcaklıklar deney

koşullarından önemli ölçüde etkilenir. Kütle değişiminin büyüklüğü, termogramın şeklini etkileyen faktörlerden bağımsız olduğundan daha çok kullanılır.

Kütle değişimleri doğrudan tepkimenin stokiometrisine bağlıdır. Nitel bileşimi bilinen örneklerin kesin nicel analizi yapılabildiği gibi yeni bileşiklerin bileşimi de öngörülebilir (Yıldız ve Genç, 1993).

Elde edilen yağ örneklerinin sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybının belirlenmesi dolayısı ile yağ örneklerindeki buharlaşabilen daha hafif organiklerin, ağır organik komponentlerin ve buharlaşabilen komponentlerden sonra uçucu olmayan bileşenlerin belirlenmesi için TG analizleri yapıldı.

Yaklaşık olarak 3-5 mg örnek SHIMADZU marka TGA-50 Termobalans alette oda sıcaklığından 600 °C' ye kadar 10 °C/dk. ısıtma hızı ile azot atmosferinde (10-15 ml/dk) ısıtıldı. Örneklerle ait termogramlar üzerinde bozunma sıcaklıkları, toplam kütle kaybı, kalan artık madde miktarları alete bağlı bilgisayar yazıcısıyla kağıda döküldü.

4.8. Gaz Kromatografisi

Bio yağın karasız olduğu viskozitesinin ve kimyasal bileşiminin oksidasyon ve polimerizasyon nedeni ile zamanla değiştiği bilinmektedir. Bio-yagın kararlılığına ait özellikler, fiziksel özellikleri, bileşimi ve buharlaşma özelliklerinin zamanla değişimi araştırılmaktadır. Biyokütlenin sıvılaştırılmasından elde edilen pirolitik yağların uçuculuk farkına göre sınıflandırılmasında ise literatürde vakum altında farklı sıcaklıklarda yapılan distilasyonun uygulandığı görülmektedir (Sharma ve Bakhshi, 1991; Adjaye ve diğ., 1992). Bunun nedeni bu tür yağların uçuculuklarının genellikle çok düşük olmasıdır. Bu nedenle konu ile ilgili çalışmalarda yeterli miktardaki yağ örneği vakum altında distillenerek düşük ve yüksek sıcaklıkta kaynayan ve kaynamayan kısım olarak sınıflandırılmaktadır Bu çalışmada sıvılaştırma sonucu elde edilen yağların miktarları distilasyon ile kaynama aralıklarını belirlemek için yeterli olmadığından dolayı gaz kromatografisi yardımıyla yağ örneklerinin buharlaşabilen madde kesri bulunmaya çalışıldı.

Distilasyon tekniği yerine gaz kromatografisi yardımı ile bir sıvı yakıtın miktar-kaynama noktası ilişkisinin bulunması ASTM D2887 test metodunda açıklanmaktadır. Bu standart metod ile kaynama noktaları bilinen bileşenlerden oluşan bir standart karışım yardımı ile petrol ürünlerinin kaynama aralığı dağılımı belirlenmektedir. Standart karışımın bileşenlerinin gaz kromatografindeki alıkonma sürelerine karşılık atmosferik kaynama noktaları grafiğe geçirilerek elde edilen kalibrasyon eğrisi ile örnek için elde edilen gaz kromatografindeki alıkonma sürelerinin karşılaştırılmasına dayanmaktadır. Standart karışım ve kaynama aralığı dağılımı belirlenecek karışım gaz kromatografina aynı şartlar altında enjekte edilmektedir. Analiz örneğinin kromatogramından pik alanları ve alıkonma süreleri elde edilir. Örnekteki birbirini izleyen piklerden önceki piklerin alanları toplam alana bölünerek 100 ile çarpılır. Böylece bulunan her bir kümülatif yüzde için alıkonma süreleri kalibrasyon eğrisindeki alıkonma sürelerine karşılık gelen kaynama sıcaklıkları ile karşılaştırılarak kaynama aralıkları bulunur. Bu şekildeki bir yaklaşım esas olarak karışımı oluşturan bileşenlerin dedektör response faktörlerinin eşit olduğu kabulüne dayanmaktadır.

Bu çalışmada, odunun sıvılaştırılmasından elde edilen yağların buharlaşabilen miktar kesirlerinin bulunması amaçlandığından hazırlanan standart karışımdaki bileşenlerin yapı olarak yağın bileşimini oluşturan komponentlere benzer olması gerekmektedir. Ayrıca standart karışımda kaynama noktaları için üst sınırı temsil eden bileşenlerinde bulunması, yani yağ örneklerinin kromatogramlarında bu bileşene karşılık gelen alıkonma süresinden daha yüksek alıkonma süreli bileşen bulunmamalıdır. Standart karışımlardan aromatik hidrokarbonlardan oluşan standart 1'in pik alanı, EK-10'da Tablo 4'de görüldüğü gibi, diğer standart karışımlardan farklı olduğundan toplam standart alana dahil edilmedi. Bu çalışmada uygulanan GC yöntemi, hazırlanan standart karışımların kromatogramlarındaki çözücü piki dışındaki piklerin toplam alanlarının yağlar için elde edilen kromatogramlardaki toplam pik alanları ile karşılaştırılmasına dayanmaktadır. Standart karışımların GC'de verdikleri pikler ve pik alanları kaydedildi. Yağlardaki buharlaşabilen bileşenlerin miktarının hesabı için aynı şartlarda yağlar da gaz kromatografisine enjekte edildi. Bu tür bir belirlemede

buharlaşabilen bileşenlerin miktarının hesabında yapılan aşağıdaki kabuller başlıca hata kaynakları olabilir:

-Hazırlanan GC standartlarından birincisi aromatik, ikincisi hidrokarbonlu ve üçüncüsü ise sadece oksijenli fonksiyonel bileşiklerden oluşmaktadır. Böylece GC analizi ile kaynama noktası 400 °C'ye kadar olan bileşiklerin miktarlarının belirlenmesi amaçlanmış olmaktadır.

-Buharlaşabilen bileşenlerin miktar hesabı çözücü pik alanı çıkarılarak hesaplanmaktadır. Gaz kromatografına enjekte edilen yağıdaki uçuculuğı düşük olan bileşenleri gösteren piklerin çözücü piki tarafından örtülmesi.

-Hazırlanan standartların tamamen yağda mevcut olan bileşenlerden hazırlanmaması veya yağdaki bileşenlerin sayısının ve tam olarak kimyasal yapısının bilinmemesi nedeniyle enjekte edilen standart karışımlardaki bileşenlerin detektör response faktörlerinin yağdaki bileşenlerinkinden farklı olabilmesi. Bu yüzden standart karışımın birim miktarı başına elde edilen pik alanları toplamının yağın buharlaşabilen birim miktarı için elde edilenden oldukça farklı olabilmesi.

-Ayrıca GC'de kapiler kolon (bölme oranı 40/1) kullanılması da buharlaşabilen miktarın belirlenmesinde hataya neden olabilir. Çünkü çoğunlukla buharlaşmayan bileşenlerin daha büyük bir oranının GC'de dışarı atılan akımla gitmesi muhtemeldir.

Bütün bu faktörlere ek olarak yağların inert gaz atmosferinde saklanmış olsalar bile, bekleme süresi içerisinde oluşabilecek oksidasyon/polimerizasyon reaksiyonları nedeni ile (Adjaye ve diğı., 1992) yapılarının zamanla değışmeside bu tür bir analizde hataya neden olabilir.

Çalışmada ATI UNICAM gaz kromatograf kullanıldı. Analizlerde 15 m. uzunluğunda 0,32 mm iç çaplı duvarı 0,15 µm. kalınlığında karbowaks 20 M (PEG) kaplı kapiler kolon kullanıldı. Taşıyıcı gaz N₂ 1 ml/dk' da tutuldu. Bütün örnekler için uygulanan programlı analiz şartlarında 50 °C ' de 3 dakika beklendi. Sıcaklık 10 °C /dk. hızla 200 °C ' ye yükseltildi. Bu sıcaklıkta 5 dakika beklendi. Enjeksiyon sıcaklığı

200 °C 'dir. Dedektör olarak kullanılan alev iyonlaşma dedektörü (F.I.D.) için hava hızı 300 ml/dk. , hidrojen hızı 20 ml/dk.' da tutuldu. Dedektöre bağlı UNICAM 4815 integratörü ile tetrahidrofuran içinde çözünmüş standart karışımların ve yağların pikleri ve alanları kaydedildi

Elde edilen yağların başlıca oksijenli fonksiyonel gruplar bulunduran bileşenlerce ve lignitik bileşenlerce zengin olduğu FTIR analizlerinde ortaya konulmuştur. Bu nedenle GC analizlerinde standart karışımlar yağda bulunan bileşenlere temel fonksiyonel gruplar yönünden yapı olarak benzer oksijenli bir takım saf bileşikler kullanılarak hazırlandı. Yağ örneklerini gaz kromatografisi cihazına enjekte etmeden önce üç farklı standart karışım hazırlandı. Her üç standart da aynı miktar çözücüde çözülerek hazırlandı. Hem standartların hem de yağ örneklerinin 0,5 µl 'si gaz kromatografina aynı şartlar altında enjekte edilerek pik alanları kaydedildi.

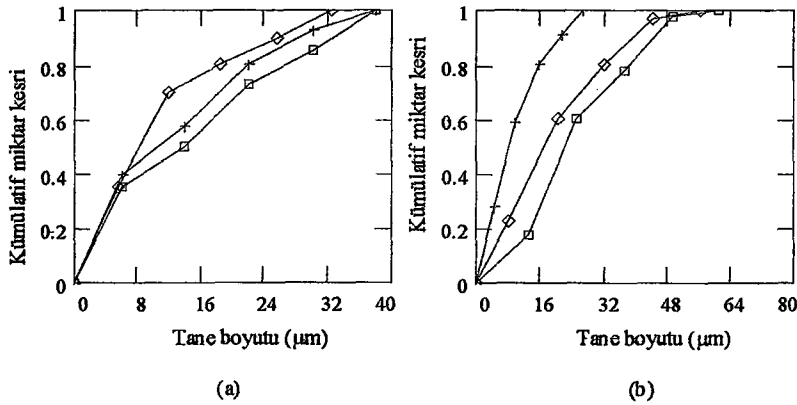
EK-10' da verilen Tablo 4 standartların ve yağ örneklerinin miktarlarını, bu örnekleri çözmek için harcanan çözücü miktarını, standartlardaki bileşiklerin miktar yüzdelerini ve elde edilen kromatogramlardaki çözücü piki dışındaki toplam pik alanlarını içermektedir. Bu şekilde bulunan pik alanlarından yararlanılarak EK-10' da verilen formül ile elde edilen yağlardaki buharlaşabilen bileşiklerin miktar kesirleri yaklaşık olarak öngörülmeye çalışıldı.

Gaz kromatografina enjekte edilen standartları oluşturan bileşenlerin alıkonma alıkonma sürelerine karşılık kaynama noktaları grafiğe alındı. İnterpolasyon ile yağ örneklerin alıkonma sürelerine karşılık tahmini kaynama noktaları bulundu. Standart bileşenlerin alıkonma sürelerine karşılık atmosferik kaynama grafiği EK-10'da Şekil 18'de verilmektedir. Ayrıca bu bölümde yağ örneklerinin alıkonma süreleri, kaynama noktaları ve % bileşimleri Tablo 7, 8, 9, 10 ve 11'de verilmektedir.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Tane Boyutuna Öğütme Süresinin Etkisi

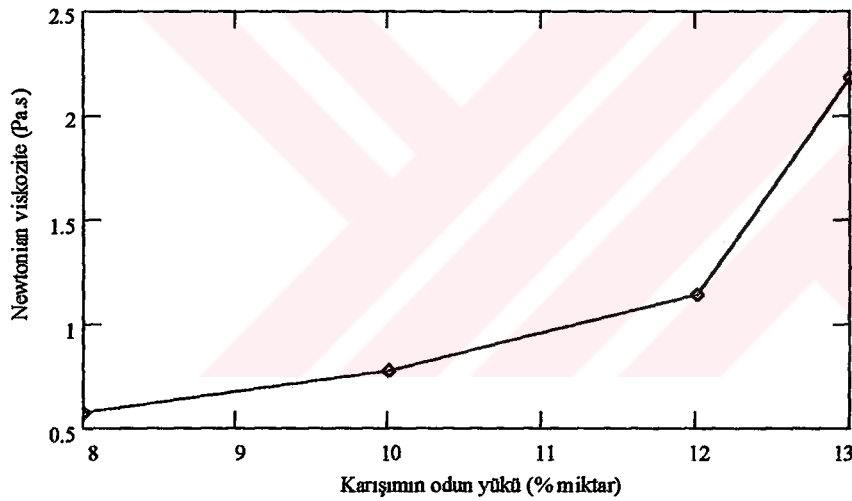
Deneylerde kullanılmak üzere atölyeden alınan kavak odunu talaşının otomatik havanda kuru ve bunu izleyen sulu öğütülmesinden elde edilen toz örneklerinin ve odun-su süspansiyonunun Şekil 5.1.'de verilen toplam miktar kesri (kümülatif) dağılım eğrilerinden sulu öğütmeden elde edilen odun tozunun kümülatif miktar kesri eğrilerinin verildiği Şekil 5.1a grafiğinde öğütme süresinin uzamasıyla önce odundaki lifli yapının suyun penetrasyonu ile şişmesi sonucu tane boyutunun biraz arttığı, sonra boyut küçülmesi ile tekrar azaldığı görülmektedir. Buna karşılık Şekil 5.1b grafiğinde verilen eğrilerden kuru öğütmede öğütme veya tane büyüklüğünün ölçümü sırasındaki elektrostatik kuvvetler nedeniyle topaklaşma da olabileceğini ve bunun iri tanelerin miktar kesirlerini artırabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak olabildiğince küçük taneli toz elde etmede ek olarak en az üç saatlik bir yaş öğütmenin daha avantajlı ve gerekli olduğu söylenebilir.



Şekil 5.1. Tanecik boyutunun öğütme süresi ile toplam miktar kesri değişimi. (a): sulu öğütme; (b): kuru öğütme. +: 1 saat, □: 2 saat, ◇: 3 saat

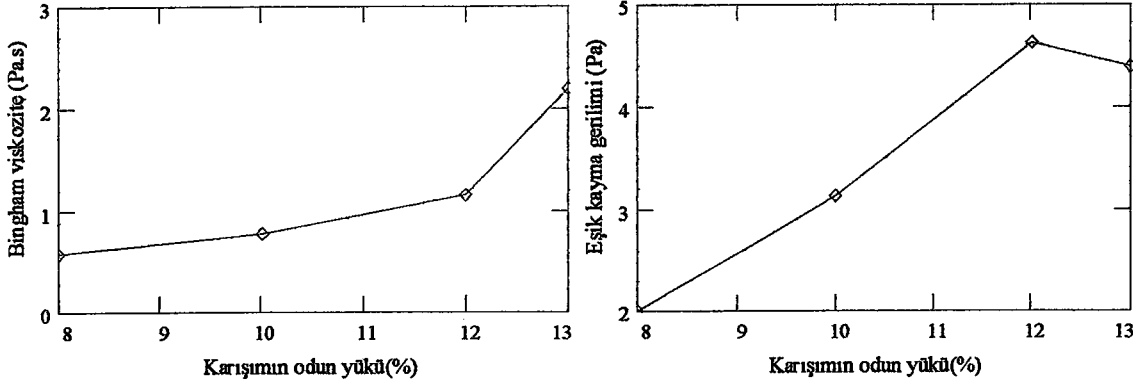
5.2. Karışımların Reolojik Davranışına Odun Miktarının Etkisi

Farklı miktarlarda odun içeren odun-su karışımlarının (%8, 10, 12, 13) Newtonian akış modeline göre karışımın odun yükü ile görünür viskozite değişimleri Şekil 5.2' de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi odun miktarı arttıkça karışımın viskozitesi artmaktadır. Odunla hazırlanan karışımların viskozitesi odun miktarı ile büyük bir değişim göstermemektedir. Bu bulguların yanı sıra Tablo 5.1' de görüldüğü gibi sahip oldukları kötü korelasyon katsayılarıyla hazırlanan bu karışımların Newtonian akış davranışı sergilemediğini göstermektedir. Bu nedenle Bingham ve Ostwald-de Waele (üs yasası) modellerin uygulanabilirliği denenebilir.

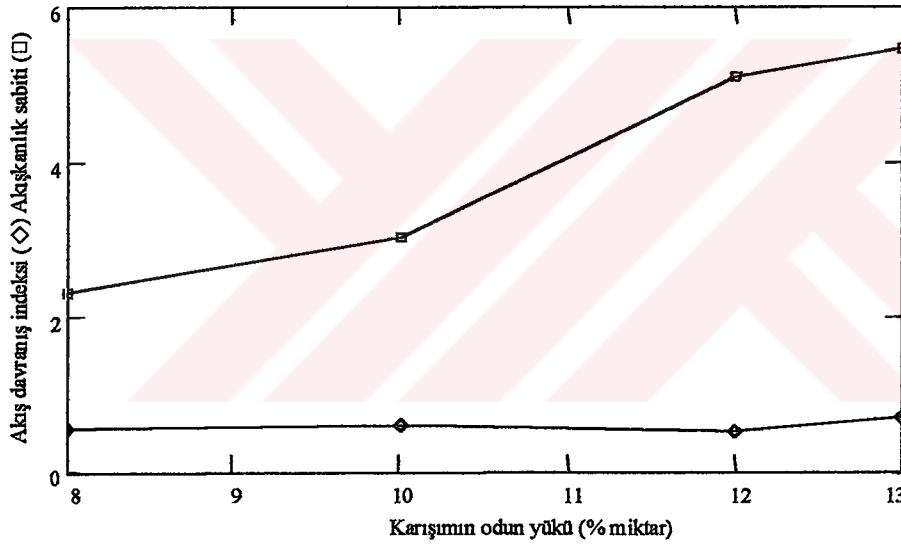


Şekil 5.2. Farklı miktarlarda odunundan hazırlanan odun-su karışımlarının Newtonian akış modeline göre Newtonian viskozite –karışımın odun yükü ilişkisi

Odun-su karışımlarına Bingham akış modeli uygulandığında görünür viskozitelerinin ve kayma gerilmelerinin odun yükü ile değişimleri Şekil 5.3' de görülmektedir. Tablo 5.1' de karışımların eşik kayma gerilimi (τ_0) ve Bingham viskozitesinin (μ_0) odun miktarı ile düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Tablo 5.1' de korelasyon katsayılarının iyi olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.3. Farklı miktarlarda odun içeren odun-su karışımlarının Bingham akış modeli uygulandığında Bingham viskozite (μ_0) ve eşik kayma gerilimi (τ_0) ile karışımın odun yükü arasındaki ilişki



Şekil 5.4. Farklı miktarlarda odun içeren odun-su karışımlarının Ostwald-de Waele modeli uygulandığında akışkanlık indeksi (m) ve akış davranış indeksinin (n) karışımın odun yükü ile ilişkisi

Şekil 5.4' de odun-su karışımlarına Ostwald-de Waele akış modeli uygulandığında akışkanlık indeksi ve akış davranış indeksinin karışımın odun yükü ile değişimi görülmektedir. Burada odun yükünün artması ile akış davranış indeksi (n) değerlerinde düzgün bir değişim gözlenmediği halde, akışkanlık sabiti (m) değerlerinin arttığı ve bulunan korelasyon katsayılarının oldukça yüksek olduğu Tablo 5.1'de görülmektedir.

Odundan hazırlanan karışımlar bu üç model üzerinde karşılaştırılacak olunursa, en uygun akış modelinin elde edilen iyi korelasyon katsayıları nedeni ile Ostwald-de Waele akış modeli olduğu görülmektedir.

Tablo 5.1. Newtonian, Bingham ve Oswalde de Waele akış modellerine ait parametreler

Akış modeli	Karışımın odun yükü (%)	γ	μ (Pa.s)	μ_0 (Pa.s)	τ_0 (Pa)	n	m
Newtonian	8	0,986	0,578				
	10	0,939	0,779				
	12	0,982	1,144				
	13	0,982	2,187				
Bingham	8	0,986		0,578	2,00		
	10	0,939		0,779	3,12		
	12	0,982		1,144	4,62		
	13	0,982		2,187	4,39		
Oswald de Waele	8	0,997				0,545	2,300
	10	0,980				0,596	3,033
	12	0,997				0,519	5,100
	13	0,994				0,700	5,459

γ : Korelasyon katsayısı

τ_0 : Eşik kayma gerilimi

μ : Newtonian viskozite

μ_0 : Bingham viskozite

n : Akış davranış indeksi

m : Akışkanlık sabiti

5.3. Sıvılaştırma Ürünleri

Bölüm 4.3’de belirtilen şekilde hazırlanmış odun-su süspansiyonunun farklı sıcaklıklarda zamanla reaktör içi karışımın basıncı EK-1’deki Tablo 3’de görülmektedir. Odun-su süspansiyonunun sıvılaştırılması üzerine çeşitli katalizörlerin etkisinin incelendiği deneylerde (250 °C’ de 60 dakika) elde edilen sıvılaştırma ürünlerinin külsüz temel üzerinden miktar yüzdeleri ve sıvılaştırma sonucu elde edilen yağların elementsel analiz sonuçları Tablo 5.2 ‘de görülmektedir.

Burada yağ verimi HCOOH katalizörü ile %37,5 değerine ulaşırken, Na₂CO₃, K₂CO₃ ve katalizörsüz ortamda birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. Na₂CO₃ ve K₂CO₃ varlığında gaz veya suda çözülebilir moleküllerin üretimine uygun olan kraking proseslerinin hızlı olduğu bildirilmektedir (Eager ve diğ., 1982). Suda çözünür, fakat yağ olmayan bileşiklerin miktarlarının Na₂CO₃ ve K₂CO₃ katalizör olarak kullanıldıklarında daha yüksek olması bu sonucu desteklemektedir. Burada katı madde miktarının yüksek olması nedeniyle dolaylı olarak gaz miktarının da düşük kaldığı dikkat çekmektedir. Suda çözünebilir maddelerin (S.Ç.M), hidroksi, metoksi, metil ve etil gruplarını içeren fenollerin hem yağda hemde sulu fazda var olduğu, ayrıca sulu fazın benzofuran, benzil alkoller ve sikloheksanon gibi çeşitli nötral bileşikleri de içerdiği bilinmektedir (Boocock ve Sherman, 1985). HCOOH katalizör olarak kullanıldığında elde edilen yağdaki karbon miktarının yüksek veya dolaylı olarak oksijen miktarının düşük bulunması sıvılaştırma sırasında dekarboksilasyon reaksiyonlarının daha fazla olduğunu göstermektedir (Piorier ve diğ., 1987).

Tablo 5.2. Odun-su süspansiyonun çeşitli katalizörler ile elde edilen sıvılaştırma ürünlerinin miktar yüzdeleri (külsüz temel) ile odun (nemsiz-külsüz temel) ve elde edilen yağların elementsel analiz sonuçları.

Katalizör tipi	Sıvılaştırma ürünleri				Elementsel analiz			
	% yağ	% S.Ç.M. ⁺	% katı	%Gaz*	% C	% H	% O*	H/C
Na ₂ CO ₃	24,9	12,3	39,1	23,7	64,7	6,8	28,5	1,26
K ₂ CO ₃	29,5	8,7	37,7	24,1	65,5	6,9	27,6	1,26
HCOOH	37,5	5,8	35,8	20,9	68,0	6,3	25,7	1,11
Katalizörsüz	24,9	5,2	43	26,9	65,4	5,8	28,8	1,07
Odun					51,4	6,2	46	1,45

+: suda çözünür katı madde

*: Oksijen ve gaz miktarı farktan bulundu.

Katı madde miktarının, 250 °C’de gerek katalizör seçiminin yapıldığı deneylerde gerekse Tablo 5.3’ de görüldüğü gibi bu sıcaklıkta HCOOH katalizörü ile zamana bağlı olarak yürütülen deneylerde diğer sıcaklıklara göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta özellikle 200-260 °C’de piroliz olduğu bilinen

hemiselülozun parçalandığı ve ligninin kısmen bu sıcaklıkta parçalanarak yağa geçtiği bilindiğinden dolayı odunun selüloz ve lignin bileşenlerinin henüz tamamen sıvılaştırmaya katılmadığı ve yüksek oranlarda olduğu sonucuna varılabilir. Bu sıcaklıkta daha çok asetik asit olduğu bulunmuştur. Bu asit özellikle ksiloz ve pentozdan üretilmektedir. Selülozun da bu sıcaklıkta parçalandığı gösterilmesine karşın daha çok hemiselüloz ve ligninden oluşan guiacol ve syringol türevlerinin yağda mevcut olduğu görülmüştür (Poirier ve diğ., 1987).

HCOOH katalizörü ile elde edilen yağın karbon içeriği %68,0 değeri ile diğer alkali katalizörlere oranla daha yüksektir. Bütün yağlarda H/C atom oranı odununkinden (1,45) oldukça düşüktür. Bu da odunun sıvılaştırılması sırasında halkalı yapılara dönüşümün ve karbonizasyonun önemli olduğunu gösterebilir. Alkali katalizörlerle yapılan deneylerde bu oranın aynı olması benzer mekanizmalı reaksiyonlara işaret etmektedir.

Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile sıcaklığa ve zamana bağlı olarak sıvılaştırılması sonucu elde edilen sıvılaştırma ürünleri Tablo 5.3’de görülmektedir. Tablo 5.3 ve Şekil 5.5’ de (a,b,c grafikleri) görüldüğü gibi 250, 300 ve 350 °C’de HCOOH ile gerçekleştirilen sıvılaştırma deneylerindeki % yağ verimleri sırasıyla 120, 90 ve 30 dk.’ lar dolayındaki maksimum (%35,9, %48,5 ve %49,4) değerlerden sonra zamanla azalmaktadır. Bu durum reaksiyon süresinin uzaması ile oluşan yağlardaki büyük moleküllerin parçalanması sonucu gaz miktarının artması ve bu yolla ortaya çıkan daha hafif ürünlerin döner buharlaştırıcıda çözücü beraberinde buharlaşması ile açıklanabilir (Beckman ve Boocock, 1983; Funazukuri ve diğ., 1991). Ayrıca, katı madde miktarının 250 ve 300 °C’ de zamanla azaldığı, buna karşılık 350 °C’ de 45. dakikadan sonra belirgin biçimde arttığı görülmektedir. Katı madde miktarındaki azalma, katının gitgide daha fazla kısmının reaksiyona girmesi veya termal olarak parçalanması ile açıklanabilir. Bu yüzden 250 ve 300 °C’de gaz ürün miktarının zamanla artması beklenen bir sonuçtur. 350 °C’ de en yüksek yağ veriminin elde edildiği zamandan sonraki katı madde miktarındaki artış ise yağ moleküllerinin termal olarak bölünmelerinden oluşan radikal yapıların birleşmesi, büyük moleküllerin dehidrojenasyon, dekarboksilasyon vb. gibi reaksiyonlarla kondense olarak karbonca

zengin bir artık (char) bırakmalarından kaynaklanabilir (Funazukuri ve diğ., 1991). S.Ç.M. miktarı 250 ve 300 °C' de hemen hemen sabittir. Buna karşılık, 350 °C'de ilk 15 dakika sonunda %13,4 iken 30 dakika sonunda % 5,2 'e belirgin bir şekilde düşmektedir. Bu sıcaklıkta 15 dakikadan daha kısa bir sürede ve henüz reaktör içi karışım 350°C' ye ulaşmadan odunun bileşimindeki muhtemelen çoğunlukla hemiselüloz tipindeki yapıların suya geçtiği ve henüz yağa dönüşmeden suda kaldığı ileri sürülebilir. Gaz ürün miktarı Şekil 5.5'de görüldüğü gibi her üç sıcaklıkta da zamanla artmaktadır. Bu da termal bozunmanın her zaman gerçekleştiğini göstermektedir. Literatürde, reaktör içi karışımın çalışma sıcaklığına ulaştığı zamanın başlangıç olarak alındığı ve NiCO₃'ın katalizör olarak kullanıldığı ve çeşitli gaz atmosferlerinde (N₂ ve H₂) farklı sıcaklık ve ortamlarda gerçekleştirilen deneylerde yağ verimleri katalizörsüz ortamda N₂ gazı ile 327, 300 ve 350°C'de sırası ile % 44,4, %42,9 ve %54,7 olarak bulunurken NiCO₃ katalizörü ve H₂ gazı ile 267, 350 ve 230°C'de %27,0 ve %40,5 iken 230 °C 'de ise hiç yağ üretilmediği görülmüştür (Beckman ve Boocock, 1983). Bu çalışmada elde edilen yağ verimlerinin deneysel uygulamadaki farklılıklarda göz önünde tutulduğunda normal değerler olduğu belirtilebilir.

Tablo 5.4 ve Şekil 5.6 (a,b,c,d) yağların elementsel analiz sonuçlarını vermektedir. Yağların karbon içeriği sıcaklık ve zamanla artarken oksijen miktarı azalmaktadır. Buradan, reaksiyon süresi arttıkça oksijenin dekarboksilasyon, dehidrasyon vb. reaksiyonlarla ile yağdan uzaklaştığı söylenebilir. Yağların H/C oranı odundan (1,45) düşüktür. Bu durum karbondioksit ile birlikte suyun oluşması ile açıklanabilir. H/C oranının kalma zamanından bağımsız olduğu görülmektedir.

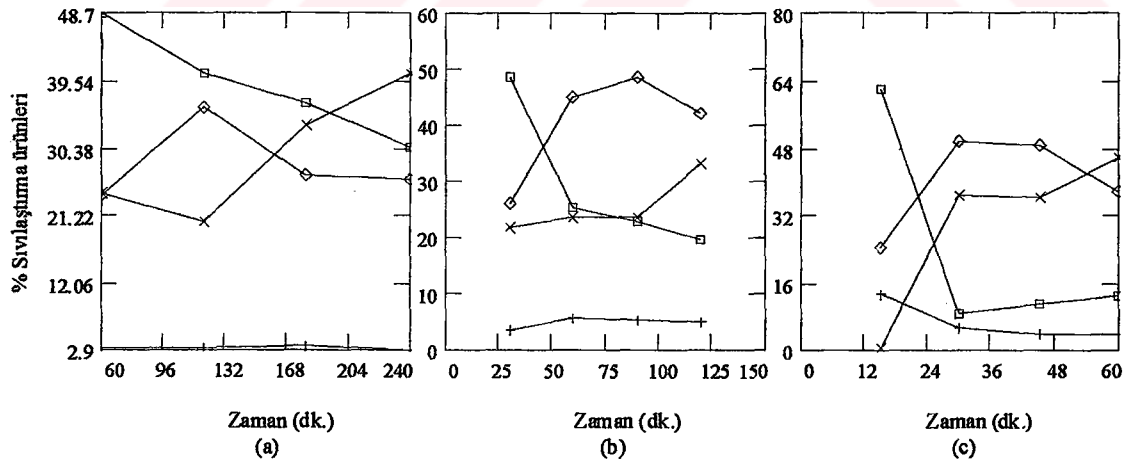
Yağların H/C atom oranının petrol ile (1,75-2,47) karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğu ve bu nedenle bu ürünlere benzetilmeleri için ek proseslere gerek olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 5.3. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile çeşitli sıcaklıklarda zamana bağlı olarak elde edilen sıvılaştırma ürünleri (külsüz temel)

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	%yağ	%Katı	%S.Ç.M. ⁺	%Gaz [*]
250	60	24,0	48,7	3,2	24,1
	120	35,9	40,5	3,3	20,3
	180	26,6	36,5	3,5	33,4
	240	26,2	30,3	2,9	40,6
300	30	26,2	48,6	3,5	21,7
	60	45,1	25,5	5,7	23,7
	90	48,5	22,7	5,3	23,5
	120	42,3	19,5	5,1	33,1
350	15	24,1	62,1	13,4	0,4
	30	49,4	8,8	5,2	36,6
	45	48,8	10,8	4,0	36,4
	60	37,4	12,7	4,0	45,9

+ : suda çözünür katı madde

*: Gaz miktarı farktan bulundu.



Şekil 5.5. Odun-su süspansiyonunun sıvılaştırma ürünleri : (a), 250 °C; (b), 300 °C; (c), 350 °C: ◊, yağ ;

◻, katı ; +, S.Ç.M.; x, gaz

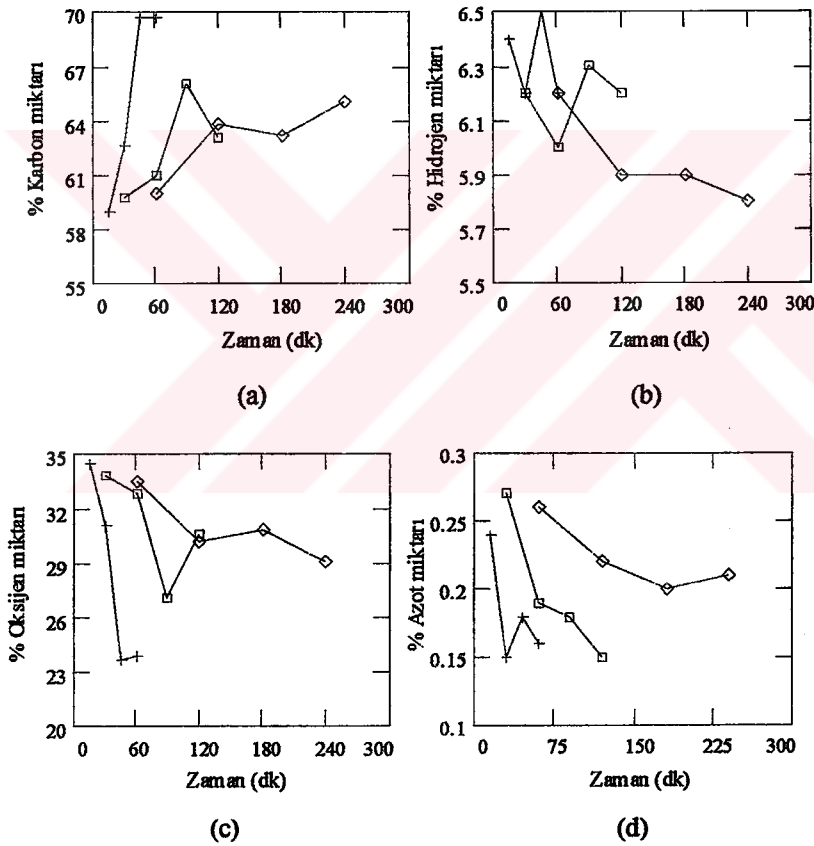
Tablo 5.4. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile çeşitli sıcaklıklarda zamana bağlı olarak sıvılaştırılmasından elde edilen yağların elementsel analizleri

Sıcaklık (°C)	Zaman(dk.)	%C	%H	%N	%O*	H/C
250	60	60,0	6,2	0,26	33,5	1,24
	120	63,8	5,9	0,22	30,1	1,11
	180	63,2	5,9	0,20	30,8	1,12
	240	65,0	5,8	0,21	29,0	1,07
300	30	59,7	6,2	0,27	33,8	1,25
	60	61,0	6,0	0,19	32,8	1,20
	90	66,0	6,3	0,18	27,1	1,15
	120	63,0	6,2	0,15	30,6	1,20
350	15	59,0	6,4	0,24	34,4	1,30
	30	62,6	6,2	0,15	31,0	1,20
	45	69,7	6,5	0,18	23,6	1,12
	60	69,7	6,2	0,16	23,9	1,07

*: Oksijen miktarı farktan bulundu.

Daha düşük sıcaklıklarda elde edilen yağlar yüksek oksijen içeriğine sahip iken yüksek sıcaklıklarda elde edilen yağlardaki oksijen içeriğinin %25'in altına düştüğü görülmektedir. Önceki çalışmalarda da benzeri sonuçlara ulaşıldığı bildirilmektedir (Boocock ve diğ., 1982; Beckman ve Boocock, 1983). 350°C'de yürütülen reaksiyonda elde edilen yağın oksijen içeriğindeki zamanla azalmanın çok daha belirgin olduğu görülmektedir. Burada, oksijen yüzdesinde 45. dakikadan sonra belirgin bir değişim görülmemektedir. Bu durum belirtildiği gibi yağın kararlı oksijen içeren bileşenlerce (fenol, krezol vb.) gitgide zenginleştiğini gösterir (Beckman ve Boocock, 1983). Kavak odununun karbon ve oksijen içeriği göz önünde tutulduğunda elde edilen yağın sıvı petrol ürünleri eşdeğeri kullanılabilir ürünlere dönüştürülmesinde hidrojen içeriği açısından ve en azından viskoz bir sıvı şeklinde olmasından dolayı, odun ve kömürden daha avantajlı olduğu belirtilebilir. Hidrojen içeriğinin her üç sıcaklıkta da zamanla

belirgin bir şekilde değişmemesi, oksijen içeriğinin gitgide azalmasındaki temel faktörün dekarboksilasyon reaksiyonları olduğu düşüncesini güçlendirmektedir. Tablo 5.4 ve Şekil 5.6'da görüldüğü gibi, her üç sıcaklıkta da yağların azot içeriği başlangıçta odununki (%0,26) ile aynıdır. Reaksiyon süresinin uzamasıyla azot içeriği hızla azalmakta ve sonra belirgin bir şekilde değişmemektedir. Bu durum odunun yapısında bulunan azotlu bileşiklerin hepsinin başlangıçta sıvılaştırma reaksiyonlarında rol oynadığının ve yağ içinde kaldığının belirtisi olarak değerlendirilebilir. Daha sonra yağlardaki azotlu bileşiklerin önemli bir kısmı termal etkilerle parçalanarak kaybolmaktadır.



Şekil 5. 6. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağlardaki karbon, hidrojen, oksijen ve azot miktarlarının çeşitli sıcaklıklarda zamana bağlı olarak değişimi ; $\diamond$, 250 °C ; $\square$, 300 °C; +, 350 °C

Tablo 5.5’de odun tane büyüklüğünün sıvılaştırma üzerine etkisini ortaya koymak üzere üç saatlik kuru öğütme ile hazırlanan odun tozu ve talaş ile yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar verilmektedir. 350 °C’de talaşın sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağ verimi %48,3 iken, öğütülmüş odun tozu için %45,4 olmaktadır. Üç saatlik kuru öğütmeyi izleyen üç saatlik sulu öğütme ile hazırlanan Odun-su süspansiyonu kullanıldığında ise yağ verimi %49,4’ dir. Burada termal parçalanma etkisinin ince öğütülmüş odun için daha belirgin olduğu söylenebilir. Odunun uzunlamasına kesilmesi halinde çözücü penetrasyonunun hızlı olduğu bildirilmektedir (Ammar ve diğ.; 1994). Odun talaşının bükülmüş uzunlamasına çok ince levhalar şeklinde olması nedeniyle reaksiyon sırasında geniş bir yüzeyinin sıvı ortamın penetrasyonuna maruz kaldığı düşünülebilir. Buna karşılık kuru öğütülmüş odun tozu tanelerine sıvı ortamın penetrasyonu için belirli bir zaman gerektiği ileri sürülebilir. Odun tozundan hazırlanan odun-su süspansiyonu kullanıldığında en yüksek verimin elde edilmiş olması hem boyutun küçülmesi nedeniyle reaksiyon yüzeyinin artışı, hem de suyun önceden odun taneciklerine penetrasyonu ile açıklanabilir. Odun talaşı ile yapılan 250 ve 300 °C’ deki sıvılaştırma deneylerinde elde edilen yağ verimleri (%31,9 ve %37,7) aynı sıcaklıklarda odun-su süspansiyonu ile elde edilenlerle karşılaştırıldığında (%35,9 ve %48,5) düşük sıcaklıklarda sıvı ortamın penetrasyonu etkisinin daha fazla veya yağların oluşumu sırasında termal parçalanma etkisinin daha az olduğu ileri sürülebilir. Buradan, odun tozunun sulu öğütme ile elde edilen odun-su süspansiyonunun yağ verimi yönünden belirgin bir avantaj sağladığı görülmektedir.

Tablo 5. 5. Talaş ve odun tozunun HCOOH katalizörü ile farklı sıcaklıklarda sıvılaştırılmasından elde edilen ürün miktarlarının değişimi (külsüz temel)

Örnek	Sıcaklık(°C)	Zaman(dk.)	%Yağ	%Katı	%S.Ç.M.	%Gaz*
Odun tozu	350	30	45,4	11,3	6,0	37,3
Talaş	250	120	31,9	34,2	4,3	29,6
	300	90	37,7	20,5	5,0	36,8
	350	30	48,3	9,8	3,9	38

*: Gaz miktarı farktan bulundu.

Öğütülmemiş odun tozu ve talaştan elde edilen yağların Tablo 5.6'da verilen elementsel analiz sonuçları sulu öğütme ile hazırlanan kavak odunu süspansiyonu ile elde edilen yağlarla karşılaştırıldığında kayda değer bir fark olmadığı, aradaki küçük farkların deneysel hata sınırları içerisinde değerlendirilebileceği görülmektedir. Bu da sıvılaştırmada tane büyüklüğü ve şeklinin sadece verim yönünden etkili olduğunu, yağ ürününün niteliğini belirleyen asıl faktörün sıcaklık olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 5. 6. Talaş ve odun tozunun HCOOH katalizörü ile çeşitli sıcaklıklarda sıvılaştırılmasından elde edilen yağların elementsel analiz sonuçları

Numune	Sıcaklık (°C)	Zaman(dk)	%C	%H	%N	%O*	H/C
Odun tozu	350	30	65,2	6,0	0,23	28,6	1,10
Talaş	250	120	64,5	6,1	0,16	29,29	1,13
	300	90	66,4	6,3	0,09	27,26	1,14
	350	30	63,0	5,9	0,10	31,0	1,12

*: Oksijen miktarı farktan bulundu.

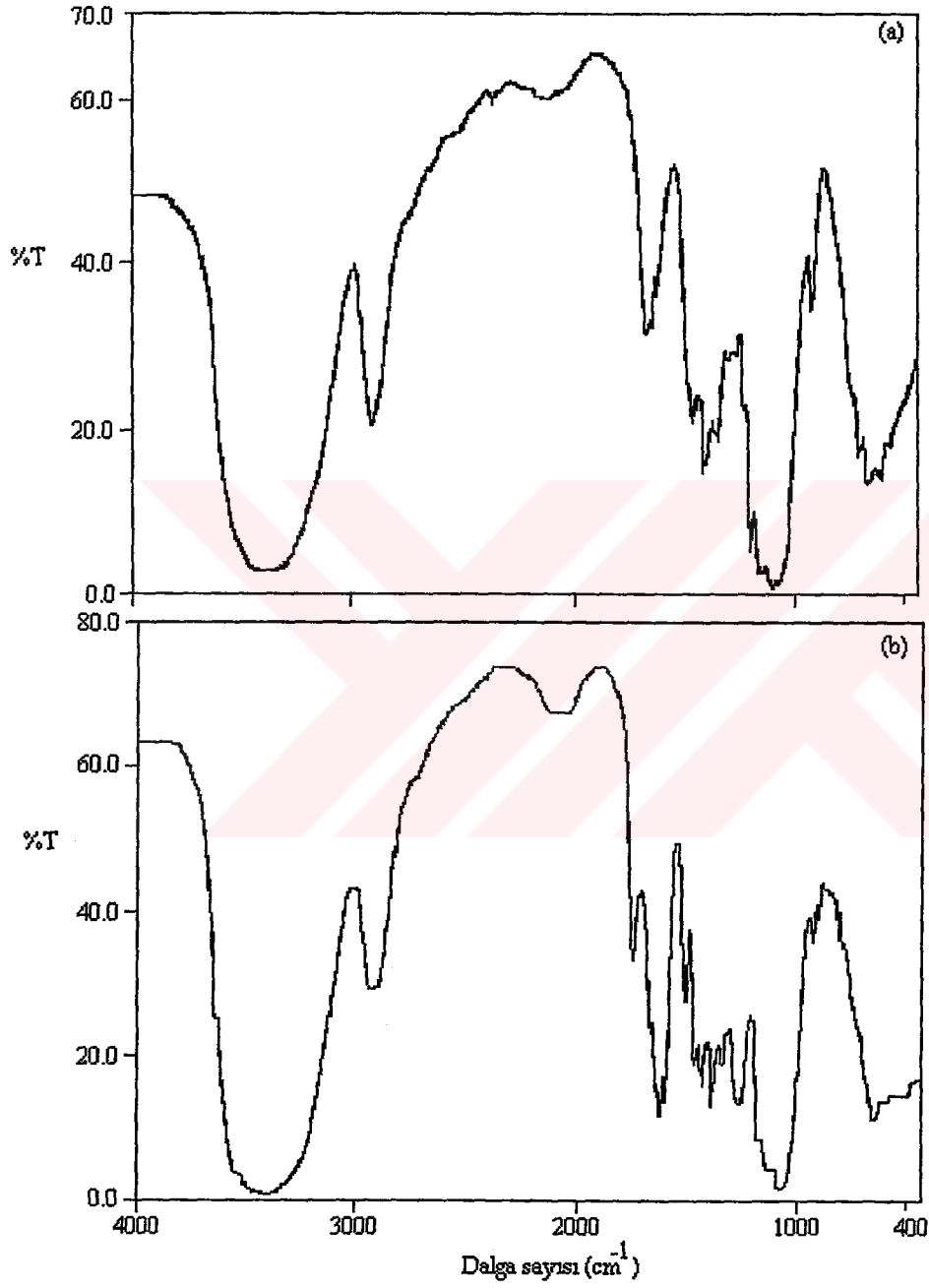
5.4.Odunun Sıvılaştırılmasından Elde Edilen Yağların Özellikleri

Çok sayıda asidik ve nötral bileşiklerin bir karışımı olan yağ ürününün niteliği esasen yağın elde edildiği sıcaklığa bağlı olmakla beraber, temel yapısal özelliklerinin ve ana odunla farkının ortaya konulması amacıyla yağların FTIR Spektrumları, TGA termogramları ve gaz kromatogramları incelendi.

5.4.1. FTIR Spektrumu

Selülozun FTIR spekturumu Şekil 5.7a'da görülmektedir. 3300-3500 cm^{-1} 'deki çözümlenmemiş geniş band molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlı O-H gerilme, 1625 cm^{-1} 'de görülen karakteristik band hidroksil grubuna bağlı -O- gerilme, 2900 cm^{-1} 'deki çözümlenmemiş band tersiyer C-H asimetric ve simetric gerilme ve 1410 cm^{-1} civarındaki band ise düzlem içi C-O-H eğilme titreşimi bandlarıdır. Spektrumda 1390 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimi ile 1280 cm^{-1} 'deki çok zayıf C-O

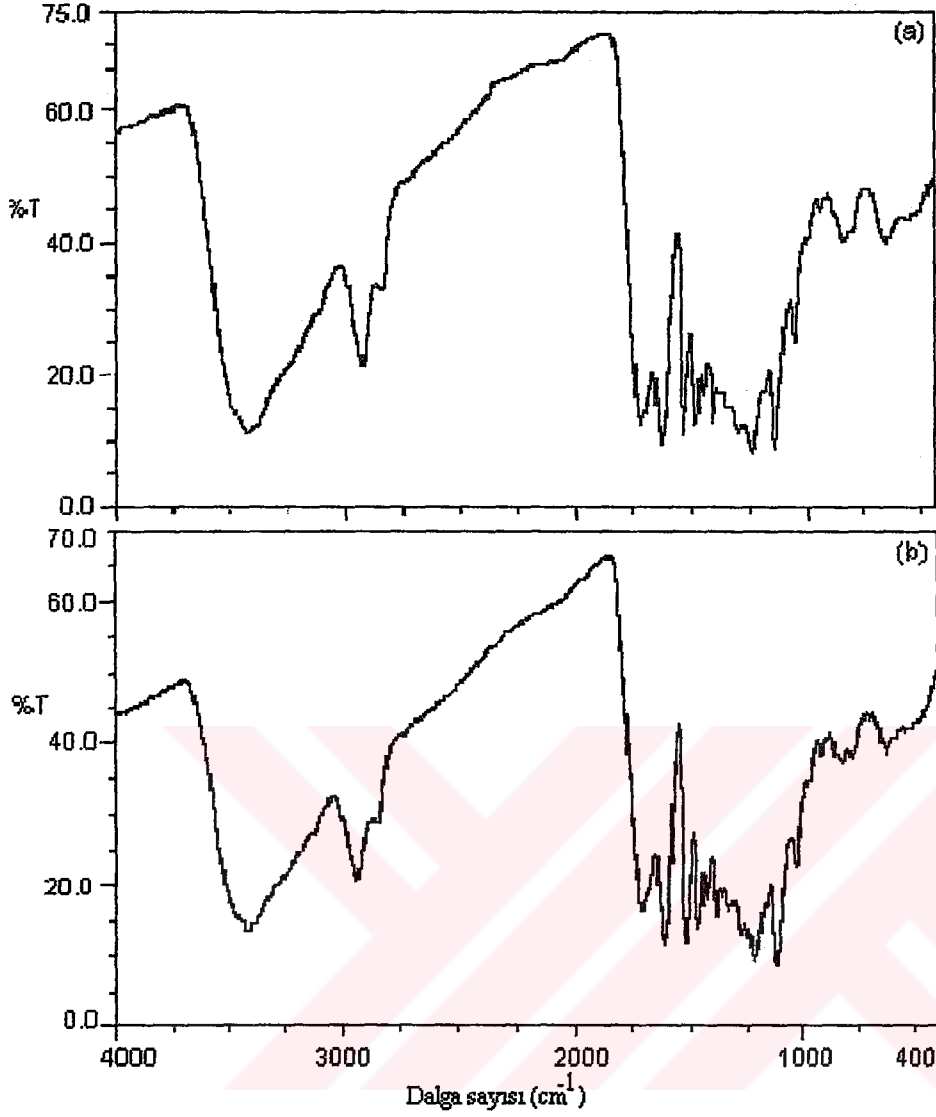
gerilme titreşimi bandı da bulunmaktadır. 1150 cm^{-1} civarındaki belirgin keskin bandın C-O-C gerilme titreşimini gösterdiği 1000-1100 cm^{-1} aralığındaki geniş bandın titreşim modları arasındaki etkileşmelerden doğduğu söylenebilir.



Şekil 5.7. Selüloz ve kavak odununun FTIR Spektrumu (a), selüloz; (b), kavak

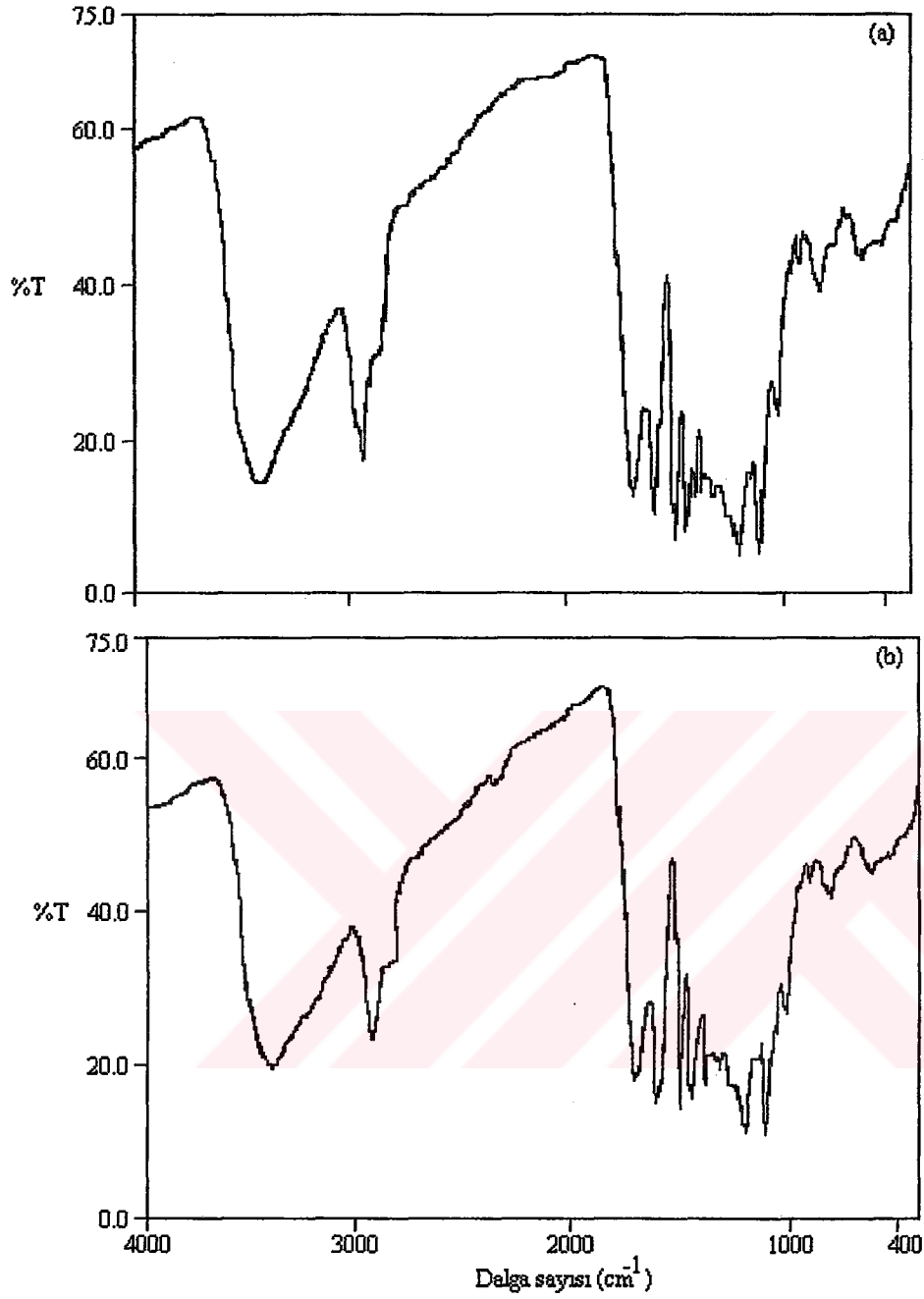
Kavak odunu tozunun Şekil 5.7b' deki FTIR spekturumunda, 1735 cm^{-1} 'deki bandın daha zayıf olması aldehidik karbonil gruplarının daha az olduğuna işaret etmektedir. Buna karşılık 1615 cm^{-1} 'deki bandın daha kuvvetli olması konjuge dien yapısının ve daha az ölçüde de aromatik yapıların daha yüksek oranda olduğuna delil alınabilir. 1250 ve 1050 cm^{-1} 'deki daha kuvvetli bandlar bunu doğrulamakta olup, daha yüksek -O-CH₃ (metoksil) miktarını gösterir. Düzlem dışı -O-H eğilme titreşimi bandı da biraz daha şiddetlidir. Bu da aromatik ve siklik halkalara süstitue olmuş hidroksil gruplarının kanıtı olabilir.

Katalizör etkisinin incelendiği deneylerde ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 60 dakikalık sıvılaştırma sonunda) HCOOH katalizörü elde edilen yağın FTIR spektrumu Şekil 5.8a'da görülmektedir. FTIR spektrumunda $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H gerilime titreşimi bandının zayıfladığı, az çok çözümlendiği ve 3410 cm^{-1} 'de belirgin bir band verdiği görülmektedir. Bu durum yapıdaki molekül içi hidrojen bağının ortadan kalktığına ve serbest -OH gruplarının arttığına kanıt alınabilir. 2900 cm^{-1} dolaylarındaki bandın çözümlendiği görülmektedir. Buradaki 2860 ve 2940 cm^{-1} 'deki iki belirgin bandın başlıca metilen asimetrik ve simetrik C-H gerilmesinden ortaya çıktığı söylenebilir. Reaksiyon sırasında tersiyer karbonun primer ve sekonder karbona dönüştüğü belirtilebilir. Reaksiyon sırasında karbonil gruplarının da azaldığı, 1735 cm^{-1} 'deki bandın zayıflamasından söylenebilir. 1600 cm^{-1} dolaylarındaki band belirginleşmiş ve kuvvetlenmiştir. Bu da üründe lignitik yapıların bolluğuna işaret edebilir. 1510 cm^{-1} 'deki bandın kuvvetlenmiş olması buna diğer bir kanıt olarak alınabilir. Kavak odununun spektrumunda görülmeyen 1460 cm^{-1} 'deki band metilen gruplarındaki C-H simetrik eğilme titreşim bandı olup, tersiyer karbonun primer ve sekonder karbona dönüştüğünün diğer bir kanıtıdır. 1410 cm^{-1} dolaylarındaki bandın varlığını sürdürmesi üründe de -OH gruplarının bolluğuna işaret etmektedir. 1390 cm^{-1} 'deki kuvvetli band metil gruplarının arttığını göstermektedir. 1250 cm^{-1} ve 1050 cm^{-1} 'deki metoksil bandlarının büyük ölçüde zayıflamış olması metoksil gruplarının reaksiyon şartlarında aktif olduklarını ve yapıdan koparak harcandıklarını gösterebilir. 1125 ve 1030 cm^{-1} 'deki iki belirgin band eterik oksijen köprülerinin arttığına kanıt olarak ileri sürülebilir. 910 cm^{-1} 'deki bandın odunun spektrumundakine göre zayıflaması -OH gruplarının azaldığının diğer bir kanıtı olabilir.



Şekil 5.8. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ve katalizör kullanmaksızın elde edilen yağların FTIR Spektrumu (a), HCOOH (b), Katalizörsüz

Katalizör kullanmaksızın gerçekleştirilen odun sıvılaştırma deneyinden elde edilen yağın FTIR spektrumunun (Şekil 5.8b) katalizör kullanılarak elde edilen ürünlerinkine büyük ölçüde benzediği görülmektedir. Sadece 1710 cm⁻¹'deki spesifik C=O titreşim bandının alkali katalizörlere göre daha zayıf olduğu fark edilmektedir. Böylece alkali katalizörlerin lignitik gruplara seçimli olarak etkidikleri görüşünü kuvvetlenmektedir. Buna rağmen 1610 ve 1520 cm⁻¹'deki bandların şiddetli olması odun komponentlerinden selüloz ve hemiselülozların halkalı yapılara dönüşmesinden ve lignitik komponentlerin yağda odundakinden daha yüksek oranda bulunmaları ile açıklanabilir.



Şekil 5. 9. Odun-su süspansiyonunun Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalizörleri ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR Spektrumu (a), Na_2CO_3 (b), K_2CO_3

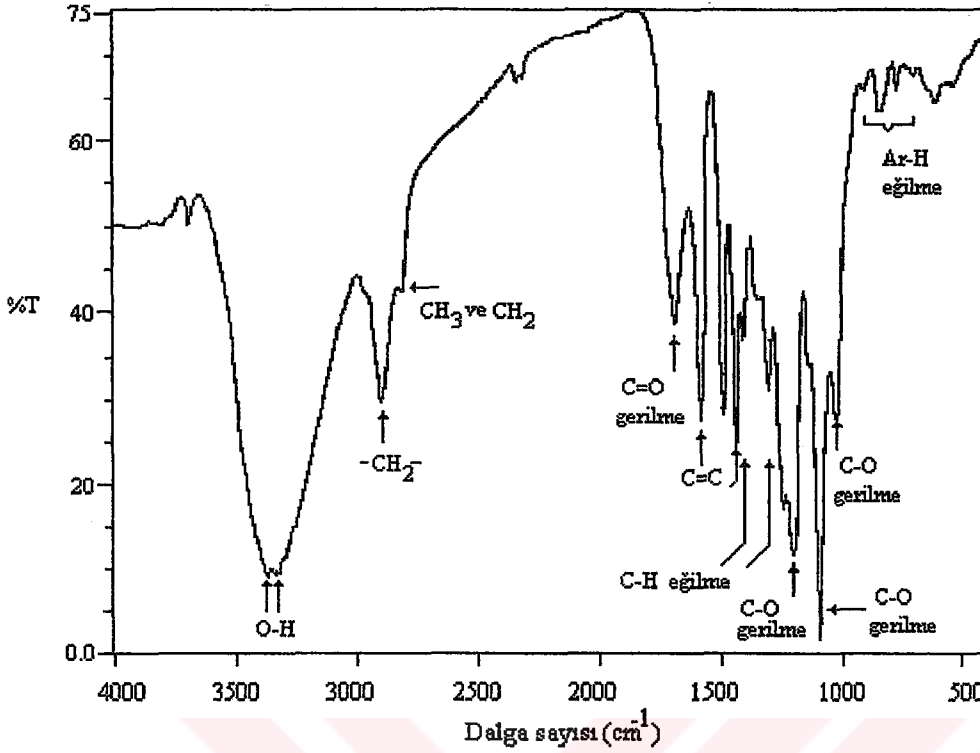
Potasyum karbonat katalizörü ile elde edilen yağın Şekil 5.9b' deki FTIR spektrumunda, formik asitle gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen yağinkinden farklı olarak 1735 cm^{-1} 'deki bandın daha şiddetli olması lignindeki aldehidik karbonil gruplarına işaret etmektedir. Çünkü 1600 cm^{-1} dolaylarındaki band belirginleşmiş ve

kuvvetlenmiştir. Bu da üründe lignitik yapıların bolluğunun bir kanıtıdır. Burada alkalilerin lignine seçimli olarak etki etmelerinin de rolü olabilir. 1510 cm^{-1} 'deki bandın kuvvetlenmiş olması bunun kanıtıdır.

Aynı odun-su süspansiyonunun Na_2CO_3 'lu sulu ortamdaki reaksiyonundan elde edilen sıvı yağın Şekil 5.9a' daki FTIR spektrumunun, K_2CO_3 'lu ortamdaki reaksiyondan elde edilen ürününki ile tamamen aynı olması her iki bileşiğin reaksiyon sırasındaki etki mekanizmasının aynı olduğunu göstermektedir. Band şiddetlerinin de benzer olması reaksiyonda bu iki bileşiğin birbirine göre bir üstünlüğünün olmadığını da ortaya koymaktadır.

Odun-su süspansiyonunun 250°C (60, 120, 180 ve 240 dakika), 300°C (30, 60, 90 ve 120 dakika) ve 350°C 'de (30, 45 ve 60 dakika) zamana bağlı olarak yürütülen deneylerden elde edilen yağlar ile odun tozu (350°C 'de 30 dk.) ve talaşdan (250°C 'de 120 dk., 300°C 'de 90 dk. ve 350°C 'de 30 dk.) elde edilen yağların FTIR spektrumlarının benzer oldukları görülmüştür. Bu nedenle burada 350°C 'de HCOOH katalizörü ile 15 dakikada elde edilen yağın FTIR spektrumu ele alındı. Elde edilen diğer yağlara ait spektumlar EK-2, 3, 4 ve 5' de verildi.

Odun-su süspansiyonunun 350°C 'de 15 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağın FTIR spektrumu Şekil 5.10' da görülmektedir. Yağdaki oksijenli fonksiyonel gruplar $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ alanında görülen iki absorpsiyon bandı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlı O-H gerilmesine, C-O gerilmesi nedeni ile 1041 cm^{-1} 'de oluşan absorpsiyon bandı alkollere, 1712 cm^{-1} 'deki band karbonil gruplarındaki C=O gerilmesine, $1150\text{-}1275\text{ cm}^{-1}$ alanında görülen 1226 cm^{-1} 'deki ester grubunun C-O gerilmesine ve 1118 cm^{-1} 'deki band eterik C-O gerilmesine bağlanabilir. Yağın parafinik yapısı hakkında bilgi veren bandlar metil ve metilen grupları nedeni ile 2939 ve 2854 cm^{-1} 'deki C-H gerilme bandı ile 1434 ve 1373 cm^{-1} 'deki C-H eğilme bandlarıdır. Yağın olefinik yapısını gösteren C=C gerilme titreşim modu nedeni ile 1612 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandıdır. $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 'deki band düzlem içi aromatik hidrojenin eğilme titreşim bandını, $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ alanındaki pikler aromatik hidrojenin düzlem dışı eğilme titreşimine bağlanabilir (Willard ve diğ., 1981; Vitolo ve diğ., 1999).

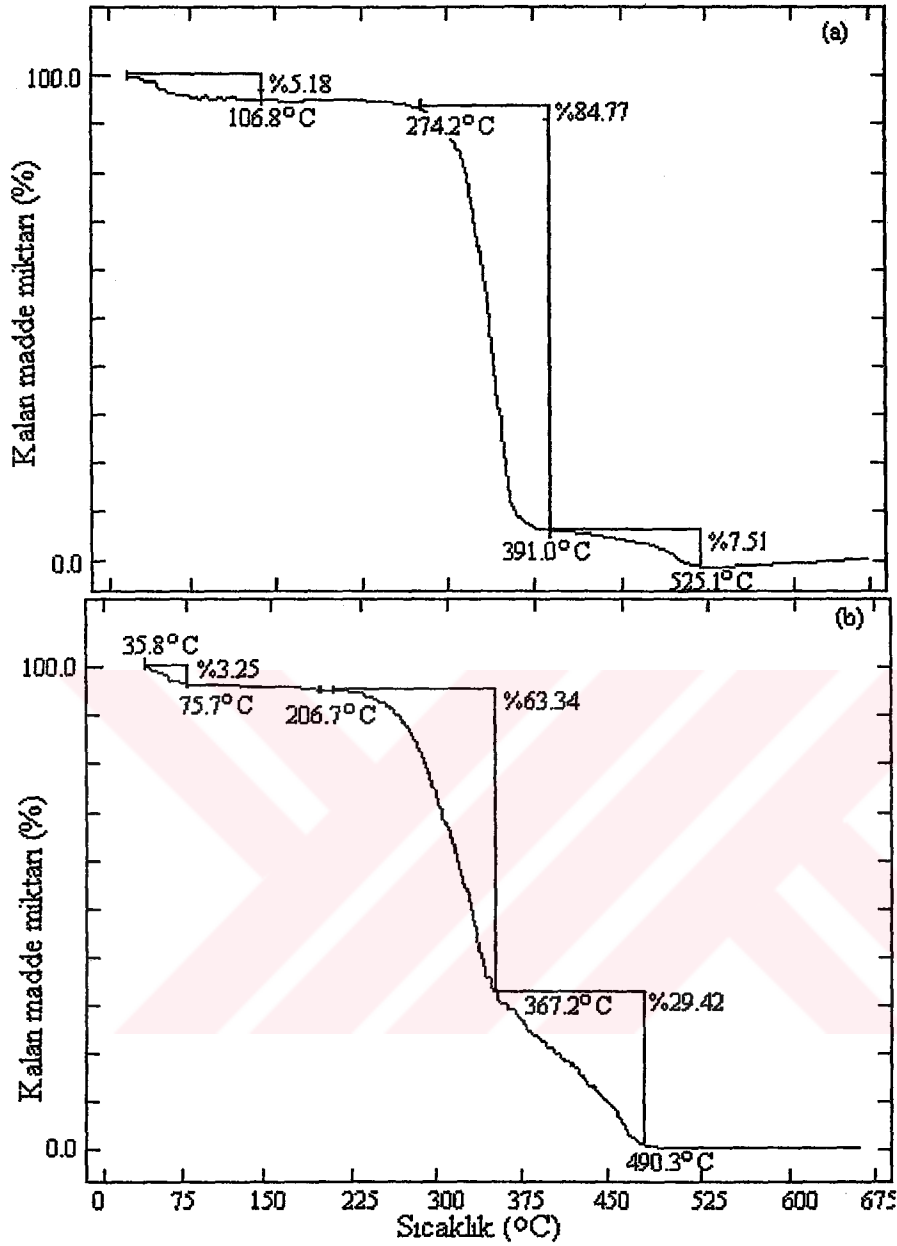


Şekil 5.10. Odun-su süspansiyonunun 350 °C 'de HCOOH katalizörü ile 15 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağın FTIR spektrumu.

5.4.2. Termogravimetrik Analiz

Kavak odunu ile selülozun Şekil 5.11'deki TGA desenlerinde eğimi farklı üç bölge görülmektedir. Toplam ağırlık kaybının düşük bir kesrini gösteren ilk bölgede materyal yüzeyindeki denge neminin uzaklaşması söz konusudur. Buradaki son sıcaklığın 100°C'den düşük olması, bunu doğrular. Selülozda bu sıcaklığın 106,8°C ve ağırlık kaybı yüzdesinin %5,18 olması lifli yapısından dolayı daha geniş yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilir.

Odunun aktif bozunmasının 206,7°C'de buna karşılık selülozda 274,2 °C'de başladığı görülmektedir. Buna göre odun komponentlerinden önce hemiselülozların veya ligninin ısı bozunmaya uğradığı söylenebilir. Burada dekarboksilasyon, dehidratasyon ve demetoksilasyon yoluyla yapıdan CO, CO₂, H₂O, CH₄, CH₃OH gibi basit yapıların uzaklaştığı bilinmektedir (Willard ve diğ., 1981). Aktif ısı bozunmanın



Şekil 5.11. Selüloz ve kavak odununun TGA eğrileri (a), selüloz; (b), kavak

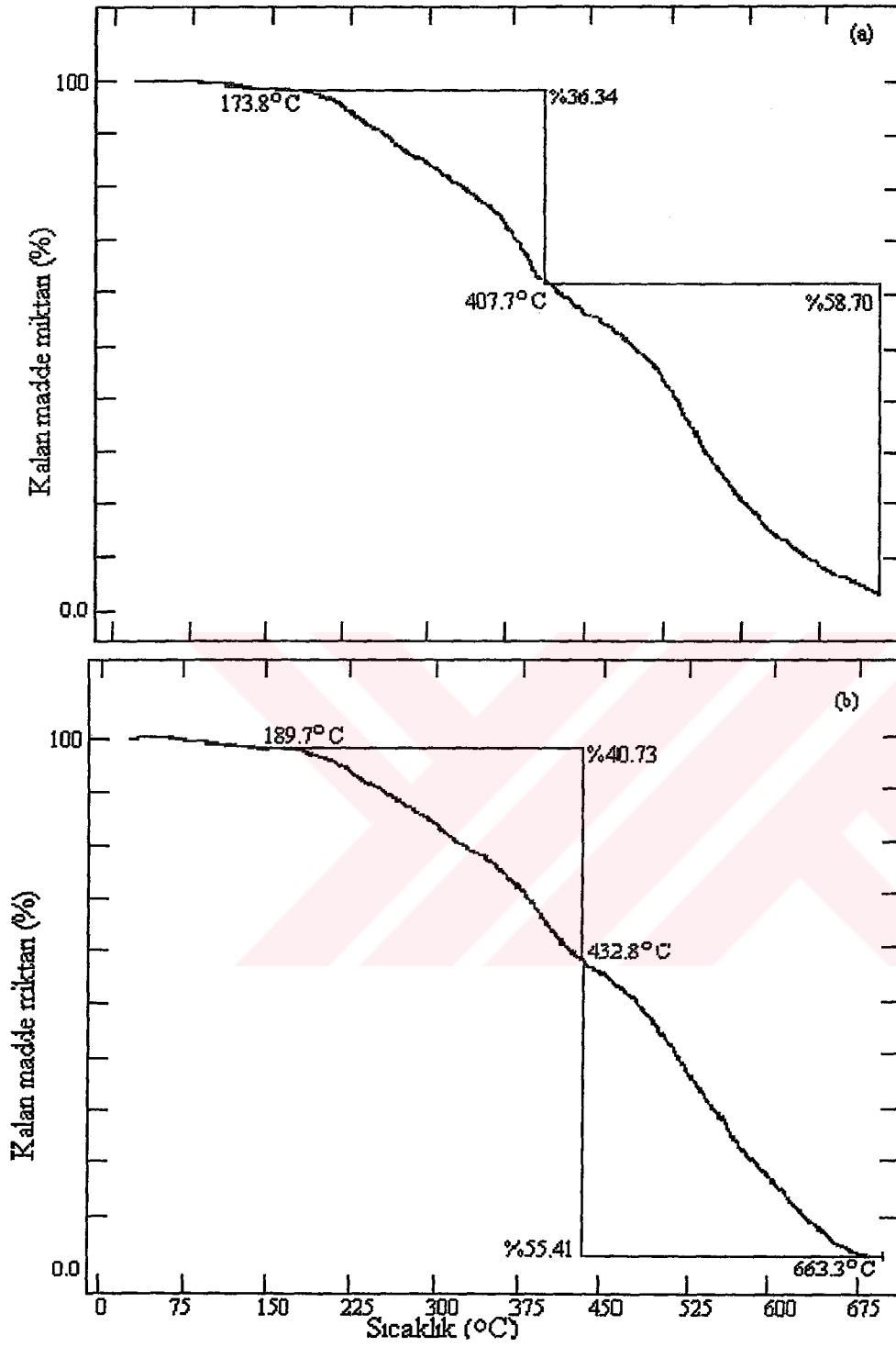
birinci bölgesinde kavak %63,34 ağırlık kaybına uğramakta ve bu bölge 367,2° C'de son bulmaktadır. Buna karşılık selüloz bu bölgede 391,0°C'ye kadar, daha hızlı bir şekilde %84,77'lik ağırlık kaybına uğramaktadır. Bozunmanın hızlı olması selülozun daha spesifik bir bozunmaya uğradığını göstermektedir. Burada da yapıdan başlıca CO₂ ve H₂O uzaklaştığı bilinmektedir (Willard ve diğ., 1981). Odunun daha yavaş bozunması, bu bölgede bozunma reaksiyon türünün daha fazla olduğunu gösterir.

Selülozdaki %7,51 ağırlık kaybını gösteren üçüncü bölge karbonizasyon bölgesi olarak değerlendirilebilir.

Odunun TGA eğrisindeki üçüncü bölge karbonizasyon bölgesi olarak değerlendirilebilir. Burada daha yavaş bir şekilde muhtemelen linyitik yapılardan, çoğunlukla basit süstitüe aromatik bileşenler de kopmaktadır. Bölgenin sonuna doğru ağırlık kaybı hızının her iki doğal materyalde de artması geride kalan az miktardaki materyalin gitgide daha kararsız bir molekül yapısına erişmesi ile açıklanabilir. Böylece toplam ağırlık kaybı yüzdeleri odunda %92,76, selülozda ise %92,28'ye ulaşmaktadır. Son sıcaklıklar ise sırasıyla 490,3 ve 525,1°C'dir. Burada kavak odunu lignininin termal bozunmadaki rolünün yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Geride çok az oranda karbon kalması kimyasal yapıların parçalanma sırasında büyük ölçüde bir kondensasyona uğramadıklarını göstermektedir.

Katalizör etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen yağların Şekil 5.12 ve 13'de verilen termogramlardaki bozunma eğrilerinden; kavak odunu süspansiyonunun K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve $HCOOH$ içeren sulu ortamda 250 °C'de 60 dakika sıvılaştırılması ile elde edilen yağların ısı davranımının birbirlerine büyük ölçüde benzediği görülmektedir. Ağırlık kaybı başlangıcı sırasıyla 173,8, 189,7 ve 114,4 °C'dir. Örneklerin pratik olarak su içermedikleri düşünülürse, bu değerler buharlaşma başlangıcı olarak alınabilir. Formik asit ile elde edilen yağın daha düşük bir sıcaklıkta buharlaşmaya başlaması reaksiyon sırasında alkollerle daha uçucu esterler oluşturması neden olabilir. Katalizörsüz şartlarda elde edilen yağın 147,4 °C'de buharlaşmaya başlaması bunu doğrulamaktadır.

Alkali katalizörlerle elde edilen yağların daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşmaya başlaması, bunların genel olarak uçuculuğu düşük linyitik komponentlere daha seçimli olarak etkiğinin diğer bir kanıtıdır. Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve $HCOOH$ katalizörleri ile elde edilen yağların toplam ağırlık kaybı 600 °C sonunda sırası ile %81,3, %81,9 ve %58,5'dir. Buna karşılık bu kaybın katalizörsüz şartlarda %55,7 olduğu görülmektedir. Bu durum, Na_2CO_3 ve K_2CO_3 ile daha fazla linyitik ağır komponentlerin yağa geçtiğine diğer bir kanıt olabilir. Termogramların birinci



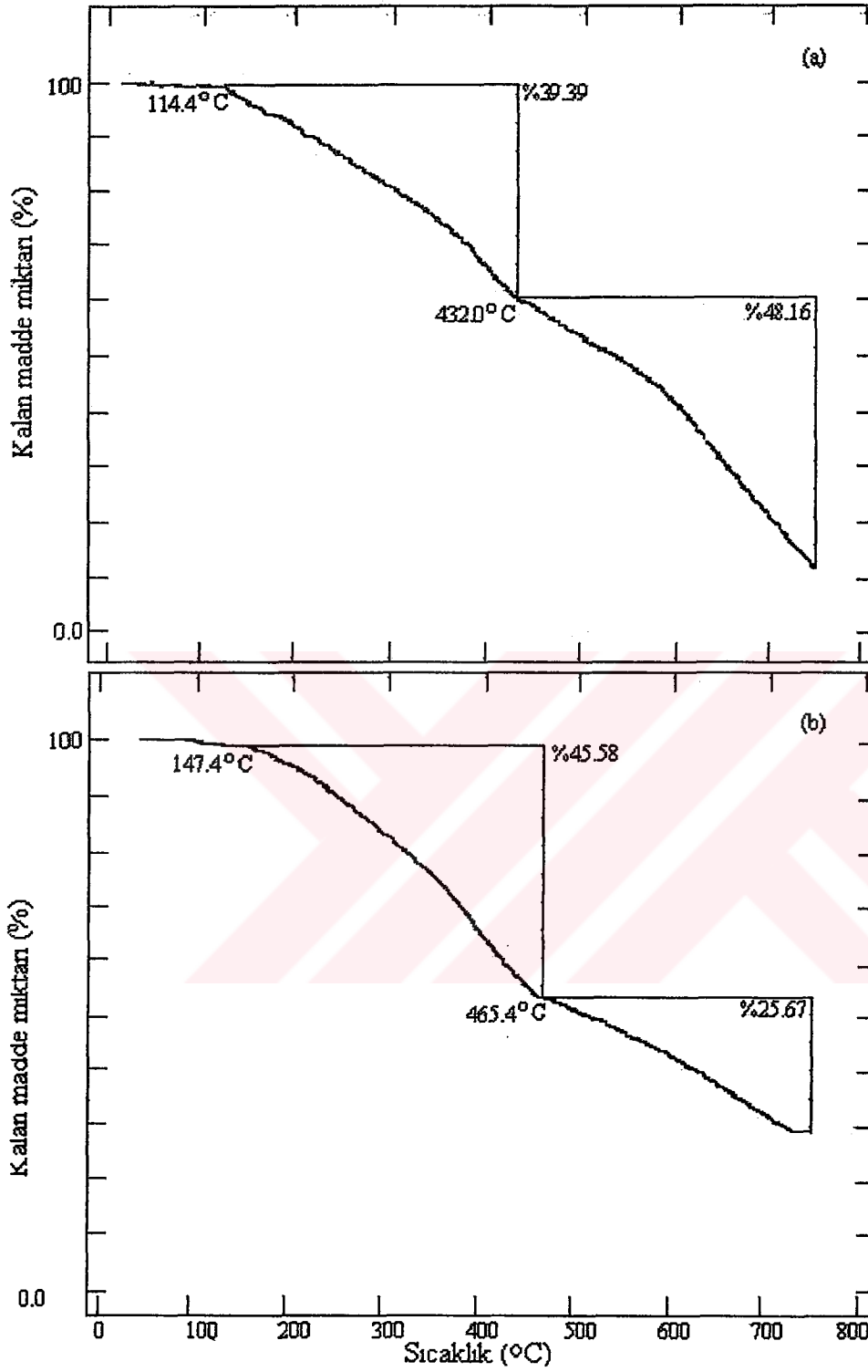
Şekil 5.12. Odun-su süspansiyonunun K_2CO_3 ve Na_2CO_3 alkali katalizörleri ile 250 °C' de 60 dakika sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağların TGA eğrileri: (a), K_2CO_3 ; (b), Na_2CO_3

bölgesinin düşük bir eğime sahip olması çok farklı moleküler yapıların buharlaşma ve eşzamanlı bozunma davranışına işaret ettiği düşünülebilir. İkinci bölge ağırlık kaybı eğrisi her dört yağ için değişik sıcaklıklarda başlamaktadır. Bu değerın katalizörsüz sıvılaştırmadan elde edilen yağ için diğerlerine göre oldukça yüksek olması daha kararlı yapılar içerdiğini gösterebilir. Bu noktaya kadarki toplam ağırlık kaybı yüzdesi (45,58) de bunu doğrulamaktadır. Termogramlarda ikinci bölgedeki ağırlık kaybı eğrileri de birinci bölgeye benzerdir. Burada da önce az oranda buharlaşma, sonra çoğunlukla eşzamanlı buharlaşma-bozunma olduğu belirtilebilir. Na_2CO_3 ve K_2CO_3 ile elde edilen yağın daha ağır lignitik komponentler içermesi nedeniyle bozunmalarının daha yüksek sıcaklıklarda (502 ve 495 °C) başladığı görülmektedir. Buna karşılık katalizörsüz veya formik asitle elde edilen yağlarda önemli ölçüde karbonizasyon artışı katı ürün oluşmaktadır.

Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile 250°C (60, 120, 180 ve 240 dk.) 300°C (30, 60, 90 ve 120 dk.) ve 350 °C'de (15, 30, 45 ve 60 dk.) elde edilen yağların TGA eğrileri sırası ile EK-6, EK-7 ve EK-8' de verilmektedir. Odun tozu ve talaşın sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri EK-9 ' da verilmektedir. Kavak, selüloz ve elde edilen yağların başlangıç parçalanma sıcaklıkları ile 600 °C sonunda elde edilen toplam ağırlık kayıpları Tablo 5.7'de görülmektedir.

Odun-su süspansiyonunun 250, 300 ve 350 °C' de HCOOH katalizörü içeren sulu fazda 60 dakikalık sıvılaştırma sonunda elde edilen yağların başlangıç sıcaklıkları sırası ile 55, 73,6 ve 54.7 °C' dir. İkinci bölge başlangıç sıcaklığı 275 , 244,0 ve 240,3' dür. 600 °C sonunda toplam ağırlık kaybı %78,6, %70 ve %66,3' dür. Ağırlık kaybının sıcaklığa bağlı olarak azalması bu yağların elde edilmeleri veya ısıl bozunma sırasında bir takım kondenzasyon reaksiyonları da meydana geldiğini gösterebilir.

Buharlaşma eğrisinin ilk kısmındaki ağırlık kaybı (150 °C' nin üzerinde) hem suyun hemde daha hafif organiklerin uzaklaşmasını gösterebilir. Eğrinin ikinci kısmındaki ağırlık kaybı (150-300 °C) daha ağır organiklerin buharlaşmasına ve başlıca uçucuların giderilmesinden sonra daha ağır artığın parçalanmasına karşılık gelir (Vitolo ve diğ., 1999).



Şekil 5.13. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ve katalizör kullanılmadan 250 °C’ de 60 dakika sıvılaştırılması ile elde edilen yağların TGA eğrileri: (a), HCOOH; (b), katalizörsüz

Tablo 5.7: Seltüloz ve kavak odunu ile elde edilen yağların TGA sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Materyal	Tb (°C)	Başlangıçtaki % ağırlık kaybı	T _p	Toplam ağırlık kaybı (%)
		Seltüloz	106,8	5,18	274,2	92,28
		Kavak	75,2	3,25	206,7	92,76
250	60	P ₁			173,8	81,3
	60	P ₂			189,7	81,9
	60	P ₃			114,4	58,5
	60	P ₄			147,4	55,7
	60	P ₅			55	78,6
	120	P ₆			75,1	65,3
	180	P ₇			76,4	90,4
	240	P ₈			104,4	75,3
	120	Talaş			48,6	54,8
300	30	P ₉			82,3	91,4
	60	P ₁₀			73,6	70
	90	P ₁₁			71,0	75,3
	120	P ₁₂			100,7	90,6
	90	Talaş			60,6	60
350	15	P ₁₃			47,1	97,9
	30	P ₁₄			89,9	64,7
	45	P ₁₅			53,8	58,1
	60	P ₁₆			54,7	66,3
	30	Talaş			74,3	76,3
	30	Odun tozu			48,7	81,3

P₁: K₂CO₃ ile odun-su süspansiyonundan 250 °C' de (60 dakika) elde edilen yağ;

P₂: Na₂CO₃ ile odun-su süspansiyonundan 250 °C' de (60 dakika) elde edilen yağ;

P₃: HCOOH ile odun-su süspansiyonundan 250 °C' de (60 dakika) elde edilen yağ;

P₄: Katalizörsüz ortamda odun-su süspansiyonundan 250 °C' de (60 dakika) elde edilen yağ;

P₅, P₆, P₇, P₈: HCOOH ile odun-su süspansiyonundan 250 °C 'de (sırası ile 60, 120, 180 ve 240 dakika) elde edilen yağlar;

P₉, P₁₀, P₁₁, P₁₂: HCOOH ile odun-su süspansiyonundan 300 °C 'de (sırası ile 30, 60, 90 ve 120 dakika) elde edilen yağlar;

P₁₃, P₁₄, P₁₅, P₁₆: HCOOH ile odun-su süspansiyonundan 350 °C 'de (sırası ile 15, 30, 45 ve 60 dakika) elde edilen yağlar;

T_p: Başlangıç parçalanma sıcaklığı;

5.4.3. Gaz Kromatografik Sonuçlar

Elde edilen yağlardaki buharlaşabilen bileşenlerin Bölüm 4.8’de açıklanan yöntemle hesaplanan miktar yüzdeleri Tablo 5.8’ de görülmektedir. Katalizör etkisinin incelendiği deneylerde (250 °C ve 60 dakika) Na_2CO_3 katalizörü ile elde edilen yağın buharlaşabilen miktarının diğer katalizörlerle elde edilenlere göre daha yüksek, HCOOH katalizörü ile elde edilen yağ için bu değer en düşük olduğu görülmektedir. Tablo 5.13’de görüldüğü gibi HCOOH katalizörü ile kümülatif % miktar değişiminin Na_2CO_3 ’e göre düşük olduğu görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda aynı reaksiyon süresi için (60 dakika) elde edilen yağlardaki buharlaşabilen bileşenlerin miktarının 250 °C’de %8,3; 300 °C’de %8,9 ve 350 °C’de %6,2 olduğu Tablo 5.8’de görülmektedir. Burada yüksek sıcaklıklarda parçalanma ve kondenzasyon reaksiyonlar nedeni ile yağın gitgide buharlaşmayan bileşenlerce zenginleştiği bu yüzden reaksiyon süresinin kısa tutulması gerektiği sonucuna varılabilir.

Sıcaklığa bağlı olarak sıvılaştırma süresinin buharlaşabilen miktar üzerindeki etkisi incelendiğinde 250 °C’de buharlaşabilen madde miktarının zamanla belirgin olarak azaldığı görülmektedir. 300 °C’de 30, 60 ve 90 dakikalık sıvılaştırma zamanlarında buharlaşabilen miktar yüzdesi sırası ile 5,9, 8,9 ve 3,1’dir. 120 dakikada ise buharlaşabilen miktar %14,4 ile daha yüksektir. Bu sıcaklıkta sıvılaştırma süresi uzadığı zaman yağdaki bileşiklerin daha hafif komponentlere parçalandığı görülmektedir. 350 °C’de reaksiyon süresi 15 dakika olduğu durumda buharlaşabilen miktar %25,7 iken maksimum yağ veriminin elde edildiği 30 dakikada bu değer %6,2’dir. Diğer zamanlarda da benzer değerlerin bulunmuş olması reaksiyon sıcaklığının sıvılaştırma süresinin belirlenmesinde en önemli role sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.8. Elde edilen yağların buharlaşabilen madde miktar yüzdeleri

Odunun yükleme şekli	Katalizör tipi	Sıvılaştırma sıcaklığı (°C)	Reaksiyon süresi (dk.)	% Buharlaşabilen
Odun-su süspansiyonu	Na ₂ CO ₃	250	60	13,2
	K ₂ CO ₃	250	60	5,2
	HCOOH	250	60	2,5
	Katalizörsüz	250	60	1,2
Odun-su süspansiyonu	HCOOH	250	60	8,3
			120	5,8
			180	6,6
			240	4,6
	HCOOH	300	30	5,9
			60	8,9
			90	3,1
			120	14,4
	HCOOH	350	15	25,7
			30	6,2
			45	5,0
			60	6,2
Odun talaşı	HCOOH	250	120	6,3
	HCOOH	300	90	3,3
	HCOOH	350	30	26,5
Odun tozu	HCOOH	350	30	6,2

Odunun yüklenme şekli göz önüne alındığında 350 °C'de 30 dakikalık sıvılaştırma süresinde buharlaşabilen madde miktarı talaş için %26,5, odun tozu ve odun-su süspansiyonu için bu değer %6,2'dir. Odunun yükleme şeklinde önceden oduna çözücü penetrasyonun etkili olduğu ve odunun toz halinde olmasının çözücünün penetrasyonunu kolaylaştırdığı bu yüzden istenmeyen reaksiyonlarında daha önce yürümeye başladığı söylenebilir.

Kavak odunu-su süspansiyonunun 250 ve 300 °C'de sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi Tablo 5.9 ve 10'da görülmektedir. Tablolarda görüldüğü gibi 1 dakikalık alıkonma süresindeki kümülatif % miktar değişimi çok yüksektir. Bu alıkonma süresinden daha düşük alıkonma süresine sahip bileşikler çözücünün kaynama noktasına yakın kaynama noktalı bileşiklerdir. Kaynama noktası düşük bileşenlerin çözücü piki üzerinde omuz piki şeklinde olması nedeni ile integratör tarafından hesaplanan alanları gerçektekinden daha yüksek olabilir. Buna bağlı olarak diğer alıkonma süresindeki piklerin alanlarından hesaplanan % miktarda değişecektir. ASTM D2887 metodunda örneklerin analizlerinde başlangıç kaynama noktası, toplam alanın % 0,5'ne karşılık gelen sıcaklık olarak ifade edilmektedir. Standartları oluşturan bileşenlerin ve odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile 250°C'de (120 dk.) elde edilen yağa ait kromatogramlar EK-10' da Şekil 19, 20, 21 ve 22'de verilmiştir.

Tablo 5.9. Kavak odunu-su süspansiyonunun 250 °C'de HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi

En yüksek alıkonma süresi (dk.)	En yüksek kaynama noktası (°C)	Öngörülen kümülatif % miktar			
		Reaksiyon süresi (dk.)			
		60	120	180	240
1	103	95,0	84,0		74,9
2	118				
3	134				
4	149				
5	165				
6	180				
7	196				
8	212				
9	227		90,2	30,5	81
10	243	96,0			
11	258				
12	274			33,3	82,0
13	289			38,4	83,4
14	305	98,0	92,0	48,0	85,5
15	321			52,6	
16	336				86,8
17	352			54,0	
18	367	100	97,1	96,1	100,0
19	383		100,0	100,0	
20	398				

Tablo 5.9' da 250 °C'de 60 ve 120 dakikada elde edilen yağlar için kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişiminin fazla olmaması uçucu olmayan bileşen miktarının fazla olduğunu gösterebilir. Aynı zamanda bu sıcaklıkta 180 dakika sonunda elde edilen yağdaki değişimin fazla olması termal olarak parçalanma sonucu oluşan radikal grupların tekrar birleşmesine işaret edebilir.

Tablo 5.10. Kavak odunu-su süspansiyonunun 300 °C'de HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi

En yüksek alıkonma süresi (dk.)	En yüksek kaynama noktası (°C)	Öngörülen kümülatif % miktar			
		Reaksiyon süresi (dk.)			
		30	60	90	120
1	103	87,7	37,8	87,9	69,5
2	118		39,0	88,1	
3	134				
4	149				
5	165				
6	180			88,3	
7	196				
8	212			88,5	
9	227	90,0	58,0	92,2	76,2
10	243				79,1
11	258		58,2	93,7	
12	274		58,7	94,1	
13	289		59,7	96,2	92,6
14	305	93,9	90,3	97,3	
15	321		91,8	98,4	93,6
16	336			98,7	94,8
17	352				
18	367	98,7	98,7	100,0	100,0
19	383	100,0	100,0		
20	398				

Tablo 5.10' da görüldüğü gibi 300 °C'de 90 dakika sonunda elde edilen yağdaki kümülatif % miktar değişiminin belirgin olmaması Tablo 5.8'deki buharlaşabilen madde miktarındaki düşüşü açıklamaktadır. Bu sıcaklıkta 120 dakika sonunda yine termal parçalanma söz konusudur.

Tablo 5.11. Kavak odunu-su süspansiyonunun 350 °C’de HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi

En yüksek alıkonma süresi (dk.)	En yüksek kaynama noktası (°C)	Öngörülen kümülatif % miktar			
		Reaksiyon süresi (dk.)			
		15	30	45	60
1	103	91,3			
2	118		3,8		
3	134		6,2		
4	149				
5	165				4,8
6	180		7,7		5,4
7	196				
8	212		14,1	5,8	11,4
9	227	93,5	63,3	49,2	50,3
10	243			53,2	54,6
11	258		65,0		57,5
12	274		68,9	66,2	72,8
13	289				75,1
14	305	94,5	89,6		77,0
15	321	95,0		68,6	83,3
16	336	96,0		71	85,0
17	352				85,9
18	367	100,0	100,0	100,0	100,0
19	383				
20	398				

350 °C’de elde edilen yağların diğer sıcaklıklar ile benzer durum sergilediği Tablo 5.11’de görülmektedir. Bu sıcaklıkta elde edilen yağlarda çözücü piki görülmediği ve kümülatif % miktar değişiminin diğer sıcaklıklarda elde edilen yağlarla benzer olduğu görülmektedir.

Odun tozu ve odun-su süspansiyonunun 350 °C’de elde edilen yağlardaki kümülatif değişimin benzer olduğu Tablo 5.11 ve 12’de görülmektedir. Odunun talaş halinde yüklenmesinde ise, Tablo 5.12’de görüldüğü gibi, bu değişim odun-su süspansiyonuna göre belirgin değildir. Odunun yüklenme şeklinin sıvılaştırılma üzerinde önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Tablo 5.12’de görüldüğü gibi talaşın 250 ve 300 °C’de sıvılaştırılmasından elde edilen yağlarda kümülatif % miktar değişiminin odun-su süspansiyonuna göre yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Oduna önceden çözücü penetrasyonundan elde edilen süspansiyonda sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon süresinin kısa tutulması gerektiği söylenebilir.

Tablo 5.12. Kavak odunu tozunun ve talaşının HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi

En yüksek alıkonma süresi (dk.)	En yüksek kaynama noktası (°C)	Öngörülen kümülatif % miktar			
		Reaksiyon sıcaklığı (°C)- Reaksiyon süresi (dk.)- odunun yüklenme şekli			
		350-30- odun tozu	250-120- Talaş	300-90- Talaş	350-30- Talaş
1	103				
2	118				
3	134				
4	149				
5	165				
6	180	3,9			1,4
7	196				
8	212	10,5		5,1	
9	227	74,1	14,6	71,1	5
10	243	75,2		73,1	33,8
11	258	76,7	17,3	74,5	35,4
12	274	82,2	20,3	81,7	37,4
13	289				44,8
14	305	90,2	85,6		68,1
15	321	92,2	88,5	83,3	72,5
16	336	93,1	89,6	86	76,2
17	352				79,4
18	367	100,0	100,0	100,0	93,9
19	383				100
20	398				

Odun-su süspansiyonunun 250 °C'de (60 dakika) çeşitli katalizörler ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi Tablo 5.13'de görülmektedir. Na₂CO₃ katalizörü ile elde edilen yağdaki değişimin diğer katalizörlere oranla daha fazla olduğu dikkat çekmektedir.

Tablo 5.13. Kavak odunu-su süspansiyonunun çeşitli katalizörler ile 250 °C'de 60 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama sıcaklığı ile kümülatif % miktar değişimi

		Öngörülen kümülatif % miktar			
		Katalizör tipi			
En yüksek alıkonma süresi (dk.)	En yüksek kaynama noktası (°C)	HCOOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Katalizörsüz
1	103				
2	118				
3	134				
4	149				
5	165				
6	180				
7	196				
8	212				
9	227	41,0	21,5	39,2	35,9
10	243		36,2		
11	258		63,1	40,2	
12	274		65,9	47,9	
13	289	43,6	74,1		
14	305	68,1	75,5		51,2
15	321		76,9	51,0	
16	336	73,3	85,1	52,7	62,4
17	352				
18	367	99,9	100	97,4	99,9
19	383			99,9	
20	398				

6. SONUÇLAR

Odun-su karışımlarına uygun akış modelinin korelasyon katsayıları incelendiğinde Ostwald-de Waele modeli olduğu görüldü.

Odun-su süspansiyonunun sıvılaştırılması üzerine katalizör etkisinin incelendiği durumlarda HCOOH' in yağ verimi yönünden alkali katalizörlere (Na_2CO_3 ve K_2CO_3) oranla daha etkili olduğu sonucuna varıldı.

Reaksiyon sıcaklığının sıvılaştırma üzerinde etkili olduğu, ancak zamana bağlı olarak yürütülen deneylerde elde edilen yağ verimlerinin her bir sıcaklık için önce bir maksimum değere ulaştığı daha sonra sıvılaştırma süresi ile azaldığı görüldü. Yağ verimindeki düşüş reaksiyon süresi uzadıkça yağın termal parçalanma reaksiyonları nedeni ile meydana gelmektedir.

Odundaki oksijen %46 olmasına karşın, yağın elementsel analiz sonuçları incelendiğinde karbon yüzdesinin zamanla arttığı oksijen miktarının ise %25' in altına kadar düştüğü görülmektedir.

Odun-su süspansiyonunun talaş ve odun tozuna göre sıvılaştırma üzerinde daha etkili olduğu sonucuna varıldı. Bu durum önceden oduna çözücü penetrasyonundan kaynaklanmaktadır.

Elde edilen yağların bileşimi ve kimyasal yapısının sıvılaştırma sıcaklığı ve zamanına bağlı olduğu bulunmuştur. Sıcaklığın sıvılaştırma üzerinde yağ verimi ve yağdaki oksijen miktarı yönünden etkili olduğu çalışmada ortaya konmuştur. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda sıvılaştırma süresinin kısa tutulması gerektiği görülmektedir. Oduna önceden çözücü penetrasyonunun yağ verimi üzerinde etkili olması bu çalışmadaki besleme şeklinin önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

Alkali katalizörlerin odundaki lignitik yapılara karşı seçici olduğu belirlendi. Yapılan niteliksel analizler yağların başlıca oksijenli fonksiyonel gruplar içerdiği, sıcaklığa karşı kararsız olduğunu ve yağların normal koşullarda buharlaşabilen madde kesrinin düşük olduğunu göstermektedir.



7. ÖNERİLER

Biomassın termokimyasal yol ile sıvı yakıtlara dönüştürülmesi iki adımda gerçekleştirilmektedir. İlk adım, biomassın katalitik olarak sıvılaştırması veya piroliz ile bio yağa dönüştürülmesidir. Bu çalışmada elde edilen yağlar yüksek viskoziteli, yüksek oksijen içerikli ve düşük uçuculukları ile geleneksel sıvı yakıt yakma sistemlerinde yakılma potansiyelleri zayıf ürünlerdir. Çoğu pirolitik yağlar aynı zamanda korozif ve düşük ısı değerine sahiptirler. Açık hava şartlarına karşı kararsızdırlar. Bu yağların düşük oksijen içeriğine sahip olmaları için katalitik olarak kalitelerinin yükseltilmesi ve molar kütlelerinin azaltılması gerekir. Bu nedenle ikinci adım olarak ticari önemi olan hidrokarbonlara dönüşüm ve kalite yükseltme çalışmaları gerekmektedir.



KAYNAKLAR

Adjaye, J.D., Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., "Characterization and Stability Analysis of Wood-Derived Bio-Oil", Fuel Processing Technology, 31, 241-256, 1992

Alemdaroğlu, T., Ağaç Kimyası, Gazi kitapevi, Ankara, 1998

Ammar, S., Shakourzadeh, K., Capart, R., Gelus, M., "Simple Mathematical Model for the Solvolysis of Cylindrical Pine-Wood Samples", 48, 137-148, 1994

Appell, H.R., Fu, Y.C., Iiig, E.G., Miller, R.D., "Converting Organic Wastes to Oil", Us Bureau of Mines, Report of Investigation, 7560, 1971

Appell, H.R., "Fuels from Waste", Academic Press, 121-140, 1977

Araya, P.E., Droguett, S.E., Neuburg, H.J., Badilla-Ohlbaum, R., "Catalytic Wood Liquefaction Using a Hydrogen Donor Solvent", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 64, 775-780, 1986

ASTM D1102-84: Standard Test Method for Ash in Wood, 1995

ASTM D2887-97a: Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, 1988

Beckman, D., Boocock, D.G., "Liquefaction of Wood by Rapid Hydropyrolysis", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 61, 80-86, 1983

Bestue-Labazuy, C., Soyer, N., Bruneau, C., Brault, A., "Wood Liquefaction with Hydrogen or Helium in the Presence of Iron Additives", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 63, 634-638, 1985

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., Transport Phenomena, John Wiley and sons, New York, London, 1960

Bobleter, O. and Concin, R., "Degradation of Poplar lignin by Hydrothermal Treatment", Cellulose Chemistry and Technology, 13, 583-593, 1979

Boocock, D.G.B., Mackay, D., Lee, P., "Wood Liquefaction: Extended Batch Reactions Using Raney Nickel Catalyst", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 60, 802-808, 1982

Boocock, D.G.B., Sherman, K.M., "Further Aspects of Powdered Poplar Wood Liquefaction by Aqueous Pyrolysis", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 63, 627-633, 1985

Boocock, D.G.B., Kosiak, L., "A Scanning Electron Microscope Study of Structural Changes During the Liquefaction of Poplar Sticks by Rapid Aqueous Thermolysis", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 66, 121-126, 1988

Bouvier, J.M., Gelus, M., Maugendre, S., "Wood Liquefaction-an Overview", Applied Energy, 30, 85-98, 1988

Casey, P.J., Selüloz ve Kağıt Kimyası ve Kimyasal Teknolojisi (Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikası İşletmesi Genel Müdürlüğü tarafından tercüme ettirilmiştir.), Selüloz Basımevi, İzmit, Cilt 1, 1-82, 1960

Chornet, E., Overend, R.P., "Biomass Liquefaction: an Overview", Proc. Int. Conf. On Thermochemical Biomass Conversion", Estes Park, Colorado, 18-22, 1982

Chornet, E., Overend, R.P., "Liquid Fuels From Lignocellulosics", Biomass, 257-260, 1987

Cook, R., Wallner, M., and Garlic, L., "Operating Experience from a Biostil Grain Alcohol Plant", In: Egneus and A. Ellegard, *Bioenergy* 84, 3: Bioenergy Conversion, Elsevier Applied Science Publishers, London, 202-207, 1985

Eager, R.L., Mathews, J.F., Pepper, J.M., "Liquefaction of Aspen Poplar Wood", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, 289-294, 1982

Eager, R.L., Peppers, J.M., Mathews, J.F., "A Small-scale Semi-continuous Reactor for the Conversion of Wood to Fuel Oil", *Can. J. Chem. Eng.*, 61, 189-193, 1983

Elliot, D.C., Baker, E.G., Beckman, D., Solantausta, Y., Tolenhiemo, V., Gevert, S.B., Hörnell, C., Östman, A., Kjellström, B., 'Technoeconomic Assessment of Direct Biomass Liquefaction to Transportation Fuels', *Biomass*, 22, 251-269, 1990

Elliott, D.C., Bridgwater, A.V., Diebold, J.P., Gevert, S.B., Solantausta, Y., "Developments in Direct Thermochemical Liquefaction of Biomass: 1983-1990", *Energy & Fuels*, 5, 399-410, 1991

Ferrier, R.J., Severn, B.W., Furneaux, R.H., Miller, I.J., "The Products of the Zinc chloride-Promoted Decomposition of Cellulose in Aqueous Phenol at 350 °C", *Carbohydrate Research*, 237, 79-86, 1992

Funazukuri, T., Wakao, N., Smith, J.M., " Liquefaction of Lignin Sulphonate with Subcritical and Supercritical Water ", *Fuel*, 69, 349-353, 1990

Haenel, M.W., 'Recent Progress in Coal Structure Research', *Fuel*, 71, 1211-1223, 1992

Heitz, M., Brown, A., Chorent, E., "Canadian Prototype Wood, *Populus Deltoides*, in the Presence of Different Solvents", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72, 1021-1027, 1994

Huibers, D.T.A., Jones, M.W., "Fuels and Chemical Feedstocks from Lignocellulosic Biomass", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58(6), 718-22, 1980

Kaliaguine, S., Daniel, H., Grandmaison, J.L., "Production of Pyrolysis Oils from Aspen Wood by Dense Gas Extraction", *Proc.3rd Specialists Meeting on Biomass Liquefaction*, 29-30, 1983

Lalvani, S.B., Rajagopal, P., Akash, B., Koropchak, A. and Muchmore, C.B., "Liquefaction of Newsprint and Cellulose in Tetralin Under Moderate Reaction Conditions", *Fuel Processing Technology*, 35, 219-232, 1993

Lora, J.H., Wayman, M., "Delignification of Hardwoods by Autohydrolysis and Extraction", *TAPPI*, 61(6), 47-50, 1978

MacDonald, E.C., Bennett, B., Howard, J., "Liquefaction of Poplar Wood and Peat by Supercritical Fluid Extraction", *Proc.3rd Specialists Meeting on Biomass Liquefaction*, Sherbrooke, 29-30, 1983

Poirier, M.G., Ahmed, A., Grandmaison, J.L., Kaliaguine, C.F., "Supercritical Gas Extraction of Wood with Methanol in a Tubular Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1738-1743, 1987

Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., "Upgrading of Wood-Derived Bio-Oil Over HZSM-5", *Bioresource Technology*, 35, 57-66, 1991

Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., "Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil Over HZSM-5", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71, 383-391, 1993

Schuchardt, U., Rodrigues, J. A. R., Cotrim, A. R., Costa, J. L. M., "Liquefaction of Hydrolytic Eucalyptus Lignin with Formate in Water, Using Batch and Continuous-Flow Reactors", *Bioresource Technology*, 44, 123-129, 1993

Schuchardt, U., Rodrigues, J. A. R., Cotrim, A. R., Costa, J. L. M., "Liquefaction of Hydrolytic Eucalyptus Lignin with Formate in Water, Using Batch and Continuous-Flow Reactors ", *Bioresource Technology*, 44, 123-129, 1993

Vanasse, C., Lemonnier, J.P., Eugene, D., Chornet, E., Overend, R.P., " Pretreatment of Wood Flour Slurries Prior to Liquefaction", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, 107-111, 1988a

Vanasse, C., Chornet, E., Overend, R.P., " Liquefaction of Lignocellulosics in Model Solvents: Creosote Oil and Ethylene Glycol", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, 112-120, 1988b

Vitolo, S., Seggiani, M., Frediani, P., Ambrosini, G., Politi, L., " Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils to Fuel Over Different Zeolites", *Fuel*, 78,1147-1159, 1999

Willard, H.H., Merritt , L.L., Dean, J.A., Jr Settle, F.A. , *Instrumental Methods of Analysis* , sixth Edition . D. Van Nostrand Company, New York , 606-616, 1981

Yıldız, A., Genç, Ö., *Enstrümental Analiz*, Ankara, 439-450, 1993

EK-1

Tablo 1. Öğütme süresine bağlı olarak elde edilen odun tozu ve Odun-su süspansiyonun tane büyüklük ölçümleri

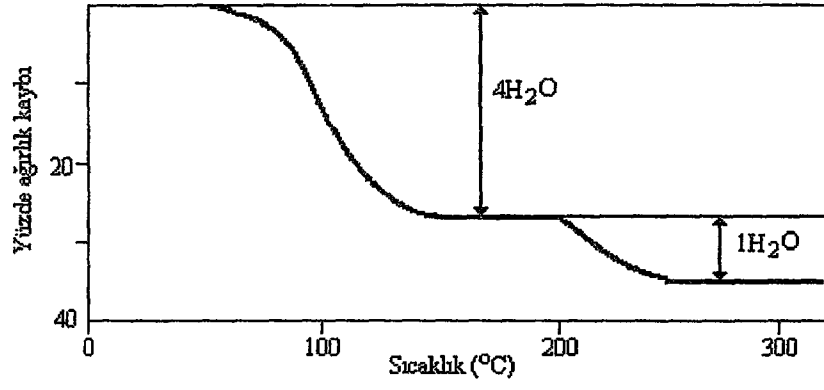
Tane numarası	Susuz öğütme süresi			Sulu öğütme süresi		
	1 saat	2 saat	3 saat	1 saat	2 saat	3 saat
	Tane büyüklüğü(μm)			Tane büyüklüğü(μm)		
1	40	25	5	10	10	10
2	10	40	10	17,5	5	2,5
3	20	20	10	5	25	15
4	10	35	15	2,5	22,5	40
5	60	20	12,5	20	15	10
6	25	40	20	7,5	25	25
7	15	45	15	25	7,5	15
8	27,5	55	5	35	20	22,5
9	20	7,5	2,5	10	25	10
10	12,5	30	7,5	12,5	40	2,5
11	45	25	17,5	15	15	25
12	40	50	10	5	2,5	15
13	20	45	5	2,5	12,5	30
14	30	15	25	7,5	22,5	27,5
15	25	10	20	5	10	25
16	30	10	10	10	25	10
17	5	40	15	2,5	17,5	7,5
18	10	20	22,5	15	15	20
19	7,5	30	5	17,5	10	7,5
20	15	20	20	25	30	27,5
21	27,5	10	15	35	35	40
22	25	35	10	5	40	15
23	2,5	15	7,5	10	10	25
24	17,5	40	15	25	5	5
25	25	65	22,5	7,5	7,5	2,5
26	30	45	2,5	10	5	20
27	25	45	5	15	35	17,5
28	40	55	7,5	5	25	10
29	30	50	10	2,5	20	2,5
30	45	20	15	5	40	20
31		25	10	25	25	10
32		20	7,5	15	2,5	5
33		40	15	15	15	30
34		20	7,5	12,5	10	25
35		15	20	20	27,5	12,5
36		20	25	30	20	5
37		45	10	10	7,5	10
38		20	5	35	2,5	35
39		27,5	10	10	30	15
40		35	5	5	35	25
41		25	2,5			
42		20	15			
43		22,5	25			
44		15	27,5			
45		30	20			
46		20	10			
47		10				
48		50				
49		35				
50		20				

Tablo 2. Suyun çeşitli sıcaklıklardaki buhar basıncı

Sıcaklık (°C)	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360
Basınç (MPa)	0,1	0,2	0,4	0,6	1,0	1,6	2,3	3,4	4,7	6,4	8,6	11,3	14,8	21,1

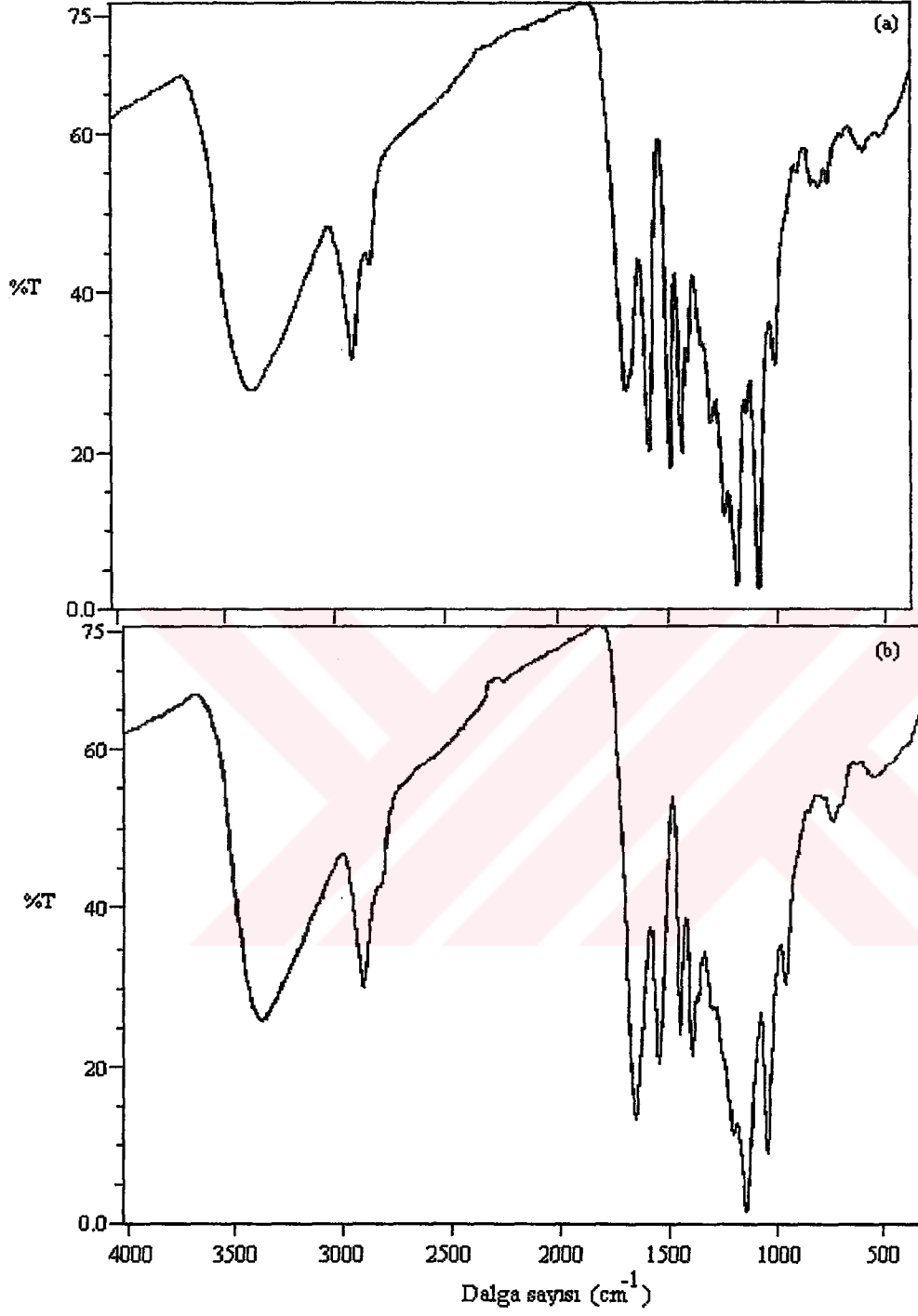
Tablo 3. Odun-su süspansiyonun çeşitli sıcaklıklarda ısıtılması ile elde edilen reaktör içi karışım basınçları

250°C		300°C		350°C	
Zaman(dk.)	Basınç(MPa)	Zaman(dk.)	Basınç(MPa)	Zaman(dk.)	Basınç(MPa)
32	1,9	20	1,9	10	0,6
40	2,5	25	3,5	15	3,5
50	3,5	28	4,4	20	4,2
62	3,8	30	4,8	25	9,2
70	4,2	32	5,4	30	12,5
80	4,2	33	5,8	35	15,0
90	4,2	38	6,7	40	16,9
-	-	40	7,5	45	17,7
-	-	45	8,1	50	18,3
-	-	51	8,6	52	18,6
-	-	53	8,8	55	18,8
-	-	55	9,2	57	19,0
-	-	56	9,4	60	19,2
-	-	57	9,4	62	19,2
-	-	60	9,4	64	19,2
-	-	62	9,6	66	19,4
-	-	66	9,6	68	19,4
-	-	68	9,6	-	-
-	-	70	9,6	-	-

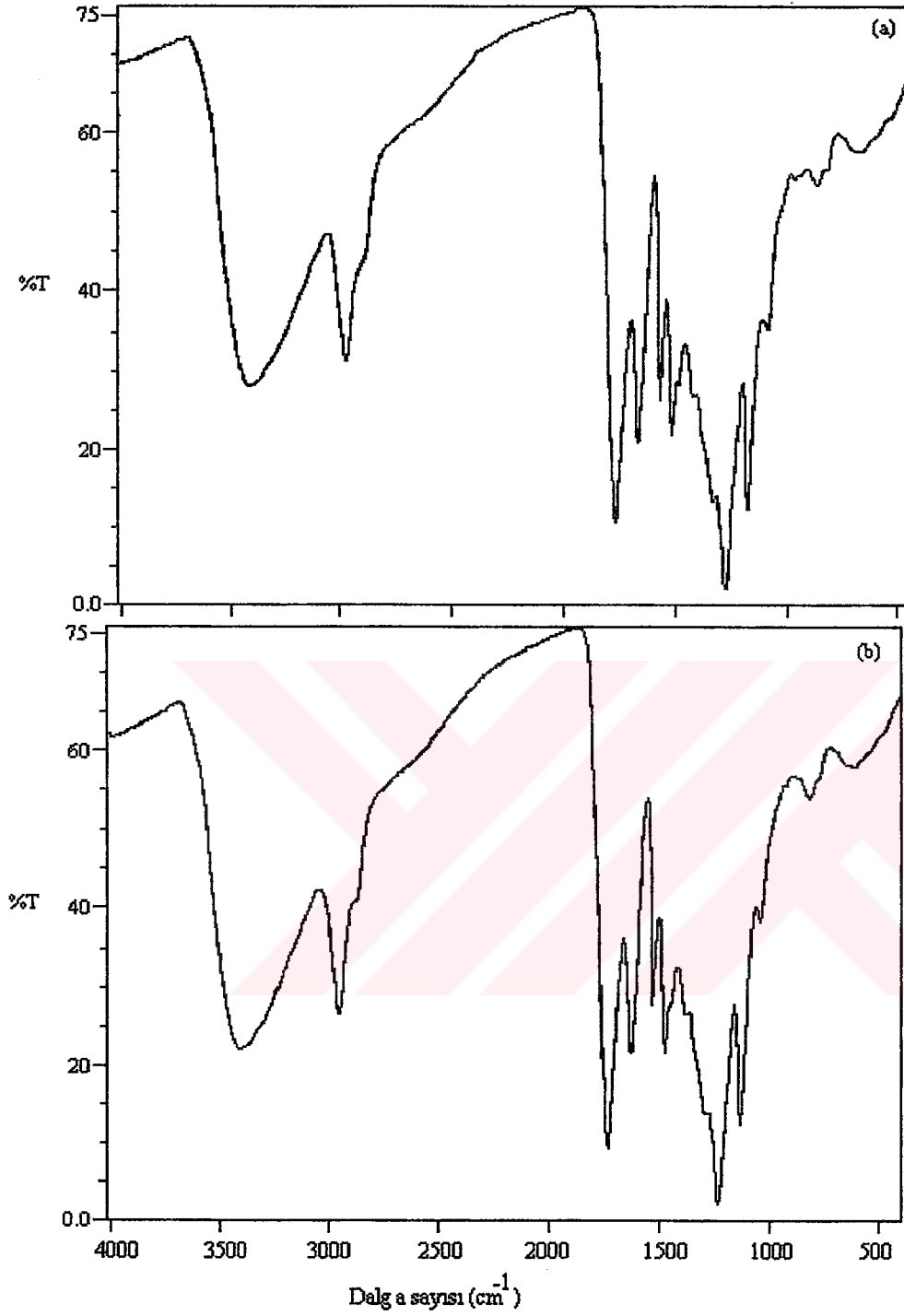


Şekil 1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ait termogram

EK-2

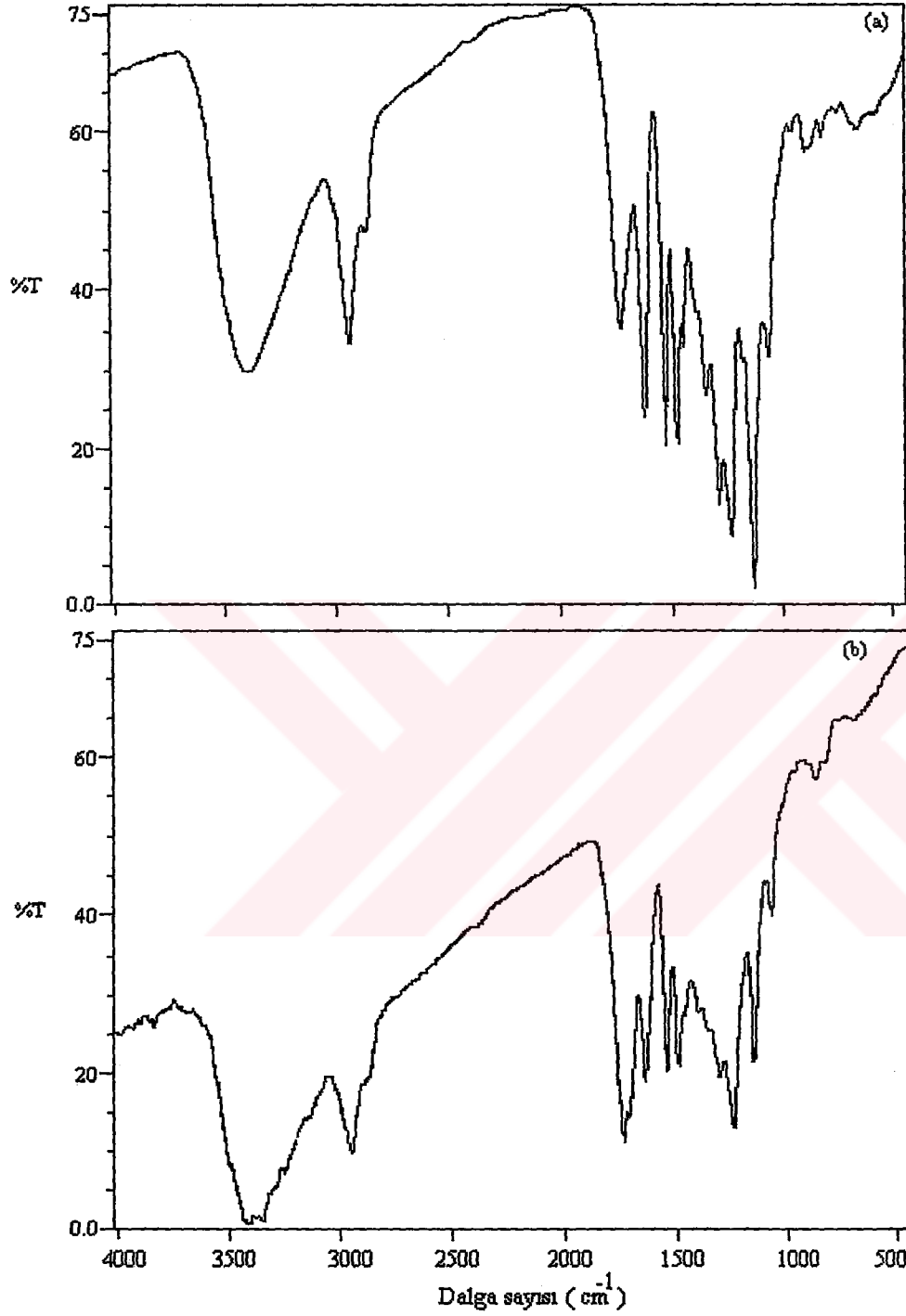


Şekil 2. Odun-su süspansiyonunun 250 °C' de HCOOH katalizörü ile 60 ve 120 dakika sivilaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumları: (a), 60 dk., (b), 120 dk.

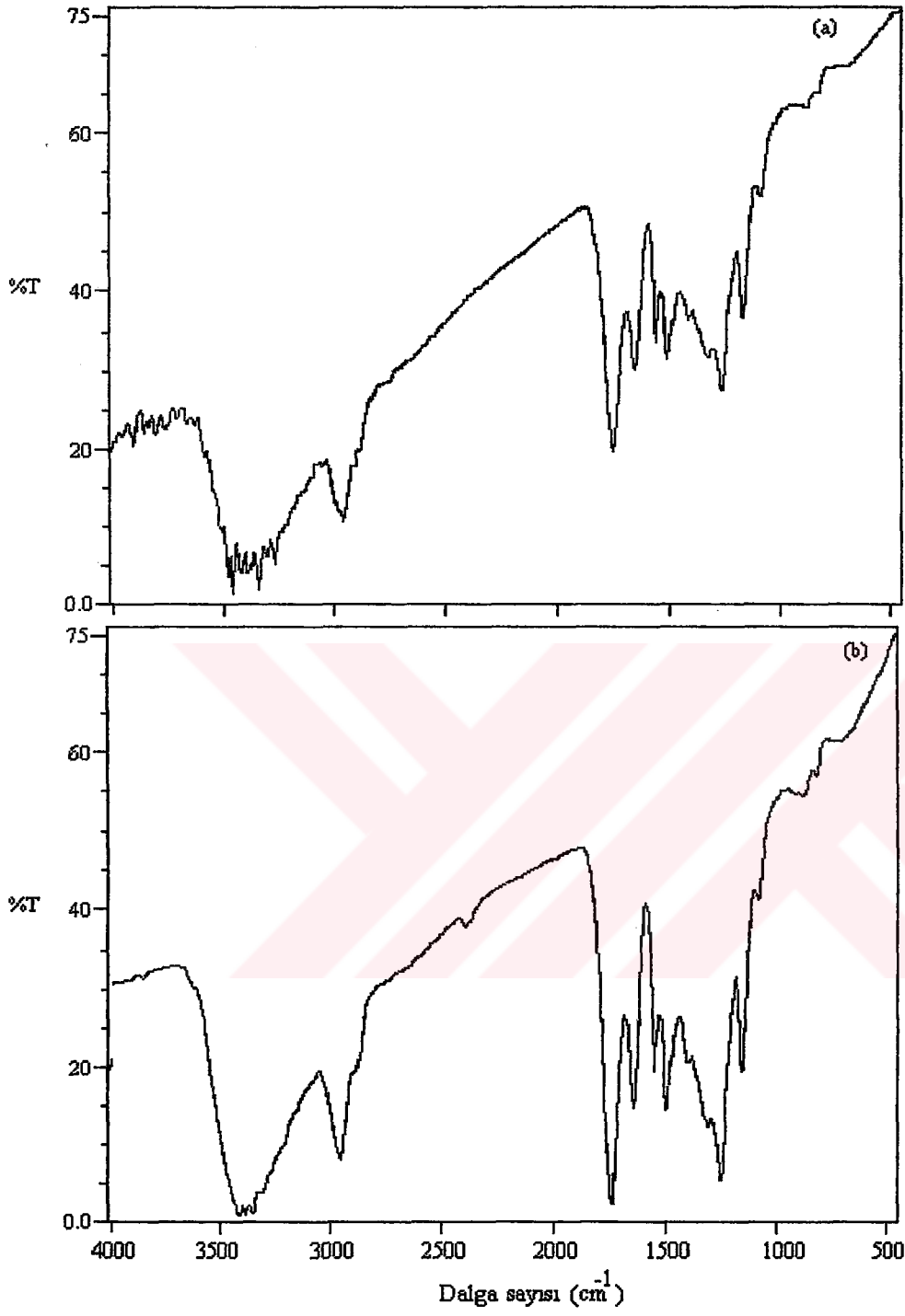


Şekil 3. Odun-su süspansiyonunun 250°C’ de HCOOH katalizörü ile 180 ve 240 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumları: (a), 180 dk., (b), 240 dk.

EK-3

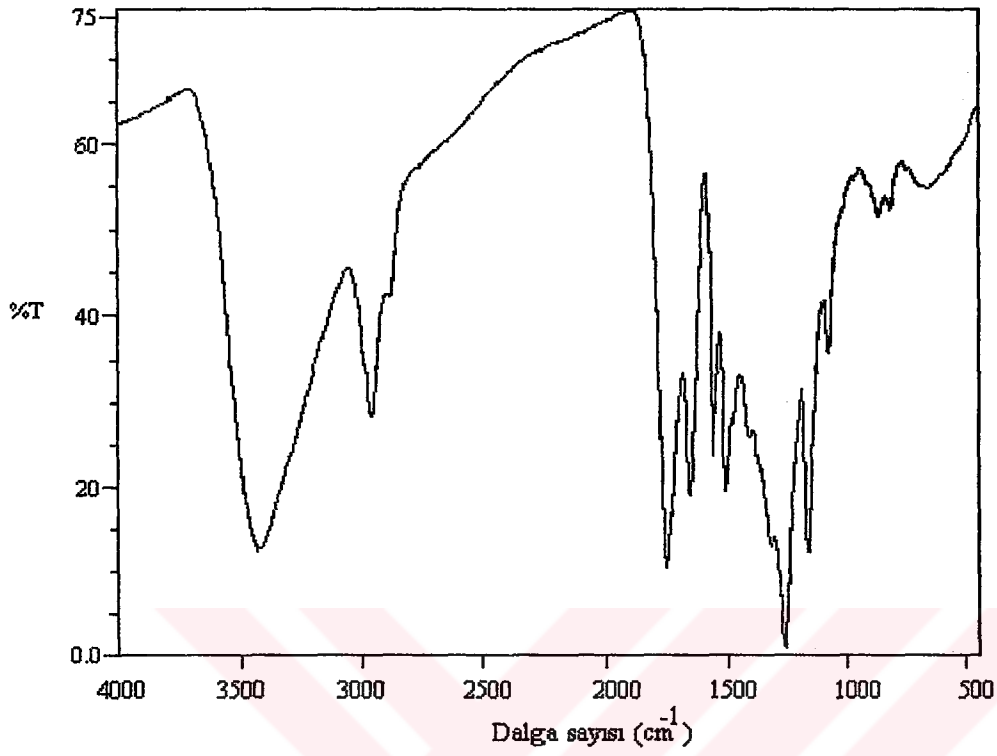


Şekil 4. Odun-su süspansiyonunun 300 °C' de HCOOH katalizörü ile 30 ve 60 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumları: (a), 30 dk., (b), 60 dk.

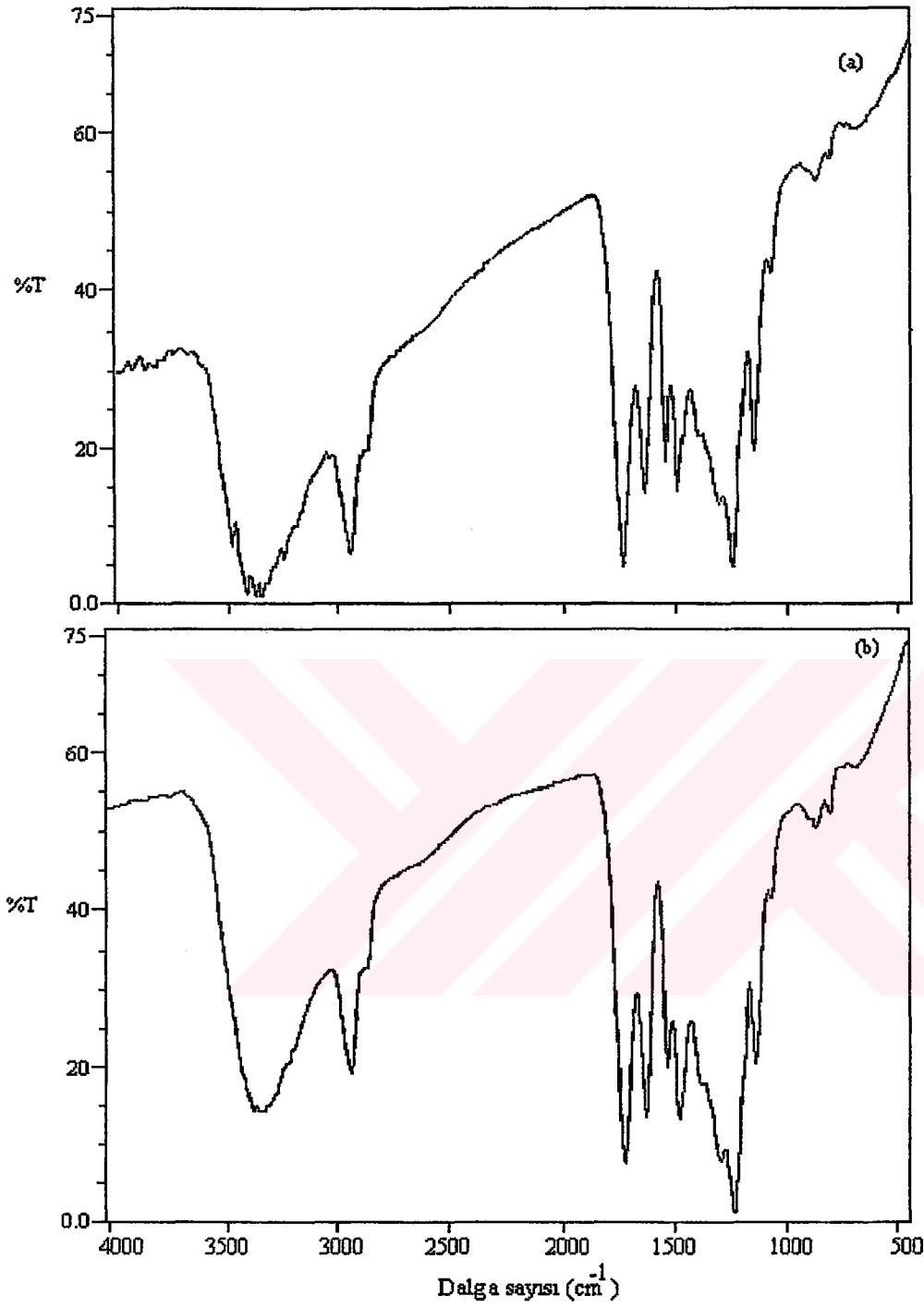


Şekil 5. Odun-su süspansiyonunun 300 °C' de HCOOH katalizörü ile 90 ve 120 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumları: (a), 90 dk., (b), 120 dk.

EK-4

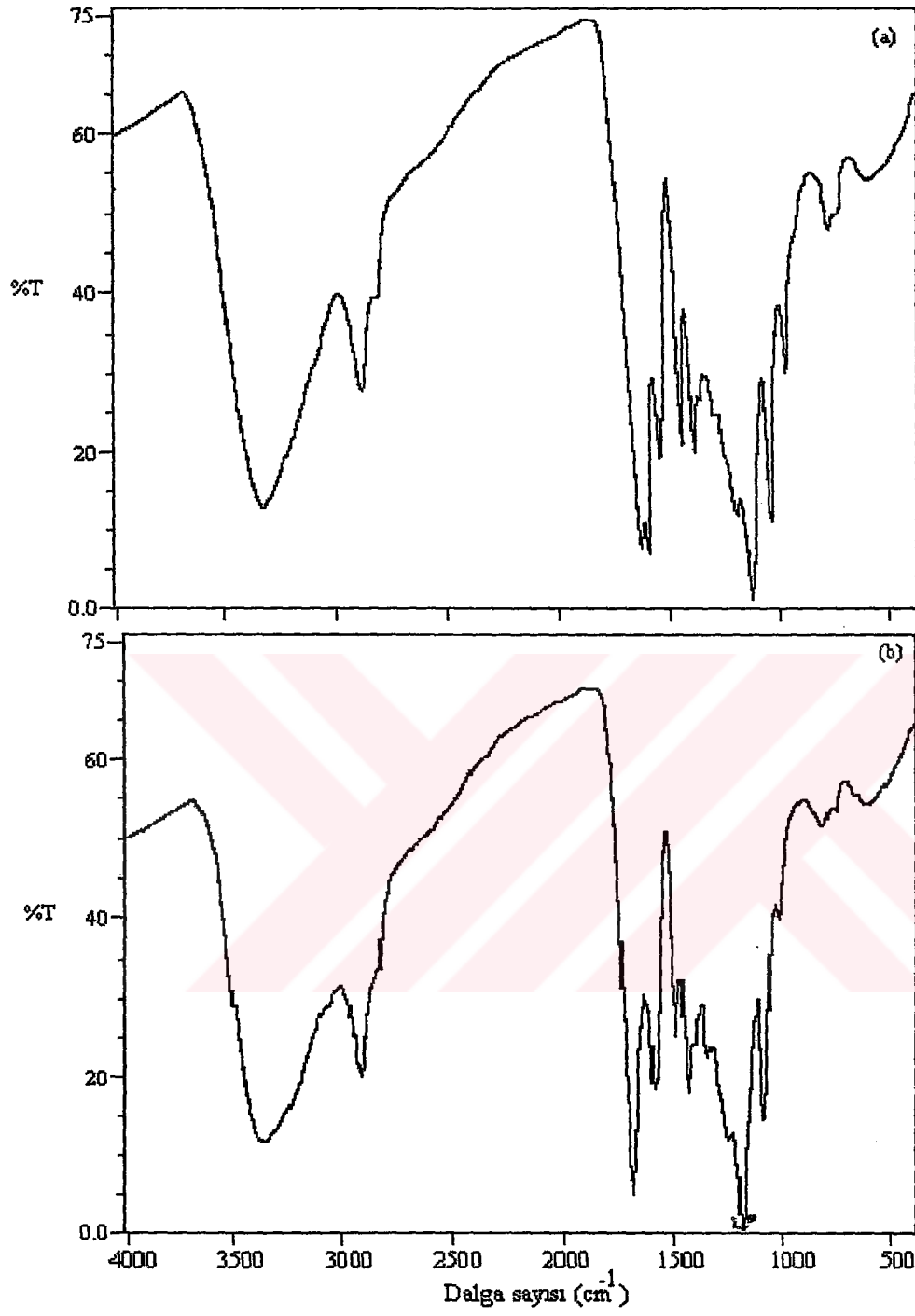


Şekil 6. Odun-su süspansiyonunun 350 °C' de HCOOH katalizörü ile 30 dk. sıvılaştırılmasından elde edilen yağın FTIR spektrumu.

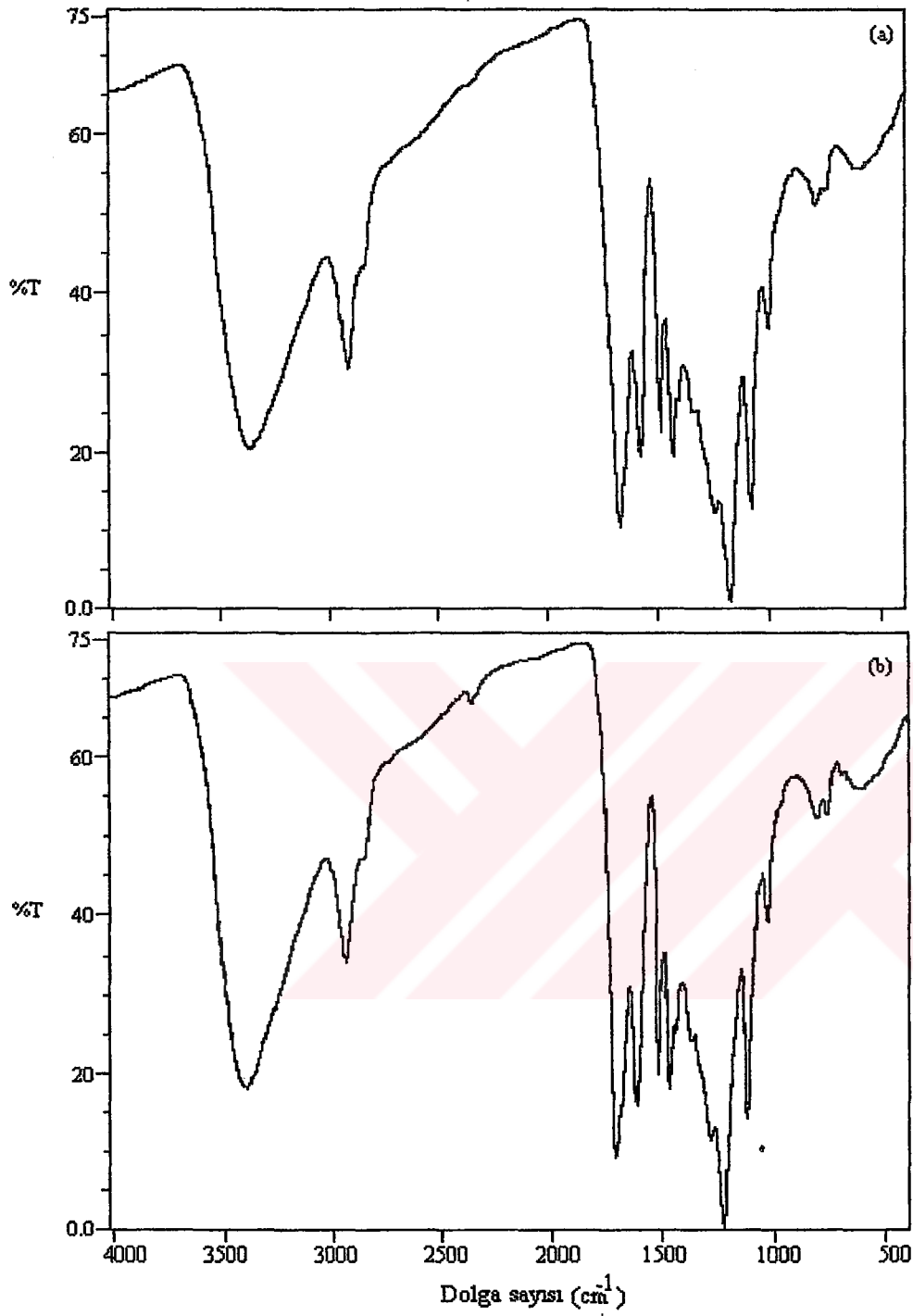


Şekil 7. Odun-su süspansiyonunun 350 °C' de HCOOH katalizörü ile 45 ve 60 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumları: (a), 45dk. ; (b), 60 dk.

EK-5

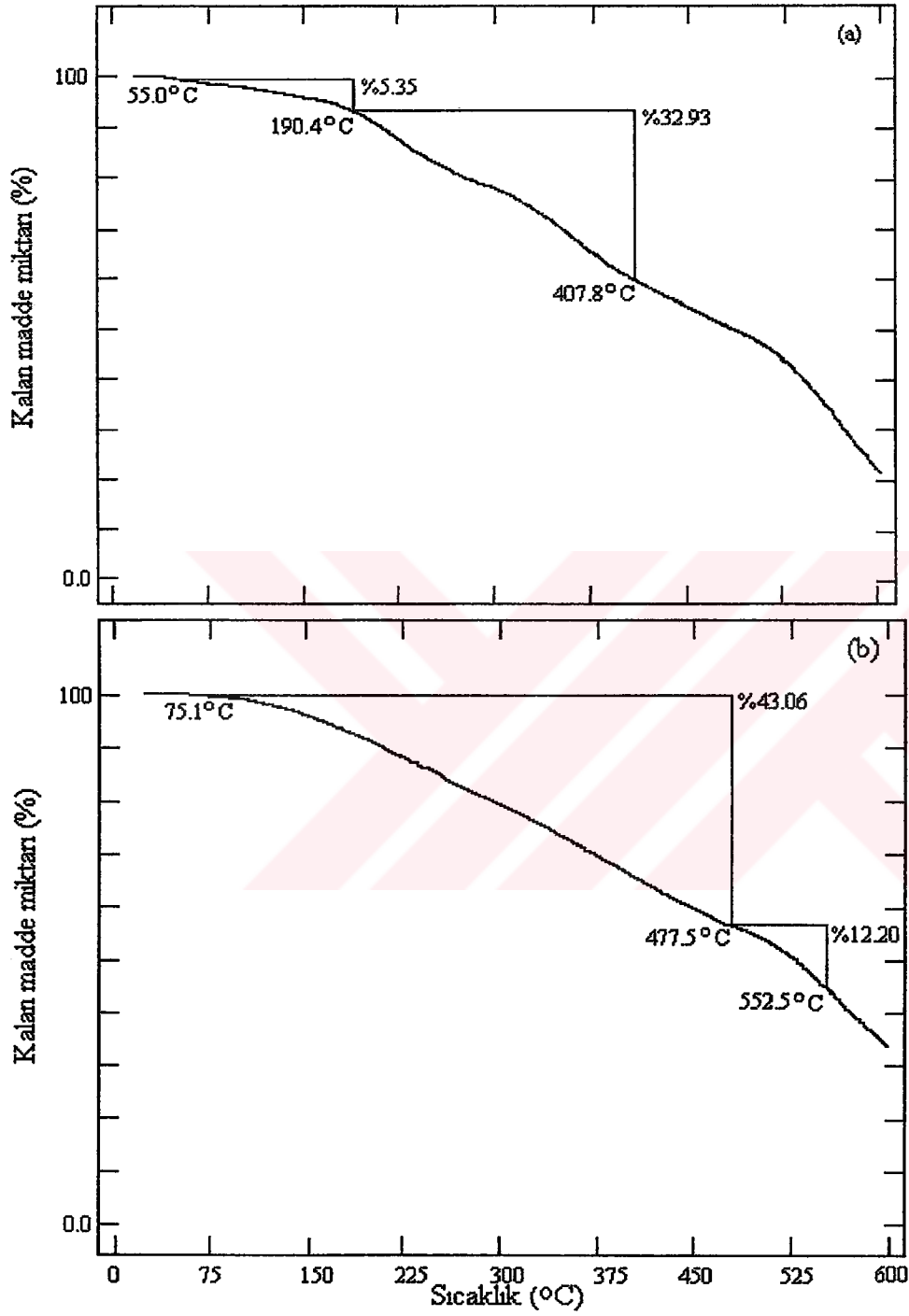


Şekil 8. Talaşın 250 °C' de 120 dakika ve 300 °C' de 90 dakika HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumları: (a), 250 °C., (b), 300 °C.

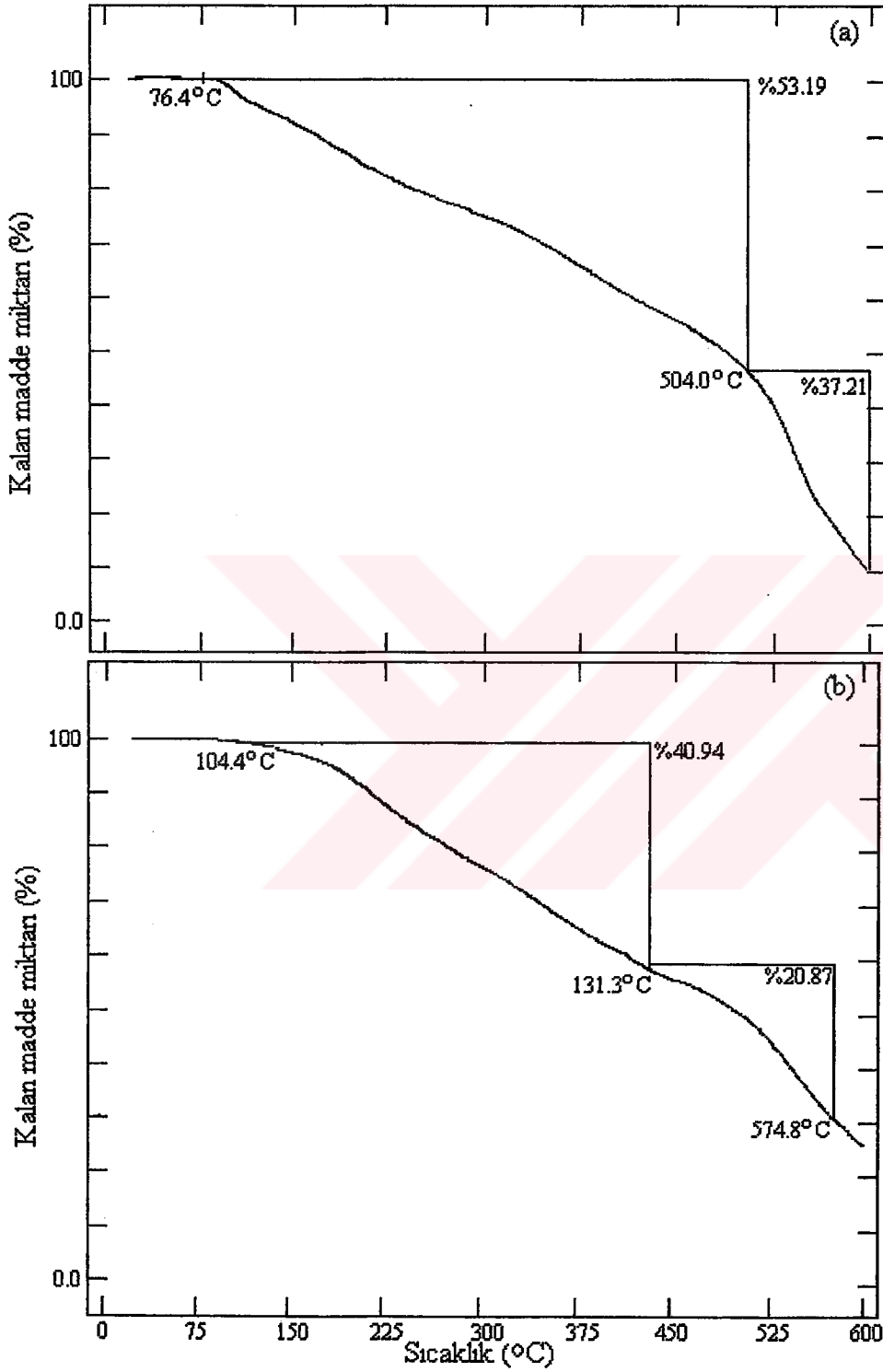


Şekil 9. Talaş ve odun tozunun 350 °C' de 30 dakika HCOOH katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen yağların FTIR spektrumları (a), talaş, (b), odun tozu

EK-6

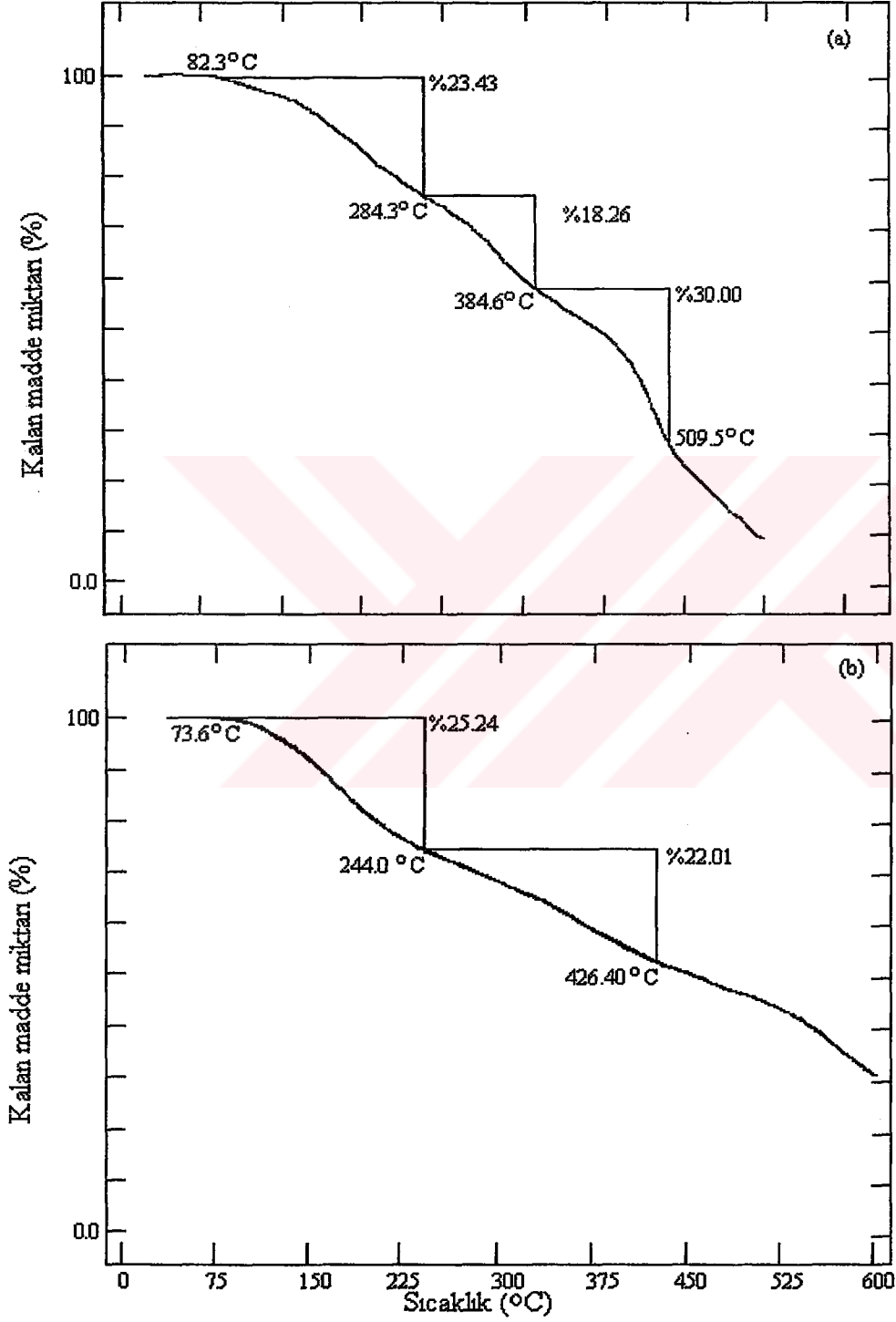


Şekil 10. Odun-su süspansiyonunun 250 °C ' de HCOOH katalizörü ile 60 ve 120 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri: (a), 60 dk ; (b), 120 dk.

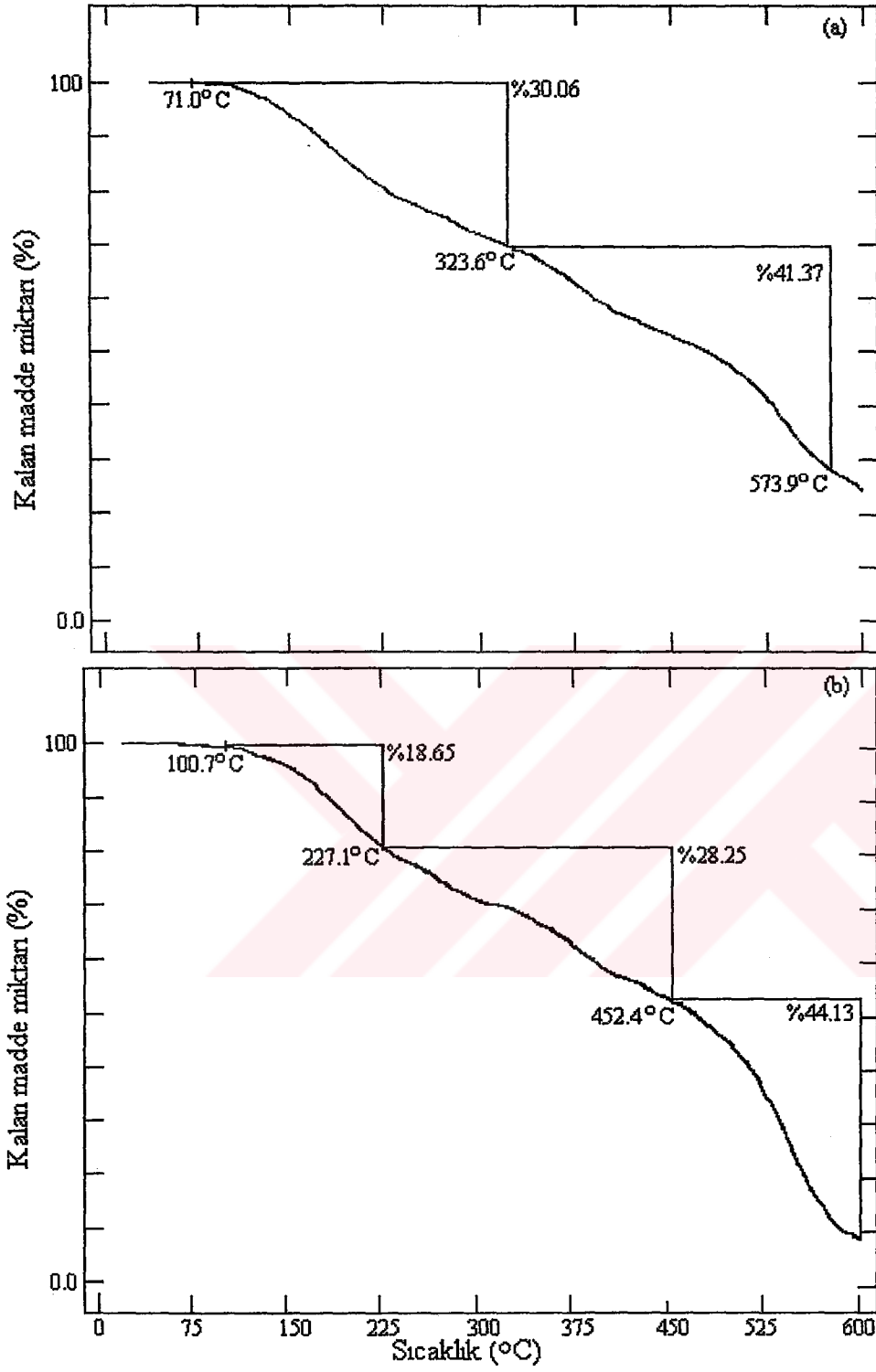


Şekil 11. Odun-su süspansiyonunun 250 °C ' de HCOOH katalizörü ile 180 ve 240 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri: (a), 180dk. ; (b), 240 dk.

EK-7

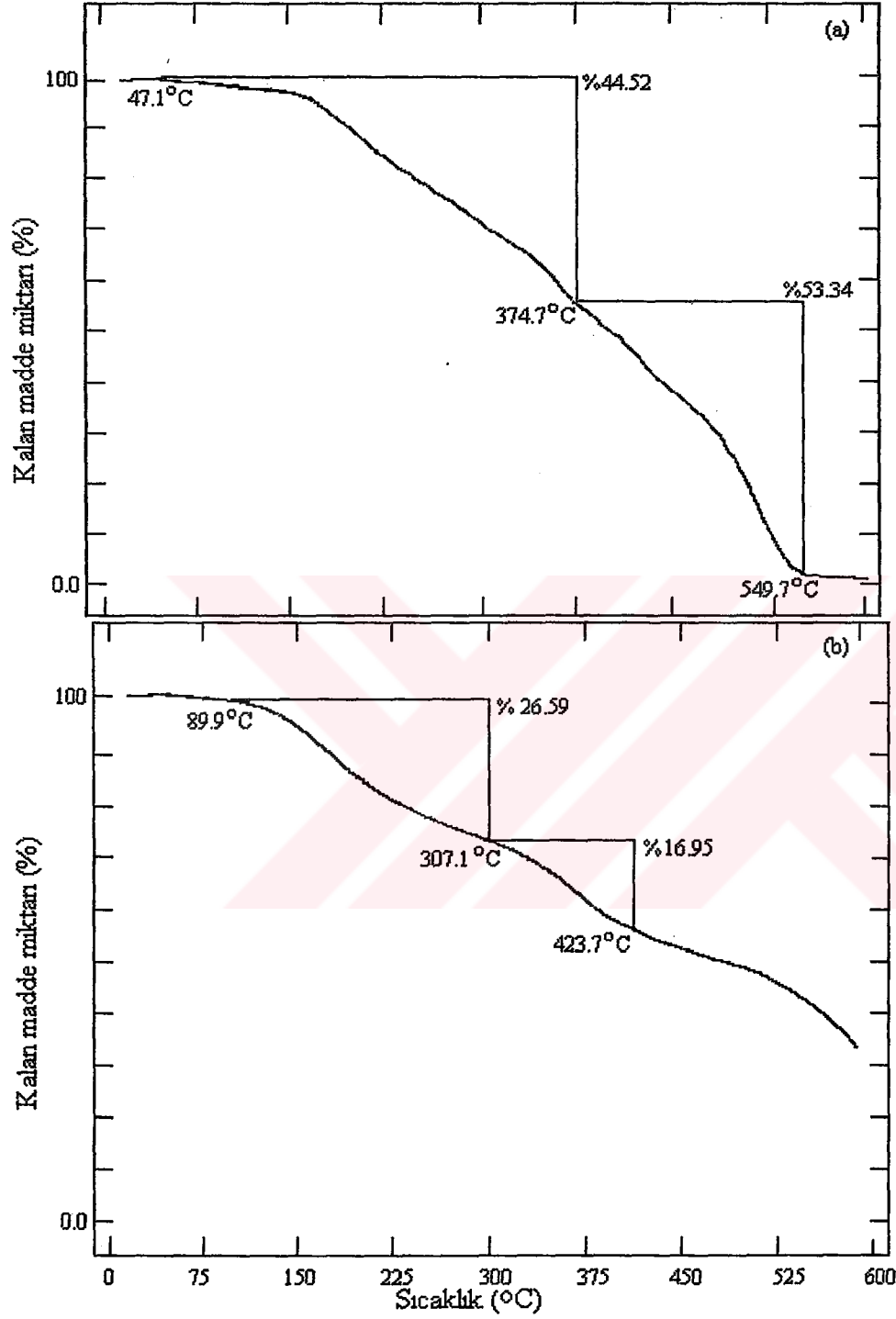


Şekil 12. Odun-su süspansiyonunun 300 °C ' de HCOOH katalizörü ile 30 ve 60 dakika sıvılaştırılmasından edilen yağların TGA eğrileri: (a), 30dk. ; (b), 60 dk.

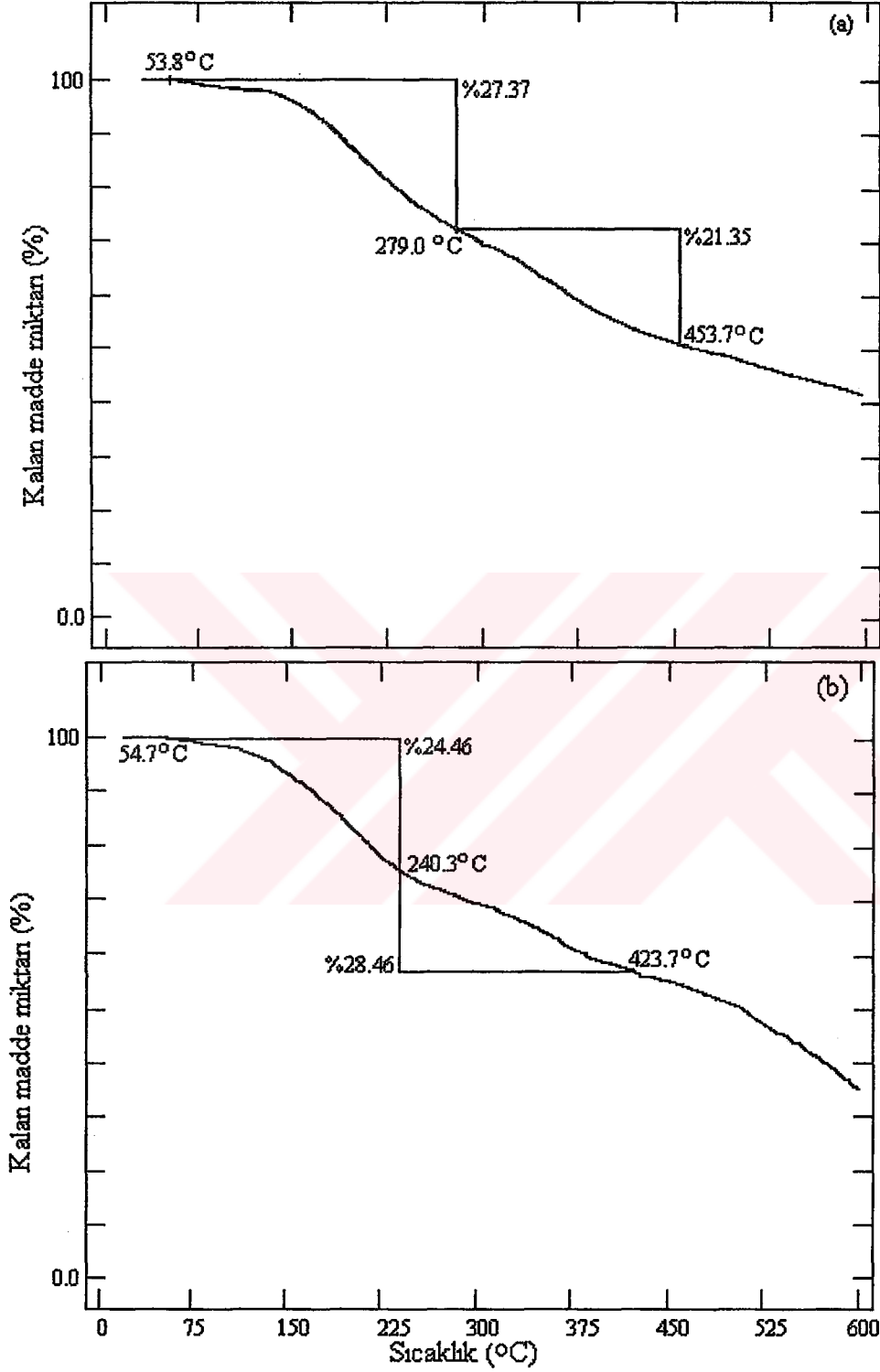


Şekil 13. Odun-su süspansiyonunun 300 °C ' de HCOOH katalizörü ile 90 ve 120 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri: (a), 90dk. ; (b), 120 dk.

EK-8

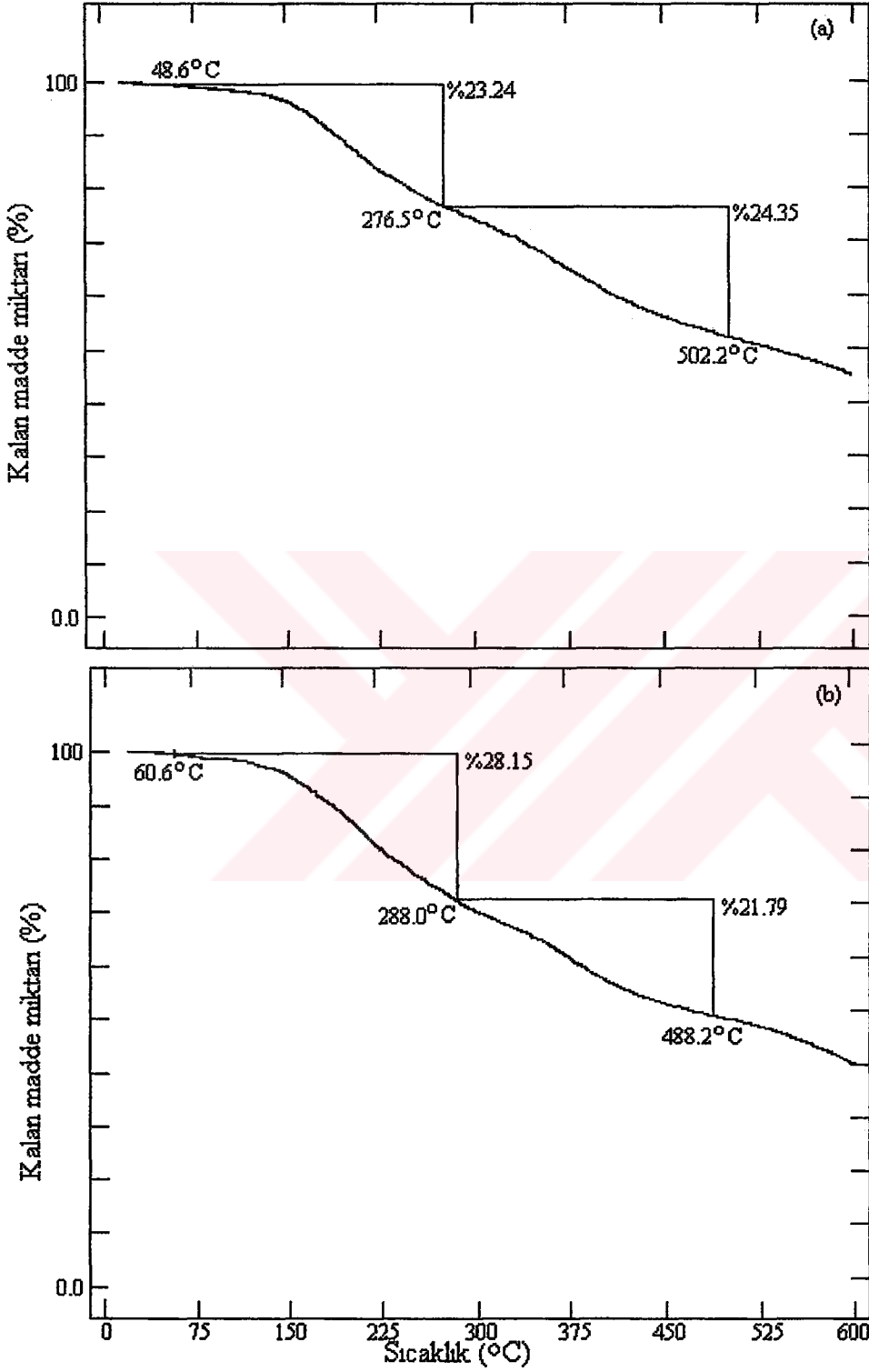


Şekil 14. Odun-su süspansiyonunun 350 °C ' de HCOOH katalizörü ile 15 ve 30 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri: (a), 15dk. ; (b), 30 dk.

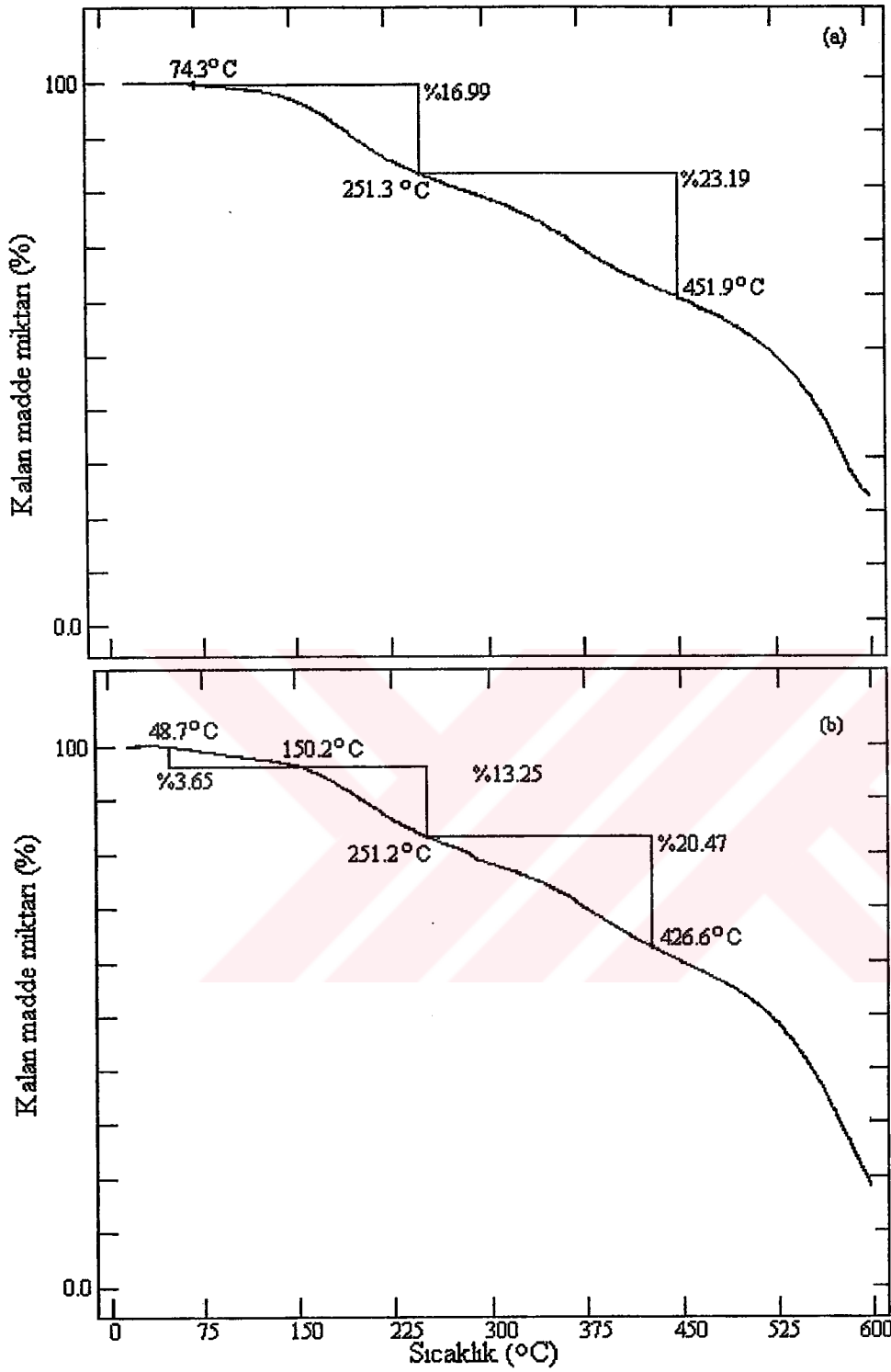


Şekil 15. Odun-su süspansiyonunun 350 °C ' de HCOOH katalizörü ile 45 ve 60 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri: (a), 45dk. ; (b), 60 dk.

EK-9



Şekil 16. Talaşın HCOOH katalizörü ile 250 °C ' de 120 dakika, 300 °C ' de 90 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri: (a), 250 °C. ; (b), 300 °C



Şekil 17. Talaşın ve odun tozunun 350 °C ' de HCOOH katalizörü ile 30 dakika sıvılaştırılmasından elde edilen yağların TGA eğrileri: (a), talaş.; (b), odun tozu

EK-10. Gaz Kromatografik Analiz

Tablo 4. Gaz kromatografında kullanılan standartların ve yağların hazırlanmasına ait veriler ile her bir standardın ve yağların % derişimleri ve kaydedilen pik alanları

Numune	Katalizör tipi	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk.)	Çözücü (ml)	Madde miktarı (mg)	% Bileşim	Pik alanı *
Standart 1				1,5	160,98	10,8	3071127
Standart 2				1,5	284,103	17,6	7742943
Standart 3				1,5	149,245	10,1	5541135
Odun -su süspansiyonu	HCOOH	250	60	1,5	213,91	13,8	545103
			120	1,5	246,48	15,6	435539
			180	3,0	293,81	9,9	297926
			240	1,5	211,20	13,7	294726
		300	30	1,5	232,33	14,8	422869
			60	1,5	277,13	17,2	755056
			90	3,0	237,0	8,2	112609
			120	1,5	218,38	15,3	964284
		350	15	2,0	202,09	10,2	1196053
			30	2,0	232,57	20,7	333500
			45	2,0	218,94	12,2	252918
			60	1,5	229,16	14,7	438513
Odun talaşı	HCOOH	250	120	1,5	207,27	13,5	410295
		300	90	1,5	231,30	14,8	233000
		350	30	2,0	165,10	8,5	1008328
Odun tozu	HCOOH	350	30	2,0	292,16	14,1	415518
Odun -su süspansiyonu	Na ₂ CO ₃	250	60	3,0	200,29	7,0	405370
	K ₂ CO ₃	250	60	2,0	243,45	12,0	290387
	HCOOH	250	60	2,0	214,61	10,8	122130
	Katalizörsüz	250	60	2,0	269,51	13,2	70950

♦: Çözücü piki dışındaki toplam pik alanını göstermektedir.

Tablo 5. Standart karışımların uygulanmasında kullanılan saf bileşenlerin bazı fiziksel özellikleri ve alıkonma süreleri

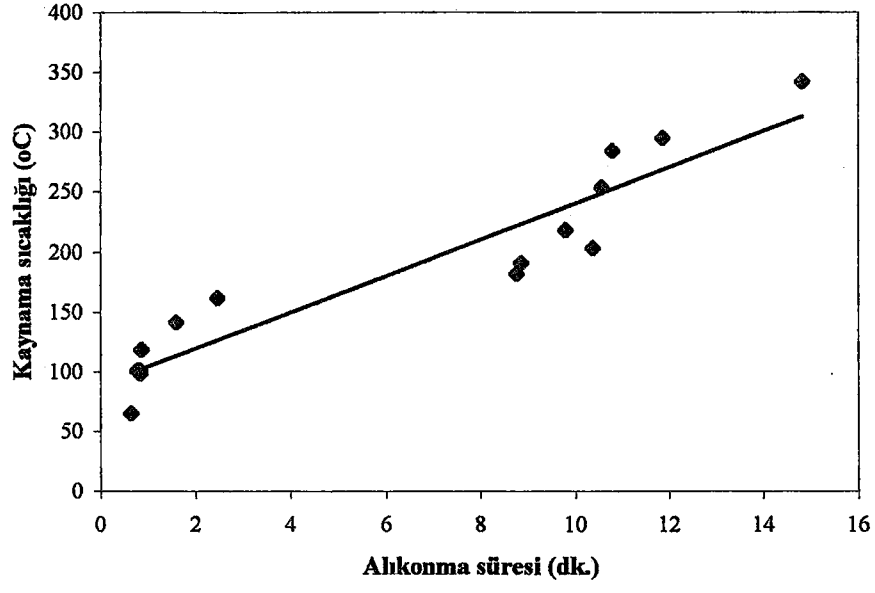
Standartları oluşturan bileşenler	Kaynama Noktası (°C)	Alıkonma süresi (dak.)	Pik no
Tetrahidrofuran	65	0,65	1
Formaldehit	96-98	0,84	2
Formikasıit	100,8	0,78	3
Metil sikloheksan	101	0,84	4
Asetik asit	118,1	0,87	5
m-ksilen	139,3	0,84	6
Propionik asit	141,1	1,59	7
Siklo hekzanol	161,0	2,47	8
Furfural	161,7	2,47	9
Fenol	181,4	8,77	10
o-krezol	190,8	8,87	11
p-krezol	202,0	10,36	12
m-krezol	202,8	10,36	13
Naftalin	217,9	9,80	14
Eugenol	253,5	10,55	15
Bibenzil	284,0	10,79	16
Fluoren	293-5	11,87	17
Fenantren	340,0	14,82	18
Antrasen	340-2	14,82	19
Piren	393	18,76	20

Tablo 6. Standart karışımların % derişimleri

Standart 1	% Bileşim	Standart 2	% Bileşim	Standart 3	% Bileşim
Tetrahidrofuran	89,2	Tetrahidrofuran	82,4	Tetrahidrofuran	89,9
Naftalin	0,9	Formikasıit	2,3	Formaldehit	1,9
Bibenzil	1,1	Asetik asit	3,9	Metil sikloheksan	1,3
Fluoren	1,4	Propionik asit	2,8	m-ksilen	2,6
Fenantren	1,8	Siklo hekzanol	1,2	o-krezol	2,1
Antrasen	2,9	Furfural	2,7	p-krezol	0,7
Piren	2,7	Fenol	1,5	m-krezol	1,4
		Eugenol	3,3		

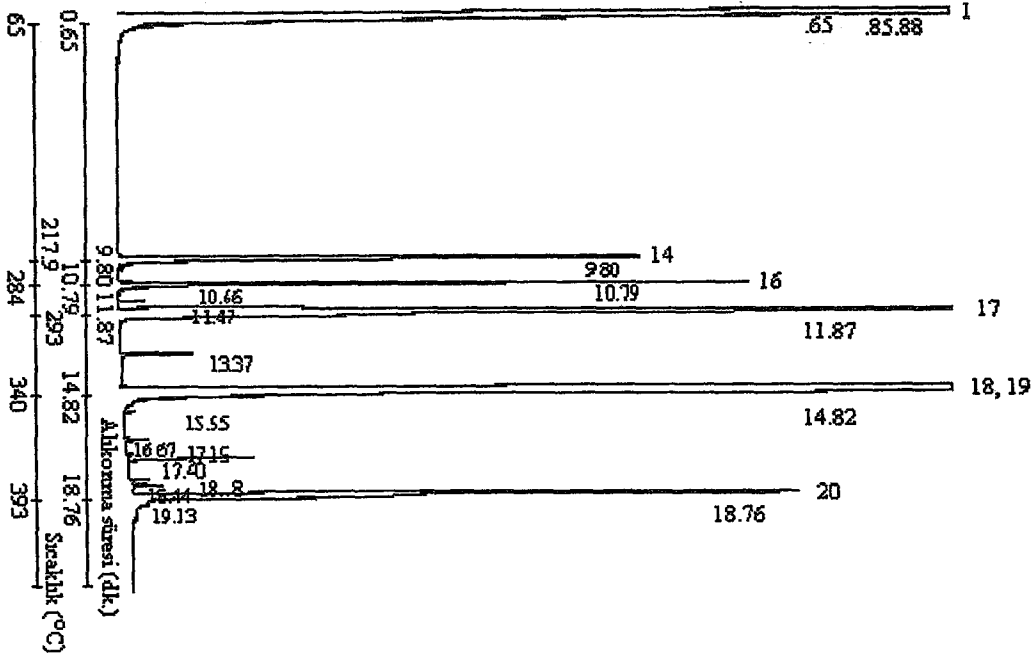
Elde edilen yağlardaki buharlaşabilen maddelerin yaklaşık miktar yüzdeleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Buharlaşma} = \frac{\left(\frac{\text{(standartın miktarı)}}{\text{(standartın alanı)}} \cdot \frac{\text{(örneğin çözücü miktarı)}}{\text{(örneğin alanı)}} \cdot \frac{\text{(örneğin çözücü miktarı)}}{\text{(standartın çözücü miktarı)}} \right)}{\text{(örneğin miktarı)}} \cdot 100$$



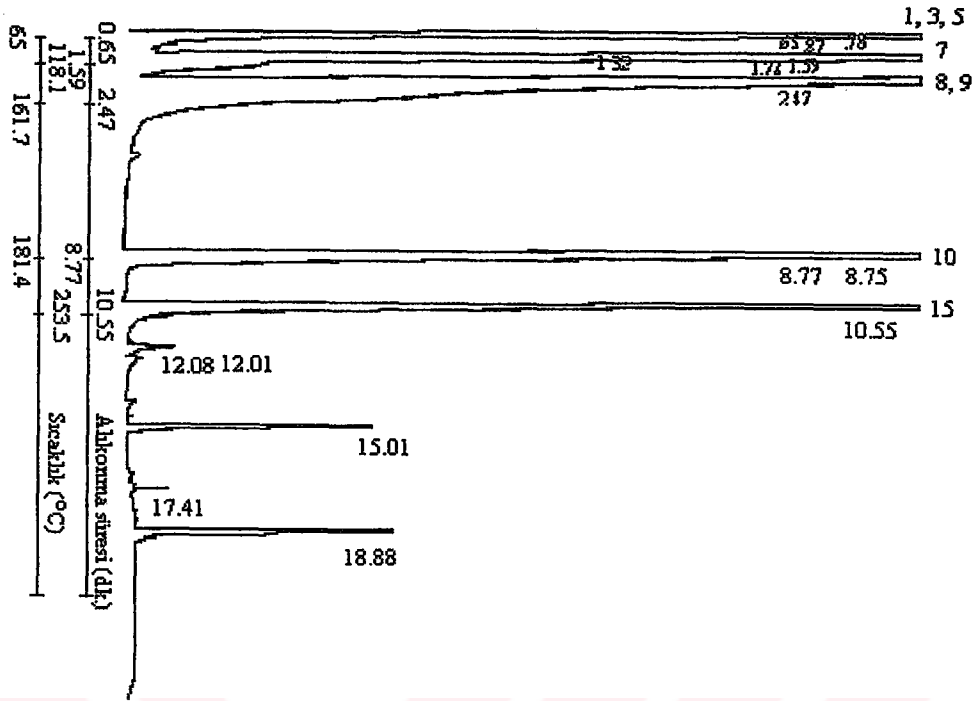
Şekil 18. Standartları oluşturan bileşenlerin alıkonma sürelerine karşılık atmosferik kaynama noktaları

Şekil 19. Aromatik bileşenlerden oluşan standart 1'in kromatogramı.
Pk numaraları ile bileşen arasındaki ilişki için Tablo 5'e bakınız.

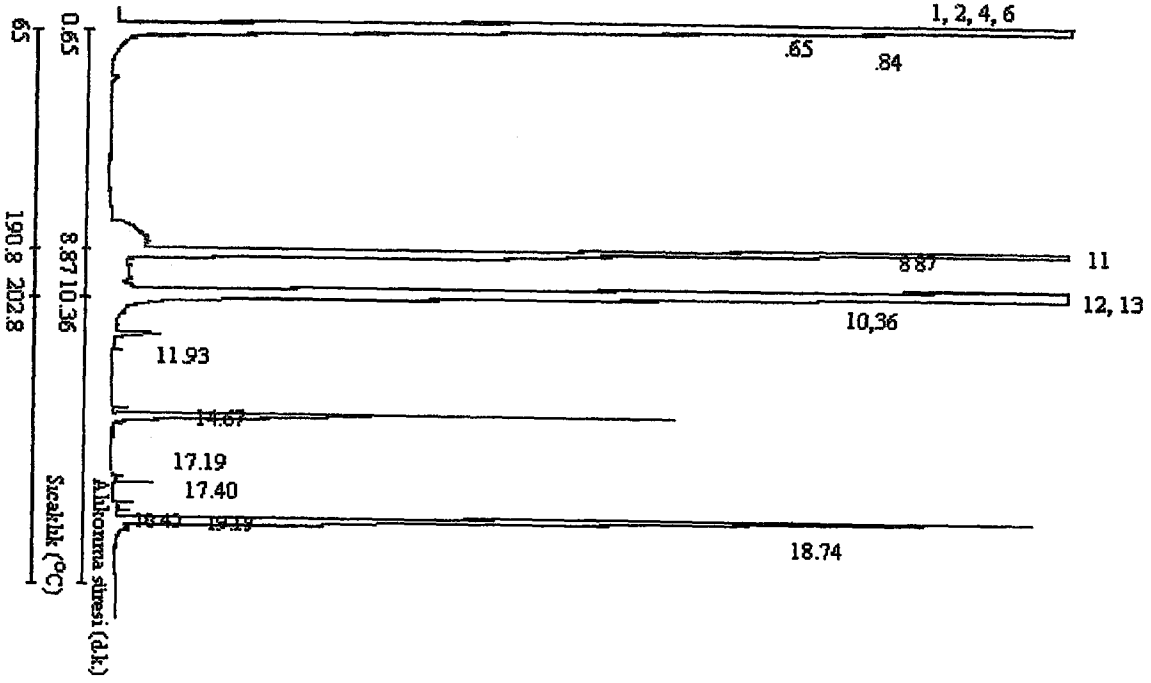


PEAK #	AREA %	RT	AREA	BC
1	78.28	0.65	11068632	02
2	1.349	0.85	190680	02
3	1.977	0.88	279597	03
4	1.611	9.8	227781	01
5	0.025	10.66	3551	02
6	1.798	10.79	254292	03
7	0.045	11.47	6403	01
8	3.097	11.87	437892	01
9	0.124	13.37	17551	01
10	8.007	14.82	1132195	01
11	0.02	15.65	2764	01
12	0.03	16.67	4178	01
13	0.016	17.19	2195	01
14	0.163	17.4	22989	01
15	0.033	18.18	4615	01
16	0.052	18.44	7315	01
17	3.292	18.76	465308	02
18	0.084	19.13	11821	03
TOTAL	100		14189759	

Şekil 20. Hidrokarbonlu bileşenlerden oluşan standart 2' nin kromatogramı:
Pik numaraları ile bileşen arasındaki ilişki için Tablo 5'e bakınız.



PEAK #	AREA%	RT	AREA	BC
1	57.635	0.65	10533678	02
2	4.866	0.78	889404	02
3	3.326	0.87	607835	03
4	1.824	1.32	333373	02
5	4.998	1.59	913440	02
6	1.429	1.72	261262	03
7	13.011	2.47	2377969	01
8	1.525	8.75	278744	02
9	4.149	8.77	758221	03
10	5.69	10.55	1039940	01
11	0.024	12.01	4462	02
12	0.084	12.08	15300	03
13	0.622	15.01	113683	01
14	0.036	17.41	6589	01
15	0.781	18.88	142721	01
TOTAL	100		18276621	

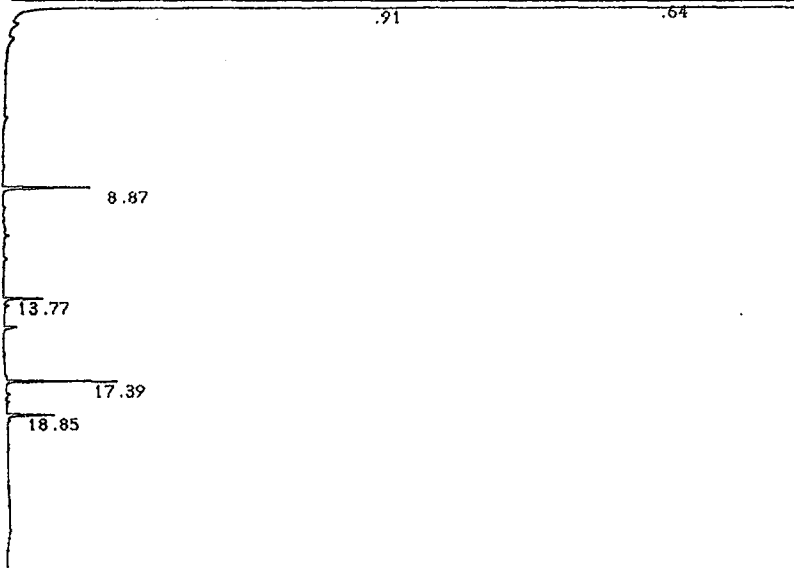


Şekil 21. Oksijenli bileşenlerden oluşan standart 3'ün kromatogramı:
Pik numaraları ile bileşen arasındaki ilişki için Tablo 5'e bakınız.

PEAK #	AREA %	RT	AREA	BC
1	63.351	0.65	9578542	02
2	9.763	0.84	1476198	03
3	7.967	8.87	1204612	01
4	12.710	10.36	1921815	03
5	0.176	11.93	26649	01
6	0.047	14.67	7142	01
7	1.487	14.94	224767	01
8	0.013	17.19	1944	01
9	0.084	17.4	12656	01
10	0.026	18.19	3968	01
11	0.054	18.43	8228	01
12	4.32	18.74	653155	01
TOTAL	100		15119677	

CHANNEL A INJECT 03-11-98 10:19:56 STORED TO BIN # 18

Şekil 22. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile 250°C 'de 120 dakika sivilaştırılması elde edilen yağın kromatogramı



INPUT OVERRANGE AT RT= 0.68

03-11-98 10:19:56 CH= "A" PS= 1.
 FILE 1. METHOD 0. RUN 18 INDEX 18 BIN 18
 PEAK# AREA% RT AREA BC
 1 95.964 0.64 10355081 02
 2 3.393 0.91 366166 03
 3 0.249 8.87 26815 01
 4 0.074 13.77 7999 01
 5 0.203 17.39 21897 01
 6 0.117 18.85 12662 01
 TOTAL 100. 10790620

Tablo 7. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile 250 °C’de zamana bağlı olarak elde edilen yağların alıkonma süreleri ile % bileşimi

Reaksiyon süresi (dak.)	Alıkonma süresi (dak.)	Pik No	Kaynama noktası (°C)	% Bileşim
60	0,91		101	95
	9,11		229	1,0
	13,99		305	2,0
	17,6		361	2,0
120	0,91		101	84
	8,87	10, 11	225	6,2
	13,77		301	1,8
	17,39		358	5,1
	18,85		381	2,9
180	8,88	10, 11	225	30,5
	11,04		259	2,8
	12,03		274	5,1
	13,79		302	9,6
	14,11		307	3,6
	14,92		319	1,0
	16,18		339	1,4
	17,17		354	4,6
	17,39		358	35,8
	17,97		367	1,7
	18,33		372	1,4
	18,88		381	2,5
240	0,98		102	74,9
	8,91	10,11	226	6,1
	11,06		259	1,0
	12,06		275	1,4
	13,81		302	2,1
	15,09		322	1,3
	17,4		358	13,2

Tablo 8. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile 300 °C'de zamana bağlı olarak elde edilen yağların alıkonma süreleri ile % bileşimi

Reaksiyon süresi (dak.)	Alıkonma süresi (dak.)	Pik No	Kaynama noktası (°C)	% Bileşim
30	0,94		102	87,7
	8,92	10,11	226	2,3
	13,8		302	3,9
	17,42		358	4,8
	18,89		381	1,3
60	0,93		101	37,8
	1,69		113	1,2
	8,83	10,11	225	19,0
	10,77	12,13,15	255	0,2
	11,03		259	0,5
	12,02		274	1,0
	13,73		301	30,6
	14,10		307	1,0
	14,89		319	0,5
	17,2		355	0,5
	17,39		358	6,4
	18,87		381	1,3
90	0,94		102	87,9
	1,75		114	0,2
	5,79		177	0,2
	7,85		209	0,2
	8,88	10,11	225	3,7
	10	12,13,15	243	1,5*
	11,07		259	0,4
	12		274	2,1*
	13		289	1,1*
	14		305	1,1*
	15,09		322	0,3
	17		352	1,3*
120	0,84		100	69,5
	8,89	10,11	225	6,7
	9,0		227	1,9
	9,92		241	1,0
	12,05		275	2,0
	12,23		277	11,6
	14,23		309	1,0
	15,09		322	1,2
	17,24		355	0,2
	17,43		358	4,9

*: Alıkonma süresindeki toplam bileşimi gösterir.

Tablo 9. Odun-su süspansiyonunun HCOOH katalizörü ile 350 °C'de zamana bağlı olarak elde edilen yağların alıkonma süreleri ile % bileşimi

Reaksiyon süresi (dak.)	Alıkonma süresi (dak.)	Pik No	Kaynama noktası (°C)	% Bileşim
15	0,79		99	91,3
	8,83	10,11	225	2,2
	13,69		300	1,0
	14,03		305	0,5
	15,0		321	1,0
	17,26		356	4,0
30	1,73		114	3,8
	2,36	9	124	2,4
	5,35		170	1,5
	7,8		208	3,2
	7,92		210	3,2
	8,79	10,11	224	49,2
	10,99	12,13,15	258	1,7
	11,99		274	3,9
	13,69		300	20,7
	17,3		356	10,4
45	7,49		204	5,8
	8,81	10,11	224	43,4
	9,75		239	4,0
	11,96		273	13,0
	14,82		318	2,4
	15,02		321	2,4
	17,27		356	29,0
60	4,5		157	4,8
	5,89		179	0,6
	7,89		210	6,0
	8,79	10,11	224	38,9
	9,59		236	1,3
	9,69		238	1,0
	9,74		239	2,0
	10,2	12,13	246	1,0
	10,67	12,13,15	253	0,7
	10,98	12,13,15	258	1,2
	11,95		273	15,3
	12,65		284	2,3
	13,03		290	1,0
	13,43		296	0,9
	14,05		306	1,0
	14,24		309	1,0
	14,61		315	2,7
	14,81		318	1,6
	15,02		321	1,7
	16,08		337	0,9
	17,1		353	1,0
	17,29		356	12,3
	17,42		358	0,8

Tablo 10. Odun tozu ve talaşın HCOOH katalizörü ile elde edilen yağların alıkonma süreleri ile % bileşimi

Odunun yükleme şekli	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (dak.)	Alıkonma süresi (dak.)	Pik No	Kaynama noktası (°C)	% Bileşim
Odun tozu	350	30	5,14		167	2,7
			5,83		178	1,2
			7,75		208	2,9
			7,87		210	3,7
			8,74	10,11	223	63,6
			9,72		238	1,1
			10,97	12,13,15	258	1,5
			11,97		273	5,5
			13,69		300	8,0
			14,04		306	1,1
			14,81		318	0,9
			15,06		322	0,9
			17,28		356	6,9
Talaş	250	120	8,81	10,11	224	14,6
			10,69	12,13,15	253	1,5
			10,95	12,13,15	258	1,2
			11,94		273	3,0
			13,63		299	65,3
			14,01		305	2,0
			14,8		317	0,9
			15,01		321	1,1
			17,09		353	0,8
			17,26		356	9,6
Talaş	300	90	7,83		209	1,6
			7,93		211	3,5
			8,8	10,11	224	66
			9,77		239	2,0
			10,99	12,13,15	258	1,4
			11,98		274	7,2
			14,82		318	1,6
			15,03		321	2,7
			17,28		356	14,0
Talaş	350	30	5,97		180	1,4
			8,17	10,11	214	2,2
			8,31	10,11	216	1,4
			9		227	28,3
			9,99		243	0,5
			10,58	12,13,15	252	0,6
			10,84	12,13,15	256	1,0
			11,21		262	2,0
			12,2		277	7,4
			13,27		294	1,3
			13,86		303	22,0
			14,26		309	2,8
			14,75		317	1,1
			14,9		319	0,5
			15		321	3,7*
			16		336	3,2*
			17		352	14,5*
			18		367	6,1

*: Alıkonma süresindeki toplam bileşimi gösterir.

Tablo 11. Odun-su süspansiyonunun çeşitli katalizörler ile 250 °C'de 60 dakikada elde edilen yağların alıkonma süreleri ile % bileşimi

Katalizör tipi	Alıkonma süresi (dak.)	Pik No	Kaynama noktası (°C)	% Bileşim
HCOOH	8,88	10,11	225	41,0
	12,08		275	2,6
	13,73		301	24,5
	15,09		322	5,2
	17,31		357	26,6
K ₂ CO ₃	8,86	10,11	225	21,5
	9,56		236	6,1
	9,65		237	8,6
	10,28	12,13	247	4,2
	10,6	12,13,15	252	22,7
	11,01		258	2,8
	12,02		274	8,2
	13,75		301	1,4
	14,07		306	1,4
	15,05		321	8,2
	17,3		356	14,9
Na ₂ CO ₃	8,01	10,11	211	1,4
	8,65	10,11	222	12,3
	8,82	10,11	224	25,5
	10,99	12,13,15	258	1,0
	11,97		273	7,7
	14,02		305	3,1
	15,01		321	1,7
	17,08		353	3,5
	17,24		355	41,2
	18,8		380	2,5
Katalizörsüz	8,87	10,11	225	35,9
	13,71		301	15,3
	15,04		321	11,2
	17,29		356	37,5