

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SELÜLOZUN SUYUN KRİTİK ALTI VE KRİTİK ÜSTÜ ŞARTLARINDA
HİDROTERMAL DÖNÜŞÜMÜ**

Selen GÜLBAY

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2009

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SELÜLOZUN SUYUN KRİTİK ALTI VE KRİTİK ÜSTÜ ŞARTLARINDA HİDROTHERMAL DÖNÜŞÜMÜ

Selen GÜLBAY

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali SINAĞ

Bu tez çalışmasında selüloz kritik altı (225°C ve 300°C) ve kritik üstü sıcaklıkta (375°C) hidrotermal dönüşüme uğratılmış ve ayrıca 375°C de farklı katalizörler (K₂CO₃, HZSM-5, silika destekli Ni) varlığında hidrotermal dönüşüm deneyleri yapılarak ürün dağılımında katalizör ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Deneyler kesikli sistemde (Parr Company) yapılmıştır. Sulu fazlar yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), GC-MS ve toplam organik karbon analiziyle incelenmiştir. Sulu fazda bulunan ve suda çözünen önemli bileşikler asetik asit, formik asit, glikolik asit, aldehitler, fenoller, furfurallardır. Hidrotermal dönüşüm deneyleri sonucunda elde edilen katı fazların morfolojilerinin nasıl değiştiğini incelemek için orijinal selüloz ve diğer katı fazlar taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Ayrıca katı fazlara FT-IR analizi yapılarak da yapıda bulunan fonksiyonel gruplar incelenmiştir. Çalışmada selüloz kullanılmasının nedeni, selüloz içeren biyokütle ile yapılan çalışmalarda yapıdaki minerallerin, metallerin vb bileşenlerin meydana gelen reaksiyonları katalitik olarak etkileyerek ürün dağılımında bir farklılığa neden olup olmadığının karşılaştırma yapılarak incelenmesini sağlamasıdır.

Ocak 2009, 88 sayfa

Anahtar Kelimeler: Selüloz, Süperkritik su, katı parçacıklar, sulu faz

ABSTRACT

Master Thesis

HYDROTHERMAL CONVERSION OF CELLULOSE UNDER SUB- AND SUPERCRITICAL WATER CONDITIONS

Selen GÜLBAY

Ankara University

Graduate School of Naturel and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali SINAĞ

In this study, hydrothermal treatment of cellulose is performed at sub- (225°C, 300°C) and super- critical temperature (375°C). The effect of various catalysts (K_2CO_3 , HZSM-5, Ni on silica) on the product distribution is also investigated. Experiments are carried out in a batch reactor (Parr Company). The aqueous phases are characterized by high performance liquid chromatography (HPLC), GC-MS and total organic carbon analyzer (TOC). The main intermediates in the water soluble fraction are acetic acid, formic acid and glycolic acid, aldehydes, phenol and phenol derivatives, furfurals. The morphological changes of the solid particles obtained at the end of the experiments are investigated by SEM analysis for the possible evaluation of these particles in the adsorption purposes and Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) for analyzing the functional groups of compounds. The reason why cellulose is used during the experiments, is to investigate whether there is a catalytical effect of constituents of cellulosic biomass such as metals, minerals etc on the product distribution.

Jan. 2009, 88 pages

Key Words: Cellulose, Supercritical Water, Solid particles, Aqueous phase

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumun belirlenmesinde ve bütün lisansüstü eğitimim sırasında daima teşvik ve güvenini hissettiğim, desteğini ve yardımlarını hiç esirgemeyen, fikirleri ile beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Ali SINAĞ’a (A.Ü.F.F. Öğretim Üyesi) teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimi 106M412 nolu proje ile destekleyerek çalışma sırasında kullandığım laboratuvar malzemeleri ile deney sisteminin temininin gerçekleştirilmesinde gerekli maddi desteği sağlayan TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu nezdinde Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu’na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimime karar vermemde en önemli kişi olan ve her zaman tecrübeleri ve öğütleriyle bana yardımcı olarak hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ’ye (A.Ü.F.F. Öğretim Üyesi), çalışma ortamını sağlayarak çalışmalarımızı desteklediği için Prof. Dr. Muammer CANEL’e (A.Ü.F.F. Dekanı) sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmamda analizlerimin yapılmasında katkısı olan Almanya Karlsruhe Araştırma Merkezi araştırmacılarından Dr. Andrea KRUSE ve ekibine, çalışmam sırasında maddi manevi tüm yardımlarından dolayı laboratuvar arkadaşlarıma, bana her konuda her şekilde destek olan değerli arkadaşım Burçin USKAN’a ve beni yetiştirip bugünlere gelmemi sağlayan değerli anneme, babama ve sevgili kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması “Çeşitli Biyokütlelerin Piroliz ve Hidrotermal İşlemlerle Değerli Kimyasallara Dönüşümlerinin İncelenmesi (TÜBİTAK Proje No:106M412)” konulu proje ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Mühendislik Araştırma Grubunca desteklenmiştir.

Selen GÜLBAY

Ankara, Ocak 2009

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
1.1 Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Dünyadaki Durumu	4
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1 Enerji.....	8
2.2 Yenilenemeyen Enerji Kaynakları	10
2.3 Yenilenebilir Enerji Kaynakları	10
2.4 Biyokütle	14
2.4.1 Biyokütleye uygulanan dönüşüm yöntemleri	15
2.4.1.1 Yanma	16
2.4.1.2 Gazlaştırma.....	16
2.4.1.3 Sıvılaştırma	17
2.4.1.4 Piroliz	17
2.4.1.5 Kritik üstü akışkan ekstraksiyonu	17
2.5 Kritik Üstü Koşullarda Bulunan Su.....	21
2.5.1 Kritik üstü suyun özellikleri.....	22
2.5.1.1 Karışabilirlik	23
2.5.1.2 Dielektrik sabiti	23
2.5.1.3 İyonlar çarpımı.....	24
2.5.1.4 Taşınım özellikleri	24
2.5.1.5 Radikallerin çarpışma sıklığı	25
2.6 Biyokütlenin Hidrotermal Dönüşümü ve Uygulamaları	25
2.7 Deneylerde Kullanılan Katalizörlerin Genel Özellikleri	28
2.7.1 Potasyum karbonat (K_2CO_3).....	28
2.7.2 Silika destekli nikel katalizörü.....	29
2.7.3 Asidik katalizör: HZSM-5	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31

3.1 Saf Selüloza Uygulanan İşlemler	31
3.1.1 Nem miktar tayini	31
3.1.2 Kül miktar tayini.....	32
3.1.3 Uçucu madde miktar tayini.....	32
3.1.4 Termal analiz.....	33
3.1.5 Elementel analiz	34
3.2 Kritik Üstü Su Ekstraksiyon Sistemi	35
3.3 Deneyin Yapılışı.....	37
3.4 Sulu ve Katı Fazın İncelenmesinde Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	38
3.4.1 Gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (GC-MS)	38
3.4.2 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC).....	39
3.4.3 Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	40
3.4.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1 Sulu Fazın Karakterizasyonu	42
4.1.1 Basit şeker içeriği	45
4.1.2 Furfural içeriği	49
4.1.3 Fenol içeriği.....	54
4.1.4 Organik asit içeriği.....	58
4.1.5 Aldehit içeriği	63
4.1.6 Toplam organik karbon (TOK) içeriği	65
4.1.7 Sulu fazın yüzde karbon içeriği	67
4.2 Katı Faz Karakterizasyonu	70
4.2.1 Katı verimleri	70
4.2.2 Katı fazın SEM-EDX analizleri	72
4.2.3 Katı fazın FT-IR analizi.....	77
5. SONUÇLAR	80
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ.....	88

SİMGELER DİZİNİ

5-HMF	5-Hidroksimetilfurfural
ASTM	American Society for Testing and Materials
DA	Dihidroksiasetaldehit
DAC	Diamond Anvil Cell
EDX	Enerji dağılımı X Işınları Analizi
Er	Eritroz
EİE	Elektrik İşleri Etüt İdaresi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
FU	Furfural (2-furaldehit)
Fr	Fruktoz
GA	Gliseraldehit
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
Gl	Glikoz
HPLC	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
HZSM-5	Zeolit
KBr	Potasyum bromür
LG	Levoglikosan
MF	Metilfurfural
MPa	Megapaskal
NIST	National Institute of Standards and Technology
Pc	Kritik basınç
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
Tc	Kritik Sıcaklık
TGA	Termogravimetrik Analiz
TOK	Toplam Organik Karbon
TSE	Türk Standardları Enstitüsü
WDX	Dalgaboyu Dağılım X Işınları Analizi
UTES	Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Enerji kaynakları	8
Şekil 2.2 Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin yıllık enerji tüketimi	11
Şekil 2.3 Katı-sıvı-gaz kritik üstü akışkan faz diyagramı (Özden 1999).....	18
Şekil 2.4 Kritik üstü akışkanın kritik değerlere gelmesinde oluşan durumalar	19
Şekil 2.5 Selülozun dönüşüm sonu ürün dağılımı a) kesikli sistem b) sürekli sistem	20
Şekil 2.6 Biyokütlenin hidrotermal dönüşümündeki ürün olasılıkları	22
Şekil 2.7 Selüloz-su sisteminin faz davranışları	26
Şekil 2.8 Selülozun hidrotermal dönüşümünde oluşan reaksiyonlar ve ürünler	27
Şekil 3.1 Selülozun termogravimetrik analizi	34
Şekil 3.2 Hidrotermal dönüşüm deneylerinde kullanılan 4570/80 serisi yüksek basınç/yüksek sıcaklık reaktörü	35
Şekil 4.1 Selüloz hidrolizinin reaksiyon modeli	43
Şekil 4.2 Selüloz hidrolizinin temel mekanizması	44
Şekil 4.3 Selülozun 225 °C, 300 °C ve 375 °C’de 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının glikoz ve fruktoz içeriği.....	45
Şekil 4.4 Selüloz kritik altı ve kritik üstü sıcaklıklarda bozunmasından oluşan glikozun epimerizasyon mekanizması	46
Şekil 4.5 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C ve 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki glikoz ve fruktoz içeriği.....	48
Şekil 4.6 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) sıcaklıklarda 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki furfural bileşiklerinin dağılımı (5-HMF: 5-Hidroksimetilfurfural, FU: Furfural, MF: Metilfurfural)	50
Şekil 4.7 Glikozdan 5-HMF oluşumu	51
Şekil 4.8 Fruktozdan furfuralların oluşumu	52
Şekil 4.9 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen furfural bileşiklerinin dağılımı (5-HMF: 5-Hidroksimetilfurfural, FU:Furfural,MF: Metilfurfural)	53
Şekil 4.10 Silika destekli nikelin etki mekanizması	54
Şekil 4.11 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C,300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının fenol içeriği	54
Şekil 4.12 Furfural bileşiklerinden oluşan fenol türevleri	55
Şekil 4.13 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki fenol içeriği.....	56
Şekil 4.14 Fenolün hidrojenasyon reaksiyonu	57
Şekil 4.15 Fenollerin HZSM-5 katalizörü varlığında bozunması	58
Şekil 4.16 Selüloz çözeltilerinin kritik altında (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının asit içerikleri.....	58
Şekil 4.17 Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein mekanizmasına göre	

glikolik asit oluşumu	59
Şekil 4.18 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki asit miktarları.....	60
Şekil 4.19 Monosakkaritlerin (i) Lobry de Bruyn–Alberda van Ekenstein düzenlenmesi, (ii) retro-aldol kondenzasyonları ile dönüşümleri.....	61
Şekil 4.20 Gliseraldehitin (13) hidrotermal dönüşümü sonucunda oluşan ürünler.....	62
Şekil 4.21 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C,300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının aldehit içerikleri.....	63
Şekil 4.22 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının aldehit içerikleri	64
Şekil 4.23 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225 °C, 300 °C) ve kritik üstü (375 °C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının Toplam Organik Karbon içeriği	65
Şekil 4.24 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki Toplam Organik Karbon içeriği	66
Şekil 4.25 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen sulu fazın % C içeriği	68
Şekil 4.26 Selüloz ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C, 240 bar ’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen sulu fazın % C içeriği	69
Şekil 4.27 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C,300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen katı verimleri	70
Şekil 4.28 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki katı verimleri	71
Şekil 4.29 Selülozun hidrotermal dönüşümünden ele geçen katıların SEM analiz sonuçları.....	72
Şekil 4.30 Selülozun 375 °C de katalizörler varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen katı fazların SEM analizleri.....	74
Şekil 4.31 Selüloz çözeltilerinin kritik altında (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen katı fazların FTIR spektrumları.....	77
Şekil 4.32 Selülozun katalizör içeren çözeltilerinin 375 °C, 240 bar ’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen katı fazların FTIR spektrumları	78
Şekil 5.1 Selülozun hidrotermal dönüşüm ürünlerine deney şartlarının etkisi	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli	6
Çizelge 2.1 Dünya enerji tüketimi (http://www.bp.co.uk)	9
Çizelge 2.2 Dünya enerji üretimi (http://www.bp.co.uk)	9
Çizelge 2.3 Yenilenebilir kaynaklarının kimya endüstrisindeki uygulamaları	13
Çizelge 2.4 Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünleri ve kullanım alanları	16
Çizelge 3.1 Selülozun elementel analiz sonuçları	35
Çizelge 3.2 Hidrotermal dönüşüm deneylerinde kullanılan sistemin özellikleri	36
Çizelge 4.1 Sulu fazda oluşan furfural çeşitleri	49
Çizelge 4.2 Orijinal selülozun ve kritik altı ve kritik üstü sıcaklıklardaki hidrotermal dönüşümden elde edilen ve SEM analizleri yapılan katıların EDX sonuçları	73
Çizelge 4.3 Selülozun kritik üstü sıcaklıkta farklı katalizörlerle yapılan hidrotermal dönüşümünden elde edilen katıların EDX analiz sonuçları	76

1.GİRİŞ

Enerji her alanda insanoğlunun en önemli ihtiyacıdır. Enerji kullanımı 1970’li yıllardan bu yana en önemli konulardan birisidir. Dünya genelinde tarihte oluşan petrol krizlerinden sonra enerji korunumu ve kullanımına yoğun olarak ilgi gösterilmeye başlanmıştır. Artan nüfus, sanayileşme ve teknolojinin yaygınlaşması ile enerji tüketimi oldukça artmakta fakat gelecekte doğabilecek sorunlar yüzünden mümkün olan en alt düzeyde tutulmak istenmektedir.

Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık olarak % 4–5 oranında artmaktadır. Buna karşılık bu ihtiyacı karşılamakta olan fosil yakıt rezervi ise çok daha hızlı bir şekilde tükenmektedir. Şu anki enerji kullanım koşulları göz önüne alınarak yapılan en iyimser tahminlerde bile en geç 2030 yılında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceği ve ihtiyacı karşılayamayacağı görünmektedir. Kömür için şu anki rezervlerle yaklaşık 80–100 yıl, doğalgaz içinse yine yaklaşık 100–120 yıllık bir kullanım süresi tahmin edilmektedir (<http://www.meteoroloji.gov.tr/index.aspx>).

Ayrıca fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını da son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmış, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyonlarca dolar zarara yol açan sel/fırtına gibi doğal afetlerin gözle görülür biçimde artmasına sebep olmuştur.

Fosil yakıtlar içindeki karbon ve karbonlu bileşikler yanma sonucu CO₂ veya CO gazlarını ortaya çıkarmaktadır. Yine yakıt içerisinde eser miktarda bulunan kurşun, kükürt gibi elementler yanma sıcaklığında oksijen ile birleşerek insan sağlığı açısından önemli tehdit oluşturan bileşikler (SO_x, PbO, NO_x...) oluşturmaktadır. Bu yanma ürünleri atmosfere bırakılmakta ve atmosfer içerisinde birikmektedir. Fotosentez, çürüme gibi tabii dönüşümler bu birikime engel olabilse de, aşırı yakıt tüketimi kısa süreli bir birikime neden olmaktadır. Atmosfer içinde biriken yanma gazları güneş ve yer arasında tabii olmayan katman meydana getirmekte, insan ve bitki hayatı üzerinde negatif etkiye neden olmaktadır. Sera Etkisi (Isı enerjisinin karbondioksit gibi gazlar

tarafından emilip atmosferde alıkonmasıyla ortaya çıkan ısı artışı) olarak da bilinen bu etki bugün önemle üzerinde durulan bir kavramdır.

Sera etkisini azaltmak için gösterilen çabalar Kyoto protokolü ile dünya kamuoyunun dikkatine sunulmuştur. Kyoto Protokolü, sera etkisi yaratan gazların salınımını sınırlamayı ve azaltmayı hedefleyen uluslararası bir anlaşmadır. Bu protokol, 11 Aralık 1997 tarihinde Japonya'nın Kyoto kentinde düzenlenen bir zirvede oluşturulmuştur. Protokol, 9 Mayıs 1992'de New York'da kabul edilen, İklim Değişikliğine Yönelik Birleşmiş Milletler Çerçeve Sözleşmesi'nin belirlediği ilkelere dayanmaktadır.

Protokol'e taraf olan devletler başta ulusal ekonomilerinin ilgili sektörlerinde enerji etkinliğini iyileştirmeye, sera etkisi yaratan gazların salınımını sınırlamaya ve azaltmaya yönelik önlemler almaktadır. Buna bağlı olarak sera gazı etkisi yaratan (karbondioksit ve metan gibi) gazların salımında 2012 yılına kadar, 1990 yılındaki düzeyinden toplam yüzde 5,2 oranında bir azalma sağlamakla yükümlü olduklarını kabul etmektedir.

(<http://www.meteoroloji.gov.tr/index.aspx>).

Protokol ancak 2005 yılı Şubat ayında 55 ülkenin protokole onay vermesi ile yürürlüğe girebilmiştir. Ancak, atmosfere en fazla sera gazı salan Amerika Birleşik Devletleri protokolün dışında kalmıştır.

Enerji üretmek amacıyla fosil yakıtların yakılması sonucu açığa çıkan gazların çevre dengesine olan olumsuz etkileri ve yeryüzündeki fosil yakıt kaynaklarının hızla tükenmesi; bir taraftan alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesini, diğer taraftan da mevcut kaynakları korumak için enerjinin daha etkin kullanılmasını yani enerji tasarrufunu teşvik etmektedir.

Ülkemizde enerji politikalarında yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek ve bu konularda teknolojiler geliştirmek yerine, enerji gereksinimini ithalatla karşılama yoluna gidilmektedir. Bu bakımdan, atıkların üretim potansiyellerinin anaerobik

parçalanma koşullarının ve uygun üreteç türünün belirlenmesi ve konuyla ilgili çalışmaların desteklenerek anaerobik arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi gerekir.

Bir enerji kaynağı olarak biyokütle yenilenebilir ve en bol bulunan bir kaynaktır. Ayrıca biyokütle fotosentez yoluyla atmosferdeki karbondioksiti sabitler.

Endüstriyel anlamda biyokütle, yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış biyolojik maddelerden yakıt elde edilmesi ya da diğer endüstriyel amaçlarla kullanılması ile ilgilidir. Yaygın olarak, biyoyakıt elde etmek amacı ile yetiştirilen bitkiler ile lif, ısı ve kimyasal elde etmek üzere kullanılan hayvansal ve bitkisel ürünleri ifade eder. Biyokütleler, bir yakıt olarak yakılabilen organik atıkları da içerir. Buna karşın, coğrafi etkilerle değişikliğe uğramış, kömür, petrol gibi organik maddeleri içermez. Genellikle kuru ağırlıkları ile ölçülürler.

Biyoyakıtlar; biyoetanol, biyodizel ve biyogazlarla ilgilidir. Biyokütle elde etmek üzere, şeker kamışı, şeker pancarı, mısır, darı, arpa, keten tohumu, ayçiçeği, kolza, soya fasulyesi gibi pek çok değişik bitki yetiştirilebilir. Petrol bağımlılığını azaltma ve küresel ısınma ile mücadelede yenilenebilir yakıtların artan önemi nedeniyle biyokütle üretimi büyüyen bir endüstri haline gelmiştir. Biyokütleler de, petrol ve kömür gibi, güneş enerjisinin depolanmış halidirler. Bitkiler güneş enerjisini fotosentez aracılığıyla tutarlar.

Bitkiler havadaki karbondioksiti fotosentez yoluyla kullandığı için, biyoyakıtların yakılması, dünya atmosferinde net karbondioksit artışına teorik olarak neden olmaz. Bu nedenle, pek çok insan, atmosferdeki karbondioksit miktarının artışına engel olabilmek için, fosil yakıtlar yerine biyoyakıtların kullanılması gerektiği görüşünü savunmaktadır.

Türkiye nüfusu ve ticari potansiyeli hızla artan bir ülkedir. Enerji kaynakları konusunda dışa bağımlı ülkeler kategorisine giren Türkiye'nin, bu durumdan kurtulabilmesi için kendi öz kaynaklarını daha etkin biçimde kullanmasını sağlayacak politika ve projeler üretmesi gerekmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları bakımından oldukça yüksek bir potansiyele sahip olan ülkemizin söz konusu kaynaklardan en etkin ve rasyonel biçimde

yararlanmasını sağlamak için kamu yatırımlarını artırmasının yanı sıra özel sektör yatırımlarını da bu alana kaydırması elzemdir. Ayrıca insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlı etkileri açısından büyük tehdit oluşturan fosil kaynaklı yakıtların kullanımına sınırlama getirilmesi ülkemiz açısından çok önemlidir. Bunun dışında elde edilecek olan yeni ve kullanışlı enerji kaynakları sayesinde sanayiye büyük ölçüde artı değer sağlanacak ve Türk firmalarının yabancı firmalar karşısındaki rekabet edilebilirliği de bu yolla artmış olacaktır (http://www.kto.org.tr/dosya/rapor/yen_enerji_kay.pdf).

1.1 Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Dünyadaki Durumu

Türkiye'de tüketilen birincil enerjinin % 39'u petrol, % 27'si kömür, % 21'i doğal gaz ve % 13'ü büyük oranda hidroelektrik ve diğer yenilenebilir kaynaklardan karşılanmaktadır. Enerji tüketimimizde ithalatın payı ise, yaklaşık % 70'tir. Enerjideki dışa bağımlılığımızın oranının, 2030'a kadar yaklaşık aynı düzeyde seyredeceği, buna karşın ithalatın mutlak değerinin hızla artacağı hesaplanmaktadır. Ülkemizde yılda yaklaşık 30,6 milyon ton petrol (ürünü) tüketilmektedir (sivil tüketim). İthal edilen ham petrol miktarı 23,5 milyon ton (2005 yılı), rafinerilerimizde işlenen ham petrol miktarı 25,5 milyon ton, yerli üretim ise 2,2 milyon tondur. Bir diğer ifadeyle, rafinerilerimizde işlenen ham petrolün sadece % 8,6'sı yerli üretimle karşılanabilmektedir. Ülkemizin önemli yenilenebilir kaynakları rüzgar, güneş ve jeotermaldir.

Güneş potansiyeli açısından coğrafi konumu nedeniyle şanslı ülkelerden sayılan ülkemizde Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün güneşlenme süresi ve ısınım şiddeti ölçümleri üzerinde EİE tarafından yapılan çalışmaya göre, Türkiye'nin yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat ve ortalama toplam ısınım şiddeti 1,311 kWsaat/metre-kare-yıl olarak hesaplanmıştır.

Ülkemiz rüzgar potansiyeli açısından da şanslı ülkeler arasındadır. EİE'nin ölçüm istasyonlarından elde edilen ortalama rüzgar hızlarına göre potansiyelin yoğun olduğu Marmara, Ege, Güney Doğu ve Doğu Akdeniz bölgelerinde gerçekleştirilmesi önermektedir.

Enerji Bakanlığı verilerine göre, elektrik üretimi amaçlı kullanılabilecek (görünür ve mümkün) toplam jeotermal potansiyelimiz 4,500 MW/yıl, termal amaçlı kullanılabilecek toplam potansiyelimiz ise 31,000 MW/yıldır.

Bu enerji talebinin yaklaşık yüzde 80'lik kısmı fosil yakıtlardan karşılanırken, fosil kaynaklar içerisindeki en büyük talep artışının da doğal gazda olması beklenmektedir. Bununla birlikte, fosil yakıtların (kömür, doğalgaz, petrol) fazla kullanımı sonucunda yoğun olarak atmosfere salınan-karbondioksit (CO₂) başta olmak üzere sera gazları, güneş ışınlarının atmosferde daha çok tutulmasına ve yeryüzü sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Önümüzdeki 20 – 25 yıllık dönemde Avrupa Birliği ülkelerinin genel enerji tüketimi içerisinde ise petrolün ağırlığının süreceği, ayrıca doğalgaz kullanımında da önemli bir artış olacağı öngörülmektedir. Bu süreçte geçiş ülkesi konumundaki Türkiye'nin de önemi artmaktadır.

Türkiye'nin kömür rezervi ile jeotermal enerji potansiyeli, dünya kaynak varlığının % 1'i civarındadır. Petrol ve doğalgaz rezervleri son derece kısıtlıdır. Türkiye'nin hidroelektrik enerji potansiyeli, dünya toplam potansiyelinin yüzde 1'i, Avrupa toplam potansiyelinin ise % 16'sı civarındadır. Hidroelektrik potansiyelimizin % 70'e yakın kısmı henüz değerlendirilememektedir (Kılıç 2008).

Çizelge 1.1' de Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli gösterilmiştir (V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 2004).

Çizelge 1.1 Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli

Kaynaklar	Brüt	Teknik	Kullanılabilir
Hidrolik Enerji			
(MW)	107500	53750	34862
(milyar kWh/Yıl)	430	215	124,5
Jeotermal Enerji			
Isı (MW)	31500	7500	2843
(Mtep/Yıl)		5,4	1,8
Elektrik (MW)	4500	500	350
(milyar kWh/Yıl)			1,4
Güneş Enerjisi			
Isı+Elektrik (MW)	111500x10 ³	1400000	116000
(milyar kWh/Yıl)	977000	6105	305
(Mtep/Yıl)	80000	500	25
Rüzgar Enerjisi			
Elektrik (MW)	220000	55000	20000
(milyar kWh/Yıl)	400	110	50
Biyokütle			
Klasik (Mtep)	30	10	7
Modern (Mtep)	90	40	25

Türkiye’de klasik biyokütle, yani odun ve tezek, enerji üretiminde önemli bir orana sahiptir. 1995 yılı verilerine göre odun yaklaşık % 30 ve tezek % 10 oranında enerji üretimi içinde pay almaktadır. Ancak, son yıllarda azalan ormanlar ve hayvancılıkta görülen gerileme ile doğal gaz, kömür gibi ithal ürünlerin artması bu oranları azaltmaktadır. Modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliği açısından önem taşımaktadır. Birçok ülke bugün kendi ekolojik

koşullarına göre en uygun ve en ekonomik tarımsal ürünlerden alternatif enerji kaynağı sağlamaktadırlar. Türkiye de bu ekolojik yapıya sahip ülkeler arasındadır (Ateş 2001).

Türkiye’de enerji ormancılığı yönünden ekonomik değeri yüksek ve hızlı büyüyen yerli ağaç türleri arasında, akkavak, titrek kavak, kızılağaç, kızılçam, meşe, dişbudak, fıstık çamı, karaçam, sedir ve servi ağaçlarını saymak mümkündür. Türkiye ortamında yetişecek yabancı kökenli ağaçlar arasında ise okaliptüs, papulus euramericana, pinus pinaster, acacia cynophilla gibi türleri sayılabilir. Burada kavak, söğüt gibi oldukça fazla su isteyen ağaçların yanı sıra, oldukça kurak alanlarda yetişebilecek ağaçlara da önem verilmesi gerekmektedir.

Enerji üretimine yönelik olarak, modern biyokütle çevrim teknolojilerinin de kullanıldığı, çalışmalar küçük ölçekli olarak 1993 yıllarından sonra başlamıştır. Bunlara örnek olarak mischantus ve tatlı sorgum bitkileri üzerinde yapılan çalışmalar gösterilebilir. Etanolü Türkiye de taşıtlarda benzine seçenek olarak rahatlıkla kullanmak olanaklıdır. Ayrıca, hava kirliliğinden büyük ölçüde etkilenen birçok şehirde, biyokütle ve bunlardan türetilen yakıtların kullanılması ile kükürt dioksit ve benzeri zararlı gazların büyük ölçüde azalacağı da açıktır ([http:// www.youthforhab.org.tr](http://www.youthforhab.org.tr)).

Türkiyede biyokütle enerjisinin brüt potansiyeli teorik olarak 135 – 150 Mtep/yıl olarak hesaplanmakla birlikte, kayıplar düşüldükten sonra net değerin 90 Mtep/yıl olacağı tahmin edilmektedir (Atılğan 2000).

Tarım ve hayvancılığın önemli bir sektör olduğu ülkemiz, hayvan atıkları açısından zengin bir potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların % 25 – 30’u gübre olarak, % 20 – 25’i tezek yapımında kullanılmakta ve geri kalanı ise kullanılmamaktadır. Türkiyede biyokütle nitelikli kaynak olarak odun ve tezek kullanılmaktadır.

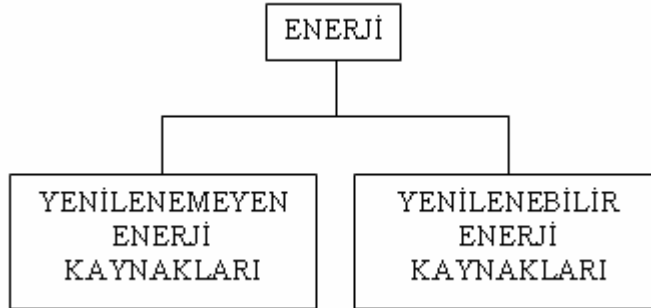
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Enerji

Son yıllarda hızlı sanayileşme, nüfus artışı, kentleşme ve yaşam düzeyinin yükselmesi gibi etkenler yalnız Türkiyede değil, dünyada da enerji tüketimini arttırmış, bu da fosil enerji kaynaklarının hızla tükenmesine ve dolayısıyla çevre kirliliğine yol açmıştır. Dünyada enerji tüketimi 1900 yıllarının başlarında 2×10^{18} J iken 1998 yılında 17 kat artarak $3,4 \times 10^{20}$ J değerine ulaşmıştır. Bütün bunların sonucu olarak gerek bu enerji açığını karşılamak gerekse çevre kirliliğini azaltmak için dünyada biyokütle çalışmalarına büyük hız verilmiştir.

İnsanların ihtiyaçlarının karşılanmasında ve gelişmenin sağlıklı olarak sürdürülmesinde gerekli olan enerji özellikle sanayi, konut ve ulaştırma gibi sektörlerde kullanılmaktadır.

Enerji iki ayrı kategoride ele alınmaktadır (Şekil 2.1)



Şekil 2.1 Enerji kaynakları

1999 yılı itibariyle 8,58 milyar ton petrol eşdeğeri enerji tüketilmiş ve bu tüketimin % 75'i fosil yakıtlardan sağlanmıştır. Petrol, doğalgaz ve kömürün bu tüketimde payları sırasıyla % 39,4, % 23,0 ve % 22,4'tür. Hidroelektrik, nükleer ve diğer kaynaklardan üretilen elektrik enerjisi, birincil enerji üretimi içinde % 7,1, % 6,6 ve % 0,7'lik paylarla dördüncü, beşinci ve altıncı sırada gelmektedir (Anonim 2003). Dünyadaki enerji tüketiminin kıtalara göre dağılımı Çizelge 2.1-2.2'de özetlenmiştir

Çizelge 2.1 Dünya enerji tüketimi (<http://www.bp.co.uk>)

Bölge	Petrol (Mtep)	Doğal Gaz (Mtep)	Kömür (Mtep)	Nükleer (Mtep)	Hidroelektrik (Mtep)	Toplam (Mtep)
Kuzey Amerika	1093,2	686,3	612,7	201,1	133,9	2727,3
Orta ve Güney Amerika	216,6	98,6	17,7	4,7	127,8	465,5
Avrupa ve Avrasya	942,3	975,7	535,9	285,3	174,3	2913,7
Ortadoğu	214,9	200,4	8,6	-	3,0	426,8
Afrika	120,5	60,1	97,2	3,0	18,8	299,6
Asya Pasifik	1049,1	310,9	1306,2	104,7	137,5	2908,4
Dünya Toplamı	3636,6	2331,9	2578,4	598,8	595,4	9741,1
% Pay	37,4	23,9	26,4	6,2	6,1	100

Çizelge 2.2 Dünya enerji üretimi (<http://www.bp.co.uk>)

	Yıllık üretim (Mtep)	% pay
Petrol	3429,8	40
Doğal gaz	1930,2	22,6
Kömür	1998,4	23,4
Nükleer	552,8	6,4
Hidroelektrik	600,0	7,6
Toplam	8511,2	100

2.2 Yenilenemeyen Enerji Kaynakları

Dünyada hala kullanılan enerji kaynaklarının başlıcaları, birincil enerji kaynakları olarak bilinen petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtlardır. Yenilenemeyen yakıtlar halen dünya enerji talebinin % 77'sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında % 74 olacağını öngörmektedir.

Dünyanın yıllık enerji tüketim artışı % 5 civarındadır. Dünyanın yıllık ortalama nüfus artış oranı ise % 2,2' dir. % 5'lik yıllık tüketim artışı her 14 yıllık dönemde enerji talebini ikiye katlamaktadır (Anonim 2001).

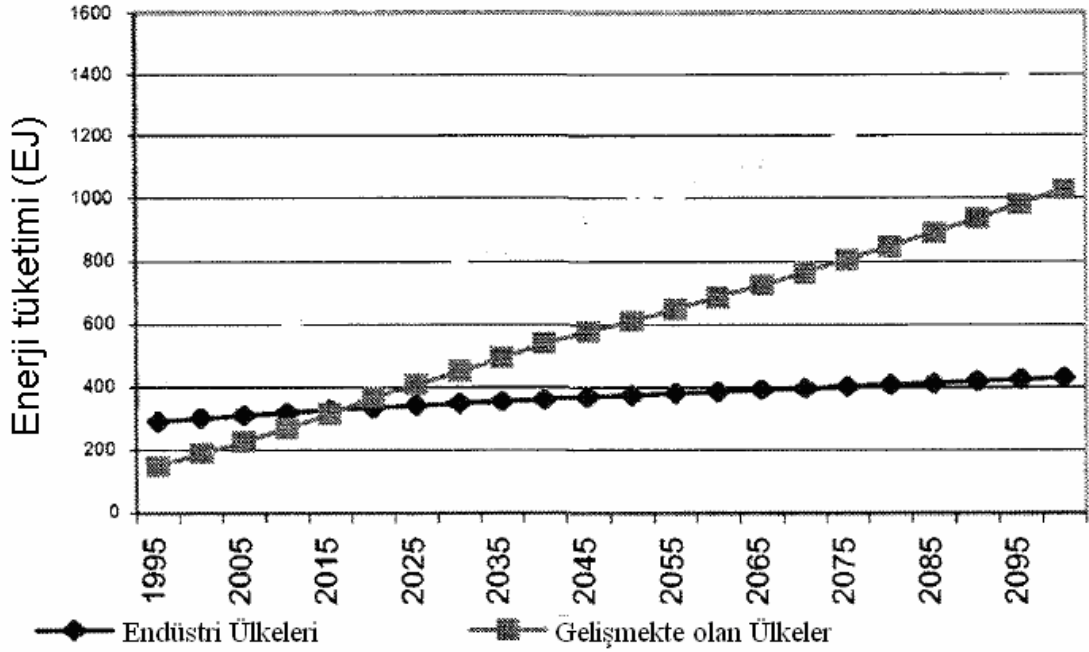
2.3 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Petrol rezervlerinin azalmasıyla dünya toplumlarının alternatif enerji kaynaklarına yönelme zorunluluğu vardır. Bu yönelimdeki gecikmenin yakın gelecekte dünyamız için büyük bir enerji krizinin doğmasına neden olacağı çeşitli kaynaklarca öngörülmektedir.

Önümüzdeki 10 yılın sonlarına doğru gelişmiş veya gelişmekte olan tüm ülkelerin problemi enerji olacaktır. Enerji; su, kıtlık, çevre, iklim korunması, iletişim ve teknoloji gibi ikincil problemlerin çözülmesinde başı çeken bir konu olduğundan hayati önem taşımaktadır. Bugün dünyamızın karşı karşıya kaldığı bu sorunun temiz enerji yani çevre dostu enerji kaynaklarıyla çözülebileceği çok sayıda çalışma ile ortaya konmuştur (Saka 2001, Demirbaş 2001, Xiaohong 2005, Calvazara 2005, Lu 2006). Bu bağlamda yenilenebilir enerji kaynakları güneş, rüzgar, dalga, jeotermal kaynaklar, hidrojen ve biyokütle olarak sayılmaktadır.

Dünya nüfusu her 12 – 15 yılda 1 milyar artmaktadır. Örneğin 2050 yılında dünya nüfusu şimdiki büyüme oranına göre 10 milyar civarında olacaktır. Bilim ve teknolojinin bu sorunlar karşısında geliştirmek istediği strateji, artmakta olan dünya nüfusunun ihtiyacı olan enerji ihtiyacının karşılanması üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Son iki yüzyıldır görülüyor ki enerji kaynaklarının kullanılmasında ve gelişmesinde önemli bir artış vardır. Enerji tüketiminin kişi başına olan miktarının artması ülkenin gelişmesiyle orantılıdır, enerji konuları ve politikası enerji ihtiyacının artmasıyla doğrudan ilgilidir. Gelişmekte olan ülkelerde kişi başına düşen enerji tüketiminin gelecek yıllarda da artarak devam edeceği beklenmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin yıllık enerji tüketimi

Uzun dönemli projeler göstermektedir ki petrol fiyatlarında meydana gelecek artış, biyoyakıtlara yönelmeyi zorunlu kılacaktır. Enerji bitkileri ve biyokütlenin maliyetinin daha düşük olması, tekrardan üretilebilir olması ve çevreye zararının olmaması bakımından var olan enerji kaynağı sorununa bir alternatif olmaları beklenmektedir. Bunun yanı sıra güneş, rüzgar, jeotermal vb diğer yenilenebilir enerji kaynakları da gittikçe önem kazanmaktadır.

Enerji ihtiyacını gidermek ve devamlılığını sağlamak için anahtar konular;

- Yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanılması,

- Fosil kaynaklarının kullanımını en aza indirmek için de yenilenebilir enerji kullanımının geliştirilmesi,
- Sera gazlarının zararlı etkisinden dünya atmosferinin korunması ve kirlenmeye yol açan sera gazlarının salınımı konusunda gerekli önlemlerin alınması,
- Yenilenebilir enerji kaynaklarının yaşama geçirilmesi ve kullanımı için etkili bir politika izlenmesi ve finansal kaynak sağlanmasıdır.

Dünyada doğal döngü sonucu sürekli meydana gelebilen kaynaklardan (güneş, rüzgar, dalga, biyokütle vb) elde edilen enerjiye yenilenebilir enerji denir. Yenilenebilir kaynaklarının en önemli özelliği kullanımları sonrasında tekrar aynı miktarda oluşmaları ve aynı oranda enerji elde edilebilmesini sağlamalarıdır.

Yenilenebilir enerji hem gerçek anlamda sürdürülebilir olmasıyla hem de kaynak arama gelişiminde başka kapılar açmasıyla toplumlara potansiyel bir güç sağlamış ve enerji gereksinimine düşük maliyet ve geniş üretim alanıyla bir çözüm oluşturmuştur. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı enerji amaçlı kullanılmayan dünya üzerindeki kırsal bölgelerin de değerlendirilmesi açısından da önemli bir katkı sağlamaktadır (Sheer 2004).

20.yüzyılın sonlarına gelirken sürdürülebilir gelişme büyük önem kazanmıştır. 21.yüzyılda da araştırmacılar minimum enerji tüketimi ve hammaddelerle çevreye uygun yollarla yapılabilecek üretim ürünlerini geliştirmektedir. Yaşam boyunca petrol kaynaklı ürünlerin çevreyi kirletmeksizin ve zarar vermeksizin insanlar tarafından kullanılması olanaksızdır. Bu yüzden ekolojik, sosyal ve ekonomik ölçüde esas olan sürdürülebilir kaynakları kullanarak ihtiyaca göre çevreye yararlı ürünler kullanılması hedeflenmektedir.

Yenilenebilir hammaddeler sanayi maddeleri olarak, ısı, enerji, elektrik akımı ve yakıt üretimi için kullanılabilir. Seçilip ayrılan bitkiler sanayi ve enerji kullanımı için hammadde olarak çeşitli ürün üretiminde de kullanılabilir.

Selülozik maddeler, katı ve sıvı yağlar, nişasta ve şeker, rafine edilmiş lifler gibi ürün grupları yenilenebilir hammadde ve enerji üretimi için üzerinde önemle durulması gereken hammaddelerdir.

Selülozun dışında nişasta en önemli organik kimyasal hammaddedir. Selüloz içeren biyokütlelerin yanı sıra mısır, buğday, patates gibi bitkiler de nişasta içeren önemli kaynaklardır. Çeşitli yenilenebilir kaynakların kimya endüstrisindeki uygulamaları Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Yenilenebilir kaynaklarının kimya endüstrisindeki uygulamaları

Endüstri bitkisi	Hammadde	Son ürün
Kolza tohumu, kuşüzümü, hardal, ayçiçeği	Bitkisel yağlar	Kozmetik, yağlayıcı, hidrolik yağ, Kalıplama yağı, motor yağı, vites yağı, Zincir yağı, çözücü, deterjan
Ketentohumu	Ketentohumu yağı	Boya, vernik, saydam yarı saydam mürekkep, yumuşatıcı, linolyum
Mısır, buğday, buruşuk bezelye, patates	Nişasta	Kağıt, mukavva, tekstil ürünleri, sac kaplama, deterjan
Şeker pancarı, şeker akdarı	Şeker	Sac kaplama, deterjan, mukavva, medikal ilaç
Keten, kenevir	Lifler, kenevir yağı	Selüloz, Tekstil, kağıt, yalıtım malzemesi, kalıplama malzemesi, yün ipliği, kozmetik
Yalancı safran, çivit boyası, boya kökü	Boya	Boya ve vernik
Odun	Selüloz lifi, odun	Kağıt, mukavva, sigara filtresi, selüloz, yapı malzemesi, mobilya, oyuncak
Şeker pancarı, patates, mısır, tahıl	Şeker, nişasta	Biyoetanol(motor yakıtı) , katkı maddesi
Kolza	Kolza tohumu yağı	Biyodizel, doğal dizel yakıtı

2.4 Biyokütle

Biyokütle yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük uygulama potansiyeline sahip bir maddedir. Biyokütle enerji teknolojisi kapsamında odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya v.b), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, v.b), elyaf bitkileri (keten , kenaf, kenevir, sorgum, vb.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b), hayvansal atıklar ile şehirsel ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir. Biyokütle yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu, elektrik üretilebilen, taşıtlar için yakıt elde edilebilecek stratejik bir enerji kaynağıdır. Yenilenebilir kaynaklar içerisinde her iklimde yetiştirilebilmesi, çeşitli dönüşüm teknolojileri ile farklı enerji türlerinin elde edilebilmesi gibi avantajlara sahip bir kaynak olan biyokütle gerek ülkemiz gerekse dünya ülkeleri açısından ayrı bir öneme sahiptir. Dünya enerji kaynaklarının % 14' ünü daha şimdiden biyokütle enerjisi oluşturmaktadır ve geleceğin temel enerji kaynaklarından biri olacağı öngörülmektedir (Saka 2001).

Biyokütle yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı her türlü yeşil bitki ve hayvan atıkları gibi organik madde kaynakları olarak tanımlanabilir. Biyokütle enerjisi ise biyokütlenin yanmasıyla ve yakıtı dönüştürülmesi ile açığa çıkan enerjidir.

Organik madde ihtiva eden artıkların mikrobiyolojik yönden değerlendirilmesi hem çevre kirliliğine yol açmaması hem de temiz enerji üretimi sağlaması bakımından önem taşımaktadır (<http://www.ekoses.com/ekolojikyasamportali>).

Biyokütlenin bol bulunması, her yerde yetiştirebilmesi, çevrenin korunmasına katkısı, elektrik, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt üretimine imkan vermesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağıdır.

Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırabiliriz.

Bitkisel kaynaklar olarak orman ürünlerini 5–10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji (C₄) bitkilerini sayabiliriz. C₄ bitkilerinin en önemli özelliklerinden biri atmosferdeki karbondioksit molekülünü soğurabilmesidir. Kurumsal olarak dünyanın her yanında C₄ bitkisi yetiştirildiğinde atmosferdeki karbondioksit oranının düşmesi nedeniyle sera etkisinin azalması sağlanabilecektir. Enerji bitkileri olan tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanabilmekte ve kuraklığa karşı daha dayanıklı kalabilmektedir. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir.

Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eşittir. Biyokütle türlerinin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir.

Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermentasyonu ile üretilen biyogazın dünyada kullanımı da oldukça yaygındır.

Biyogaz üretiminden sonra elde edilen fermente gübrenin, fermente olmamış gübreyle oranla % 20–25 daha verimli olduğu belirtilmektedir. Ülkemizde biyogaz üretim potansiyeli 2,8–3,9 milyar m³ olarak belirlenmiştir (www.youthforhab.org.tr).

2.4.1 Biyokütleye uygulanan dönüşüm yöntemleri

Biyokütle birçok farklı yöntem kullanılarak yararlı enerji türlerine dönüştürülebilir. Dönüşüm yönteminin seçimini etkileyen faktörler biyokütle tipi ve miktarı, çevre standartları, ekonomik koşullar ve özel proje faktörleridir. Birçok durumda elde edilmek istenen enerji formu, izlenecek yolu belirleyen etmendir. Bunu sırasıyla erişilebilir biyokütle çeşitleri ve miktarları izler. Biyokütle dönüşüm yöntemlerini; fiziksel

dönüşümler, biyolojik dönüşümler ve kimyasal dönüşümler olarak üç ana grup altında toplayabiliriz (Parikka 2004).

Biyokütle dönüşümü için uygulanan dört ana termokimyasal (ısı) yöntem vardır. Bunlar yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Hepsinde farklı reaktörler kullanılmakta ve farklı işletim koşullarında çalışılmaktadır. Bunların sonucunda ise farklı özelliklere sahip ürünler elde edilmektedir (Bridgwater 1991).

Çizelge 2.4 Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünleri ve kullanım alanları

Dönüşüm Teknolojileri	Birincil Ürünler	Kullanım Alanları
Piroliz	Sıvı Gaz Katı	Sıvı Yakıt Yakıt Gazı Katı Yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı Yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt Gazı
Yanma	Isı	Isıtma

2.4.1.1 Yanma

Biyokütlenin doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntem olmasına karşın, son yıllarda verimi yükseltmek için yeni yakma sistemleri geliştirilmektedir. Özellikle biyokütle ile çalışan termik santral yapımında akışkan yataklı sistemler alışlagelmiş yakma sistemlerinin yerlerini almaktadır. Hemen her türlü biyokütle kaynağını doğrudan yakma olanağı bulunmaktadır. Ancak, nem oranı yükseldikçe elde edilen ısı değeri azalmaktadır (www.gap-dogu-kalkinma.com).

2.4.1.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Bu işlem sırasında denetimli bir şekilde yakıt

hücrelerine verilen hava ile biyokütle yakılır ve çıkan ürünler arasında hidrojen, metan gibi yanabilir gazların yanı sıra karbon monoksit, karbondioksit ve azot gibi gazlar da bulunur. Biyokütle gazlaştırmasının çevreye ciddi bir zararı yoktur. Biyokütle içindeki kükürt miktarı göz ardı edilebilecek kadar azdır (www.gap-dogu-kalkinma.com).

2.4.1.3 Sıvılaştırma

Biyokütlenin yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta sıvı ürünlere dönüştürüldüğü ısıtma işlemi sıvılaştırma denir. Sıvılaştırmanın diğer ısıtma işlemlerinden farkı reaksiyonların basınç altında ve çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesidir (Doğru 1997).

Biyokütlenin sıvılaştırılması, biyokütleden sıvı yakıtların ve çeşitli kimyasalların üretilmesi için uygulanan yöntemlerden birisidir. Sıvılaştırmada ana ürün yüksek ısıtma değerli, düşük oksijen içerikli ve kararlı bir yapıya sahip olan sıvıdır (Düzenli 2002).

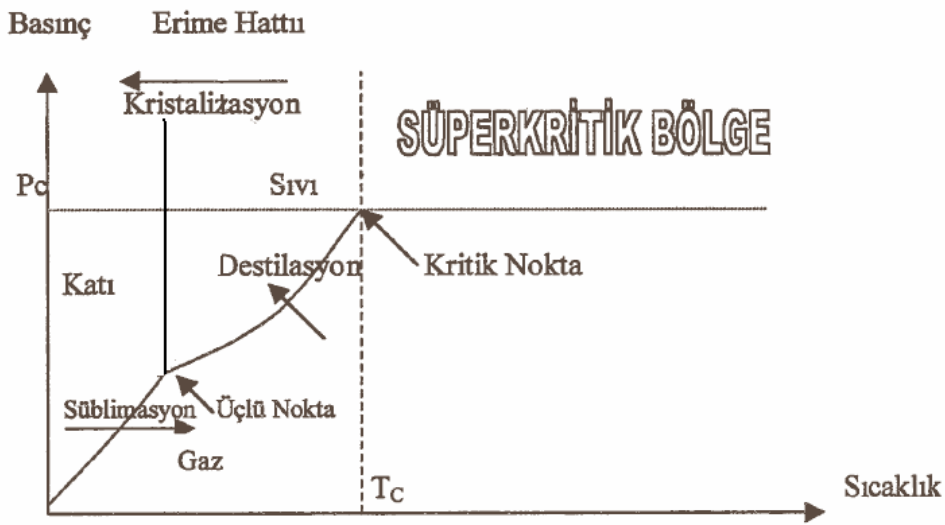
2.4.1.4 Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Piroliz yöntemi, birçok çözücü, kimyasal madde ve yakıtın ticari üretiminde kullanılmaktadır. Geleneksel pirolizde, biyokütle bileşenleri yavaş, tersinmez bir ısıtma bozunmaya uğratılır. Yavaş piroliz genellikle artıkok elde etmek için kullanılır. Hızlı (flash) ve ultra piroliz yöntemleri genellikle yüksek sıvı ürün verimi elde etmek amacıyla kullanılırlar (Yaman 2004).

2.4.1.5 Kritik üstü akışkan ekstraksiyonu

Son yirmi yılda, kritik üstü akışkan ekstraksiyonu artan bir ilgi ile bilinen ekstraksiyon yöntemlerine karşı ilginç ve alternatif bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Kritik üstü akışkan ekstraksiyonu, destilasyon, Sokslet, sıvı ekstraksiyon ve sıvı kromatografisi gibi diğer yöntemlerle başarılabilen reaksiyonları sağlayan yeni bir yöntemdir. Bu yöntemde çözücü tüketimi ve basamak sayısı azalmakta, analiz süresi kısalmaktadır.

Çözücü tüketimi hacminin azaltılması sadece yüksek fiyatlardan kaçınmak açısından değil, çevre problemi bakımından da önemlidir. Kritik üstü akışkanların en önemli özelliği çözme gücünün, yoğunluktaki değişimler yolu ile kontrol edilebilmesidir. Farklı polarite ve molekül boyutu olan bileşikler tek bir kritik üstü akışkan kullanımı ile ekstrakte edilebilmektedir. Ayrıca, kritik üstü akışkanda moleküllerin difüzyon katsayıları normal bir sıvı ortamındakinden daha fazla olmasından dolayı kritik üstü akışkan ekstarksiyonu hızı yüksektir. Bu yöntem kolaylıkla otomatikleştirilebilmekte ve kromatografik ve spektrofotometrik tekniklerle birleştirilebilmektedir.



Şekil 2.3 Katı-sıvı-gaz kritik üstü akışkan faz diyagramı (Özden 1999)

Sıcaklık ve basınç değerleri, kritik sıcaklık ve basınç değerlerinin üzerinde bulunan ve özellikleri sıvı ile gaz arasında değişen akışkanı kritik üstü akışkan olarak adlandırabiliriz (Şekil 2.3). Kritik basıncın (P_c) üzerinde bir basınçta tutulan bir sıvının bazı özellikleri (yoğunluk, vizkozite vb.) sıcaklığın yavaş yavaş artırılması ile değişir, bu da kritik üstü akışkanın oluşumunu sağlar. Benzer şekilde kritik sıcaklığın (T_c) yukarısına ısıtılan gaz, yavaşça artan basınçla kritik üstü akışkanı oluşturur (Castro *et al.* 1994). Kritik sıcaklık ve basınca gelindiğinde sıvı ve gaz tek bir faz oluştururlar (Şekil 2.4)



Şekil 2.4 Kritik üstü akışkanın kritik değerlere gelmesinde oluşan durumalar

Kritik üstü bölgede çözme gücü yoğunluğun doğrusal fonksiyonudur. Yoğunluk sabit sıcaklıkta artan basınçla kuvvetlice artar, sabit basınçta artan sıcaklıkla azalır. Kritik üstü akışkan, bir sıvının yoğunluğuna ($0,1$ ve $1,0 \text{ gml}^{-1}$ arasında) ve onun karakteristik çözme gücüne sahiptir. Böylece çözme gücü sıcaklık ve/veya basınç ayarlaması ile değiştirilebilir. Difüzyon, sıvı haldekinden daha yüksektir. Viskozite, sıvı haldekinden daha düşük, gaz halinde ise 400 atm gibi yüksek basınçlardan bile biraz daha yüksektir. Kritik üstü akışkanın bu fiziksel özellikleri kütle transferinin hızlı olmasını sağlar. Böylece, sıvı ekstraksiyonu yoğunlukla birkaç saatten birkaç güne kadar sürerken kritik üstü akışkan ekstraksiyonu 10 ile 60 dakika arasında sonlanır (Castro *et al.* 1994; Riekkola *et al.*, Via *et al.* 1993).

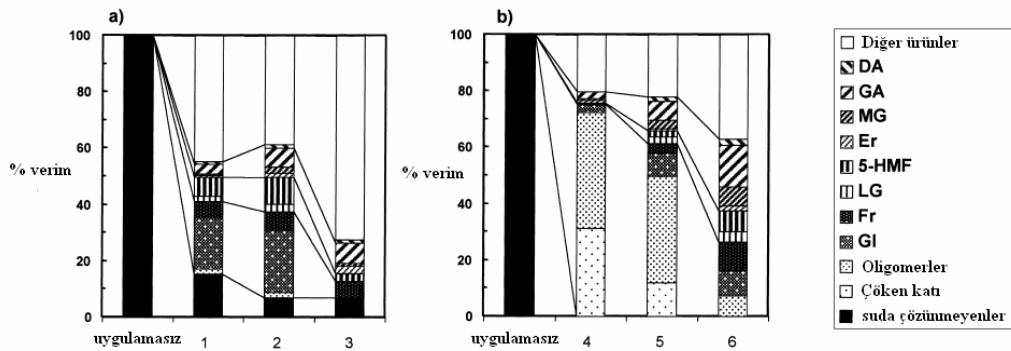
Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü için kullanılan kritik üstü ekstraksiyon yöntemi gittikçe biraz daha önem kazanmaktadır. Biyokütle dönüşümü ilk zamanlarda sakkarifikasyon ardından da fermentasyon yöntemleriyle yapılarak kimyasalların sentezi gerçekleştirilebiliyor ve biyokütleden değerli kimyasalların elde edilmesinde asit katalizörlü karbonhidratların hidrolizi veya enzimatik sakkarifikasyon uygulaması yapılıyordu. Fakat reaktörün asitten dolayı korozyon sorunu ve enzimatik işlemlerin maliyetinin fazla olmasından dolayı son yıllarda katalizörsüz kritik altı ve kritik üstü su uygulamaları geliştirilmiştir (Sakaki *et al.* 1996a,b, Walsum *et al.* 1996).

Suyun kritik noktadaki değerleri 374°C sıcaklık ve $22,1 \text{ MPa}$ basınçtır. Kritik üstü su ekstraksiyonu ile hidrotermal dönüşüm işlemi hem sürekli (flow) hem de kesikli (batch) olmak üzere iki ayrı şekilde uygulanır.

Sürekli sistem sulu çözelti pompalama bölümü ve çözücü pompalama bölümü olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. Bunların yanı sıra kritik üstü uygulama tüpü ve soğutma sistemi de bulunur. Çözelti pompalama sisteminde maddenin sulu çözeltisi devir pompasına gönderilir ve rutin olarak karıştırılır. Böylece çökelek oluşmaz ve sabit derişimde tutulur. Daha sonra numune reaksiyonun oluşacağı tüpe enjekte edilir. Tüp 1 cm uzunluğundadır ve ayarlanan basınca enjekte işlemi ile ulaşır. Daha sonra numune çözücü pompasında hazırlanan kritik üstü su reaksiyon tüpüne gönderilir ve yeterli su tüpten geçtikten sonra sistem soğutulur. Bu işlem oldukça kısa sürelidir yaklaşık en fazla 1 – 5 dakika arasında değişmektedir (Ehara and Saka 2002). Elde edilen çözelti heterojen haldedir ve çökelek ihtiva eder.

Kesikli sistemde basınç ve sıcaklık ayarı manuel olarak yapılır ve reaktörün içindeki basınç sıcaklıkla birebir ilgilidir. Kesikli sistem uygulaması sonucunda heterojen bir çözelti elde edilir. Bu çözelti süzme işlemi ile suda çözünenler ve çözünmeyenler olarak ikiye ayrılır.

Elde edilen sulu çözelti analizinde her iki sistemde hem hidroliz ürünleri hem de piroliz ürünleri bulunur. Piroliz ürünlerinden kasıt ilk parçalanma ürünlerinin alt ürünlere dönüştüklerinde meydana gelen bileşiklerdir. Sürekli sistemin uygulanan süresinin kısa olması nedeniyle elde edilen sulu çözelti kesikli sisteme göre daha fazla oluşan hidroliz ürünlerini ihtiva eder. Örneğin Ehara ve Saka'nın (2002) selülozla her iki sistemde yapmış oldukları çalışma sonrasında elde ettikleri ürün dağılımı Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5 Selülozun dönüşüm sonu ürün dağılımı a) kesikli sistem b) sürekli sistem

Şekil 2.5’den de görüldüğü gibi kesikli sistemde yapılan hidrotermal dönüşüm sonrasında sulu fazda oligomerlerden çok daha fazla diğer alt ürünler meydana gelmiştir. Bu sonuçlar ışığında pirolitik ürünlerin sıvı çözeltideki dağılımlarının incelenmesi açısından bu çalışmada kesikli sistem kullanılmıştır.

Kritik üstü akışkan ekstraksiyon teknolojisi her geçen gün biraz daha yaygınlaşmakta ve gelişmektedir. Her iki sistemin kullanımı kendine göre önem taşımaktadır. Endüstride özellikle bitki ekstraktları elde etme, etanol sentezi gibi uygulamaları bulunmaktadır.

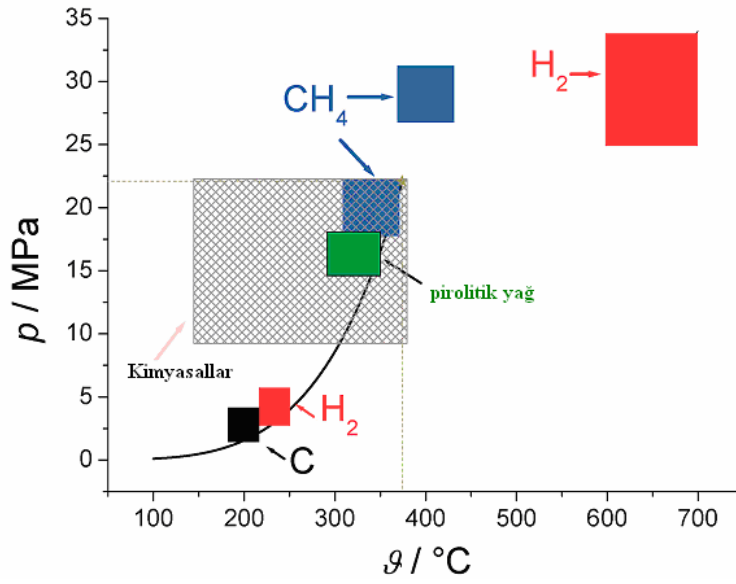
2.5 Kritik Üstü Koşullarda Bulunan Su

Biyokütle dönüşümlerinde çözülmesi gereken en önemli sorun biyolojik atıklar ve % 50 ve % 80 oranında su içeren enerji bitkileri gibi yaş biyokütlelerin kullanım şekilleridir. Bu atıklar tarımdan, yiyeceklerden, endüstriyel sulu atıklardan, biyoenerji üretim yöntemlerinden meydana gelmektedir.

Hidrotermal dönüşüm sırasında biyokütlenin kuru olmasına gerek yoktur. Aksine su bu sistemde hem reaktif hem de reaksiyon ortamını oluşturur. Hızlı hidrolitik bozunma ile düşük sıcaklıklarda yüksek gaz verimi elde edilir ve istenmeyen kok oluşumu önlenir. 600°C sıcaklık ve 30 MPa basınçta biyokütlenin hidrotermal dönüşümünden yüksek verimde hidrojen eldesi literatürde ortaya konmuştur (Kruse 2008).

Aşağıda verilen farklı hidrotermal yöntemlerle biyokütle dönüşümü sağlanabilir;

- Hidrotermal karbonizasyon ile yüksek kalitede karbon mikrokürelere sahip kok üretilir.
- Hidrotermal sıvılaştırma ile viskoz yağ elde edilebilir.
- Hidrotermal gazlaştırma ile hidrojen ve metan üretimi yapılabilir.



Şekil 2.6 Biyokütlenin hidrotermal dönüşümündeki ürün olasılıkları

Şekil 2.6'da verilen kritik altı ve kritik üstü değerler arasında kalan bölgelerde sulu fazda daha çok değerli kimyasallar meydana gelir. Bunun yanı sıra az miktarda H_2 , CH_4 gazları, pirolitik yağ ve katı tanecikler de meydana gelmektedir. Gaz ürünlerin veriminin artması sıcaklığın artmasıyla doğru orantılıdır.

Biyokütle farklı bileşimlerde birçok değişik bileşik içermektedir. Böylece, kimyasal üretim sahası biyokütle ile başlamasa da, biyokütleden kimyasal üretimi bu yöntemlerle başlamıştır.

Reaksiyon ortamı olarak su kullanılması yani biyokütle dönüşümünde hidrotermal yöntemlerin uygulanması oldukça ilgi çeken bir konu olmuştur. Burada kritik şartlardaki suyun özelliklerindeki değişimler önemli rol oynamaktadır.

2.5.1 Kritik üstü suyun özellikleri

Kritik üstü suyun reaksiyon ortamındaki özellikleri oldukça önemlidir. Bu özellikler Kruse and Dinjus'un (2007) çalışmasında iki bölüm olarak özetlenmiştir. Bu özellikler karışılabilirlik, dielektrik sabiti, iyonlar çarpımı, taşınım özellikleri, radikallerin çarpışma

sıklığı ve dipol moment şeklinde sınıflandırılabilir. Bu özelliklere dayanarak çıkan sonuçta kritik üstü değerlerde kullanılan hiçbir çözücü özelliklerini su gibi güçlü hale getirememektedir (Kruse and Dinjus 2007).

2.5.1.1 Karışabilirlik

Normal koşullarda (T: 25 °C, p: 0,1 MPa) su hidrokarbonlarla ve gazlarla az miktarda karışabilirken tuzlar için çok iyi bir çözücüdür çünkü yüksek dielektrik sabitine (78,5) ve yüksek yoğunluğa (997 kg/m³) sahip bir çözücüdür. Kritik sıcaklık ve basınca yaklaştıkça bağıl dielektrik sabiti 10 civarına düşer. Sıcaklığın artmasıyla bu değer daha da düşmektedir. Böylece kritik üstü su düşük yoğunluğa sahip olduğundan anorganik tuzlar gibi türler için zayıf çözme gücüne sahiptir. Diğer bir deyişle kritik üstü su birçok organik bileşikle ve gazların tamamıyla karışabilir özelliktedir. Sonuçta kritik üstü sıcaklıkta suyun çözme gücü yoğunluğuna ve sıcaklığına bağlıdır. Çeşitli organik bileşikler ve gazlarla kritik üstü suyun tamamen karışabilir olması kritik üstü suyu organik bileşiklerin homojen reaksiyonları için mükemmel bir çözücü yapmaktadır. Fazlar arası sınırın olmaması reaksiyonun hızlı olmasını sağlamaktadır.

Kritik sıcaklığının altında bulunan su bazen çok iyi karışabilirlik göstermese de organik bileşikleri çözme özelliği gösterir. Bu durum bağıl dielektrik sabiti değeriyle ilişkilidir.

2.5.1.2 Dielektrik sabiti

Çözücünün özellikleri kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon hızını etkilemektedir. Yüksek bağıl dielektrik sabiti başlangıç durumuna göre geçiş durumunun polaritesini yükselterek reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürür. Reaksiyonun sıcaklık ve basınç değerleri değiştirilerek su için farklı dielektrik sabiti değerleri elde edilebilir.

Organik çözücülerde çözücünün etkinliği çözücünün bağıl dielektrik sabiti ile ifade edilmektedir. Kimyasal reaksiyonun sıcaklığı aktivasyon enerjisiyle, basınç ise aktivasyon hacmi ile alakalıdır.

Aktivasyon hacmi reaktiflerin ve aktifleşmiş kompleksin kısmi molar hacimlerinden farklıdır. Genellikle gerçek aktivasyon hacmi ve çözücüye bağlı aktivasyon hacmi olarak ikiye ayrılır. Gerçek aktivasyon hacmi genellikle küçüktür örneğin; C - C bağının kopması -20 mL/mol'dür.

Kritik üstü akışkanlar çok yüksek çözücü aktivasyon hacmine sahiptir bunun nedeni yoğunlukla farklılaşan özellikler ve yüksek sıkıştırılabilirlikten kaynaklanan dielektrik sabitindeki azalmadır.

2.5.1.3 İyonlar çarpımı

İyonlar çarpımı sıcaklığın 200 °C – 300 °C arasında değişimiyle az miktarda artar. Kritik sıcaklığın üstünde iyonlar çarpımı önemli ölçüde birden azalır fakat basınçla artar. Kritik üstü şartlarda bulunan suyun iyonlar çarpımının normal şartlardaki suya göre çok daha yüksek olması, ortamda bu şartlarda yüksek derişimde $[H_3O]^+$ ve $[OH^-]$ iyonları bulunduğundan suyun asit veya baz katalizörü rolü oynamasına neden olur.

2.5.1.4 Taşınım özellikleri

Kritik üstü su karışımlarının difüzyon hızı yüksek ve vizkozitesi düşüktür. Taşınım özellikleri ve karışabilirlik kimyasal reaksiyonlar için önemli parametrelerdir. Yüksek difüzyon ve düşük vizkozite, birçok madde ile karışabilirlik özelliğiyle birleşince kritik üstü su homojen, hızlı ve efektif reaksiyonlar için mükemmel bir ortam haline gelmektedir. Bu sebeplerden dolayı kritik üstü su heterojen katalizörlerle yapılacak reaksiyonlar içinde mükemmel bir reaksiyon ortamı sağlamaktadır. Kritik üstü su yüksek difüzlenebilirliği ile kütle geçişi kısıtlamasını, katalizör zehirlenmesini engeller.

2.5.1.5 Radikallerin arpışma sıklığı

Kritik üstü şartlarda suyun yüksek basınçlı bir ortamda bulunması küçük molekül kütleli serbest radikallerin reaksiyon hızlarını ve çarpışma sıklığını arttırmaktadır. Bu durum özellikle kritik üstü su ile yükseltgenme reaksiyonlarında önem taşımaktadır.

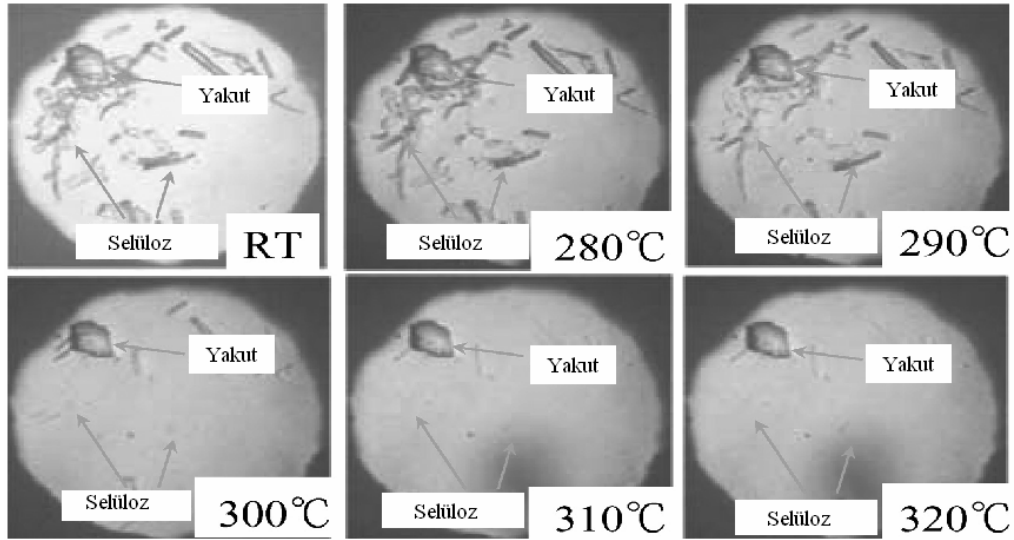
2.6 Biyokütlenin Hidrotermal Dönüşümü ve Uygulamaları

Bitkisel kaynaklı biyokütlelerin yenilenebilir bir kaynak olması büyük önem taşımaktadır. Bu sayede biyokütle sadece alternatif enerji kaynağı olmasının yanı sıra kimyasal sentez içinde önem taşımaktadır. Bu sebepten dolayı biyokütle gelecekte fosil kaynakların yerine kullanılabilecek en önemli alternatif kaynak olacaktır (Sasaki 1996a). Biyokütle fosil kaynaklara alternatif olabilme özelliklerinden dolayı enerji ve değerli kimyasalların üretiminde önemli bir potansiyele sahip hale gelmektedir. Biyokütlelerin kullanılarak kimyasal bileşiklerin sentezlenmesinde hidrotermal dönüşüm metodu yeni bir uygulamadır. Hidrotermal dönüşüm yöntemi kritik üstü suyun benzersiz değışen reaksiyon atmosferinden dolayı bilinen yollarla henüz sentezi başaramayan kimyasalların bile elde edilmesine imkan tanımaktadır (Savage *et al.* 1995, Savage 1999, Ikushima *et al.* 2002,). Bitkisel kaynaklı biyokütleler kütlece % 50 selüloz, % 20 hemiselüloz ve % 30 lignin içermektedir (Matsumura *et al.* 2006). Selüloz eter bağlarıyla bağlı glikoz birimlerinden oluşan bir biyopolimerdir. Selülozun önemli bir birimi olan glikozun da hidrotermal şartlar altında elde edilmesi yapılan uygulamalar arasındadır (Malaluan 1995). Glikozdan çeşitli değerli kimyasalların eldesi ve etanol sentezi yapılmaktadır. Asit varlığında yapılan uygulamalarda ise glikozdan meydana gelen furfural bileşikleri sentezlenerek poliamitlerin, poliesterlerin ve epoksitlerin yapımında kullanılmaktadır (Kabyemela *et al.* 1998). Selülozun hidrotermal dönüşümünden ayrıca diğeri önemli ara ürünler de meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda ise hidrojen, metan, etan gibi gaz ürünler meydana gelmektedir (Yu *et al.* 1993, Holgate *et al.* 1995). Bitkisel kaynaklı biyokütlelerin yapısında bulunan lignin yapısında eter bağlarıyla bağlı hidroksifenilpropan birimleri ve helezonik yapıda karbon karbon bağları bulunmaktadır. Böylece fenolik yapıli bileşikler

lignin dönüşümünden elde edilebilmektedir (Alder 1977). Ligninden vanilin üretimi de yapılabilmektedir (Matsumura *et al.* 2006).

Bitkisel kaynaklı biyokütlelerin üçte ikisinin selülozik bir yapı içermesinden dolayı kritik üstü su ortamında selülozun davranışı ilgi alanı haline gelmiştir. Selülozik bitkilerin dönüşümlerinde meydana gelebilecek reaksiyonların ve oluşabilecek bileşiklerin daha kolay anlaşılabilmesi için selülozun model olarak seçilerek hidrotermal dönüşümündeki ürün gruplarının incelenmesi en önemli basamaktır. Bu alanda yapılan birçok çalışmanın temelleri bu konuda yoğunlaşmaktadır.

Selülozun kritik üstü uygulamalardaki parçalanması Adschiri *et. al* tarafından selülozun kritik üstü su ekstraksiyonunu DAC analizi ile gözlemlenmiştir. Grubun çalışmalarına göre selüloz suda çözünmeyen bir bileşiktir fakat kritik üstü suda çözünebilir hale gelmektedir (Adschiri and Arai 1999, Sakaki 1998, 2000). DAC analizi ile selülozun kritik üstü su ortamındaki faz davranışları incelenmiştir. Selüloz partikülleri yüksek sıcaklık ve basınçta hızlıca yok olur ve bu durumda homojen bir faz oluşturur. Sıcaklığın artışı devam ettikçe selülozun parçalanma hızı da artış gösterir (Şekil 2.7).

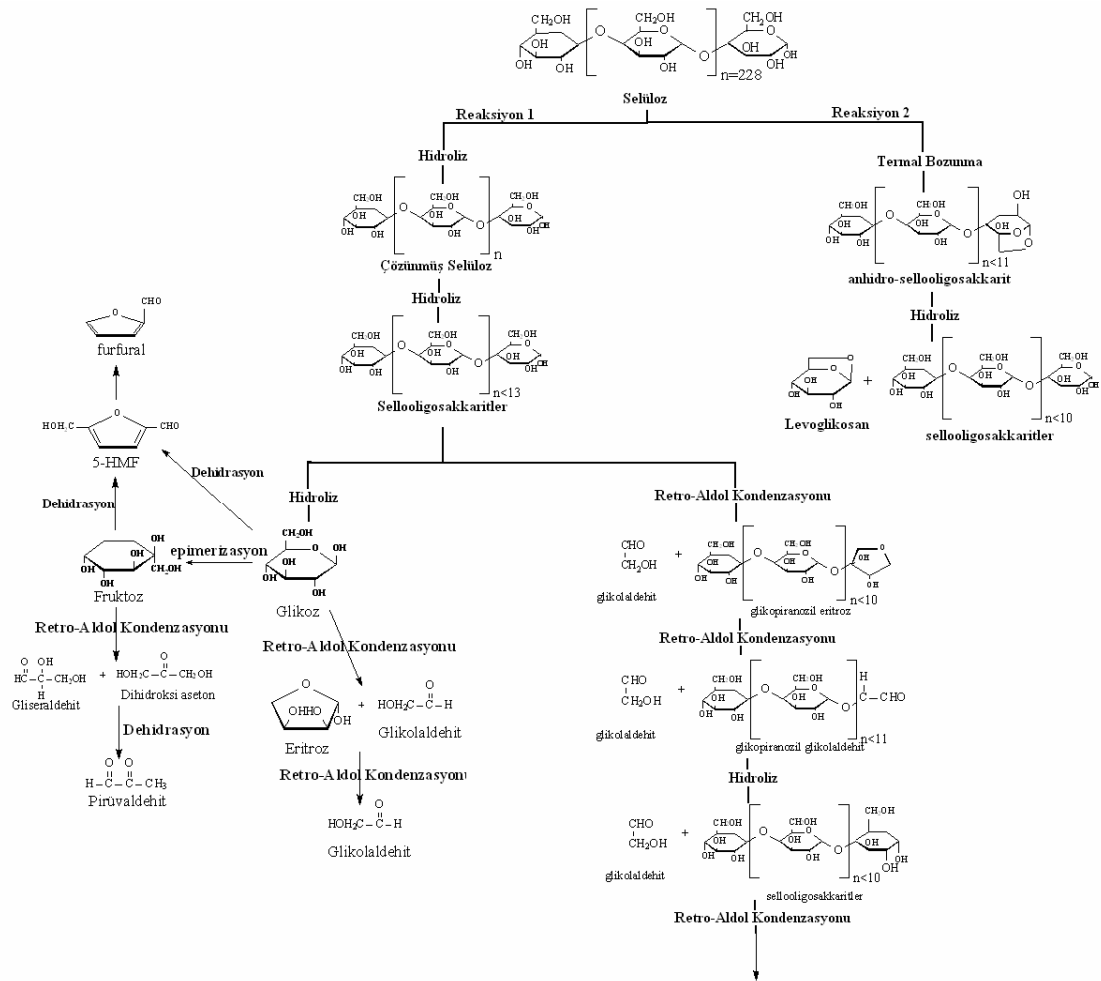


Şekil 2.7 Selüloz-su sisteminin faz davranışları

Bu sonuç gösteriyor ki; selülozun reaksiyon mekanizması heterojen hidrolizden homojen hidrolize doğru değişmektedir (Sasaki 2000).

Selülozun kritik üstü su ortamında gerçekleşen hidrolizindeki ürün dağılımı ilişkisini anlamak için Sasaki (2003b) hem kinetik hem de mekanistik bir çalışma yapmıştır. Buna göre selüloz;

1. Selülozun glikozit bağlarının pirolitik yolla kırılmasıyla son glikozun ayrılması ile olan dehidrasyon,
 2. Glikozit bağlarının çözünerek selülozun hidroliz olması
- şeklinde iki ana mekanizma ile depolimerize olmaktadır. Şekil 2.8’de oluşan ürünler ve reaksiyonların özeti verilmiştir.



Şekil 2.8 Selülozun hidrotermal dönüşümünde oluşan reaksiyonlar ve ürünler

Selülozun kritik üstü su ile hidrotermal dönüşümünde meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan bileşikler uzun süreli hidrotermal dönüşümlerde daha çok alt yani son ürünleri su fazında barındırırlar. Bu nedenle çalışmalarda şekilde görülen ara basamaklardaki bileşikler değil oluşan son ürünler incelenmiştir.

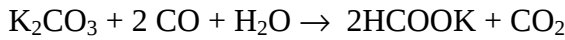
2.7 Deneylerde Kullanılan Katalizörlerin Genel Özellikleri

2.7.1 Potasyum karbonat (K_2CO_3)

Selüloz ve hemiselüloz gibi makromoleküllerin daha küçük moleküllü ürünlere bozunmasında K_2CO_3 gibi alkali tuzların katalitik etkisi dönüşüm esnasında meydana gelen CO varlığında ortaya çıkmaktadır (Appell *et al.* 1971 and Minowa *et al.* 1997). Bu dönüşüm sonucunda format iyonları oluşmaktadır.

Buna göre;

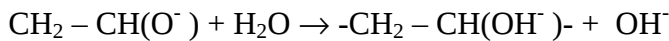
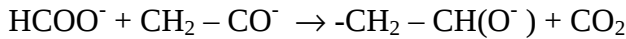
1) Potasyum formatın oluşumu



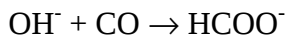
2) Karbonhidrattaki visinal (komşu karbona bağlı aynı gruplar) hidroksil gruplarının dehidratasyonu



3) Oluşan karbonil grubunun format iyonu ile indirgenmesi



4) Format iyonunun tekrar oluşumu



Yukarıda verilen mekanizmaya göre karbonattan oluşan format iyonu ile hidroksil gruplarının oluşturduğu ester dekarboksilasyona uğraması sonucunda deoksijenasyon

meydana gelmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi selüloz türü makromoleküller, dehidratasyon, dehidrojenasyon, dekarboksilasyon, halka açılması gibi reaksiyonlarla daha küçük bileşiklere ayrılırlar. Bu mekanizma ara ürünlerin oluşumu ve parçalanması sırasında alkali karbonatların katalitik etkisini açıklamaktadır.

2.7.2 Silika destekli nikel katalizörü

Silika ile desteklenmiş olan nikelin katalitik etkinliği birçok bilim adamı tarafından araştırılmaktadır. Ni metali, aktifliğini ve yüzey alanını arttırmak için silika üzerine tutturulmuştur.

Silika destekli Ni, Rh, Ru gibi katalizörlerin H₂ üretimi için seçicilikleri azken, alkan üretimi için seçicilikleri oldukça fazladır. Böylece bu katalizörler yakıt üretimi için efektif kullanılabilirler.

Silika destekli Ni katalizörü gaz ürünlerin oluşumunda C-C, C-H ve O-H bağlarını kopartan ve diğer ürünleri katalizör yüzeyinde tutan bir etki mekanizması gösterir ve C-O bağlarının kopmasıyla alkollerin oluşması için hidrojenasyon veya organik asitlerin oluşması için tekrardan düzenlenme reaksiyonları meydana getirir.

Silika destekli Ni katalizörü her ne kadar az seçiciliği ve kararlılığı olsa da biyokütle dönüşümünde etkin bir rol oynar. Silika destekli Ni katalizörü çok yönlü bir katalizör olup kullanılması tavsiye edilen uygulamaları aşağıda verilmiştir;

- Benzen, toluen, fenol, kresol ve diğer aromatiklerin halka doygunluğunda hidrojenasyon reaksiyonları,
- Şekerlerin hidrojenasyonu ve aromatik aldehytlerin ilgili alkollerine dönüştürülmesi,
- Ortamın H₂ gazı doyurulduğu kritik üstü dönüşümlerde gaz ürünlerinin veriminin artırılması şeklinde sıralanabilir.

2.7.3 Asidik katalizör: HZSM-5

Hidrotermal dönüşüm reaksiyonlarında asidik katalizör olarak HZSM-5'i kullanmanın sonucunda oluşan oligomerlerin miktarında önemli ölçüde azalma meydana gelir yani pirolitik ürünlere dönüşüm daha fazla olur.

Asidik özellikteki HZSM-5 kraking işlemiyle aromatik hidrokarbonların verimini en yüksek değere çıkartır ve burada HZSM-5 katalizörü aromatik bileşiklerin verimini alifatik bileşiklerin veriminin 5 katı fazlalaştırır. Diğer zeolit çeşitlerinde ise aromatik ve alifatik hidrotermal oranı 1:1'dir (Huber 2007).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneyisel çalışmalarda; ekstra saf mikrokristal selüloz (Acros Organics - 90 µm) ile katalizör olarak zeolit (Tip: HZSM-5 Acros Organics CAS: 1318-02-1), silika destekli nikel (Acros Organics, % 70 wt nikel % 13-19 wt SiO₂) ve K₂CO₃ (MERCK) kullanılmıştır.

3.1 Saf Selüloza Uygulanan İşlemler

3.1.1 Nem miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş cam krozelere kullanılacak maddeden % 0,2 duyarlılıkla bir miktar alınarak, 103±2 °C'a ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. Etüve konulan madde 2 saat arayla desikatörde soğutulularak tartılmış, bu işlem iki tartım arasındaki fark % 0,6 oluncaya kadar devam edilmiştir. Nem miktarı, maddenin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM 1983 D-2016-74).

$$Nem(\%) = [(g_1 - g_2) / g_2] \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

Burada;

g_1 = Maddenin başlangıç miktarı (g)

g_2 = Isıl işlem sonrası madde miktarı (g)

3.1.2 Kül miktar tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600 °C'deki fırına konulur, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulur ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Daha önce hazırlanan madde ~2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur, üzeri kapatılarak tartılır. Daha sonra madde sıcaklığı 100 – 105' ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işlem iki tartım arasındaki farkın 0,1 mg olduğu duruma kadar tekrarlanır. Soğutma ve tartım işlemi sırasında krozenin ve maddenin havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmiştir. Kroze ve kapağı ile maddenin beraber tartımından kroze + kapak ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru madde ağırlığı bulunmuştur. Kroze içindeki madde, kapak açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Fırın sıcaklığı 580 – 600 °C arasında maddenin alev almadan ısıtma işlemi yapılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulup yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kütlece yüzde kül miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM 1983 D–1102–84).

$$Kül(\%) = (g_1 / g_2) \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül miktarı (g)

g_2 = Başlangıçta alınan madde miktarı (g)

3.1.3 Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş maddeden 0,1 mg duyarlılıkta ~1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950 ± 20 °C'deki fırına konulur, maddenin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra

fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Maddedeki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM 1983 E-897-82).

$$Uçucu\ madde\ miktarı(\%) = [(g_1 - g_2) / g_1] - M \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

Burada;

g_1 = Başlangıçta alınan madde miktarı (g)

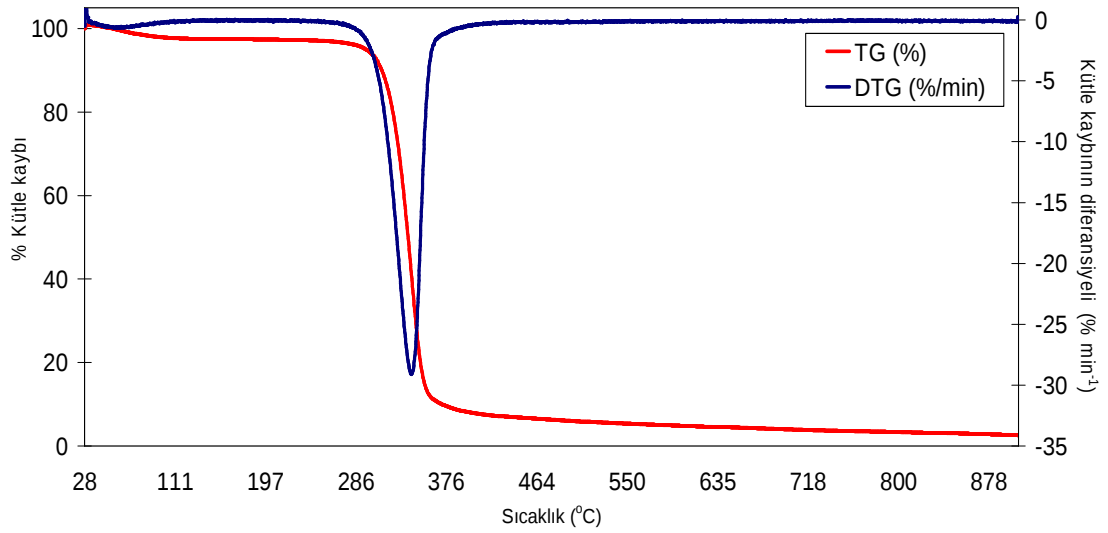
g_2 = Isıl işlem sonrası madde miktarı (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

Mikrokristal selülozun nem, kül ve uçucu madde analiz sonuçları ihmal edilebilecek düzeyde bulunmuştur.

3.1.4 Termal analiz

Termogravimetrik analizde maddenin sıcaklık değişimiyle kütlesindeki azalma ölçülür. Oluşan sıcaklık-kütle değişim eğrisine termogram denir. Diferansiyel termal analiz madde ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkıdır. Her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu sıcaklık farkını oluşturur ve eğri çiziminde kullanılır. TGA değişik atmosferlerde termokimyasal dönüşüm esnasında yarı kantitatif olarak ısıl bozunma süreçlerinin anlaşılmasını sağlar.



Şekil 3.1 Selülozun termogravimetrik analizi

Selülozun termal analizinden elde edilen termogramın verildiği Şekil 3.1’den görüldüğü gibi selüloz 280 °C civarında yaklaşık % 4’lük bir kütle kaybına uğramakta ve sıcaklık artışıyla birlikte bu değer 335 °C’de % 50 civarına ulaşmaktadır. Sıcaklık 370 °C civarına ulaştığında ise selüloz, % 90’ı geçen oranda kütle kaybına uğramaktadır. Bunun dışında selülozun oldukça dar bir sıcaklık aralığında büyük bir kütle kayıp hızı göstermesi, selülozun glikoz birimlerinden oluşmuş basit yapısı göz önüne alındığında, bu beklenen bir durumdur. Deneylerin basınç altında yapıldığını da göz önünde bulundurulursa çalışmada 375 °C ve 240 bar olarak uygulanan değerlerin selüloz yapısının tamamına yakınının bozunmasına yol açacak deney şartları olduğu sonucuna varılabilir.

3.1.5 Elementel analiz

Selüloz numunesinin elementel analizi LECO 932 CHNS elementel analiz cihazında yapılmıştır. Selülozun yapısındaki karbon, azot, kükürt ve hidrojen yüzde olarak ölçülmüştür. Element yüzdeleri yüksek sıcaklıkta (1000-1100 °C) yakma yoluyla tayin edilmektedir. Yaklaşık 2 mg’lık örnek, kalay veya gümüş kapsüller içerisine yerleştirilip, örnek yükleme kısmına konmakta, ortama bu esnada oksijen beslenerek

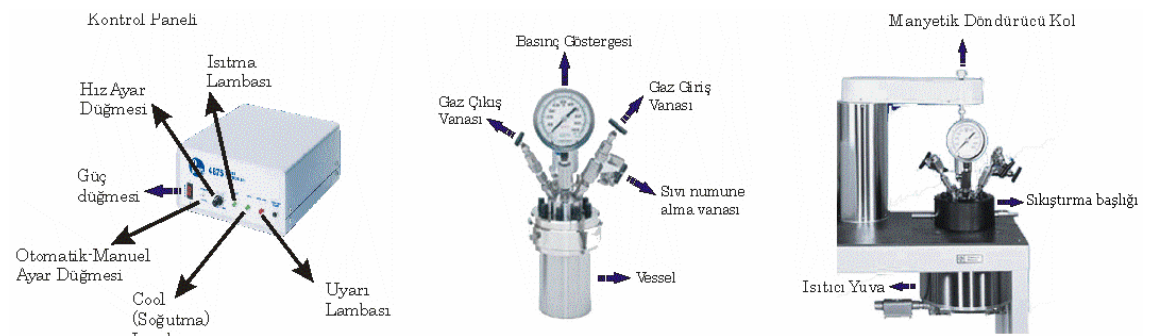
örnek fırına düşürölüp yakma işlemi gerçekleştirilmektedir. CHNS analizinde karbonun yanması sonucu oluşan CO₂, H₂, H₂O, N₂ ve SO₂ gazları üzerinden numunedeki C, H, N ve S miktarları yüzde olarak cihazdan alınmaktadır. Sistemde karbon, hidrojen ve kükürt infrared absorpsiyon, azot ise termal iletkenlik detektörü ile tayin edilmektedir.

Selülozun elementel analiz sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir. H/C oranı 1,77; O/C oranı 0,90 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 3.1’de verilen değerlerde C, H ve O sırasıyla karbon, hidrojen ve oksijen kütle kesirleridir.

Çizelge 3.1 Selülozun elementel analiz sonuçları

Bileşen	Madde (%)
C	42,31
H	6,273
N	0,03
S	0,312
O	51,11
H/C	1,77
O/C	0,90

3.2 Kritik Üstü Su Ekstraksiyon Sistemi



Şekil 3.2 Hidrotermal dönüşüm deneylerinde kullanılan 4570/80 serisi yüksek basınç/yüksek sıcaklık reaktörü

Çizelge 3.2 Hidrotermal dönüşüm deneylerinde kullanılan sistemin özellikleri

Model	Kapasitesi	En yüksek basınç	En yüksek sıcaklık	En yüksek çalışma kapasitesi,
	mL	psi	°C	mL
4573	1000	5000	500	750

Kullanılan sistem; reaktör, sıkıştırma başlığı, sıvı numune alma vanası, gaz besleme vanası, manyetik karıştırıcı, basınç göstergesi, sıcaklık ve basınç değerlerini elektrik sinyaline çeviren dönüştürücü (transducer), güvenlik diski (rupture disc), gaz boşaltım vanası, termočift gibi kısımlardan oluşmaktadır. Sistemin sıcaklık ve basınç değerleri bir yazılım yardımıyla bilgisayar ile kontrol edilmekte, ayarlanmakta ve izlenmektedir.

Kritik üstü ekstraksiyon sisteminin özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Sistemin en yüksek basıncı 5000 psi (345 bar) ve en yüksek sıcaklığı 500 °C olarak verilse de cihazın kullanım ömrünü uzatmak ve çalışanların güvenliğini sağlamak açısından yapılan çalışmalarda teorik değerler olarak kabul edilmiştir. Bu değerlerin gerekmedikçe 4000 psi (276 bar) ve 450 °C’nin üzerine çıkılmamasına özen gösterilmiştir. Çalışmada sulu fazların analizi üzerinde yoğunlaşıldığından ve suyun kritik üstü sıcaklık ve basınç değerlerinden çok yüksek değerlerin uygulanmasının gaz ürünlere dönüşümünü artırdığı literatürde ortaya konduğundan (Xu *et al.* 1996, Minowa *et al.* 1998) 375 °C ve 240 bar, sınır değerler olarak seçilmiştir.

Sistem kurulduktan sonra öncelikle deneylerde ulaşılabilecek basınç ve sıcaklık değerlerini saptamak amacıyla su ile bir seri ön deneme yapılmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi 4000 psi (276 bar) ve 450 °C’nin üzerindeki sıcaklıklar, güvenlik diskinin kullanım ömrü açısından sorun teşkil edeceğinden bu değerlerin üzerine çıkılmaması gerektiği suyla yapılan ön denemeler sonucu ortaya çıkmıştır.

3.3 Deneyin Yapılışı

Deneylerde kritik altı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar (225 °C ve 300 °C) sırasıyla 50 bar ve 120 bar basınçta 1 saat süreyle kütlece % 2' lik 400 mL selüloz çözeltisi ile yapılmıştır. Deneylerde inert ortam sağlamak için başlangıçta N₂ ile süpürme işlemi yapılmıştır. Deney esnasında daha yüksek basınç sağlayabilmek için başlangıçta 20 bar N₂ deney ortamına beslenmiştir.

Kritik üstü sıcaklıktaki deneyler 375 °C sıcaklık ve 240 bar basınçta, 1 saat süreyle kütlece % 2' lik 400 mL selüloz çözeltisi ile yapılmıştır. Deney başlangıcında 2 bar N₂ deney ortamına beslenmiştir. Farklı katalizörlerin ürün dağılımındaki etkisi de kritik üstü değer olan 375 °C'de incelenmiştir. Katalizörle yapılan deneylerde çözeltinin katalizör içeriği kütlece % 0,5'tir.

Deneye başlamadan önce yukarıda verilen derişimdeki çözelti reaktöre konmuş ve reaktörün başlığı gövde üzerine yerleştirilmiştir. Bağlantı elemanları gövdeye oturtulup sıkıldıktan sonra bütün vanaların kapalı olduğu kontrol edilip, ortamda bulunan havayı gidermek için azot ile süpürme işlemi yapılmıştır. Sisteme önceden istenen basınca ulaşmak için azot beslenmesinin gerektiği durumlarda bu işlem yapılmış ve sistem bilgisayar yardımıyla kontrollü bir şekilde çalıştırılmıştır. Deney süresince sıcaklık ve basınç değerleri düzenli aralıklarla kaydedilmiş ve deney sıcaklığına ve basıncına gelindiğinde deney süresi başlatılmıştır. 1 saat boyunca sabit sıcaklık ve basınçta hidrotermal dönüşüm işlemi gerçekleştirilmiş ve deneyin bitiminde sıcaklık 50 °C'ye düşürölüp, sistem soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan sistemde önce bağlantılar sökülmüş, başlık kısmı reaktörden alınmış ve katı partikülleri içeren heterojen çözelti reaktörden dışarı alınarak vakumda süzme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemle sulu ve katı faz süzme ile ayrılarak, katı 105 °C'de kurutulmuştur. Katı verimi için yapılan bu hesaplama aşağıda gösterilmiştir.

$$\text{Katı verimi}(\%) = \frac{m_2}{m} \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

m_2 : Deneyden sonra katı miktarı (g)

m : Başlangıçtaki numune miktarı (g)

3.4 Sulu ve Katı Fazın İncelenmesinde Kullanılan Analiz Yöntemleri

Sulu faz içerisindeki furfurallar gibi bileşenler oda sıcaklığında çözündüğünden, analize kadar geçen sürede buzdolabında (+4 °C) saklanmıştır. Sulu fazın HPLC, GC-MS, Toplam Organik Karbon analizi ile incelenmesi sonucu sulu faz içerisindeki glikoz, fruktoz, asitler (asetik asit, formik asit, glikolik asit), aldehytler (asetaldehit, formaldehit), fenoller (fenol türevleri, o-kresol, m-kresol), furfurallar (furfural, metilfurfural, hidroksimetilfurfural) ile sulu fazın toplam organik karbon (TOK) içeriği belirlenmiştir.

3.4.1 Gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (GC-MS)

GC-MS tekniğinde, karışımındaki bileşenler birbirinden ayrılarak moleköl kütlelerindeki farklılığa göre teşhis edilmektedir. Sabit ve hareketli fazın bulunduğu kolon boyunca, karışım, azot ve helyum gibi gazlarla sabit fazda taşınır. Alıkonma zamanlarına göre birbirinden ayrılan bileşenlerin bu sayede kalitatif tayinleri yapılmaktadır. Gaz kromatografisinden gelen bileşenler sistemde dedektör görevi yapan MS ile çabuk tarama ve yüksek duyarlılıkla daha kesin olarak tayin edilmektedir. Kütle spektroskopisinden elde edilen elektronik iyonizasyon spektrumları, kütüphanede (NIST) bulunan spektrumlar ile karşılaştırılmakta ve bileşiğin yapı analizi yapılmaktadır.

Tüm GC-MS analizlerinde AGILENT 6890 GC System 5973 MSD cihazı kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda elde edilen sulu faz içerisindeki asetaldehit ve formaldehit bileşikleri tayininde kullanılan kolon; HP-1 (50 m x 0.32 mm x 0.52 µm), hareketli faz olarak helyum gazı kullanılmış ve hareketli fazın akış hızı 1 mL/dak'dır.

Fırının başlangıç sıcaklığı 35 °C'dir (2 dak. tutulur), bu sıcaklık 3 °C/dak hızla 100 °C'e ısıtılır ve 5 dak. tutulur daha sonra sıcaklık 10 °C/dak. hızla 250 °C'ye çıkartılır ve 20 dak. tutulur. Enjekte edilen sıvının hacmi 1 µl'dir.

2-Furaldehit (FU) analizleri için DB 1701 (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm) kolonu kullanılmıştır. Hareketli faz olarak helyum gazı kullanılmıştır. Hareketli fazın akış hızı 1 ml/dak.'dır.

Fırının başlangıç sıcaklığı 45 °C'dir ve bu sıcaklıkta 4 dakika tutularak sıcaklık 3 °C/dak hızla 150 °C'ye çıkartılır ve bu sıcaklık 30 °C/dak hızla 250 °C'ye çıkartılır. 250 °C'de 5 dakika tutularak analizler yapılır. Sıvının enjeksiyon hacmi 1 µl'dir.

Fenoller, 5-hidroksimetilfurfural ve metilfurfural analizleri için HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) kolonu kullanılmıştır. Hareketli faz olarak helyum gazı kullanılmıştır. Hareketli fazın akış hızı 1 ml/dak.'dır.

Fırının başlangıç sıcaklığı 40 °C'dir. Bu sıcaklıkta 2 dakika tutularak 6 °C/dak hızla 300 °C'ye sıcaklık yükseltilir ve 15 dakika tutularak analiz yapılır. Sıvının enjeksiyon hacmi 1 µl'dir.

3.4.2 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi analitik ayırma teknikleri amacı ile en yaygın kullanılan cihazdır. Yaygın kullanım sebepleri duyarlılığı, kantitatif tayinlere kolaylıkla uyarlanabilir olması, uçucu olmayan veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen bileşiklerin ayrılmasına uygunluğudur. Bileşikler özel olarak dolgu maddesi taşıyan kolonlardan bir hareketli faz (metanol, su, asetonitril, tampon çözeltileri vb.) yardımıyla geçirilmekte ve kolon içinde ayrılan bileşikler sırasıyla bir dedektöre gönderilerek piklerin yükseklik veya alanlarından hareketle kantitatif tayini ve alıkonma zamanları (Retention Time) bulunarak kalitatif analiz gerçekleştirilmektedir. Ultraviyole detektörleri ve daha az

boyutta görünür bölge detektörler, HPLC detektörlerinin hala en fazla kullanılanlarının başında gelir. Çünkü maddelerin pek çoğu UV veya görünür bölgede absorbansa sahiptir. Detektör derişime duyarlıdır, bu yüzden standart ve örnek arasında geçerli bir kıyaslama yapabilmek için, detektör hücresinde derişimi etkileyen bütün faktörlerin sabit tutulması gerekmektedir yani kromatografik şartlar tekrarlanabilir olmalıdır.

Tez kapsamında yapılan deneylerde elde edilen sulu faz içerisindeki asitler HPLC ile analiz edilmiştir.

Asetik asit, formik asit ve glikolik asit analizlerinde Bio-Rad Aminex HPX-87 H (300x7.8u) kolonu kullanılmıştır. Hareketli faz; 0,004 M H₂SO₄'dür. Akış hızı 0,6 mL/dak'dır. Maksimum dalga boyu 210 nm değerindedir.

3.4.3 Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Analizlerde, organik maddelerin yapılarını aydınlatmada bir diğer yöntem olan infrared spektroskopisi de kullanılmıştır. Kırmızı ötesi ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0,8–500µm olan ışımadır. Kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi verir: (i) organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur, (ii) iki organik bileşğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Maddenin absorpsiyonunu ölçmek amacıyla ışığı tamamen geçiren KBr ya da NaCl pelletleri veya bir film tabakası kullanılır. İnfrared spektrumunda farklı soğurma bölgeleri farklı fonksiyonel gruplara tekabül etmektedir. Böylece organik yapıdaki fonksiyonel gruplar bulunurken iki organik bileşğin aynı olup olmadığı da tespit edilir. Sıvıların FTIR analizleri MATTSON 1000 model FTIR spektrofotometresinde yapılmıştır. 10 kg/cm² basınç uygulanarak pelletler disk şeklinde hazırlanmış. FTIR analizi sonucu her bir numuneye ait absorbans değerine karşı dalga sayısını gösteren spektrumlar elde edilmiştir.

3.4.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tamamen dijital olup bilgisayar kontrolü ile çalışmaktadır. 5 kat ile - 300.000 kat arası büyütme kapasitesine sahiptir. Tabaka film çekme ünitesi ve video-copy baskı ünitesi vardır. Elektron kaynağı tungsten filamenttir. Secondary ve Backscattered elektron dedektörüne sahiptir. Yüzey mikro yapıyı görüntüleyerek tanecik boyutu ve farklı kristollagrafik fazları dedekte etme kabiliyetine sahiptir. 5 eksen motorize kartezyen kontrolü (X=100mm, Y=120mm, Z=60mm, Tilt=0–90°, Dönme=360°) ile çalışmaktadır. Geniş numune çemberine (270mm x 270mm x 250mm) sahiptir. EDX ve WDX 600i X-Ray analiz spektrometrelerine sahiptir. EDX analizi Be-U arasındaki elementler için nitel (kalitatif) elemanter analiz özelliğine sahiptir. Taramalı Elektron Mikroskobu' nda (SEM) sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan olmayan numune incelenebilir. Her çeşit metaller, tekstiller, fiberler, plastikler polimerler, parçacıklar(kum, çakıl, polen..vs)..vs incelenebilir. İletken olmayan numuneler çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeye kaplanarak incelenebilir hale getirilir. Hazırlık basamaklarından geçtikten sonra numune Elektron Mikroskobunda incelenmeye hazır hale gelir. Numunenin yapısına göre değişmekte olan vakum süresi beklenir; bu süre ortalama 30 dk'dır. Vakum süresi tamamlandıktan sonra numunenin yüzey şeklinin resmi alınabilir. Numunenin elementel analizini yapmak 3 dk sürer. Belirtmiş olduğumuz gibi bir numunenin incelenmesi yaklaşık bir saat sürmektedir. Bu süre tamamen numunenin yapısına bağlıdır.

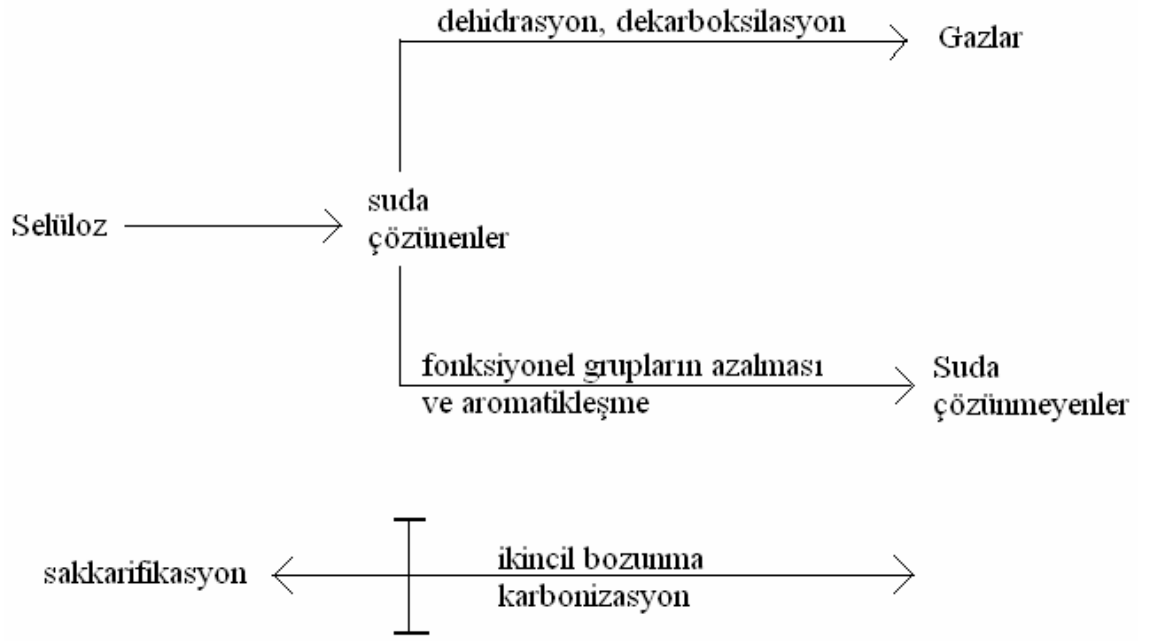
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Sulu Fazın Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında selülozdan oluşan bazı ara ürünlerin oluşum mekanizmalarının aydınlatılması ve sulu fazdaki furfurallar, asitler, aldehitler, alkoller gibi değerli kimyasalların oluştuğu en uygun deney şartlarının belirlenerek, deney şartlarının ürün dağılımı üzerindeki etkisini incelemiştir. Dolayısıyla deney sonuçlarının değerlendirilmesinde; reaksiyon ortamında çok sayıda suda çözünen ara ürünün bulunduğu unutulmamalıdır. Özellikle katalizör ortamında dehidrojenasyon, dekarboksilasyon, depolimerizasyon, deoksijenasyon reaksiyonları sonucunda farklı iyonik ve radikalik reaksiyon mekanizmalarına göre oluşan bu ürünlerin bir kısmının da en sonunda gaz ürünlere dönüşümü ile sonuçlanan çok sayıda bileşenle karşı karşıya olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Yapılan çalışmalarda elde edilen sulu fazların içeriğinin karakterizasyonu reaksiyon ortamında miktarları en yüksek olan bileşiklerle sınırlı tutulmuştur.

Su, kritik altı ve kritik üstü bölgede (374 °C, 22,4 MPa) çok düşük dielektrik sabitine sahiptir. Bu bölgede birçok organik bileşik suda çözünür (Cansel *et al.* 1998, Sato *et al.* 2004). Böylece kritik bölgedeki su organik bileşikler için iyi bir çözücü durumuna gelir. Kritik üstü bölgede suyun bu çözücü özelliği sayesinde hidrotermal bozunmaya uğrayan selülozun yapısında bulunan birçok organik bileşik su fazına geçmektedir (Gop *et al.* 1995, Meyer *et al.* 1995, Brock *et al.* 1995, Kranjnc *et al.* 1996, Alkam *et al.* 1996, Maiella *et al.* 1996).

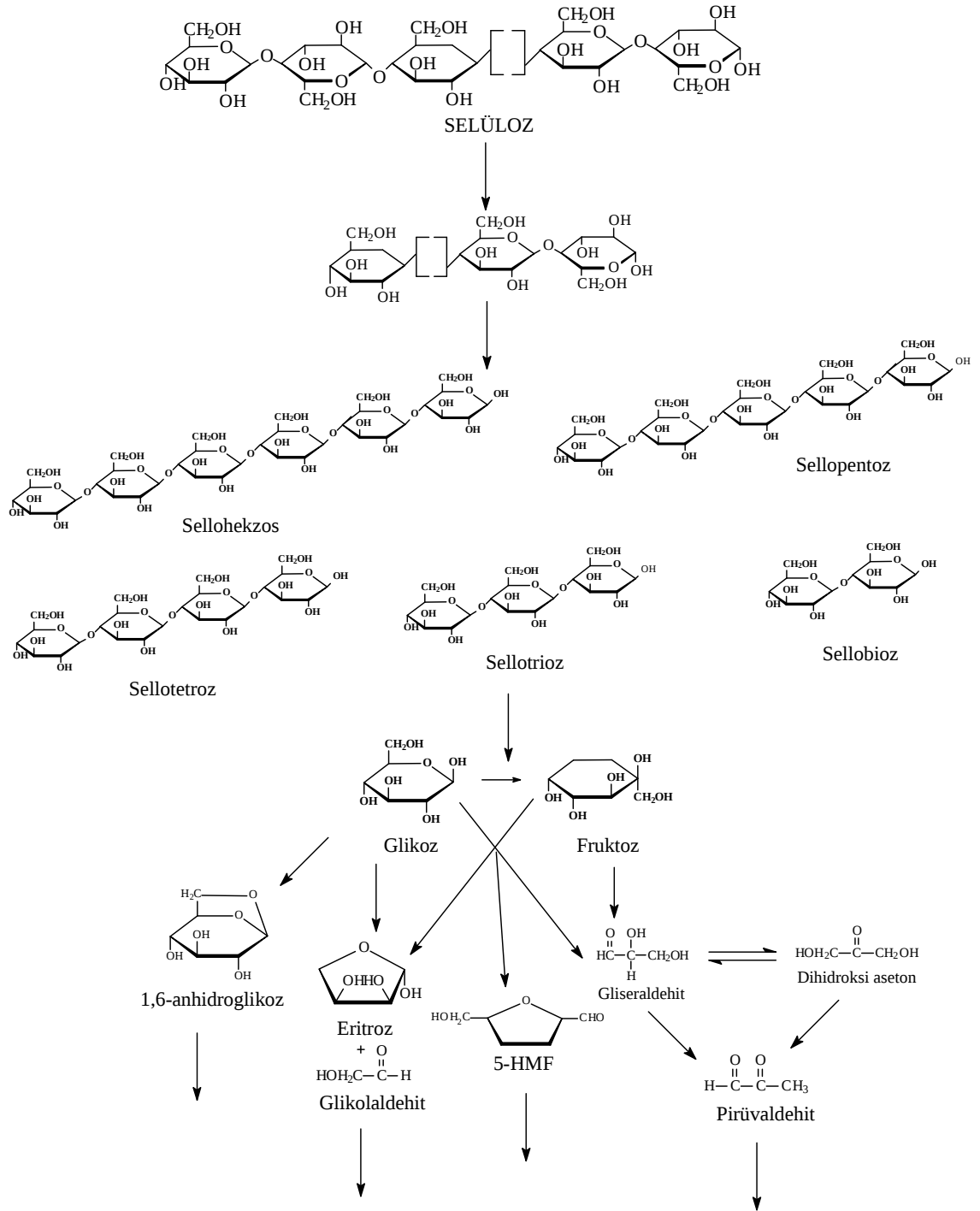
Selüloz su ile hidrotermal dönüşüme tabi tutulduğunda 375 °C’de ilk olarak suda çözünen ürünlere dönüşür. Selülozun bozunma mekanizması iki aşamalıdır. Selüloz ilk olarak oligomerlerine dönüşür. Oligomerlerle eş zamanlı olarak glikoz da oluşur (Adschiri *et al.* 1993). Böylece selülozun sakkarifikasyonu ile suda çözünen ürünler oluşur. Bu anda ikincil bozunma ile gazlar ve metanolde çözünen ara ürünler oluşmaya başlar (Sakaki *et al.* 1996). Şekil 4.1’de selülozun hidrolizinin reaksiyon modeli verilmiştir.



Şekil 4.1 Selüloz hidrolizinin reaksiyon modeli

Selülozun hidrotermal dönüşümünde ilk olarak oligosakkaritler oluşur daha sonra pirolitik ürünler olarak bilinen basit şekerler, aldehytler, furfurallar, asitler ve fenoller meydana gelir (Sasaki 1998). Şekil 4.1’de verilen dönüşüm şemasında da belirtildiği gibi sulu fazda meydana gelecek ürünlerin temel hali bu şekildedir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların kesikli sistemde ve uzun reaksiyon süresinde yapılmasından dolayı selülozun ilk bozunma ürünü olan oligosakkaritlere su fazında rastlanmamıştır. Glikoz ve fruktoz oluşumu ve bozunmasından sonra meydana gelen ürünlerin miktarları aşağıdaki grafikte verilmiştir.



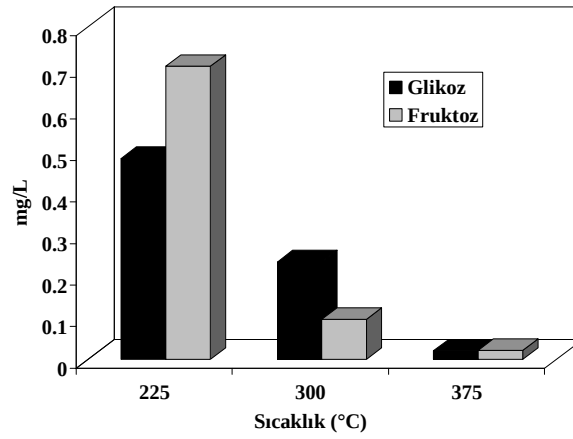
Şekil 4.2 Selüloz hidrolizinin temel mekanizması

Literatürde verilen çalışmalar, glikozun epimerizasyonla fruktoza veya eritroz ve glikolaldehite veya gliseraldehit ile dihidroksi asetona dönüştüğünü ve oluşan fruktozun da eritroz ve gliseraldehite veya gliseraldehit ile dihidroksiasetona parçalandığını bildirmektedir. Bu mekanizmalara göre gliseraldehitte yine dihidroksiasetona

dönüşmekte ve bu iki bileşen de piruvalaldehite dönüşmektedir. Piruvalaldehit, eritroz ve glikolaldehitte çoğunluğu 1–3 karbonlu daha küçük moleküllü fraksiyonlara parçalanmaktadır (Holgate *et al.* 1995, Xu *et al.* 1996, Kabyemela *et al.* 1999, Lee *et al.* 2002, Watanabe *et al.* 2002, , Sınağ 2003a,b, Kruse 2003, Dinjus 2004).

Sulu fazda yapılan analizlerde de incelenen ürünler pirüvaldehit ve fruktozun parçalanması sonucu oluşan bileşiklerdir.

4.1.1 Basit şeker içeriği

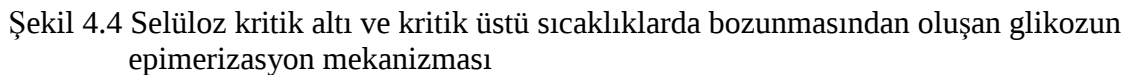


Şekil 4.3 Selülozun 225 °C, 300 °C ve 375 °C’de 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının glikoz ve fruktoz içeriği

Selülozun hidrotermal dönüşümü sonucunda suyun kritik noktasının altındaki sıcaklıklarda (225 °C ve 300 °C) sulu fazda glikoz ve fruktoz içeriği kritik üstü sıcaklığa (375 °C) göre daha fazladır. Deney sıcaklığındaki artış ile bu bileşik gruplarının diğer ara ürünlere dönüşümlerinin hızlandığı ve arttığı söylenebilir.

Kritik altı sıcaklıklarda (225 °C ve 300 °C) selülozun bozunmasıyla oluşan glikozun oluşum ve parçalanma hızı selülozun bozunma hızından daha fazladır. Fakat kritik değerlerde selülozun bozunma hızı artar ve selüloz glikozun oluşmasından ve parçalanmasından daha hızlı bozunur. Böylece selülozun parçalanmasıyla oluşan

Selülozun hidrotermal dönüşümü sonunda elde edilen sulu faz için yapılan analizlerde yüksek oranla glikoz ve fruktoz dönüşümü ve bu iki bileşikten de diğer maddelerin oluşumu gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda suda çözünen ürünlerin oluşumları yanında hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit gibi gaz ürünlerde oluşur ve sıvı veriminin azalmasına neden olurlar (Kabyemela *et al.* 1997a). Fakat bu çalışmada en yüksek sıcaklık 375 °C yani kritik üstü bir değer olduğundan bu deney koşullarında sıvı ürün içeriği oldukça yüksektir. Çalışma sıcaklığının artırılmasıyla selülozun kritik üstü sıcaklıktaki hidrolizinden glikoz dönüşümünün arttığı ve glikozun bozunma ürünlerinin oluştuğu söylenebilir. Bu ürünlerin oluşmasının yanında birde glikozun epimerizasyonu ile ortamda fruktoz da oluşmaktadır (Kabyemela *et al.* 1999). Şekil 4.4’de selülozun bozunmasından oluşan glikozun epimerizasyon ile fruktoza dönüşümü verilmiştir.

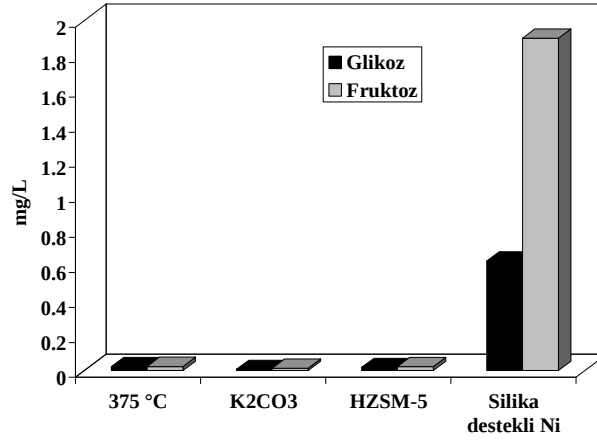


Oluşan glikoz; eritroz + glikolaldehit veya gliseraldehit + dihidroksiasetona dönüşür. Glikoz dönüşümü olduğu sırada epimerizasyon (izomerleşme) ile fruktoz oluşumu gerçekleşir. Oluşan fruktozdan yine eritroz + glikolaldehit veya gliseraldehit + dihidroksiaseton oluşumu gerçekleşebilir (Kabyemela *et al.* 1997b). Gliseraldehit ve dihidroksiaseton ikisi birden pirüvalaldehite dehidrate olur (Kabyemela *et al.* 1999).

Pirüvalaldehit, eritroz ve glikolaldehit bileşikler de küçük türlere bozunurlar. Bunlar da genellikle asitler, aldehitler ve alkollerdir(1-3 karbonlu). Diğer bir bozunma ürünü de furfurallardır. Furfural çeşitleri; 5-hidroksimetil-2-furaldehit (5HMF), 5-hidroksimetil-2-furaldehit (MF), 2-furaldehit (FU)dir (Sasaki *et al.* 1998).

Yukarıda belirtildiği gibi selülozun hidrolizi sonucunda ilk oluşan oligomerlerden hemen sonra glikoz ve fruktoz oluşumu gözlenmektedir. Selülozun hidrotermal dönüşümden oluşan diğer bileşikler; aldehit, asit, alkol, fenol türevleri gibi yapılar ve furfurallardır. Şekil 4.3’de kritik altı değerlere (225 °C ve 300 °C) göre kritik üstü sıcaklıkta glikoz ve fruktozun az gözlenmesinin nedeni selüloz hidrolizinin yüksek verimle gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer dönüşüm ürünleri de bu sıcaklıkta oluşabildikleri için glikoz ve fruktoz miktarı azalmıştır. Kritik altı sıcaklık olan 225 °C ve 300 °C’de yapılan hidrolizde glikoz ve fruktoz miktarı fazla gözlenmektedir. Bu sıcaklıklarda hidroliz hızı glikoz ve oligomerlerin oluşum hızından az olduğu için glikoz miktarı fazla çıkmıştır.

225 °C’de fruktozun glikoz miktarından fazla çıkması da düşük sıcaklıkta ve basınçta epimerizasyonun kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç fruktozun bozunma ürünlerinin fazla çıkmasıyla da desteklenmektedir.



Şekil 4.5 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C ve 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki glikoz ve fruktoz içeriği

Şekil 4.3 ve 4.5’de selülozun deney şartlarında hidrolize uğrayarak ilk aşamada şekerlere (glikoz ve fruktoza), glikoz ve fruktozun da ara ürünlere (furfurallar, fenoller vs) dönüştüğü, elde edilen sulu fazların katalizör varlığında veya katalizörsüz durumda oldukça düşük düzeyde glikoz ve fruktoz içermelerinden anlaşılmaktadır.

Katalizörler açısından ise glikoz ve/veya fruktozun parçalanmasına sırasıyla K₂CO₃’ın en çok daha sonra da HZSM-5 katkı yaptığı söylenebilir.

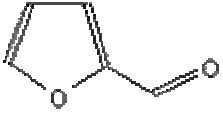
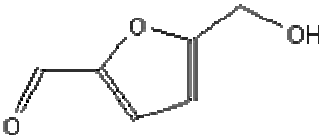
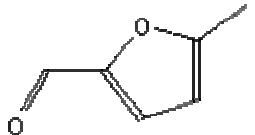
Şekerlerin HZSM-5 varlığındaki dönüşümünde hidrojenasyon sonucu oluşan formları termal kararlılığa sahiptir. Bu nedenle daha fazla kok oluşumuna neden olurlar. Bu durumda gösteriyor ki basit şekerler HZSM-5 varlığında dehidrasyon, dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları ile hidrokarbonları oluştururlar.

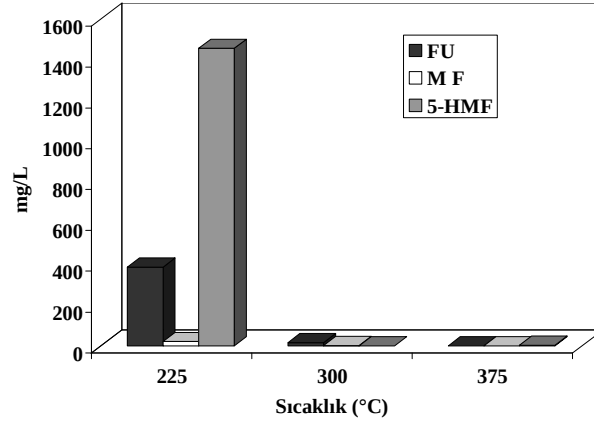
Sasaki *et al.* (1998) selülozun glikoz ve fruktoza hidrolizinin özellikle kritik üstü şartlar civarına yakın sıcaklık ve basınç değerlerinde önemli ölçüde arttığını saptamış ve bu durumu homojen reaksiyon ortamı ve suyun bu bölgede oldukça yüksek yoğunluğa (>1000 kg/m³) sahip olması ile açıklamışlardır (Sasaki *et al.* 1998). Bu çalışmalar kapsamında katalitik etkinin incelenmesi açısından kritik bölge civarındaki değerlerin (375 °C ve 240 bar) deney şartları olarak seçilmesinin nedeni budur.

Sasaki *et al.* (1998) tarafından yapılan aynı çalışmada selülozun K_2CO_3 ve HZSM-5 katalizörleri ortamında glikoz ve fruktoza hidrolizinin katalizörsüz duruma göre çok daha hızlı gerçekleştiği bildirilmektedir (Sasaki *et al.* 1998). Bu durum, bu çalışmada bulunan ve Şekil 4.5’de verilen sonuçlarla paralellik göstermektedir. Bunun dışında, özellikle alkali metal karbonatların selüloz hidrolizinin ilk aşamasında oluşan glikozun bozunma hızını oldukça artırdığı bilinmektedir (Minova *et al.* 1998a). Sonuç olarak selüloz bozunmasının ilk adımında bu iki katalizörün glikoz ve fruktozun parçalanmasına olumlu etkide bulunduğu gözlenmektedir. Fakat silika destekli Ni katalizörünün glikoz ve fruktoz oluşumunda olumlu, parçalanmasında da olumsuz etki gösterdiği sulu fazda daha fazla miktarda olmalarından anlaşılmaktadır. Fruktozun glikoz epimerizasyonundan oluşumunu katalizleyen silika destekli Ni glikozunda kritik üstü ortamda fazla oluşmasını sağlamıştır.

4.1.2 Furfural içeriği

Çizelge 4.1 Sulu fazda oluşan furfural çeşitleri

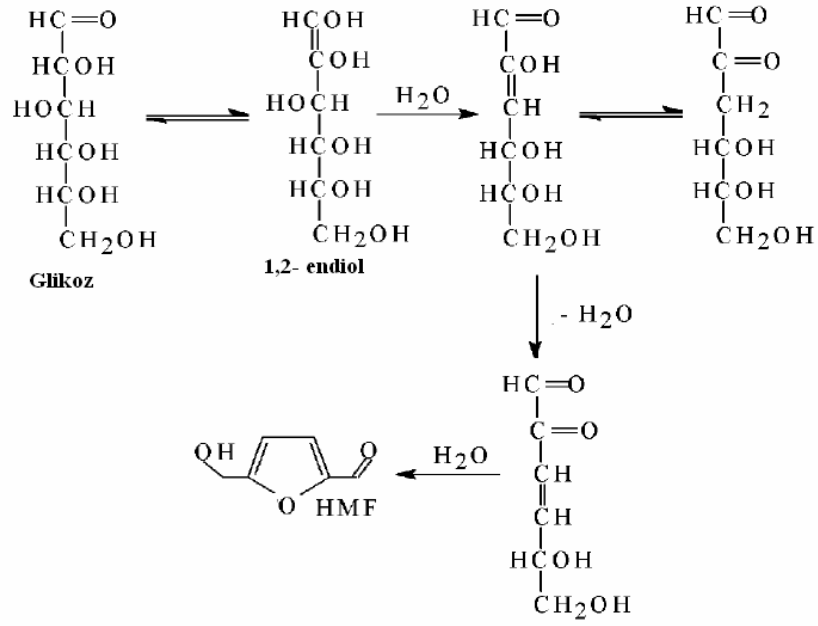
		
Furfural (2-Furankarboksialdehit - $C_5H_4O_2$)	5- Hidroksimetilfurfural (2- Furankarboksialdehit, 5- (hidroksimetil)) $C_6H_6O_3$	5-Metilfurfural (2- Furankarboksialdehit, 5-metil) $C_6H_6O_2$



Şekil 4.6 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) sıcaklıklarda 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki furfural bileşiklerinin dağılımı (5-HMF: 5-Hidroksimetilfurfural, FU: Furfural, MF: Metilfurfural)

Şekil 4.6’da deneyler sonunda ele geçen sulu fazlardaki furfuralların miktarları verilmiştir. Furfurallar, glikozun epimerizasyonu sonucunda oluşan fruktozun dönüşüm ürünleridir. Kritik altı sıcaklıkta glikozun epimerizasyona daha fazla uğramasıyla fruktoz miktarında artış gözlenmiştir. Bunun sonucunda da 225 °C’deki 5-HMF ve FU miktarı yüksek sıcaklıklara göre daha fazla bulunmuştur.

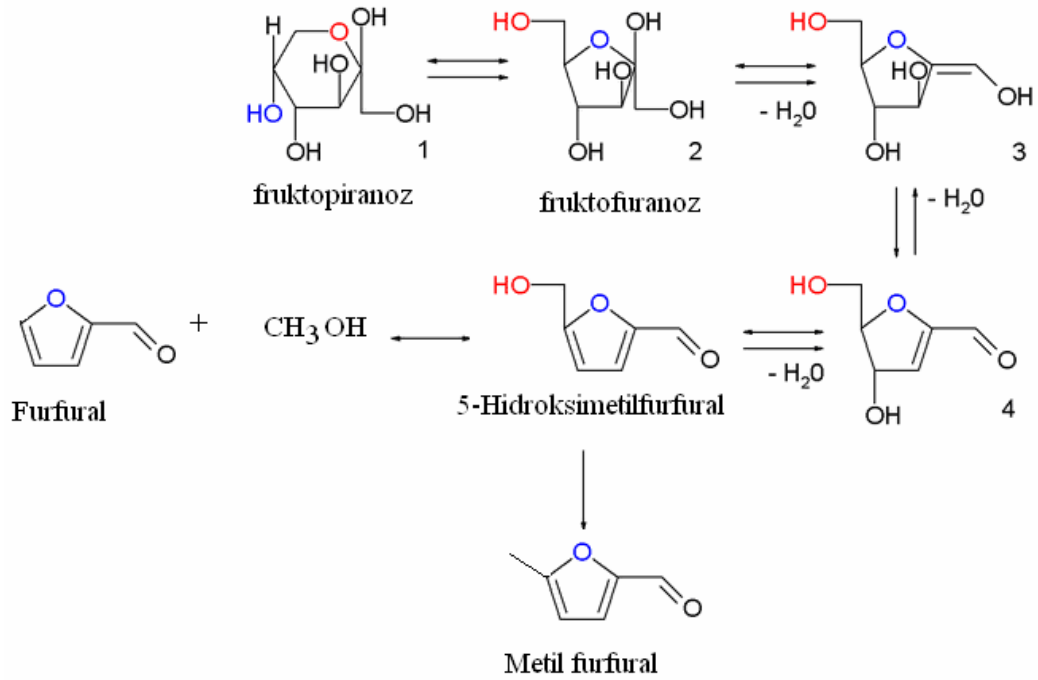
5-HMF ve diğer furfural bileşikleri çok yönlü ve birçok polimer sentezinde ara ürün olarak kullanılan polifonksiyonel bileşiklerdir. Furfural bileşikleri; glikozun epimerleşmesi sonucu oluşan fruktozun parçalanmasıyla meydana gelirler (Antal *et al.* 1990). 5-HMF aynı zamanda glikozdan da meydana gelmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Glikozdan 5-HMF oluşumu

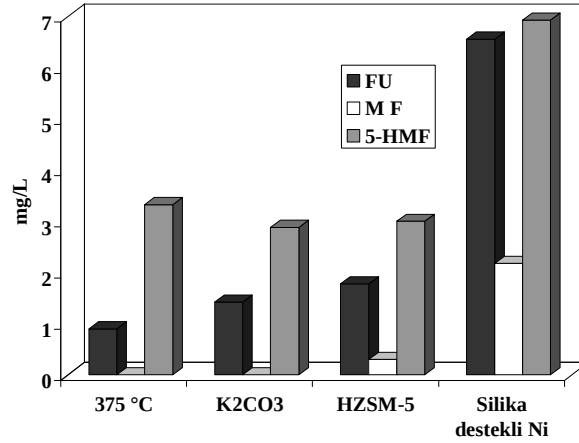
Formik asit ve levulinik asit 5-HMF'nin hidroliz ürünleridir. HZSM-5 katalizörü kullanılarak yapılan asit katalizli reaksiyonlarda bu miktarda artış gözlenmektedir. Furfurallar glikozun yanı sıra dihidroksiaseton ve gliseraldehitte ters aldol kondenzasyonu ile fruktozdan da oluşmaktadır. Furfural bileşiklerinden 2-furaldehit (FU) pentozun bozunma ürünüdür. Ters aldol kondenzasyonu ile formaldehit ile birlikte oluşur. Pirüvalaldehit gliseraldehitin dehidratasyonu sonucu oluşur. Bozunma ürünlerinin oluşumunda fruktozun azalmasıyla 5-HMF derişimi sulu fazda artar. Bu olay iki basamakta gerçekleşir. İlk olarak formik asitle birlikte 5-HMF oluşmaya devam ederken, ikinci olarak da 5-HMF tamamen hidrolize uğrar. Yapılan çalışmalarda (Newth 1951, Anet 1961, Rigal *et al.* 1981) glikozun bozunma ürünleri arasında 5-HMF bulunmasına rağmen fruktozdan oluşan 5-HMF ve ürünlerinin daha fazla çıktığı belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı glikozdan gelen 5-HMF bozunması ürün içeriğine etki etmemektedir. Özellikle HMF miktarı yüksek sıcaklıklarda (175 – 390°C) fruktozdan daha yüksek bulunmaktadır. Selüloz analizleri sonucunda verilen Şekil 4.3'deki fruktoz miktarlarına göre Şekil 4.6'da verilen furfural miktarlarındaki artış veya azalış sonuçları desteklemektedir.

Literatürde furfuralların glikozun dehidratasyonu ile oluştuğu çok sayıda çalışma ile ortaya konmuştur (Adjade *et al.* 1995, Minowa *et al.* 1998b). Oldukça kararlı bir yapıya sahip olan bileşiklerdir. Furfural oluşumuna yönelik bir şema aşağıda verilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.8 Fruktozdan furfuralların oluşumu

Deney şartlarında suda oluşan iyonlar, furfurallar gibi pek çok 5 atomlu halka içeren bileşiklerin ve daha düşük molekül kütleli ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Çoğunlukla gazların oluşumuna yol açan serbest radikal reaksiyonları çok daha yüksek basınç ve sıcaklıklarda meydana geldiğinden, kritik üstü koşulların (374 °C ve 22,4 MPa) hemen üzerindeki deney şartlarımızda iyonik reaksiyonlar ile radikal reaksiyonların birlikte cereyan ettiği ve furfurallar gibi grupların özellikle bu iyonik reaksiyonlar ile oluştuğu bilinmektedir (Bühler *et al.* 2002).



Şekil 4.9 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen furfural bileşiklerinin dağılımı (5-HMF: 5-Hidroksimetilfurfural, FU:Furfural,MF: Metilfurfural)

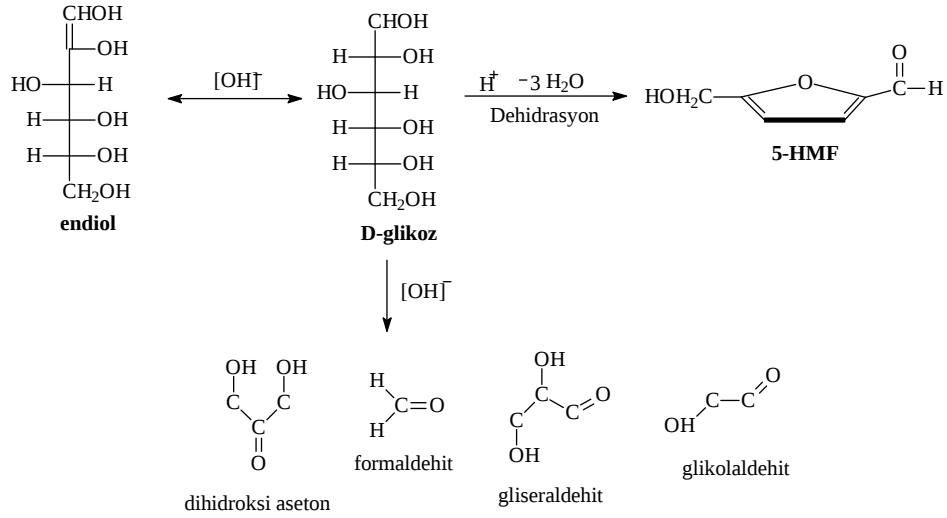
Su fazında bulunan bileşenlerden ticari potansiyeli en yüksek olanlarından birisi de metilfurfural, furfural ve 5-hidroksimetilfurfural gibi bileşik gruplarını içeren furfurallardır. 375 °C ve 240 barda katalizör varlığında ve katalizörsüz olarak yapılan deneylerden elde edilen sulu faz içerisindeki furfuralların mg/L olarak verilen miktarları Şekil 4.9’ da verilmiştir.

Şekil 4.9’dan da görüldüğü gibi, katalizörlerden K₂CO₃, 5-HMF (furfural) miktarını az miktarda azaltırken, silika destekli nikel katalizörü ise bu bileşiklerin miktarında önemli bir artışa neden olmuştur. Zeolit (HZSM–5) ise 5-HMF oluşumu üzerinde K₂CO₃ ile aynı etkiyi göstermiştir. Bununla birlikte zeolit, katalizörsüz duruma göre furfural ve metilfurfural miktarında artışa neden olmuştur. Asidik katalizör olan HZSM–5 varlığında şekerlerin dönüşümünde furfural oluşumu katalizör oranına bağlı olarak değişir fakat genelde katalizlenerek miktarlarda artış gözlenir.

Bu iki bileşik için benzer etki silika destekli Ni varlığında da daha şiddetli gözlenmiş, ancak K₂CO₃ katalizörsüz duruma göre furfural miktarında bir artışa neden olurken, metilfurfural miktarında bir değişikliğe yol açmamıştır. K₂CO₃ bazik katalizörü ise gaz ürünlerin verimini artırma özelliğinden dolayı furfural bileşiklerinin tümünde azalmaya sebep olmuştur.

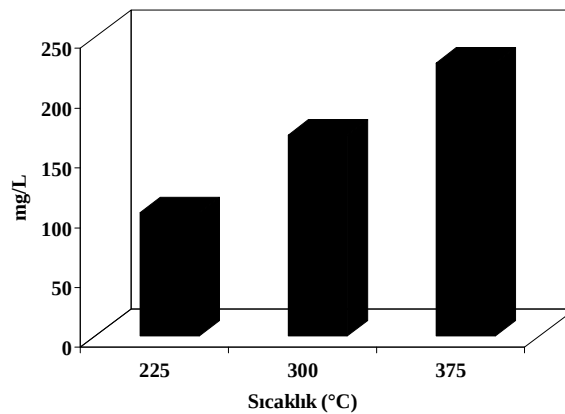
Silika destekli nikelin varlığında glikozun hidrotermal dönüşüm mekanizması Şekil 4.10'da verilmiştir. Mekanizmada glikozun Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein düzenlenme reaksiyonu ile dehidratasyona uğrayarak 5-HMF meydana getirmesi verilmiştir.

Lobry de Bruyn-Alberda Van Ekenstein yeniden düzenlenme reaksiyonu



Şekil 4.10 Silika destekli nikelin etki mekanizması

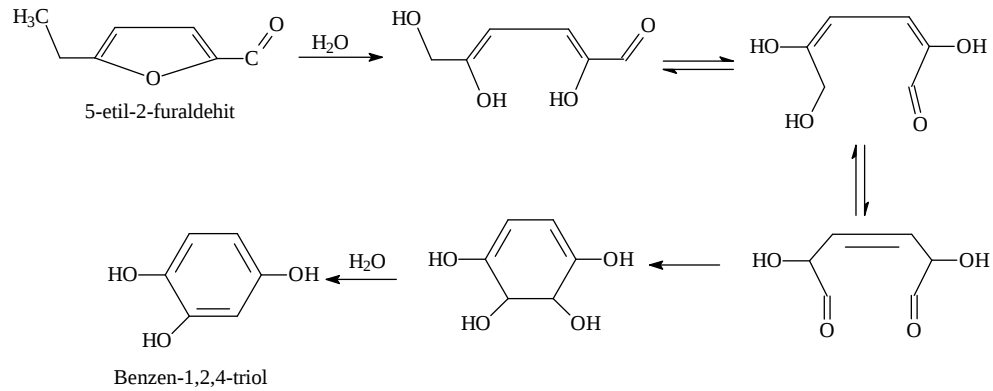
4.1.3 Fenol içeriği



Şekil 4.11 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının fenol içeriği

Şekil 4.11’de selülozun farklı sıcaklıklardaki hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının toplam fenol içeriği görülmektedir. Furfuralların bozunma ürünlerinden en önemlisi fenollerdir. Fenol ve fenol türevleri kararsız ara ürünlerin kondenzasyonu veya halka kapanma reaksiyonları sonucunda meydana gelirler (Minowa *et al.* 1997, Appell *et al.* 1971).

Sulu faz analizlerinde fenollerin sıcaklığa göre değişimlerine bakıldığında (Şekil 4.11) 375 °C de fenollerin fazla oluşması bu sıcaklıkta fenollerin oluşumuna neden olan furfuralların daha fazla bozunmasıyla açıklanabilir (Şekil 4.6).



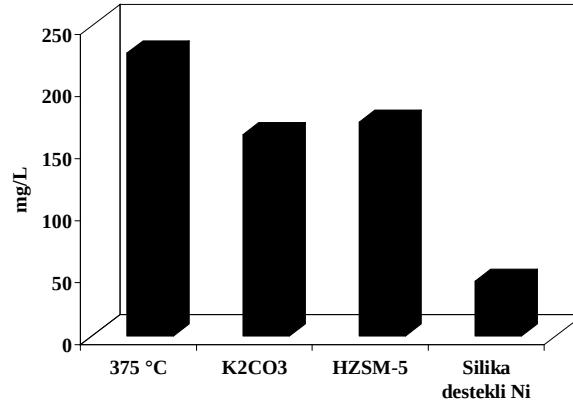
Şekil 4.12 Furfural bileşiklerinden oluşan fenol türevleri

Fenoller son derece kararlı bileşiklerdir. Yüksek basınç (300 bar) ve sıcaklıklarda (500 °C) bile selülozun ara ürünlere ve gazlara tam olarak parçalanmasının önünde en büyük engeli oluşturan bileşik grupları olarak görülmektedir.

Sıcaklığın artmasıyla artış gösteren fenol içeriği kritik üstü sıcaklıkta kararlı yapısından dolayı 300 °C’ye göre daha az bozunmaya uğramıştır. Fenoller izomerleşerek kresollere, alkillenme ile de alkoksi fenollere dönüşürler. Fenol grubuna kresoller ve diğer fenolik bileşikler de katkıda bulunmaktadır.

Şekil 4.11’de verilen grafiğe göre kararlı bir yapıya sahip olan fenollerin (fenol ile m-kresol, o-kresol ve p-kresol) 225 °C’de diğer sıcaklıklara göre daha fazla hidrolize

uğradığı ve miktarlarının azaldığı gözlenmiştir. Fenoller kresollerin termolizi sonucunda oluşur. Bunun sonucunda kritik altı ve de kritik üstü sıcaklıklarda dönüşümleri daha fazla olan kresollerin miktarlarındaki artış toplam fenol miktarında bir artmaya neden olmuştur.



Şekil 4.13 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de,240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki fenol içeriği

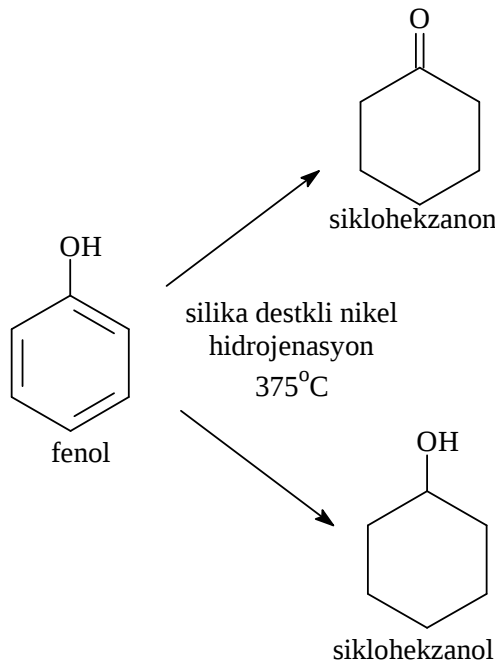
Şekil 4.13’de katalizörler varlığında selülozun hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki toplam fenol içeriği görülmektedir. Buna göre tüm katalizörler kararlı bir yapıda olduğu bilinen fenollerin parçalanmasına yol açmakta ve sulu fazlardaki fenol içeriğinin azalmasına neden olmaktadır.

Katalizörlerin tamamının fenollerin bozunmasında rol oynadığı Şekil 4.13’den görülmektedir. Bu toplam değere, fenol, kresoller ve diğer fenolik bileşikler katkıda bulunmaktadır.

Katalizörler varlığında yapılan deney şartlarında belirlenen fenol içeriğinin, literatürde glikozla yapılan çalışmalara (500 °C ve 350 °C, 600 mg/mol Fenol, 1100 mg/mol Fenol K₂CO₃ varlığında) göre daha düşük değerlerde bulunması, selülozun hidrotermal dönüşümü sonucunda kritik üstü bölgenin hemen üzerindeki şartlarda çok daha geniş bir ara ürün grubunun oluşumunu göstermektedir (Sinag *et al.* 2004). Formatlar üzerinden

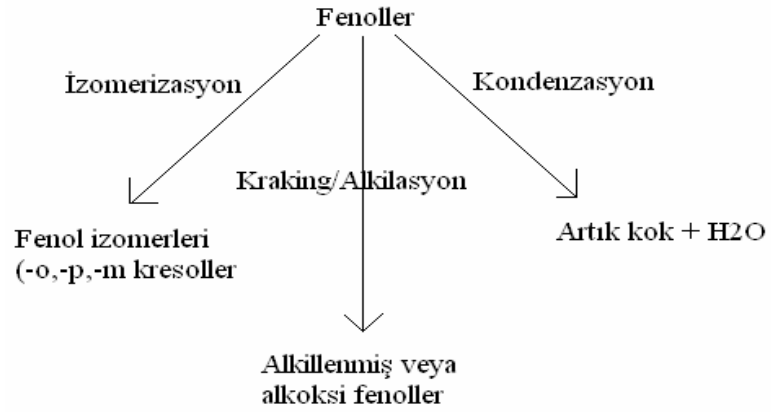
gaz ürünlere dönüşümü katalizleyen K_2CO_3 varlığında fenol ve türevleri yine katalizörsüz duruma göre daha fazla parçalanmaya uğramıştır.

Nikel, fenollerin ve fenol türevlerinin hidrojenasyonunu hızlandırarak fenollerin bozunmasına neden olmaktadır (Minowa *et al.* 1995, 1998c) (Şekil 4.14). Fenollerin bozunma ürünleri ise alkoller, asitler, aldehitler, ketonlar vb gibi çok sayıda düşük molekül kütleli ara ürünlerdir.



Şekil 4.14 Fenolün hidrojenasyon reaksiyonu

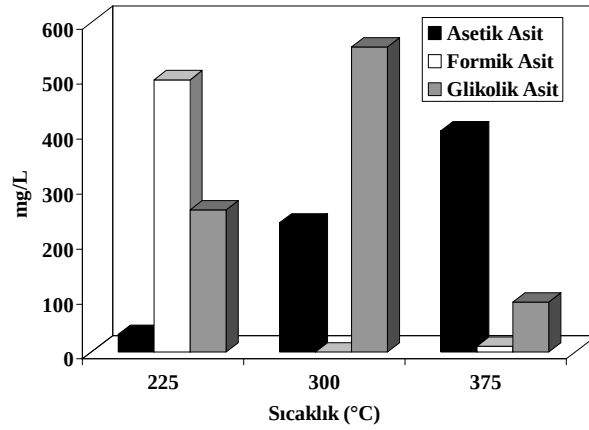
Selülozun HZSM-5 katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümü sırasında sulu fazda bulunan fenollerin, organik karbon ve katı partiküllerine dönüşümü aşağıda verilen şemaya göre kondenzasyon reaksiyonları ile gerçekleşmektedir (Adjade *et. al.* 1995). HZSM-5 katalizörü esasında kraking ve alkilleme alanında petrokimya sanayinde oldukça çok kullanılan bir katalizördür. Bu bakımdan da HZSM-5'in aromatik bileşiklerin parçalanarak, gazların oluşumuna katkıda bulunduğu da göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 4.15 Fenollerin HZSM-5 katalizörü varlığında bozunması

4.1.4 Organik asit içeriği

Selülozun hidrotermal ortamda dönüşümü sonunda kısa zincirli çok sayıda aldehit, asit, oluşmaktadır. Asetik asit, formik asit, glikolik asit, asetaldehit, formaldehit bunlardan sadece bir kaçıdır.

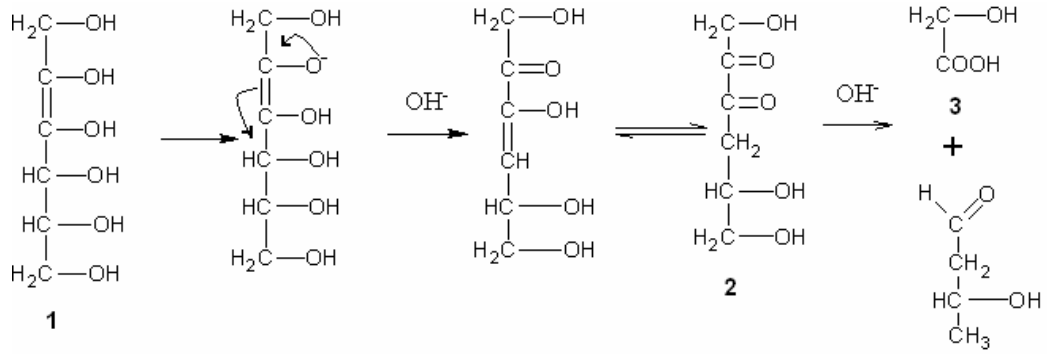


Şekil 4.16 Selüloz çözeltilerinin kritik altında (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının asit içerikleri

Selülozun diğer bozunma ürünlerinden biri de asitlerdir. Glikozdan oluşan eritroz ve gliseraldehitin bozunma ürünleri arasında asetik asit ve formik asit en fazla oluşan bileşiklerdir. Kritik sıcaklıkta kararlılığıyla da bilinen asetik asit, sıvı üründe oldukça

fazla gözlenmiştir. Şekil 4.16’da diğer bir göze çarpan sonuç ise; glikolik asit miktarının kritik altı sıcaklıklarda, özellikle de 300 °C’de fazla çıkmasıdır. Formik asit ise kritik altı sıcaklıkta (225 °C) oldukça fazla miktarda gözlenmekte, sıcaklık artışıyla birlikte formik asitin gazlara ve diğer bileşiklere dönüşümü gerçekleşmektedir.

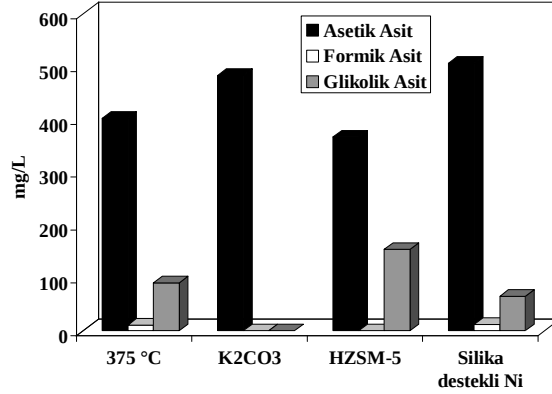
Glikoz ve fruktozun bozunma ürünü olan gliseraldehitin asit veya baz katalizi olmadan hidrotermal dönüşümü sonucunda asetik asit ve formik asit elde edilmektedir. Bunun yanı sıra 5-HMF’nin hidrolizi sonucunda da formik asit oluşmaktadır. Şekil 4.16’da verilen asitlerin sıcaklığa göre değişimlerinde 225 °C’de formik asit ve glikolik asitin oluşması 5-HMF ve pirüvaldehitin bozunmasından kaynaklanmaktadır. 300 °C’de en fazla glikolik asit(3) oluşmasının nedeni ise Srokol *et al.* (2004)’in önerdiği mekanizmaya göre açıklanabilir. Monasakkaritlerin izomerlerinden 2,3-endiolün(1) α -eliminasyonu ve enol-keto dönüşümünün verdiği diketon(2) glikolik asit oluşumuna neden olmaktadır. Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein mekanizmasına göre glikolik asit(3) oluşumu Şekil 4.17’de verilmiştir (Srokol *et al.* 2004).



Şekil 4.17 Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein mekanizmasına göre glikolik asit oluşumu

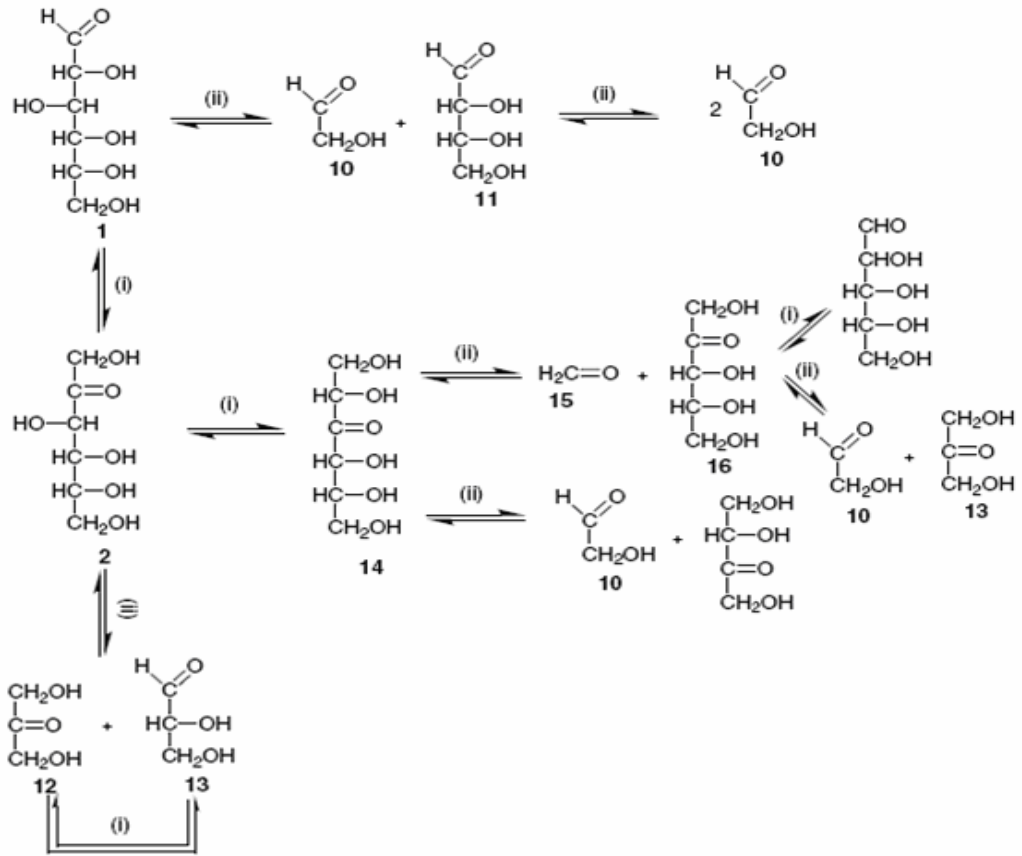
Selülozun hidrotermal dönüşümlerinde sıcaklığın artmasıyla kararlı bir yapıya sahip olan asetik asit miktarı artmaktadır. Gliseraldehitin ve prüvaldehitin ana bozunma ürünleri arasında yer alan asetik asit; bu bileşiklerin dönüşümlerinin artmasıyla yükselme gösterir. Bu durum yine Srokol *et. al* çalışmasında ortaya koyduğu Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein düzenlenme reaksiyonu ile açıklanmaktadır (Srokol *et al.* 2004). Asetik asit aynı zamanda 5-hidroksimetilfurfural ve furfural bileşiklerinin

parçalanmasıyla da ortamda bol miktarda oluşur (Karagöz *et al.* 2005). Asetik asitin kararlı yapısı katalizör varlığında da aynı şekilde bozunmadan ortamda kalmaktadır. Oluşan asetik asit kararlı bir yapı olduğu için sıcaklık arttıkça ortamda bozunmadan kalır.



Şekil 4.18 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki asit miktarları

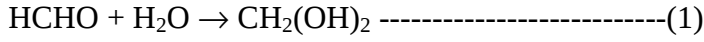
Asitler, selülozun hidrotermal dönüşümünde sulu fazda bulunan önemli ara ürün gruplarındandır. Şekil 4.18’den de görüldüğü gibi katalizör varlığında bile ortamda önemli miktarda asetik asit bulunmakta ve silika destekli Ni varlığında en yüksek değerine ulaşmaktadır. K₂CO₃ ve HZSM-5 ile yapılan deneylerin sonucunda da oldukça kararlı yapısı ile bilinen asetik asidin miktarında silika destekli Ni ile yapılan deneye göre sırasıyla az da olsa bir azalma göze çarpmaktadır. Asetik asit 400 °C sıcaklığa kadar oldukça kararlı bir bileşiktir. Reaksiyon ortamında katalizörler varlığında bile oldukça yüksek miktarda asetik asit bulunmasının sebebi budur. Selülozun dönüşümünden az miktarda elde edilen formik asit ise K₂CO₃ ve HZSM-5 katalizörleriyle yapılan deneyler sonucunda tamamen bozunmaktadır. Su fazlarının analizinde reaksiyon ortamında ayrıca glikolik asit de saptanmıştır. Ortamda K₂CO₃ varlığında glikolik asit tespit edilemezken, nikel ve özellikle de HZSM-5 ortamında yapılan deneylerde sırasıyla artan miktarlarda tespit edilmiştir. Bu bileşenlerin oluşumları için aşağıdaki mekanizmaları öneren Srokol *et al.* (2004) asidik ve bazik ortamda ürünlerin oluşumunda farklılıklar gözlemlemiştir.



Şekil 4.19 Monosakkaritlerin (i) Lobry de Bruyn–Alberda van Ekenstein düzenlenmesi, (ii) retro-aldol kondenzasyonları ile dönüşümleri

Lobry de Bruyn–Alberda van Ekenstein düzenlenmesi, bazık ortamda enol–keto izomerleşmesini ortaya koymaktadır. Buna göre Şekil 4.19’da Glikoz (1), Mannoz (2) ve ketoz dönüşümlerinin tamamlanması ile bunlardan da retro aldol kondenzasyonu ile formaldehit (15) ve C₅ monosakkaritler (16) ve glikolaldehit (10) ve gliseraldehit (13) ile eritroz (11) oluşmaktadır.

Gliseraldehitin deney şartlarında aşağıdaki şemaya göre bozunması sonucunda ise aralarında formik asit, asetik asit, asetaldehit gibi bazıları bu çalışmada da incelenen ürünler ele geçer.

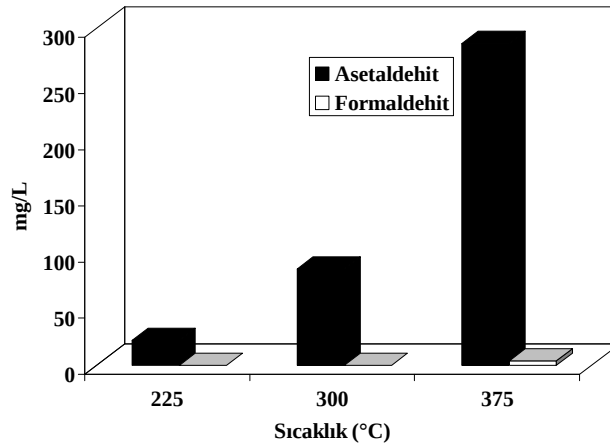


Hidrotermal dönüşüm şartlarında aktif olan dihidroksimetanın da aşağıdaki reaksiyon ile metanol, formik asit ve suya dönüşmesinin dışında,



özellikle asidik ortamda glikolik asite dönüştüğü ortaya konmuştur (Wakai *et al.* 2004). Böylece asidik özellik gösteren HZSM 5 ile yapılan deneyde (3) nolu reaksiyonun meydana gelmesi ile Glikolik asit oluşumu artmıştır.

4.1.5 Aldehit içeriği

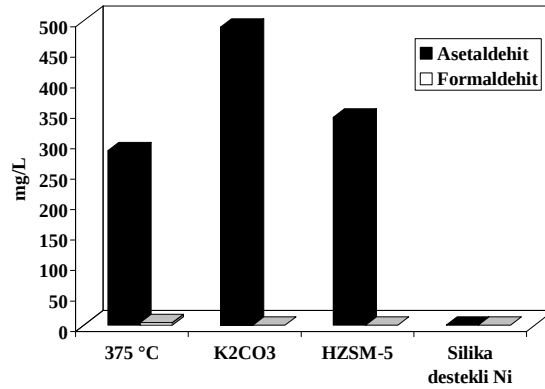


Şekil 4.21 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının aldehit içerikleri

Selülozun farklı deney şartları altındaki hidrotermal dönüşümü sonucunda elde edilen sulu fazda, aldehit gruplarından asetaldehit en fazla gözlenmektedir. Formaldehitin oldukça düşük çıkması ise kararsız bir yapıya sahip olması ve yüksek basınçta çok çabuk bozunmasından kaynaklanmaktadır.

Asetaldehit içeriği en fazla 375 °C de gözlenmektedir. Aldehitler glikozun ilk bozunma ürünleri arasında yer almaktadır. Bununla birlikte fenoller ve furfurallar da deney şartlarında aldehitlere dönüşebilmektedir. 375 °C’de asetaldehitin fazla miktarda oluşması, 375 °C’de yapılan deneyler sonucunda ortamda çok düşük miktarlar da bulunan fenoller ve furfuralların asetaldehit gibi küçük moleküllere dönüşümü ile açıklanabilir.

Aynı mekanizmaya dayanan diğer bir sonuca ise aldehitler için varılabilir. Selülozun farklı sıcaklıklarda uygulanan hidrotermal dönüşümünde (Şekil 4.21) asetaldehit miktarı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Sıcaklığın artmasıyla aldehit miktarında da artış gözlenir. Bu durum aldehitlerin oluşmasında giriş maddesi olan diğer ürünlerinin miktarlarının az, yani dönüşümlerinin çok olması ile açıklanabilir. Formaldehitte birlikte oluşan asetik asit daha kararlı olduğu için ortamda bozunmadan kalır (Srokol *et al.* 2004).

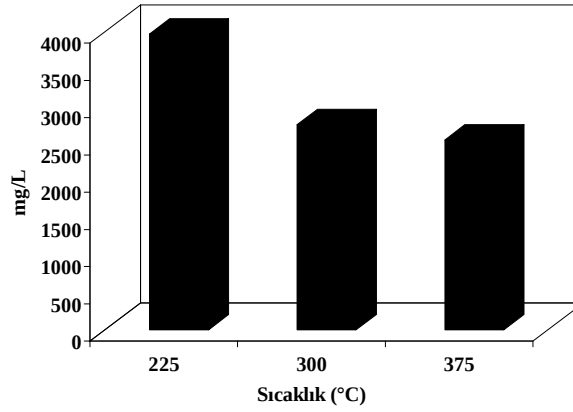


Şekil 4.22 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının aldehit içerikleri

Selülozun hidrotermal dönüşümünde sulu fazın asetaldehit içeriği oldukça dikkat çekicidir. Şekil 4.22’de görüldüğü gibi K₂CO₃ ile yapılan deneyler sonucunda sulu fazdaki asetaldehit içeriği en yüksektir. HZSM-5 ile yapılan deneyde de ortamda önemli miktarda asetaldehit saptanmıştır. Bütün sulu fazdaki formaldehit içeriği ise deney şartlarında oldukça düşük düzeyde bulunmuştur.

Selüloz ile 375 °C’de katalizör varlığında yapılan deneylerde Şekil 4.22’den de görüldüğü gibi HZSM-5 ve K₂CO₃ katalizörü asetaldehit oluşumunu hızlandırmıştır. Silika destekli Ni katalizörü varlığında ise asetaldehit sıfıra yakın bir miktarda oluşmuştur. Genel olarak bakıldığında aldehit ve asitler glikozun bozunma ürünleri arasında yer almaktadır. Silika destekli Ni varlığında da glikozun epimerizasyonu ile fruktozun fazla olması ve fruktozun ortamda tamamen bozunmadan kalması sonucu aldehit düşük miktarda gözlenmektedir. Silika destekli Ni aynı zamanda gaz ürünlere dönüşümde katalizlemektedir.

4.1.6 Toplam organik karbon (TOK) içeriği

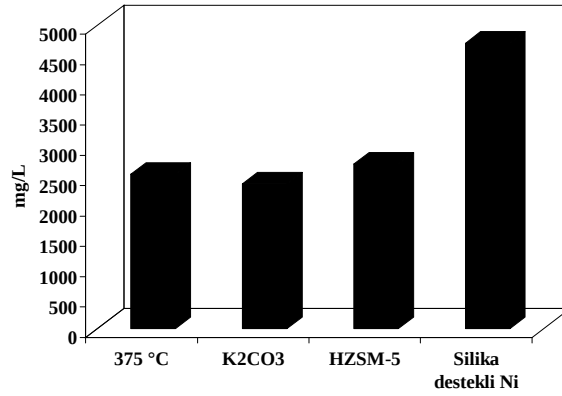


Şekil 4.23 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225 °C, 300 °C) ve kritik üstü (375 °C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarının Toplam Organik Karbon içeriği

Sulu faza uygulanan analizlerden biri de toplam organik karbon içeriğinin belirlenmesidir. Toplam organik karbon içeriğine suda çözünen bütün organik bileşikler katkıda bulunmaktadır. Bunlar büyük oranla fenoller, furfurallar, asitler ve aldehitlerdir.

Şekil 4.23’de selülozun farklı sıcaklıklardaki çözeltilerinin hidrotermal dönüşümünden ele geçen su fazlarındaki Toplam Organik Karbon miktarları verilmiştir. Elde edilen grafikte sıcaklık artışıyla birlikte Toplam Organik Karbon miktarlarında bir azalma göze çarpmaktadır.

Selüloz için en yüksek toplam organik karbon içeriği 225 °C’de yapılan deney sonunda elde edilmiştir. Bu durum 225 °C’de selüloz dönüşümünden elde edilen sulu fazın karbon içeren bileşenleri daha fazla içerdiğini gösterir. Sıcaklığın artmasıyla TOK miktarının azalması ürünlerin daha fazla gaz ürünlere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artması sulu fazda çözünebilen bileşiklerin gaz fazına geçmelerini hızlandırmaktadır.



Şekil 4.24 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki Toplam Organik Karbon içeriği

Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin deney şartlarında hidrotermal dönüşümünden ele geçen su fazlarındaki Toplam Organik Karbon içeriği Şekil 4.24’de verilmiştir. Bu sonuçlardan silika destekli nikel katalizörü ile yapılan deneyde sulu fazın Toplam Organik Karbon içeriğinde diğer katalizörlere ve katalizörsüz duruma göre önemli bir artış gözlenmektedir (Şekil 4.24). K₂CO₃ varlığında yapılan dönüşümde ele geçen sulu fazın TOK içeriği genel olarak selülozun bozunması sırasında ortamdaki TOK içeriği ile benzerlik göstermektedir. Zeolit durumunda da TOK içeriğinde az da olsa bir artış olmuştur.

Nikel katalizörü varlığında yapılan deneyde Toplam Organik Karbondaki artış bu katalizör varlığında ortamda çok daha fazla bozunma ürünü olduğunu göstermektedir. Nikel varlığında ortamdaki toplam organik karbon, önemli oranda furfurallardan, fenollerden, asetik asit başta olmak üzere asitlerden, alkollerden, aldehytler ve ketonlardan gelmektedir (Minowa *et al.* 1998c). Toplam organik karbon değeri bu

değere katkıda bulunan ara ürünlerin oluşumu ve bu ara ürünlerinde alt ürünlere dönüşümleri sırasında oluşan bir değerdir. Dolayısıyla normalde özellikle metan gazı başta olmak üzere gaz ürünlere dönüşümü artırması ile bilinen nikel katalizörünün ortamdaki aromatik yapıların da parçalanmasında rol oynadığı söylenebilir. Ancak bu çalışma kapsamında sulu fazdaki ara ürünlerin dağılımı incelendiğinden, nikel katalizörünün gaz ürünlere dönüşümü sırasındaki etkisi incelenmemiştir.

Zeolitin (HZSM-5) ise genellikle etanol, propanol, butanol, asetik asit, aseton gibi ara ürünleri olefinlere ve daha düşük molekül kütleli bileşenlere dönüştürdüğü bilinmektedir.

K₂CO₃ katalizörü ile yapılan deneyler sonucunda katalizörün önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Bazik bir katalizör olan K₂CO₃ sulu fazın oluşumunda etkin olmamasının nedeni bu katalizörün genellikle gaz ürün dönüşümünde katalitik etki meydana getirmesinden kaynaklanmaktadır.

4.1.7 Sulu fazın yüzde karbon içeriği

Sulu fazın % C içeriğinin hesaplanması için toplam organik karbon ve elementel analiz sonuçlarına dayanan hesaplama yapılmış ve aşağıda verilen eşitliklere göre sulu fazların % C içerikleri hesaplanmıştır. Deneylerde 8 g selüloz kullanılmıştır. Selülozun kuru külsüz temel miktarı 7,952 g'dır.

Selüloz miktarındaki karbon (X₁);

$$X_1 = \frac{8 \times \%C \text{ (elementel analiz)}}{100} \dots\dots\dots(1)$$

Kuru külsüz selülozdaki karbon (X₂);

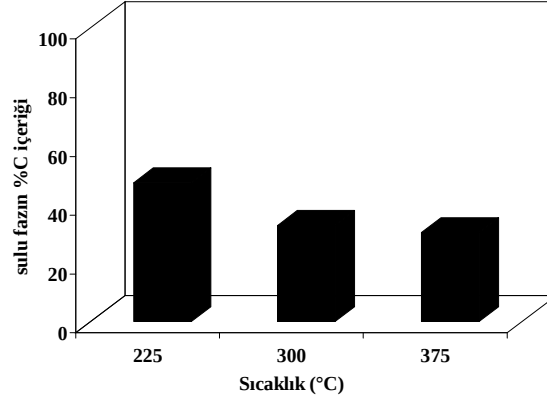
$$X_2 = \frac{\text{Kuru külsüz temel} \times X_1}{8} \dots\dots\dots(2)$$

Sulu fazın karbon miktarı (Mc);

$$Mc = \frac{TOC}{1 \times 10^6} \times 400 \dots\dots\dots(3)$$

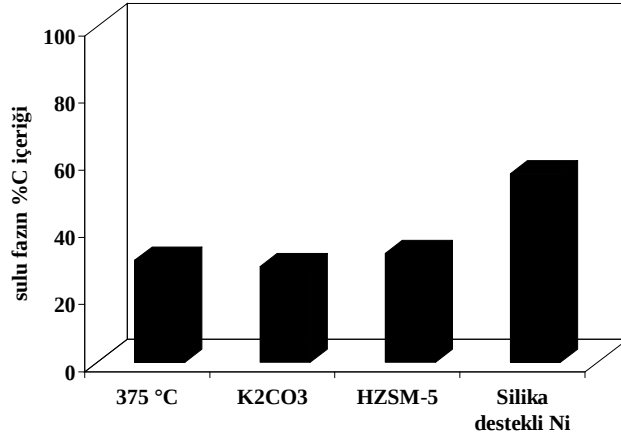
Yüzde karbon (sudaki ürün verimi);

$$\%C = (M_c \times X_2) / 100 \dots\dots\dots(4)$$



Şekil 4.25 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen sulu fazın % C içeriği

Toplam organik karbon ve elementel analiz sonuçları temel alınarak yapılan hesaplamaya göre sulu fazın % C içeriği Şekil 4.25’ de verilmiştir. Deneylerde aynı miktarda sulu çözelti alındığı için TOK sonuçlarıyla % C içeriği paralellik göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla TOK ve % C miktarlarının azalması ürünlerin daha fazla gaz ve katı ürünlere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artması sulu fazda çözünebilen bileşiklerin gaz fazına geçmelerini hızlandırmaktadır. Böylece sulu fazın organik bileşikleri daha fazla içermesi kritik altı sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Kritik altı sıcaklık olan 225 °C’ de en fazla % C içeriği gözlenmiştir.



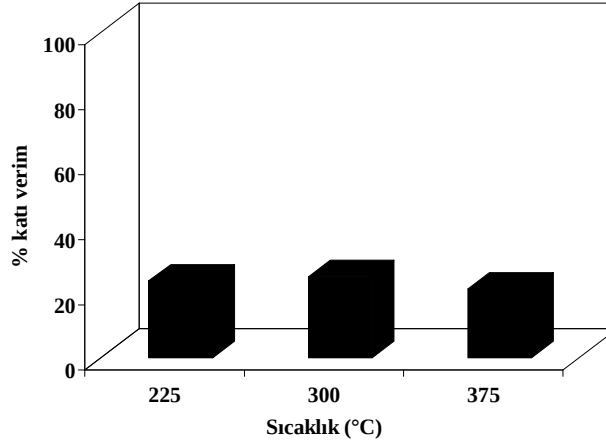
Şekil 4.26 Selüloz ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C, 240 bar 'da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen sulu fazın % C içeriği

Şekil 4.26' dan görülebileceği gibi en düşük % C içeriği bazik katalizör olan K₂CO₃ varlığında oluşmuştur. Bu durum K₂CO₃'deki selüloz dönüşümünde sulu fazın organik bileşenleri daha fazla içerdiğini gösterir. Bazik katalizör olan K₂CO₃ ve asidik katalizör olan HZSM-5'in ise gazlara dönüşümü katalizlemesi sonucunda sulu fazın % C içeriğinde önemli bir değişim saptanmamıştır. Aynı zamanda HZSM-5 katalizörünün katı faz oluşumuna da katkı sağlaması sonucu sulu fazın % C içeriğinde etkin olmadığı belirlenmiştir.

Silika destekli nikelin varlığında meydana gelen hidrokarbonların katı fazı meydana getiren aromatik yapıların hidrojenasyona uğramasıyla oluşmaları sulu faz içeriğinin artmasına sebep olmuştur. Böylece silika destekli nikelin hidrojenasyonu veya alkanların oluşmasını katalizlemesi nedeniyle sulu fazda oluşan bileşiklerin miktarlarında önemli değişimler gözlenmiştir.

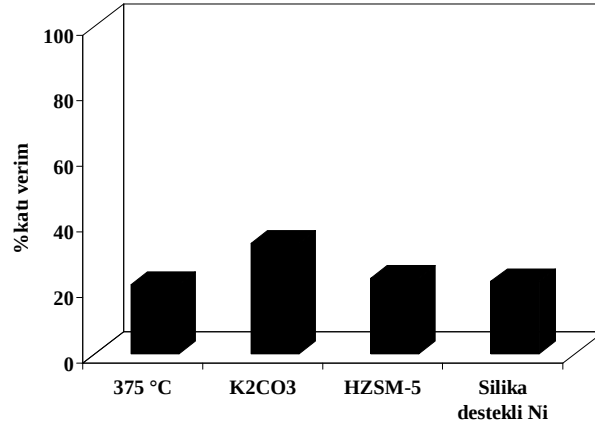
4.2 Katı Faz Karakterizasyonu

4.2.1 Katı verimleri



Şekil 4.27 Selüloz çözeltilerinin kritik altı (225°C,300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen katı verimleri

Selülozun hidrotermal dönüşümünden ele geçen katı partiküller filtrasyon ile ayrılarak kurutulmuş ve miktarları belirlenmiştir. Bu miktarlardan faydalanılarak selülozun farklı sıcaklıklardaki katı verimleri hesaplanmış ve Şekil 4.27’de verilmiştir. Bu katının fenollerin polimerizasyonu ile oluştuğu veya reaksiyon şartlarında meydana gelen korozyon ile reaktörün cidarından kopan partiküllerden oluştuğu şeklinde iki yaygın kanı mevcuttur (Sınağ *et al.* 2004). Bu durumu açıklamak için SEM EDX analizlerinden yararlanılmış ve EDX sonuçlarına göre ortamda reaktör malzemesinden herhangi bir bileşen bulunmadığı için bu katının daha çok ortamdaki fenollerin ve diğer aromatiklerin polimerizasyonu sonucu ortaya çıktığı belirlenmiştir.



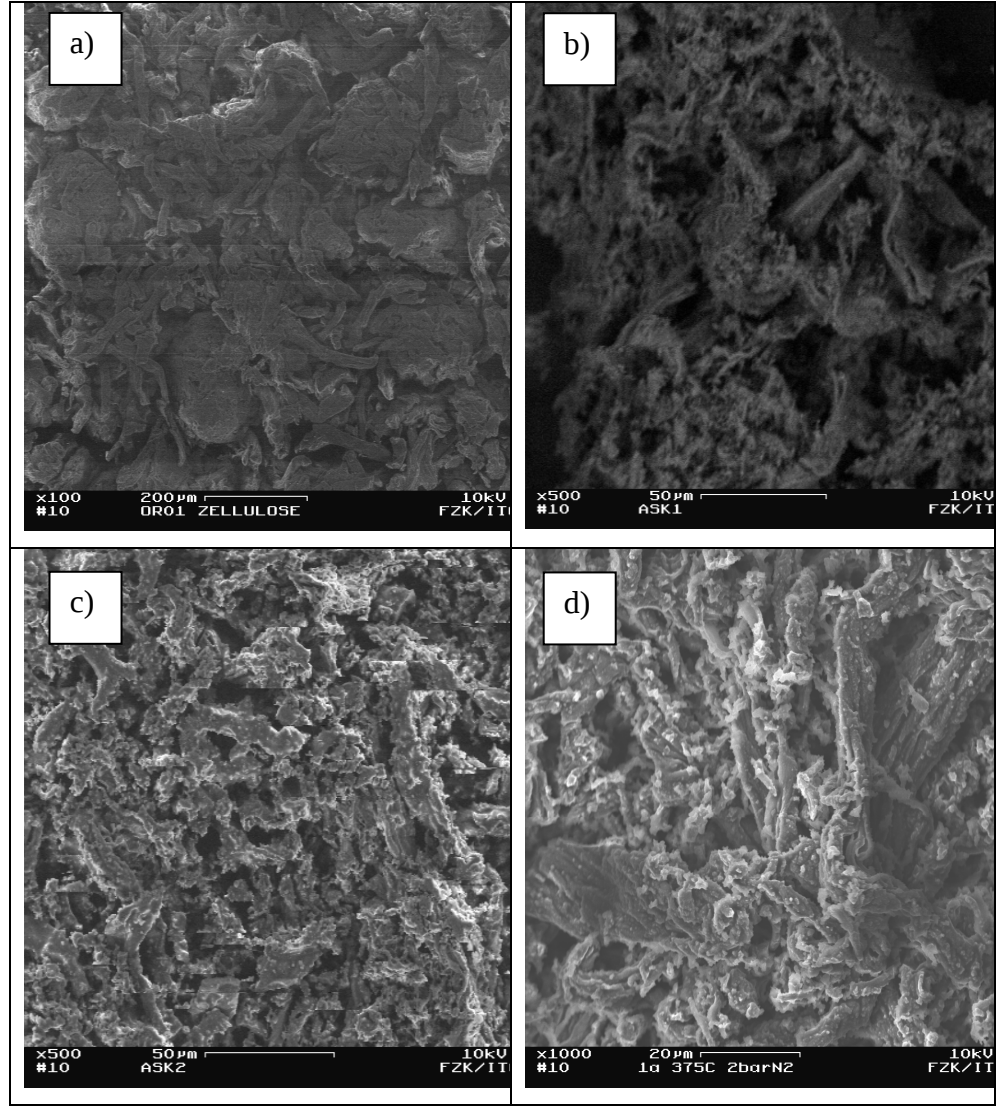
Şekil 4.28 Selülozun ve katalizör içeren selüloz çözeltilerinin 375 °C’de, 240 bar’da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki katı verimleri

Şekil 4.28’da selülozun kritik üstü sıcaklıktaki (375 °C) hidrotermal dönüşümünden elde edilen katı partiküllerin verim değerleri verilmektedir. Sonuçlara göre katalizör varlığında yapılan tüm deneylerde katı verimi artmıştır. Üç katalizöre göre elde edilen katı fazın en fazla verimi K₂CO₃ varlığında olmuştur

Şekil 4.28’den de görüldüğü gibi bu katının oluşumu nikel ve HZSM-5 katalizörleri varlığında en az etkilenmiştir. Bu katı taneciklerin furfurallar, fenoller gibi ara ürünlerin halka kapanması ve polimerizasyonu ile oluşmaktadır. Ancak bu varsayımların ilkinde yer alan polimerleşme ürünleri göz önüne alınırsa, nikel ve HZSM-5 polimerleşme reaksiyonlarını az miktarda önleyerek dönüşümü arttırdığı, K₂CO₃ varlığında ise tam tersi bir durum olduğu söylenebilir.

Buradan silika destekli nikel ve HZSM-5 selülozun yukarıda da belirtildiği gibi kritik üstü şartlarda su ile dönüşümünde oluşan ara ürünlerin çoğunun daha düşük molekül kütleli ürünlere parçalanmasını hızlandırdıkları söylenebilir.

4.2.2 Katı fazın SEM-EDX analizleri



Şekil 4.29 Selülozun hidrotermal dönüşümünden ele geçen katıların SEM analiz sonuçları

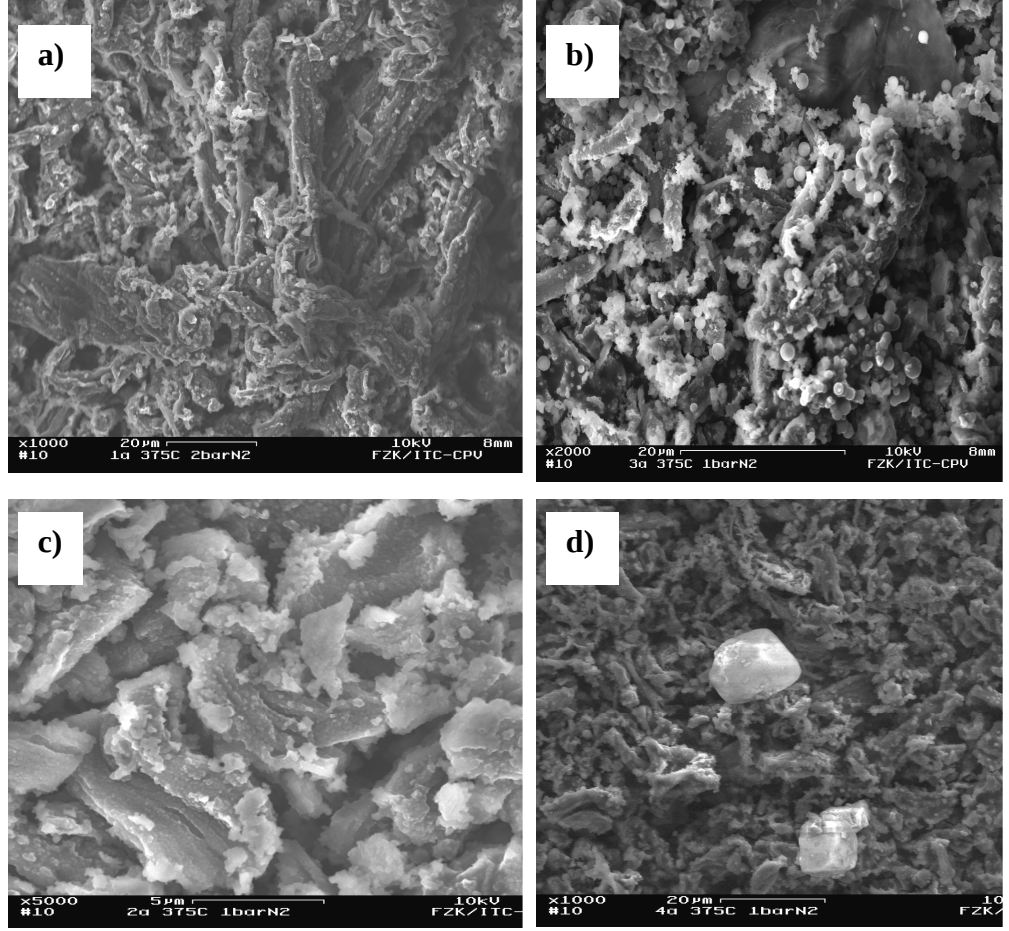
a) orjinal selüloz, b)225°C, c)300° ve d)375°C

Çizelge 4.2 Orijinal selülozun ve kritik altı ve kritik üstü sıcaklıklardaki hidrotermal dönüşümden elde edilen ve SEM analizleri yapılan katıların EDX sonuçları

KÜTLECE %				
ELEMENT	Orj.	225°C	300°C	375°C
O	55,07	24,85	24,11	16,38
C	44,93	75,15	75,89	83,52
Si	-	-	-	0,10

Şekil 4.29’da selülozun orijinal katısının ve farklı sıcaklıklarda yapılan hidroliz deneylerinin sonucunda elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri verilmektedir. Katı faza uygulanan diğer bir analiz ise EDX’dir. EDX analizi X-ışınlarının dağılım enerjilerine göre SEM analizi sırasında katı içerisindeki kütlece element oranlarını belirler. EDX analizi yapılan katılarda sadece O ve C elementleri bulunmaktadır. Bu sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmektedir. Selülozun farklı sıcaklıklarda yapılan hidroliz deney sonuçlarından elde edilen katıların orijinal katısına oranla karbon içeriği artarken aynı oranda oksijen içeriği azalmıştır.

Katı faza uygulanan SEM – EDX analizi ile bileşiminde otoklavın yapısında bulunan elementlerin olup olmadığı incelenmiş ve buna bağlı olarak katı fazın reaktörün kritik üstü şartlarda korozyona uğraması ile reaktör cidarlarından (Wall effect-Cidar etkisi) etkilenip etkilenmediği belirlenmiştir (Sınağ *et al.* 2004).



Şekil 4.30 Selülozun 375 °C de katalizörler varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen katı fazların SEM analizleri
a) 375 °C, b) Silika destekli Ni c) K₂CO₃, d) HZSM-5

Hidrotermal dönüşümden sonra oluşan katı taneciklerin morfolojileri SEM analizleri yardımıyla ayrıntılı olarak incelenmiştir. Selülozun hidrotermal dönüşümleri sonrasında elde edilen katı fazların hepsi gözenekli yapıdadır. Katı fazın gözenekli yapısı yüksek sıcaklıkta uçucu bileşiklerin ortamdan uzaklaşması ile oluşmuştur. Katı fazda gözlenen gözenekli ve küresel yapılardan biri olan parçalanmayan fenoller, hidroksimetilfurfural yapılarından kaynaklanmaktadır. Diğer bir dönüşüm ürünü olan karbonhidratlar ise çözünebilen bileşiklerdir ve katı faz yüzeyinde dağınık formlar oluşturarak gözenekli yapıya sebep olurlar. Düşük sıcaklıklarda karbon parçacıkları oldukça fazla gözenekli yapıya sahiptir. Buna hidrotermal karbonizasyon denir (Karayıldırım *et al.* 2008). Hidrotermal karbonizasyon sonucunda karbonhidratların çözünmesi ve karbon partiküllerinin yüzeye dağılması gözlenir. Selülozun orijinal katı yapısının küçük

boyutta gözeneklere sahip olduğu Şekil 4.29’da gözlenmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınçta selülozun yapısında önemli değişiklikler olmuştur. Kritik altı ve kritik üstü dönüşüm sonrasında ele geçen katı fazların SEM görüntülerinde ise daha büyük ve fazla gözenekli bir yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.29).

Selülozun hidrotermal dönüşümünden sonra meydana gelen katı fazın yapısında derin oyuklar ve oyukların çeperlerinde ise küçük gözenekler meydana gelmiştir.

Şekil 4.30’da selülozun katalizör varlığında yapılan hidrotermal dönüşüm sonrasında elde edilen katı fazların SEM görüntüleri bulunmaktadır. Bu katı parçacıklar genellikle fenollerin ve furfuralların polimerizasyonu sonucunda oluşmaktadır. Selülozun K_2CO_3 varlığında yapılan hidrotermal dönüşüm sonrasında elde edilen katı fazının SEM görüntüsüne göre; daha az gözenekli polimerik yapı, fenoller ve furfurallardan oluşan diğer ara ürünlerden meydana gelmiştir. Fakat SEM görüntüsüne göre HZSM-5 varlığında oluşan katı fazın daha küçük gözeneklerden oluştuğu söylenebilir. SEM analizi sonuçlarına göre silika destekli Ni varlığında daha büyük gözenekli bir yapı oluşmuştur.

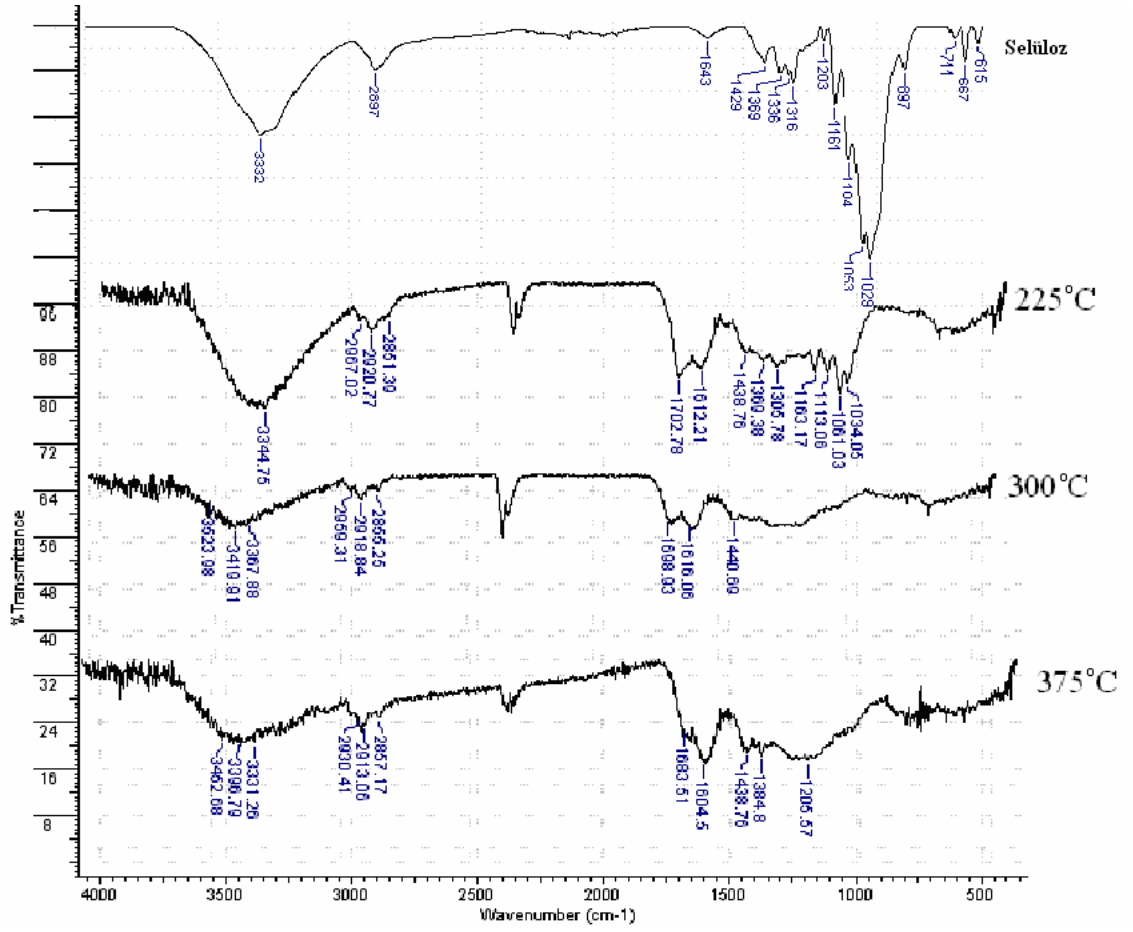
Fenollerin sulu fazda oldukça az olması Ni varlığında katı oluşumunun katalizlenmesinde ve dönüşüm sırasında katının polimerleşmesi ve az gözenekli bir yapı oluşturmasını sağlamıştır.

Çizelge 4.3 Selülozun kritik üstü sıcaklıkta farklı katalizörlerle yapılan hidrotermal dönüşümünden elde edilen katıların EDX analiz sonuçları

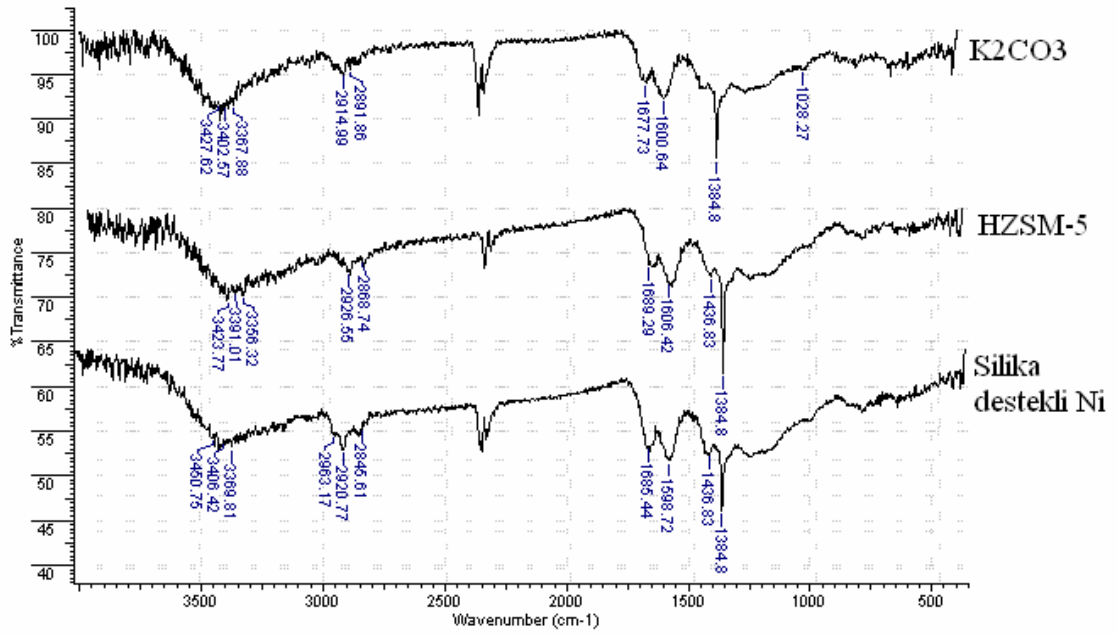
KÜTLECE %			
ELEMENT	K ₂ CO ₃	HZSM-5	Silika destekli Ni
O	17,01	17,43	20,50
C	82,98	87,52	79,50
Si	0,02	0	0

Katı numunelere yapılan SEM-EDX analizlerinde EDX sonuçlarının hepsi çizelge şeklinde verilmiştir. Sonuçlara göre ortalama kütlece C oranı % 70 civarındadır. Elde edilen katı fazların yüksek oranda C içermeleri oldukça önemli bir sonuçtur. Diğer geri kalan O içeriği ise dönüşümü tamamlanmamış glikozdan veya absorblanan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır (Mi *et al.* 2008). Oksijen değerleri sıcaklığın artmasıyla azalma göstermiştir. Selülozun hidrotermal dönüşüm sonrasında elde edilen sıvı ürün dağılım grafiklerine göre asetaldehit ve organik asitlerin miktarları daha fazla oluşmuştur. EDX sonuçlarına göre reaktörün yapısında bulunan maddelerin katı veya sıvı ürünlere karşı belirgin bir korozyon etkisi bulunmamaktadır.

4.2.3 Katı fazın FT-IR analizi



Şekil 4.31 Selüloz çözeltilerinin kritik altında (225°C, 300°C) ve kritik üstü (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen katı fazların FTIR spektrumları



Şekil 4.32 Selülozun katalizör içeren çözeltilerinin 375 °C, 240 bar 'da 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen katı fazların FTIR spektrumları

Genel olarak hidrotermal dönüşüm sonunda elde edilen katıların FTIR spektrumlarında gözlenen piklerin açıklaması aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

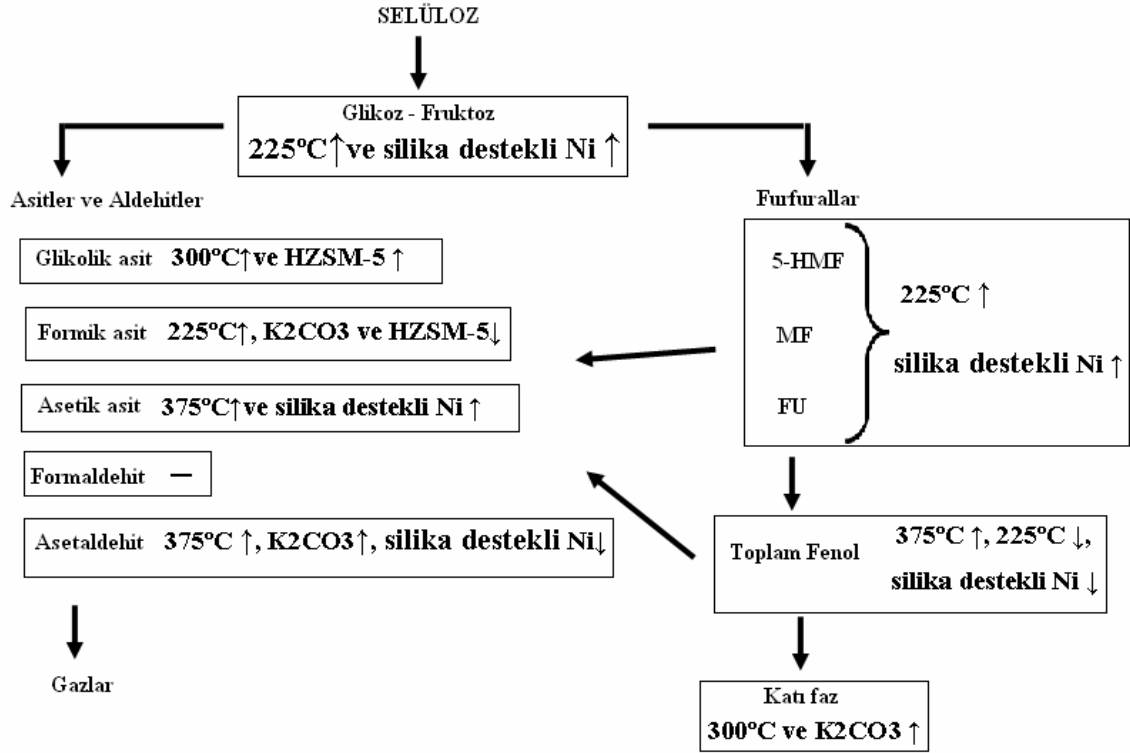
- 3400 cm⁻¹: -OH grubu
- 3024 cm⁻¹: CH=CH gerilmesi, C-H gerilmesi (aromatik)
- 2938 cm⁻¹: Alifatik C-H gerilmesi
- 1708 cm⁻¹: C=O gerilmesi (keton ve aldehit)
- 1606 cm⁻¹: C=C gerilmesi (aromatik)
- 1513 cm⁻¹: C=C iskelet gerilmesi (aromatik)
- 1458 cm⁻¹: Alifatik C-H, aromatik C=C gerilmesi
- 1371 cm⁻¹: Alifatik C-H gerilmesi
- 1269 cm⁻¹: C-O gerilmesi
- 1234 cm⁻¹: C-O gerilmesi
- 1114 cm⁻¹: Alifatik düzlem dışı C-H eğilmesi

Kritik altı sıcaklıklarda 225 °C'de elde edilen IR spektrumunda gözlenen piklerden yapıda COOH bileşiklerine ait olan -OH grubu, alifatik ve aromatik bileşiklerine, aldehit ve

asitlere ait olan C-H gerilme, C=O gerilme pikleri daha şiddetli bulunmuştur. 300 °C de elde edilen katı fazın yapısında bulunan bu yapıların pik şiddetleri oldukça azalmıştır. Kritik üstü sıcaklık ve bu sıcaklıkta katalizör varlığında elde edilen katı fazların IR spektrumları incelendiğinde frekans değerlerine göre verilen grupların hepsinin bulunduğu belirlenmiştir. 375 °C' de diğer sıcaklıklara göre katı fazda bulunan bileşik gruplarının daha artması üzerine piklerin birbiriyle çakışması sonucu piklerde yayılma meydana gelmiştir. Katalizörler varlığında elde edilen spektrumlarda genel olarak fonksiyonlu grup bölgesinde önemli bir değişim gözlenmezken 375 °C'ye göre parmak izi bölgesinde daha belirgin pikler meydana gelmiştir. Bu yapılar daha çok C-H eğilme pikleridir. Oluşan katı partiküllerinin FTIR spektrumlarının saf selülozun FTIR spektrumu ile karşılaştırılmasından glikoz birimlerinden oluşan selüloz yapısının uygulanan sıcaklık artışından etkilenerek bozulduğunun oluşan katı partiküller de glikoz yapısında yer alan bir C-H eğilmesini gösteren 1000-1050 aralığında şiddetli bir pikin bulunmamasından anlaşılmaktadır.

5. SONUÇLAR

Selülozun kritik altı ve üstü sıcaklıklarda, ayrıca kritik üstü sıcaklıkta katalizörler varlığında yapılan hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen ürünlerin oluşma ve parçalanmasına deney şartlarının etkisi Şekil 5.1’de özetlenmiştir.



Şekil 5.1 Selülozun hidrotermal dönüşüm ürünlerine deney şartlarının etkisi

Selülozun kritik üstü ve kritik altı sıcaklıklarda yapılan hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen sonuçlara göre asitlerin, aldehitlerin ve furfuralların reaksiyon ortamındaki miktarlarında ortama katalizör ilavesiyle değişme gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasının sonuçları ışığında selülozun kritik altı ve kritik üstü sıcaklıklardaki hidrotermal dönüşümünden değerli kimyasalların elde edilebileceği ve bu kimyasalların miktarlarının farklı özellikteki katalizörlerle değiştirilebileceği söylenebilir.

Bu çalışmanın sonuçları selüloz içerikli tüm gerçek biyokütlelerin hidrotermal dönüşümleri sonucunda elde edilecek sulu fazın ürün dağılımı ve bu ürün dağılımına farklı özellikteki katalizörlerin etki mekanizması üzerinde yorum yapabilme imkanı sağlanmıştır. Doğada bulunan ve gerçek biyokütle olarak adlandırılan maddelerin yapısında bol miktarda bulunan selüloz yanında minerallerin ve farklı türlerin de bulunması sonucu hidrotermal dönüşümde çok farklı bileşik içeren sulu çözeltiler elde edilir. Dolayısıyla gerçek biyokütleler de bu çalışmada verilen deney şartlarında hidrotermal işleme maruz bırakılarak elde edilen sonuçların bu çalışmanın sonuçları ile karşılaştırılması gerçek biyokütlelerin yapısında bulunan selüloz dışındaki yapıların ve minerallerin ürünlerin oluşumu üzerindeki etkisi daha gerçekçi bir yaklaşımla kimyasal açıdan aydınlatılabilir. Aslında bu etkinin araştırılması üzerindeki çalışmalarımızda TÜBİTAK'ça desteklenen geniş bir projenin bir parçası olan bu tez çalışmasının dışında halen devam eden gerçek biyokütlelerin benzer şartlardaki davranışlarının incelenmesi ile devam etmektedir.

Kimyasalların elde edilebilmesinin yanında çalışmalar sonucunda meydana gelen katı fazın analizleri sonucunda önemli veriler elde edilmiştir. Uygulanan EDX sonuçlarına göre katı fazın çok fazla karbon ihtiva ettiği tespit edilmiştir. Bunun yanısıra elde edilen katı fazın EDX sonuçlarında reaktörü oluşturan elementlere rastlanmaması nedeniyle deney şartlarının reaktöre herhangi bir korozyon etkisinin olmadığı ve sistemin çeper etkisi yapmadığını göstermiştir. Ayrıca yapılan SEM analizlerinde kritik altı sıcaklıklarda elde edilen katılar makrogözenekler içermektedir. Sıcaklığın artmasıyla bu katının yüzey alanı, yüzeydeki gözenekler ve kanallar artmaktadır. Gözenekli bu katılar katalizör varlığında da farklı özellikler kazanmaktadır. Her ne kadar ürün dağılımı üzerinde olumsuz bir etkiye neden olsa da genellikle fenollerin oluşturduğu bu partiküllerin gözenekli yapıya sahip olması bu katının aktif karbon olarak veya adsorpsiyon amaçlı kullanılabileceğini göstermektedir.

Dünya genelinde var olan ve çözülmeye çalışılan bir sorun da fosil kaynaklı olan kimyasalların farklı kaynaklardan elde edilebilmesidir. Biyokütlenin bu amaçla hidrotermal dönüşüm sistemi ile değerli kimyasalların sentezlenebilmesi oldukça

önemlidir. Bu işlemde deney şartlarının istenen kontrollü olarak değiştirilebilmesi avantaj sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Adjaye, J.D. and Bakhshi, N. 1995. Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways Biomass and Bioenergy, 8(3); 131-149.
- Adschiri, T., Hirose, S., Malaluan, R. and Arai, K. 1993. Noncatalytic Conversion of Cellulose in Supercritical and Subcritical Water. Journal of Chemical Engineering of Japan, 25; 676-680.
- Alder, E. 1977. Lignin Chemistry-Past, Present and Future. Wood Sci. Technol. 11; 169.
- Alkam, M. K., Pai, V. M., Butler, P. B. and Pitz, W. J. 1996. Methanol and Hydrogen Oxidation Kinetics in Water at Supercritical States. Combust. Flame, 106 (1); 110-130.
- Anet, E.F.L.J. 1961. Aust.J.Chem.,14; 295-301.
- Anonim. 2001.Enerji İşleri Genel Müdürlüğü Verileri.
- Anonim. 2003. TÜBİTAK. Enerji ve doğal kaynaklar paneli raporu.
- Anonim. 2004.V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiri Kitabı, Cilt 1.
- Anonim. 2006. Web sitesi: http://www.kto.org.tr/dosya/rapor/yen_enerji_kay.pdf, Erişim Tarihi: 21/11/2008
- Anonim. 2006. Web Sitesi: <http://www.meteoroloji.gov.tr/index.aspx>, Erişim Tarihi: 21/11/2008
- Anonymous. 2006. Web Sitesi: <http://www.bp.co.uk>, World energy statistics, Erişim Tarihi: 10/11/2008
- Anonim. 2007. Web. Sitesi: www.gap-dogu-kalkinma.com, Erişim Tarihi:10/11/2008
- Anonim. 2007. Web Sitesi: www.youthforhab.org.tr, Erişim Tarihi: 11/11/2008
- Anonim.2008. Web Sitesi: <http://www.ekoses.com/ekolojikyasamportali>, Erişim Tarihi:20/12/2008
- Antal, M.J. and Mok, Jr.W.S.L. 1990. Mechanism of Formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and Sucrose. Carbohydrate Research, 199; 91-109.
- Appell, H.R., Fu, Y.C., Friedman, S., Yavorsky, P.M. and Wender, I. 1971. Breau of Mines Report of Investigations, 7560.
- ASTM 1983 D-1102-84
- ASTM 1983 D-2016-74
- ASTM 1983 E-897-82
- Ateş, F. 2001. Euphorbia rigida'nın sabit yataklı reaktörde katalitik pirolizi. Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Atılğan, İ. 2000. Türkiye' nin Enerji Potansiyeline Bakış, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 15 (1); 31-47.
- Bridgwater, A.V. and Grassi, G. 1991. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, Elsevier, Luxenburg,11-33.
- Brock, E. E., Oshima, Y., Savage, P.E. and Barker, J.R. 1996. Kinetics and Mechanism of Methanol Oxidation in Supercritical Water. J. Phys. Chem., 100 (39); 15834-15842.
- Brock, E.E. and Savage, P.E. 1995. Detailed Chemical Kinetics Model for Supercritical Water Oxidation of C1 Compounds and H₂. AIChE J., 41 (8); 1874-1888.

- Bühler, W., Dinjus, E., Ederer, H.J., Kruse, A. and Mas, C. 2002. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*. 22; 37–53.
- Calzavara, Y., Jousot-Dubien, C., Boissonnet, G. and Sarrade S. 2005. Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, 46(4); 615-631.
- Cansel, F., Belsin, P. and Berdeu, B. 1998 Hydrothermal Oxidation of Model Molecules and Industrial Wastes. *Environmental Prog.*, 17(4); 240-245.
- Castro, M.D.L., Valcarcel, M. and Tena, M.T. 1994. Analytical supercritical fluid extraction. Springer-Verlag, New York.
- Demirbaş, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11); 1357-1378.
- Dinjus, E., Kruse, A., Sınağ, A. and Pfeiffer, J. Patent Application. *Applic. Nr : 10 2004 038 491.6:Titel : Verfahren zur Umsetzung von Biomasse in gasförmige Produkte*
- Doğru, M. 1997. Ayçiçeği pres küspesinin sürükleyici akım reaktöründe flash pirolizi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü, Eskişehir.
- Düzenli, D. 2002. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak defne çekirdeğinden sıvı yakıt üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gop, A. S. and Savage, P. E. 1995. A Reaction Network Model for Phenylalaninenol Oxidation in Supercritical Water. *AIChE J.*, 41 (8); 1864-1873.
- Holgate, H. R., Meyer, J. C. and Tester, J. W. 1995. Glucose Hydrolysis and Oxidation in Supercritical Water. *AIChE J.*, 41 (3); 637.
- Huber, G.W. 2007. Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries. Workshop. Washington.
- Ikushima, Y., Hatakeda, K., Sato, M., Sato, O. and Arai, M. 2002. Innovation in a Chemical Reaction Process Using a Supercritical Water Microreaction System; Environmentally Friendly Production of ε-caprolactam. *Chem. Commun.* 485-496.
- Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R. M. and Arai, K. 1999. Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38; 2888.
- Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M. and Arai, K. 1997a. Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 36;1552-1558.
- Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M. and Arai, K. 1997b. Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36; 2025-2030.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y. 2005. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. *Fuel*, 84(7-8); 875-885.
- Karayıldırım, T., Sınağ, A. and Kruse. A. 2008. Char and Coke Formation as Unwanted Side Reaction of the Hydrothermal Biomass Gasification. *Chem. Eng. Technol.*, 31(11); 1561–1568.
- Kılıç, N. 2008. Yenilenebilir enerji kaynakları. İzmir ticaret odası AR&GE BÜLTEN 2008 MART – SEKTÖREL

- Krajnc, M. and Levec, J. 1996. On the Kinetics of Phenylalaninenol Oxidation in Supercritical Water. *AIChE J.*, 42 (7); 1977-1984.
- Kruse, A. 2008. Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 2(5); 415-437.
- Kruse, A. and Dinjus, E. 2007. Hot compressed water as reaction medium and reactant, properties and synthesis reactions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 39; 362-380.
- Kruse, A., Henningsen, T., Sinağ, A. and Pfeiffer, J. 2003. Biomass Gasification in Supercritical Water: Influence of the Dry Matter Content and the Formation of Phenols. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 42; 3711 – 3717.
- Lee, I. G., Kim, M. S. and Ihm, S. K. 2002. Gasification of Glucose in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41; 1182.
- Lu Y. J., Guo L. J., Ji C. M., Zhang, X. M., Hao X. H. and Yan Q. H. 2006. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(7); 822-831
- Maiella, P.G. and Brill, T.B. 1996. Spectroscopy of Hydrothermal Reactions on Decarboxylation Kinetics of Malonic Acid and Monosodium Malonate. *J. Phys. Chem.*, 100 (34); 14352-14355.
- Malaluan, R.M. 1995. A Study of Cellulose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. PhD. Dissertation. Tohoku University, Sendai.
- Matsumura, Y., Sasaki, M., Okuda, K., Takami, S., Ohara, S., Umetsu, M. and Adschiri, T. 2006. Supercritical Water Treatment of Biomass for Energy and Material Recovery. *Combust. Sci. And Tech.*, 178; 506-536.
- Meyer, J.C., Marrone, P.A. and Tester, J.W. 1995. Acetic Acid Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water. *AIChE J.*, 41 (9); 2108-2121.
- Mi, Y. Hu, W. Dan, Y. Liu, Y. 2008. Synthesis of Carbo Micro-Spheres by a Glucose Hydrothermal Method. *Materials Letters*, 62(8-9); 1194-1196.
- Minowa, T. and Fang, Z. 1998c. Hydrogen production from cellulose in hot compressed water using reduced nickel catalyst: production distribution at different reaction temperatures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(3); 488–91.
- Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T. and Varhegyi, G. 1997. Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate: products distribution at different reaction temperatures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 30(1); 186–190.
- Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T. and Varhegyi, G. 1998b. Decomposition of cellulose and glucose in hot-compressed water under catalyst-free conditions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(1); 131–134.
- Minowa, T., Ogi, T. and Yokoyama, S.Y. 1995. Hydrogen production from wet cellulose by low temperature gasification using a reduced nickel catalyst. *Chemistry Letters*, 10; 937–938.
- Minowa, T., Zhen, F. and Ogi, T. 1998a. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. *Journal of Supercritical Fluids*, 13; 253–259.
- Newth, F.H. 1951. *Adv. Carbohydr.Chem.*, 6; 83-106.
- Özden, Ö. 1999. Süperkritik akışkan ektaksiyon yöntemi ile balıklardan çoklu doymamış yağ asitleri ekstraktının eldesi. Doktora Tezi. İstanbul Üniveristesi.

- Parikka, M. 2004. Global Biomass Fuel Resources, *Biomass and Bioenergy*, 27; 613-620.
- Riekkola, M.L. and Manninen, P. 1993. Supercritical fluid extraction as an alternative sample preparation method. *Anal. Chem.*, 12(3); 108-112.
- Rigal, L., Gaset, A. and Gorrichon, J.P. 1981. *Ind.Eng.Prod.Res.Dev.*, 20; 719-721.
- Saka, S, and Konishi R. 2001. Chemical conversion of biomass resources to useful chemicals and fuels by supercritical water treatment. In: Bridgwater AV (ed) *Progress in thermochemical biomass conversion*. Blackwell, Oxford, pp 1338–1348.
- Sakaki, T., Shibata, M., Miki, T., Hirose, H. and Hayashi, N. 1996a. Reaction Model of Cellulose Decomposition in Near-Critical Water and Fermentation of Products. *Bioresource Technology*, 58; 197-2112.
- Sakaki, T., Shibata, M., Miki, T. and Hirose, H. 1996b. Decomposition of Cellulose in Near-Critical Water and Fermentability of the Products. *Energy and Fuels*, 10; 684-688.
- Sasaki, M., Kabyemela, B., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T. and Arai, K. 1998. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *J. Supercritical Fluids*, 13 (1-3); 261-268.
- Sato, N., Quitain, A.T., Kang, K., Daimon, H. and Fujie, K. 2004. Reaction Kinetics of Amino Acid Decomposition in High-Temperature and High-Pressure Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43; 3217-3222.
- Savage, P.E. 1999. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. *Chem. Rev.* 99; 603.
- Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J. and Brock, E.E. 1995. Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals. *AIChE J.* 41; 1723.
- Scheer, H. 2004. General Chairman of World Council for Renewable Energy, WCRE, President of EUROSOLAR
- Sinağ, A., Kruse, A. and Rathert, J. 2004. Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases During Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43; 502-508.
- Sinağ, A., Kruse, A. and Schwarzkopf, V. 2003a. Key Compounds of the Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K₂CO₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 42; 3516–3521.
- Sinağ, A., Kruse, A. and Schwarzkopf, V. 2003b. Aufbau- bzw. Abbaupfade von gebildeten Zwischenprodukten bei der Hydropyrolyse von Glucose als Modellschubstanz für nasse Biomasse im Rohrreaktor. *Chemie Ingenieur Technik*. 75; 1351 – 1355
- Srokol, Z., Bouche, A.G., Estrik, A., Rob, C., Strik, J. and Maschmeyer, T. Peters, J.A. 2004. Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds. *Carbohydrate Research*, 339; 1717–1726.
- Via, J. and Taylor, L.T. 1993. Solving process problems with supercritical fluid extraction. *Chemtech*, 38-44.
- Wakai, C., Morooka, S., Matubayasi, N. and Nakahara, M. 2004. Carbon–Carbon Bond Formation in Glycolic Acid Generated Spontaneously from Dichloromethane in Hot Water. *Chemistry Letters*, 33(3); 302 -303.

- Watanabe, M., Inomata, H. and Arai, K. 2002. Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO_2 in supercritical water. *Biomass Bioenergy*, 22; 405.
- Xiaohong, H., Liejin, G. and Ximin, Z. G. 2005. Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water. *Chemical Engineering Journal*, 110(1-3), 57-65.
- Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J. and Antal, Jr MJ. 1996. Carboncatalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35; 2522–30.
- Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45; 651 – 671.
- Yu, D., Aihara, M. and Antal, M.J.Jr. 1993. Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water. *Energy Fuels*. 7; 574.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Selen GÜLBAY

Doğum Yeri :ANKARA

Doğum Tarihi:08.06.1984

Medeni Hali :Bekar

Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :MEV. Özel Ankara Fen Lisesi

Lisans :Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı (Şubat 2007- Ocak 2009)

Yayınları (SCI ve diğer):

Ali Sınağ, Selen Gülbay, Sibel Karakaş, Songül Erdoğan, İlkay Çit, Burçin Uskan, Zarife Misirlioglu and Muammer Canel. 2008. Characterization of Chemicals by Cellulose Degradation in Near Critical Water. 11 th European Meeting on Supercritical Fluids. Barcelona, İspanya

Selen Gülbay, Ali Sınağ, Burçin Uskan, Sibel Karakaş, Songül Erdoğan, İlkay Çit, and Muammer Canel. 2008. Key Intermediates from Cellulose Degradation. BIOGASTECH Workshop. İkinci uluslararası çalıştay “Biomass Gasification Technologies (BIOGASTECH)” TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gebze Kampus

Selen Gülbay, Burçin Uskan, Ali Sınağ, Mustafa Güllü ve Muammer Canel.2008. Selülozun Yakın Kritik Su Ekstraksiyonundan Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu. XXII. ULUSAL KİMYA KONGRESİ. 6-10 Ekim 2008 Magusa, Kıbrıs.

Burçin Uskan, Selen Gülbay, Ali Sınağ, Mustafa Güllü, Zarife Mısırlıoğlu ve Muammer Canel. 2008. Talaşın Süperkritik Su Ekstarksiyonu”, XXII. ULUSAL KİMYA KONGRESİ. 6-10 Ekim 2008 Magusa, Kıbrıs.

Ali Sınağ, Burçin Uskan ve Selen Gülbay. 2008. Hidrotermal Yöntemle Biyokütleden Değerli Kimyasalların Eldesi”, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES. İstanbul.