

Kavak Odununun Sıvılaştırılmasından Elde Edilen Yağların Özellikleri

Melek YILGIN, Dursun PEHLİVAN
Fırat Üniversitesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ-TÜRKİYE

Geliş Tarihi 09.07.1999

Özet

Bu çalışmada %10' luk sulu kavak odunu çamurunun sulu yüksek basınç ve sıcaklıktaki ortamda sıvılaştırılması üzerine çeşitli katalizörlerin (Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve HCOOH) etkisi incelendi. Sıvılaştırma reaksiyonu sonunda; yağ verimi, suda çözünen katı madde, katı atık miktarı ve gaz miktarı yüzdeleri hesaplandı. HCOOH ' in katalizör olarak kullanıldığı deneyde yağ verimi %35,2 iken, Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve katalizörsüz ortamdaki deneylerde verimler sırasıyla %23,4, %28,8 ve %25,5 olarak bulundu. Elde edilen yağların FTIR ve TG analizleri yapıldı. Yağların FTIR spektrumlarının benzer olduğu ve her bir yağda bol miktarda lignitik yapıların bulunduğu ve alkali katalizörlerin lignitik kimyasal yapılar üzerine bilinen etkilerini gösterdikleri ortaya konuldu.

Anahtar Sözcükler: Kavak odunu, sıvılaştırma, pirolitik yağ, FTIR, TGA

The Properties of the Oils Obtained From Liquefaction of Poplar Wood Summary

Abstract

The effects of various catalysts (Na_2CO_3 , K_2CO_3 and HCOOH) on the liquefaction of 10 % aqueous slurry of poplar wood under high temperature and pressure conditions was investigated. The results of liquefaction reaction were evaluated in terms of oil yield, water-soluble solids, solid residue and gas products. The oil yields were 35.2% in the experiment with HCOOH as catalyst, 23.4, 28.8 and 25.5 % with Na_2CO_3 and K_2CO_3 catalysts and non-catalytic runs respectively. Fourier Transform Infrared (FTIR) and Thermal gravimetric (TG) analyses of the oils were also undertaken. The FTIR spectra of the oils were similar, contained bands assigned to lignitic structures and confirmed their abundance. It was also found that alkali catalysts exhibited their known effects on the lignitic chemical structures in the wood.

Key Words: Poplar wood, liquefaction, pyrolitic oil, FTIR, TGA

Giriş

Petrol, kömür ve doğal gaz enerji ihtiyacının karşılanmasında ve organik kimyasal maddeler üretilmesinde temel kaynaklar olmalarına karşın, sınırlı bir ömre sahip olmaları ve özellikle petrol ve kömürün atmosferik kirlenmeye neden olan kükürt ve ağır metaller içerebilmelerinden dolayı bunlara alternatif yeni enerji kaynakları üzerinde bütün

dünyada çalışmalar sürmektedir. Bu kaynaklardan bitkiler, ağaçlar ve bunların çeşitli bileşen ve atıkları (biyokütle) hem yenilenebilir olmaları hem de atmosferik kirlenmeye içermemeleri yönünden, bilinen en iyi alternatifler arasındadırlar.

Biyokütlenin ısısal ve biyokimyasal yollarla sıvı yakıtlara ve bitüme benzer pirolitik yağa dönüşümü üzerine yapılan çalışmaların tarihçesi oldukça gerilere uzanmaktadır. Apell

ve arkadaşları (1977) sodyum karbonat içeren sulu fazda karbonmonoksit atmosferi ve yüksek sıcaklık koşullarında lignoselülozik atıkların yağa dönüştüğünü göstermişlerdir. Karbonmonoksit atmosferinin 250°C'de selülozun sıvılaştırma hızını arttırdığı belirlenmiştir (Boocock ve Sherman 1985). Hidrojen atmosferinin de nikel katalizör ile birlikte kavak gibi sert odunları kullanılabilir yağlara dönüştürdüğü gözlenmiştir (Boocock ve arkadaşları 1982). Ligninin sodyum formiyat ile kesikli reaktörde 13 MPa' da 270°C'de sıvılaştırılması sonucu %26,3 oksijen içeren %44,8 yağ verimi elde edilmiştir (Schuchardt ve arkadaşları, 1993). Kavak odununun 350 °C'de hızlı bir şekilde ısıtılması ve soğutulması ile %55' lik bir yağ verimi elde edilmiş ve hem azot hemde hidrojen atmosferinde NiCO₃ katalizörü ile gerçekleştirilen deneylerde yağ veriminin bu gazlar ile önemli ölçüde azaldığı, reaksiyon süresinin artmasıyla yağdaki oksijen içeriğinin %25' den %17' ye düştüğü görülmüştür. Ayrıca yağın ancak 230°C' den yüksek sıcaklıklarda elde edilebildiği yine bu çalışmada ortaya konmuştur (Beckman ve Boocock, 1983). Lignoselülozik materyallerin çeşitli çözücüler içinde sıvılaştırılmaları üzerine de pek çok çalışma yapılmıştır(Vanasse ve arkadaşları, 1988; Lalvani ve arkadaşları, 1993; Araya ve arkadaşları, 1986; Poirier ve arkadaşları, 1987; Sierra ve arkadaşları, 1991).

Ülkemizdeki biyokütle (ağaç ve bitki atıkları) kaynaklarının ve odunun yukarıda belirtilen işlemlerle sıvılaştırılması üzerine fazla bir çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca odunun sıvılaştırılmasında olabildiğince daha az şiddetli koşulların uygulanması durumunda katalizör seçimi önemlidir. Bu nedenle, bu çalışmada termokimyasal yollarla odunun sıvı ürünlere dönüştürülmesinde en düşük sıcaklık sayılabilecek 250 °C' de hem alkali (Na₂CO₃, K₂CO₃) hemde asidik (HCOOH) katalizörlerin etkisi ayrı ayrı araştırıldı. Diğer çalışmalardan farklı olarak, yağ verimini artırmada, etkili olabileceği düşüncesiyle önceden sulu öğütmeye uğratılmış %10 odun tozu içeren kavak odunu çamuru kullanıldı. Paslanmaz çelikten reaktörler ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen yağ, suda çözünür katı madde, katı artık ve gaz miktarları belirlendi. Elde edilen yağların yapısı hakkında genel olarak bilgi edinmek için Fourier transform Infrared Spektrum (FTIR) ve Termal gravimetrik analizi (TGA) yapıldı. Böylece elde edilen sıvılaştırma ürünleri miktarları ve yağların özellikleri birbirleriyle

karşılaştırıldı.

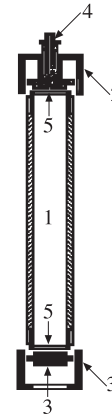
Materyal ve Metod

Odun Çamurunun Hazırlanması

Deneylerde %10 derişime sahip kavak odunu çamuru kullanıldı. Kavak odunu talaşı özel olarak bu odunu işleyen atölyeden sağlandı. Odun talaşından 10 gram alınarak Retch model otomatik havanda 3 saat süre ile öğütüldükten sonra üzerine 90 ml saf su eklenerek tekrar 3 saat süre ile sulu öğütme yapıldı. Otomatik havanda mekanik ısı nedeni ile suyun bir kısmı buharlaşmaktadır. Bu nedenle çamurun su içeriği kontrolü Mettler LJ16 cihazı ile yapıldı ve su miktarı ayarlandı. Kavak odunu çamuru ağzı kapalı cam bir kavanozda deneylerde kullanılıncaya kadar buzdolabında muhafaza edildi.

Deney Düzenegi

Deneylerde paslanmaz çelikten iç çapı 18 mm uzunluğu 237 mm olan boru şeklinde 4 adet reaktör kullanıldı. Reaktörlerin her iki tarafına iç çapı 13,3 mm dış çapı 19,5 mm ve et kalınlığı 1 mm olan alüminyum contalar yerleştirildi. Reaktörün alt tarafı 13 mm çaplı paslanmaz kapak malzeme ile kapatılırken üst tarafı yine aynı çapta ortasına pirinçten gaz alma valfi yerleştirilmiş diğer bir paslanmaz çelik kapak ile kapatıldı. Kapakları contalara bastırmada adi demirden yapılmış 21,5 mm çaplı iki adet rekor kullanıldı. Reaktörün uzunluğuna kesit görünüşü Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. Reaktörün şematik görünüşü: 1, reaktör gövdesi; 2, rekor; 3, tıkaç; 4, gaz alma valfi; 5, alüminyum conta

Reaktörlerin ısıtılması 2,4 L hacimli silindirik bir fırında yapıldı. Fırının sabit kapağına fırın

iç sıcaklığını ölçmek amacıyla bir civalı termometre yerleştirildi. Fırın ayarlı bir M202 Elektromag çalkalayıcı üzerine yerleştirildi. Bu suretle ileri-geri hareketlerle reaksiyon sırasında reaktör içi karışımın çalkalanması sağlandı. Fırın sıcaklık kontrolü bir voltaj transformeri vasıtasıyla yapıldı.

Deneyin Yapılışı

Bütün deneylerde reaktörlere yaklaşık 55 g %10' luk kavak odunu çamuru ve 5 mmol katalizör (Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve HCOOH) yüklendi. Fırın, çalışma sıcaklığının (250°C) biraz üzerine (yaklaşık 265°C) ısıtıldıktan sonra ön kapak kaldırılıp reaktörler yerleştirildi. Kapak kapatılıp hemen çalkalama başlatıldı. Reaktörlerin ısınması fırın sıcaklığının 5-10 dakikalık bir zaman süresinde çalışma sıcaklığı dolaylarına düşmesine neden olmaktadır. Deney süresince voltaj transformeri vasıtasıyla sıcaklık $\pm 5^\circ\text{C}$ duyarlılıkla istenen değerde tutuldu.

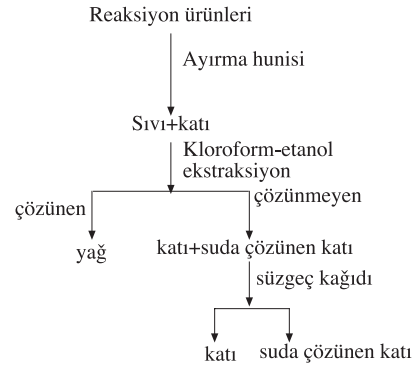
Reaksiyonlar bütün deneylerde reaktör fırına yerleştirildikten sonra bir saat (Appell, 1977) sürdürüldü. Bu sürenin sonunda sıcak reaktörler fırından teker teker çıkarılarak içi su dolu bir kovaya atılarak reaksiyon durduruldu.

Soğumuş reaktörler bir mengeneye takılarak gaz ölçüm sistemi girişindeki silikon sıvı tuzacağına bağlı hortum gaz alma valfine bağlandıktan sonra valf yavaş yavaş açıldı. Gaz ile birlikte sürüklenen karışım tuzakta kalırken gaz dışarı verildi.

Ekstraksiyon İşlemi

Ekstraksiyon işlemi gösteren akım şeması Şekil 2' de görülmektedir. Reaktör içi ve tuzaktaki karışım 100 mL' lik teflon musluklu ayırma hunisine boşaltıldı. Schuchardt ve arkadaşları (1993) ekstraksiyonda 3/1 hacim oranına sahip kloroform-etanol çözeltisi kullanmışlardır. Bu çalışmada 3/1 kloroform-etanol karışımının ekstraksiyon sırasında tam bir faz ayırımını gerçekleştirmedi yeter- siz kaldığı görüldüğü için, ekstraksiyon çözücüsü olarak 3/2 (hacim/hacim) bileşimli kloroform-etanol çözeltisi kullanıldı. Reaktör içi 5'er mL kloroform-etanol çözeltisi ile üç kere çalkalandı. Buradan elde edilen karışımlar da ayırma hunisine eklendi. Fazların ayrılması için bir süre beklendikten sonra reaksiyonda oluşan yağı içeren alt faz adi süzgeç kağıdı kullanılarak ağırlığı önceden belirlenmiş 50 mL'lik armudi tip balona süzüldü. Ekstraksiyon ve süzme işlemi ayırma hunisindeki alt faz berraklaşınca

kadar 10'ar mL'lik çözücü karışımı ile sürdürüldü. Reaktör bir kere de saf su ile çalkalanarak ayırma hunisine eklendi. Yağ çözeltisini bulunduran balon, banyo sıcaklığı 60°C 'de muhafaza edilen döner buharlaştırıcıya takılarak çözücüsü uzaklaştırılarak döner buharlaştırıcı balonunda toplanması ve tekrar ekstraksiyon işlemi kullanılması sağlandı. Ayırma hunisinde kalan su fazı aynı süzgeç kağıdından geçirilerek alüminyum tartım kabına alındı. Döner buharlaştırıcı balonunun ağırlık farkından yağ, alüminyum tartım kabının ağırlık farkından suda çözünen katı madde miktarı; süzgeç kağıdının ağırlık farkından reaksiyona girmemiş katı artık miktarı hesaplandı. Suda çözünen katı madde miktarı deney öncesi konulan Na_2CO_3 ve K_2CO_3 miktarları çıkarılarak hesaplandı. Reaksiyonda oluşan suda çözünen basit alifatik asitlerin kurutma sırasında gaz ürün şeklinde uzaklaştığı varsayıldı. Reaktöre yüklenen odun miktarı ile toplam ağırlık farkının reaksiyon sırasında oluşan gaz ürünü gösterdiği varsayıldı. Deneyler iki reaktöre aynı karışım yüklenerek ve her deney tekrarlanarak sürdürüldü. Böylece incelenen her parametre için dört deneysel veri elde edildi. Sonuçlar bunların aritmetik ortalaması olarak ifade edildi.



Şekil 2. Ekstraksiyon işlemi akım şeması

Elementel analiz öncesi yağ örnekleri atmosferik basınçta 105°C ' de etüvde kurutulduktan sonra azot atmosferi altında desikatörde korundu. Odunun, saf selülozun ve elde edilen yağların TGA ve FTIR analizleri yapıldı. Yağdaki karbon ve hidrojen tayini SHIMADZU UM-2B model elementel mikro analiz cihazıyla yapıldı. Oksijen ise, farktan bulundu.

Deney Sonuçları ve Tartışma

Kavak odunu çamurunun 250°C 'de sıvılaştırılması üzerine çeşitli katalizörlerin etkisinin incelendiği deneylerde sıvılaştırma ürünlerinin miktar yüzdeleri

Tablo 1' de, sıvılaştırma sonucu elde edilen yağların elementel analiz sonuçları ise, Tablo 2' de görülmektedir.

Tablo 1. Odun çamurunun çeşitli katalizörler ile elde edilen sıvılaştırma ürünleri

Katalizör	%yağ	%S.Ç.M.	%Katı madde	%Gaz
Na ₂ CO ₃	23,4	12,3	49,7	14,6
K ₂ CO ₃	28,8	9,0	41,0	21,2
HCOOH	35,2	5,5	33,3	26,0
Katalizörsüz	25,5	5,3	41,2	28,0

S.Ç.M.;Suda çözünen katı madde miktarı

Tablo 2. Odun ve pirolitik yağların elementel analizi (Nemsiz-külsüz temel)

Katalizör	%C	%H	%O*
Na ₂ CO ₃	64,7	6,8	28,5
K ₂ CO ₃	65,5	6,9	28,6
HCOOH	68,0	6,3	25,7
Katalizörsüz	65,4	5,8	28,8
Odun	51,4	6,2	42,4

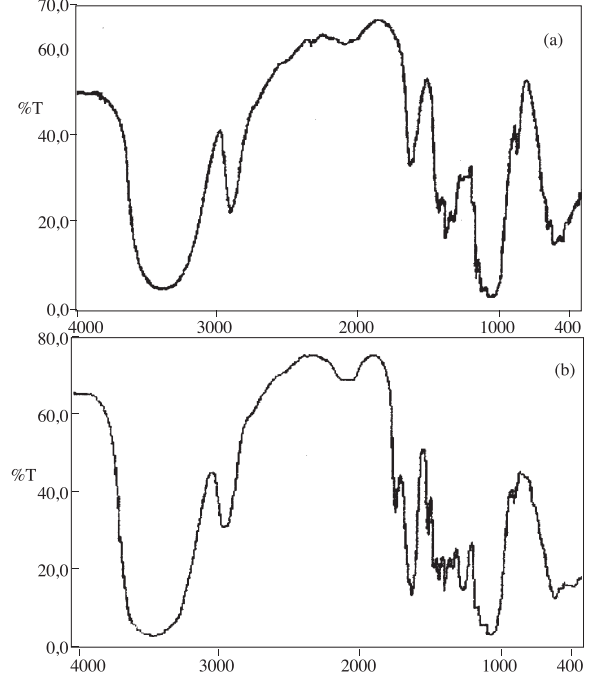
* Oksijen miktarı farktan bulundu

Tablo 1' de görüldüğü gibi yağ verimleri HCOOH ile %35,2 değerine ulaşırken Na₂CO₃, K₂CO₃ ve katalizörsüz ortamdaki yağ verimleri benzerdir. Na₂CO₃ ve K₂CO₃ varlığında gaz veya suda çözülebilir moleküllerin üretimine uygun olan kreaking proseslerinin hızlı olduğu bildirilmektedir (Eager ve arkadaşları, 1982). Na₂CO₃ ve K₂CO₃ katalizör olarak kullanıldıklarında suda çözünen madde miktarının daha yüksek olması bu sonucu desteklemektedir. Burada katı madde miktarının yüksek olması nedeniyle dolaylı olarak gaz miktarında düşük kaldığı dikkat çekmektedir. Çoğunlukla asetik asit içeren karboksilik asitlerin ve hidroksi, metoksi, metil ve etil gruplarını içeren fenollerin hem yağda hemde sulu fazda mevcut olduğu ayrıca sulu fazın benzofuran, benzil alkoller ve sikloheksanon gibi çeşitli nötral bileşikleride içerdiği bilinmektedir (Boocock ve arkadaşları 1985). HCOOH katalizör olarak kullanıldığında elde edilen yağdaki karbon miktarının yüksek veya dolaylı olarak oksijen miktarının düşük bulunması sıvılaştırma sırasında dekarboksilasyon reaksiyonlarının daha fazla olduğunu göstermektedir (Piorier ve arkadaşları, 1991).

FTIR Spektrumları

Şekil 3a'da verilen selülozun FTIR spekturumunda 3300-3500 cm⁻¹'deki çözümlenmemiş geniş

band molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlı O-H gerilme, 2900 cm⁻¹'deki çözümlenmemiş band tersiyer C-H asimetrik ve simetrik gerilme, 1625 cm⁻¹'de görülen karakteristik band hidroksil grubuna komşu -O- gerilme ve 1410 cm⁻¹ civarındaki band ise düzlem içi C-O-H eğilme titreşimi bandlarıdır.



Şekil 3. Selüloz ve kavak odununun FTIR Spektrumu: (a), Selüloz; (b), Kavak

Spektrumda 1390 cm⁻¹'de C-H eğilme titreşimi ile 1280 cm⁻¹'de çok zayıf C-O gerilme titreşimi bandı da bulunmaktadır. 1150 cm⁻¹ civarındaki belirgin keskin bandın C-O-C gerilme titreşimini gösterdiği söylenebilir. 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki geniş bandın titreşim modları arasındaki etkileşimlerden doğduğu söylenebilir.

Kavak odunu tozunun Şekil 3b'deki FTIR spekturumunda 1735 cm⁻¹'deki bandın daha zayıf olması aldehidik karbonil gruplarının daha az olduğuna işaret etmektedir. Buna karşılık 1615 cm⁻¹'deki bandın daha kuvvetli olması konjuge dien yapısının ve daha az ölçüde de aromatik yapıların daha yüksek oranda olduğuna delil alınabilir. 1250 ve 1050 cm⁻¹'deki daha kuvvetli bandlar bunu doğrulamakta olup, daha yüksek -O-CH₃ (metoksil) miktarını gösterir. Düzlem dışı -O-H eğilme titreşimi bandı da biraz daha şiddetlidir. Bu da aromatik ve siklik halkalara süstitue olmuş hidroksil gruplarının kanıtı olabilir.

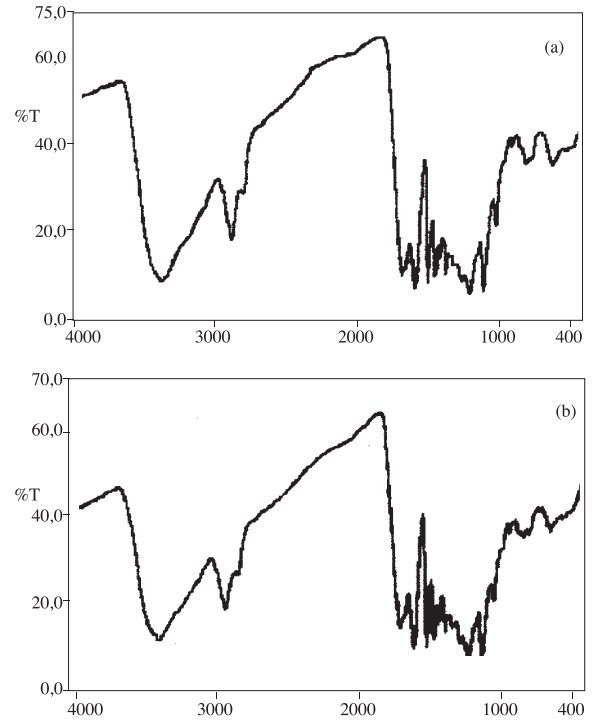
HCOOH katalizörü ile elde edilen yağın Şekil 4a'daki FTIR spektrumu 3300-3500 cm^{-1} 'deki O-H gerilime titreşimi bandının zayıfladığı, az çok çözümlendiği ve 3410 cm^{-1} 'de belirgin bir band verdiği görülmektedir. Bu durum yapıdaki molekül içi hidrojen bağının ortadan kalktığına ve serbest -OH gruplarının arttığına kanıt alınabilir. 2900 cm^{-1} ' dolaylarındaki bandın çözümlendiği görülmektedir. Buradaki 2860 ve 2940 cm^{-1} 'deki iki belirgin bandın başlıca metilen asimetric ve simetric C-H gerilmesinden ortaya çıktığı söylenebilir. Reaksiyon sırasında tersiyer karbonun primer ve sekonder karbona dönüştüğü belirtilebilir. Reaksiyon sırasında karbonil gruplarının da azaldığı, 1735 cm^{-1} 'deki bandın zayıflamasından söylenebilir. 1600 cm^{-1} dolaylarındaki band belirginleşmiş ve kuvvetlenmiştir. Bu da üründe lignitik yapıların bolluğuna işaret edebilir. 1510 cm^{-1} 'deki bandın kuvvetlenmiş olması buna diğer bir kanıt olarak alınabilir. Kavak odununun spektrumunda görülmeyen 1460 cm^{-1} 'deki band metilen gruplarındaki C-H simetric eğilme titreşim bandı olup, tersiyer karbonun primer ve sekonder karbona dönüştüğünün diğer bir kanıtıdır. 1410 cm^{-1} ' dolaylarındaki bandın varlığını sürdürmesi üründe de -OH gruplarının bolluğuna işaret etmektedir. 1390 cm^{-1} 'deki kuvvetli band metil gruplarının arttığını göstermektedir. 1250 cm^{-1} ' ve 1050 cm^{-1} 'deki metoksil bandlarının büyük ölçüde zayıflamış olması metoksil gruplarının reaksiyon şartlarında aktif olduklarını ve yapıdan koparak harcandıklarını gösterebilir. 1125 ve 1030 cm^{-1} 'deki iki belirgin band eterik oksijen köprülerinin arttığına kanıt olarak ileri sürülebilir. 910 cm^{-1} 'deki bandın odunun spektrumundakine göre zayıflaması -OH gruplarının azaldığının diğer bir kanıtı olabilir.

Potasyum karbonat katalizörü ile elde edilen yağın Şekil 5b'deki FTIR Spektrumunda, 3300-3500 bölgesi formik asitle gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen yağinkinden farklı olarak 1735 cm^{-1} 'deki şiddetli band lignindeki aldehidik karbonil gruplarına işaret etmektedir. Çünkü 1600 cm^{-1} dolaylarındaki band belirginleşmiş ve kuvvetlenmiştir. Bu da üründe lignitik yapıların bolluğunun bir kanıtıdır. Burada alkalilerin lignine seçimli olarak etki etmelerinin de rolü olabilir. 1510 cm^{-1} 'deki bandın kuvvetlenmiş olması bunun kanıtıdır.

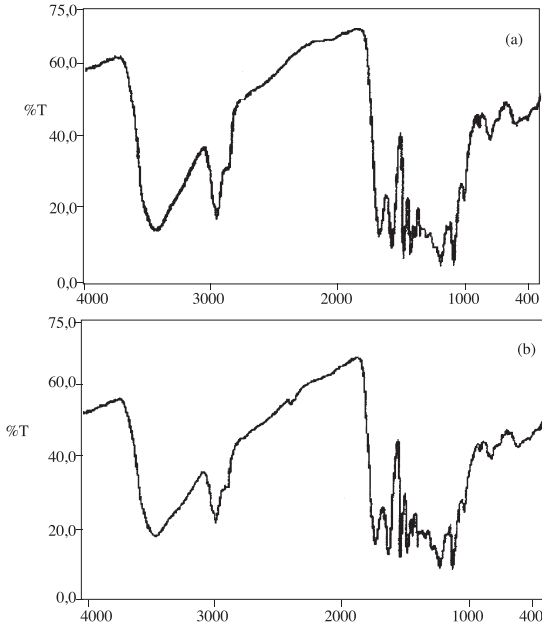
Aynı odun çamurunun Na_2CO_3 'lü sulu ortamdaki reaksiyonundan elde edilen sıvı yağın Şekil 5a'daki FTIR spektrumunun, K_2CO_3 'lü ortamdaki reaksiyondan elde edilen ürününki ile tamamen aynı olması her iki bileşiğin reaksiyon sırasındaki

etki mekanizmasının aynı olduğunu göstermektedir. Band şiddetlerinin de benzer olması reaksiyonda bu iki bileşiğin birbirine göre bir üstünlüğünün olmadığını da ortaya koymaktadır.

Katalizör kullanmaksızın gerçekleştirilen odun sıvılaştırma deneyinden elde edilen yağın Şekil 4b'deki FTIR spektrumunun katalizör kullanılarak elde edilen ürünlerinkine büyük ölçüde benzediği görülmektedir. Sadece 1710 cm^{-1} 'deki spesifik C=O titreşim bandının daha zayıf olduğu fark edilmektedir. Bu şekliyle katalizör olarak formik asidin kullanıldığı deneyden elde edilen spektuma benzerdir. Böylece alkali katalizörlerin lignitik gruplara seçimli olarak etkidikleri görüşünü kuvvetlenmektedir. Buna rağmen 1610 ve 1520 cm^{-1} 'deki bandların şiddetli olması odun komponentlerinden selüloz ve hemiselülozların halkalı yapılara dönüşmesinden ve lignitik komponentlerin yağda odundakinden daha yüksek oranda bulunmaları ile açıklanabilir.



Şekil 4. Formik asit ile elde edilen ve katalizör kullanılmadan elde edilen yağların FTIR Spektrumu: (a), Formik asit;(b), Katalizörsüz



Şekil 5. Sodyum karbonat ve potasyum karbonat katalizörleri ile elde edilen yağların FTIR Spektrogramı:(a), Sodyum karbonat;(b), Potasyum karbonat

Termogravimetrik Analiz

Kavak odunu ile selülozun Şekil 6a ve 6b'deki

TG eğrilerinde eğimi farklı üç bölge görülmektedir. Toplam ağırlık kaybının düşük bir kesrini gösteren ilk bölgede materyal yüzeyindeki denge neminin uzaklaşması sözkonusudur. Buradaki son sıcaklığın 100°C 'den düşük olması, bunu doğrular. Selülozda bu sıcaklığın ($274,2^{\circ}\text{C}$) ve ağırlık kaybı yüzdesinin (%5,19) olması lifli yapısından dolayı daha geniş yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilir.

Odunun aktif bozunmasının kavakta $206,7^{\circ}\text{C}$ 'de, buna karşılık selülozda $274,2^{\circ}\text{C}$ 'de başladığı görülmektedir. Buna göre odun komponentlerinden önce ligninin ısıl bozunmaya uğradığı söylenebilir. Burada dekarboksilasyon ve demetoksilasyon yoluyla yapıdan CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , CH_3OH gibi basit yapıların uzaklaştığı bilinmektedir (Willard ve arkadaşları,1981). Aktif ısıl bozunmanın birinci bölgesinde kavak %63,34 ağırlık kaybına uğramakta ve bu bölge $367,2^{\circ}\text{C}$ 'de son bulmaktadır. Buna karşılık selüloz bu bölgede $391,0^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar, daha hızlı bir şekilde %84,77 ağırlık kaybına uğramaktadır. Bozunmanın hızlı olması selülozun daha spesifik bir bozunmaya uğradığını göstermektedir. Burada da yapıdan başlıca H_2O ve CO_2 uzaklaştığı bilinmektedir (Willard ve arkadaşları, 1981). Odunun daha yavaş bozunması, bozunma reaksiyon türünün bölge daha fazla olduğunu gösterir.

Tablo 3. Selüloz, kavak ve pirolitik yağların TGA sonuçları

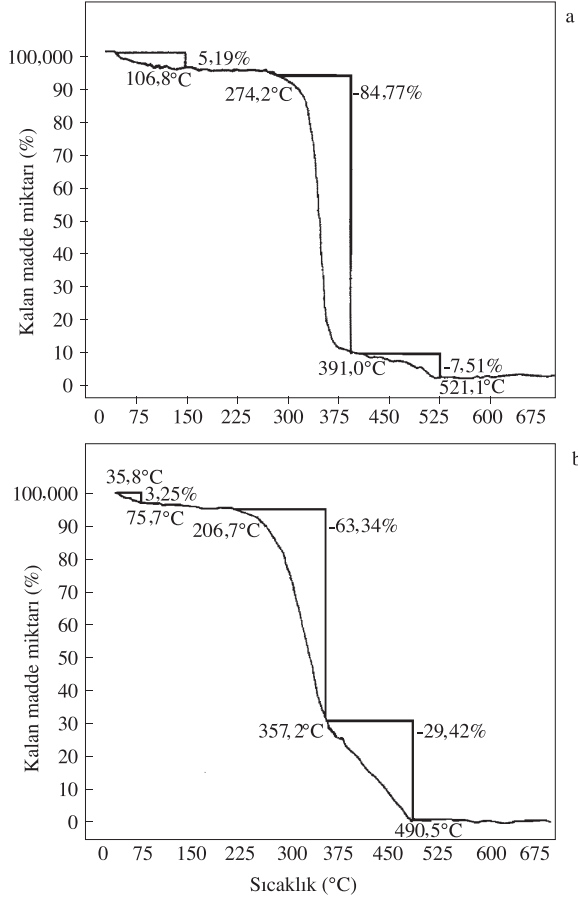
Grup	Materyal	Tb ($^{\circ}\text{C}$)	Başlangıçta % ağırlık kaybı	T_{p1}	T_{p2}	Her iki parçalanmada toplam %ağırlık kaybı
I	Selüloz	106,8	5,19	274,2	525,1	92,28
	Kavak	75,7	3,25	206,7	490,5	92,76
II	P ₁	-	-	173,8	730	95
	P ₂	-	-	189,7	683,3	96,14
	P ₃	-	-	147,4	750	71,25
	P ₄	-	-	114,1	750	87,55

- P₁ : Na_2CO_3 ile kavak odunu çamurundan elde edilen pirolitik yağ;
P₂ : K_2CO_3 ile kavak odunu çamurundan elde edilen pirolitik yağ;
P₃ : katalizör kullanmaksızın kavak odunu çamurundan elde edilen pirolitik yağ;
P₄ : HCOOH ile kavak odunu çamurundan elde edilen pirolitik yağ;
 T_{P1} : Başlangıç parçalanma sıcaklığı;
 T_{P2} : Son parçalanma sıcaklığı;

Odunun TG eğrisindeki üçüncü bölge karbonizasyon bölgesi olarak değerlendirilebilir. Burada daha yavaş bir şekilde yapıdan, muhtemelen çoğunlukla basit süstitüe aromatik bileşenler kopmaktadır. Bölgenin sonuna doğru ağırlık kaybı

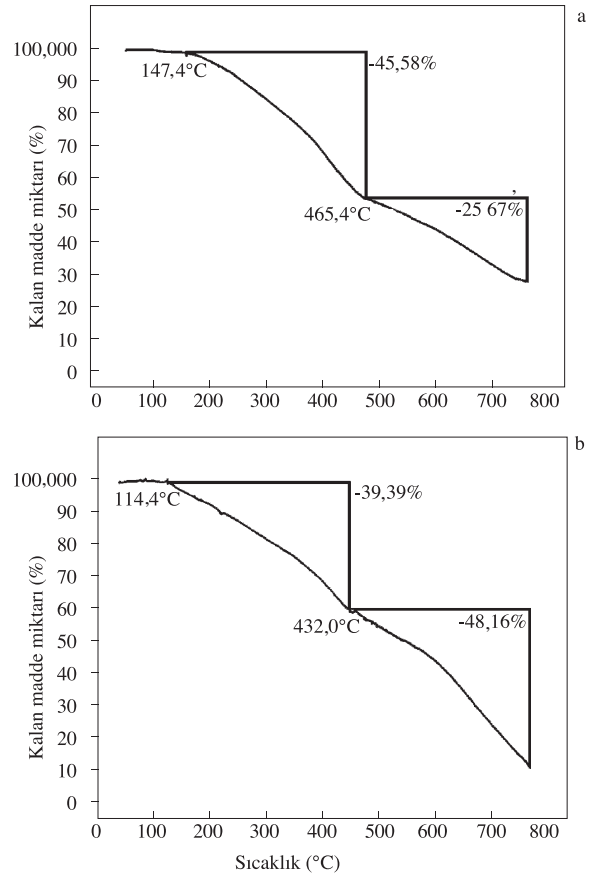
hızının her iki doğal materyalde de artması geride kalan az miktardaki materyalin gitgide daha kararsız bir molekül yapısına erişmesi ile açıklanabilir. Böylece toplam ağırlık kaybı yüzdeleri odunda %96,01, selülozda ise %97,47'ye ulaşmaktadır. Son

sıcaklıklar ise sırasıyla 490,5 ve 525,1°C'dir. Burada kavak odununun lignin oranının yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Geride çok az oranda karbon kalması kimyasal yapıların parçalanma sırasında büyük ölçüde bir kondensasyona uğramadıklarını göstermektedir.



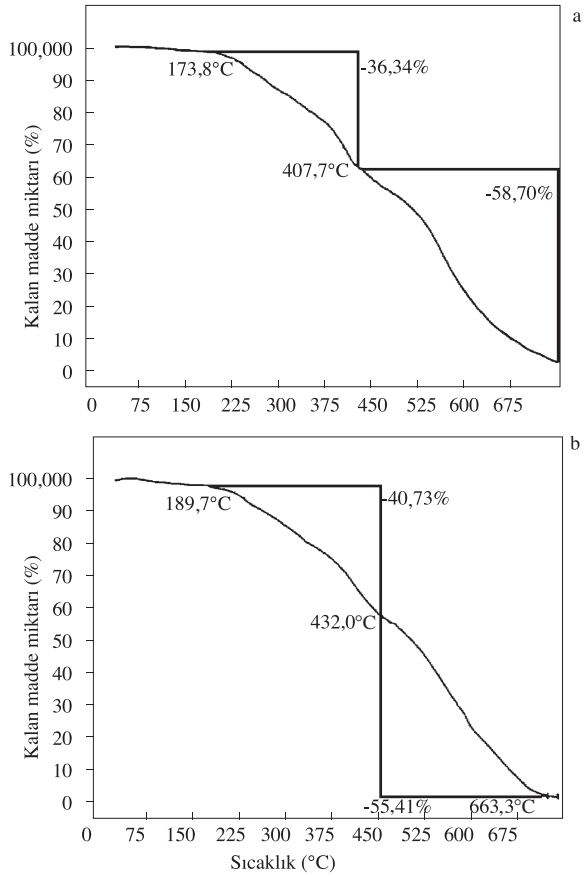
Şekil 6. Selüloz ve kavak odununun TG eğrileri:(a), Selüloz;(b), Kavak

Şekil 7 ve 8' de verilen eğrilerden; kavak odununun HCOOH, K₂CO₃ ve Na₂CO₃'lü sulu ortamda 250 °C'de 1 saat sıvılaştırılması ile elde edilen yağların ısıl davranımının birbirlerine büyük ölçüde benzediği görülmektedir. Ağırlık kaybı başlangıcı sırasıyla 114,4, 189,7 ve 173,8 °C'dir. Örneklerin pratik olarak su içermedikleri düşünülürse, bu değerler buharlaşma başlangıcı olarak alınabilir. Formik asit ile elde edilen yağın daha düşük bir sıcaklıkta buharlaşmaya başlaması reaksiyon sırasında alkollerle daha uçucu esterler oluşturması neden olabilir. Katalizörsüz şartlarda elde edilen ya-



Şekil 7. Formik asit ile elde edilen ve katalizör kullanılmadan elde edilen yağların TG eğrileri:(a), Katalizörsüz;(b), Formik asit

ğın 147,4 °C'de buharlaşmaya başlaması bunu doğrulamaktadır. Alkali katalizörlerle elde edilen yağların daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşmaya başlaması, bunların genel olarak uçuculuğu düşük lignitik komponentlere daha seçimli olarak etkidüğünün diğer bir kanıtıdır. Her üç termogramdaki 1. bölge eğiminin arttığı kısım 355 °C'den başlamaktadır. Bu yüzden bu sıcaklığa kadar yağların kararlı olduğu ve normal buharlaşmanın hüküm sürdüğü belirtilebilir. Bu noktaya kadar buharlaşma yüzdesi Na₂CO₃ ve K₂CO₃'la elde edilen yağlarda %22,56 ve %24 buna karşılık HCOOH ile elde edilen için %25 olmaktadır. Katalizörsüz şartlarda elde edilen yağ için bu değer %25,2'dir. Bu durum, Na₂CO₃ ve K₂CO₃ ile daha fazla lignitik ağır komponentlerin yağa geçtiğine diğer bir kanıt olabilir. İkinci bölge ağırlık kaybı eğrisi her dört yağ için değişik sıcaklıklarda başlamaktadır. Bu değerlerin katalizörsüz sıvılaştırmadan elde edilen yağ için diğerlerine göre oldukça yüksek olması daha ka-



Şekil 8. Sodyum karbonat ve potasyum karbonat katalizörleri ile elde edilen yağların TG eğrileri: (a), Sodyum karbonat; (b), Potasyum karbonat

rarlı yapılar içerdiğini gösterebilir. Bu noktaya kadarki toplam ağırlık kaybı yüzdesi (45,58) de bunu doğrulamaktadır. Dört termogramdan üçünün ikinci bölgedeki ağırlık kaybı eğrileri de 1. bölgeye benzerdir. Burada da önce buharlaşma, sonra eşzamanlı buharlaşma-bozunma olduğu belirtilebilir. Na_2CO_3 ve K_2CO_3 ile elde edilen yağın daha ağır ligni-

tik bileşenler içermesi nedeniyle bozunmalarının daha düşük sıcaklıklarda (502 ve 495 °C) başladığı görülmektedir. Buna karşılık katalizörsüz ve formik asitle elde edilen yağlarda önemli ölçüde karbonizasyon artışı katı ürün oluşmaktadır. Bu yağlarda ısıl bozunma sırasında bir takım kondenzasyon reaksiyonlarının da gerçekleştiği belirtilebilir.

Sonuçlar

Kavak odunundan hazırlanan çamurun çeşitli katalizörler ile sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağ verimleri formik asit kullanıldığında farklı olurken, alkali katalizörlerle ve katalizörsüz ortamda elde edilen yağ verimleri benzerdir. Alkali katalizörler odun ligninine karşı seçimli olarak etkimektedir

Sıvılaştırma sonucu elde edilen yağların FTIR Spektrumları benzerdir. Her bir yağda lignitik yapıların bol miktarda olduğu ve özellikle alkali katalizörlerin lignitik bileşenler üzerinde etkili oldukları belirlenmiştir.

Kavak ve selülozun TGA sonuçları, odunda önce lignin bileşenlerinin bozunmaya başladığını göstermektedir. Selülozun odundan daha hızlı bozunma nedeni daha spesifik bir bozunmaya uğraması ile açıklanabilir. Buna karşılık odunun daha yavaş bozunması, bozunma reaksiyonu türünün daha fazla olduğunu belirtmektedir.

Elde edilen yağların oksijen içeriğinin yüksek ve buharlaşabilen madde miktarlarının düşük olması nedeni ile ikinci bir adım olarak kalite yükseltme çalışmaları yapılmalıdır. Bu amaca uygun Ni-Co, Co-Mo, Pt gibi hidrojenasyon tipi katalizörler ve ayrıca son zamanlarda HZSM-5 gibi zeolit tipi katalizörler yaygın biçimde kullanılmaktadır (Sharma ve Bakhshi, 1993).

Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından 158 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Kaynaklar

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

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

Beckman, D., Boocock, D.G., "Liquefaction of Wood by Rapid Hydrolysis", The Canadian

Journal of Chemical Engineering, 61, 80-86, 1983

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

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

gineering, 63, 627-633, 1985

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

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

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

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

Sierra, A.C., Salvador, A.R., Soria, F.G., "Kinetics of wood extraction with solvents ", Wood Chemistry, 191-196, 1991

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

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

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