



MODEL BİYOKÜTLE OLARAK SEÇİLEN MISIRDAN HİDROTERMAL YÖNTEMLE DEĞERLİ KİMYASALLARIN ELDESİ

Ali SINAĞ*, Burçin USKAN, Selen GÜLBAY, Mustafa GÜLLÜ, Muammer CANEL

*Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100 Ankara
sinag@science.ankara.edu.tr

Geliş Tarihi: 06.08.2009

Kabul Tarihi: 04.11.2009

ÖZET

Bu çalışmada mısır model biyokütle olarak seçilmiş ve suyun kritik altı (225°C, 300°C) ve yakın kritik (375°C) şartlarında bir otoklav içerisinde hidrotermal dönüşüm işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonucunda ele geçen sulu fazların içerisindeki organik asitler (asetik asit, formik asit, glikolik asit vb), fenoller (fenol türevleri, o-kresol, m-kresol vb.), furfuralar (furfural, metil furfural, hidroksimetil furfural vb.) gibi bileşik grupları HPLC (Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi) ile analiz edilmiştir. Sulu fazın toplam organik karbon (TOC) içeriğine bağlı olarak yüzde karbon içeriği de hesaplanmıştır. Katı faza ayrıca SEM analizi uygulanarak dönüşüm esnasında katı yüzeyinde meydana gelen değişimler gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : *Biyokütle, hidrotermal yöntem, mısır*

PRODUCTION of VALUABLE CHEMICALS FROM CORN SELECTED as MODEL BIOMASS via HYDROTHERMAL METHOD

ABSTRACT

In this study, hydrothermal conversion of corn selected as model biomass was conducted by sub- (225°C, 300°C) and supercritical water (375°C). Aqueous phases containing organic acids (acetic acid, formic acid, glycolic acid etc), phenols (phenol derivatives, o-cresol, m-cresol etc.), furfurals (furfural, methyl furfural, hydroxymethyl furfural etc.) were analysed by HPLC (High pressure liquid chromatography). Carbon content (% w/w) of the aqueous phases was also calculated by the help of total organic carbon (TOC) contents of the aqueous phases. Surface morphology of the solid particles obtained at the end of the experiments was also investigated by SEM analysis.

Keywords : *Biomass, hydrothermal method, corn*

1 GİRİŞ

Günümüzde enerji kaynaklarının özellikle de fosil yakıtların gittikçe tükenmesi ve çevrenin fosil yakıtların kullanımı ile fazlasıyla kirlenmesi nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer yandan dünya nüfusundaki artış ile enerji talebinin artışının da katlanarak fazlaşması diğer alternatif kaynaklara karşı olan isteği daha da artırmaktadır. Bundan dolayı fosil yakıtların yakma, gazlaştırma vb. dönüşüm işlemleri sırasında oluşturdukları sera gazlarının çevreye verdikleri zararlar göz önünde bulundurulduğunda, tükenmeyen, çevre için risk oluşturmayan yenilenebilir enerji kaynaklarına bir an önce geçiş yapılmasının önemi daha da iyi anlaşılmaktadır. Bu kaynaklar içerisinde, çeşitli dönüşüm teknolojileri ile farklı enerji türlerine rahatlıkla dönüştürülebilen biyokütle gerek ülkemiz gerekse dünya ülkeleri açısından ayrı bir öneme sahiptir. Biyokütle, temiz enerji kaynaklarından farklı olarak taşınması ve saklanması en kolay yenilenebilir enerji kaynağıdır. Bu nedenle biyokütle, son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmiş ve biyokütleden enerji olarak yararlanmak

* Bu çalışma TÜBİTAK (MAG) tarafından 106M412 nolu proje ile desteklenmiştir.

amacıyla birçok çalışma yapılmıştır [1]. Dünyada enerji kaynaklarının % 14'ünü biyokütle enerjisi oluşturmaktadır. Bu oranın gelişmekte olan ülkelerde % 43'lere kadar ulaştığı bilinmekte ve geleceğin temel enerji kaynaklarından biri olacağı öngörülmektedir [2,3,4,5]. Biyokütle kaynağı olarak endüstriyel atıkların kullanımı oldukça yaygın olup, atıkların biyokütle kaynağı olarak kullanılmasının çevreye verilen zararlı etkilerin önlenmesinde önemli bir yeri vardır. Bu nedenle bu çalışmada yemek artıkları gibi yapısında protein, vitamin, mineraller vb bileşenleri bulunduran mısır model olarak seçilmiştir. Biyokütleden enerji ve değerli ürünleri elde etmek için, piroliz, hidroliz, enzimatik hidroliz, kritik üstü ekstraksiyon, yakma, gazlaştırma gibi teknikler kullanılmaktadır [6]. Bu teknikler içerisinde biyokütle yapısının kritik üstü sıcaklık ve basınç değerlerinde, düşük viskozitesi, yüksek çözme gücü, hızlı bir şekilde difüzelebilenliği, % 100'e yakın bir oranda ürünlere dönüşüm elde edilebilmesi gibi özelliklere bürünen ve bol bulunan bir çözücü olan suyun, bu bakımlardan bilinen çoğu organik çözücüden daha etkin bir çözücü konumunda olması nedeniyle de, çözücü olarak suyun kullanıldığı bir işlem olan kritik üstü su ekstraksiyonu öne çıkmaktadır.

Doğal ürünlerin organik çözücülerle muamele edilmesi gerek çevresel gerekse sağlık açısından son yıllarda pek istenmeyen bir olgu haline gelmiştir. Bu noktada daha az çözücü harcayan ve normal koşullarda yüksek sıcaklıkta çözünen bileşikleri ayrıştırma özelliği ile süperkritik sıvı ekstraksiyonu giderek büyük ilgi çekmektedir. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE), aslında bir çözücü ekstraksiyonudur. Organik çözücüler yerine, süperkritik sıvı özelliği gösteren maddeler çözücü olarak kullanılmaktadır. Literatürdeki çalışmalar, çoğunlukla kritik üstü su ekstraksiyonu [7, 8,9,10] ile biyokütleden hidrojen eldesi gibi tek bir ürüne, kritik üstü ekstraksiyon ile sabit bir yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta elde edilen ürün dağılımını [11,12,13,14] bulmaya yöneliktir.

Bu çalışmada ise yapısında karbonhidrat, protein ve şekerleri barındıran ve bu bakımlardan çok sayıda biyokütleye model teşkil eden mısır model biyokütle olarak seçilmiş ve su ile yapılan hidrotermal dönüşüm işlemi sonucunda ele geçen sulu fazların içerisindeki organik asitler (asetik asit, formik asit, glikolik asit vb), fenoller (fenol türevleri, o-kresol, m-kresol vb.), furfuralar (furfural, metil furfural, hidroksimetil furfural vb.) gibi bileşik grupları HPLC (Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi) ile analiz edilerek, bu bileşiklerin en yüksek miktarda elde edildiği deney şartları nedenleriyle birlikte ortaya konmuştur.

2. MATERYAL VE METOT

Deneylerde öğütülerek 1 mm' lik elekten elenmiş kurutulmuş toz mısır taneleri kullanılmıştır. 100 g mısırın bileşiminde aşağıdaki bileşenler vardır:

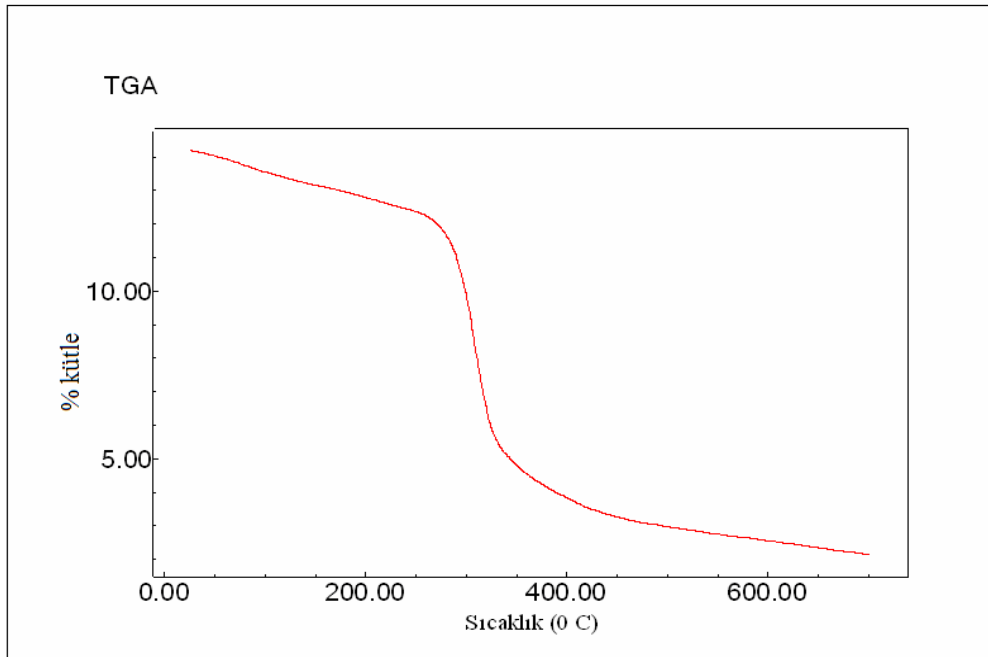
- protein: 3,2 g
- karbonhidratlar: 19 g
- yağ 1,2g
- vitamin A: 10 µg
- vitamin B9: 46 µg
- vitamin C: 7 mg
- demir (Fe): 0,5 mg
- potasyum (K): 270 mg
- magnezyum: 37 mg

Deneylerde mısırın 225°C, 300°C ve 375°C'de su ortamındaki bozunma davranışı bilgisayar kontrollü yüksek sıcaklık ve basınca çıkabilen 1 L hacmindeki kesikli bir otoklav sisteminde (Parr) incelenmiştir. Tüm sıcaklıklarda yapılan deneylerde reaktöre 20 bar azot gazı beslenmiştir. Deney 1 saat süreyle, kütlece % 2'lik 400 mL mısır çözeltisi ile yapılmıştır. Deneye başlamadan önce yukarıda verilen derişimdeki çözelti reaktöre konmuş ve reaktörün gerekli bağlantı işlemleri yapılmıştır. Ortamda bulunan havayı gidermek için azot ile süpürme işlemi yapılmıştır. İstenen 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 gelindiğinde deney süresi başlatılmıştır. 1 saat boyunca sabit sıcaklık ve basınçta hidrotermal dönüşüm işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda katı parçacıkları da içeren su fazı reaktörden alınarak vakumda süzme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemle sıvı ve katı

faz ayrılarak, katı faz 105°C’ de kurutulmuştur. Su fazı içerisindeki furfurallar gibi bileşenler oda sıcaklığında çözüldüğünden, sulu faz, analizine kadar geçen süre içerisinde buzdolabında saklanmıştır. Bu fazın HPLC ile incelenmesi sonucu sulu faz içerisindeki bileşiklerin tayinleri yapılmış ve bileşiklerin miktarları gram cinsinden biyokütle miktarına içeriğine oranlanarak hesaplanmış ve grafiğe geçirilmiştir. HPLC (Merck) analizinde L-4250 UV-vis detektöre sahip cihaz ve organik asitler için Aminex TMHPX-87 H kolonu, furfurallar için RP-18 kolonu kullanılmıştır. Fenoller ise UV-vis spektrofotometre ile analizlenmiştir (Cadas 200 photometer, Dr. Lange). Toplam Organik Karbon (TOK) analizi (Rosemount Dohrmann TOC analizör DC-190) ile sulu fazın TOK içeriği belirlenmiştir. Katı fazın yüzey morfolojisindeki değişimin tespiti için taramalı elektron mikroskobu (SEM analizi- LEO 440 computer controlled digital) kullanılmıştır.

Termogravimetrik analizde Shimadzu TG-60H model cihaz kullanılmıştır. Analizler sırasındaki azot akış hızı 100mL/dak, fırının ısıtılması sırasında ise sıcaklık 10°C/dak’lık ısıtma hızında oda sıcaklığından 700 °C’lik sıcaklığa artırılmıştır.

3. BULGULAR

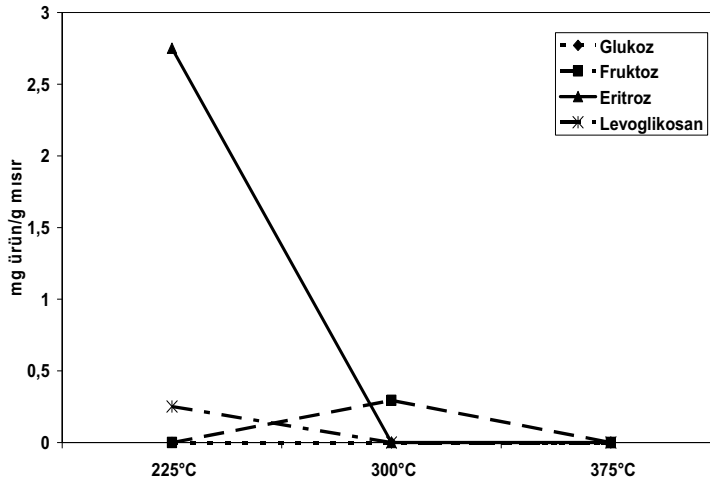


Şekil 1. Mısırın termogramı

Mısırın termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen termogramdan da görüldüğü gibi mısır 225°C ve 375°C arasında kütle kaybına uğramaktadır (Şekil1). Çalışma sıcaklıklarından olan 225°C’de mısır öncelikle içerdiği suyu kaybetmekte ve yaklaşık olarak % 20’lik kütle kaybına uğramaktadır. Bunun sonucunda son çalışma sıcaklığı olan 375°C’de ise, tane mısırın termogravimetrik analizi sonucu % 60 civarında kütle kaybına uğradığı görülmektedir.

3.1 Sulu Fazın Karakterizasyonu

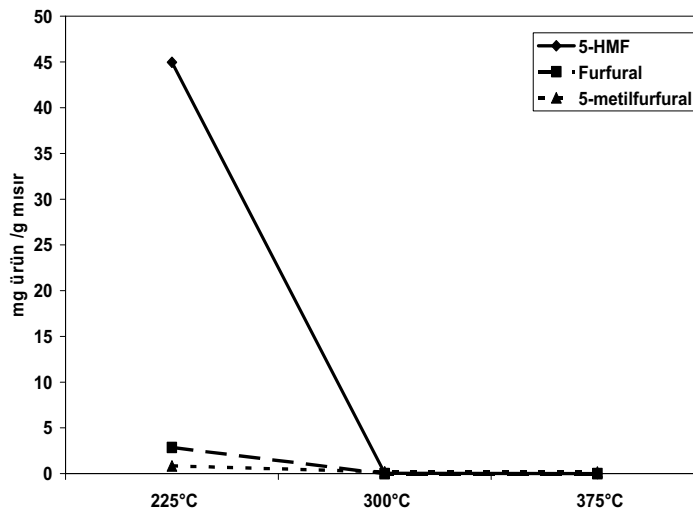
3.1.1. Sulu fazın karbonhidrat içeriği



Şekil 2. Mısırın kritik altı (225°C, 300°C) ve yakın kritik (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen su fazlarındaki karbonhidratların gram mısır başına oluşan miktarları

Mısırın hidrotermal dönüşümü esnasında ilk olarak Şekil 2'de verilen grafikten de görüldüğü gibi şekerler hidrolize uğrayarak parçalanır. Glukoz ve fruktozun kritik altı sıcaklıkta gerçekleşen hidrotermal dönüşümde eritroza dönüştükleri ve 300°C'de ortamda miktarı fazla olarak fruktoz bulunurken kritik üstü sıcaklık olan 375°C'de tüm şeker türevlerinin diğer alt ürünlere parçalandığı söylenebilir.

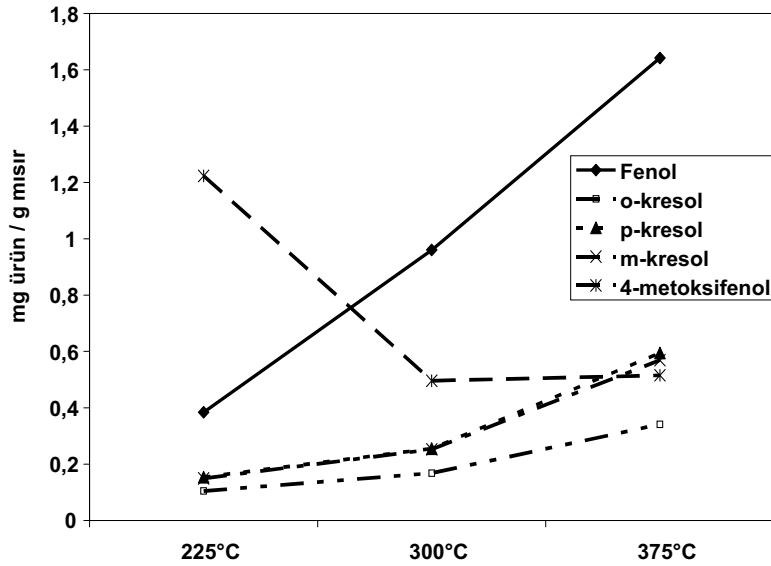
3.1.2. Sulu fazın furfural içeriği



Şekil 3. Mısır çözeltilerinin kritik altı (225°C, 300°C) ve yakın kritik (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen sulu fazdaki furfural bileşiklerinin (5-HMF: 5-Hidroksimetil furfural, FU: Furfural, MF: Metil furfural) gram mısır başına oluşan miktarları

Sulu faz içerisinde bulunan şekerlerin, karbonhidratların ve proteinlerin ürünlere dönüşmesi sonucunda oluşan ara ürünlerden biri de furfurallardır. Furfural bileşiklerinin sulu fazdaki miktarları mg/L olarak Şekil 3'de verilmiştir. Sonuçlara göre furfural bileşiklerinden 5-hidroksimetil furfural, 225°C'de herhangi bir bozunmaya uğramadan ortamda bulunurken, 300°C ve 375°C'de ise furfural bileşiklerinin sıcaklık artışıyla birlikte asitlere, aldehitlere ve fenollere dönüşümü sonucunda ortamda bu bileşikler oldukça düşük miktarda bulunmaktadır.

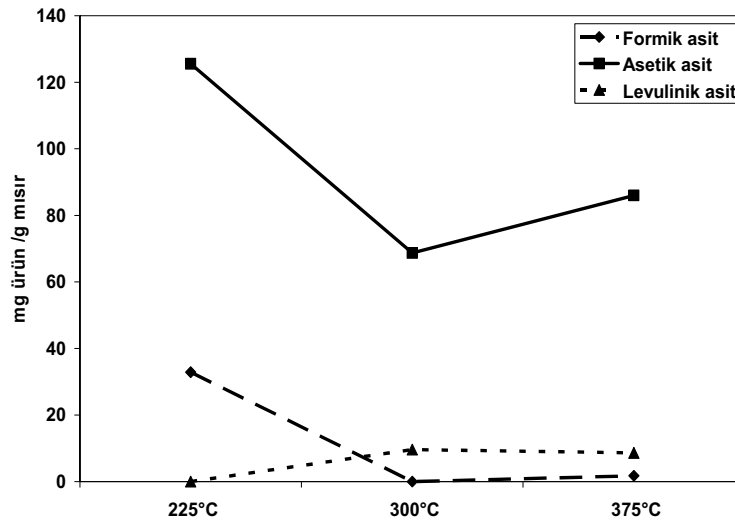
3.1.3. Sulu fazın fenol içeriği



Şekil 4. Mısır çözeltilerinin kritik altı (225°C, 300°C) ve yakın kritik (375°C) değerlerinde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen sulu fazdaki fenol içeriğinin gram mısır başına oluşan miktarları

Şekil 4'den de görüldüğü gibi fenoller en fazla 375°C 'de bulunmaktadır. Bu durum Şekil 4'de furfuralların 375°C'deki düşük miktarları göz önüne alındığında furfuralların fenollere dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir. Fenol türevlerinden sadece m-kresol 225°C'de en fazla miktarda bulunurken sıcaklığın artmasıyla azalmaya uğrayarak 300°C ve 375°C'de hemen hemen miktarında bir değişim gözlenmemiştir.

3.1.4. Sulu fazın organik asit içeriği



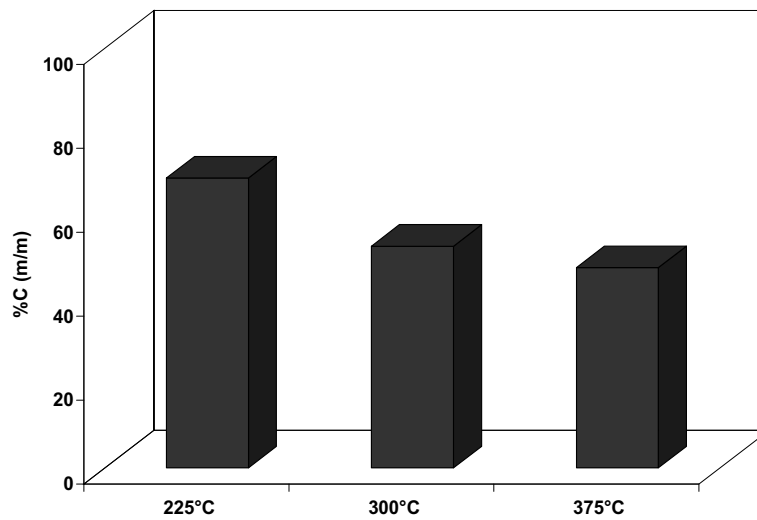
Şekil 5. Mısır çözeltilerinin kritik altı (225°C,300°C) ve yakın kritik (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen sulu fazdaki organik asitlerin içeriğinin gram mısır başına oluşan miktarları

Mısırın hidrotermal dönüşümü sırasında oluşan önemli ara ürünlerden biri olan organik asitlerin miktarlarına sıcaklığın etkisi Şekil 5’de verilmiştir. Kritik altı sıcaklıklardan 225°C’de asetik ve formik asidin varlığı gözlenirken, 300°C’de bu iki organik asidin yanı sıra levulinik asit de saptanmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte asetik asit ve formik asit miktarında azalma gerçekleşmektedir. Ancak asetik asitin kararlı yapısından dolayı da yakın kritik sıcaklıkta diğer asit tiplerine göre daha az bozunmaya uğradığı ve ortamda bu nedenle daha fazla miktarda bulunduğu söylenebilir.

3.1.5. Sulu fazdaki karbon yüzdesi

Çizelge 1. Orijinal mısır taneciklerinin elementel analiz sonucu

Numune (%)	C	H	N	S	O
Orj. Mısır	43,15	6,89	1,94	0,29	47,73

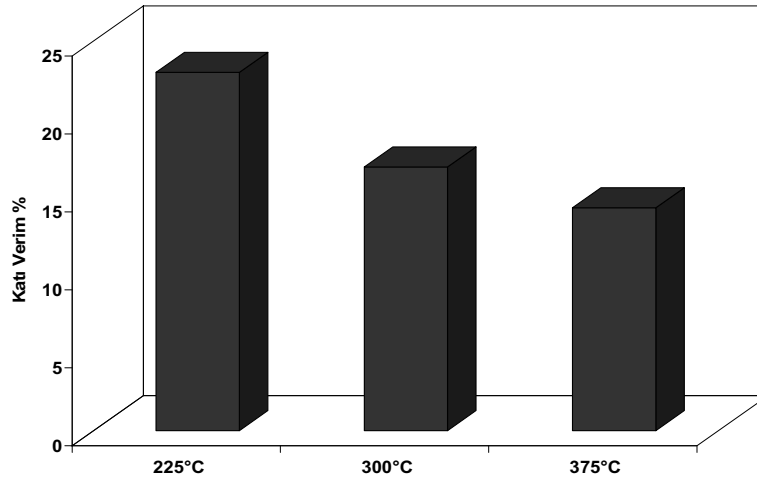


Şekil 6. Mısır çözeltilerinin kritik altı (225°C,300°C) ve yakın kritik (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen sulu fazın % C içeriği

Toplam organik karbon ve elementel analiz sonuçları temel alınarak yapılan hesaplama göre sulu fazın sıcaklıklara göre değişen % C içeriği Şekil 6’ da verilmiştir. Deneylerde aynı miktarda sulu çözelti alındığı için TOK sonuçlarıyla % C içeriği paralellik göstermektedir. Kritik altı sıcaklık olan 225°C’ de en fazla % C içeriği gözlenmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte gaz ürünlere dönüşüm arttığı için sulu fazın % C içeriğinde de bir azalma gözlenmektedir.

3.2. Katı Fazın Karakterizasyonu

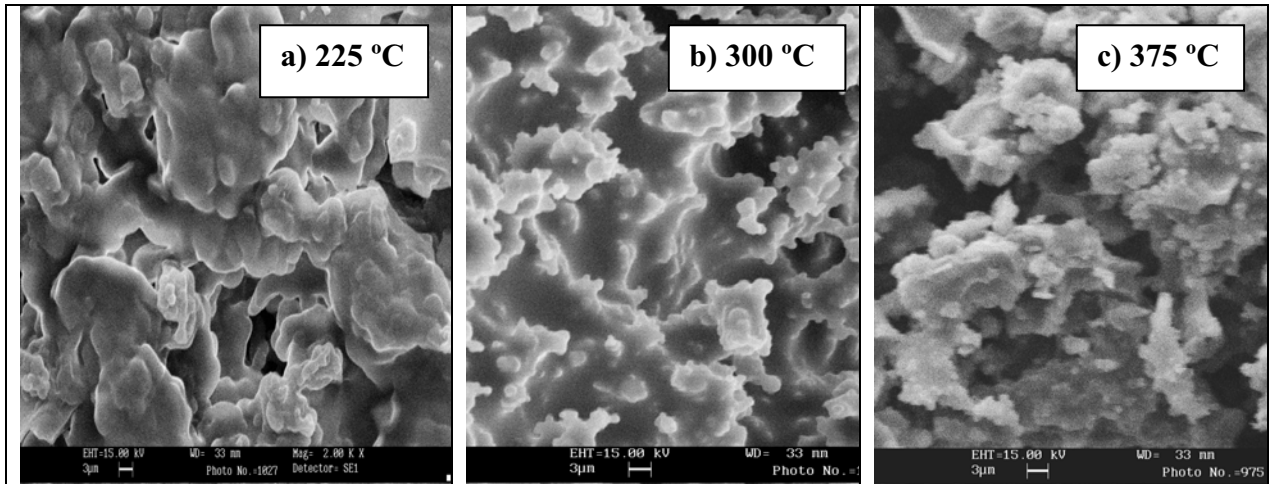
3.2.1 Katı verimleri



Şekil 7. Mısırın kritik altı (225°C, 300°C) ve yakın kritik (375°C) değerlerde 1 saat süreyle hidrotermal dönüşümü sonucunda ele geçen katı verimleri

Deneyler sonunda ele geçen sulu fazdan süzülerek elde edilen katı ürünlerin verimleri Şekil 7’de verilmiştir. Kritik altı sıcaklıklarda sulu faza geçen ürünlerin az olmasından dolayı, bu sıcaklıklarda katı verimlerinde artış olmuştur. 375°C’de en yüksek oranda mısır hidrolizi gözlemlendiğinden Şekil 7 ’den görüldüğü gibi en düşük miktarda katı ürün elde edilmiştir. Bu katı ürünlerin oluşumuna fenoller ve fenol türevlerinin neden olduğu tartışma kısmında da verildiği gibi öngörülmektedir.

3.2.2. Katı fazın SEM analizi



Şekil 8. Mısırın hidrotermal dönüşümünden elde geçen katılara uygulanan SEM analizinin sonuçları a) 225°C’ de yapılan hidrotermal dönüşümden elde edilen katı fazın SEM analizi, b)300°C’ de yapılan hidrotermal dönüşümden elde edilen katı fazın SEM analizi, c)375°C’ de yapılan hidrotermal dönüşümden elde edilen katı fazın SEM analizi

Mısırın üç farklı sıcaklıkta hidrotermal dönüşümü sırasında ele geçen katıların SEM analizleri Şekil 8’de verilmiştir. Sıcaklık artışının katı yüzeyinin morfolojisini değiştirdiği ve daha gözenekli bir yapının oluşumuna yol açtığı söylenebilir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

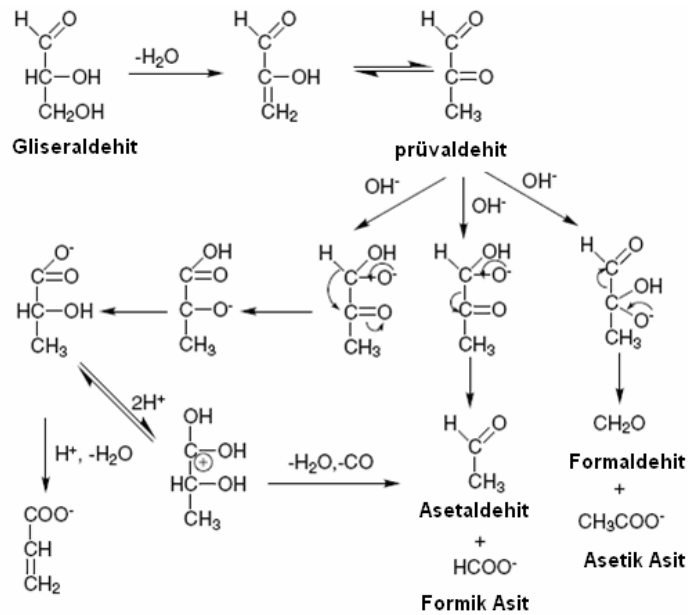
Mısır tabiatın en ilgi çekici şekilde enerji depolayan bitkilerinden birisidir. Bir gramdan daha hafif olan mısır tohumundan yaklaşık 3-5 ay gibi kısa bir vejetasyon periyodunda 500-700 adet tohum meydana gelebilmektedir, dolayısıyla bu tespit birim alandan elde edilecek veriminin en güzel ifadesidir. Bu olumlu özelliklerinden dolayı mısır ülkemiz tarımında önemli bir yer işgal etmektedir. Mısır ülkemizde tahıllar arasında ekim alanı ve üretim bakımından üçüncü sırada yer almaktadır [15].

Mısır geniş bir genetik varyasyon göstermektedir. Mısır bazı morfolojik ve genetik özelliklerinin uygun olması sebebiyle üzerinde en fazla ıslah çalışmaları yapılan bitkilerden biri olmuştur [15].

Mısır taneleri protein, yağ, selüloz ve karbonhidrat ile vitamin ve mineral ihtiva etmektedir. Genel olarak mısır bitkisinde ortalama % 9,6 oranında protein, % 4,9 oranında yağ, % 19 oranında karbonhidrat, % 2,5 oranında selüloz bulunmaktadır [15,16].

Mısırın elementel analizi sonucunda azot miktarının normale göre fazla çıkması, yapıda bulunan proteinlerden kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak yapıdaki proteinlerin parçalanma ürünleri de mısırın hidrotermal dönüşümü sırasında dikkate alınmalıdır. Mısırın yapısında karbonhidratların bulunmasından dolayı hidroliz esnasında ilk oluşan monosakkaritler (glikoz, fruktoz vb.) izomerleşme, dehidrasyon ve kondenzasyon reaksiyonları ile diğer alt ürünlere parçalanırlar. Glikozun bir kısmı epimerizasyonla fruktoza ve fruktoz ise diğer hidroliz ürünlerinden eritroz, glikolaldehit, gliseraldehit ve dihidroksiasetona dönüşür [17]. Gliseraldehit ve dihidroksiaseton pirüvaldehite dehidrate olur [18]. Pirüvaldehit, eritroz ve glikolaldehit bileşikleri de küçük türlere bozunurlar. Bunlar da genellikle organik asitler, aldehitler ve alkollerdir.

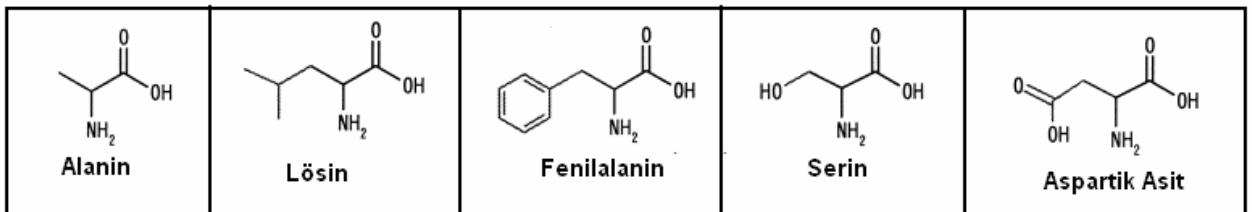
225 °C’de elde edilen eritroz içeriği diğer sıcaklıklarda elde edilen eritroz miktarına göre daha fazladır (Şekil 2). Mısırın termogramına göre (Şekil 1) suyun yakın kritik sıcaklığına doğru sıcaklık arttıkça mısır, yaklaşık % 80 - 90 civarında kütle kaybına uğramaktadır. Bu kütle kaybı çoğunlukla mısırın yapısında bulunan karbonhidratların bozunmasından kaynaklanmaktadır. Fakat 225 °C’de oluşan glikoz ve fruktoz eritroza dönüştüğünden, ortamdaki eritroz miktarı bu iki bileşiğin miktarına göre daha fazladır. Diğer bir bozunma ürünü de furfuralardır. Furfural türleri; 5-hidroksimetil-2-furaldehit (HMF), 5-metil-2-furaldehit (MF), 2-furaldehit (FU)dir [19]. Furfural bileşikleri; glikozun epimerizasyonu sonucu fruktozun oluşması ve parçalanmasıyla meydana gelirler [20]. Bozunma ürünlerinin oluşumunda fruktozun azalmasıyla sulu fazda HMF derişimi artar. HMF hem glikozun hem de fruktozun bozunmasından meydana gelmektedir. Literatürde yer alan çalışmalar HMF’nin çoğunlukla glikozun bozunmasından değil de fruktozun bozunmasından oluştuğunu ortaya koymaktadır [19,20]. Glikoz ve fruktozun oldukça hızlı gerçekleşen dönüşümleri sonrasında sadece 225 °C’de oluşan HMF ortamda daha fazla miktarda bulunurken diğer furfural bileşikleri ortamda çok az miktarda bulunmaktadır (Şekil 3). Kararsız ara ürünlerin kondenzasyonu veya halka kapanma reaksiyonları sonucu meydana gelen fenoller furfuraların bozunma ürünlerindedir [21, 22]. Mısır tanelerinin analizlerinde fenol miktarlarının sıcaklıkla değişimlerine bakıldığında (Şekil 4) 375 °C de fenollerin fazla oluşması bu sıcaklıkta fenollerin oluşumuna neden olan furfuraların daha fazla bozunmasıyla açıklanabilir. Sıcaklığın artmasıyla artış gösteren fenol içeriği yakın kritik sıcaklıkta kararlı yapısından dolayı 300 °C’ye göre daha az bozunmaya uğramıştır. Fenoller izomerleşerek kresollere, alkillenme ile de alkoksi fenollere dönüşürler. Fenol grubunun oluşmasında kresoller ve diğer fenolik bileşikler de katkıda bulunmaktadır. Glikoz ve fruktozun bozunma ürünü olan gliseraldehitin asit veya baz katalizi olmadan hidrotermal dönüşümü sonucunda asetik asit ve formik asit elde edilmektedir. Ayrıca formik asit ve levulinik asit HMF’nin hidroliz ürünleridir. Bu olay iki basamakta gerçekleşir. İlk olarak formik asitle birlikte HMF oluşmaya devam ederken, ardından HMF tamamen hidrolize uğrar. Organik asitlerin miktarının sıcaklıkla değişimini veren Şekil 5’den de görüldüğü gibi 225 °C’de formik asidin oluşması HMF ve pirüvaldehitin bozunmasından kaynaklanmaktadır. 300 °C de levulinik asit miktarındaki artma ise Lobry de Bruyn- Alberda van Ekenstein mekanizması ile gerçekleşen monosakkaritlerin izomerlerinden 2,3-endiolün α -eliminasyonu ve enol-keto dönüşümünün verdiği diketon bileşiklerinden asit oluşumu ile açıklanabilir [23]. Bu durum yine Srokol ve arkadaşlarının çalışmasında ortaya koyduğu Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein düzenlenme reaksiyonu ile açıklanmaktadır [23]. Asetik asit aynı zamanda 5-hidroksimetilfurfural ve furfural bileşiklerinin parçalanmasıyla da ortamda bol miktarda oluşur. 300 °C’ye göre yakın kritik sıcaklıkta (375 °C) asetik asit miktarı artmıştır.



Şekil 9. Asetik ve formik asit oluşma mekanizması

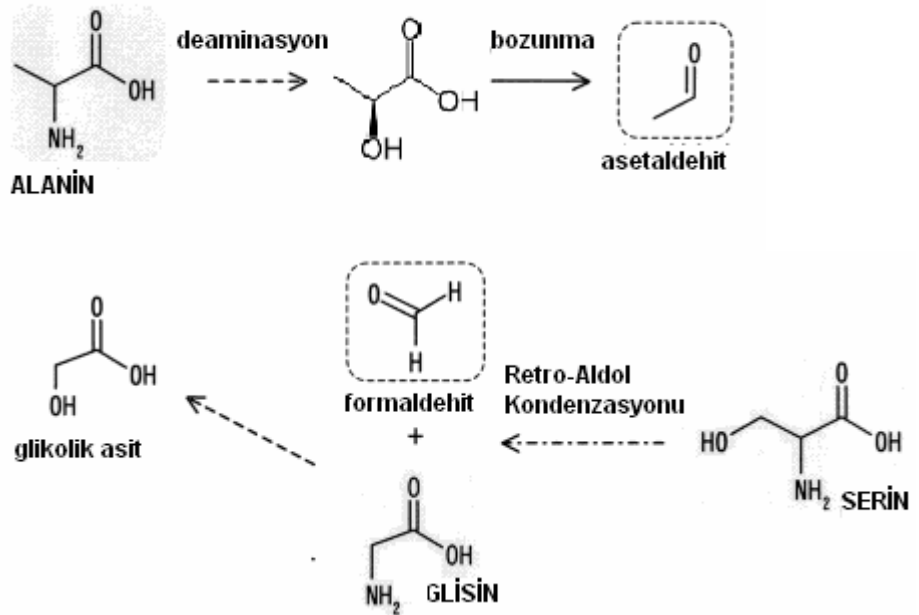
Aldehitlerden asitlerin oluşumuna yönelik bir mekanizma Şekil 9’da verilmiştir. Formaldehitte birlikte oluşan asetik asit daha kararlı olduğu için ortamda bozunmadan kalır [23]. Sulu faza uygulanan analizlerden sonucunu da toplam organik karbon analizi ve bu veri yardımıyla hesaplanan sulu fazdaki % C içeriğinin belirlenmesidir. Bu değer deney şartlarıyla değişimi toplam organik karbon içeriği ile paraleldir. Üç farklı sıcaklıkta uygulanan mısır hidrolizinden elde edilen sulu fazdaki toplam organik karbon içeriğinden hesaplanan sulu fazın % C içeriği Şekil 6’da verilmiştir. Toplam organik karbon içeriğine suda çözünen bütün organik bileşikler katkıda bulunmaktadır. Bunlar fenoller, furfurallar, organik asitler, aldehitler ve meydana gelen diğer ara ürünlerdir. Mısırın 225°C’deki hidrotermal dönüşümünden ele geçen sulu fazın toplam organik karbon içeriği en fazladır. Bu durum 225°C’deki mısır dönüşümünde sulu fazın bu bileşenleri daha fazla içerdiğini gösterir. Sıcaklığın artmasıyla TOK miktarının azalması ürünlerin daha fazla gaz ürünlere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artması sulu fazda çözünebilir bileşiklerin gaz fazına geçmelerini hızlandırmaktadır. Aynı şekilde TOK analiz sonuçlarına bağlı olarak hesaplanan sulu fazın % C içeriği de sıcaklığın artmasıyla azalma göstermektedir.

Mısırın yapısında bulunan protein; yüksek sıcaklık ve yüksek basıncın etkisiyle bozularak amino asitleri oluşturmaktadır. Hidrotermal dönüşüme uğrayan proteinlerden oluşan amino asitlerin kimyasal yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. Mısırın yapısında bulunan proteinlerin bozunmasından oluşan amino asitler

Mısırın bozunmasında ilk oluşan amino asit alanindir. Daha sonra alaninden diğer amino asitler meydana gelir. Alanin özellikle 300°C’de bozularak karbonik asit, laktik asit, asetik asit ve formik asit oluşturur. Bu bileşiklerin yanı sıra laktik asitten asetaldehit ve alkoller meydana gelir [24, 25]. Alanin ve serin amino asitlerinin hidroliz esnasında bozunmasıyla oluşan bileşiklerin oluşum mekanizması Şekil 11’de verilmiştir.

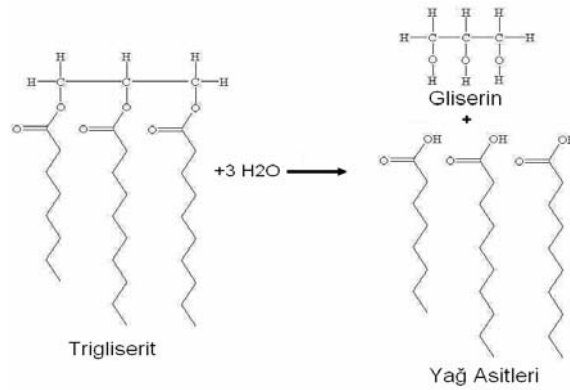


Şekil 11. Mısırın hidrotermal dönüşümünden oluşan amino asitlerin bozunma mekanizmaları

260°C'de ise serin bozunmaya uğrar. Bir ara ürün olan glisin serin'in retro-aldol kondenzasyonu ile oluşur ve formaldehite dönüşür. Oluşan glisin ve alaninden ise glikolik asit oluşur [26]. Amino asitlerin bozunma reaksiyonlarında iki aşama vardır; dekarboksilasyon ile karbonik asit ve aminler, deaminasyon ile de organik asitler oluşur.

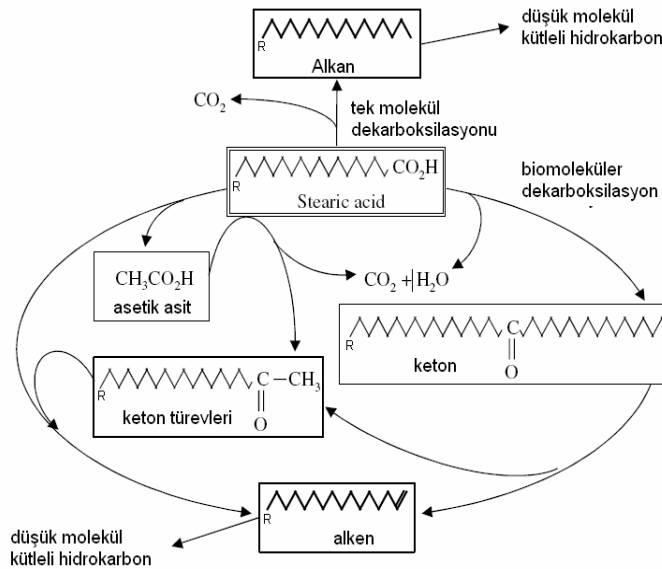
Proteinlerin hidrotermal dönüşümü alanin, serin, glisin ve aspartik asidin bozunmasıyla gerçekleşir. Dönüşüm mekanizmasında organik asitlerin oluştuğu deaminasyon daha baskın bir basamaktır [27]. Mısırın yapısında % 20 civarında bulunan proteinlerin yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta hidrolize uğrayarak amino asitleri oluşturduğu ve oluşan amino asitlerin de bozunarak sulu fazda organik asitlerin, aldehitlerin, furfuralların ve fenollerin oluşumuna neden olduğu söylenebilir.

Mısırın yapısında bulunan diğer bir yapı ise yağlardır. Yağlar uzun zincirli karboksilik asitler ve gliserolün triesterleridir [28]. Yağlar gliserin molekülünün üç tane OH grubuyla üç farklı yağ asidinin karboksilik asit grubunun reaksiyona girerek üç ester bağı ve 3 molekül su açığa çıkartmasıyla meydana gelen dehidrasyon reaksiyonu ile oluşurlar. Meydana gelen son moleküle trigliserit denir çünkü bunlar gliserin yapısında oluşan ester gruplarıdır. Bu bağlar yağ asitlerinin sağ tarafındaki karbon atomlarına bağlı hidroksil gruplarından oluşur ve sonrasında tek bağına sahip oksijen atomu olarak karbona bağlanarak ester yapısını meydana getirirler. Mısır yapısında yer alan trigliserit yapısındaki yağların hidrolizi sonucunda su, gliserin ve yağ asitleri meydana gelir. Kritik su ekstraksiyonunda suyun kritik sıcaklık ve basınç değerleri civarındaki iyonlar çarpımı değeri normal şartlardaki suya göre 30 kat artarak (H^+ derişimi) suyun katalizör gibi davranmasına neden olduğundan yağlar katalizör olmaksızın trigliserit yapısından gliserin ve yağ asitlerine dönüşür [29, 30]. Şekil 12'de yağların hidroliz reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 12. Trigliseritlerin hidroliz mekanizması

Yağ asitleri kritik altı suda kararlı yapıya sahiptiler [31]. Bu yüzden yağ asitlerinin dekarboksilasyonu bu dönüşümde anahtar reaksiyondur. Yağ asitlerinin kritik altı ve kritik üstü su ile katalizörsüz ve katalizörlü ortamda dekarboksilasyonu organik asitlerin oluşumuyla ilgili çalışmalar bulunmaktadır [31, 32]. Oluşan yağ asitleri de kritik altı ve yakın kritik sıcaklıklarda suyun çözücü özelliği sayesinde organik asitleri meydana getirirler. Yağ asitlerinin dekarboksilasyon reaksiyonu sonucunda ortamda asetik asit ve alkanlar oluşur. Oluşan alkanlar ise karbondioksit ayrılmasıyla asitlere, alkenlere, ketonlara ve daha düşük molekül kütleli hidrokarbonlara dönüşürler. Bu dönüşümün mekanizması Şekil 13’de verilmiştir.



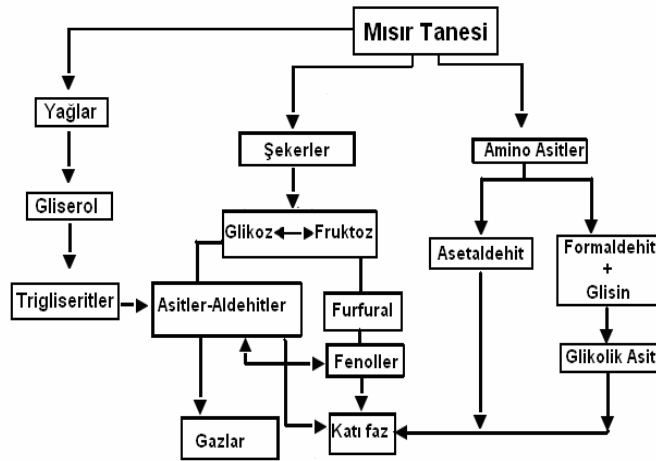
Şekil 13. Süperkritik su ortamında yağ asitlerinin dekarboksilasyon mekanizması

Mısırın hidrolizi sonucunda elde edilen su - katı heterojen karışımın vakumda süzülmesi sonucunda elde edilen katı fazın farklı sıcaklıklardaki katı verimi Şekil 7’de verilmiştir. Katı verimlerine bakıldığında sıcaklık arttıkça verim düşmekte ve yakın kritik (375°C) sıcaklıkta en düşük verim elde edilmektedir. Yakın kritik sıcaklıkta suyun çözücü özelliğinin artması sonucu daha etkin olarak mısır bozunması gerçekleşmiştir. Böylece katı verimi ve sulu fazdaki ürün bileşimleri bu sıcaklıkta daha az bulunmuştur. Bu sonuca göre de gaz veriminin ve ürün dağılımının daha fazla olduğu söylenebilir.

Mısırın kritik altı ve yakın kritik sıcaklıkta hidrotermal dönüşümleri sonrasında elde edilen katı fazların morfolojik yapıları SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 8). Biyokütle dönüşümü sonucunda elde edilen katı fazların gözenekli yapıya sahip olduğu SEM analizlerinden anlaşılmaktadır. Bu gözeneklerin oluşumu dönüşüm

esnasında uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması sonucunda meydana gelir. Bunun yanı sıra çözünebilir karbonhidratlar katı faz yüzeyinde dağılarak gözenekli yapıyı oluştururlar [33]. Katı fazın oluşurken gözeneklenmesi olayına hidrotermal karbonizasyon denir. Hidrotermal karbonizasyon sonucunda karbonhidratların çözünmesi ve karbon partiküllerinin yüzeye dağılması gözlenir. Oluşan katı fazı meydana getiren durumlar genellikle parçalanmayan fenoller, furfuralların dönüşmeyen kısımlarından yüzeyde birikerek kok oluşmasıdır. SEM analizleri sonucunda elde edilen görüntülerde yüksek sıcaklık ve basınçta mısırdan yapıda önemli değişiklikler olmuştur. Kritik altı sıcaklıklarda yapıda daha az gözenekli yapı bulunurken yakın kritik sıcaklıktaki dönüşüm sonrasında ele geçen katı fazın SEM görüntüsünde ise daha pürüzlü ve fazla gözenekli bir yapı meydana gelmiştir (Şekil 8).

Sonuçların Özetlenmesi



Şekil 14 Mısır tanesinin hidrolizi sonucunda oluşan ürün şeması

Mısırdan genel olarak yapısında bulunan ana bileşenlerden karbonhidratlar ilk olarak monosakkaritlere ve ardından diğer alt ürünlere dönüşürler. Yapıda bulunan proteinlerden amino asitler oluşur ve bir kısım amino asit yine ara ürünlere dönüşür. Yapının diğer önemli bileşeni ise yağlardır. Yağlar hidrolize uğrayarak gliserol, yağ asitleri ve organik asitleri oluşturur. Tüm bu dönüşümler Şekil 14'de özetlenmiştir. Buna göre sulu faz içerisinde yağların, şekerlerin ve proteinlerin ve bunların bozunma ürünleri olan asitler, aldehitler, fenoller ve furfuralların ağırlıklı olarak bulunduğu söylenebilir.

Sonuç olarak günümüzde endüstriyel amaçlı kullanılan kimyasal maddelerin büyük bir çoğunluğu petrolden ve diğer fosil yakıtlardan elde edilmekte olduğu göz önünde bulundurulursa, bu kaynakların kısmen ya da tamamen tükenmesi halinde petrole dayalı önemli ana girdi ve özel kimyasalların "nereden ve nasıl?" elde edileceği gelecekte önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu çalışmanın sonuçları ile bu kimyasalların elde edileceği şartların ortaya konması açısından bu soruna bir çözüm önerilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı 106M412 nolu proje ile destekleyen TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu'na teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

- [1] Angın D., Şensöz S., "Aspir (Carthamustinctorius L.) tohumu pres küspesinden sentetik sıvı yakıt eldesi ve sıvı ürün (katran) karakterizasyonu", *V.Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 2004*, İstanbul. (2004).
- [2] Enerji raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Ankara,(1998).
- [3] Jones M.R., "Biomass for energy (General) , Biomass handbook." Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 97-107 (1989).

- [4] Ate F. “Biyokütlenin sabit yatak pirolizine katalizörün etkisi”, *V.Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 2004*, İstanbul, (2004).
- [5] Saka S, Konishi R., “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, 1338–1348 (2001).
- [6] Demirbaş A., “Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals”, *Ener. Conver. and Manag.*, 42 : 1357-1378 (2001).
- [7] Söğüt, O. Ö., Akgün, M., “Treatment of textile wastewater by supercritical water oxidation in continuous flow reactor”, *J. Supercrit. Fluids*, 43: 106–111 (2007).
- [8] Lu Y. J., Guo L. J., Ji C. M., Zhang, X. M., Hao X. H. and Yan Q. H., “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study”, *Int. J. of Hydro. Ener.*, 31: 822-831 (2006).
- [9] Hao X., Guo L., Zhang X., Guan Y., “Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water”, *Chem. Eng. J.*, 110: 57-65 (2005).
- [10] Calzavara Y., Jousot-Dubien C., Boissonnet G., Sarrade S., “Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production”, *Ener. Conver. and Manag.*, 46: 615-631 (2005).
- [11] Sınağ A., Kruse A. and Scwarzkopf V., “Key Compounds of the Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K_2CO_3 ”, *Indust. & Eng. Chem. Res.* 42: 3516–3521 (2003).
- [12] Kruse A., Henningsen T. Sınağ A., Pfeiffer J., “Biomass Gasification in Supercritical Water: Influence of the Dry Matter Content and the Formation of Phenols”, *Indust. & Eng. Chem. Res.* 42: 3711 – 3717 (2003).
- [13] Sınağ A., Kruse A. and Scwarzkopf V., “Aufbau- bzw. Abbaupfade von gebildeten Zwischenprodukten bei der Hydrolyse von Glucose als Modellsubstanz für nasse Biomasse im Rohrreaktor”, *Chem. Ing. Tech.* 75: 1351 – 1355 (2003).
- [14] Sınağ A., Kruse A. and Rathert J., “Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases during Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor” *Indust. & Eng. Chem. Res.* 43: 502 – 508 (2004).
- [15] Sade, B., Çumra İlçesi Sulu Şartlarında Bazı Melez Mısır Çeşitlerinin Önemli Zirai Karakterleri Üzerinde Araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Ens.* (1987).
- [16] Amerika Tarım Bakanlığı Veritabanı - USDA (US Department of Agriculture) www.usda.gov
- [17] Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R., Arai, K. “Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 2025-2030 (1997).
- [18] Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R., Arai, K. “Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms and Kinetics”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38: 2888-2895 (1999).
- [19] Sasaki, M., Kabyemela, B., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T., Arai, K. “Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water”, *J. Supercrit. Fluids* 13: 261-268 (1998).
- [20] M.J.Antal, Jr.W.S.L.Mok. “Mechanism of Formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and Sucrose”, *Carbo. Res.* 199: 91-109 (1990).
- [21] H.R. Appell, Y. C. Fu, S. Friedman, P.M. Yavorsky, I. Wender, Bureau of Mines Report of Investigations, 7560 (1971).
- [22] Minowa T, Fang Z, Ogi T, Varhegyi G., “Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate: products distribution at different reaction temperatures”, *J. Chem. Eng. Japan*, 30: 186–190 (1997).

- [23] Srokol, Z., Bouche, A. G., Estrik, A., Strik, R.J.C., Maschmeyer, T., Peters, J. A. "Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds", *Carbo. Res.*, 339: 1717-1726 (2004).
- [24] Mok, W.S., Antal, M. J., "Formation of Acrylic Acid from Lactic Acid in Supercritical Water", *J. Org. Chem* 54: 4596-4602 (1989).
- [25] Li, L., Portela, J. R., Vallejo, D., Gloyna, E. F., "Oxidation and Hydrolysis of Lactic acid in Near-Critical Water", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38: 2599-2606 (1999).
- [26] Yaylayan, V.A., Keyhani, A., Wnorowski, A. "Formation of Sugar-Specific Reactive Intermediates from 13C-Labeled LSerines" *J. Agric. Food Chem.* 48: 636-641 (2000).
- [27] Sato, N., Quitain, A. T., Kang, K., Daimon, H., Fujie, K., "Reaction Kinetics of Amino Acid Decomposition in High-Temperature and High-Pressure Water", *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 3217-3222 (2004).
- [28] Watanabe, M., Iida, T., Inomata, H., "Decomposition of a Long Chain Saturated Fatty Acid with Some Additives in Hot Compressed Water" *Ener. Conver and Mana.*, 47: 3344-3350 (2006).
- [29] Holliday, R.L., King, J.W., List G.R., "Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water", *Ind Eng Chem Res* 36: 932 - 935 (1997).
- [30] Belsky, A. J., Maiella, A. G., Brill, T.B., "Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 13. Kinetics and Mechanisms of Decarboxylation of Acetic Acid Derivatives at 100-260 °C under 275 bar" *J Phys Chem A* 103: 4253 - 4260 (1999).
- [31] Watanabe, M., Inomata, H., Smith, R. L., Arai, K., "Catalytic decarboxylation of acetic acid with zirconia catalyst in supercritical water", *Appl Catal A*, 219: 149 -156 (2001).
- [32] Dunn, J.B., Burns, M.L., Hunter, S. E., Savage, P. E., "Hydrothermal stability of aromatic carboxylic acids", *J Supercrit Fluids*, 27: 263- 267 (2003).
- [33] Karayıldırım, T. Sinağ, A. Kruse, A. "Char and Coke Formation as Unwanted Side Reaction of the Hydrothermal Biomass Gasification", *Chem. Eng. Technol.* 31: 1561-1568 (2008).