

## Meşe (*Quercus brantii*) Odununun Sürekli Çevrimli Bir Reaktörde Sıvılaştırılması ve Sıvı Ürünün Bileşiminin Belirlenmesi

Hakan Yoğurtcu<sup>1\*</sup>, Fethi Kamışlı<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup>Tunceli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 62000 Tunceli, Türkiye

<sup>2</sup>Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 23100 Elazığ, Türkiye

\*Yazışmalardan sorumlu yazar: E-posta: hakanyogurtcu@gmail.com

### Özet

Meşe (*Quercus brantii*) odununun sulu ortamda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCOOH ve ZnCl<sub>2</sub> katalizörleri kullanılarak sıvılaştırılması bu çalışmanın konusudur. Deneyler odun-su süspansiyonunun sürekli devrettirildiği basınçlı paslanmaz çelik bir deney düzeneğinde gerçekleştirildi. % 5, 10, 15 oranında (g odun mL<sup>-1</sup> süspansiyon) odun içeren karışıma odun miktarının % 5'i (kütle/kütle) kadar katalizör ilave edilerek 0.5, 1.0 ve 1.5 saat süre ile 240, 280, 320 ve 350 °C ortam sıcaklığında odun örnekleri sıvılaştırıldı. Sıvılaştırma sonunda elde edilen yağ ürün verimleri, yağ ürünlerin elementel bileşimi ve ısı değerleri belirlendi ve bu yağ ürünü oluşturan bileşikler FTIR ve GC-MS spektroskopisi yöntemleri ile tayin edildi. En yüksek yağ ürün verimi (% 32.3) ZnCl<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak % 15 oranında odun içeren karışım için 280 °C'de 0.5 saat süre ile sıvılaştırma sonunda elde edildi. Yağ ürünü oluşturan bileşenlerin çoğunlukla fenolik bileşikler oldukları belirlendi.

**Anahtar kelimeler:** Biyokütle, biyoyağ, odun sıvılaştırma

## Liquefaction of Oak (*Quercus brantii*) Wood in a Continuous Loop Reactor and Determination of Liquid Product's Composition

### Abstract

The main objective of this research study is liquefaction of oak (*Quercus brantii*) wood in aqueous medium by using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCOOH and ZnCl<sub>2</sub> as catalysts. The experiments were carried out in a pressure vessel made of stainless steel in which the wood-water suspension is mixed by circulating. The wood/suspension ratios of wood-water mixture were 5, 10 and 15 % (g wood mL<sup>-1</sup> suspension) and catalyst used for each suspension was added as 5 % (weight/weight) of wood mass. The liquefaction studies were performed at the temperature of 240, 280, 320 and 350 °C for liquefaction time of 0.5, 1.0, 1.5 h. The yield, elemental composition and heat value of oil product obtained at the end of the liquefaction were determined and the compounds in the oil were identified by using FTIR and GC-MS methods. The highest yield of oil product as 32.3 % was obtained by using ZnCl<sub>2</sub> at the liquefaction conditions of 15% (g wood mL<sup>-1</sup> suspension) and 280 °C for 0.5 h liquefaction time. It was observed that the compounds in the oil product are mostly phenolic compounds.

**Keywords:** Biomass, bio-oil, wood liquefaction

### GİRİŞ

Fosil kökenli yakıtların hem atmosferik kirliliğe neden olması hem de rezervlerinin giderek azalması enerji ve kimyasal hammadde ihtiyacında alternatif kaynak arayışını doğurmuştur. Bu arayış sonunda, yenilenemeyen enerji kaynağı olan fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ve geliştirilmesi gündeme gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları sınıfında, hem toplamda atmosferin karbondioksit miktarının artmasına neden olmayan hem de sürekli (esas kaynak olan güneş var olduğu müddetçe) yenilenebilen biyokütle materyalleri (bitkisel ve hayvansal) büyük bir öneme sahiptir.

Biyokütle materyalleri arasında olan odun hammaddesinin enerji kaynağı olarak kullanılması insanlık tarihi kadar eski olmasına rağmen odundan doğrudan yakma dışında enerji ve kimyasal madde elde edilmesi geçen son yüzyılın ikinci yarısında önemli bir konu olmuştur. Odun sıvılaştırma, odundan enerji ve kimyasal madde kaynağı olan sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Odun artıklarından sulu fazda yüksek sıcaklıkta yağ ürünlerin (biyoyağ) elde edilmesi Appell (1977) tarafından incelenmiştir. Daha sonra farklı odun materyallerinin farklı sıvılaştırma şartlarında yağ ürünlere dönüşümü

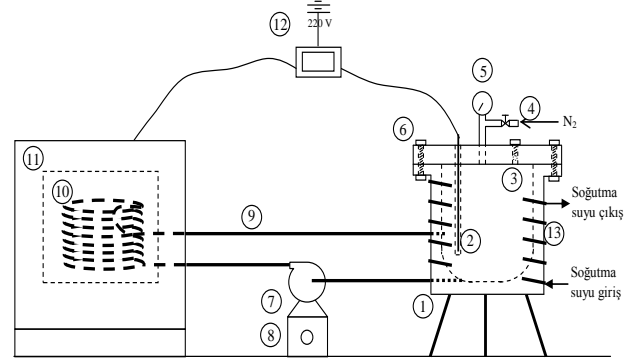
birçok araştırmacı (Minowa ve ark., 1997; Xu ve Etcheverry, 2008; Su ve ark., 2010; Tymechyshyn ve Xu, 2010) tarafından incelenmiştir. Eager ve ark. (1982)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaOH}$  katalizörleri varlığında kavak odununun sıvılaştırılması sonucu maksimum yağ verimini % 50 olarak belirlemiştir. Selülozun  $\text{ZnCl}_2$  katalizörü eşliğinde degradasyonu sonucu sıvılaştırma ürünü yağların ağırlıklı olarak fenolik bileşikler ve metan türevlerinden oluştuğu belirtilmiştir (Ferrier ve ark., 1992). Maldas ve Shiraishi (1997)  $\text{ZnCl}_2$  katalizörünü kullanarak fenol-su çözücü ortamında huş ağacının sıvılaştırılması çalışmasında sıvılaştırma sonunda geriye kalan bakiye odun oranının % 35.7 olduğunu ifade etmiştir. Kavak ağacının sulu ortamda formik asit katalizörü eşliğinde kesikli bir reaktörde sıvılaştırılması Yılıgın ve Pehlivan (2004) tarafından incelenmiştir.

Bu çalışmada odun materyali olarak Türkiye'nin asli ağaç türlerinden olan meşe (*Quercus brantii*) odunu kullanıldı. Sıvılaştırma deneyleri kendi içinde sürekli akış halinde olan kesikli bir sistemde farklı sıvılaştırma sıcaklıkları, odun-su karışımı oranları ve sıvılaştırma süreleri dikkate alınarak gerçekleştirildi. Çalışmada katalizör olarak asidik, bazik ve tuz esaslı kimyasallar kullanıldı. Bu sayede meşe odununun sıvılaştırılması sürecinde dönüşüm ve yağ ürün verimleri üzerine farklı sıvılaştırma koşullarının etkilerinin belirlenmesi amaçlandı. Sıvılaştırma sonucu elde edilen yağ ürünün bileşimi belirlenmeye çalışıldı.

## MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan meşe (*Quercus brantii*) odunu örnekleri Elazığ ili Karakoçan ilçesi Yalıntaş Köyü kırsalından elde edildi ve tahmini yaşı 35 olan yeterli olgunluğa ulaşmış örnekler kullanıldı. Meşe odununun sulu ortamda katalitik olarak sıvılaştırılması, odun süspansiyonunun sürekli olarak devrettirildiği kesikli bir deney düzeneğinde gerçekleştirildi (Şekil 1). Deney düzeneğini oluşturan besleme tankı, pompa ve taşıma borusu elemanları yüksek sıcaklık ve basınç şartlarına dayanacak nitelikte 316 paslanmaz çelik malzemeden imal edildi. Toplam iç hacmi  $2500 \text{ cm}^3$  olan reaktörde sirkülasyon hattı 8 mm iç çaplı ve 3 mm et kalınlıklı dikişsiz boru kullanılarak tasarlandı. Sirkülasyon pompası olarak iç aksamı paslanmaz çelik malzemeden dişli pompa kullanıldı. Çalışmada öğütülmüş (tane boyutu  $<0.5 \text{ mm}$ ) odun örnekleri % 5, 10, 15 ( $\text{g odun mL}^{-1}$  süspansiyon) oranında sulu

ortamda Merck marka  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCOOH}$  ve  $\text{ZnCl}_2$  katalizörleri eşliğinde 240, 280, 320 ve 350 °C sıcaklıklarında 0.5, 1.0 ve 1.5 saat süre ile sıvılaştırıldı. Kullanılan katalizörlerin özellikleri Çizelge 1'de görülmektedir.



**Şekil 1:** Deney düzeneği. (1) Sızdırmaz besleme tankı, (2) Tank içi sıcaklığı takip için ısıl çift daldırma yuvası, (3) Besleme tankı gaz tahliye vanası, (4) Besleme tankı gaz besleme vanası, (5) Tank içi basınç göstergesi, (6) Kapak bağlantı civata-somunları, (7) Yüksek basınç ve sıcaklık dayanımlı dişli pompa, (8) Pompa tahrik motoru, (9) İletim boruları, (10) Fırın içinde sarı serpantin boru demeti, (11) Fırın, (12) Sıcaklık kontrolörü ve güç besleme ünitesi, (13) Bakır boru sarmalı (orjinal)

**Çizelge 1.** Kullanılan katalizörlerin özellikleri

Özellik	Katalizör		
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCOOH}$	$\text{ZnCl}_2$
Molekül ağırlığı ( $\text{g mol}^{-1}$ )	105.99	46.03	136.41
% Saflık	99.5	98	98
Yoğunluk ( $\text{g cm}^{-3}$ )	-	1.22	-

Lignoselülozik materyallerin hidrotermal bozunması üzerine katalizörlerin etki mekanizmaları ile ilgili literatürde çok az bilgi mevcuttur. Ancak bu çalışmada kullanılan katalizörlerden olan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  katalizörünün etkisi mekanizması ile ilgili olarak Appell (1977) tarafından bir önermede bulunulmuştur. Bu önermede  $\text{CO}$  ortamında  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve su ile  $\text{HCOONa}$  ve  $\text{CO}_2$  oluştuğu açığa çıkan  $\text{HCOO}^-$  iyonunun bir dizi dehidrasyon ve indirgenme tepkimesine iştirak ettiği ifade edilmiştir. Bu tepkiler sonucunda odun bünyesindeki polimerizasyon derecesi yüksek bileşenlerden daha küçük moleküllü karbonhidratlar teşekkül etmektedir. Doğrudan ortama  $\text{HCOO}^-$  iyonu sağlayıcısı olan  $\text{HCOOH}$  katalizörü de benzer

mekanizmaya sahiptir. Ferrier ve ark. (1992) Lewis asidi olarak  $ZnCl_2$  tuzunun sulu fenol ortamında Cannizzaro reaksiyonu ile hidrotermal bozunmayı katalizlediğini ifade etmişlerdir. Bu tepkime mekanizmasının Friedel-Crafts elektrofilik aromatik substitusyon tepkimleri şeklinde gerçekleştiği söylenebilir. Bu çalışmada katalizör seçiminde bu literatür bilgisinin varlığı etkili oldu.

Sıvılaştırma deneyleri yapılırken belli oranda hazırlanmış 2 L hacimli odun-su karışımına odun miktarının % 5'i (kütle/kütle) kadar katalizör ilave edilerek karışım sızdırmaz besleme tankına boşaltıldı ve sirkülasyon pompası çalıştırıldı. Tüm deney boyunca sirkülasyon hızı  $900 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  hızda sabit tutuldu. Reaktör içindeki karışımın sürekli sirkülasyonu ile aynı zamanda karıştırma eylemi de yerine getirilmektedir. Boru hattından geri dönen karışım besleme kabına tabandan daha yüksek bir noktadan tankın iç cidarına paralel (merkezden uzakta) olarak giriş yaparken oluşan vorteks sayesinde karıştırma da sağlanmaktadır. Sirkülasyon devam ederken besleme tankına ait sızdırmaz flanş kapak kapatıldı ve 10 adet civat-somun yardımıyla gövdeye sabitlendi. Kapak üzerinde bulunan (4) nolu azot besleme noktasından kapalı ortama (3) nolu çıkış valfi açık olacak şekilde bir süre saf azot beslenerek ortamdaki hava süpürüldü. (3) nolu valf kapatılarak ve (5) nolu manometreden takip edilerek sıvı üzerinde çalışma sıcaklığına göre hesap yapılarak oda sıcaklığında belli basınçta azot atmosferi oluşturuldu ve (4) nolu valf kapatılarak azot gazı akışı kesildi. Bu sayede çalışma sıcaklıklarında doymuş su şartlarının sağlanması için gerekli ortam hazırlandı. Çalışılan sıcaklıklar için sağlanan ortam basınçları Çizelge 2'de görülmektedir. Sızdırmazlık kontrolleri yapılan sistemde sürekli sirkülasyon halindeki odun-su karışımı sıvılaştırma sıcaklığına ulaşıncaya dek (11) nolu fırın çalıştırıldı ve sıvılaştırma sıcaklığına ulaşıncaya sıcaklık bu noktada sabitlenerek 0.5, 1.0 ve 1.5 saat sürelerle bu sıcaklıkta sirkülasyona devam edildi. Bu süre zarfında besleme tankı ve fırın sıcaklıkları sürekli PID kontrollü olarak takip edildi. Sıvılaştırma süresi tamamlanınca ısıtma işlemi durduruldu, fırın bağlantısı kesildi ve besleme tankı üzerine sarı bakır boru demetinden sürekli soğuk su geçirilerek karışımın soğutulması sağlandı. Karışım sıcaklığı  $45-50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşıncaya (3) nolu valf kontrollü olarak açılarak ortamdaki gaz ürünler tahliye edildi ve kapak açılarak ortamdaki karışım ayırma işlemleri için ayrı bir kaba alındı.

Sıvılaştırma sonunda ürün karışımındaki yağlı kısım Şekil 2'de görülen prosedür takip edilerek dietil eter kullanılarak ekstrakte edildi. Farklı sıvılaştırma şartlarında elde edilen yağ ürün veriminin değişimi gözlemlendi ve elde edilen yağ ürünü oluşturan bileşenler spektroskopik (FTIR ve GC-MS) yöntemle tayin edildi.

Meşe odununun sıvılaştırılması öncesi FTIR spektrumları ve elde edilen yağ ürünlerin FTIR spektrumları Ati Unicam Mattson 1000 model spektrometre cihazı kullanılarak elde edildi. Meşe odununun ısıl bozunma süreci azot gazı atmosferinde Pt-Ir numune kabı olan Netzsch STA 449F3 model termogravimetri cihazı kullanılarak  $20 \text{ K dk}^{-1}$  ısıtma hızı ve  $100 \text{ ml dk}^{-1}$  azot akış hızında incelendi.

Meşe odunu örneğinin ve sıvılaştırma sonucu elde edilen yağ ürünlerin elementel analizleri Leco TruSpec CHN model elementel analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Kuru temel üzerinden kütlece % olarak C, H ve N oranları belirlendi ve O oranı ise (1) nolu eşitlik (Zhou ve ark., 2010) kullanılarak farktan hesaplandı.

$$\% O = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% \text{Kül}) \quad (1)$$

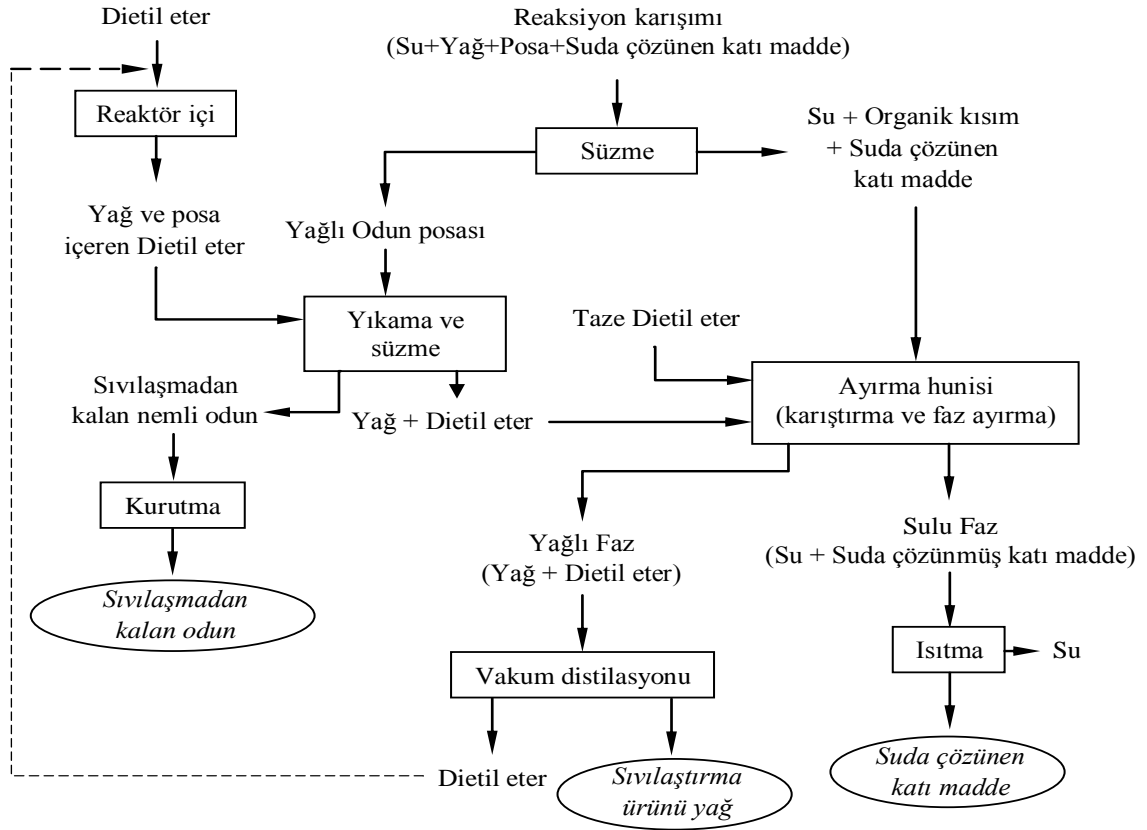
**Çizelge 2.** Çalışma sıcaklıklarında gerekli basıncı sağlamak için gerekli azot gazının başlangıç basıncı

Çalışma sıcaklığı ( $^\circ\text{C}$ )	25 $^\circ\text{C}$ 'de olması gereken gaz basıncı (MPa)*
240	1.943
280	3.449
320	5.647
350	7.869

\*Gösterge basıncı

Meşe odunu örneğinin ve sıvılaştırma sonucu elde edilen yağ ürünlerin üst ısı değerleri (ÜİD), (2) nolu eşitlikle tanımlanan modifiye Dulong formülü kullanılarak hesaplandı (Akdeniz ve Gündoğdu, 2007).

$$\text{ÜİD(MJ/kg)} = [33.5 \times (\% C) + 142.3 \times (\% H) - 15.4 \times \% O - 14.5 \times \% N \times 10^{-2}] \quad (2)$$



Şekil 2. Ekstraksiyon ve saflaştırma işlem kademeleri

Sıvılaştırma ürünü yağların bileşimini aydınlatmak üzere Hewlett Packard marka, HP-Agilent 5973 N GC-FID ve GC-MS (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi) 6890 GC sistemi kullanıldı. Sabit faz olarak DB-5 MS kolon ( $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$  iç çaplı  $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ) ve taşıyıcı gaz olarak da Helyum (He) kullanıldı. Enjektör sıcaklığı  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , hareketli faz akış hızı  $1\text{ mL dk}^{-1}$ , GC'nin sıcaklığı  $60\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $10\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$  artışla  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye varıldı ve  $15\text{ dk}$  sonra  $5\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızında  $240\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye varıldı. Sıvılaştırma ürünü yağlardaki bileşenler elektronik kütüphaneler (WILEY, NIST ve uçucu yağ kütüphanesi) kullanılarak tayin edildi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Meşe Odunu Analizleri

Çalışmada kullanılan meşe odununun kimyasal ve elementel bileşimleri Çizelge 3'te görülmektedir. (2) nolu eşitlik kullanılarak meşe odununun üst ısı değeri  $19.648\text{ MJ kg}^{-1}$  olarak belirlendi.

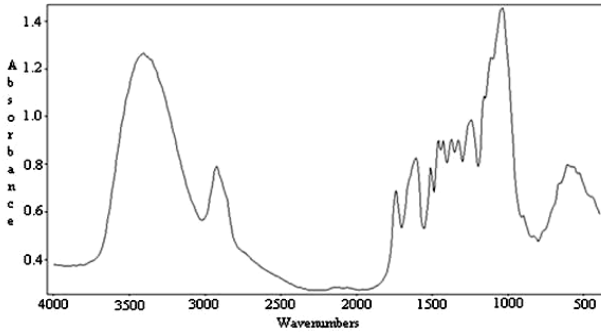
Şekil 3'teki FTIR spektrum piklerine göre,  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen geniş pik moleküller arası hidrojen bağlarını içeren O-H esneme titreşimlerini göstermektedir. Bu pik hemiselüloz, selüloz ve lignin bünyesinde bulunan hidroksil gruplarını içeren bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Bodırlău ve Teacă, 2009; Shi ve ark., 2012).  $2925\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen daha az geniş pik C-H bağı esneme titreşimine bağlı olarak metil ve metilen gruplarının varlığına işaret etmektedir (Poletto ve ark., 2012).  $1740\text{ cm}^{-1}$  noktasında görülen zayıf pik beş üyeli doymuş halkalı keton bileşiklerine ya da yine aynı bölgede titreşim veren doymuş alifatik aldehytlerin varlığına işaret etmektedir.  $1607\text{ cm}^{-1}$  bandında görülen pik hidroksil grubuna bağlı -O- gerilme titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik bir piktir.  $1510\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen keskin pik tipik olarak aromatik halkadaki C=C bağına delil olarak gösterilebilir. Ayrıca  $1490\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler de aromatik halkadaki C-H bağlarına işaret etmektedir.

1300-1200  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülen pik ise C–O esneme titreşimlerine bağlı olarak alkol ve fenol bileşiklerinin varlığını göstermektedir. Benzer şekilde 1045  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki çözülmemiş kuvvetli pik de bunu doğrulamaktadır.

**Çizelge 3.** Meşe odununun kütlece bileşimi (kuru temele göre)

Odun bileşenleri		Elementel bileşim	
Bileşen	%	Bileşen	%
Hemiselüloz (Rowel, 2005)	23.8	C	50.02
Selüloz (Rowel, 2005)	43.0	H	6.48
Lignin (ASTM D-1166-84)	28.2	O*	41.03
Kül (ASTM D-1102-84)	2.39	N	0.08

\*Farktan hesaplandı

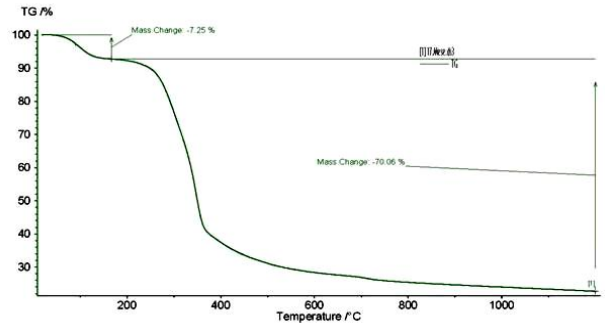


**Şekil 3.** Meşe odununun FTIR spektrumu

Şekil 4'te meşe odununun termogravimetrik (TG) bozunma diyagramı görülmektedir. Odun örneğini oluşturan bileşenlerin bozunma sıcaklık basamaklarına göre 187.0 °C'den 371.4 °C'ye kadar ağırlıklı olarak selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin bozunmasından (Gasparovic ve ark., 2010) kaynaklanan yaklaşık % 51.88 oranında kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir. 371.4 °C'den sonra daha düşük bir hızda devam eden bozunma kademesi muhtemelen lignin bünyesindeki aromatik bileşiklerin bozunmasından kaynaklanmaktadır.

### Sıvılaştırma Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Meşe odununun HCOOH katalizörü varlığında sıvılaştırılması üzerine sıcaklığın etkisi farklı konsantrasyonlardaki odun-su karışımları için Şekil 5'te görülmektedir.



**Şekil 4.** Meşe odununun temogravimetrik analiz diyagramı

Sıcaklık arttıkça odunun toplam dönüşümü sürekli artarken dönüşmeden kalan talaş miktarının azaldığı görülmektedir. Bu da başlangıçta kullanılan talaşın sürekli parçalanarak yağ ve gaz ürünlerle suda çözünen katı maddelere dönüştüğünün göstergesidir. Odun-su karışımlarının her bir konsantrasyonunda da 240-280 °C bölgesinde gaz ürün oluşumunda bir azalma görülmektedir. 280 °C'den sonra yağ verimi düşerken oluşan gaz ürün miktarı artmaktadır. 280 °C'ye kadar oluşan hafif gazların reaktör içindeki sıcaklığın ve buna bağlı olarak da basıncın artması ile tekrar polimerizasyona uğrayarak gaz ürün miktarını azalttığı söylenebilir. Ancak deneysel gözlemlerde reaktör iç basıncının sürekli arttığı görüldü. Gaz ürün miktarının azalması ile basıncın düşmesi beklenebilir. Gaz ürünler için grafikleri oluşturan eğrilere ait veriler deney bittikten sonra diğer ürünlerin başlangıçtaki oduna göre farkından hesaplanmıştır. Dolayısıyla gaz ürünü oluşturan bileşenler oda sıcaklığında yoğunlaşmayan gazlardır. Reaksiyon sıcaklıklarında gaz halde olabilen bazı bileşenler soğuduktan sonra yoğunlaşarak yağ ürünün bileşenlerinden olabilmektedir. Aynı zamanda sıcaklıktaki artış ile suda çözünen katı madde miktarı da azalmaktadır. Ancak Funazukuri ve ark. (1991) 350 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda suda çözünen katı madde miktarında artış görüldüğünü ifade etmişlerdir. HCOOH katalizörü varlığında en yüksek yağ ürün verimi % 15'lik odun-su karışımı için 320 °C sıvılaştırma sıcaklığında % 27.2 olarak gerçekleşmiştir.

### Yağ Verimi Üzerine Konsantrasyonun ve Zamanın Etkisi

HCOOH katalizörü varlığında sıvılaştırma sonucu elde edilen yağ ürün verimi üzerine sıvılaştırma süresi ve odun-su karışımı

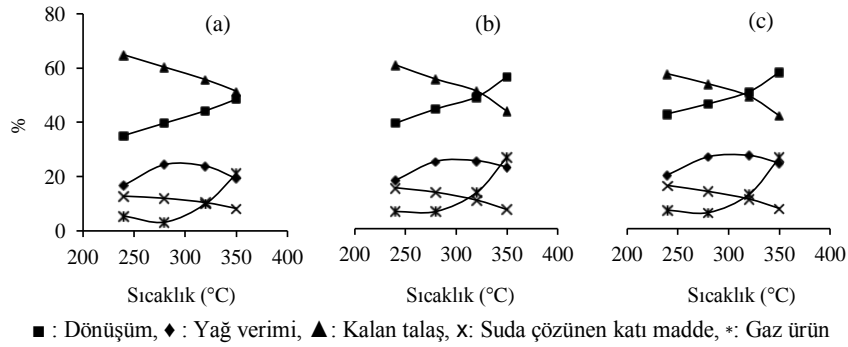
konsantrasyonunun etkileri Şekil 6'da görülmektedir. Sıvılaştırma süresindeki artış ile elde edilen yağ ürün veriminin düştüğü ve odun-su karışımındaki odun konsantrasyonundaki artma ile yağ ürün veriminin arttığı görülmektedir. Qu ve ark. (2003) tarafından tropik *Cunninghamia lanceolata* odununun sıvılaştırılması deneylerinde biyokütle/su oranındaki değişimle yağ ürün veriminin değişimi incelenmiştir. Biyokütle/su oranındaki artma ile yağ ürün veriminin düşük sıcaklıklarda azaldığı, yüksek sıcaklıklarda ise bir noktaya kadar artıp bu noktadan sonra azalmaya başladığı bildirilmiştir. Meşe odununun sıvılaştırılması çalışmasında daha yüksek konsantrasyonlarda odun-su karışımının deney düzeneğinde taşınması sırasında karşılaşılan güçlükler nedeni ile % 15'ten daha yüksek konsantrasyonlardaki odun-su karışımlarında deneyler yapılamadı.

Bütün çalışma sıcaklıklarında ve odun-su karışımı konsantrasyonlarında sıvılaştırma süresi

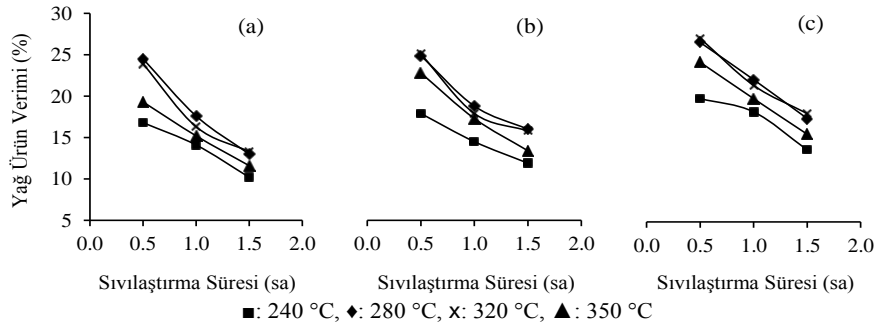
arttıkça yağ ürün verimi azalmaktadır. En yüksek yağ ürün verimleri 0.5 saat sıvılaştırma süresi sonunda elde edilirken kullanılan odun-su karışımları içinde en yüksek yağ ürün verimi % 15'lik odun konsantrasyonlarında elde edilmiştir.

### Sıvılaştırma Üzerine Katalizörün Etkisi

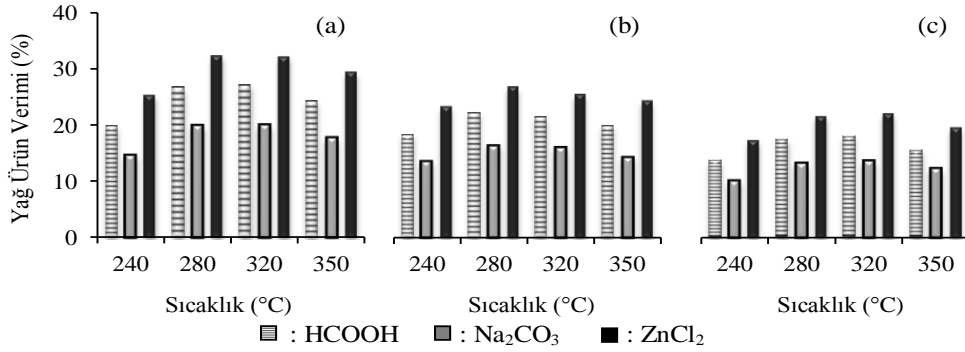
Sıvılaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılan HCOOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> kimyasallarının yağ ürün verimi üzerindeki etkileri Şekil 7'de görülmektedir. Her bir sıvılaştırma süresinde geçerli olmak üzere en yüksek yağ ürün verimleri çinko klorür katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edildi. En düşük yağ ürün verimi, katalizör olarak sodyum karbonatın kullanıldığı deneylerden elde edilirken, formik asit katalizörünün sodyum karbonat katalizörüne göre daha etkin bir katalizör olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Meşe odunu-su karışımlarının HCOOH katalizörü varlığında 0.5 saat süre ile sıvılaştırılması sonucunda dönüşümün ve oluşan ürün oranlarının sıcaklıkla değişimi, (a) % 5, (b) % 10, (c) % 15



Şekil 6. Meşe odunu-su karışımlarının HCOOH katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda sıvılaştırılması sonucunda yağ ürün veriminin sıvılaştırma süresi ile değişimi, (a) % 5, (b) % 10, (c) % 15



**Şekil 7.** % 15 meşe odunu-su karışımlarının farklı katalizörler varlığında sıvılaştırılması sonucunda yağ ürün veriminin sıcaklıkla değişimi, (a) 0.5 saat, (b) 1.0 saat, (c) 1.5 saat

0.5 saat süre ile sıvılaştırma deneylerinde çinko klorür katalizörünün kullanılması durumunda 240, 280, 320 ve 350 °C sıcaklıklarında elde edilen yağ ürün verimleri sırasıyla % 25.3, 32.3, 32.1 ve 29.4 olmuştur. Aynı şartlarda katalizör olarak sodyum karbonatın kullanıldığı deneylerden elde edilen yağ ürün verimleri 240, 280, 320 ve 350 °C sıcaklıklarında sırasıyla % 14.6, 19.8, 20.0 ve 17.7 olurken formik asit katalizöründe bu değerler % 19.9, 26.7, 27.2 ve 24.3'e tekabül etmektedir. Benzer değişimler 1.0 ve 1.5 saat süreli sıvılaştırma deneylerinde de görülmektedir. Bu doğrultuda belli bir sıcaklık ve sıvılaştırma süresi sonunda elde edilen yağ ürün verimine uygun bir katalizör kullanımı ile daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede ulaşılabileceği söylenebilir.

#### Sıvılaştırma Ürünü Yağların Bileşimi

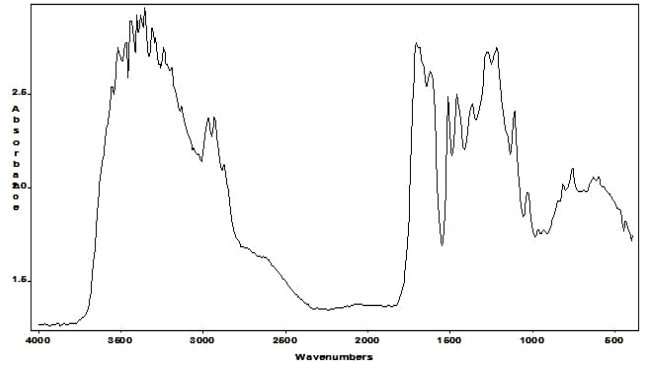
En yüksek yağ ürün verimlerinin elde edildiği % 15'lik odun konsantrasyonu ve 0.5 saatlik sıvılaştırma süresi sonunda ZnCl<sub>2</sub> katalizörü varlığında farklı sıvılaştırma sıcaklıklarında elde edilen yağ ürünlerin elementel bileşimleri Çizelge 4'de görülmektedir. Çizelge 3'teki meşe odununa ait bileşim değerleri ile kıyaslanacak olursa elde edilen yağ ürünlerin oksijen içeriklerinin oduna göre daha düşük olduğu buna karşın karbon içeriğinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıvılaştırma sıcaklığındaki artma ile karbon içeriği artarken oksijen içeriği azalmaktadır, hidrojen içeriği ise ciddi bir değişim göstermemektedir. Ayrıca elde edilen yağ ürünlerin ısı değerleri de sıvılaştırma sıcaklığı ile artmaktadır.

**Çizelge 4.** % 15'lik odun konsantrasyonu ve 0.5 saatlik sıvılaştırma süresi sonunda ZnCl<sub>2</sub> katalizörü varlığında elde edilen yağ ürünlerin elementel bileşimi ve üst ısı değerleri

Sıvılaştırma Sıcaklığı (°C)	Elementel Bileşim, %				Üst Isı Değeri (MJ kg <sup>-1</sup> )
	C	H	O*	N	
240	61.23	7.02	31.35	0.10	25.659
280	67.88	7.14	24.68	0.12	29.082
320	70.46	6.95	22.29	0.10	30.047
350	72.19	6.98	20.43	0.09	30.957

\* Farktan hesaplandı

% 15 oranında odun içeren meşe odunu-su karışımının çinko klorür katalizörü varlığında 280 °C sıcaklıkta 0.5 saat süre ile sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağ ürününün FTIR spektrumu Şekil 8'de görülmektedir



**Şekil 8.** % 15 odun-su karışımının çinko klorür katalizörü varlığında 280 °C'de 0.5 saat süre ile sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağ ürüne ait FTIR spektrumu

1580-1720  $\text{cm}^{-1}$  bandında görülen muhtemel benzen bileşikleri ( $1624 \text{ cm}^{-1}$ ) aromatik bileşikler arasında geçişler olduğunu ve alkan gruplarının varlığını göstermektedir. 1420-1520  $\text{cm}^{-1}$  bandında görülen muhtemel para ve meta substitue aromatik yapıların varlığı söz konusudur. 1225-1277  $\text{cm}^{-1}$  bandında görülen O-H bükülme ve C-O gerilme titreşimleri metoksi gruplarını içeren fenolik bileşiklerin ve karboksilli asitlerin varlığına işaret etmektedir. 1111  $\text{cm}^{-1}$  noktasındaki aromatik yapıdan kaynaklanan C-O piki de fenolik bileşiklerin varlığını doğrulamaktadır. Benzer şekilde 1032  $\text{cm}^{-1}$  noktasında görülen C-C gerilme piki aromatik yapıların varlığına kanıt olarak gösterilebilir.

$\text{ZnCl}_2$  kullanılarak gerçekleştirilen sıvılaştırma deneylerinde % 32.3 ile en yüksek yağ ürün veriminin elde edildiği % 15'lik odun konsantrasyonu için 0.5 saat süre ile 280 °C sıvılaştırma sıcaklığı şartlarında elde edilen yağ ürüne ait GC-MS spektrumu Şekil 9'da görülmektedir.

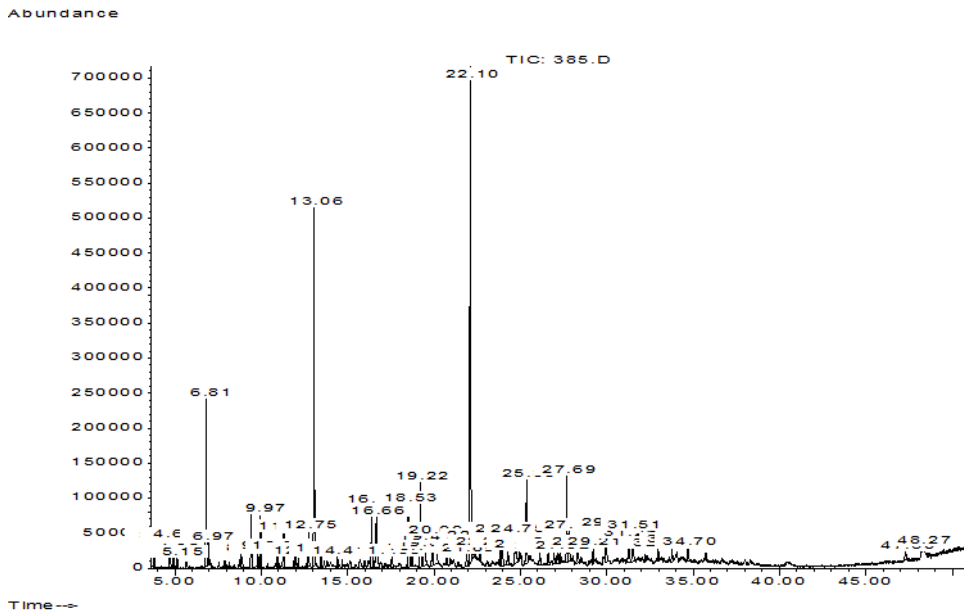
Üç tekrarlı olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen yağ ürünlere ait Şekil 9'daki spektruma görülen bileşenlerin bulunma yüzdeleri Çizelge 5'te görülmektedir. GC-MS spektrum piklerine göre yağ ürünü oluşturan bileşenlerin büyük ölçüde aromatik ve aldehit bileşikleri oldukları görülmüştür. Bu bileşikler arasında 2,6-dimetoksi fenol bileşiği % 20.88 bulunma oranı ile en yüksek oranda bulunan

bileşiktir. Bu bileşiği % 11.96 bulunma oranı ile 2-metoksi fenol bileşiği takip etmektedir. Bunların dışında % 3.66 oranında 4-etil 2-metoksifenol, % 3.58 oranında 3-hidroksi 4-metoksi benzoik asit, % 3.1 oranında 1,2 benzendiol, % 2.84 oranında 3-metoksi 1,2 benzendiol, % 1.54 oranında 2-furan karboksialdehit gibi bileşiklerin de olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen yağ ürünleri oluşturan bileşenlerin daha önce yapılmış olan çalışmalardan (Ferrier ve ark., 1992; Karagöz ve ark., 2005; Karagöz ve ark., 2006; Wang ve ark., 2009) elde edilen verilerle uyumlu oldukları görülmüştür.

## SONUÇLAR

Meşe odununun sulu ortamda yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartlarında yardımcı kimyasallar kullanılarak sıvılaştırılması çalışmasında özetle aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Sıvılaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek yağ ürün verimi % 32.3 olarak belirlenirken, 240, 280, 320 ve 350 °C sıvılaştırma sıcaklıkları için en yüksek yağ ürün verimine 280 °C sıvılaştırma sıcaklığında ulaşılmıştır.
- En yüksek yağ ürün verimine çinko klorür kullanımı ile ulaşılırken sodyum karbonat katalizörü kullanımında yağ ürün verimi en düşük değerde olmuştur.



Şekil 9. % 15 oranında odun içeren meşe odunu-su karışımının çinko klorür katalizörü varlığında 280 °C sıcaklıkta 0.5 saat süre ile sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağ ürününün GC-MS analiz spektrumu



**Çizelge 5.** % 15 oranında odun içeren meşe odunu-su karışımının çinko klorür katalizörü varlığında 280 °C sıcaklıkta 0.5 saat süre ile sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağ üründe bulunan bileşikler

Sıra No	Alıkonma Süresi (dk)	Bileşen Adı	Bulunma Yüzdesi
1	4.683	Furfural (2-furancarboxyaldehide)	1.539
2	4.928	Cyclopentanone, 2-methyl	0.483
3	5.145	Cyclopentanone, 3-methyl	0.310
4	6.969	Ethanone 1-(2-furanyl)	0.685
5	9.415	Phenol	2.189
6	9.963	Cyclopenten-1one, 2,3-dimethyl	1.693
7	11.307	2,3-dimethyl, 2cyclopenten-1one	1.610
8	12.747	Phenol, 3 methyl	1.503
9	13.055	Guaiacol	11.965
10	16.387	2-methoxy 4-methyl phenol (p-cresol)	2.324
11	16.662	1,2 benzendiol (Pyrocatechol)	3.102
12	18.531	1,2 benzendiol 3methoxy	2.838
13	19.217	4-ethyl 2-methoxy phenol	3.656
14	19.977	Resorcinol (1,3-benzenediol)	1.949
15	21.897	1H-inden-1ol,2,3	0.637
16	22.103	Phenol, 2,6 dimethoxy	20.875
17	22.697	2-methoxy, 4-propyl phenol	0.582
18	23.857	4-hydroxy, 3-methoxy benzaldehyde	1.396
19	23.949	Ethanone 1(3-hydroxyphenyl)	1.081
20	24.749	2,3,4-trimethylbenzaldehyde	1.870
21	25.361	3-hydroxy, 4-methoxy benzoic acid	3.578
22	26.624	Ethanone 1(4-hydroxy, 3-methoxyphenyl)	0.650
23	27.692	7,8-dimethylbenzoclooctene	3.484
24	27.830	Homovanilyl alcohol	1.324
25	29.973	Propanol 1(2,5-dimethoxyphenyl)	1.287
26	31.264	4-hydroxy, 3,5-dimethoxy benzaldehyde	1.189
27	31.504	3-hydroxy, 4-methoxy cinnamic acid	1.668

- Odun-su süspansiyonundaki odun konsantrasyonundaki artma ile yağ ürün veriminin arttığı görülürken sıvılaştırma süresindeki artma yağ ürün veriminde düşmeye neden olmaktadır.
- Sıvılaştırma sonunda elde edilen yağ ürün ham oduna göre daha yüksek karbon ve daha düşük oksijen içeriğine sahip bir üründür. Isı değeri olarak ta daha yüksek ısı değeri olan bir ürün elde edilmiştir. Bu yönüyle yakıt olarak kullanılmak üzere pratik kullanım açısından ham katı oduna göre daha efektif bir sıvı yakıt olduğu söylenebilir. Ayrıca bu çalışmanın konusu olmayan sıvılaştırma sonucu oluşan gaz ürünler de yakıt olarak nitelik ve nicelikleri ortaya konularak değerlendirilebilir.
- Yağ ürünü oluşturan bileşenler ağırlıklı olarak fenolik bileşikler olup bunun yanı sıra aldehit ve karboksilli asit türevleri de bulunmaktadır. İleri düzey saflaştırma teknikleri kullanılarak belli kimyasal maddelerin izolasyonu başlı başına bir araştırma konusu olarak değerlendirilebilir.

#### KAYNAKLAR

- Akdeniz, F., Gündoğdu, M.,** 2007. Direct and alkali medium liquefaction of *Laurocerasus officinalis* roem. *Energy Convers Mgmt.*, 48:189-192.
- Appell, H.R.,** 1977. Fuels from waste. Academic Press, 121-140.
- ASTM D1166-84,** 1984. Standard test method for methoxyl groups in wood and related materials. *ASTM International.*
- ASTM D1102-84,** 1984. Standard test method for ash content in wood and wood-based materials. *ASTM International.*
- Bodîrlău, R., Teacă, C.A.,** 2009. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. *Rom. Journ. Phys.* 54(1-2):93-104.
- Eager, R. L., Mathews, J. F. Pepper, J. M.,** 1982, Liquefaction of Aspen Poplar Wood, *Can. J. Chem. Eng.*, 60: 289-294.
- Ferrier, R.J., Severn, W.B., Furneaux, R.H., Miller, I.J.,** 1992. The products of the zinc chloride-promoted decomposition of cellulose in aqueous phenol at 350 °C. *Carbohydrate Research*, 237:79-86.
- Funazukuri, T., Atsugi, T., Wakao, N.,** 1991. Delignification of acacia mollissima willd in steam explosion-effect of adding ethylene glycol on oil produced. *J. Chem Eng. of Japan*, 24(3):397-399.

- Gasparovic, L., Korenova, Z., Jelemensky, L.,** 2010. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. *Chemical Papers*, 64(2):174-181.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T., Kishimoto, T.,** 2005. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: Analysis of liquid products. *Chem. Eng. J.*, 108:127-137.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y.,** 2006. Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration and biomass/water ratio on product distribution. *Bioresource Tech.*, 97:90-98.
- Maldas, D., Shiraishi, N.,** 1997. Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H<sub>2</sub>O using alkalies and salts as the catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 12(4): 273-279.
- Minowa, T., Kondo, T., Sudirjo, S.T.,** 1998. Thermochemical liquefaction of Indonesia biomass residues. *Biomass and Bioenergy*, 14:517-524.
- Poletto, M., Zattera, A. J., Santana, R. M.C.,** 2012. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. *J. Appl. Poly. Sci.*, 126:E336-E343.
- Qu, Y., Wei, X., Zhong, C.,** 2003. Experimental study on direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water. *Energy*, 28:597-606.
- Rowel, R. M.,** 2005, Handbook of wood chemistry and wood composites, Taylor and Francis, New York, 473 ps.
- Shi, J., Xing, D., Li, J.,** 2012. FTIR studies of the changes in wood chemistry from wood forming tissue under inclined treatment. *Energy Procedia*, 16:758-762.
- Su, P., Heng, M., Sun, S., Chen, J.,** 2010. Direct liquefaction of paulownia in hot compressed water: Influence of catalysts. *Energy*, 35:5421-5429.
- Tymchyshyn, M., Xu, C.,** 2010. Liquefaction of biomass in hot-compressed water for the production of phenolic compounds. *Bioresource Tech.*, 101:2483-2490.
- Wang, Z., Cao, J., Wang, J.,** 2009. Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor. *J. Appl. Pyrolysis*, 84:179-184.
- Xu, C., Etcheverry, T.,** 2008. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super critical ethanol with iron-based catalysts. *Fuel*, 87(3):335-345.
- Yilgin, M., Pehlivan, D.,** 2004. Poplar wood-water slurry liquefaction in the presence of formic acid catalyst. *Energy Convers. Mgmt.*, 45:2687-2696.
- Zhou, D., Zhang, L., Zhang, S., Fu, H., Chen, J.,** 2010. Hydrothermal liquefaction of macroalgae *Enteromorpha prolifera* to bio-oil. *Energy Fuels*, 24:4054-4061.