

## ÖZET

Mevcut çalışmada buğday samanı ve kenaf biyokütlelerinin çevreci bir yaklaşımla (kuvvetli sıvı asit ve baz kullanmadan) ılımlı sıcaklık ve basınç koşullarında katalitik ısı işleme hidrolizi hedeflenmiştir. Bu amaçla subkritik su ( $100^{\circ}\text{C} < T < 374,2^{\circ}\text{C}$  ve P: Suyu sıvı fazda tutacak kadar yüksek) tekniği kullanılmıştır. Hidroliz etkinliği; biyokütle/su karışımının hidroliz öncesi ultrasonik titreştirilmesi, hidroliz sıcaklık ve basıncının değiştirilmesi, hidrolizin karbondioksit basıncı ortamında gerçekleştirilmesi, katalizör kullanımı parametreleri ile incelenmiştir. Biyokütlenin hidroliz etkinliği; hidroliz sonrası kalan biyokütlenin miktarı, elde edilen çözeltinin toplam organik karbon (TOC) içeriği ve sulu çözeltideki polisakaritlerin molar kütle dağılımı ve monoseker içeriği saptanarak belirlenmiştir.

Artan sıcaklıkta birlikte lignoselülozik biyokütlelerin çözünürlüğü artmış ve buna bağlı olarak çözeltideki polisakaritlerin molekül ağırlıklarında düşüş gözlenmiştir.  $150^{\circ}\text{C}$ 'deki buğday samanı hidroliz çözeltilerinde Mp değeri 64341, 25028 ve 2273 Da olan üç polisakarit grubu gözlenirken,  $200^{\circ}\text{C}$ 'de Mp değeri 56988, 15787, 8552 ve 3184 Da olan dört polisakarit grubu;  $250^{\circ}\text{C}$ 'de ise 7046 Da Mp değerine sahip bir polisakarit grubu gözlenmiştir. Hidrolizin karbondioksit basıncı altında yapılması çözünürlüğü arttırmış ve buğday samannın 150, 200 ve  $250^{\circ}\text{C}$ 'deki hidrolizi sırasıyla %38,0, %51,2 and %78.2 oranında gerçekleşmiştir. Hidroliz öncesi biyokütle/su çözeltisinin ultrasonik titreştirilmesi çözünürlüğü belirgin şekilde arttırmıştır.

## GİRİŞ

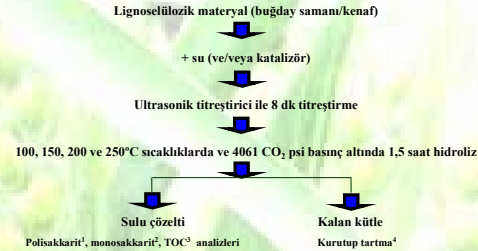
Fosil yakıt kaynaklarının giderek azalması ve bu tip yakıtların yakılması sonucu atmosfere tek yönlü olarak karbondioksit salınması nedeniyle yenilenebilir biyokütleden enerji eldesi ve fosil türevli yakıt kullanımının azaltılarak yerine biyoyakıtların ikame edilmesi uluslararası ve ulusal kararlarla teşvik edilmektedir. Bu bağlamda lignoselülozik biyokütle kaynakları önemli bir seçenek oluşturmaktadır. Kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*) Malvaceae ailesine ait, kökeni Afrika olan ve yıllık yetişen bir elyaf bitkisidir. Birim alandaki karbondioksiti absorplama hızı ağaçlara kıyasla 4-5 kat daha fazla olduğundan global sera etkisini önleyici önemli bir bitki olarak görülmektedir. Buğday (*Triticum aestivum*), dünyada en çok yetiştirilen bitkilerin başında gelir. Yaklaşık %70'nin karbohidrat olması, ucuz ve bol bulunması nedeniyle samannın katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesinde hammadde olarak kullanılması büyük avantaj sağlayacaktır. Lignoselülozik biyokütlenin hidroliz işlemlerinde konsantrasyon asit ya da baz kullanılması çevre açısından hiç istenmeyen teknolojilerdir. Buna karşılık süperkritik suda hidroliz son derece hızlı ve ek kimyasal gerektirmeyen bir işlemdir. Sıcaklık ve basıncın ekonomik düşüncelerle daha fazla düşürülmesi ile subkritik bölgede de lignoselülozikler hidrolizlenebilir.

Yüksek performanslı boyut eleme kromatografisi (SEC veya GPC) büyük molekül kütlelerine sahip yapıların moleküler kütle dağılımları, üç boyutlu yapıları ve dallanmaları hakkında bilgi sağlaması açısından önemli tekniklerdir.

## AMAÇ

- İlimli sayılabilecek sıcaklık ve basınç koşullarında gazlaştırmak üzere buğday samanı ve kenaf lignoselülozik materyallerinin etkin hidroliz koşullarını belirlemek
- Hidroliz esnasında elde edilen çözeltilerdeki polisakaritlerin moleküler dağılımlarını belirlemek

## MATERYAL VE METHOD



<sup>1</sup> Polisakaritlerin molar kütle dağılımları Shimadzu RID-10A dedektörlü Shimadzu 10VP serisi HPLC ile Waters Ultrahydro kolonları ve dekanstan standartları kullanılarak pik maksimumundaki molar kütesine (Mp) göre belirlenmiştir.

<sup>2</sup> Monoseker analizleri Shimadzu RID-10A dedektörlü Shimadzu 10VP serisi HPLC ile SupelcosiTM LC-NH<sub>2</sub> şeker kolonu ile %25 su %75 asetonitril mobil fazı 0,6 ml/dk akış hızında kullanılarak yapılmıştır.

<sup>3</sup> Toplam organik karbon (TOC) analizleri Apollo 9000 cihazı kullanılarak yapılmıştır.



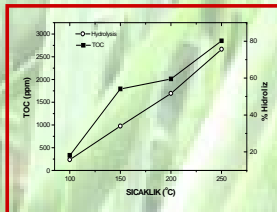
Şekil 1. Hidroliz deneylerinde kullanılan 500 ml'lik yüksek basınç/sıcaklık reaktörü



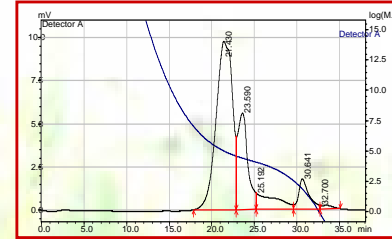
Şekil 2. GPC analizlerinde kullanılan HPLC cihazı

Tablo 1. Kenaf ve buğday samannın hidrolizi sonucu oluşan polisakaritlerin moleküler kütle dağılımları

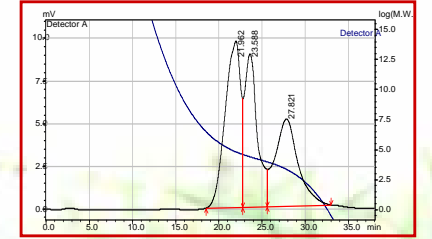
Hidroлиз Sıcaklığı ve biyokütle	Moleküler Kütle (Mp, Da)
150°C buğday samanı	64341; 25028 ve 2273
200°C buğday samanı	56988; 15787; 8552 ve 3184
250°C buğday samanı	7046
150°C kenaf	61158 ve 24077
200°C kenaf	55333 ve 20928



Şekil 3. Kenafın hidrolizinde sıcaklığın etkisi



Şekil 4. Kenafın  $150^{\circ}\text{C}$ 'de hidrolizi sonucu oluşan polisakaritler



Şekil 5. Buğday samannın  $150^{\circ}\text{C}$ 'de hidrolizi sonucu oluşan polisakaritler

Tablo 2. Ultrasonik titreştirme işleminin hidrolize etkisi

Titreştirme	TOC (ppm)	% Hidroliz <sup>1</sup>
-	1792,58 ± 26,64 <sup>2</sup>	34,0
8 dk	2292,71 ± 45,49	35,39

<sup>1</sup> (7,5 g - deney sonunda kalan kenaf)/1007,5

<sup>2</sup> Hidroliz deneyi  $150^{\circ}\text{C}$  sıcaklık ve 4061 psi CO<sub>2</sub> basıncı altında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3. Kenaf biyokütlesinin hidrolizinde basıncın etkisi

Reaktör basıncı (psi)	Hidroлиз çözeltisinin TOC değeri (ppm) <sup>1</sup>	% Hidroliz <sup>2</sup>
735 psi	1248,04 ± 10,63	50,53
4061 psi	2013 ± 18,34	51,65

<sup>1</sup> Hidroliz çözeltisinin toplam organik karbon içeriği

<sup>2</sup> (7,5 g - deney sonunda kalan kenaf)/1007,5

## SONUÇLAR

Lignoselülozik biyokütlenin farklı sıcaklıklarda hidrolizi sonucu farklı ortama moleküler kütle dağılımına sahip polisakaritler oluşmaktadır. Sıcaklık arttıkça biyokütlenin hidrolizi artmış ve buna bağlı olarak çözeltinin toplam organik karbon içeriği artmıştır.

Hidroliz öncesi biyokütle/su çözeltisinin ultrasonik titreştirilmesi çözünürlüğü belirgin şekilde arttırmıştır. Ultrasonik titreşim uygulanarak ve uygulanmadan yapılan hidroliz deneyleri karşılaştırıldığında titreştirme sonucu TOC değerinin yaklaşık 500 ppm arttığı ve buna bağlı olarak kalan kuru kütle bazında hidrolizin %1,39 daha fazla gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Hidroliz ortamının karbondioksit basıncı altında gerçekleştirilmesi bozunmayı hızlandırmaktadır. Karbondioksitin bir kısmının suda çözülmesi ile oluşan karbonik asit katalizörüllüğü ile hidroliz daha etkin gerçekleşmiştir.

$150^{\circ}\text{C}$ 'deki buğday samanı hidroliz çözeltilerinde Mp değeri 64341, 25028 ve 2273 Da olan üç polisakarit grubu gözlenirken,  $200^{\circ}\text{C}$ 'de Mp değeri 56988, 15787, 8552 ve 3184 Da olan dört polisakarit grubu;  $250^{\circ}\text{C}$ 'de ise 7046 Da Mp değerine sahip bir polisakarit grubu gözlemlenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Katkılarından dolayı International Centre for Hydrogen Energy Technologies (UNIDO-ICHET)'e teşekkür ederiz.