

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELÜLOZİK ATIKLARIN ULTRASONİK
ÖN İŞLENMESİ VE MİKRODALGA
REAKTÖRDE HİDROLİZİ

Hikmet OKKAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE

2007

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELÜLOZİK ATIKLARIN ULTRASONİK
ÖN İŞLENMESİ VE MİKRODALGA
REAKTÖRDE HİDROLİZİ

Hikmet OKKAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

GEBZE
2007



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Hikmet OKKAY ' ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun Tarih ve / sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Yıldırım ERBİL

ÜYE

: Doç. Dr. Bahattin GÜRBOY

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....Tarih ve / sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Selülozik Atıkların Ultrasonik Ön İşlenmesi ve Mikrodalga Reaktörde Hidrolizi

YAZAR ADI : Hikmet OKKAY

Enerji, ülkelerin sosyal ve ekonomik kalkınmasında en temel ihtiyaçlarından biridir. Dünya nüfusu artışı ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji talebi giderek artmakta, buna karşın fosil yakıt rezervleri hızla tükenmektedir. Petrol fiyatındaki hızlı artışlar ve fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, asit yağmurları), yenilenebilir enerji kaynaklarının rasyonel bir şekilde kullanılması gerekliliğini ortaya koymuştur. Son yıllarda selüloz içeren bitkisel atıklardan biyoetanol, yağlı tohumlardan biyodizel üretimi üzerinde yapılan çalışmalar örnek olarak verilebilir. Bu tezin amacı, selülozik atıkların seyreltik asit hidrolizi ile glukoz, ksiloz gibi indirgen şekerlere dönüştürülmesidir. Bu tezde literatürde konu edilen proseslerden farklı olarak, seyreltik asit hidroliz prosesinin değişik adımlarında, selüloz ihtiva eden bitkisel atıklar kullanılarak, içerdikleri selülozun indirgen şekere dönüştürülmesi üzerine; ultrases ön işlemi, mikrodalga enerjisi, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre gibi proses parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.

Mikrodalga ile hidroliz prosesi 2-3 dakika gibi oldukça kısa bir sürede gerçekleşmektedir. Elde edilen deneme sonuçlarına göre; ultrases ön işlemi hidroliz verimi üzerine %5-10 kadar bir artış sağlamaktadır. Hidroliz sonucunda 1 kg talaştan dakikada 95 gram indirgen şeker elde edilmiştir. Genel olarak sıcaklık arttıkça verim artmaktadır fakat 220 °C’ den sonra numunelerde aşırı ağırlık kaybı ile beraber karbonlaşma olduğu gözlenmiştir. Deneme sonuçlarına göre %0.5 asit konsantrasyonunda ve 220 °C’ sıcaklıkta, 5 dakika gibi kısa bir sürede glukoz için %60.3, ksiloz için %49.5 ve toplam indirgen şeker için yaklaşık %55.0 hidroliz verimi elde edilmiştir. Mikrodalga kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz denemelerinden elde edilen sonuçlar, geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarla kıyaslandığında, mikrodalga'nın özellikle işlem süresi ve maliyet açısından oldukça iyi sonuçlar verebileceği görülmüştür.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS : Ultrasonic Pretreatment of Cellulosic Wastes and Hydrolysis
In Microwave Reactor

AUTHOR : Hikmet OKKAY

Energy is the most fundamental necessity for social and economic prosperity of countries. The energy demand more and more increases as parallel to world population increasing and industrial development, whereas the reserves of fossil fuels are being running out very fast. Renewable energy sources have to be consumed as rational due to oil prices increase in rapidly and fossil fuels which have also negative effects on environment (greenhouse effect, global heating, acid rains). Researches conducted in recent years on the production of bioethanol from cellulose containing vegetables wastes and biodiesel from fatty seeds can be given as examples. The aim of this thesis is to convert cellulosic wastes to reducing sugars like glucose and xylose by dilute acid hydrolysis. In this thesis, differing from the processes given on literature, it was to explore the effect of ultrasound pretreatment, microwave energy, acid concentration, temperature and time upon convert cellulose to reducing sugar in different steps of dilute acid hydrolysis process.

The results indicate that hydrolysis process by microwave is carried out within 2-3 minutes. According to the assay results obtained, ultrasonic pretreatment increases hydrolysis yield by 5-10%. At end of the hydrolysis, 95 g per one minute of reducing sugar was obtained from 1 kg of sawdust. Generally, when the temperature raises, yield increases. But, it was observed that above 220 °C, there exist carbonization together with excessive weight lose in samples. According to the assay results, under the conditions of 220 °C temperature and 0.5% acid concentration, 60.3% for glucose, 49.5% for xylose and 55.0% for reducing sugar hydrolysis yield was obtained, in 5 minutes. When the results obtained from hydrolysis assays by microwave compared with previous results, microwave process gave good results, especially in terms of treatment time and cost.

TEŞEKKÜR

Başlamış olduğum bu yolda en başından sonuna dek engin bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her türlü konuda desteğini eksik etmeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU' na,

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim, Uzman Başak TEMUR' a, Araş. Gör. Abdulkadir CİVAŞ' a ve Kimya Mühendisliği Bölümündeki bütün hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Analiz metotlarının temininde ve diğer konularda yardımcı olan İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Bahattin GÜRBOY' a,

Ayrıca göstermiş oldukları tüm desteklerden ötürü, Enerji Sistemleri Mühendisliği ve Çevre Mühendisliği Bölümündeki bütün arkadaşlarıma,

Son olarak beni yetiştiren, bugünlere gelmemde emeği büyük, maddi ve manevi anlamda her zaman yanımda olan sevgili aileme, teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ocak 2007

Hikmet OKKAY

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.2. Biyokütle Kaynakları	3
1.2.1. Bitkisel Kaynaklar	3
1.2.2. Hayvansal Atıklar	5
1.2.3. Şehir ve Endüstri Atıkları	5
2. SELÜLOZ VE KİMYASI	8
2.1. Karbohidratlar	8
2.2. Bitkilerin Hücre Yapısı ve Bileşenleri	9
2.2.1. Ham Lif	9
2.2.2. Hemiselüloz	10
2.2.3. Lignin	10
2.2.4. Selüloz	11
2.2.4.1. Selülozun Yapı ve Özellikleri	12
2.2.4.1.1. Zincirsel Yapı	12
2.2.4.1.2. Süpermoleküler Yapı	13
2.2.4.1.3. Morfolojik Yapı	14
3. SELÜLOZUN HİDROLİZİ	17
3.1. Degradasyon Mekanizması	17
3.2. Hidroliz Mekanizması	18
3.2.1. Enzimatik Hidroliz	18
3.2.2. Asidik Hidroliz	19
3.2.2.1. Derişik Asit Hidrolizi	21
3.2.2.2. Seyrelik Asit Hidrolizi	21

3.3. Literatür Özetleri	22
4. ULTRASES	26
5. MİKRODALGA	28
6. MATERYAL VE METOT	29
6.1. Numunelerin Hazırlanması ve Analizleri	29
6.1.1. Bitkisel Artık (Talaş) Örnekleme ve Hazırlığı	29
6.1.2. Talaşın Kimyasal Analiz İçin Hazırlanması	29
6.1.3. Nem ve Kül Tayini	30
6.1.4. Holoselüloz Tayini (Sodyum Klorit Metodu)	30
6.1.5. Alfa (α) Selüloz Tayini	31
6.1.6. Lignin Analizi	32
6.1.7. Pentozan Analizi	32
6.1.7.1. Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması	33
6.2. Ultrases Ön İşlemi ve Enerji Hesabı	35
6.2.1. Ultrases Ön İşlemi	35
6.2.2. Kullanılan Ultrases Cihazı ve Enerji Hesabı	36
6.3. Kullanılan Mikrodalga Cihazı ve Enerji Hesabı	37
6.4. Hidroliz Ürünlerinin Kimyasal Analizi	38
6.5. Temel İçin Tam Hidroliz Dönüşümü ve Hesaplamaları	39
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
7.1. I. Seri Denemeler	42
7.2. II. Seri Denemeler	45
7.2.1. II. Seri Denemelerin Regresyon Analizleri ve Grafikler	48
7.3. III. Seri Denemeler	53
7.3.1. III. Seri Denemelerin Regresyon Analizleri ve Grafikler	55
7.4. IV. Seri Denemeler	60
8. SONUÇ	64
KAYNAKLAR	65
EK-I	
EK-II	
EK-III	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Selülozun Moleküler Yapısı	17
3.2 Asit Ortamda Gerçekleşen Selüloz Hidrolizi	20
6.1 Analizlerde Kullanılan UV-VIS Spektrofotometre Cihazı	33
6.2 Ön İşlemlerde Kullanılan Ultrases Cihazı	36
6.3 Kullanılan Mikrodalga Cihazı	38
6.4 Analizlerde Kullanılan HPLC Cihazı	39
7.1 Numune Tür ve Fraksiyonunun Verime Etkisi	43
7.2 Yapılan Deney Şartları ile Verimin Değişimi	44
7.3 İndirgen Şeker Verimi ile Ağırlık Kaybı Arasındaki İlişki	44
7.4 % Glukoz Verimi ile % Ksiloz Verimi Arasındaki İlişki	45
7.5 Yapılan Deneme Şartları ile Verim Değişimi	50
7.6 İndirgen Şeker Verimi ile Ağırlık Kaybı Değişimi	50
7.7 Yapılan Deney Şartları ile Üretim Hızı Değişimi	51
7.8 Gram Glukoz/Gram Talaş – Gram Ksiloz/Gram Talaş İlişkisi	51
7.9 % İndirgen Şeker Verimi ile % Ağırlık Kaybı Değişimi	52
7.10 % İndirgen Şeker Verimi ile Üretim Hızı İlişkisi	52
7.11 Yapılan Deney Şartları ile Verimin Değişimi	57
7.12 % İndirgen Şeker Verimi ile % Ağırlık Kaybı Değişimi	58
7.13 % İndirgen Şeker Verimi ile Üretim Hızı Arasındaki İlişki	58
7.14 % İndirgen Şeker Verimi ile % Ağırlık Kaybı Arasındaki İlişki	59
7.15 Gram Glukoz/Gram Talaş – Gram Ksiloz/Gram Talaş İlişkisi	59
7.16 Mikrodalgada Bekleme Süresi ile % Şeker Verimleri Değişimi	61
7.17 % İndirgen Şeker Verimi ile % Ağırlık Kaybı Değişimi	62
7.18 Ultrases Ön İşlemi Uygulanmasının % Dönüşüm Üzerine Etkisi	62
7.19 Ultrases Enerjisinin Uygulanmasının Üretim Hızına Etkisi	63

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Değişik Selüloz Maddelerinin DP Aralıkları	13
2.2 Değişik Selüloz Örneklerinin Değişen Aralıklardaki Mikrofibril Çapları	15
2.3 $[\eta]$ – PDİ – Çözünmüş Selülozun İlişkisi	15
2.4 Selülozun Önemli Fiziksel Özellikleri	16
3.1 Derişik Asit ile Seyreltik Asit Prosesi Arasındaki Farklar	21
6.1 Havada Kurutulmuş Numunelerin Bileşimi	35
6.2 Tam Hidrolizden Elde Edilen Sonuçlar	40
7.1 Değişkenler ve İnceleme Aralıkları	41
7.2 I. Seri Denemelerdeki Parametreler, Deneme Planı ve Özet Sonuçlar	42
7.3 II. Seri Denemeler İçin Parametre ve Seviyeler	45
7.4 II. Seri Denemelerdeki Parametreler, Deneme Planı ve Özet Sonuçlar	47
7.5 II. Seri Denemelerden Çıkan Diğer Sonuçlar	47
7.6 II. Serideki Parametrelerin Sonuçlar Üzerine Etkime Değer Yanıtları	49
7.7 III. Seri Denemeler İçin Parametre ve Seviyeler	53
7.8 III. Seri Denemelerdeki Parametreler, Deneme Planı ve Özet Sonuçlar	54
7.9 III. Seri Denemelerden Çıkan Diğer Sonuçlar	55
7.10 III. Serideki Parametrelerin Sonuçlar Üzerine Etkime Değer Yanıtları	57
7.11 IV. Seri Denemelerdeki Parametreler, Deneme Planı ve Özet Sonuçlar	60
7.12 IV. Seri Denemelerden Çıkan Diğer Sonuçlar	60
7.13 Ultrases Ön İşleminin Uygulanmadığı Deneme ve Sonuçları	61
7.14 Ultrases Ön İşleminin Uygulanmadığı Denemeden Çıkan Diğer Sonuçlar	61

1. GİRİŞ

Enerji, insanoğlunun temel girdilerinin karşılanması, ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en temel ihtiyaçlarından biridir. Dünya nüfus artışı ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta, buna karşın fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Petrol fiyatındaki hızlı artışlar ve fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, asit yağmurları), yenilenebilir enerji kaynaklarının rasyonel bir şekilde kullanılması gerekliliğini ortaya koymuştur.

Diğer taraftan, geleneksel enerji üretim yöntemleri bugün çevre kirliliğinin önemli nedenlerinden biridir ve bu yöntemlerde kullanılan fosil yakıtların tüketiminin, çevre konusundaki uluslararası taahhütler nedeni ile azaltılması gündemde olan bir konudur. Ayrıca fosil yakıtların bir süre sonra tükeneceği gerçeği de bilinmektedir. Bütün gelişmiş ülkeler çevre-dostu, yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanmaya olağanüstü bir önem vermektedir. Bu yönüyle gelecek yüzyıl, güneş ve onun türevleri ile diğer tükenmez ve temiz enerji kaynakları kullanımında atılım yapılacak bir yüzyıl olma görünümündedir.

Bu amaç doğrultusunda; ülkelerin doğal kaynaklarına, iklim koşullarına ve gelişmişlik düzeylerine bağlı olarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının değerlendirilmesine yönelik ar-ge çalışmaları hızlanmıştır. 21. yüzyıla girerken, artan nüfus ve sanayileşmeden kaynaklanan enerji gereksinimi ülkemizin kısıtlı kaynaklarıyla karşılanamamakta, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki açık hızla büyümektedir. Bu durumda, kendi öz kaynaklarımızdan daha etkin biçimde yararlanmak giderek artan bir önem kazanmaktadır. Enerji talebindeki hızlı artışın karşılanmasında, yenilenebilir enerji kaynaklarından en etkin ve rasyonel biçimde yararlanılması göz ardı edilemez bir konuma gelmiştir. Ancak, “yenilenebilir enerji kaynakları” olarak isimlendirilen bu alternatif kaynaklardan yararlanılması, hidrolik enerji dışında, teknolojik gelişimlerin yeniliği ve geleneksel kaynaklarla ekonomik açıdan rekabet edebilme güçlükleri nedeniyle, bugüne kadar arzulanan düzeye ulaşamamıştır. Bununla birlikte, jeotermal, pasif güneş, rüzgar ve biyokütle enerjisi teknolojileri, bugün dünya enerji pazarlarında yer almaya başlamıştır. Enerji bitkileri,

foto-voltaik, selüloz içeren bitkisel atıklardan biyoetanol, yağlı tohumlardan biyodizel üretimi üzerinde yapılan çalışmalar ve denizde rüzgar enerjisi gibi teknolojilerde ise ar-ge çalışmaları devam etmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle enerji teknolojisi kapsamında; odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya v.b), karbohidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, v.b), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, v.b.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b), hayvansal atıklar ile şehirselleşen ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir.

Biyokütle; yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu, elektrik üretilebilen, taşıtlar için yakıt elde edilebilen stratejik bir enerji kaynağıdır. Biyokütle doğrudan yakılarak veya çeşitli süreçlerle yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyoyakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir yakıtlar) elde edilerek enerji teknolojisi değerlendirilmektedir. Biyokütleden; fiziksel süreçler (boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve briketleme) ve dönüşüm süreçleri (biyokimyasal ve termokimyasal süreçler) ile yakıt elde edilmektedir. Dönüşüm süreçleri ve ürünlerine örnek olarak, uygulamadaki başarısını kanıtlamış aşağıdaki biyoyakıtlar verilebilir:

- Biyometanlaştırma Süreçleri : Biyogaz
- Biyofotoliz Süreçleri : Hidrojen
- Fermantasyon Süreçleri : Biyoetanol
- Piroliz Süreçleri : Pirolitik sıvı
- Gazlaştırma Süreçleri : Gaz yakıt
- Karbonizasyon Süreçleri : Biyokömür
- Esterleşme Süreçleri : Biyodizel

Bu yakıtlar içinde biyogaz, biyoetanol ve biyodizel önde yer almaktadır. Biyoyakıtların ülkemizde uygulanır olması için gerekli potansiyel , bilgi birikimi ve altyapı mevcuttur. Türkiye sadece odun, bitki ve hayvan atık-artıklarından yakacak olarak ısınma ve pişirmede yararlanmakta ve maalesef dünyadaki modern biyokütle kullanım eğiliminin dışında kalmaktadır. Türkiye hayvansal ve bitkisel artık miktarı 10.3 MTEP (Milyon Ton Eşdeğer Petrol) değerinde olup, bu değer ülkemiz enerji tüketiminin %13 üne karşılık gelmektedir [Acaroğlu, 2003].

Biyoyakıt üretiminin yaygınlaştırılması sonucunda, ulusal kaynakların değerlendirilmesi ve enerji ithalatında azalma sağlanacaktır. Ulusal gelirde artış sağlanırken, yeni bir iş alanı ile yeni istihdam sağlanmış olacaktır. Ayrıca çevre dostu yakıt kullanımı ile Avrupa Birliği' nin getirdiği yasal zorunluluk ve düzenlemeler, uygun olarak organik atıkların işlenmesi, çevre kirliliğinin kontrolü de gerçekleşmiş olacaktır.

1.2. Biyokütle Kaynakları

Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynakları; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırılabilir.

1.2.1. Bitkisel Kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji (C4) bitkilerini sayabiliriz. Enerji bitkileri olan tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanmakta, kuraklığa karşı daha dayanıklı olmakta ve fotosentetik verimleri daha yüksek bulunmaktadır. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir. Türkiye' de; bitki artıkları, fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçiçeği kabuğu, çiğit ve mısır sapı-koçanı gibi artıklar enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3800-4300 kcal/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eşittir. Biyokütlenin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir. Biyokütlenin enerji üretimi amacıyla geniş oranda kullanımını

engelleyen bazı problemler vardır. Bunlar; biyokütle kaynağının yoğunluğu nedeni ile nakliye ve depolama maliyeti ve bu mahsullerin hektar başına verimliliğinin düşük olmasıdır. Türkiye’ de odun ve bitki artıkları yıllardır ısınma amaçlı olarak kullanılmaktadır. 1997 yılı sonuçlarına göre birincil enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimi içindeki odunun payı % 8.1 iken hayvan ve bitki artıklarının payı % 2.3 ile sınırlı kalmıştır. Odunun (odun ve benzeri selüloz ihtiva eden maddelerin) biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmesinde izlenen yollardan birisi oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıklarda (350-800 °C) piroliz yapmaktır. Piroliz sırasında odun kömürü ile birlikte asetik asit, formik asit, metanol, aseton ve formaldehit gibi ürünler de elde edilmektedir. Hızlı ve verimli bir piroliz için odunun tamamen kurutulması ve 150-200 °C’ a kadar ön ısıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. Katı yüzdesi fazla olan atıklardan piroliz ile gaz yakıt ve aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Bitkisel kaynaklı biyokütleden elde edilen etanol ve metanol, alternatif yakıt çeşitleri olarak özellikle gelişmekte olan ülkelerde, petrol ürünleri yerine kullanılmaya başlamıştır. Metanol üretimi ve kullanılmasında bazı sorunlar olduğu için etanol tercih edilmektedir. Etanol; alkollü içkilerde, kimya sanayinde, fuel-oil yanında kazan yakıtı veya benzin yakıtı olarak kullanılmaktadır. Etanol üç farklı biyokütleden üretilmektedir.

- Şekerli karbohidratlar (Şeker kamışı, melas, sorgum)
- Nişastalar (mısır, patates)
- Selülozlu bitkiler (Odun, zirai artıklar)

Şekerli karbohidratlardan etanol üretiminde, karbohidratın basit şeker formunda ve fermente edilebilir durumda olması ve elde edilen artık elyaf veya küspenin tekrar süreç içerisinde enerji hammaddesi olarak kullanılabilmesi gerekmektedir. Nişastalar ise daha kompleks yapıya sahip olmalarından dolayı şekerleşme süreci ile ihtiva ettikleri karbohidratlar basit şeker formuna dönüşmektedir. Bu ilave bir sürece ihtiyaç duyduğundan yatırım ve işletme masraflarını artırmaktadır. Selülozlu bitkilerin ihtiva ettikleri karbohidratlar gerek moleküler yapı ve gerekse fermente edilebilir şekere dönüşüm süreçleri açısından önceki gruplara nazaran daha karmaşık yapıya sahip olduğundan alkol dönüşüm verimleri düşüktür. Etanolun otomobil yakıtı olarak en yaygın kullanıldığı ülke Brezilya’ dır. Etanol, şeker kamışından fermantasyon ve damıtma sonucunda %94-96 saf alkol alınacak şekilde

üretilmektedir. Biyokütle kökenli sentetik akaryakıt kapsamında yer alan alkol karışımı benzin ve bitkisel yağ karışımı motorin dışında, bazı enerji bitkilerinden elde edilen yağlar dizel yakıtı yerine kullanılabilir.

1.2.2. Hayvansal Atıklar

Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermentasyonu ile üretilen biyogazın dünyada kullanımı da oldukça yaygındır. Herhangi bir atıktan metan meydana gelişi, bakteriler tarafından iki kademedeyle gerçekleştirilir. Önce kompleks organik maddeler, asit bakterileri tarafından uçucu yağlı asitlere dönüştürülür. Sonra üreyen asitler metan bakterileri tarafından metan haline getirilir. Elde edilen gaz %55-70 metan, %30-45 karbondioksit, az miktarda hidrojen sülfür ve su bileşimine sahiptir.

Biyogaz üretiminde genel olarak kesikli besleme metodunda, fermentasyon tankına taze çiftlik gübresi verilir ve tank hava almayacak şekilde kapatılır. Gübrenin havasız ortamda fermentasyonu sonunda meydana gelen biyogaz, bir boru ile gazometre denilen ikinci bir kapta toplanır. Kesikli besleme yönteminde, tanka ilk gübre beslemenin yapılmasından yaklaşık 15 gün sonra biyogaz üretimi başlamakta ve gazın sürekliliği 60 gün sürmekte, bu sürenin sonunda gaz verimi düşmektedir. Bu durumda fermentasyon tankı boşaltılarak tekrar taze çiftlik gübresi doldurulur. Biyogaz üretiminden sonra elde edilen fermante gübrenin, fermante olmamış gübreyle oranla % 20 – 25 daha verimli olduğu belirtilmektedir. Ülkemizde biyogaz üretim potansiyeli 2.8 – 3.9 milyar m³ olarak belirlenmiştir [<http://www.eia.doe.gov>].

1.2.3. Şehir ve Endüstri Atıkları

Çöp depolama yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülecektir. Metan gazı aynı zamanda sera etkisinin oluşmasında en az karbondioksit ve su buharı kadar etkili olduğundan oluşumu kontrol altına alınarak

değerlendirme yoluna gidilmiştir. Bu amaçla çöp toplama alanında oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve gaz jeneratöründe elektrik elde edilmektedir. Diğer uygulama alanları ise doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya sanayinde saf metan haline getirilerek kullanma olarak sıralanabilir. Elde edilen biyogazın doğal gaz dağıtım sisteminde kullanılması, gaz temizleme işleminin pahalı olması nedeniyle fazla uygulanmamaktadır. Toplanan çöpün bileşimine bağlı olarak oluşan gaz içindeki bileşenler; metan %35-60, karbondioksit %35-55, azot %0-20 arasında değişmektedir. Depolama alanından oluşan 1 metreküp gazın ısı değeri ise yine çöpün bileşenlerine bağlı olarak 18-27 MJ/m³ arasında değişmektedir. Türkiye' nin ilk çöp gaz santrali AKSA jeneratör tarafında Bursa Demirtaş' ta kurulmuştur. 1.4 MW gücünde ve 2 milyon dolara mal olan santralden yılda 10 milyon kW/h elektrik üretimi planlanmaktadır. Çöp ve katı maddelerden enerji elde etmenin diğer bir yolu ise piroliz ve yüksek sıcaklıklarda yakılmasıdır. Çöp ve katı atıkların uygun yakma tesislerinde havayla yakılması ile elde edilen enerji, ısı enerjisinde veya elektrik üretiminde değerlendirilmektedir [<http://www.eia.doe.gov>].

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde göz önüne alınması gereken faktörleri sıralarsak; enerjinin az masrafla dönüştürülmesi, ekonomik olması, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğadaki dengeyi bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması olarak sıralanabilir. Enerji dönüştürülmesinde kullanılan teknolojinin basit ve çabuk uygulanabilir olması, yeterince eğitilmiş personele ihtiyaç duyulması da önemli bir faktördür. Bu nedenlerle katı organik atıklardan özellikle orman ve tarım artıklarından en basit şekilde enerji dönüşümü, onları direkt yakmakla mümkün olmaktadır. Bu şekilde yalnız hava kirliliğine yol açan enerji elde edilmiş olur. Bu tip direkt yakma sisteminde enerji dönüştüren ünitenin enerji tüketen merkezlere uzaklığı çok büyük ekonomik rol oynamaktadır. Ayrıca istenilen enerjinin devamlılığı da çok önemlidir. Büyük hacimdeki orman ve tarımsal ürünlerin uzak yerlere taşınması kapsadıkları önemli miktarda su nedeniyle ekonomik değildir. Direkt yakmanın en büyük alternatifi ise piroliz veya gazlaştırmadır. Bu yöntemler sayesinde katı yakıttan sıvı ve gaz yakıtlar üretilmektedir. Biyokütlenin geride kül ve cüruftan başka bir şey bırakmayacak şekilde hava ile belirli bir basınç altında ısıtılması sonucunda yanar nitelikte gaz üretilir. Üretilen bu gaz hidrojen ve

karbonmonoksit yönünden zengin olduğundan kimya sanayinde ana madde olarakta kullanılabilmektedir. Teknolojide, biyokütlenin en uygun şekilde kullanılabilmesi için onun bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunlar, nem oranı (% olarak su miktarı), karbon/azot oranı (C/N), kimyasal ve fiziksel özellikleridir. Enerji dönüşümünde kullanılacak biyokütleler için bu değerlerin bilinmesi son derece önemli olmaktadır.

Sentetik veya fosil kökenli kaynaklar yerine tarım ürünlerinden elde edilen yakıt amaçlı alkol, Biyoetanol olarak tanımlanabilir. Biyoetanol şekerli ve nişastalı maddelerin fermentasyonu ile elde edilmektedir. Biyoetanol yakıt alternatifi ve/veya katkısı olarak kullanılabilmektedir [Tübitak, web].

2. SELÜLOZ VE KİMYASI

2.1. Karbohidratlar

Kapalı formülleri genelde $C_m(H_2O)_n$ olarak gösterilen karbohidratlardan glukoz, sakkaroz, laktoz, maltoz, nişasta, glikojen ve selüloz en çok tanınanlarıdır. Karbohidratlar, Sülfürik asit gibi su çeken maddelerle muamele edilince şiddetli dehidrasyon sonucu geriye karbonumsu bir kalıntı bırakır.

Kimyasal yapıları bakımından karbohidratlar polihidroksi aldehytler, polihidroksi ketonlar veya hidrolizle bunları veren maddelerdir.

Karbohidratlar önce şekerler ve şekere benzemeyen polisakkaritler diye ikiye ayrılabilir. Bunlardan şekerler; kristalsi, az çok tatlı maddeler olup suda gerçek çözeltiler yaparlar ve sulu alkolde çözünürler. Buna karşılık şekere benzemeyen polisakkaritler genellikle amorf, tatsız, yüksek molekül ağırlığına sahiptirler, sulu etanolde çözünmezler ve suda dağılabilenleri kolloidal çözeltiler yaparlar.

Şekerler iki gruba ayrılırlar.

- Basit şekerler veya monosakkaritler
- Bileşik şekerler veya oligosakkaritler

Basit şekerler, tüm karbon atomları doğrudan doğruya birbirine bağlı dallanmamış bir karbon iskeletinden yapılmışlardır ve hidrolizlenmezler. Kimyasal olarak bunlar polialkollerin aldehyt veya keton türevleridirler. Yani dallanmamış polialkol zincirinin ya başında bir aldehyt – CHO grubu taşırlar (Aldoz) veya ikinci karbonu keto – CO – grubudur (Keto) ve hidroksil gruplarından bazılarını lakton biçiminde taşıyabilen maddelerdir. Bu şekilde bunlar önce oksijen atomu sayısına göre trioz, tetroz, pentoz, heksoz şeklinde adlandırıldıktan başka aldoz veya ketoz olurlar. Besinlerde bulunan en önemli aldopentozlar arabinoz ve ksiloz, en iyi bilinen aldoheksozlar ise glukoz, mannoz ve galaktozdur. Ketoheksozlardan iyi bilinenler ise fruktoz ve sarbozdur [Bailey and Ollis, 1986].

Bileşik şekerler veya oligosakkaritler, 2 den 10 a kadar varan basit şeker moleküllerinden su çıkartılıp bağlanmasıyla oluşurlar. Hidrolizle verdikleri basit şeker molekülü sayısına göre disakkarit (sakaroz, maltoz ve laktoz gibi), trisakkarit (rafinoz, melezitoz gibi), tetrasakkarit (stakioz gibi) adlarını alırlar. Bunlar ayrıca moleküllerinde bir karbonil grubu serbest olup olmadığına göre indirgen şeker ve indirgen olmayan şeker olarak ta ayrılabilirler.

Şekere benzemeyen polisakkaritlerin tipik örnekleri, nişasta, glikojen selüloz ve pentozanlardır. Bunlar hidrolizlendiklerinde molekül başına sayısız monosakkaritleri verdiklerinden sınıflandırılması zordur. Daha çok hidroliz ürünlerinin cinsine göre yapılan sınıflandırma kullanılmaktadır. Monosakkaritlerin polisakkaritlerden oluşma denklemi bunlara yalnız su katılmasından ibaret olduğu için polisakkaritlere çoğu kez anhidrit olarak bakılır. Bu şekilde hidrolizlenmekle yalnız pentoz şekerlerini veren polisakkarite pentozan, heksoz şekerini verenlere de heksozan denir. Fakat bazı polisakkaritler hidrolizle hem pentoz hem de heksoz verebilmektedirler.

2.2. Bitkilerin Hücre Yapısı ve Bileşenleri

Selüloz, hemiselüloz ve lignin bitki hücre duvarının üç temel bileşenini oluşturur. Selülozlu maddeler genel temel bir yapıya sahip olsalar da kimyasal bileşim ve fiziksel yapıda değişme görülebilir. Genel olarak bu maddeler % 30-60 selüloz, % 10-30 hemiselüloz ve % 10-20 ligninden oluşur. Lignin, selülozun biyolojik ve kimyasal etkilerden korumasını sağlayarak selülozun esneklik ve dayanıklılığına sebep olur. Hemiselüloz, lignini selüloza bağlar [Lee, 1992].

2.2.1. Ham Lif

Bitkisel besin maddelerinin kimyasal analizinde, organik maddelerden ham protein, ham yağ ve azotsuz özüt maddeleri çıktıktan sonra kalan organik bileşenlerin toplamı ham lif olarak tanımlanmaktadır. Böylece ham lif selüloz, hemiselüloz ve lignin ve bazı pektik maddeler gibi hücre çeperlerinin kabuk maddelerinden oluşur.

2.2.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz mikrofibriller vermek üzere selüloz liflerinin etrafında düzenlenir. 5 ve 6 karbonlu şekerlerin oluşturduğu dallanmış polimerlerdir. Polimerizasyon derecesi 50-200 olan hemiselüloz, selüloz moleküllerinden daha kısadır. Hemiselülozun asit hidrolizi ile Ksiloz ($C_5H_{10}O_5$) üretilir. Bu da furfural üretiminde hammadde olarak kullanılır.

Hemiselülozlar kara bitkilerinin hücre çeperlerinde selülozla birlikte bulunan polisakkaritlerdir. Sonradan odunlaşırlar. Suda çözünmezler fakat seyreltik alkalilerle özütlenebilir ve seyreltik asitlerle bileşenleri olan şeker ve üronik asitlere hidrolizlenirler.

2.2.3. Lignin

Lignin odunda hücre zarının bir kısmı ve orta lamelde oluşan sert tabakalı madde olarak tanımlanan kısmı temsil eder. Fenolik metoksil, hidroksil ve diğer grupları içeren kompleks aromatik yapıda amorf maddedir.

Lignin, selülozdan sonra odunun başlıca bileşenidir. Karbonhidrat olmayan aromatik tabiatla bir maddedir. Odunun kuru maddesinin %20-30 unu oluşturur. Ligninin yapısı bilinmemekle beraber odunun diğer bileşenleri ayrıldıktan sonra lignin, hidroksil ve metoksil gruplarını içeren polimer bir madde olarak kalmaktadır. Son araştırmalara göre ligninin yapı taşlarının koniferil alkol, sinapil alkol ve kumaril alkol ve bunlardan türevlenen üç boyutlu polimer maddeler olduğu sanılmaktadır. Bulundukları yere göre çeşitli ligninlerin varolabileceği söylenmekte ve genellikle lignin adı altında odunun %72 lik sülfürik asitde çözünmeyen bölümü alınmaktadır. Ligninin elementer analizinde yaklaşık olarak %61-65 Karbon, %5-6 Hidrojen ve kalanı Oksijen olarak bulunmaktadır.

Her ne kadar selüloz ve lignin selülozlu maddelerin asıl bileşenlerinden de olsalar bunların kimyasal özellikleri oldukça farklıdır. Lignin karmaşık bir yapıya sahip, polisakkarit olmayan, hidroksil ve metoksil gruplarını içeren polimer bir

maddedir. Koniferler denilen ve daima yeşil kalan kozalaklı ağaçların lignini büyük olasılıkla koniferil alkolün oksidasyon ve polimerizasyon ürünüdür. Ligninin kimyasal yapısının karmaşık olması bu maddeden yararlanmayı zorlaştırır. Daha çok yakıt olarak kullanılır. Yalnız küçük bir kısmından yapıştırıcı olarak, kaplamada v.s. olarak yararlanır [Akmaz, 2001].

2.2.4. Selüloz

Selüloz da nişasta gibi ($C_6H_{10}O_5$)_x genel formülüne sahip bir polisakkarittir. En çok bulunan iskelet polisakkaritlerden olup bitkilerin hücre çeperlerinin temel bileşenidir. Doğada bulunan organik maddelerin en bol bulunamı olan selüloz, başta inülin olmak üzere diğer polisakkaritlerle ve özellikle yaşlanmış bitkilerde karbonhidrat olmayan maddelerde, bu arada lignin, kitin maddeleriyle birlikte sertleşmiş olarak bulunur. Pamuk ve iyi süzgeç kağıdı hemen hemen saf selülozdur. Saf selüloz mikroskop altında ipliksi bileşim ve polarize ışıktaki çift kırılma gösterir. Suda hiçbir şekilde çözünmez, fakat derişik sülfat asidinde çözünerek amiloid denilen hidroselüloza dönüşür ki parşömen kağıdı bundan yapılır. Sülfat asidinde %72, klorür asidinde %40 ve fosfat asidinde %85 çözünür. Bu çözümler hidrolizden ileri gelir. En iyi şekilde amonyaklı bakır hidroksit $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ (Schweizer belirteci) çözeltisinde çözünür. Asitlerin seyreltik çözeltilerinde selüloz kolay hidrolizlenir. %72 çinko klorür ve sulu alkali hidroksitler selülozu şişirirler ve bazı molekülleri çözümlerler. Derişik anorganik asitlerde hidrolizlenmekle Sellobioz disakkariti üzerinden son ürün glukoza dönüşür. Selüloz D-glukopiranoz birimlerinin β -1,4 bağlanması ile meydana gelmiştir. β -glukopiranoz bağları, α -glukopiranoz bağlarına göre daha dayanıklıdır ve molekülündeki $-O-$ köprüleri nöbetleşe zincirin üst ve alt taraflarında bulunurlar.

Selülozun %18 NaOH çözeltisi ile muamelesinde bir kısmı çözünür. Bu alkalide çözünmeyen kısmına α -selüloz, çözeltiliye geçen kısmın asetik asit ilavesi ile çöken kısmına β -selüloz, asetik asit ile de çökmeyip çözeltide kalan kısmına da γ -selüloz denilmektedir.

Selüloz, yosunlardan ağaçlara kadar bütün bitki hücrelerinin ana yapısal elemanını oluşturan ve yeryüzünde en çok bulunan organik bileşiktir. Yaklaşık olarak her yıl 100 trilyon kg selüloz oluşmaktadır. Selüloz bitkilerde karbondioksit ve suyun fotosentez yolu ile oksijen ve karbohidratlara dönüşmesi ile oluşur. Bazı bakteri, mantar, yosunlar, tek hücreli bitkiler ve hayvanlar tarafından da sentezlenebilir. Pamuk ve orman ürünleri selüloz bakımından en zengin olan maddelere örnek olarak gösterilebilir. Selüloz bunun yanında bitki ve ağaçlarda hücre çeperlerinin ve baklagil tohumlarının, meyvelerin dış kabuklarının büyük kısmını oluşturur. En basit karbohidrat birimlerinden olan glukoz, selülozun önemli ara ürünlerinden biridir. Glukoz ($C_6H_{12}O_6$) formülüne sahip 6 karbonlu aldoheksoslardır. Birbirini izleyen glukoz molekülleri 1 ve 4 karbonlarının glukozid bağı ile bağlanması sonucu selüloz molekülünü oluştururlar. Her bir selüloz molekülünün moleküler ağırlığı 300000 ile 500000 arasında değişir. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ dir.

2.2.4.1. Selülozun Yapı ve Özellikleri

Karmaşık bir yapıya sahip olan selüloz üç yapısal düzeyde incelenebilir.

- Zincirsel yapı
- Süpermoleküler yapı
- Morfolojik yapı

2.2.4.1.1. Zincirsel Yapı

Selüloz, D-glukoz birimlerinin β -(1→4) glukozid bağlarıyla birleşmesi sonucu oluşmuş doğrusal bir polimerdir. Selüloz, iki glukoz birimi içeren sellobiyozun izotaktik polimeri olarak düşünülürse sellobiyoz temel birim olarak kabul edilebilir. Yapılan bazı hidroliz çalışmaları sonucu D-glukoz elde edildiği görülür. Her bir glukoz biriminin 2. 3. ve 6. karbonlarında primer ve sekonder alkoller için bilinen reaksiyonlara girebilecek hidroksil grupları bağlı bulunmaktadır. Selüloz zincirinin her iki sonunda bulunan hidroksil grupları farklı davranış gösterirler. C_1 ile sonlanmış uç indirgen özelliklere sahipken C_4 te serbest hidroksil grubuna sahip glukoz birimi ile sonlanmış uç ise indirgen olmayan grup içerir.

Monomer glukozdan polimer selüloza geçişte polimerizasyon derecesi (DP) 6'nın üzerinde olduğu zaman sudaki çözünürlük azalır. Hidrojen bağlarıyla moleküller arası etkileşim sebebiyle DP 30 olunca polimer yapı selüloz özelliklerini göstermeye başlar. Selülozun moleküler büyüklüğü ortalama polimerizasyon derecesiyle tanımlanır. Selüloz örneklerinin DP değerleri selüloz kaynaklarına ve ön muamelelerine bağlı olarak geniş farklılık gösterir.

Tablo 2.1. Değişik Selüloz Maddelerinin DP Aralıkları

Madde	DP Aralığı
Doğal pamuk	12000 'e kadar
Ağartılmış pamuk lintersi	800 – 1800
Kağıt Hamuru	600 – 1200
Rejenere selüloz lifleri	250 – 500
Selüloz tozları (Kısmi hidroliz ve mekanik parçalama ile hazırlanmış)	100 – 200

2.2.4.1.2. Süpermoleküler Yapı

Doğal kaynaklardan elde edilmiş selüloz farklı zincir uzunluklarında zincirsel yapı karışımını içerir. Bu zincirler içerisinde piranoz halkasındaki oksijen ve C₃ hidroksil grubu arasında hidrojen bağı oluşur. Ayrıca zincirler arası hidrojen bağı oluşumu da söz konusudur. Bu hidrojen bağı selüloz zincirini kristalinler vermek üzere birleştirir. Selüloz içerisinde çok düzenli kristalin bölgelerinin bulunması nedeni ile su molekülleri tarafından çok az çözünür. Selüloz lifi içerisindeki zincirsel yapının düzeni tüm yapı boyunca homojen değildir. Yüksek derecede kristalin bölge yanında daha az düzenli bölge de bulunmaktadır. Selüloz yapısının %80 i kristalin bölgeden oluşur. Amorf bölge olarak adlandırılan ve daha az düzenli olan bölge ise selülozun %15-20 sini oluşturur. Oksijen glukozid köprüsünün bağ uzunluğu ve açılarıyla ve bu köprünün fibril açılarıyla selüloz zincirinin ana iskeletinin yerleşimi Ganter, Teltow-Seehof, Maple ve arkadaşları (1994) tarafından incelenmiş ve kıvrık omurga (koltuk formu) yerleşimi önerilmiştir [Klemm et al, 1998].

Daha önce de belirtildiği gibi selüloz zincirleri kimyasal bünyeleri ve uzaysal yerleşimleri nedeni ile yüksek derecede düzenli yapıya sahip olma eğilimindedirler. Bu eğilimin moleküler temeli, yukarıda bahsedilen molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını içeren yapılar şeklinde düzenlenmesidir. Bu hidrojen bağının ayrıntılı yapısı hala tartışma konusudur. Moleküller arası hidrojen bağları zincirler arası bağın olması için önemli bir faktördür. Bu zincirler arası bağ hidrojen bağ oluşum sitelerinin uzaysal düzeniyle ve hidrojen bağ ağındaki bütün üç hidroksil gruplarını içermesiyle onaylanmaktadır.

Selülozun süpermoleküler (ultramoleküler) yapısı, polimer zincir bütünü olan lifli yapıların amorf ve kristalin olmak üzere iki fazlı modeli ile temsil edilir. Bu en küçük lif yapısal birimi, mikrofibril, hem süpermoleküler yapının en karmaşık oluşumu gibi hem de morfolojik yapının temel birimi olarak düşünülebilir. Farklı fiziksel yapılardaki selüloz örneklerinden elde edilen verilere göre şu sonuca varılmıştır, homojen olmayan saçak lifli yapı, büyüklükleri farklı olan düzenli ve düzensiz bölge kristalinlerle tamamlanmış bir yapı olarak gerçeğe çok yakın bir model olarak kabul edilmiştir.

2.2.4.1.3. Morfolojik Yapı

Selüloz morfolojisi, lifli elemanların iyi bir şekilde düzenlenmiş bir yapısı olarak düşünülebilir. Doğal selülozlarda, lifli yapıda genellikle tabakalarla farklılaşan lifli oluşumların bir hiyerarşisi vardır. Yenilenmiş selüloz liflerinin ve filmlerinin morfolojisi genellikle farklı sıklıkta lifli ağlarla karakterize edilir. Selüloz morfolojisi üzerine bilgiler bugün başlıca elektron mikroskobu teknikleri ile elde edilmiştir. Bazı araştırmacılar en küçük morfolojik birim olarak basit lif kavramını kabul etmişlerdir. Bir adet tek yapılı (uniform) basit lifin çapı yaklaşık 3.5 nm 'dir. Elektron mikroskobik araştırmalara ve sonuçlarına göre tek yapılı olmayan (non-uniform) bir lifin çapı ise selüloz kaynağına bağlı olarak 3-20 nm aralığında değişmektedir.

Bazı araştırmacılara göre ise, morfolojik oluşumun en düşük birimi mikrofibrillerdir. Selüloz kaynağına bağlı olarak çapları 10-50 nm aralığında değişen

mikrofibriller daha geniş morfolojik oluşumlar vermek üzere toplanırlar. Mikrofibrillerin uzunluğu mikrometrelere ulaşabilmektedir.

Tablo 2.2. Değişik Selüloz Örneklerinin Değişen Aralıklardaki Mikrofibril Çapları

Örnek	Mikrofibril Çapı (nm)
Bakteriyel selüloz	4 – 7
Pamuk lintersi	7 – 9
Çin çimeni	10 – 15
Kağıt hamuru	10 – 30
Meşe palamudu	10 – 35

Mikro ve makrofibriller hücre-çeper yapılı selüloz lifinin yapı birimlerini temsil ederler. Hücre-çeper morfolojisi lif yapısında tabaka farklılaşmasıyla karakterize edilir. Bu lif hücrelerinin farklı kaynak ve işlevlerine rağmen, morfolojik yapıda bazı genel benzerlikler tanımlanabilir [Akmaz, 2001].

Tablo 2.3. $[\eta]$ – PDİ – Çözülmüş Selülozun İlişkisi

Cuam (Bakıramonyumhidroksit)	$[\eta] = 1.37 \times DP^{0.72}$
Cuen (Bakiretilendiamin)	$[\eta] = 1.75 \times DP^{0.69}$
Cadoxen (Kadmiyumetilendiamin kelat)	$[\eta] = 1.67 \times DP^{0.71}$
FeTNa (Demir tartarik asidin sodyum tuzu)	$[\eta] = 4.85 \times DP^{0.61}$

Tablo 2.4. Selülozun Önemli Fiziksel Özellikleri

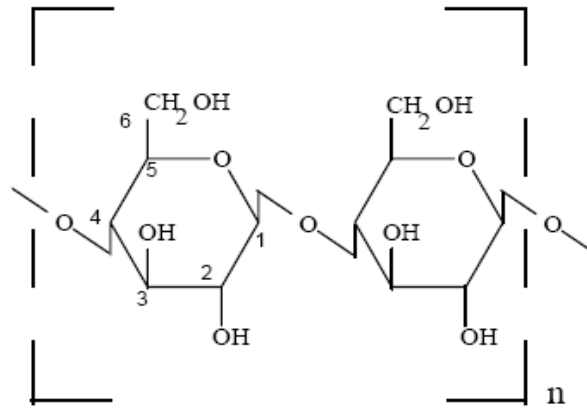
Özellik	Doğal Lif	Rejenere Lif
PD (bakıramonyumhidroksitte)	$10^3 - 10^4$	250 – 450
X-ray kristalinite (%)	50 – 75	24 – 40
Yoğunluk (g / cm ³)	1.53 – 1.89	1.49 – 1.55
Kopma dayanımı (cN / tex)	Kuru Islak	14 – 61 2 – 58
Kopma uzaması (%)	Kuru Islak	7 – 30 8 – 40
Elastikiyet modülü (cN / tex)		265 – 1950
% 65 relatif nem oranındaki özgül direnç (Ω cm)		$10^{10} - 10^{15}$
% 65 relatif nem oranındaki dielektrik sabiti, (ϵ)		3 – 7
Kopma indisi	Boyuna Enine	1.529 – 1.571 1.509 – 1.534
Isıl genleşme katsayısı (K ⁻¹)		ca. 10^{-4} ca. 10^{-5}
Isıl iletkenlik (W.m / K)		0.071 0.054 – 0.07
Özgül ısı kapasitesi, Cp (J /g.K)		1.32 – 1.78 1.36 – 1.60
Varsayılan erime noktası (C)		> 400 > 400
Isıl bozunma noktası (C)		180 – 250 180 – 250
Su tutma noktası (%)		50 – 80 70 – 140

“ Akmaz, S., Selülozun Enzimli Hidroliz Yolu ile Glukoza Dönüştürülmesi ve Tepkime Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ocak-2001. ”

3. SELÜLOZUN HİDROLİZİ

3.1. Degradasyon Mekanizması

Diğer bir çok karbonhidrat gibi zamanla selüloz da farklı kimyasal değişimlere maruz kalan bir polimerdir. Mikro-fibrillerin yüzeylerinde yer alan selüloz zincirleri mikro fibrillerin iç kısımlarında bulunan düzenli selüloz zincirlerine nazaran çok daha kolay degradasyona uğramaktadırlar. Zincir boyunca her bir β -D glukopiranoz birimine 2, 3 ve 6 numaralı karbonlara bağlı reaktif hidroksil (OH^-) grupları selülozun degradasyonu açısından oldukça önemlidir [Karademir ve İmamoğlu, 2001].



Şekil 3.1. Selülozun Moleküler Yapısı

İç ve dış etkenlerin sonucu olarak aşağıda sıralanan bir çok degradasyon mekanizması ortaya konmuştur. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Hidroliz
- Oksidasyon
- Çapraz bağlanma
- Isıl degradasyon
- Fotokimyasal degradasyon

3.2. Hidroliz Mekanizması

Hidroliz, selüloz zincirlerinde rastgele kopmaları gerçekleştirerek selüloz polimer zincir uzunluğunun kısılmasına sebep olan bir reaksiyondur. Nötr ve alkali ortamlarda selüloz zincirlerindeki glukozidik bağlar daha kararlı iken asidik ortamlarda bu bağlar çok kolay biçimde hidrolize uğramaktadır. Ayrıca hidroliz reaksiyonlarının etkinliği, iyon aktivitelerinin yükselmesi ile artmaktadır. Selülozlu maddelerin şekerlere dönüşümü için farklı metotlar uygulanmıştır.

3.2.1. Enzimatik Hidroliz

Yirminci yüzyılın ortalarından itibaren selüloz enzim sistemleriyle, selüloz glukozidik bağlarının ayrılması önemli derecede dikkat çekmiş, özellikle selüloz içeren atıkların yararlı ürünlere dönüştürülmesinde selülozun parçalanması için alternatif bir seçenek olarak ilerleme göstermiştir. Selüloz türevlerinin tanımlanmasında olduğu kadar selüloz yapısının da aydınlatılmasında önemli katkı sağlamıştır. Ayrıca selülozun enzim yoluyla hidrolizi, düşük miktarda yan ürün oluşumu, düşük enerji gereksinimi ve ılımlı çalışma şartları sağlaması gibi avantajlara da sahiptir.

Enzimli zincir bölünmesi pH sı 4–9 aralığında olan sulu sistemlerde, tercihen pH 5 civarında olan tamponlanmış sistemlerde, %6 dan az konsantrasyonda selüloz içeren etkileşim maddesi ile ve etkileşim maddesinin %1 düzeyinde enzim proteininin bulunduğu ortamlarda gerçekleştirilir.

Enzimli parçalanma, enzim-etkileşim maddesi kompleksi vermek üzere bir denge reaksiyonu ve bu basamaktan sonra ürünün oluşumu ve enzim iadesiyle bağ bölünmesinin hız belirleme basamağından oluşur.



E : Enzim

$$K_M = [E] \cdot [S] / [ES]$$

S : Etkileşim Maddesi

P : Ürün

K_M = Michaelis-Menten sabiti

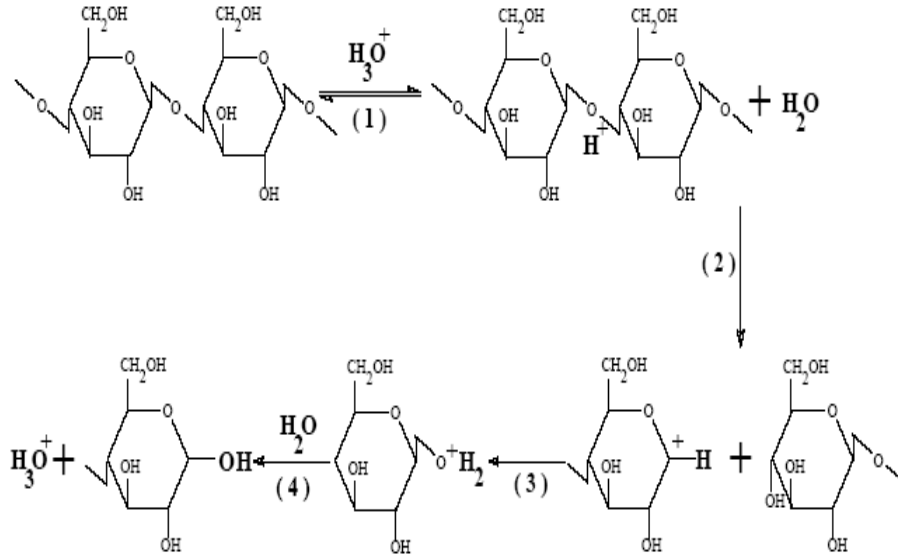
Etkileşim maddesi ve enzim protein molekülleri arasındaki moleküller arasındaki kompleksin oluşum ve bozunma dengesi ayırma sabiti olan Michaelis-Menten sabiti ile karakterize edilir. Gerçekte enzimli hidroliz, asit hidrolizinden çok daha komplike bir mekanizma ortaya koyar. Kataliz iyi tanımlanmış tek bir kimyasal tür içermez fakat polimer zincirinde farklı etkiler gösteren sayısız aktif protein türü içeren çoğul enzim sisteminden ibarettir.

Selülozun enzimli hidrolizinde selülaz kullanılmaktadır. Bazı mantarlar selülozu parçalayabilen enzimleri üretebilme yeteneğine sahiptirler. Bunlar; *Trichoderma reesei*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma koningii*, *Trichoderma lignorum*, *Penicillium funiculosum*, *Fusarium solani*, *Sclerotium rolfsii* v.s. *Cellulomonas* ile *Clostridium thermocellum* gibi bakteriyel türlerde ayrıca selülaz üretebilirler. *Trichoderma reesei* ' den elde edilen selülaz en önemli olanıdır ve üzerinde yoğun olarak çalışılmıştır [Akmaz, 2001].

3.2.2. Asidik Hidroliz

Selülozun asit hidrolizi ile parçalanması ilk olarak 1855 yılında Calvert tarafından incelenmiştir. Bu temel reaksiyon selüloz kimyası ile ilgili olarak araştırmacıları günümüze kadar meşgul etmiştir. Polimer kimyası ve selüloz bozunmasının bu gelişimi ilgili yayınlarla farklı periyotlar boyunca yansıtılmaktadır.

Ivanov ve arkadaşları ortamdaki asit iyonlarının konsantrasyonunun kullanılan asidin türünden çok daha önemli olduğunu tespit etmişlerdir. Aşağıdaki şekilde asit katalizörlü hidroliz reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Asit Ortamda Gerçekleşen Selüloz Hidrolizi

Asit hidroliz mekanizması iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, katalizin asit protonu (H^+) iki glukoz birimi arasındaki glukozidik oksijen bağlantısına (halka bağı) hızlı bir şekilde etki eder, ikinci aşamada ise 1 nolu karbon ve asetal oksijen atomları arasındaki elektron çiftinin yer değişimi ile selüloz zincirinde kopma meydana gelir. β -1,4-glukozid bağın bölünmesi bir asidin H^+ iyonlarıyla ya da selülazın etkisiyle de katalizlenebilir.

Sonuç olarak dönüşümlü karbonyum katyonu ve 4 numaralı karbon atomunda hidroksil grubu meydana gelir. Karbonyum katyonu su molekülü ile karşılaştığında iki adet nötr selüloz zincir kalıntısı ve dönüşümü şeklinde hidrolizi devam ettirecek asit protonu ortaya çıkar. Selüloz hidrolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi 26 ile 29 kcal/mol arasında değişmektedir [Sauthgate, 1993].

Glukozidik bağların asit hidrolizi birinci dereceden hız kuralı ile takip edilir. Hız sabiti k , H_3O^+ iyonlarının konsantrasyonuna ve sıcaklığa olduğu kadar glukozidik bağın kimyasal ortamına bağlıdır. Asit iyon derişiminin ve sıcaklığın artması ile umulduğu gibi hız arttırılmış olur.

3.2.2.1. Derişik Asit Hidrolizi

Derişik asit kullanılarak selülozun hidroliz edilmesinde yüksek kalitede paslanmaz çelikten yapılmış ekipman gerekeceğinden, önemli düzeyde proses maliyeti artacaktır. Bununla birlikte selülozlu maddelerin derişik asitle hidrolizinde hemiselüloz fraksiyonu selüloz fraksiyonundan daha erken hidroliz olacağından hemiselülozun hidroliz ürünü olan şekerler yan ürün olarak oluşacaktır. Bu yan ürünler istenen şeker ürünlerini azaltır ve ileri bir işlem olacak şeker mayalanmasında engelleme etkisi oluşturacaktır. Ayrıca sürecin ekonomik olabilmesi için önemli olan kullanılmış asidin yeniden elde edilmesi, genellikle enerji gerektirmektedir.

3.2.2.2. Seyreltik Asit Hidrolizi

Derişik asit prosesine karşılık seyreltik asit proseslerinde yüksek sıcaklıklarda düşük konsantrasyonlu asitlere başvurulur. Seyreltik asit prosesleri genellikle iki hidroliz basamağı içerir. Birinci basamakta hemiselüloz fraksiyonu suda çözünen şekerlere parçalanır. İkinci basamakta selüloz glukoza dönüştürülür. Bu, yan ürün oluşumunu uzun kalma zamanı ile en aza indirir.

Tablo 3.1. Derişik Asit ile Seyreltik Asit Prosesi Arasındaki Farklar

	Asit (%)	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre
Seyreltik Asit Hidrolizi	~ 1	~ 200	~ 20	1 - 4 saat
Derişik Asit Hidrolizi	~ 70	~ 35	~ 1	15 - 30 dakika

3.3. Literatür Özetleri

1970' lerin sonundan 1980' lere doğru selülozik hammaddelerin enzimatik prosesler kullanarak selülozun şekerleştirilmesi üzerine bir çok araştırma geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Seyreltik asit prosesi 20. yüzyılın başlarında endüstriyellemeye başlamıştır ve araştırma geliştirme çalışmaları hala devam etmektedir.

Selülozik maddelerin asit katalizli hidrolizi hem selüloz hem de hemiselüloz için uygulanmıştır. Enzimatik hidroliz proseslerinin verimsizliği ve derişik asit hidrolizinin oluşturduğu olumsuz sonuçlar (yüksek sıcaklık ve asit derişiminde şeker dekompoze olmaktadır ve proses oldukça korozyif etkiye sahiptir) nedeniyle seyreltik asit prosesi giderek popüler olmaya başlamıştır. Bu çabaların bir sonucu olarak birkaç farklı tip reaktör tipi geliştirilmiştir.

Grethlein 1982 de ters akımlı piston akış reaktör, Cahela 1983 de perkolasyon (sızdırma, süzölmeli) reaktör, Wright 1987 de kademeli kesikli/perkolasyon reaktör ve Song ve Lee 1983 de ters akımlı ve paralel akımlı reaktörü uygulamışlardır. Sadece teorik görüşle ters akımlı reaktör performansı diğer tüm reaktörlerden daha iyi performans sergilemektedir. İdeal ters akımlı reaktör ile daha yüksek verim ve daha yüksek şeker konsantrasyonu elde edilebilir [Lee et al, 2000].

Ters akımlı reaktörde şekerin çoğu reaktör giriş noktasının yakınında elde edilir. Ters akımlı reaktör basitçe sıvı ve katı yönlerinin muhafaza edildiği sürekli akış reaktörüdür. Ters akımlı reaktördeki küçölen yatak operasyonu katı kalış zamanını sürekli olarak azaltır. Sıvı akımı, reaktörü yıkayıp terk etmeden önce nispeten daha kısa mesafe kat eder. Bu etki şeker dekompozisyon zamanını minimuma indirerek verimi ve konsantrasyonu yükseltir.

Amerikan ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarı (NREL) yazarlarından Torget, son zamanlarda küçölen yatak olgusunu kullanarak yeni bir ilerleme kaydetmiştir. Küçölen yatak reaktörde reaksiyonun gerçekleştiği yatağa bir yay ve pompa yerleştirilmiştir ve reaksiyon ilerledikçe sürekli olarak yatak küçölerek reaksiyon gerçekleşir, böylece kullanılan sıvı hacmi azalır ve belli bir sürede etkileşim artarak

şeker konsantrasyonu yükselir. Bir modelleme çalışması, küçülen yatak operasyonunun hemiselüloz hidrolizine olumlu etkiler yaptığını ispatlamıştır. Materyal olarak yoğunluğu 0.8 g/cm^3 olan sarı kavak talaşı kullanılan bu makaledeki modelleme sonuçlarına göre küçülen yatak ters akım reaktörün, kesikli ve perkolasyon reaktöre göre belirgin avantajları vardır. Kısa kalış zamanı ve özellikle hemiselüloz için yüksek dönüşüm elde edilmesi belli başlı avantajlardandır [Torget et al, 2000].

Torget ve çalışma arkadaşları bu konuda yaptıkları tüm araştırma ve çalışmaları detaylarıyla burada anlatmışlardır. Yapmış oldukları denemelerde üç tip reaktör konfigürasyonu kullanmışlardır. Kesikli, perkolasyon ve küçülen yatak perkolasyon reaktör tipleri kullanarak yaptıkları çalışmalarda numune olarak 2 mm boyutunda sarı kavak talaşı kullanmışlardır. Şeker analizlerini yüksek basınç sıvı kromatografi (HPLC) cihazı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Ancak burada önemli bir kısım dikkat çekmektedir. Sıvı örneklerindeki şeker ikinci bir asit hidrolizi yapıldıktan sonra belirlenmiştir. İkinci hidroliz ağırlıkça % 4 lük sülfürik asit ile 121°C ' de 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Kesikli reaktör denemelerinde, 1/10 katı sıvı oranında karıştırılarak %0.8 lik sülfürik asitle önce 50°C ' de bekletildikten sonra 225°C ' de 5 dakika tutulduktan sonra buz banyosuna alınarak soğutulmuş, elde edilen çözelti süzöldükten sonra analiz edilmiştir.

Sürekli akış denemelerinde ise hidroliz denemeleri için yarı kesikli akış reaktör ve sürekli küçülen yatak reaktör kullanılmıştır. Reaktör dizaynının etkisini göstermek için önce talaş perkolasyon reaktör kullanılarak ön hidroliz edilmiştir. Bunun için 183°C ' de 10 dakika, ağırlıkça %0.07 sülfürik asit kullanılmış bunu takiben kum banyosunda 225°C ' de, 27 bar basıncında 10 dakika daha hidroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve reaksiyon bir buz banyosu kullanılarak durdurulmuştur.

Xiang ve arkadaşları, Torget' in çalışmalarına ilaveten birkaç deneme daha yapıp yaptıkları tüm çalışmaları ve sonuçlarını aşağıdaki gibi özetlemişlerdir.

Sarı kavak talaşı kullanarak %0.07 lik H_2SO_4 kullanarak iki farklı reaktör tipi ile gerçekleştirdikleri denemelerde, küçülen yatak akış reaktöründe 205 °C’ de %87.5, 220 °C’ de %90.3 ve 235 °C’ de %90.8 verim elde etmişler. Bu denemeyi standart akış reaktörü ile gerçekleştirdiklerinde 220 °C’ de %64.4 verim elde etmişlerdir.

Numune olarak α -selüloz kullanıp 205 °C’ de, kesikli reaktörde %40.2, küçülen yatak reaktörde %65.6, küçülen yatak reaktörde reaksiyonu hızlı soğutma ve hemen sonlandırma ile %80.6 verim elde etmişlerdir.

Şeker kamışı küspesinin numune olarak kullanıldığı ve %0.07 H_2SO_4 kullanılarak 220 °C’ de küçülen yatak reaktörde gerçekleştirdikleri denemelerde bu kez ön işlem uygulamasına göre denemeleri gerçekleştirerek ön işlem uygulamadan %52.6, %50 delignifiye edilmiş numune ile %61.3 ve %85 delignifiye edilmiş numune ile %76.5 verim elde etmişlerdir.

Son olarak yine şeker kamışı küspesi kullanarak %0.07 lik H_2SO_4 kullanarak 225 °C’ de üç adımda sürekli küçülen yatak reaktörde %85.0, ve tek adımda sürekli küçülen yatak sızma reaktörde %92.0 verim elde etmişlerdir [Xiang et al, 2003].

Iranmahboob ve arkadaşları %50 sert odun ve %50 yumuşak odun talaşı içeren numune karışımını 4 ve 10 mm arasında fraksiyonlarda eleyerek bir gece kurutmuş ve 200 g tartarak bunun üzerine 500 g ve ağırlıkça %80 lik H_2SO_4 eklemiş ve elde ettikleri bu pastaya 500 g kaynar su ilave ederek ağırlıkça %33 lük asite inip oluşan çamuru 30 dakika 100 °C’ de karıştırmışlar daha sonra buna filtrasyon işlemi uygulayarak filtre kekin ağırlığını tartmışlar ve süzüntüyü ise 2 saat kadar ısıtmışlardır. Süzüntüyü şeker analiz cihazında analiz etmişlerdir. Aynı işlemleri %26 lık asit ve %20 lik asit çamur karışımı kullanarak gerçekleştirmişler ve elde ettikleri sonuçları mukayese etmişlerdir. Buna göre maksimum şeker konsantrasyonuna %26 lık asit prosesi hidrolizinde 2 saat kadar ısıtılmış süzüntü analizi sonucu %32,51 olarak ulaşmışlardır [Iranmahboob et al, 2002].

Nicholas ve arkadaşları deneylerinde 4 mm boyutlarındaki sarı kavak talaşı kullanmışlar, her bir denemeye başlamadan önce kuru temel üzerinden 40 g numune reaktöre yükledikten sonra katı madde miktarı %10 olana kadar %0.07 lik sülfürik asit ekleyerek reaktörü kapatıp 175 °C’ de 10 dakika çalıştırmışlar, sonra reaktörün alt kısmından aldıkları karışımı su buharı ile doyurulup yıkanması ve katı-sıvı ayırımı için, önceden ısıtılmış buharlı ayırma-yıkama ünitesine almışlardır. Ancak bu işlemlerden hemen sonra fermentasyon işlemi gerçekleştirmişler ve elde ettikleri şekerleri etanola dönüştürmüşlerdir [Nicholas et al, 2002].

Victor Ojumu ve arkadaşları, tropikal bir ağaçtan aldıkları yumuşak odun talaşlarını önce 1.44 mm elekten geçirdikten sonra aşırı ısınmış yaklaşık 250 °C’ de su buharı ile 1 saat muamele etmişlerdir. Bu oto hidroliz işleminden sonra, 1/10 katı/sıvı oranında hazırlanan oto hidroliz işlemi görmüş numuneleri %0.07 lik H₂SO₄ ile 210-220 °C’ de 20 dakika süreyle hidroliz ederek maksimum %70 dönüşüm elde etmişlerdir [Ojumu et al, 2003].

Bu çalışmada ise, literatürde ele alınan proseslerden farklı olarak, seyreltik asit hidroliz prosesinin değişik adımlarında ultrases ve mikrodalga enerjileri kullanılmıştır. Hidroliz adımından önce, ultrases enerjisi ile ön işleme adımının kullanılmasının ana amacı; ultrasesin mekanik etkisinden faydalanarak lif-fibril boylarını kısaltma, kısmi depolimerizasyon ile makromoleküllerin boylarını küçültme ve bu etkiye ek olarak kısmi oksidasyon ile, selüloz fibrilleri arasındaki hidrojen bağlarını zayıflatmaktır. Böylece, hidroliz adımında protonların lifler-fibriller arasına daha kolay difüzlenmesi, dolayısıyla glukozid bağlarını daha kolay koparması yani kısaca hidroliz kinetiğini hızlanması hedeflenmektedir. Hidroliz adımında, konvansiyonel ısıtma yerine mikrodalga ısıtmanın kullanılmasıyla çok yüksek ısıtma hızları sağlanarak prosesin hızlandırılması amaçlanmaktadır.

4. ULTRASES

Ultras ses frekansı 20 kHz' den 1 GHz' e kadar olan dalgalara verilen isimdir. İnsan kulağı 20 kHz' e kadar olan dalgaları duyabildiğı için daha yüksek frekanslı seslere ultras ses denir.

Sonokimyasal reaktör ultras ses dalgasının yarattığı etkilerle reaksiyonları geekleştirebilen bir reaktör tipidir. Ultras ses yani yüksek frekanslı ses dalgası sıvı içine gönderildiğinde kavite denilen ani boşluklar oluşturur. Bu genleşme ve hemen ardından gelen sönme sonrası ani daralma, boşluklarda sıkışan gazın ani yoğunlaşmasına sebep olur. Bu ani genleşme ve daralma sonucu yüksek lokal sıcaklıklar, basınçlar ve çok yüksek ısınma ve soğuma süreleri, yüksek enerjili kimyasal üretim için alışılmadık bir mekanizma sağlar.

Homojen sonokimya sıvı faz sistemleri içerir. Bu sistemlere ultras ses uygulandığında kabarcıklarda ortaya çıkan radikaller ve uyarılmış türlerin patlama ve sıvı içine muhtemel salınımının aktivasyonu ile ilgilenir.

Sulu ortamlarda homojen sonokimya uzun yıllardan beri çalışılan bir konudur. Ultras ses sulu ortamlarda H_2 , H_2O_2 , HO_2^- , $H^\bullet$, $OH^\bullet$ gibi ürünler ortaya çıkarır. Suyun sonolizinden oluşan bu ürünler redoks tepkimelerine yol açabilir.

Heterojen sistemlerde ultras esi kullanarak kimyasal reaksiyonların hızlandırılması giderek önem kazanmaktadır.

Sıvı-sıvı sistemlerde birbiriyle karışmayan iki sıvı içine ultrasonik dalga gönderdiğimizde katalizli faz transfer ve iki fazlı sistemlerle çalışırken çok işe yarayan emülsiyonlar oluşur. Emülsiyonlar oluştuğunda birbiriyle karışmayan iki fazın oluşturduğu yüzey alanında önemli bir artış olur ve doğal olarak reaksiyon hızı artar. Sonokimyanın bu özelliğı yanma reaksiyonu verimi artırmada ve yanma proseslerinden arda kalan kirlilik oranını azaltmada kullanılır.

Katı-sıvı heterojen reaksiyonlarında ultrasonik ses dalgasının yarattığı olumlu etki genellikle mekaniktir ve simetrik – asimetrik boşluk oluşumu ile ilişkilidir. Bir kabarcık simetrik olarak çöktüğü zaman sıvıda belli bölgeler yüksek basınç ve sıcaklığa maruz kalır. Buna ek olarak katı partiküllerin etrafında mikroskobik türbülans yaratma potansiyeli olan şok dalgaları meydana gelir. Bu olaya “mikroakımlama” denir ve kütle transferini artırır. Organik sıvılarda bu olay molekülün parçalanmasına sebep olur. Katı katalizör kullanılan bir çok reaksiyonda, ultrases uygulaması katalizör aktivitesini artırır ve reaksiyon hızında büyük artışlara sebep olur [Price and Suslick, 1999].

Ultrases enerjisi ile ilgili ayrıntılı bilgi Ek-2 de verilmiştir

5. MİKRODALGA

Elektromagnetik dalgalar, herhangi bir ikinci etki ve radyoaktivite tesiri göstermezler. Yani akım kesildiği zaman, elektromagnetik enerjinin etkisi ortadan kalkar. Elektromagnetik enerjinin ısıya dönüşmesi, yalnız malzemenin kapladığı hacim içinde gerçekleşir ve etrafı soğuk kalır. Başka bir deyişle, ısıya dönüşen elektrik miktarı ancak malzemeyi ısıtmakta harcanmış olur ve böylece, klasik ısıtma işlemleri ile mukayese edildiğinde, elektromagnetik enerjinin kullanılmasının çoğu hallerde enerji tasarrufu sağladığı ortaya çıkmış olur. Bu olay ısıtılan malzeme ne kadar ısısal yalıtkan ise o kadar geçerlidir.

Bazı besin maddelerinin ısıtılmasında ve kurutulmasında sıcak hava, infraruj gibi klasik sistemler yerine elektromagnetik enerjinin kullanılmasının diğer bir önemi, enerjinin elektromagnetik dalgalar halinde malzemenin derinliklerine kolayca nüfuz etmesi, böylece bütün hacimde homojen bir sıcaklığın elde edilmesidir. Ultrases, yüksek basınç veya vakum, ani termoliz gibi klasik olmayan enerji kaynaklarının tersine, mikrodalgalar kolaylıkla endüstriyel kullanıma uyma eğilimindedirler. Burada; belirli ürün proseslerinde mikrodalga enerjisi birçok avantajlar sağlamaktadır [Kuşlu, 2001].

“ Kuşlu, S., Mikrodalga Enerjisinin Kimyasal Reaksiyonlar Üzerine Olan Etkilerinin Araştırılması, Doktora Tez Çalışması, Erzurum, 2001. ”

Mikrodalga enerjisi ile ilgili ayrıntılı bilgi Ek-3 te verilmiştir.

6. MATERYAL VE METOT

6.1. Numunelerin Hazırlanması ve Analizleri

Denemelere başlamadan önce ilk olarak kullanılacak olan numune türleri belirlendi. Ülkemiz topraklarındaki çokluğu, hızlı bir şekilde büyümesi ve kolay elde edilebilir olması nedeniyle numune olarak çam ve kavak ağaçlarının kullanılması kararlaştırıldı. Bu seçimden sonra Seka Akdeniz İşletme müdürlüğünden sağlanan çam ağacı yongaları ve bir kereste doğrama atölyesinden sağlanan kavak odunu talaşı, 0.4 mm ve 0.8 mm olmak üzere elenerek ikişer fraksiyona ayrıldı. Daha sonra Tappi (Test Methods; Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2002-2003, Atlanta.) metotlarına göre hazırlanarak analiz edildi.

6.1.1. Bitkisel Artık (Talaş) Örnekleme ve Hazırlığı

Uygun ağaçlardan alınmış kesitlerden alınan örnekler küçük parçalar haline getirildikten sonra Wiley bıçaklı değirmeninde öğütülüp sarsıntılı elekte elendi ve 0.4 mm büyüklüğündeki talaşlar analiz için ağzı sıkı kapanabilen cam kavanozda muhafaza edildi (T 257 om-85).

6.1.2. Talaşın Kimyasal Analiz İçin Hazırlanması

Tappi 257 ye göre hazırlanan örnekten bazı analizleri engelleyen ve odun maddesinin kısmı olarak düşünülmeyen maddeler, nötral çözücüler (etanol ve benzen) kullanılarak giderildi. Vakslar, katı yağlar ve bazı reçineleri ve mümkün olabilecek bazı odun sakızlarını ekstrakte etmek için etanol-benzen karışımı kullanıldı. Tanenler, sakızlar ve renk veren maddeleri ekstrakte etmek için sıcak su kullanıldı (T 264 om-88).

Temiz ve kuru bir ekstraksiyon balonuna numune konuldu ve 200 ml çözücü ile saatte 4 kez sifon yapılarak 6 saat ekstraksiyona tabi tutuldu. Alkol-Benzen ekstraksiyonundan sonra odun örneği buchner hunisine aktarıldı ve %95 lik etanol ile

içindeki benzen ve rengin tamamen kaybolması için 4 saat daha ekstraksiyona tabi tutuldu. Daha sonra örnek etanolu uzaklaştırıldıktan sonra destile su ile su banyosunda 1 saat ısıtıldıktan sonra defalarca destile su ile yıkandı. Hava kurusu oluncaya kadar kurutulan numune ağzı sıkı kapanabilen bir kapta muhafaza edildi [Tappi Test Methods, 2003].

6.1.3. Nem ve Kül Tayini

Nem tayini için kimyasal analize hazırlanmış numuneden 1.000 gram alınarak 105 °C’ de 1 saat kurutulan örnek desikatörde soğutularak sabit tartıma gelinceye kadar tartıldı ve buradan %nem miktarı hesaplandı.

$$\text{Kavak talaşı için \%Nem} = (1.000 - 0.915) \times 100 = \% 8.50$$

$$\text{Çam talaşı için \%Nem} = (1.000 - 0.910) \times 100 = \%9.00$$

Boş bir porselen kroze 15 dakika süreyle 575 °C ’ de kül fırınında ısıtıldı. Desikatöre alınıp 45 dakika soğuması için bekletildi ve tartıldı. 1.500 gram olarak tartılan talaş kroze yerleştirildikten sonra kapağı açık olarak kül fırınına yerleştirildi ve sıcaklık yavaş yavaş 575 °C’ ye yükseltilerek 3 saat süresince yakılması sağlandı. Buradan alınan kroze tekrar desikatöre alınarak soğutuldu ve buradan %kül miktarı hesaplandı (T 211 om-85).

$$\text{Kavak 0.4 mm için \%Kül} = ((17.2041 - 17.1976) / 1.500) \times 100 = \%0.43$$

$$\text{Kavak 0.8 mm için \%Kül} = ((17.2037 - 17.1978) / 1.500) \times 100 = \%0.39$$

$$\text{Çam 0.4 mm için \%Kül} = ((17.2042 - 17.1950) / 1.500) \times 100 = \%0.61$$

$$\text{Çam 0.8 mm için \%Kül} = ((17.2081 - 17.1964) / 1.500) \times 100 = \%0.78$$

6.1.4. Holoselüloz Tayini (Sodyum Klorit Metodu)

Wise’ ın bu metoduna göre; kimyasal analize hazırlanmış 5 gram odun talaşı örneği 250 ml lik bir erlenmayer içerisine konuldu ve 160 ml destile su, 1,5 gram sodyum klorit ve 0,5 ml asetik asit ilave edilerek 80 °C’ de 1 saat süreyle ısıtıldı. Belirli periyotlarla karıştırma işlemiyle beraber 1 saat sonunda 0.5 ml asetik asit ve

1.5 gram sodyum klorit karışım soğutulmadan tekrar katıldı ve 1 saat daha ısıtıldı. Kloritleme işlemi tamamlandıktan sonra süspansiyon hemen bir buz banyosunda soğutuldu ve gözenekli süzme krozesinden süzüldü. Daha sonra defalarca buzlu su ile yıkanan kalıntı kurutuldu. Kurutulan örnek tartılarak % Holoselüloz belirlendi [Wise, 1952].

$$\text{Kavak 0.4 mm için \%Holoselüloz} = ((4.0188 - 0.5328) / 5.000) \times 100 = \%69.72$$

$$\text{Kavak 0.8 mm için \%Holoselüloz} = ((4.1662 - 0.5612) / 5.000) \times 100 = \%72.10$$

$$\text{Çam 0.4 mm için \%Holoselüloz} = ((3.7524 - 0.5194) / 5.000) \times 100 = \%65,95$$

$$\text{Çam 0.8 mm için \%Holoselüloz} = ((3.7945 - 0.4970) / 5.000) \times 100 = \%64.66$$

6.1.5. Alfa (α) Selüloz Tayini

Wise' ın metodu uygulanarak elde edilen holoselülozdan 3.00 gram tartıldı ve 250 ml lik behere alınarak 20 °C' deki su banyosunda %17.5 lik 15 ml NaOH ile 1 dakika süresince yumuşatıldı. Daha sonra 45 saniyede 10 ml daha ve 15 saniyede 10 ml daha eklenerek yumuşatmaya devam edildi. Karışım karıştırılıp 3 dakika daha beklenildikten sonra 2.5, 5 ve 7.5 dakikalarda 10 ml lik porsiyonlar halinde 30 ml NaOH ilave edildi ve 10 dakika süreyle karıştırıldı. Beherin üzerine bir saat camı kapatılarak 30 dakika kadar bekletildikten sonra 20 °C' de 100 ml destile su ilave edilerek karıştırıldı ve 30 dakika daha bekletildi. Bu süre sonunda önceden kurutulup darası alınmış iri gözenekli gooch krozesinde vakum uygulanarak süzüldü. α -selüloz 20 °C' de destile su ile yıkandıktan sonra kroze vakum uygulanmaksızın 2 N (%12 lik) asetik asitle doldurulup 5 dakika bekletildi. Daha sonra vakum uygulanarak asetik asit süzülerek kalıntı destile su ile iyice yıkandı. Krozedeki α -selüloz 105 °C' de sabit tartıma kadar kurutulup tartılarak % olarak miktarı hesaplandı. Her bir numune ile birer kez çalışılmıştır [Browning. 1967].

$$\text{Kavak 0.4 mm için \%Selüloz} = ((37.9125 - 36.4044) / 3.000) \times 100 = \%50.27$$

$$\text{Kavak 0.8 mm için \%Selüloz} = ((33.2349 - 31.7406) / 3.000) \times 100 = \%49,81$$

$$\text{Çam 0.4 mm için \%Selüloz} = ((34.8550 - 33.4981) / 3.000) \times 100 = \%45.23$$

$$\text{Çam 0.8 mm için \%Selüloz} = ((35.5832 - 34.2386) / 3.000) \times 100 = \%44.82$$

6.1.6. Lignin Analizi

Kimyasal analize hazırlanmış odun talaşı örneğinden 1.000 gram alınarak 100 ml lik beherlere konuldu. Bunun üzerine soğuk (10-15 °C’ de) %72 lik H₂SO₄ (Sülfürik asit) ten 15 ml ilave edildi. İçinde örnek numune ve asit bulunan beher 20 °C’ deki su banyosuna yerleştirilerek ara sıra karıştırılarak iyice disperse edildi. Bu şartlarda 2 saat kadar bekletildikten sonra 1000 ml lik hacmi işaretlenmiş 2000 ml lik bir balona 350 ml destile su konuldu ve beherdeki çözelti buna aktarıldı. daha sonra H₂SO₄ konsantrasyonu %3 oluncaya kadar yani hacim 575 ml oluncaya kadar su ile seyreltildi. Bu çözelti sabit hacmi korunarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatılan bu çözeltinin üstteki berrak kısmı dekante edilip çözünmeyen kısım süzülerek alındı. Elde edilen katı lignin 105 °C’ de kurutulup tartılarak % lignin hesabı yapıldı (T 222 om-88).

$$\text{Kavak 0.4 mm için \%Lignin} = ((0.7266 - 0.5141) / 1.000) \times 100 = \%21.25$$

$$\text{Kavak 0.8 mm için \%Lignin} = ((0.7218 - 0.5018) / 1.000) \times 100 = \%22.00$$

$$\text{Çam 0.4 mm için \%Lignin} = ((0.7926 - 0.5195) / 1.000) \times 100 = \%27.31$$

$$\text{Çam 0.8 mm için \%Lignin} = ((0.7846 - 0.4956) / 1.000) \times 100 = \%28.90$$

6.1.7. Pentozan Analizi

Kimyasal olarak analize hazır haldeki örnekten 0.4 gram tartılarak bir kaynama balonuna yerleştirildi ve üzerine 20 gram NaCl, 100 ml 3.85 N HCl ve birkaç kaynama taşı konuldu. Balon destilasyon cihazına bağlanıp asit seviyesi işaretlendi. Daha sonra bu asit seviyesi korunarak yaklaşık 90 dakika süreyle 225 ml destilat toplanacak şekilde destilasyona devam edildi. Destilat sıcaklığı 20 °C’ ye getirildi ve toplam 250 ml olacak şekilde üzeri 3.85 N HCl ile tamamlanıp karıştırıldı. Elde edilen bu çözeltiden 5 ml alınarak 50 ml lik balon jojeye konulup üzerine 25 ml Orcinol reaktifi ilave edilerek 25 °C’ de 1 saat kadar bekletildi. Bunun üzerine toplam çözelti miktarı 50 ml olacak şekilde etanol katılarak 1 saat daha 25 °C’ de ki su banyosunda bekletildi. Elde edilen bu çözeltinin Perkin-Elmer spektrofotometre cihazında 630 nm dalga boyunda absorbansı ölçüldü (T 223 om-84).

Test örneklerindeki ksilanın mg olarak miktarı daha önceden hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplandı ve buradan elde edilen sonuçla % Pentozan miktarı elde edildi.

$$\% \text{ Pentozan} = A / (10 * W) \quad \dots (6.1)$$

A = test örneğindeki ksilan miktarı (mg)

W = test örneğinin fırın kurusu ağırlığı (g)



Şekil 6.1. Analizlerde Kullanılan UV-VIS Spektrofotometre Cihazı

6.1.7.1. Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

Saf ve kuru ksiloz 10 ila 100 mg arasında değişen tartımlarla tartılarak kaynama balonuna alındı. Daha sonra yukarıdaki metot aynen uygulanarak renk geliştirme işlemleri sürdürüldü. Elde edilen standartların 630 nm de ki absorbansları ölçülerek buradan standart kalibrasyon eğrisi hazırlandı. Test örneğindeki ksilan miktarı için $\text{mg ksilan} = \text{mg ksiloz} \times 0.88$ formülü kullanılarak yukarıdaki eşitliğe ve hesaplama adımına geçildi.

Standartlar

50 mg ksiloz için – Absorbans 0.4453
 100 mg ksiloz için – Absorbans 0.9498
 150 mg ksiloz için – Absorbans 1.4561
 200 mg ksiloz için – Absorbans 1.9815

Denklem: $Y = 0.0098 * X$

... (6.2)

Ölçüm

Kavak 0.4 mm için – Absorbans 1.3397
 Kavak 0.8 mm için – Absorbans 1.2773
 Çam 0.4 mm için – Absorbans 0.9365
 Çam 0.8 mm için – Absorbans 0.8614

Ölçümlere karşılık gelen konsantrasyonlar

Kavak 0.4 mm için: $136.70 \text{ mg} * 0,88 = 120.29 \text{ mg Ksilan}$
 Kavak 0.8 mm için: $130.33 \text{ mg} * 0,88 = 114.69 \text{ mg Ksilan}$
 Çam 0.4 mm için: $95.56 \text{ mg} * 0,88 = 84.09 \text{ mg Ksilan}$
 Çam 0.8 mm için: $87.89 \text{ mg} * 0,88 = 77.34 \text{ mg Ksilan}$

Kavak 0.4 mm için %Pentozan = $(120.29 * 5) / (10 * 3) = \%19.96$
 Kavak 0.8 mm için %Pentozan = $(114.69 * 5) / (10 * 3) = \%19.11$
 Çam 0.4 mm için %Pentozan = $(84.09 * 5) / (10 * 3) = \%13.96$
 Çam 0.8 mm için %Pentozan = $(77.34 * 5) / (10 * 3) = \%12.84$

Yapılan tüm bu analizler sonucu elde edilen sonuçlar tablo 6.1. de gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Havada Kurutulmuş Numunelerin Bileşimi

BİLEŞEN	ÇAM		KAVAK	
	(-16+30 mesh) 0.8 mm	(-30+60 mesh) 0.4 mm	(-16+30 mesh) 0.8 mm	(-30+60 mesh) 0.4 mm
% Selüloz	44.82	45.23	49.81	50.27
% Lignin	28.90	27.31	22.00	21.25
% Pentozanlar	12.84	13.96	19.11	19.97
% <i>Holoseküloz</i>	64.66	65.95	72.10	69.72
% Kül	0.78	0.61	0.39	0.43
% <i>Nem</i>	9.00	9.00	8.50	8.50
% Diğer	12.66	12.89	8.69	8.08

6.2. Ultrases Ön İşlemi ve Enerji Hesabı

Selülozlu maddelerin hidroliz tepkimesi, selülozun lignin ve hemiselülozla olan etkileşimi ve selülozun çok düzenli olan kristalin yapısından dolayı gerçekleşmesi güç bir reaksiyondur. Hidrolize karşı direnç oluşturan bu engeller selülozlu maddelerde enerji ve gıda kaynağı olarak daha fazla yararlanılmasını önlemiştir. Bu nedenle hidrolize uğrayacak maddenin daha kolay hidroliz olmasını sağlamak ve ürün verimini artırmak için bir takım ön işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Bu ön işlem teknikleriyle, selüloz molekülleri arasındaki sağlam hidrojen bağlarının zayıflatılması ve asit, enzim gibi maddelerin rahatça yayılıp reaksiyona girmesini kolaylaştırmak için mikrofibril yapılarının zayıflatılması sağlanmaktadır [Li et al, 2005].

6.2.1. Ultrases Ön İşlemi

Odun talaşları mikrodalga reaktörde hidroliz edilmeden önce belirli güç ve sürelerle ultrases enerjisine tabi tutulmuştur. Bundaki amaç odun talaşlarına ultrasonik ön işlem uygulanarak bitkisel yapıdaki selüloz fibrillerin arasındaki bağların gevşetilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, mikrodalga reaktörde kullanılan 85 ml hacmindeki teflon kaba 3.0 gram odun talaşı ve 50 ml % 0.5 – 2.5 konsantrasyonunda sülfürik asit konularak ultrases enerjisi verilmiştir.

6.2.2. Kullanılan Ultrases Cihazı ve Enerji Hesabı

Ön işlem denemelerinde (Bandelin,sonopuls-20 KHz-200 Watt) cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihaz şekil 6.2. de gösterilmiştir. Cihaz 200 Watt gücünde olup 20 KHz sabit frekansta ses dalgaları üretmektedir. Cihaz üzerindeki kontrol ünitesinden istenilen oranda enerji, etkileşimin meydana geldiği ortama ayarlanarak verilebilmektedir. Önceden yapılmış olan enerji verimi denemelerine göre ısı denkliği yazılarak ön işlemden 1 gram talaş başına ne kadar enerji kullanıldığı hesaplanmıştır.



Şekil 6.2. Ön İşlemlerde Kullanılan Ultrases Cihazı

Buna göre, ısı denkliği;

$$Q = M.C_p.dT/dt + U.A_w.(T - T_{\text{çevre}}) \quad \dots (6.3)$$

yazılıp integre edilirse

$$T = (T_o - T_{\text{çevre}} - Q / (U.A_w)) \exp(-U.A_w.t / (M.C_p)) + T_{\text{çevre}} + Q / (U.A_w) \quad \dots (6.4)$$

$$T_o = T_{\text{çevre}} \quad \text{alınarak} \quad \dots (6.5)$$

(6.4) denklemi sadeleştirilirse;

$$T - T_0 = y = Q/(U.A_w) (1 - \exp(-U.A_w.t / (M.C_p))) \quad \dots (6.6)$$

elde edilir. Burada,

$$M = 50 \text{ g Su}$$

$$C_p = 4.18 \text{ J/g.}^\circ\text{C}$$

$$A = 0.01 \text{ m}^2$$

olup, (6.6) denkleminde bilinmeyen Q ve U değerleri

$$y = 100*a*(1-\exp(-0.00004*b*x))/b \quad \dots (6.7)$$

denkleminde nonlineer regresyon uygulanmasıyla bulunmuştur ($R^2 = 0,9999$).

$$U = 21.06 \text{ W/}^\circ\text{C}$$

$$Q = 27.87 \text{ W}$$

bu sonuçlara göre; ön işlemden 1 gram talaş başına ortalama 30 W enerji verilmiştir.

6.3. Kullanılan Mikrodalga Cihazı ve Enerji Hesabı

Hidroлиз reaksiyonu denemelerinde (Milestone, Start S, 2450 Hz, 1200 Watt gücünde, sıcaklık ve basınç kontrollü) mikrodalga cihazı kullanılmıştır. Cihaz iki adet sıcaklık sensörüne sahip olup biri IR (Infrared), diğeri ise fiber optik kablo sensörüdür. Cihazda ayrıca basınç değişimlerini gösteren ve 50 bar basınca kadar dayanabilen bir de basınç sensörü bulunmaktadır. Cihaza bağlı bulunan bir kontrol terminali ile tüm deneme parametreleri kontrol edilip izlenebilmektedir. Hidroлиз denemelerinde, basınç ve fiber optik sıcaklık sensörü takılabilen ve 100 bar basınca kadar dayanabilen, 85 ml hacmindeki silindirik teflon reaktör kullanılmıştır. Şekil 6.3 de, denemelerde kullanılan mikrodalga fırın ve reaktörü gösterilmiştir.

Yapılan hesaplamalar (Ultras cihazındaki gibi) sonucunda, mikrodalga cihazı için 1 gram odun talaşı başına harcanan enerji ortalama olarak yaklaşık 50 Watt olarak hesaplanmıştır. (“Bkz, sayfa 36-37”).



Şekil 6.3. Kullanılan Mikrodalga Cihazı

6.4. Hidroliz Ürünlerinin Kimyasal Analizi

Analizlerde katalog numarası 1.00713.2500 olan Merck sülfürik asit (%95-98 H_2SO_4), 1.08689.0100 nolu Merck D(+) Ksiloz ve 16301 nolu Riedel-de Haen D(+) Glukoz kullanılmıştır.

Hidroliz denemeleri sonucu elde edilen çözeltiler nuçe erleninde mavi bant süzgeç kağıdından toplam hacim 200 ml olacak şekilde saf su ile yıkanarak süzüldü. Süzüntüler daha sonra tekrar 0.4 μm por çapına sahip süzgeçlerden süzülüp yüksek basınç sıvı kromatografi cihazında (HPLC) de analiz edildi.

HPLC analizlerinde, Polymer IEX H form 8 μm steel 250x8 mm kolon kullanılmıştır. Akış hızı 1 ml/dak olup yürütücü faz 9 mM lık Sülfürik asit çözeltisidir. Kolon sıcaklığı 40 °C, çalışma basıncı ise 50 bar dır. Refraktif İndeks dedektör kullanılarak elde edilen HPLC sonuçlarına göre glukoz kolonu 4.8 ile 5.4 dakika, ksiloz ise kolonu 5.3 ile 5.9 dakikaları arasında terketmektedir. Şekil 6.4. de analizlerde kullanılan HPLC cihazı görülmektedir.



Şekil 6.4. Analizlerde Kullanılan HPLC Cihazı

6.5. Temel İçin Tam Hidroliz Dönüşümü ve Hesaplamaları

Dönüşüm hesaplamalarında temel alınmak üzere numunelerin tam olarak hidroliz edildiklerinde ne kadar dönüşüme uğradıklarını belirlemek için Biyokütle analiz teknolojisi analitik laboratuvar prosedürüne göre numuneler tam olarak hidroliz edildi [Sluiter et al, 2005].

Bunun için 1.000'er gram olarak tartılan numune örnekleri önce 10 ml %72 lik H_2SO_4 ile oda sıcaklığında muamele edildi. 1 saat sonra bunlara 280 ml destile su eklenip asit konsantrasyonu %4'e düşürülerek 121 °C' de 1 saat hidroliz edildi. Tam hidroliz işlemi tamamlandıktan sonra numuneler oda sıcaklığına soğutulup mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek analiz edildi.

Tam hidroliz sonucu denemelerde kullanılan numuneler tablo 6.2 de verilmiştir.

Tablo 6.2. Tam Hidrolizden Elde Edilen Sonuçlar

	g glukoz / g talaş	g ksiloz / g talaş	g toplam indirgen şeker / g talaş	% Ağırlık kaybı
Kavak 0.4 mm	0.3164	0.3912	0.7076	34.00
Kavak 0.8 mm	0.3120	0.3702	0.6822	36.00
Çam 0.4 mm	0.3389	0.3785	0.7171	40.00
Çam 0.8 mm	0.3996	0.4258	0.8254	41.00

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Denemelerde, proses performansı üzerinde etkileri incelenecek olan değişkenler ve inceleme aralıkları (alt – üst seviyeleri) literatür bilgileri ve ön denemelerle saptandı. Değişken listesi tablo 7.1. de özetlenmiştir. Değişkenlerin büyük kısmı “sürekli – kantitatif” değişkenlerdir. (A – F değişkenleri). Talaş kaynağı (kavak – çam) “tür” değişkenidir. Talaş örneklerinin ortalama tane çapı ise “ayrık kantitatif” değişkendir. Böyle bir kompleks yapıda değişken listesi ile deney planlamasının zorlukları dikkate alınarak talaş kaynağı ve tane çapı bir değişken olarak değerlendirildi, böylece 4 adet tür değişkeni (G değişkeni) belirlenmiş oldu. Bu değişken, proses için en uygun ana hammaddeyi saptamada kullanılacaktır. Diğer yandan proses yanıtları olarak; % glukoz verimi, % ksiloz verimi, % indirgen şeker verimi ve bunların üretim hızları seçildi. Denemelerin planlanmasında genelde 2^k Faktoriyel deney tasarımı kullanıldı. Burada amaç; deney başına maksimum enformasyon ile bir yandan değişkenleri etkin – etkisiz şeklinde elemek, diğer yandan sistemin basit lineer modellerini elde etmektir. Bu modeller, proses değişkenlerinin yanıtlar üzerindeki etki derecelerini belirlemede kullanılacaktır. Deney planları Minitab (Release 14.1) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7.1. Değişkenler ve İnceleme Aralıkları

<i>DEĞİŞKENLER</i>		<i>SEVİYELER</i>		
		<i>Alt (-)</i>	<i>Orta (0)</i>	<i>Üst (+)</i>
A	Asit konsantrasyonu (%)	0.5	1.5	2.5
B	Katı / Sıvı	1/16.5	1/12.5	1/10
C	Ultrases gücü (Watt)	10	20	30
D	Ultrases süresi (dakika)	5	10	15
E	Mikrodalga gücü (Watt)	150	200	250
F	Sıcaklık (°C)	170	190	210

G	<i>NUMUNELER</i>
1	0.4 mm kavak
2	0.8 mm kavak
3	0.4 mm çam
4	0.8 mm çam

Hidroliz denemelerinde izlenilen deney planına göre sırasıyla değişik deneme planları peş peşe uygulanarak her birinden elde edilen sonuçlara göre etkisi az olan parametre ve değişkenler adımsal olarak elendi ve bu şekilde bir sonraki deneme planı tasarlandı. Bu şekilde devam edilerek dört farklı seri deneme planı uygulanarak sonuçlar elde edildi.

7.1. I. Seri Denemeler

Bu seride tablo 7.1. de verilen değişken seviyeleri;

- Tümü Alt Seviye
- Tümü Orta Seviye
- Tümü Üst Seviye

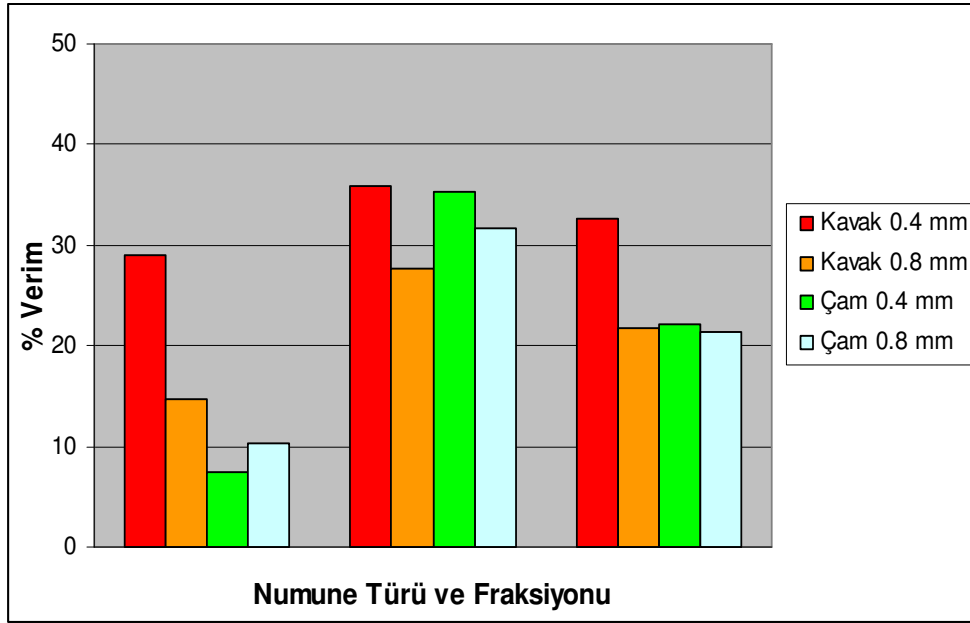
olmak üzere belirlenen 3 ayrı deney şartında 4 numune ile 12 deney yapıldı Bu seri denemelerin amacı, daha sonraki seri denemeler için uygun talaş cinsinin ve fraksiyonunun belirlenmesidir. Bu seride uygulanan deneme planı ve elde edilen sonuçlar tablo 7.2. de gösterilmiştir.

Tablo 7.2. I. Seri Denemelerdeki Parametreler, Deneme Planı ve Özet Sonuçlar

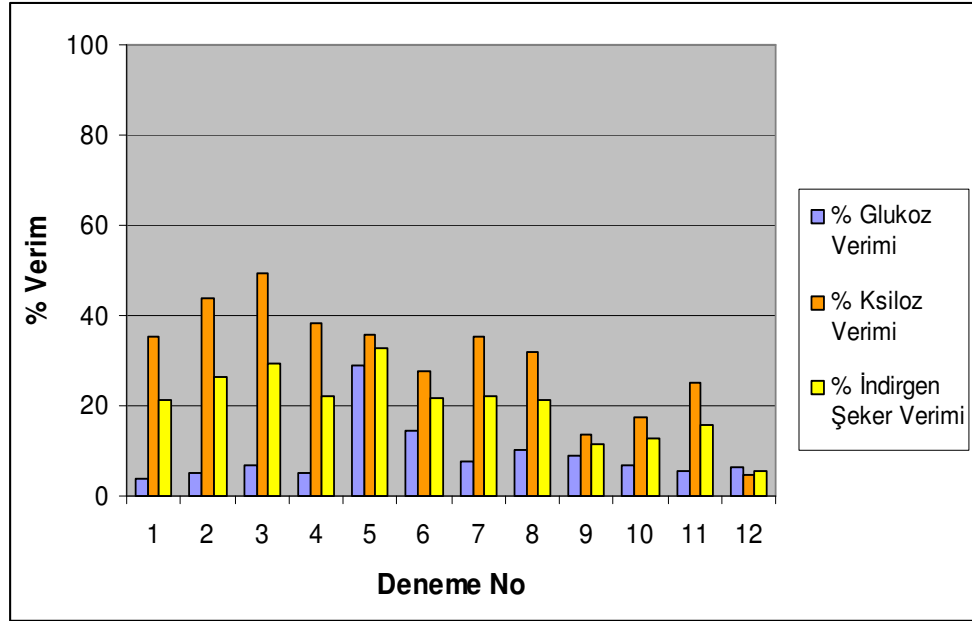
Tür ve Fraksiyon	Deneme No	Deneme Şartı	% Glukoz Hidroliz Verimi	% Ksiloz Hidroliz Verimi	% İndirgen Şeker Hidroliz Verimi
Kavak 0.4 mm	1	Alt seviye	3.70	35.35	21.20
Kavak 0.8 mm	2	Alt seviye	5.14	43.92	26.19
Çam 0.4 mm	3	Alt seviye	6.89	49.47	29.37
Çam 0.8 mm	4	Alt seviye	5.13	38.14	22.16
Kavak 0.4 mm	5	Orta seviye	28.94	35.79	32.72
Kavak 0.8 mm	6	Orta seviye	14.62	27.76	21.75
Çam 0.4 mm	7	Orta seviye	7.50	35.22	22.13
Çam 0.8 mm	8	Orta seviye	10.36	31.71	21.37
Kavak 0.4 mm	9	Üst seviye	9.13	13.65	11.63
Kavak 0.8 mm	10	Üst seviye	6.60	17.63	12.59
Çam 0.4 mm	11	Üst seviye	5.56	25.01	15.83
Çam 0.8 mm	12	Üst seviye	6.50	4.70	5.57

Yapılan bu ilk seri denemeler sonucunda numune olarak 0.4 mm fraksiyonundaki kavak talaşı kullanılmasına karar verilmiştir. Ayrıca alt ve üst seviye denemelerindeki sonuçların, orta seviyedeki deneme sonuçlarına göre daha verimsiz olması nedeniyle, orta seviyedeki deneme planının daha uygun olduğu gözlenmiştir.

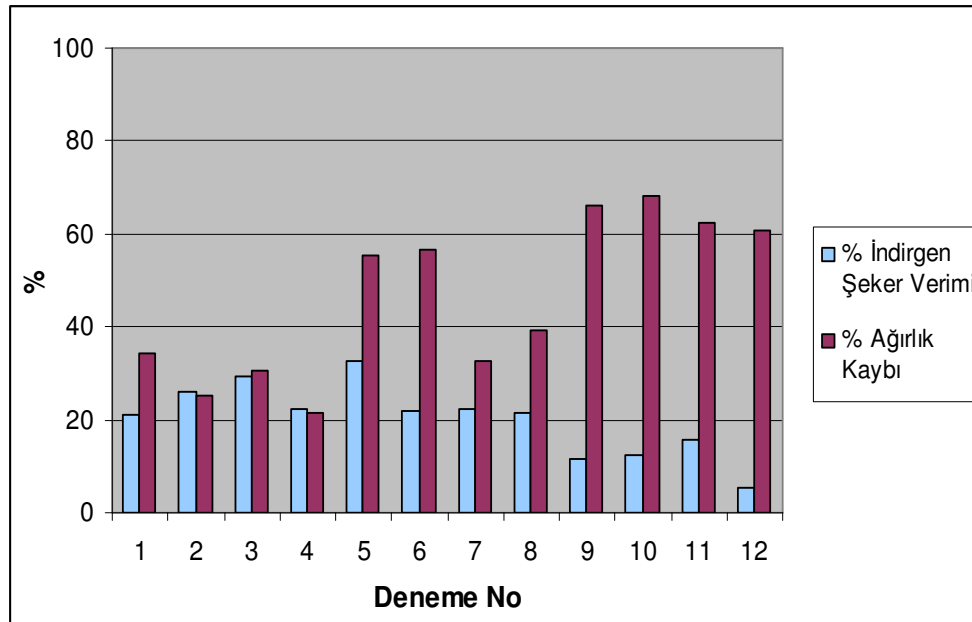
Buna ek olarak, katı / sıvı oranın, 1/16.5 olarak en seyreltik seviyesinin diğer seviyelere göre daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Asitin talaş ile daha fazla etkileşmesini sağlaması ve deneme sonuçlarının sıhhatle elde edilmesi açısından en uygun olan oran olduğu kabul edilmiştir. I. seri denemelerden elde edilen sonuçlar grafikler halinde şekil 7.1 – 7.4. de gösterilmiştir.



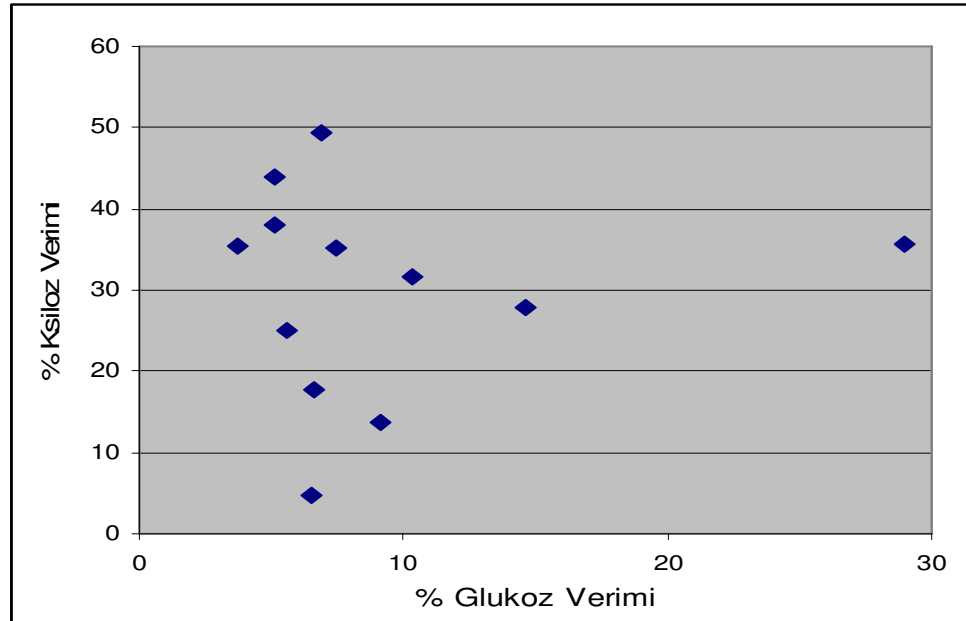
Şekil 7.1. Numune Tür ve Fraksiyonunun Verime Etkisi



Şekil 7.2. Yapılan Deney Şartları ile Verimin Değişimi



Şekil 7.3. İndirgen Şeker Verimi ile Ağırlık Kaybı Arasındaki İlişki



Şekil 7.4. % Glukoz Verimi ile % Ksiloz Verimi Arasındaki İlişki

7.2. II. Seri Denemeler

Odun talaşının türü ve fraksiyonu belirlendikten sonra II. Seri denemeler için 2^{k-p} fraksiyonel faktoriyel deneysel tasarım metodu kullanılarak uygun bir deneme planı yapıldı. Bu deneme planı yapılırken I. Seri denemelerden elde edilen veriler kullanılarak, kullanılacak olan parametreler ve seviyeleri yeniden düzenlendi. Tablo 7.3. de ikinci seri deneme planı oluşturulurken kullanılan parametre ve seviyeleri verilmiştir.

Tablo 7.3. II. Seri Denemeler İçin Parametre ve Seviyeler

<i>DEĞİŞKENLER</i>		<i>SEVİYELER</i>		
		Alt (-)	Orta (0)	Üst (+)
A	Asit konsantrasyonu (%)	0.5	1.5	2.5
D	Ultrases gücü (Watt)	10	20	30
E	Ultrases süresi (dakika)	5	10	15
B	Mikrodalga gücü (Watt)	150	200	250
C	Sıcaklık (°C)	180	200	220

Tablo 7.3. den de görüldüğü gibi II. Seri deneme planı yapılırken şu parametreler sabit alınmıştır.

Numune: Kavak – 0.4 mm

Katı / Sıvı oranı: 1 / 16.5

Aşağıdaki kısımda Minitab programdan alınan arayüz bilgileri verilmiştir. Bunu takip eden kısımda ise II. seri denemelerden elde edilen tüm sonuçlar tablo 7.4 – 7.5 de ve grafikler halinde şekil 7.5 – 7.10 da gösterilmiştir.

2⁵⁻² Fractional Factorial Design

Factors: 5 Base Design: 5, 8 Resolution: III
Runs: 10 Replicates: 1 Fraction: 1/4
Blocks: 1 Center pts (total): 2

Design Generators: D = AB, E = AC
Defining Relation: I = ABD = ACE = BCDE

Alias Structure

I + ABD + ACE + BCDE
A + BD + CE + ABCDE
B + AD + CDE + ABCE
C + AE + BDE + ABCD
D + AB + BCE + ACDE
E + AC + BCD + ABDE
BC + DE + ABE + ACD
BE + CD + ABC + ADE

Design Table (randomized)

Run	A	B	C	D	E
1	+	-	-	-	-
2	-	-	-	+	+
3	0	0	0	0	0
4	-	+	+	-	-
5	+	-	+	-	+
6	-	+	-	-	+
7	+	+	-	+	-
8	0	0	0	0	0
9	+	+	+	+	+
10	-	-	+	+	-

Tablo 7.4. II. Seri Denemelerdeki Parametreler, Deneme Planı ve Özet Sonuçlar

Deney	A Asit %	B MW güç	C Sıcaklık	D US güç	E US süre	% Glukoz Dönüşümü	% Ksiloz Dönüşümü	% İndirgen Şeker Dönüşümü
1	2.5	150	180	10	5	28.99	41.27	35.78
2	0.5	150	180	30	15	11.42	46.01	30.55
3*	1.5	200	200	20	10	39.87	44.48	42.42
4	0.5	250	220	10	5	60.25	49.48	54.30
5	2.5	150	220	10	15	2.76	0.39	1.45
6	0.5	250	180	10	15	5.84	31.67	20.12
7	2.5	250	180	30	5	13.40	36.95	26.42
8*	1.5	200	200	20	10	42.53	38.07	40.07
9	2.5	250	220	30	15	2.32	2.21	2.26
10	0.5	150	220	30	5	40.97	31.54	35.76

Tablo 7.5. II. Seri Denemelerden Çıkan Diğer Sonuçlar

Deney	g Glukoz / kg Talaş.dak	g Ksiloz / kg Talaş.dak	g İndirgen Şeker / kg Talaş.dak	% Ağırlık Kaybı
1	9.052	15.932	24.984	50.66
2	1.954	9.729	11.683	38.66
3*	9.754	13.455	23.209	61.31
4	26.787	27.198	53.985	73.02
5	0.423	0.073	0.496	74.11
6	1.106	7.410	8.516	39.65
7	5.915	20.172	26.087	42.00
8*	10.378	11.487	21.865	59.30
9	0.416	0.491	0.908	77.33
10	13.183	12.548	25.730	76.00

7.2.1. II. Seri Denemelerin Regresyon Analizleri ve Grafikler

% Glukoz dönüşümü:

Sadece ana etkilerle

$$y = 24.8 - 8.88*A - 0.29*B + 5.83*C - 3.72*D - 15.2*E \quad \dots (7.1.a)$$

$$S = 14.8741 \quad R-Sq = 76.3\% \quad R-Sq(adj) = 46.7\%$$

İç etkileşimlerle

$$y = 20.74 - 8.88*A - 0.29*B + 5.83*C - 3.72*D - 15.2*E + 5.0*B*C - 1.21*B*E$$

... (7.1.b)

$$S = 1.88090 \quad R-Sq = 99.91\% \quad R-Sq(adj) = 99.15\%$$

% Ksiloz dönüşümü:

Sadece ana etkilerle

$$y = 32.2 - 9.74*A + 0.14*B - 9.04*C - 0.76*D - 9.87*E \quad \dots (7.2.a)$$

$$S = 11.1360 \quad R-Sq = 81.6\% \quad R-Sq(adj) = 58.5\%$$

İç etkileşimlerle

$$y = 29.94 - 9.74*A + 0.14*B - 9.04*C - 0.76*D - 9.87*E + 4.8*B*C - 3.2*B*E$$

... (7.2.b)

$$S = 4,53255 \quad R-Sq = 99,24\% \quad R-Sq(adj) = 93,13\%$$

% Toplam indirgen şeker dönüşümü:

Sadece ana etkilerle

$$y = 28.9 - 9.35*A - 0.05*B - 2.39*C - 2.08*D - 12.2*E \quad \dots (7.3.a)$$

$$S = 12.4361 \quad R-Sq = 76.2\% \quad R-Sq(adj) = 46.4\%$$

İç etkileşimlerle

$$y = 25.83 - 9.35*A - 0.05*B - 2.39*C - 2.08*D - 12.2*E + 4.8*B*C - 2.3*B*E$$

... (7.3.b)

$$S = 1,66170 \quad R-Sq = 99,89\% \quad R-Sq(adj) = 99,04\%$$

% Ağırlık Kaybı:

$$y = 58.92 + 2.09*A - 0.92*B + 16.18*C - 0.43*D - 1.49*E + 0.9*B*C + 1.9*B*E$$

... (7.4)

$$S = 1,42128 \quad R-Sq = 99,91\% \quad R-Sq(adj) = 99,17\%$$

İndirgen Şeker Üretim Hızı (g indirgen şeker / kg talaş.dak):

$$y = 19.05 - 5.93*A + 3.33*B + 1.23*C - 2.95*D - 13.65*E + 3.8*B*C - 4.0*B*E$$

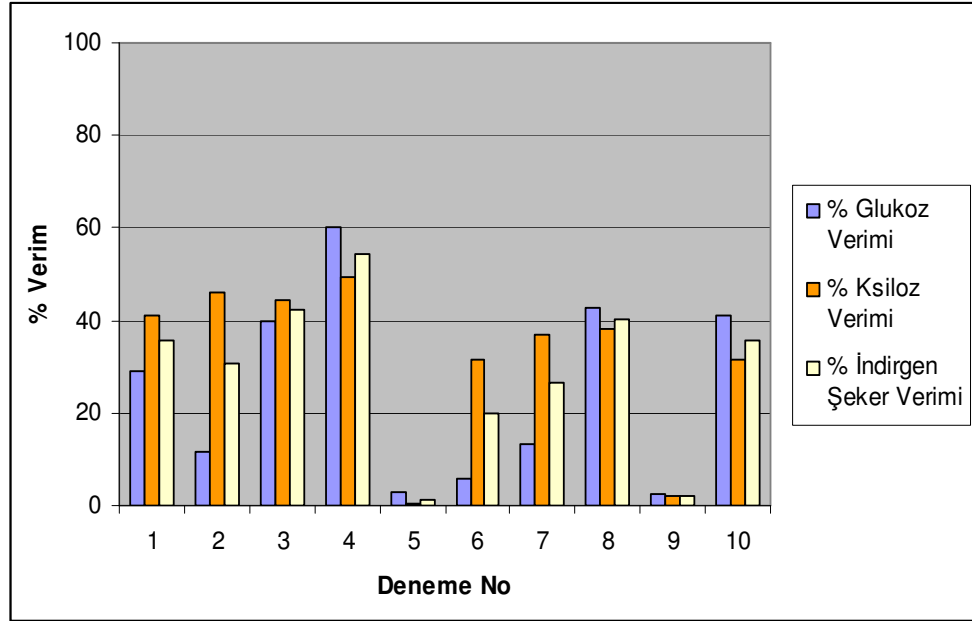
... (7.5)

$$S = 0,950352 \quad R-Sq = 99,96\% \quad R-Sq(adj) = 99,63\%$$

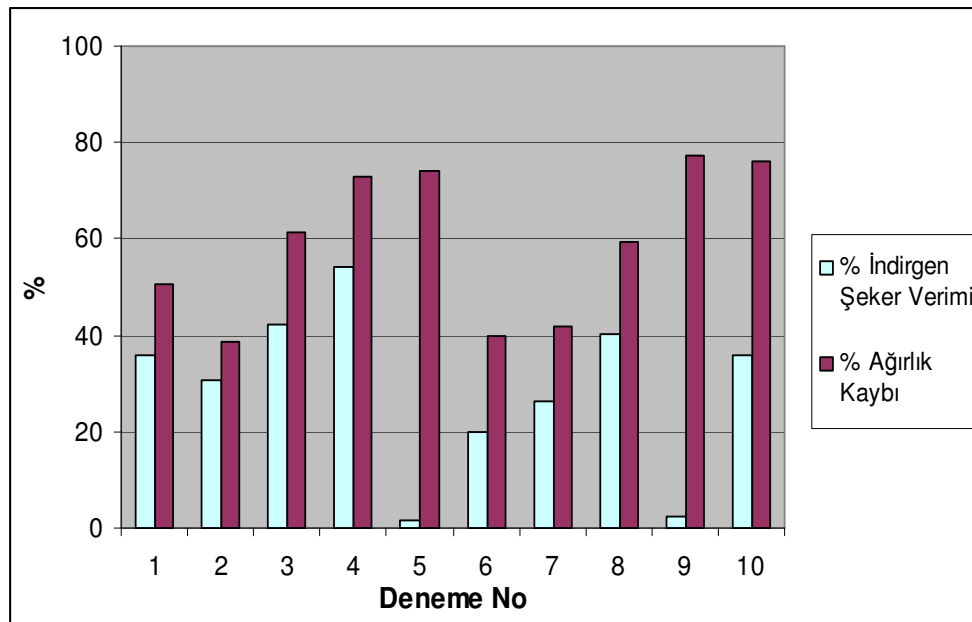
Regresyon denklemlerindeki katsayıların tümü, tablo 7.6 da gösterilmiştir.

Tablo 7.6. II. Serideki Parametrelerin Sonuçlar Üzerine Etkime Değer Yanıtları

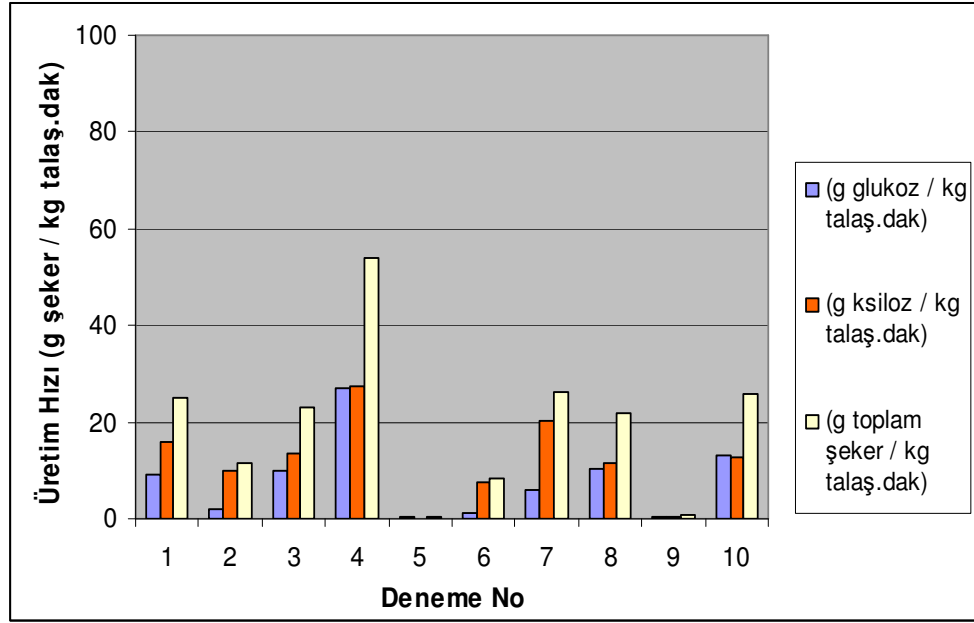
Parametreler			Regresyon katsayıları (Yanıtlar)				
No	Simge	Değişken	% glukoz dönüşümü	% ksiloz dönüşümü	% toplam indirgen şeker	% Ağırlık kaybı	İndirgen şeker üretim hızı
1	A	Asit	- 8.88	- 9.74	- 9.35	+2.09	- 5.93
2	B	MW güç	- 0.29	+0.14	- 0.05	- 0.92	+3.33
3	C	Sıcaklık	+5.83	- 9.04	- 2.39	+16.1	+1.23
4	D	US güç	- 3.72	- 0.76	- 2.08	- 0.43	- 2.95
5	E	US süre	- 15.2	- 9.87	- 12.2	- 1.49	- 13.6
6	B.C	İç etki.	+5.00	+4.80	+4.80	+0.90	+3.80
7	B.E	İç etki.	- 1.21	- 3.20	- 2.30	+1.90	- 4.00



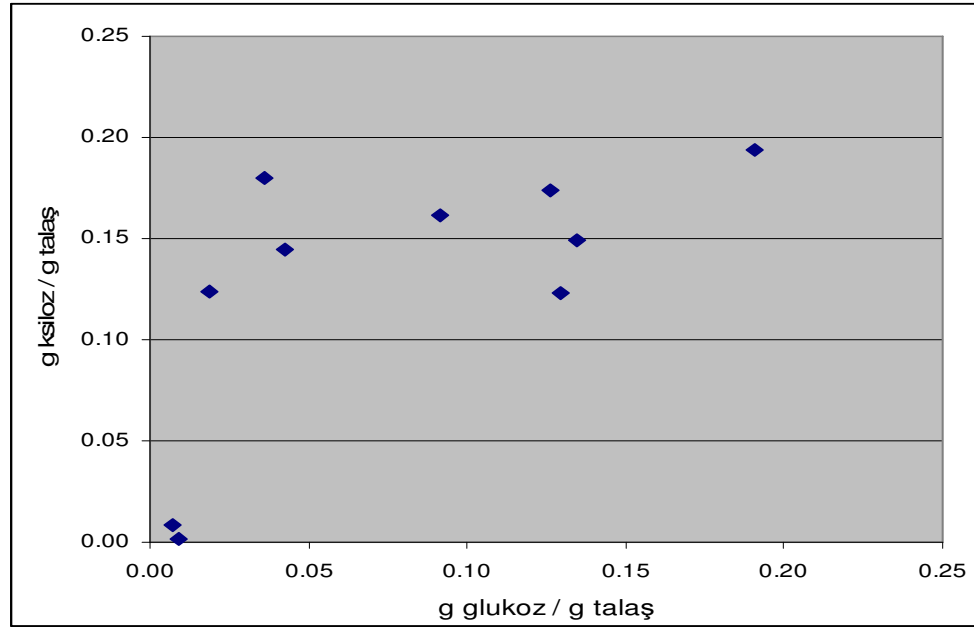
Şekil 7.5. Yapılan Deneme Şartları ile Verim Değişimi



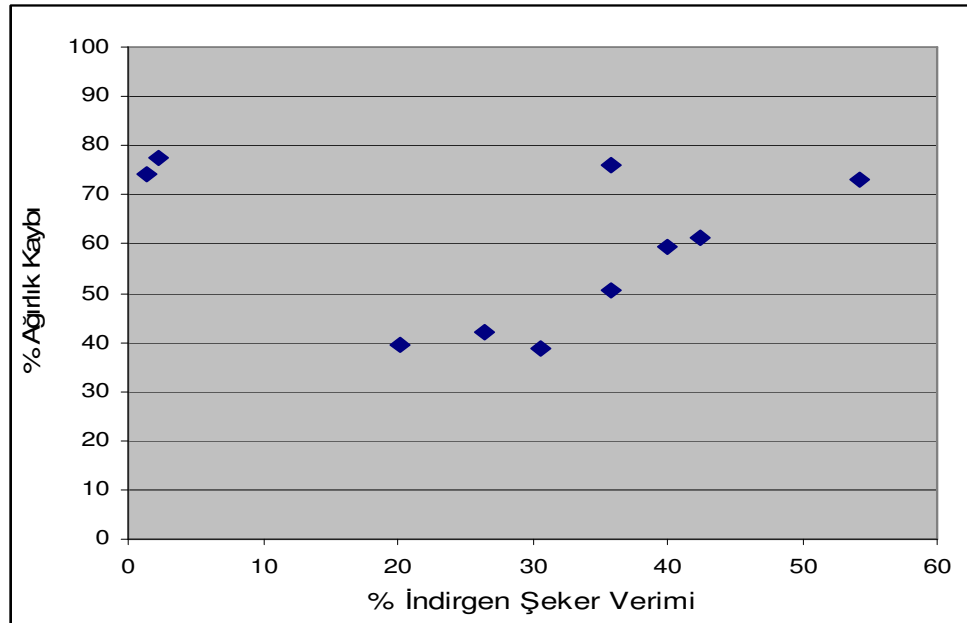
Şekil 7.6. İndirgen Şeker Verimi ile Ağırlık Kaybı Değişimi



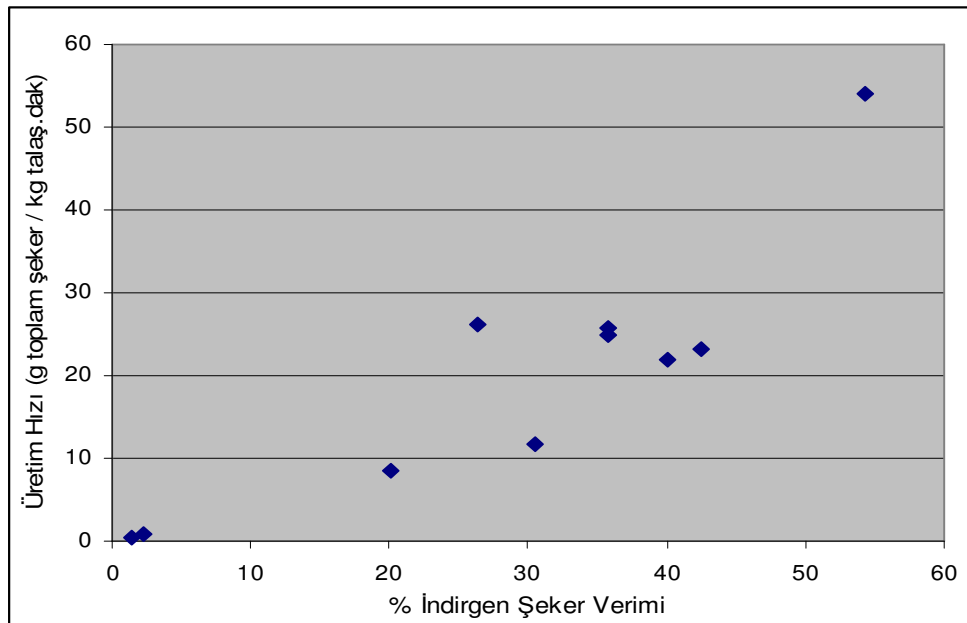
Şekil 7.7. Yapılan Deney Şartları ile Üretim Hızı Değişimi



Şekil 7.8. Gram Glukoz/Gram Talaş – Gram Ksiloz/Gram Talaş İlişkisi



Şekil 7.9. % İndirgen Şeker Verimi ile % Ağırlık Kaybı Değişimi



Şekil 7.10 % İndirgen Şeker Verimi ile Üretim Hızı İlişkisi

II. seri deneme planına göre yapılan iki tane merkez denemeli, 10 adet deneme sonucunda %0.5 asit konsantrasyonunun dönüşüm üzerine diğer parametrelere nazaran daha etkin bir rol oynadığı gözlemlendi. Bu sonuçlardan yola çıkarak III. Seri denemeler için asit konsantrasyonunun %0.5 olacak şekilde sabit tutulduğu yeni bir deneme planı yapıldı.

7.3. III. Seri Denemeler

III. Seri denemeler yapılırken şu parametreler sabit alınmıştır:

Numune:	Kavak – 0.4 mm
Katı / Sıvı oranı:	1 / 16.5
Asit konsantrasyonu:	% 0.5

III. Seri deney planının uygulanması ile elde edilen sonuçlardan ise dönüşüm ve üretim hızına, hangi parametrenin ne şekilde etki ettiği ortaya çıkarıldı. III. seri denemelerden elde edilen tüm sonuçlar tablo 7.7 – 7.8. de ve grafikler halinde şekil 7.11 – 7.15 de gösterilmiştir.

Tablo 7.7. III. Seri Denemeler İçin Parametre ve Seviyeler

<i>DEĞİŞKENLER</i>		<i>SEVİYELER</i>		
		Alt (-)	Orta (0)	Üst (+)
D	Ultrases gücü (Watt)	10	20	30
E	Ultrases süresi (dakika)	5	10	15
B	Mikrodalga gücü (Watt)	150	200	250
C	Sıcaklık (°C)	180	200	220

2⁴⁻¹ Fractional Factorial Design

Factors: 4 Base Design: 4, 8 Resolution: IV
Runs: 10 Replicates: 1 Fraction: 1/2
Blocks: 1 Center pts (total): 2

Design Generators: E = BCD

Defining Relation: I = BCDE

Alias Structure

I + BCDE

B + CDE

C + BDE

D + BCE

E + BCD

BC + DE

BD + CE

BE + CD

Design Table (randomized)

Run	B	C	D	E
1	-	-	+	+
2	+	+	+	+
3	0	0	0	0
4	-	-	-	-
5	+	-	-	+
6	-	+	-	+
7	+	-	+	-
8	-	+	+	-
9	+	+	-	-
10	0	0	0	0

Tablo 7.8. III. Seri Denemelerdeki Parametreler, Deneme Planı ve Özet Sonuçlar

Deney	B MW güç	C Sıcaklık	D US güç	E US süre	% Glukoz Dönüşümü	% Ksiloz Dönüşümü	% İndirgen Şeker Dönüşümü
1	150	180	30	15	11.42	46.01	30.55
2	250	220	30	15	56.63	15.49	33.89
3	200	200	20	10	39.87	44.48	42.42
4	150	180	10	5	7.99	39.63	25.48
5	250	180	10	15	5.84	31.67	20.12
6	150	220	10	15	46.41	17.88	30.63
7	250	180	30	5	7.20	34.35	22.21
8	150	220	10	5	40.97	31.54	35.76
9	250	220	10	5	60.25	49.48	54.30
10	200	200	20	10	42.53	38.07	40.07

Tablo 7.9. III. Seri Denemelerden Çıkan Diğer Sonuçlar

Deney	g Glukoz / kg Talaş.dak	g Ksiloz / kg Talaş.dak	g İndirgen Şeker / kg Talaş.dak	% Ağırlık Kaybı
1	1.954	9.729	11.683	38.66
2	10.430	3.526	13.956	70.00
3	9.754	13.455	23.209	61.31
4	2.960	18.127	21.087	38.00
5	1.106	7.41	8.516	39.65
6	7.382	3.515	10.897	68.10
7	3.445	20.312	23.757	37.30
8	13.183	12.548	25.73	76.00
9	26.787	27.198	53.985	73.02
10	10.378	11.487	21.865	59.30

7.3.1. III. Seri Denemelerin Regresyon Analizleri ve Grafikler

% Glukoz dönüşümü:

Sadece ana etkilerle

$$y = 31.9 + 2.89*B + 21.5*C - 0.53*D + 0.49*E \quad \dots (7.6.a)$$

$$S = 8.98965 \quad R-Sq = 90.3\% \quad R-Sq(adj) = 82.5\%$$

İç etkileşimlerle

$$y = 29.6 + 4.3*B + 22.9*C + 0.9*D + 1.9*E + 3.0*B*C - 1.4*B*D - 3.1*B*E$$

... (7.6.b)

$$S = 11,1492 \quad R-Sq = 97,02\% \quad R-Sq(adj) = 73,14\%$$

% Ksiloz dönüşümü:

Sadece ana etkilerle

$$y = 34.9 - 0.51*B - 4.66*C - 1.41*D - 5.49*E \quad \dots (7.7.a)$$

$$S = 11.9634 \quad R-Sq = 37.7\% \quad R-Sq(adj) = 0.0\%$$

İç etkileşimlerle

$$y = 34.4 - 0.2*B - 4.3*C - 1.1*D - 5.2*E + 4.1*B*C - 6.6*B*D - 3.9*B*E$$

... (7.7.b)

$$S = 10.9483 \quad R-Sq = 89.56\% \quad R-Sq(adj) = 6.08\%$$

% Toplam indirgen şeker dönüşümü:

Sadece ana etkilerle

$$y = 33.5 + 1.01*B + 7.03*C - 1.02*D - 2.82*E \quad \dots (7.8.a)$$

$$S = 9.72844 \quad R-Sq = 50.1\% \quad R-Sq(adj) = 10.2\%$$

İç etkileşimlerle

$$y = 32.2 + 1.8*B + 7.8*C - 0.2*D - 2.0*E + 3.6*B*C - 4.3*B*D - 3.5*B*E$$

... (7.8.b)

$$S = 11.0389 \quad R-Sq = 87.15\% \quad R-Sq(adj) = 0.00\%$$

% Ağırlık Kaybı:

$$y = 55.5 + 0.2*B + 17.0*C + 0.7*D - 0.6*E - 0.5*B*C - 2.1*B*D + 0.4*B*E$$

... (7.9)

$$S = 6.26857 \quad R-Sq = 98.30\% \quad R-Sq(adj) = 84.71\%$$

İndirgen Şeker Üretim Hızı (g indirgen şeker / kg talaş.dak):

$$y = 21.4 + 3.8*B + 4.9*C - 2.3*D - 9.9*E + 3.9*B*C - 3.7*B*D - 3.9*B*E$$

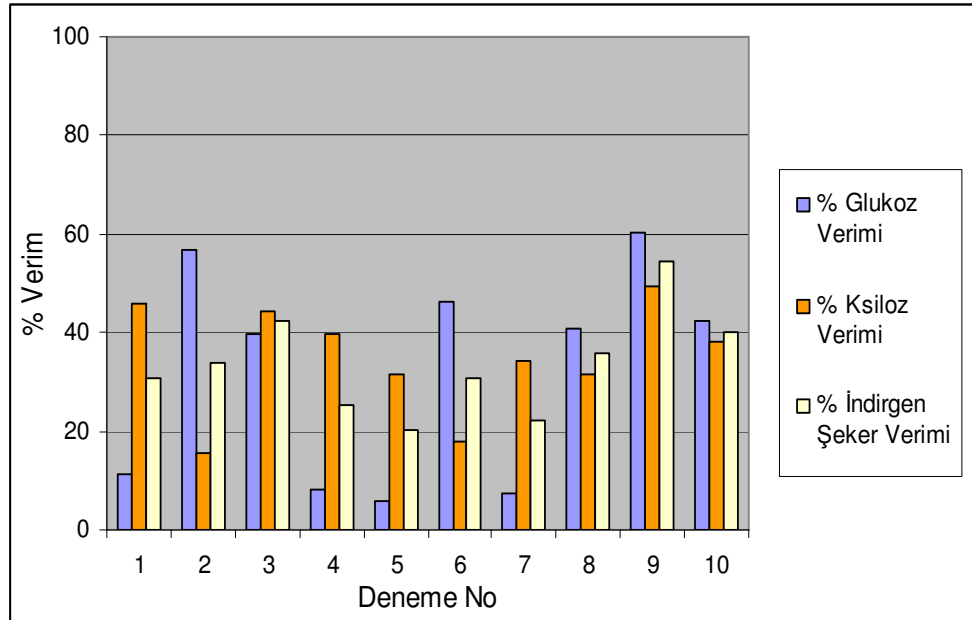
... (7.10)

$$S = 1.93244 \quad R-Sq = 99.75\% \quad R-Sq(adj) = 97.78\%$$

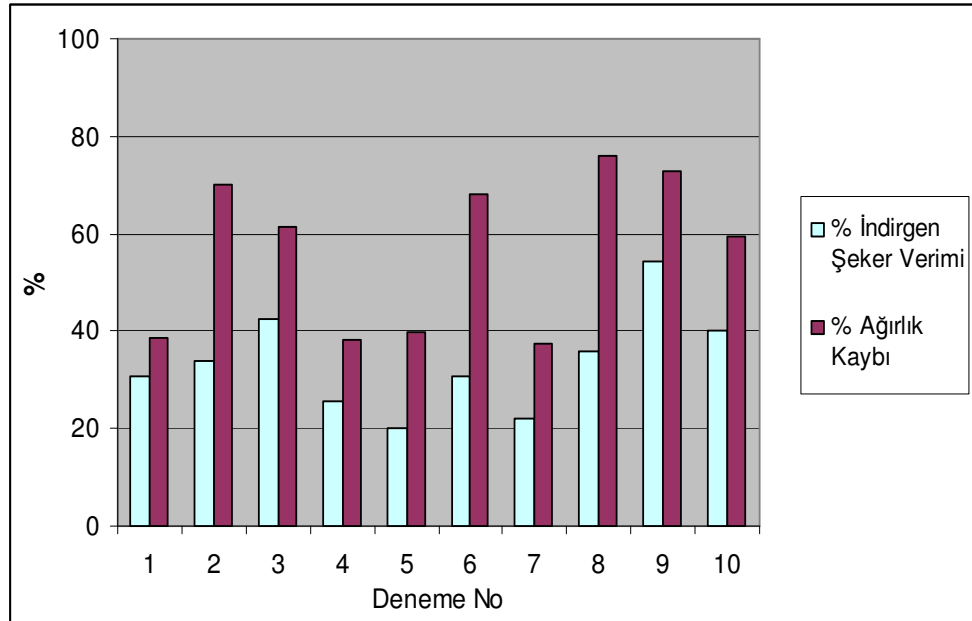
Regresyon denklemlerindeki katsayıların tümü, tablo 7.10 da gösterilmiştir.

Tablo 7.10. III. Serideki Parametrelerin Sonuçlar Üzerine Etkime Değer Yanıtları

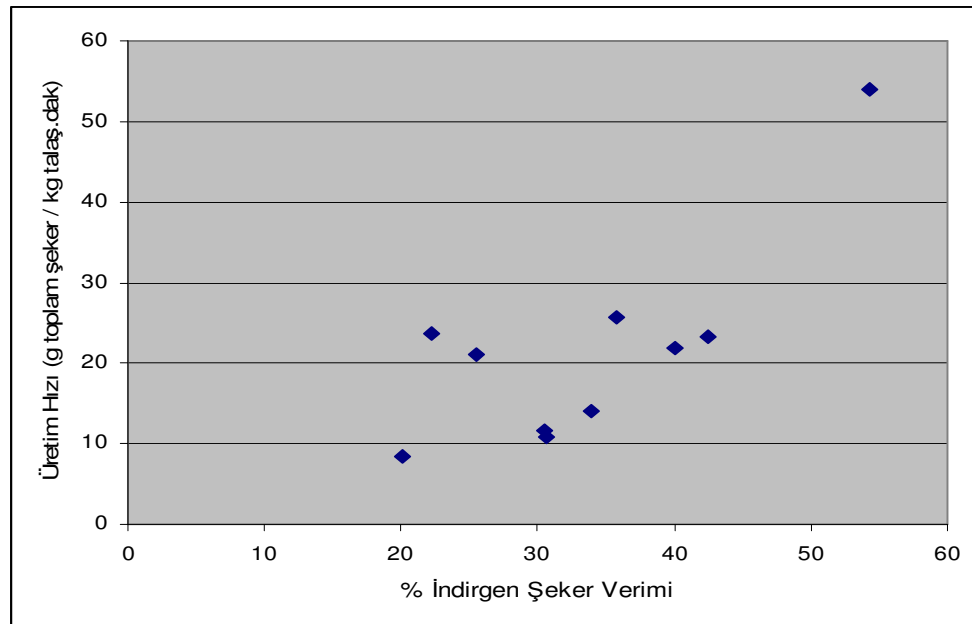
Parametreler			Regresyon katsayıları (Yanıtlar)				
No	Simge	Değişken	% glukoz dönüşümü	% ksiloz dönüşümü	% toplam indirgen şeker	% Ağırlık kaybı	İndirgen şeker üretim hızı
1	B	MW güç	+4.3	- 0.2	+1.8	+0.2	+3.8
2	C	Sıcaklık	+22.9	- 4.3	+7.8	+17.0	+4.9
3	D	US güç	+0.9	- 1.1	- 0.2	+0.7	- 2.3
4	E	US süre	+1.9	- 5.2	- 2.0	- 0.6	- 9.9
5	B.C	İç etki	+3.0	+4.1	+3.6	- 0.5	+3.9
6	B.D	İç etki.	- 1.4	- 6.6	- 4.3	- 2.1	- 3.7
7	B.E	İç etki.	- 3.1	- 3.9	- 3.5	+0.4	- 3.9



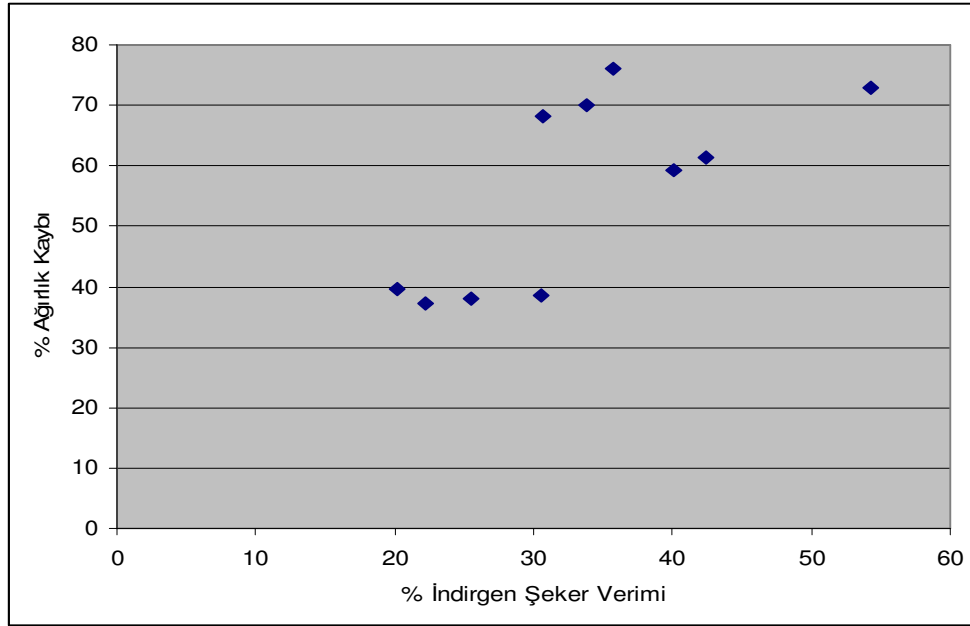
Şekil 7.11. Yapılan Deney Şartları ile Verimin Değişimi



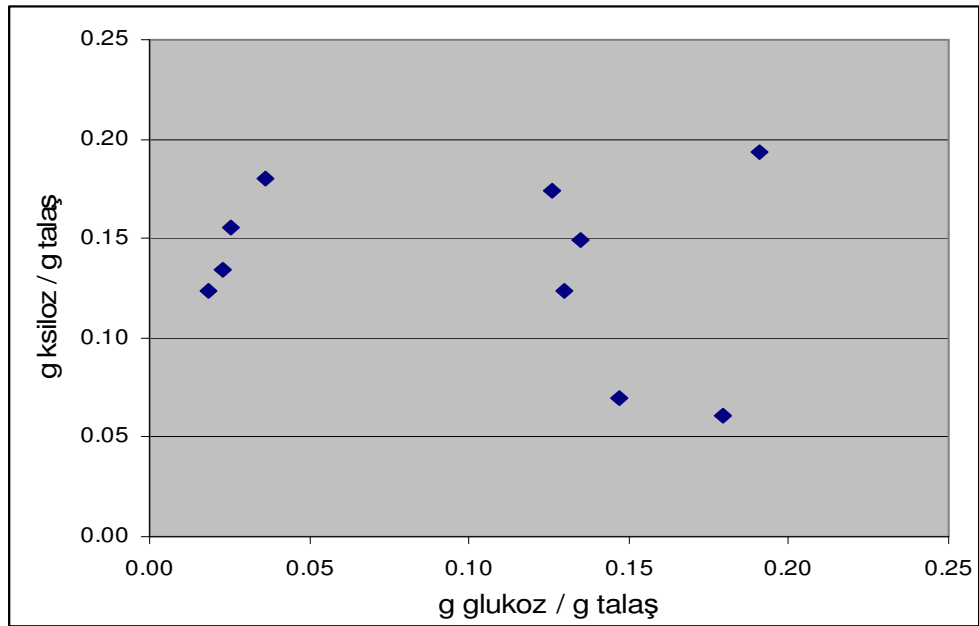
Şekil 7.12. % İndirgen Şeker Verimi ile % Ağırlık Kaybı Değişimi



Şekil 7.13. % İndirgen Şeker Verimi ile Üretim Hızı Arasındaki İlişki



Şekil 7.14. % İndirgen Şeker Verimi ile % Ağırlık Kaybı Arasındaki İlişki



Şekil 7.15. Gram Glukoz/Gram Talaş – Gram Ksiloz/Gram Talaş İlişkisi

7.4. IV. Seri Denemeler

Bu son seri denemelerde yukarıdaki serilerden farklı olarak, diğer tüm parametreler belli bir değerde sabit tutularak, numuneler mikrodalga reaktör içerisinde uygulanan reaksiyon sıcaklığında belli sürelerle bekletilerek, bekleme süresi ile dönüşüm değişimi incelendi.

Ayrıca ultrases ön işleminin net etkisini belirlemek amacıyla da bir deneme yapıldı. Deneme şartları tablo 7.11 – 7.14 de ve sonuçlar grafikler halinde şekil 7.16 – 7.19 da gösterilmiştir.

Sabit tutulan parametreler:

Mikrodalga gücü : 250 Watt

Hidroliz sıcaklığı : 220 °C

Ultrases gücü : 20 Watt

Ultrases Süresi : 5 dakika

Tablo 7.11. IV. Seri Denemelerdeki Parametreler, Deneme Planı ve Özet Sonuçlar

Deney	Bekleme Süresi (Dakika)	% Glukoz Verimi	% Ksiloz Verimi	% İndirgen Şeker Verimi
1	2	50.07	39.10	44.01
2	4	52.98	37.37	44.35
3	6	47.71	31.90	38.97

Tablo 7.12. IV. Seri Denemelerden Çıkan Diğer Sonuçlar

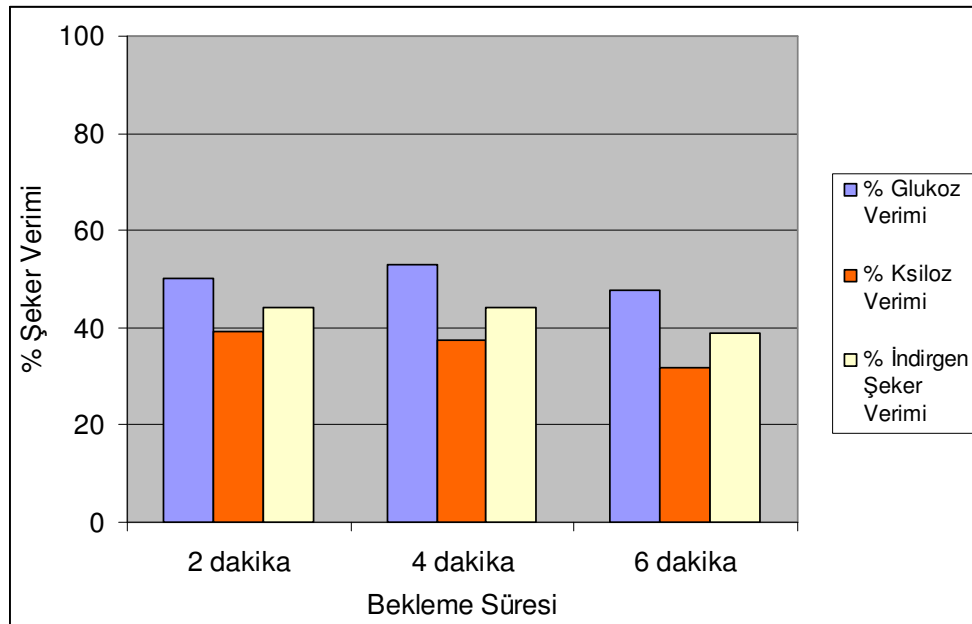
Deney	g Glukoz / kg Talaş.dak	g Ksiloz / kg Talaş.dak	g İndirgen Şeker / kg Talaş.dak	% Ağırlık Kaybı
1	16.95	16.42	33.37	69.10
2	15.234	13.298	28.532	71.40
3	11.468	9.478	20.946	74.00

Tablo 7.13. Ultrases Ön İşleminin Uygulanmadığı Deneme ve Sonuçları

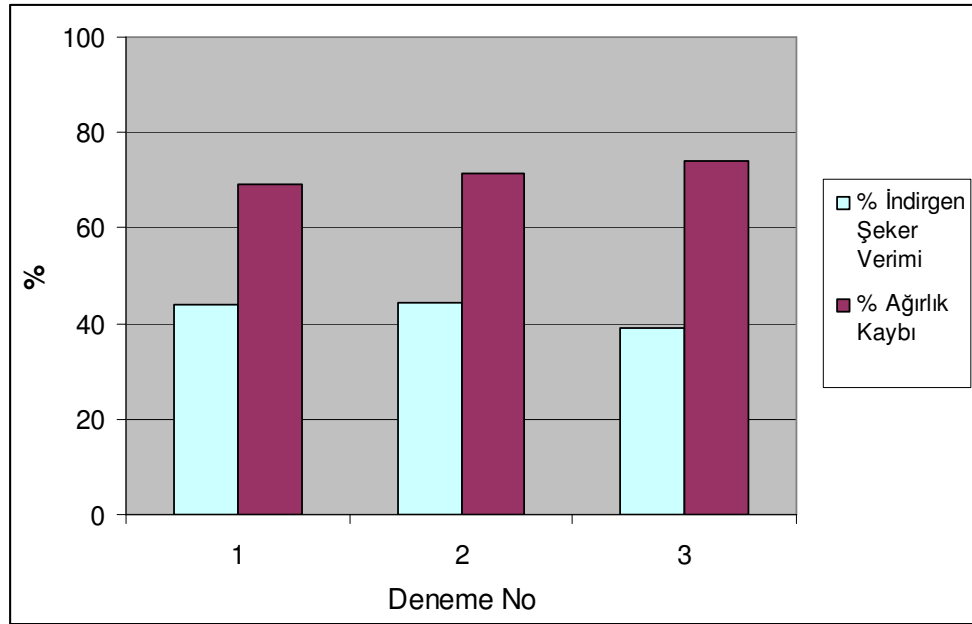
Deney	Ultrases Enerjisi Kullanılmayan Deneme	% Glukoz Verimi	% Ksiloz Verimi	% İndirgen Şeker Verimi
1	US : Yok	44.734	19.413	30.735

Tablo 7.14. Ultrases Ön İşleminin Uygulanmadığı Denemeden Çıkan Diğer Sonuçlar

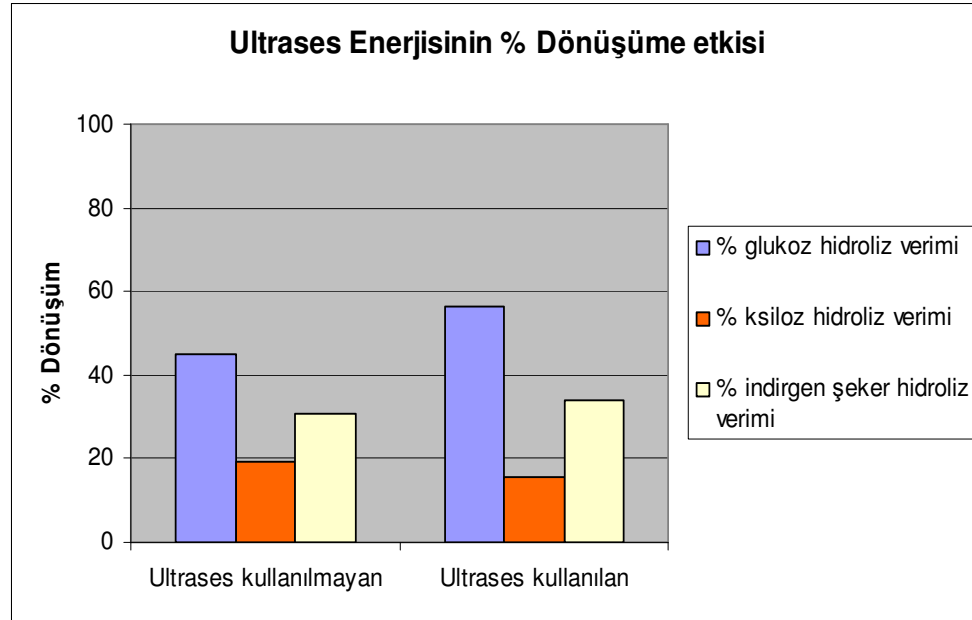
Deney	g Glukoz / kg Talaş.dak	g Ksiloz / kg Talaş.dak	g İndirgen Şeker / kg Talaş.dak	% Ağırlık Kaybı
1	61.969	33.241	95.210	63.00



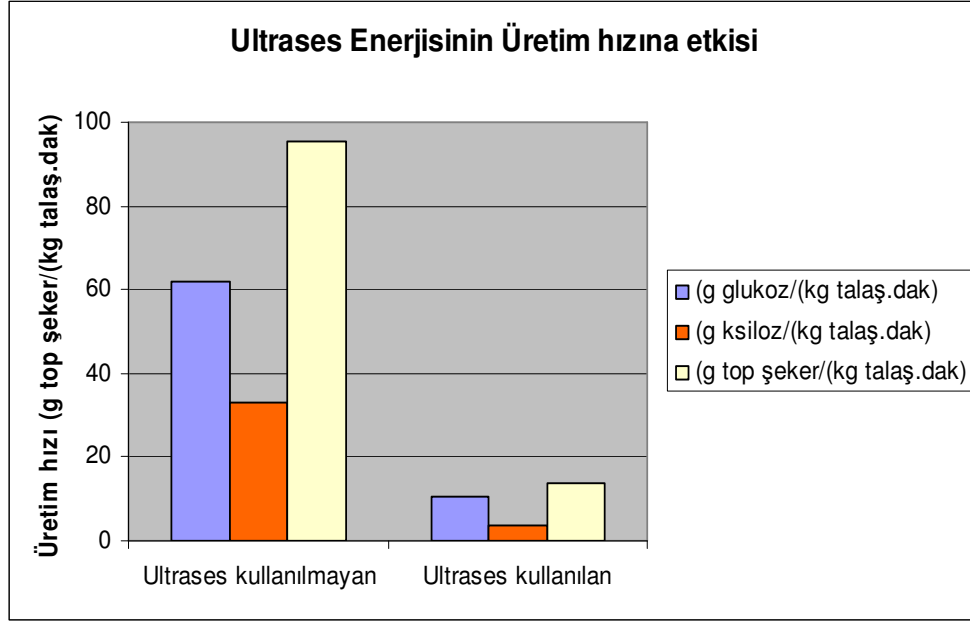
Şekil 7.16. Mikrodalgada Bekleme Süresi ile % Şeker Verimleri Değişimi



Şekil 7.17. % İndirgen Şeker Verimi ile % Ağırlık Kaybı Değişimi



Şekil 7.18. Ultrases Ön İşlemi Uygulanmasının % Dönüşüm Üzerine Etkisi



Şekil 7.19. Ultrases Enerjisinin Uygulanmasının Üretim Hızına Etkisi

8. SONUÇ

Mikrodalga ile hidroliz işlemi, bahsedilen ve uygulanmış tüm hidroliz çalışmalarına kıyasla, 2-3 dakika içinde, oldukça kısa bir sürede gerçekleşmektedir. Kullanılan asit konsantrasyonlarına göre en iyi sonuç %0.5 lik asit ile sağlanmıştır.

Elde edilen deneme sonuçlarına göre; ultrases ön işlemi hidroliz verimi üzerine %5-10 kadar bir artış sağlamaktadır. Ancak üretim hızı baz alındığında ultrases ön işlemi proste fazladan zaman harcanmasına neden olduğu için üretim hızını oldukça azaltmaktadır. Ultrases ön işlemi kullanılmadan, mikrodalga gücünü artırarak kısa sürede gerçekleştirilen hidroliz sonucunda 1 kg talaştan dakikada 95 gram indirgen şeker elde edilmiştir.

Genel olarak sıcaklık arttıkça verim artmaktadır fakat 220 °C' nin üzerinde numunelerde aşırı ağırlık kaybı ile beraber karbonlaşma olduğu gözlenmiştir. Bu durumda elde edilen şekerler bozunduğundan verim alınamamıştır. Bundan dolayı hidroliz sıcaklığını ve enerji veriş hızını optimum bir şekilde ayarlamak gerekir.

Mikrodalga gücü artırıldığında beklendiği gibi hidroliz daha hızlı meydana gelmekte ancak bu ksiloz için glukoza göre daha fazla dönüşüm elde edilmesini sağlamaktadır. Deneme sonuçlarına göre %0.5 asit konsantrasyonunda ve 220 °C' sıcaklıkta, 5 dakika gibi kısa bir sürede glukoz için %60.3, ksiloz için %49.5 ve toplam indirgen şeker için yaklaşık %55.0 hidroliz verimi elde edilmiştir.

Mikrodalga kullanarak gerçekleştirilen hidroliz denemelerinden elde edilen sonuçlar geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarla kıyaslandığında, mikrodalga'nın selülozik atıkların şekere dönüşmesi üzerine, özellikle işlem süresi ve maliyet açısından oldukça iyi sonuçlar verebileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

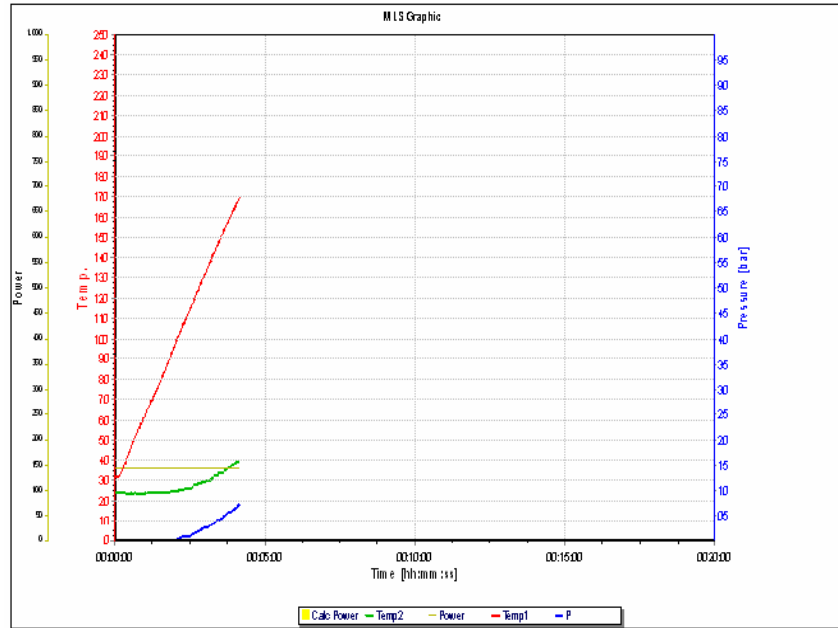
1. Acaroğlu, M., “Biyokütle Enerjisinin Global Potansiyeli ve Biyoenerji Politikaları”, I. Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi, Denizli, 2003.
2. <http://www.eia.doe.gov> (Erişim Tarihi : Ağustos 2006)
3. www.tubitak.gov.tr (Erişim Tarihi : Eylül 2006)
4. Bailey, E. J., Ollis, D. F., 1986, “Sugar and Polysaccharides”, Biochemical Engineering Fundamentals, Second Edition, Mc Graw-Hill International Edition.
5. Lee, M., 1992, “Enzyme Kinetics and Industrial Applications of Enzymes” Biochemical Engineering, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 8-96.
6. Akmaz, S., “Selülozun Enzimli Hidroliz Yolu ile Glukoza Dönüştürülmesi ve Tepkime Kinetiğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ocak-2001.
7. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., 1998, “General Consideration on Structure and Reactivity of Cellulose”, Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1, Wiley-Vch, Weinheim, 9-124.
8. Karademir, A., İmamoğlu, S., 2001. “Kağıtların Doğal Yaşlanmasına Bağlı Önemli Degradasyon Reaksiyonları”, Fen ve Mühendislik Dergisi, 2, 98-108.
9. Sauthgate, M.C., “Conservation of Ancient Printed Paper: The Effect of Sodium Nitrate on Cotton Based Paper”, M.Sc. Thesis, UMIST, Manchester, UK, 1993.
10. Lee, Y.Y., Zhangwen, W., Toget, R.W., 2000, “Modelling of Countercurrent Shrinking-bed Reactor in Dilute-Acid Total-Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass” Bioresource Technology, 71, 29-39.

11. Torget, R.W., Seok, J., Lee, Y.Y., 2000, "Fundamental Aspect of Dilute Acid Hydrolysis/Fractionation Kinetics of Hardwood Carbonhydrates. 1. Cellulose Hydrolysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2817-2825.
12. Xiang, Q., Kim, S. J., Lee, Y.Y., 2003, "A Comprehensive Kinetic Model for Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105-108.
13. Iranmahboob, J., Nadim, F., Monemi, S., 2002, "Optimizing Acid-Hydrolysis: a Critical Step for Production of Ethanol from Mixed Wood Chips", *Biomass and Bioenergy*, 22, 401-404.
14. Nicholas, J. N., Richard, T. E., Mildred, M. N., Brian, T.R., Raymond, O. R., and Torget, R.W., 2002, "Efficacy of a Hot Washing Process for Pretreated Yellow Poplar to Enhance Bioethanol Production", *Biotechnology Prog.*, 18, 734-738.
15. Ojumu, V.T., Attahdainel, E.B., Betiku, E., Solomon, O.B., 2003. "Auto-Hydrolysis of Lignocellulosics Under Extremely Low Sulphuric Acid and High Temperature Conditions in Batch Reactor", *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 80, 291-293.
16. Price, G.J., Suslick, K.S., 1999. "Applications of Ultrasound to Materials Chemistry", *Annual Reviews Materials Science*, 29, 295-326.
17. Kuşlu, S., "Mikroalga Enerjisinin Kimyasal Reaksiyonlar Üzerine Olan Etkilerinin Araştırılması", *Doktora Tez Çalışması*, Erzurum, 2001.
18. TAPPI Test Methods; Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2002–2003, Atlanta.
19. Wise, L.E., John, E.C., 1952, *Wood Chemistry Volume 2*, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, p: 1145.

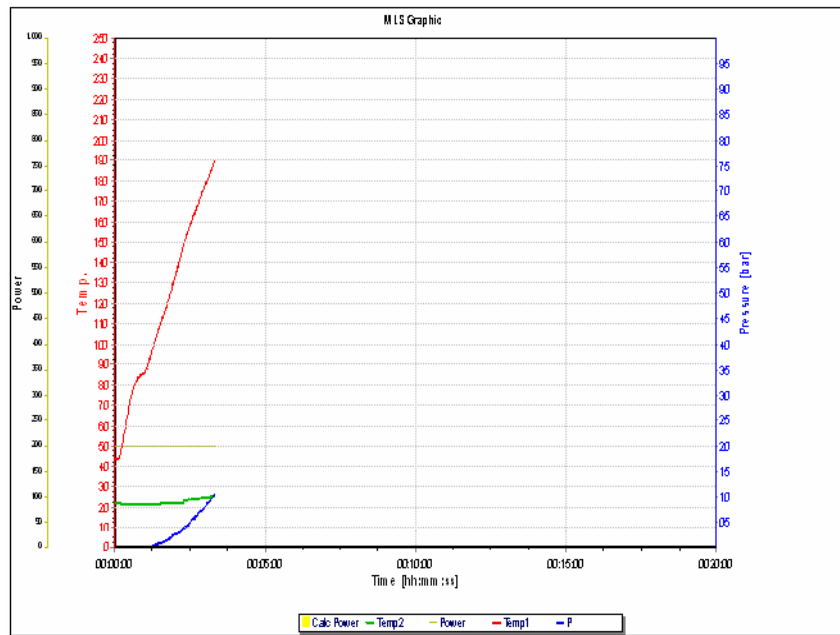
20. Browning, B.L., 1967, *Methods of Wood Chemistry, Volume II*, Interscience Publishers, New York, p: 418.
21. Li, C., Yoshimoto, M., Ogata, H., Fukunaga, K., Nakao, K., 2005, "Effects of ultrasonic intensity and reactor scale on kinetics of enzymatic saccharification of various waste papers in continuously irradiated stirred tanks", *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 373-384.
22. Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Templeton, D., 2005, "Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure", National Bioenergy Center, USA.

EK-1

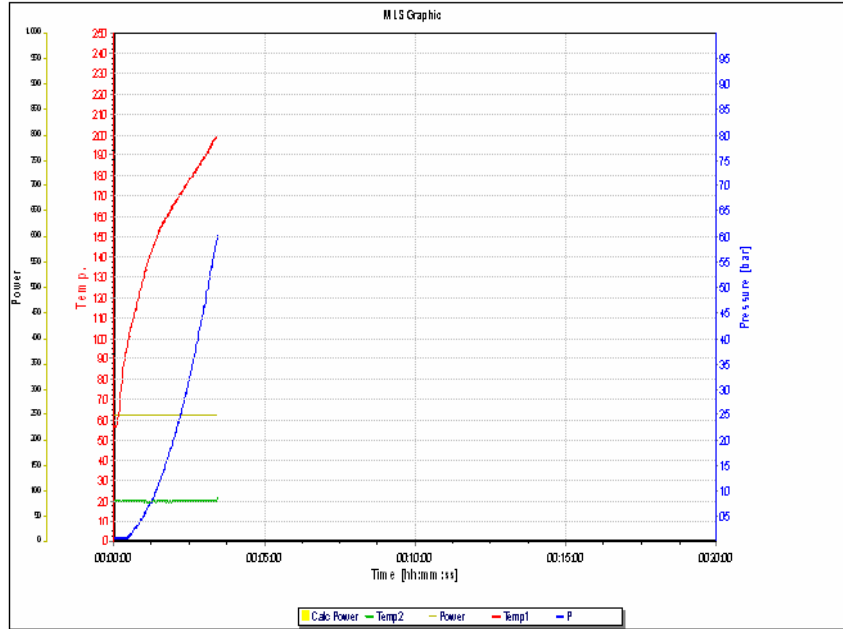
Mikrodalga Cihazı Deneme Grafikleri



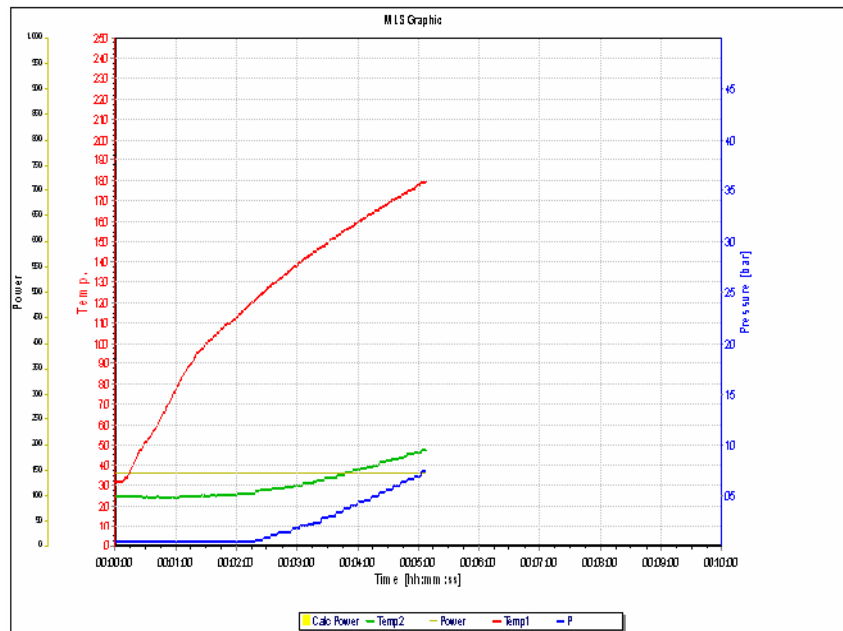
Şekil 1. I.Seri Deneme Alt Seviye 1



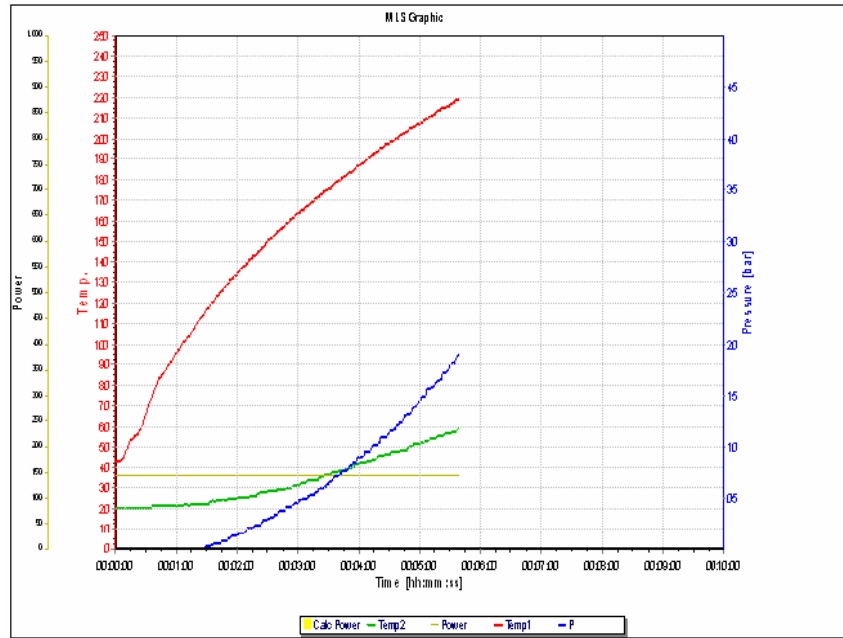
Şekil 2. I.Seri Deneme Orta Seviye 5



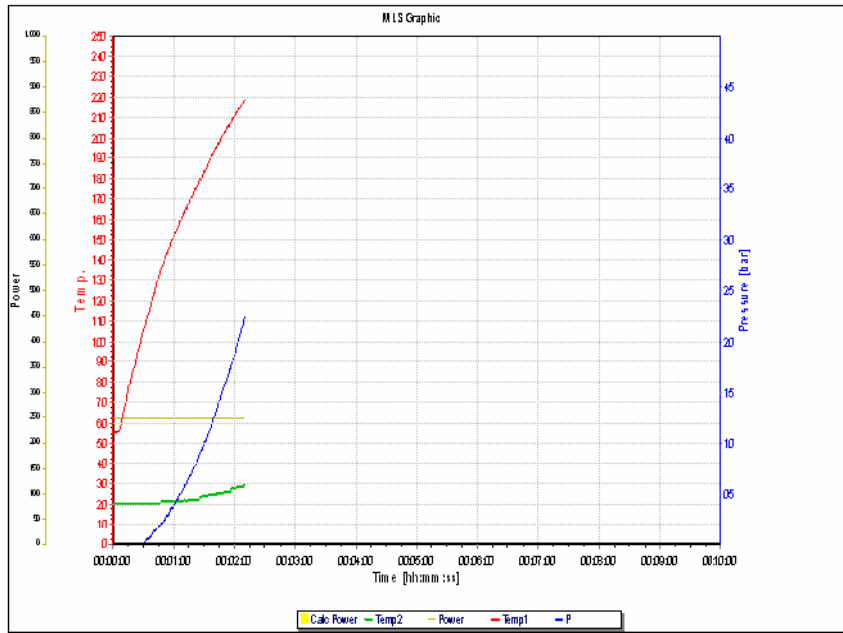
Şekil 3. I.Seri Deneme Üst Seviye 9



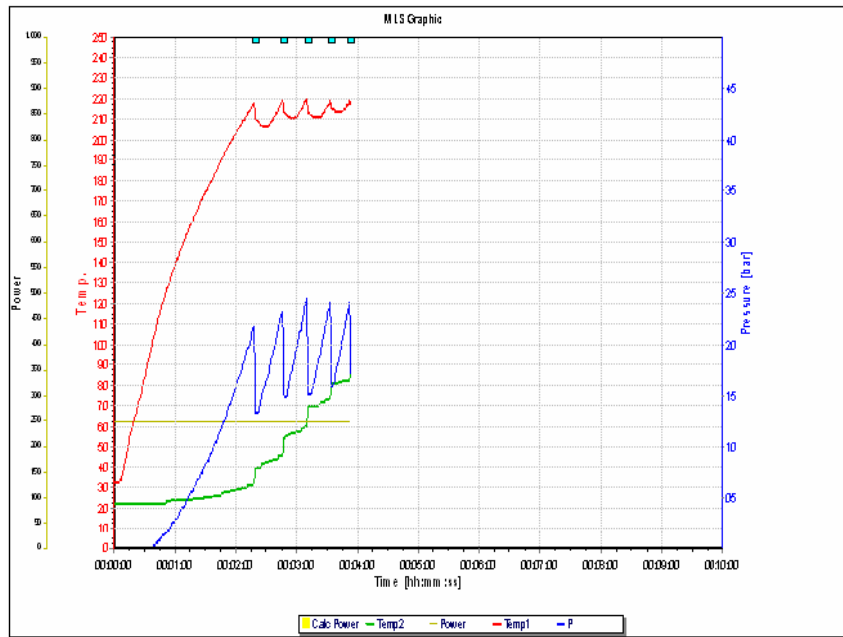
Şekil 4. II.Seri Deneme 1



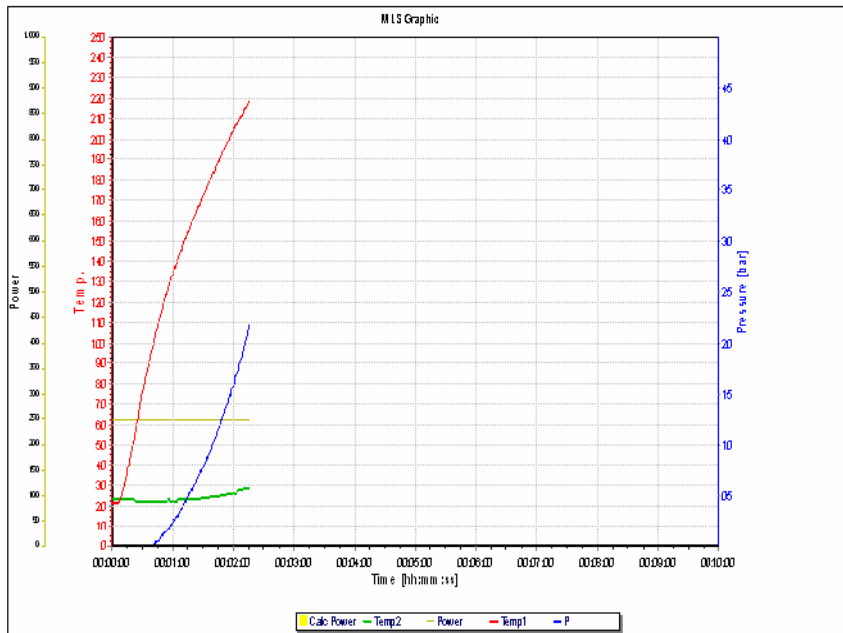
Şekil 5. II.Seri Deneme 5



Şekil 6. III.Seri Deneme 1



Şekil 7. IV.Seri Deneme 2



Şekil 8. IV.Seri US Yok Deneme 1

Ek-2

Ultrases

Ultrases frekansı 20 kHz' den büyük olan dalgalara verilen isimdir. Pratikte frekansı 1 GHz' e kadar olanlar endüstriyel amaçlar için kullanılmaktadır.

Sonokimyasal reaktör ultrases dalgasının yarattığı etkilerle reaksiyonları gerçekleştirebilen bir reaktör tipidir. Sonokimyasal reaktörlerde oluşan ses dalgaları reaksiyon ortamı içinde yaklaşık 1500 m/s hıza ulaşırlar ve dalga boyları 10 ile 10^{-4} cm arasında değişir. Yüksek frekanslı ses sıvı içine gönderildiğinde **kavite** denilen ani boşluklar oluşturur. Bu genleşme ve hemen ardından gelen sönme sonrası ani daralma, boşluklarda sıkışan gazın ani yoğunlaşmasına sebep olur. Bunun sonucunda boşluklar içinde sıcaklık 5000 Kelvin'e kadar ve basınç 1000 atmosfere kadar çıkabilir. Ani ısınma ve soğuma sonucu sıcaklık artışı saniyede 10^{10} K' den daha fazla olur. Boşluk sıkışması ısı transferinden daha çabuk olur ve kısa ömürlü de olsa bir sıcak nokta oluşur. Sıcak nokta oluşması homojen sonokimyanın kaynağıdır.

1. Sonokimya

Kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilmek için bir şekilde bir tür enerjiye ihtiyaç duyarlar. Sıcaklık mutlak sıfıra ulaştığında kimya durur. Ultrasonik irradyasyon ısı, ışık ve iyonlaşma radyasyonu gibi klasik enerji türlerinden basınç ve molekül başına düşen enerji bakımından farklıdır. Kabarcık patlamasıyla üretilen yüksek lokal sıcaklıklar, basınçlar, ve çok yüksek ısınma ve soğuma süreleri, yüksek enerjili kimyasal üretim için alışılmadık bir mekanizma sağlar. Fotokimya olduğu gibi çok kısa sürelerde çok fazla enerji verilir fakat bu enerji elektronik ve uyarılma enerjisi değil ısı enerjisidir. Sonokimya da temel limitleyici engel ultrasesle oluşturulan akustik gücün çok azının boşluk yaratmakta kullanılmasıdır.

Sonokimyasal olaylarda önemli parametreler; akustik frekans, akustik şiddet, ortam sıcaklığı, dış basınç, çözücü ve ortam gazıdır. Bu parametrelerin önemi sonokimyanın sıcak-nokta mekanizması dikkate alınarak kolaylıkla anlaşılır.

Akustik frekansı değiştirmek boşluklama olayı hızını belli bir seviyeye kadar etkiler ama genel sonokimyasal proseste değişim olmayacaktır. Akustik frekansı değiştirdiğimizde kabarcık boyutu etkilenecektir. Çok yüksek frekanslarda boşluk oluşması gözlemlenmez.

Akustik şiddet sonokimyasal reaksiyon hızlarında önemli bir etki yapar. Belli bir eşik değerinin altında ses alanı çok düşük olduğundan boşluk olayı gözlenmez. Boşluklanma eşiğinin üstünde kabarcıklar oluşmaya başlar. Kabarcıkların oluşmasıyla da sonokimya başlar. Akustik şiddet arttıkça kabarcık boyutu da büyür ve sonokimyasal reaksiyon hızını artırır. Akustik şiddet çok arttıkça kabarcıklar çok hızlı oluşup kaybolmaya başlar ve sonokimyasal etkiler gözlenmez.

Ortam sıcaklığın sonokimyasal reaksiyon hızında orta seviye bir etkisi vardır. Ortam sıcaklığı arttıkça sonokimyasal hız azalır. Kabarcık içindeki çözücünün buhar basıncı arttıkça patlama etkisi azalır. Ortam sıcaklığının sonokimyasal reaksiyonlarda normal reaksiyonlarda görmeye alıştığımız bir etkisi vardır. Ortam sıcaklığı seçilirken hem reaksiyon hızı hem de istenmeyen reaksiyonlar göz önünde tutulmalı ve optimum bir sıcaklık aranmalıdır.

Uygulanan dış basınç reaksiyon ortamının buhar basıncını azaltacağından akustik şiddeti de artırır. Dış basınç azaldığında hem buhar basıncı artacak hem de kabarcıkların patlama şiddeti artacağından sonokimyasal etkiyi azaltır. Düşük dış basınçlarda sonokimya gözlenmez.

Çözücü ortamında yürütölen sonokimyasal reaksiyonlarda çözücünün buhar basıncı yüksek, viskozitesi ve yüzey gerilimi düşükse kabarcıklar daha rahat oluşturulur.

Ortam gazının seçimi sonokimyasal reaktivite üzerine çok önemli bir etkisi vardır. Boşluklanma olayı boyunca ulaşılabilcek maksimum sıcaklık, en çok dış gazın politropik oranına ($\gamma=C_p/C_v$) bağlıdır. Politropik oran bir gazın adyabatik sıkıştırılması sırasında açığa çıkan ısı miktarı hakkında fikir verir.

Homojen sistemlere ultrases uygulandığında kabarcıklarda ortaya çıkan radikaller ve uyarılmış türlerin patlama ve sıvı içine muhtemel salınımının aktivasyonu ile ilgilenir.

Sulu ortamlarda homojen sonokimya uzun yıllardan beri çalışılan bir konudur. Ultrases sulu ortamlarda H_2 , H_2O_2 , HO_2 , $H^\cdot$, $OH^\cdot$ gibi ürünler ortaya çıkarır. Suyun sonolizinden oluşan bu ürünler redoks tepkimelerine yol açabilir. Özellikle $OH^\cdot$ radikalleri her türlü organik bileşiğe saldırabilir yapıdadır.

Heterojen, sıvı-sıvı sistemlerde, birbiriyle karışmayan iki sıvı içine ultrasonik dalga gönderdiğimizde katalizli faz transfer ve iki fazlı sistemlerle çalışırken çok işe yarayan emülsiyonlar oluşur. Emülsiyonlar oluştuğunda birbiriyle karışmayan iki fazın oluşturduğu yüzey alanında önemli bir artış olur ve doğal olarak reaksiyon hızı artar. Sonokimyanın bu özelliği yanma reaksiyonu verimi artırmada ve yanma proseslerinden arda kalan kirlilik oranını azaltmada kullanılır.

Katı-sıvı heterojen reaksiyonlarında ultrasonik ses dalgasının yarattığı olumlu etki genellikle mekaniktir ve simetrik ve asimetrik boşluk oluşumu ile ilişkilidir. Bir kabarcık simetrik olarak çöktüğü zaman sıvıda belli bölgeler yüksek basınç ve sıcaklığa maruz kalır. Buna ek olarak katı partiküllerin etrafında mikroskobik türbülans yaratma potansiyeli olan şok dalgaları meydana gelir. Bu olaya mikroakımlama denir ve kütle transferini artırır. Organik sıvılarda bu olay molekülün parçalanmasına sebep olur.

Ultrases uygulaması ile ,heterojen katı-sıvı reaksiyon hızlarında on kata kadar varan artışlar elde edilmiştir. Diğer yandan, ultrases katı katalizör kullanılan bir çok reaksiyonda katalizör aktivitesini artırır ve reaksiyon hızında büyük artışlara sebep olur.

Sonokimyasal sağladığı olağanüstü reaksiyon hızları ve sebebiyle organik moleküller, metal pudralar, organometalik maddelerin üretiminde, biyoteknoloji uygulamalarda, ilaç sektöründe, polimerleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

2. Sonokimyasal Reaktörler

Ultrasonik irradasyon için birçok değişik cihaz kullanılmıştır. Günümüzde kullanılan iki çeşit genel tasarım vardır. Bunlar ultrasonik temizleme banyosu ve ultrasonik kornanın direk batırılması reaktörlerdir. Ultrasesin temel kaynağı genellikle kurşun zirkonat titanat seramik (PZT) olan piezoelektrik malzemedir. Bu malzeme yüksek AC voltajında 15-50 KHz arası ultrasonik frekans üretir. Endüstriyel kullanım için genellikle Nikel alaşımlarından oluşan dirençli magnetostriktif malzemeler kullanılır. Bunlar bir selonoidin merkezine konur ve bir ultrasonik frekans üreten alternatif bir magnetik alan üretirler.

En basit sonokimyasal reaktör olan ultrasonik banyo tipi reaktörler genellikle temizleme amaçlı kullanılır. Bu tip reaktörlerin alt tarafında ultrasonik dalga yollayan transdüserler konulmuştur ve tank genellikle suyla doldurulmuştur. Transdüser sonokimyasal verimi en yüksek seviyeye çıkartacak şekilde yerleştirilmelidir. Bu tip reaktörlerden ısı gidermek zor bir işlemdir ve daha önce anlatıldığı gibi ortam sıcaklığının yükselmesi sonokimyasal verimi düşürür. Reaksiyon ortamından ısı uzaklaştırmak için ortama içinden soğuk su geçecek boru yerleştirilir fakat bu da ortamdan verimli bir şekilde ısı alamaz. Bu tip sistemlerde her banyonun farklı karakteristiğe sahip olacağından tekrarlanabilir sonuç üretmek çok zordur ve optimum koşulları belirlemek gerekir.

Laboratuarda kullanılabilecek en güvenilir ve şiddetli ultrases kaynağı direkt batırılmış ultrasonik kornadır. Korna sistemlerinde ultrasonik dalga yayan korna reaksiyon ortamının içine batırılır ve çok yüksek sonokimya verimi alınabildiği gibi bu tip sistemlerin akustik şiddeti de fazladır ve daha yüksek frekansta ultrasonik dalga üretebilirler. Kornalar fan sayesinde soğutulabilir ve reaktör ortamı ikinci bir banyo etrafında tutularak reaktör içinde ısı kontrolü sağlanmaya çalışılır. Bu tip sistemlerin en büyük dezavantajı korozyondur. Korozyon hem reaktör sistemine zarar vereceği gibi hem de reaksiyon ortamını etkileyebilir. Bu sorunu gidermek için yeni çalışmalar yapılmaktadır ve çıkarılabilir kafalardan oluşan sistemler üzerinde durulmaktadır. Kornalı sistemlerde, dalgaların şiddeti 50 Watt/cm^2 den 500 Watt/cm^2 kadar çıkabilir. Bu cihaz hem reaktif veya inert atmosferlerde kullanılabilir

hem de 10 atmosferden küçük basınçlarda çalışabilir. Bu cihaz biyokimyacılar tarafından hücre patlatmada kullanılır ve orta fiyatlı bir cihazdır. Bu cihazlar için bir çok güç kaynağı ve titanyum kornalar rahatlıkla bulunabilir. Bu örnek boyutu üzerinde esneklik sağlar akustik dalga şiddetleri kolaylıkla değiştirilebilir. Güç seviyesi çok yüksek olduğunda sıcaklık kontrolü sağlayabilmek için reaksiyon çözeltisini soğutmak çok önemlidir. Reaksiyon ortamının sıcaklığı arttıkça sıvının buhar basıncı düşeceğinden kabarcık içerisindeki buhar miktarı azalır. Sıkışan gazın miktarı azalacağından kabarcığın çökmesiyle meydana gelecek olan enerji miktarı azalır, sonokimyasal verim düşer. Titanyum başlıkta gözlemlenen erozyon bu cihazın potansiyel dezavantajıdır. Özellikle korozif ortamlarda görülen bu erozyon normal kimyasal olaylarda çok yavaş bir süreçtir. Çünkü titanyum metalinin düşük reaktivitesi ve yüksek dayanma gerilimi vardır. Reaksiyon ortamı ani ısı değişikliğine maruz kaldığında titanyumdaki korozyon hızlı olur. Bunu engellemek için titanyum kornayı bir soğutucu çözeltinin içine konur.

Büyük ölçekli sürekli reaktörlerdeki tasarımlar sağlam bir teknolojiye dayanmaktadır ve 200 litre/dakika' ya kadar çıkan sıvı işleme hızına kadar ulaşabilmektedir ve yaklaşık korna başına 20 kW' a kadar akustik güç sağlayabilmektedir. Bu cihazların endüstriyel kullanımı sıvıların tekrar gazlaştırılması, sıvılara katıların yayılımı, birbirleriyle karışmayan sıvıların emülsifikasyonu ve büyük ölçekli hücre patlatmayı içermektedir.

Ek-3

Mikrodalga

Elektromagnetik dalgalar ile ilgili ilk teknolojik uygulamalar, daha çok haberleşme ve radar üzerine yoğunlaşmış, daha sonra radyo ve televizyon gibi alanlarda da önemli ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Araştırmaların, elektromagnetik dalgaların çeşitli maddelerle olan etkileşimleri üzerine yönelmesiyle, dalgaların sadece haberleşme alanında değil ve fakat aynı zamanda bazı endüstriyel işlemlerde de kullanılabileceği ortaya çıkmış ve bu yöndeki çalışmalara hız verilmiştir.

Günümüzde; mikrodalga enerjisi, mikrodalga fırınlar, plastik, lastik, beton, cam seramik, metalurji, gıda, tarım vb. endüstriyel alanlarda kurutma, kızdırma, kalsinasyon, sinterleştirme gibi termal işlemlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Elektromagnetik enerjinin klasik enerjilere göre önemli avantajları; enerjinin maddenin içine kadar nüfuz ederek endüstriyel işlemin daha aktif ve hızlı yapılmasını sağlaması, sistemlerin kolaylıkla otomatize edilebilmesi, optimum şartlarda klasik sistemlere nazaran enerji ve zaman tasarrufu sağlaması ve bunun sonucunda enerji kaybının minimum olması, uzaktan etki yapması, enerjiyi malzemeye taşıyan doğrudan bir aracın bulunmaması, kullanılan ortamda kirlenme olmadığından sistemin daha sağlıklı ve temiz olarak kullanılabilmesi ve sistemlerin kesikli ve sürekli olacak şekilde esnek olarak uygulanabilmesi sayılabilir.

Kimya alanında, özellikle, son 20 yıldır yapılan yoğun çalışmalar sonucunda, uluslararası alanda “**Mikrodalga Kimyası**” adı ile yeni bir bilimsel faaliyet ve çalışma alanı oluşmuş, yepyeni kimyasal sentezler gerçekleştirilmiş ve bu sentezlerde mikrodalga enerjisinin kullanılmasının zaman ve verim açısından üstünlükleri gözlenmiştir. Mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini; termal ve atermal etkiler şeklinde açıklamaya çalışan değişik hipotezler ileri sürülmüş, fakat bu konuda henüz ortak bir fikir oluşmamıştır.

1. Elektromagnetik Dalgalar

Elektromagnetik enerjiyi; kısaca elektrik ve magnetik alan tesiriyle enerjinin dalgalar halinde taşınması olarak tanımlayabiliriz. Gamma, X, morötesi, görünür ışık, kızılötesi, mikro ve radyo dalgaları, sıra ile azalan frekansda (büyüyen dalga boyunda) elektromagnetik dalgalara verilen özel adlardır

19. asrın başlarında İngiliz Fizikçisi Faraday, değişken magnetik alanın elektriksel alan ve değişken elektriksel alanın da magnetik alan oluşturduğunu bulmuş, böylece bugünkü elektromagnetik dalga teorisinin temelini atmıştır. 1864 yılında, Maxwell elektromagnetik dalga teorisini bilimsel yöntemlerle ortaya koymuştur. 1877 yılında, Rayleigh çok yüksek :frekanslı elektromagnetik dalgaların borulardan iletilebileceğini öne sürmüştür. Yine 1877 yılında Hertz kıvılcımlı bir jeneratör kullanarak dalga boyu 60 cm' ye inen mikrodalgaları üretebilmiş ve bunların optik özelliklere sahip olduğunu ispatlamıştır. 1921 yılında A.W.Hull Magnetronu bulmuştur. Daha sonra 1939 yılında Varian kardeşlerin klistronu yapmaları ile mikrodalgaın üretilmesi konusunda büyük gelişme kaydedilmiştir. 1940'lı yıllardan sonra çeşitli maddelerin yüksek frekanslı elektromagnetik alandaki davranışlarının ve dielektrik özelliklerinin araştırılmasına başlanmıştır. Böylece, yüksek ve çok yüksek :frekanslı elektromagnetik enerjinin telekomünikasyon amaçlı kullanımları dışında özellikle birçok endüstriyel işlemlerde de kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Bu arada, frekans karışıklığını önlemek üzere, uluslararası frekans dağılımının tespiti için Birleşmiş Milletlere bağlı ve merkezi Cenevre'de bulunan UIT (Union International des Telecommunications) teşkilatı kurulmuştur.

Çok yüksek frekansların üretilmesi çalışmalarının yanı sıra iletilmesi ve yayınımlı konusunda da sürekli çalışmalar yapılmış, verici ve alıcı cihazlar ile antenler arasındaki bağlantılar için koaksiyal kablolar ve iletim boruları (dalga kılavuzu) geliştirilmiş, değişik tipte antenlerden yararlanılmıştır. Mikrodalga fırın, 1945 yılında Prey Spencer Raython tarafından icat edilmiş, 1950 yılında ABD' de, bu alanda ilk patent alınmış ve ilk ticari mikrodalga fırın, 1947 yılında görülmüştür.

Günümüzde artık magnetron ve klistron gibi çok yüksek frekanslı lambaların kullanılmasının yanı sıra, Carcinitron gibi daha yeni lambaların yapımı ile 1000000 MHz (0.3 mm dalga boyu) frekans sınırlarına kadar çıkılabilmektedir. Böylece, mikrodalga değişik hizmetlerde kullanılmasından dolayı önemli bir bilim haline gelmiştir.

2. Mikrodalga Isıtma

Mikrodalga elektrik alanın yön değiştirmesi, dielektrik polarizasyonun da yön değiştirmesine sebep olur. Atomik ve elektronik polarizasyon ile depolarizasyon; mikrodalga elektrik alan yön değiştirmesinden daha hızlı bir zamanda gerçekleşir. Bu nedenle dielektrik ısıtma etkisine katkıda bulunmaz (atomik polarizasyon ve elektronik rezonans frekansı sırasıyla ultraviyole ışınlarından, görünür ve kızılötesi frekansları içindedir). Molekül içindeki sürekli dipollerin yönelme zamanı, mikrodalga alanındaki elektrik alanın yönelme zamanı ile aynıdır. Mikrodalga alanında; faz içinde dipoller ters elektrik alanı ile birlikte aynı hizaya döner. Dipolar polarizasyonun derecesi, dipol momentin gücü, alanın enerjisi ve dipolün devinimine (mobilité) bağlıdır. İç yüzeydeki polarizasyon; iletken parçacıklar, homojen maddedeki yalıtkan ortam içinde asılı durduğunda, dielektrik ısınmaya yardım eder. Kondüksiyon ve dielektrik polarizasyon maddenin mikrodalga ısınmasına sebep olurlar.

Dipolar bir madde mikrodalga ışımasına maruz bırakıldığı vakit, moleküller daha yüksek rotasyonel ve vibrasyonel enerji seviyelerine doğrudan uyarılmaz. Madde tarafından absorbe edilen enerji maddenin iç enerjisini artırır. Bu iç enerji, ısıtma metodundan bağımsız bir şekilde, titreşim, vibrasyonel ve rotasyonel enerjileri arasında paylaşılır.

Elektromagnetik dalgalar, herhangi bir ikinci etki ve radyoaktivite tesiri göstermezler. Yani akım kesildiği zaman, elektromagnetik enerjinin etkisi ortadan kalkar. Elektromagnetik enerjinin ısıya dönüşmesi, yalnız malzemenin kapladığı hacim içinde hasıl olur ve civarı soğuk kalır. Başka bir deyişle, ısıya dönüşen elektrik miktarı ancak malzemeyi ısıtmakta harcanmış olur, ve böylece, klasik ısıtma

işlemleri ile mukayese edildiğinde, elektromagnetik enerjinin kullanılmasının çoğu hallerde enerji tasarrufu sağladığı ortaya çıkmış olur. Bu olay ısıtılan malzeme ne kadar ısısal yalıtıcı ise, o kadar geçerlidir. Bazı besin maddelerinin ısıtılmasında ve kurutulmasında sıcak hava gibi klasik sistemler yerine elektromagnetik enerjinin kullanılmasının diğer bir önemi, enerjinin elektromagnetik dalgalar halinde malzemenin en derinliklerine kolayca nüfuz etmesi, böylece bütün hacimde homojen bir sıcaklığın elde edilmesidir.

Dielektrik bir madde alternatif elektrik alanına maruz bırakıldığında, maddedeki dipoller elektrik alanı ile kendilerini yönlendirmek isterler. Dipollerin hareket miktarları maddenin iç kuvvetlerine bağlıdır. Dipol momentine zıt hareket eden iç sürtünme, ısınmaya sebep olur. Alternatif elektrik alanında; moleküllerin hareketi kolay ise, moleküller arasındaki sürtünme ve dolayısıyla ısı üretimi azdır. Eğer sürtünme fazla ise, daha fazla ısı üretimi olur.

Mikrodalgalar ile enerji transferi klasik ısıtmada olduğu gibi kondüksiyon veya konveksiyon yolu ile değil, dielektrik kayıplar ile olur. Maddeler mikrodalga enerjisini başlıca 2 ana mekanizma ile alırlar.

- Dipol rotasyon (dönme)
- İyonik kondüksiyon.

Dipol rotasyon sürekli veya indüklenen dipollere sahip olan moleküllerin ısıtımının elektrik alan bileşeni ile sıraya konmasını sağlar. 2450 MHz' de alan saniyede $4,9 \times 10^9$ kez salınır (titreşir). Ve moleküllerin ahenkli hareketleri ısı üretir. Dipol rotasyon içerisinde ısı üretiminin etkinliği numunenin karakteristik dielektrik dinlenme süresine bağlıdır.

İkinci mekanizma olan iyonik kondüksiyon, salınan (titreşen) elektrik alan ile çözünen iyonların hareketidir. Isı üretimi bu iyonların boyu, şarjı ve kondüktivitesine bağlı olan ve çözücü ile oluşan sürtünme kayıplarından dolayısıdır. Yüksek dielektrik sabitine sahip olan bileşikler (su, etanol, asetonitril) mikrodalga ışıması altında hızlı bir şekilde ısınma eğilimindedirler. Hal böyle iken, düşük polar yapıdaki maddeler (aromatik ve alifatik hidrokarbonlar) veya net dipol momenti olmayan bileşikler

(CO₂, dioksan, CCl₄) ve yüksek oranda düzenli materyaller mikrodalga ışımayı çok az absorblarlar.

Özetle, mikrodalgalar;

- Proses hızı klasik metotlardan daha hızlıdır.
- Kimyasal maddeleri direkt olarak ısıtır.
- Karışımlarda seçici ısıtma sağlar.
- Mikrodalga ekipmanları otomatik sistemlerle kolaylıkla adapte edilebilir.
- Güç seviyesi elektronik olarak görülebilir.
- Klasik ısıtmanın aksine, sıcaklık gradienti üreten volumetrik bir prosestir.
- Kor kısmı yüzeyden daha sıcaktır.
- Kayıp faktörü, sıcaklık, belirli bir kritik sıcaklığa ulaştığı zaman çok hızla yükselir. Bu durum mikrodalga ile ısıtılan maddede sıcaklıkta ani bir yükselme meydana getirir.
- Isıtma doğrudan ve merkezdendir.
- Enerji elektromagnetik dalgalarla taşındığından ortamda enerji kaybı meydana gelmez.
- Maddede sıcaklık gradienti minimum olur.

Örneğin bir madde içerisinde en fazla su içeren bölümler daha fazla ısınır. Suyun elektromagnetik enerjiyi yutma gücü çok fazla olduğundan, malzemenin nemli olan bölgelerinde enerji yutulması dolayısı ile sıcaklık artışı daha fazla olacaktır.

Mikrodalgayı geçiren veya kayıp değerleri düşük maddelerin ısıtılmasında 2 ana zorluk söz konusudur. Madde temelde mikrodalgayı geçirdiği için, bu maddelerin proses sıcaklıklarına ısıtılmaları için oldukça fazla güç harcanır. Ayrıca; düşük kayıplı seramiklerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklık ile üstel olarak değişir. Termal kaçaklarda, maddenin sıcaklığı kontrolsüz olarak artar, maddenin sıcaklığı kritik sıcaklığa ulaşır. Buna rağmen, bu kritik sıcaklık genellikle arzu edilen proses

sıcaklığından düşüktür. Bütün bu zorlukların üstesinden gelinebilmesi için uygun bir metot, yüksek kayba sahip maddelerle ile düşük kayba sahip seramikleri çevrelemektir. Bunlar, mikrodalga ışımayı hızlı bir şekilde absorbe edebildikleri için, düşük kayıplı malzemeyi kondüksiyon ile ısıtır ve daha az güç harcanmasına sebep olurlar. Araştırmalar, yüksek kayıplı bir madde kullanıldığı zaman, termal kaçakların olduğu kritik sıcaklığın arttığını göstermiştir. Bu işlem, bir yandan termal kaçaklardan korunurken bir yandan da düşük kayıplı malzemenin arzu edilen proses sıcaklığına ısıtılmasını sağlar.

3. Mikrodalga Kimyası

Mikrodalga enerjisinin bilimsel çalışmalara ışık tutmaya başlaması ile birlikte, mikrodalga enerjisi kimya alanında da kendine yeni bir uygulama sahası bulmuştur. Mikrodalga ile yapılan çalışmaların ilk günlerinde, reaksiyonlar ticari mikrodalga fırınlarda yapılırdı. Işımanın odaklanmış olması, güç ve sıcaklık kontrollerinin yapılmasını sağlayan ve bunların yapılmasına imkan tanıyan yeni cihazların geliştirilmesi ile şu anda reaksiyonlar daha uygun ortamlarda yapılmakta ve deneysel şartların modifiye edilme ihtiyacı olmaksızın bu reaksiyonlar yürütülmektedir. Mikrodalga Kimyası alanında ele alınan temel konulara örnek olarak

- Maddelerin dielektrik özelliklerinin tespiti,
 - İnorganik kimya, organik kimya ve çözünme reaksiyonlarının mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirilmesi,
 - Mikrodalga enerjisinin katalitik etkisi,
 - Polimerler ve kompozitleri üzerine mikrodalga enerjisinin etkileri,
 - Biyokimya, doğal ürünler ve çevre üzerine olan etkiler,
 - İnorganik ve seramik bileşiklerinin mikrodalga enerjisi ile muamelesi,
- Verilebilir.

Karakteristik olarak mikrodalgalar, reaksiyon süresinde belirli azalmalar sağlamak suretiyle polar maddelerin hızlı bir şekilde ısınmasını sağlar, ve klasik ısıtmadan elde edilen çalışmalara nazaran daha kolay çalışmalar ve daha açık reaksiyonlar verir. Çoğu zaman daha yüksek verimlerle reaksiyonları sonuçlandırır.

Hızlı ısınma şeklinde izah edilemeyen bazı sonuçların mevcudiyeti, değişik yazarlar tarafından **mikrodalga etkisi** olarak ortaya konmuştur. Dolayısıyla; reaksiyonlarda meydana gelen reaktivite ve seçicilik değişimlerinin hızı spesifik mikrodalga etkisi ile izah edilebilir, ve sadece termal etki ile izah edilemez şeklinde yorumlar yapılmıştır.

Bu spesifik mikrodalga etkisinin yeterli bir açıklaması şimdiye kadar gerçekleşmemiştir. Genel olarak, hız artışları aşağıdaki sebeplere dayandırılmaktadır.

- Sıcak noktalardan dolayı reaksiyon hızındaki artışı (lokalize olmuş ısıtma etkisi)
- Süper ısıtmadan dolayı reaksiyon hızındaki artış (süper ısıtma etkisi)
- Organik moleküllerin geliştirilmiş (düzenlenmiş) taşınım özelliklerinden dolayı reaksiyon hızındaki artış (difüzyon artışı)
- Seçici ısıtmadan dolayı reaksiyon hız artışı (aktif yan ısıtma, heterojen kataliz)
- Kimyasal reaksiyonun seçiciliğinin değişiminden kaynaklanan hız artışı (hızlı ısıtma)

Ayrıca mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığına dair düşünceler de vardır. Bunların genelde dayandıkları temel şudur: Spesifik mikrodalga aktivasyonu gerçekte eşsiz bir etkileşme, reaksiyon veya aktivasyona, mikrodalga ışımaya temel teşkil eder. Termal olmayan mikrodalga etkisi hakkındaki bazı spekülasyonlar, mikrodalga'nın 2450 MHz' de rotasyonel davranışı meydana getirebileceğine dair çok büyük bir yanlış anlaşılardan kaynaklandığı belirtilmektedir. Bu görüşe göre bir bileşik 2.45 GHz' deki mikrodalgayı absorbe ederse, sıcaklığının yükselmesinden dielektrik ısıtma sorumludur ve ışıma molekülü daha yüksek vibrasyonel veya rotasyonel enerji seviyesine direkt olarak getirmez. Üstelik, 2.45 GHz' de mikrodalga ile gelen enerji 0.3 kcal/mol seviyesinde olup kimyasal zincirleri bölmek için çok küçük olduğu belirtilmiş ve eğer kinetikte verimi ve seçiciliği iyileştirmede sonuçlanan bazı klasik olmayan etkilerin olabileceği düşünüldüğü takdirde, doğru mikrodalga aktivasyona ulaşılabileceği ifade edilmiştir.

Mikrodalga enerjisinin klasik enerjilere göre önemli avantajlar içerdiği açıktır. Bunlar içerisinde enerjinin materyal içerisine nüfuz etmesi, sistemlerinin kolaylıkla kurulabilmesi, optimum şartlarda klasik sistemlere göre enerji ve zaman tasarrufu sağlaması, uzaktan etki yapması, enerjiyi doğrudan doğruya materyale ileten bir araç olmaması ve işlemlerinin kesikli ve sürekli yapılabilmesi sayılabilir.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum’ da doğan Hikmet OKKAY ilk öğrenimi İstanbul Cevizli İlkokulu’ nda, orta öğrenimini Çakabey İlköğretim Okulu’ nda ve lise öğrenimini Maltepe Lisesi’ nde 1998 yılında başarı ile bitirdikten sonra aynı yıl Erzurum Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimini almaya başladı ve 2004 yılında aynı enstitüde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir.