

## Hidrotermal yöntemle biyokütleden değerli kimyasalların eldesi

**Ali Sınağ<sup>1</sup>, Burçin Uskan<sup>2</sup> ve Selen Gülbay<sup>3</sup>**

**Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü  
06100 Beşevler - Ankara**

[sinag@science.ankara.edu.tr](mailto:sinag@science.ankara.edu.tr)<sup>1</sup>, [buskan@science.ankara.edu.tr](mailto:buskan@science.ankara.edu.tr)<sup>2</sup>, [gulbay@science.ankara.edu.tr](mailto:gulbay@science.ankara.edu.tr)<sup>3</sup>

### Özet

Bu çalışmada biyokütle olarak alınan mısır tanelerinin kritik üstü su ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ve katı fazların çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu yapılarak bileşenlerin oluşma ve parçalanmasına sıcaklık, katalizör cinsi gibi deney şartlarının etkisi incelenmiştir. Deneylerde mısır, kritik altı (225°C, 300°C) ve yakın kritik (375°C) koşullarda katalizör olmaksızın ve ayrıca yakın kritik koşullarda 3 farklı katalizör (HZSM-5, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve silika destekli Ni) varlığında hidrotermal dönüşüm işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonucunda ele geçen sıvı fazların içerisindeki asitler (asetik asit, formik asit, glikolik asit vb), aldehitler (asetaldehit, formaldehit vb), fenoller (fenol türevleri, o-kresol, m-kresol vb.), furfuralar (furfural, metil furfural, hidroksimetil furfural vb.) HPLC ile tayin edilmiştir. Sıvı fazın toplam organik karbon (TOC) içeriği de belirlenerek % C içeriği hesaplama ile bulunmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen katı faz için FTIR analizi yapılarak yapıda yer alan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilmiştir. Katı faza ayrıca SEM analizi uygulanarak dönüşüm esnasında katı yüzeyinde meydana gelen değişimler gözlenmiştir. Çalışmanın sonuçları karbonhidrat ve protein içeren çok sayıda biyokütlenin sulu fazda dönüşüm mekanizmalarına ışık tutması açısından önem taşımaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Mısır tanesi, süperkritik ekstraksiyon, biyokütle, katalizör

### Abstract

Aqueous and solid phases obtained by supercritical water extraction of Corn grains as biomass were characterized by various methods in the present study. Effect of the experimental conditions such as temperature, catalyst type on the formation and degradation pathways of the intermediates was investigated. In the experiments, corn grains were subjected to sub- and supercritical water extraction in the presence of catalysts such as HZSM-5, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Ni on SiO<sub>2</sub>. Uncatalysed experimental runs were also conducted. Amounts of Acids (Acetic, formic, glycolic etc.), aldehydes (acet- and formaldehyde), phenols (phenol derivatives such as o-cresol, m-cresol etc.), furfurals (furfural, methylfurfural, hydroxymethyl furfural) found in the aqueous phases were determined by HPLC. Total organic carbon (TOC) contents of the aqueous phases were also determined and the carbon content (in %) of the aqueous phases was calculated with the help of TOC values. Solid phase obtained at the end of the experiments was also subjected to FTIR and SEM analysis in order to gain more information about the type of the functional groups and the morphology of the solid structure. The results of this study have an importance in view of the identification of the conversion mechanism of the various carbohydrate and protein containing biomass in the hydrothermal conditions.

**Key words:** Corn grain, supercritical extraction, biomass, catalyst

## 1. GİRİŞ

Enerji için günümüzde kaynağı tükenmekte olan fosil yakıtlardan farklı olarak, tükenmeyen kaynaklardan üretilen yenilenebilir enerji kullanımı artmaktadır. Bunlara örnek olarak biyokütle, jeotermal, rüzgar ve güneş enerjisi verilebilir. Günümüzde fosil yakıtların yakılması sonucu açığa çıkan gazların çevre dengesine olan olumsuz etkileri ve bu kaynakların gittikçe azalması, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesini ve üretilmesi gereğini doğurmuştur. Yenilenebilir enerji teknolojileri çevreyi fosil yakıtların kullanıldığı enerji teknolojilerinden daha az etkiler. Enerji kaynağı olarak biyokütle, yenilenebilir ve bol bulunan bir kaynaktır. Biyokütle mevcut enerji kaynaklarının çok düşük seviyelerde olduğu Türkiye gibi gelişmekte olan ülkeler için de büyük bir potansiyeli olan bir seçenektir. Ayrıca biyokütle fotosentez yoluyla atmosferdeki karbondioksiti sabitlediğinden küresel ısınma ile mücadelede önemli rol oynamaktadır. Biyokütle olarak, odunsu maddeler, şeker kamışı, şeker pancarı, mısır gibi pek çok değişik bitki yetiştirilebilir.

Mısır tabiatın en ilgi çekici şekilde enerji depolayan bitkilerinden birisidir. Bir gramdan daha hafif olan mısır tohumundan yaklaşık 3-5 ay gibi kısa bir vejetasyon periyodunda 500-700 adet tohum meydana gelebilmektedir, dolayısıyla bu tespit birim alandan elde edilecek veriminin en güzel ifadesidir. Bu olumlu özelliklerinden dolayı mısır ülkemiz tarımında önemli bir yer işgal etmektedir. Mısır ülkemizde tahıllar arasında ekim alanı ve üretim bakımından üçüncü sırada yer almaktadır [1].

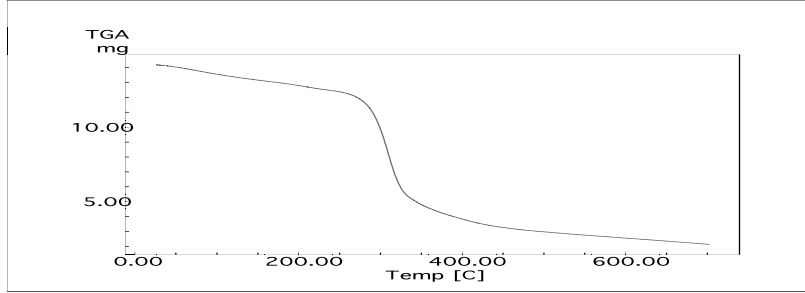
Mısır taneleri protein, yağ, karbohidrat ve selüloz içermektedir. Ayrıca vitamin ve mineral de ihtiva etmektedir. Genel olarak mısır bitkisinde ortalama % 9,6 oranında protein, % 4,9 oranında yağ, % 19 oranında karbohidrat, % 2,5 oranında selüloz bulunmaktadır [1,2].

Protein, karbohidrat ve yağ içeren maddelere model olarak alınan mısırın kritik altı ve yakın kritik su ekstraksiyonundan elde edilen çok sayıda değerli kimyasalın oluşma ve bozunmasına etki eden şartları ortaya koyması açısından bu çalışmanın sonuçları mısır ile benzer yapıda bulunan bir çok biyokütleden bu kimyasalların eldesi için literatürde bir boşluğu doldurmasının yanı sıra ülkemiz biyokütle potansiyelinin büyüklüğü açısından da uygulamada önem taşımaktadır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneyler 1 mm'lik elekten geçirilmiş mısır taneleri ile 1 L hacminde bir otoklava ve bilgisayar kontrollü sıcaklık sistemine sahip kritik üstü ekstraksiyon sisteminde yapılmıştır. Mısır taneleri öğütülerek nem ve kül miktarı belirlenmiştir (% 12,52 nem, % 1,32 kül). Deneylerde katalizör olarak zeolit (Tip: HZSM-5 ACROS ORGANİCS CAS: 1318-02-1), silika destekli nikel (ACROS ORGANİCS, %70 wt Nikel % 13 - 19 wt SiO<sub>2</sub>) ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (MERCK) kullanılmıştır. 225°C ve 300°C yapılan ve katalizör kullanılmayan tüm deneylerde otoklava başlangıçta 20 bar azot gazı beslenmiştir. Ancak deney esnasında basınç değerleri 240 bara kadar yükselmediği için okunan en yüksek basınç değeri kabul edilmiştir. Yakın kritik sıcaklıkta (375°C) katalizörsüz yapılan deneylerde 2 bar, katalizörlü deneylerde ise 1 bar azot gazı reaktöre beslenmiş ve deney 240 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Kritik altı 225°C sıcaklıkta katalizörlerle yapılan deneylerde reaktör 20 bar azotla beslenmiştir. Deney 1 saat süreyle, kütlece % 2'lik 400 mL mısır çözeltisi ile yapılmıştır. Katalizörle yapılan deneylerde % 0,5 (m/m) katalizör kullanılmıştır. Deneye başlamadan önce yukarıda verilen derişimdeki çözelti reaktöre konmuş ve reaktörün gerekli bağlantı işlemleri yapılmıştır. Ortamda bulunan havayı gidermek için azot ile süpürme işlemi yapılmıştır. İstenen basınca ulaşmak için azot beslenmesinin gerektiği durumlarda bu işlem yapılmış ve sistem bilgisayar yardımıyla kontrollü bir şekilde çalıştırılmıştır. Deney süresince sıcaklık ve basınç değerleri düzenli aralıklarla kaydedilmiş ve deney sıcaklığa gelindiğinde deney süresi başlatılmıştır. 1 saat boyunca sabit sıcaklık ve basınçta hidrotermal dönüşüm işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda katı parçacıkları da içeren sıvı faz reaktörden alınarak vakumda süzme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemle sıvı ve katı faz ayrılarak, katı faz 105 °C' de kurutulmuştur. Su fazı içerisindeki furfurallar gibi bileşenler oda sıcaklığında çözüldüğünden, sıvı faz analize kadar geçen süre içerisinde buzdolabında saklanmıştır. Sıvı fazın HPLC ve GC-MS ile incelenmesi sonucu sıvı faz içerisindeki asitler, aldehytler, furfurallar ve fenollerin miktarları belirlenmiştir. Bunun dışında sıvı fazın toplam organik karbon (TOK) içeriği TOK analizörü ile belirlenmiştir. Katı faz için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ve katı fazın yapısındaki fonksiyonel grupların tespiti için de FTIR analizleri uygulanmıştır.

### 3. TARTIŞMA VE SONUÇLAR



Şekil 1. Mısır tanelerinin termogravimetrik analizi

Mısır tanelerinin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen termogramdan da görüldüğü gibi mısır 225°C ve 375°C arasında yaklaşık % 80 - 90 civarında kütle kaybına uğramaktadır. Bu kütle kaybı çoğunlukla yapıda bulunan karbonhidrat ve proteinlerin bozunmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 1. Orijinal mısır tanesi için elementel analiz sonuçları

Element %	C	H	N	S	O
Orijinal Mısır	43,15	6,878	1,94	0,299	47,733

Elementel analiz sonrasında mısırdaki gözlenen N miktarına bağlı olarak, yapıdaki proteinlerin parçalanma ürünleri de analiz sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Sıvı fazda elde edilen ürünlerin analizleri sonucunda oluşan bileşik miktarları gram biyokütle başına miligram oluşan bileşik olarak Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Mısır hidrolizi sonunda elde edilen sıvı fazın analiz sonuçları

Bileşikler	(mg/g)			375°C'de katalizörlü deney (mg/g)		
	225°C	300°C	375°C	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HZSM-5	Silika destekli Ni
Glikoz	0	0	0	0	0	0
Fruktoz	0	0,29	0	0	1,23	0,58
Eritroz	2,75	0	0	3,11	4,18	0,95
Levoglikosan	0,25	0	0	0,7	1,34	0,23
Formik Asit	32,90	0	1,74	0	0	0
Asetik Asit	125,57	68,71	85,99	90,05	84,31	44,75
Levulinik Asit	0	9,6	8,6	5,05	6,46	4,56
Formaldehit	0	0	0	0	0	0
Asetaldehit	0,009	0,003	0,016	0,016	0,041	0,006
5-HMF	44,97	0,04	0	0	0	0
Metilfurfural	0,84	0,19	0,18	0,17	0,21	0,13
Furfural	2,85	0	0	0	0	0
Fenol	0,38	0,96	1,64	2,70	1,07	1,19
o-krezol	0,10	0,17	0,34	0,66	0,72	0,30
p-krezol	0,15	0,25	0,59	0,91	1,02	0,47
m-krezol	0,15	0,25	0,57	0,87	0,97	0,45
4-metoksifenol	1,22	0,50	0,51	0,40	0,46	0,33
% C miktarı	69,06	52,8	47,72	40,46	36,34	40,65

Mısırın yapısında karbonhidratların bulunmasından dolayı hidroliz esnasında sulu fazda ilk olarak monosakkaritler (glikoz, fruktoz vb.) meydana gelir ve daha sonra diğer alt ürünlere parçalanırlar. Sonrasında oluşan glikoz izomerleşme, dehidrasyon ve kondenzasyon reaksiyonları ile diğer ürünleri oluşturmaktadır. Glikoz oluşumu yanında fruktoz ve diğer monosakkaritler de oluşur bunun yanı sıra bir kısım glikoz epimerizasyonla fruktoza dönüşür [2]. Diğer bir bozunma ürünü de furfurallardır. Furfural bileşikleri glikozun epimerizasyonu sonucu fruktozun oluşması ve parçalanmasıyla meydana gelirler [3]. Kararsız ara ürünlerin kondenzasyonu veya halka kapanma reaksiyonları sonucu meydana gelen fenoller furfuralların bozunma ürünlerindedir [4-5]. Mısır tanelerinin analizlerinde fenollerin sıcaklığa göre değişimlerine bakıldığında 375 °C'de fenollerin fazla oluşması bu sıcaklıkta fenollerin oluşumuna neden olan furfuralların daha fazla bozunmasıyla açıklanabilir. Sıcaklığın artmasıyla artış gösteren

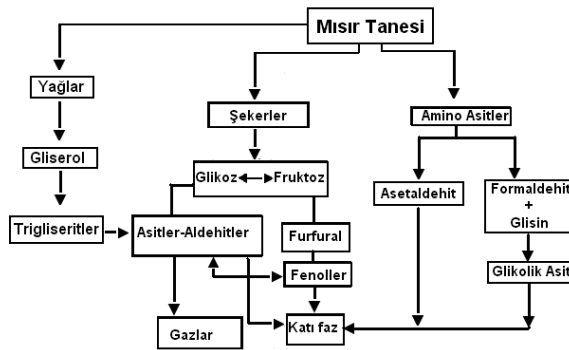
fenoller yakın kritik sıcaklıkta kararlı yapısından dolayı 300°C'ye göre daha az bozunmaya uğramıştır.

Mısır tanesinin yapısında bulunan protein; yüksek sıcaklık ve yüksek basıncın etkisiyle bozunarak amino asitleri oluşturmaktadır. Amino asitlerin bozunma reaksiyonlarında iki aşama vardır; dekarboksilasyon ile karbonik asit ve aminlerin oluşumu; deaminasyon ile de organik asitlerin oluşumu.

Mısırın yapısında bulunan diğer bir yapı ise yağlardır. Yağlar uzun zincirli karboksilik asitler ve gliserolün triesterleridir [6]. Oluşan yağ asitleri de kritik altı ve yakın kritik sıcaklıklarda suyun çözücü özelliği sayesinde organik asitler meydana getirirler. Yağ asitlerinin dekarboksilasyon reaksiyonu sonucunda ortamda asetik asit ve düz zincirli alkan yapıları oluşur.

Katalizörlerin etkisine bakıldığında ise silika destekli Nikelin özellikle asetik asit gibi kararlı bir bileşiğin bozunarak gaz oluşumuna yol açması, gözenekli yapıya sahip HZSM-5'in mikro ve makro gözeneklerine mısır yapısındaki büyük moleküllerin girememesinden dolayı önemli bir katalitik etki göstermemesi ve  $K_2CO_3$  varlığında ise bileşenlerin gaz ürünlere dönüşümünün arttığı gözlemlenmiştir. Bu gözlem katalizörler varlığında sulu fazın karbon içeriğindeki azalma ile de desteklenmektedir.

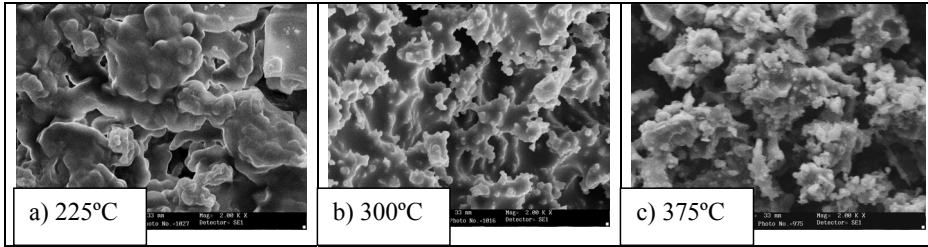
Mısır tanelerinin hidrotermal dönüşümündeki ürünlerin oluşma ve bozunma mekanizmaları Şekil 3'de özetlenmiştir.



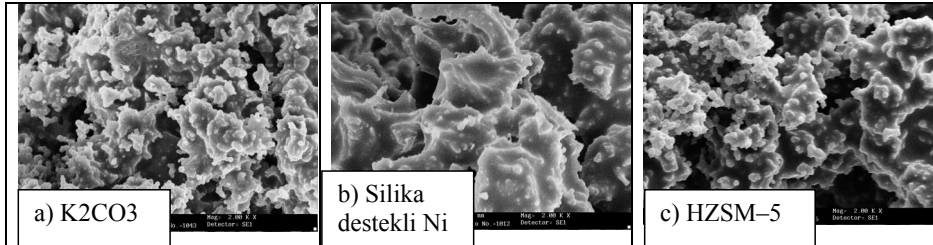
Şekil 3. Mısır tanesinin hidrolizi sonucunda oluşan ürün şeması

Mısır tanelerinin kritik altı ve yakın kritik sıcaklıkta katalizörsüz ve katalizörle yapılan hidrotermal dönüşümleri sonrasında elde edilen katı fazların morfolojik yapıları

SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 4 ve 5). Biyokütle dönüşümü sonucunda elde edilen katı fazlar gözenekli yapıya sahip maddelerdir. Bu gözeneklerin oluşumu dönüşüm esnasında uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması sonucunda meydana gelir. Bunun yanı sıra çözünebilen karbonhidratlar katı faz yüzeyinde dağınık formlar meydana getirerek gözenek yapısını oluştururlar [7]. Katı fazın oluşurken gözeneklenmesi olayına hidrotermal karbonizasyon denir [8]. Hidrotermal karbonizasyon sonucunda karbonhidratların çözünmesi ve karbon partiküllerinin yüzeye dağılması gözlenir. Oluşan katı fazlar meydana getiren durumlar genellikle parçalanmayan fenoller, furfuralların dönüşmeyen kısımları ve asetik asidin nikel katalizörüyle verdiği reaksiyonlardır. SEM analizleri sonucunda elde edilen görüntülerde yüksek sıcaklık ve basınçta mısırın yapısında önemli değişiklikler olmuştur. Kritik altı sıcaklıklarda yapıda daha az gözenekli yapı bulunurken yakın kritik sıcaklıktaki dönüşüm sonrasında ele geçen katı fazın SEM görüntüsünde ise daha pürüzlü ve fazla gözenekli bir yapı meydana gelmiştir (Şekil 4). Mısırın 375°C'de katalizör varlığında yapılan hidrotermal dönüşümünde ise elde edilen katı fazların morfolojisinde belirgin olarak gözlenen en önemli fark silika destekli Ni katalizörünün ortamdaki erime, yumuşama ve kaynaşmayı fazlaştıran en az gözenekli katı yapısını oluşturmasıdır. Asidik katalizör olan HSZM-5 varlığında ise katı faz yüzeyinde en fazla gözenekli ve mikro küresel yapılar gözlenmiştir. Bu durum koklaşmaya sebep olan fenol ve furfural dönüşümünün az olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. Mısırın hidrotermal dönüşümünden ele geçen katıların SEM sonuçları



Şekil 5. 375°C'de katalizörler varlığında ele geçen katıların SEM sonuçları

Sonuç olarak mısırın özellikle kritik altı su ekstraksiyonu sonucunda elde edilen sıvı ürün içerisinde endüstri için önemli olan kimyasallar bulunurken ele geçen katılardan bazıları da gözenekli olmalarından dolayı endüstride adsorbsiyon amaçlı kullanılma potansiyeli taşımaktadır.

#### 4. TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı 106M412 nolu proje ile destekleyen TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubuna teşekkürlerimizi sunarız.

#### 5. KAYNAKLAR

1. Sade, B., (1987) "Çumra İlçesi Sulu Şartlarında Bazı Melez Mısır Çeşitlerinin Önemli Zirai Karakterleri Üzerinde Araştırmalar". Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Konya.
2. Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R., Arai, K., (1997) "Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2025-2030.
3. Antal, M.J., Mok, Jr.W.S.L., (1990) "Mechanism of Formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and Sucrose". *Carbohydrate Research*, 199, 91.
4. Appell, H.R., Fu, Y.C., Friedman, S., Yavorsky, P.M., Wender, I., (1971) "Bureau of Mines Report of Investigations". 7560.
5. Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T., Varhegyi, G., (1997) "Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate: products distribution at different reaction temperatures". *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 30, (1), 186.
6. Watanabe, M., Iida, T., Inomata, H., (2006) "Decomposition of a Long Chain Saturated Fatty Acid with Some Additives in Hot Compressed Water". *Energy Conversion and Management*, 47, 33, 44-3350.
7. Karayıldırım, T., Sinağ, A., Kruse, A. (2008) "Char and Coke Formation as Unwanted Side Reaction of the Hydrothermal Biomass Gasification". *Chem. Eng. Technol.* 31, No:11, 1561-1568.
8. Titirici, M.M., Thomas, A., Antonietti, M. (2007) *New J. Chem.* 31, No:6, 787.