

**BİYOKÜTLEDEN KARBON MALZEMELERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**2017
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ**

Öznur BAĞ

**BIYOKÜTLEDEN KARBON MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Öznur BAĞ

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Aralık 2017**

Öznur BAĞ tarafından hazırlanan “BİYOKÜTLEDEN KARBON MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Kubilay TEKİN
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 15/12/2017

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)



Üye : Doç. Dr. Kubilay TEKİN (KBÜ)



Üye : Doç. Dr. İlknur DURUKAN TEMUGE (HÜ)



...../...../2017

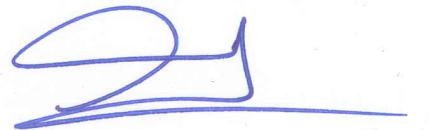
KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Filiz ERSÖZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü V.



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Öznur BAĞ



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLEDEN KARBON MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Öznur BAĞ

Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Kubilay TEKİN

Aralık 2017, 57 sayfa

Bu çalışmada, çevre dostu ve sürdürülebilir malzemelerin üretimi için lignoselülozik biyokütle olan meşe talaşından iki farklı yöntemle karbon malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk yöntemde hidrotermal karbonizasyon ile 175, 200 ve 225 °C sıcaklıklarda 12, 24, 48, 60, 72 saat reaksiyon sürelerinde karbon malzemeler elde edilmiştir. İkinci yöntemde ise piroliz yöntemiyle 600 ve 800 °C’de kimyasal aktivasyon ile aktif karbonlar elde edilmiştir. Aktivasyon ajanı olarak ağırlıkça % 25, 50 ve 100 oranlarında potasyum hidroksit (KOH) kullanılmış, ultrasonik banyoda 4 saat süresince biyokütleyle emdirilmiştir. Elde edilen karbon malzemelerin karakterizasyonları Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR), elementel analiz, Brunauer - Emmett - Teller (BET) yüzey alanı ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Tüm sürelerde sıcaklığın artmasıyla birlikte hidrotermal karbon (HTC) miktarı azalmıştır. Meşe talaşının toplam BET yüzey alanı 1,50 m²/g iken elde edilen HTC’lerin BET yüzey alanları 15-23 m²/g arasında

değişiklik göstermektedir. 225 °C, 12 saat reaksiyon süresinde elde edilen HTC'nin BET yüzey alanı 21,75 m²/g'dır. Hem KOH oranı hem de sıcaklık aktif karbon verimlerini önemli ölçüde etkilemiştir. Her bir sıcaklıkta KOH oranının artmasıyla aktif karbon verimleri azalmıştır. Ayrıca aynı kimyasal emdirme oranlarında sıcaklığın artmasıyla da aktif karbon verimleri azalmıştır. 600 °C'de elde edilen tüm aktif karbonların BET yüzey alanları düşük olup en yüksek BET yüzey alanı 800 °C'de % 50 KOH oranında 1661,97 m²/g olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Sözcükler : Biyokütle, yenilenebilir malzemeler, hidrotermal karbon, piroliz, aktif karbon.

Bilim Kodu : 201.1.004

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CARBON MATERIALS FROM BIOMASS

Öznur BAĞ

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Kubilay TEKİN

December 2017, 57 pages

In this study, the production of carbon materials was carried out in two different ways from oak wood, a lignocellulosic biomass for the production of environmentally friendly and sustainable materials. In the first method, carbon materials were obtained at the reaction times of 12, 24, 48, 60, 72 hours at 175, 200 and 225 °C by hydrothermal carbonization method. In the second method, activated carbons were obtained by chemical activation at 600 and 800 °C by pyrolysis method. Potassium hydroxide (KOH) was used as the activating agent, and the biomass was impregnated with KOH at the percentage of % 25, 50 and 100 for 4 hours in an ultrasonic bath. The characterizations of the obtained carbon materials were performed by Fourier transform infrared (FT-IR), elemental analysis, Brunauer - Emmett - Teller (BET) surface area and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The HTC amount decreased with the increase in temperature for all reaction times. While the total BET surface area of oak wood sawdust is

1.50 m²/g, the BET surface areas of HTC's vary between 15-23 m²/g. The BET surface area of HTC obtained at 225 °C for 12 hours is 21.75 m²/g. Both the KOH ratio and the temperature significantly influenced the activated carbon yields. Activated carbon yields were reduced by increasing the KOH ratio at each temperature. In addition, with the same chemical impregnation ratios, the activated carbon yields decreased with increasing temperature. The BET surface areas of all activated carbons obtained at 600 °C are low and the highest BET surface area is obtained as 1661.97 m²/g at 50 % KOH at 800 °C.

Key Word : Biomass, renewable materials, hydrothermal carbon, pyrolysis, activated carbon.

Science Code : 201.1.004

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana yol gösteren, bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren ve beni destekleyen, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum tez danışmanım ve çok değerli hocam Doç. Dr. Kubilay TEKİN'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

İlgi ve yardımlarını gördüğüm sayın hocalarım Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ'e, Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKALIN'a, Uzman Koray ALPER'e ve Biyoenerji Araştırma Grubu'nun tüm üyelerine teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bugüne kadar maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sabırla yanımda olan, ilgi ve alakasını eksik etmeyen, bu hayattaki en büyük mutluluğum ve destekçim olan annem Azime KÜÇÜKYILMAZ'a, beni her zaman destekleyen abim Özer BAĞ'a ve eşi Funda BAĞ'a özel teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
BİYOKÜTLE.....	4
2.1. BİYOKÜTLENİN KİMYASAL YAPISI	6
2.2. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNİKLERİ	8
2.1.1. Piroliz.....	8
2.1.2. Hidrotermal İşlem.....	9
BÖLÜM 3	11
KARBON MALZEMELER	11
3.1. HİDROTERMAL KARBON (HTC)	11
3.2. AKTİF KARBON	14
3.3. LİTERATÜR TARAMASI.....	16
3.3.1. Hidrotermal Karbon (HTC)	17
3.3.1. Aktif Karbon.....	19
BÖLÜM 4	22

	<u>Sayfa</u>
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
4.1. HAMMADDE VE KİMYASALLAR.....	22
4.2. BİYOKÜTLEDEN HTC ÜRETİMİ	22
4.3. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ.....	23
4.4. ANALİZLER.....	24
4.4.1. Hammaddenin Kısmi Ve Kimyasal Bileşen Analizi	25
4.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)	25
4.4.3. Fourier Dönüşümlü Infrared (FT-IR) Analizi.....	26
4.4.4. Elementel Analiz	26
4.4.5. Yüzey Alanı Analizi	26
4.4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM).....	26
BÖLÜM 5	27
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	27
5.1. BİYOKÜTLE ANALİZİ.....	27
5.2. BİYOKÜTLEDEN HTC ÜRETİMİ	30
5.3. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ.....	38
BÖLÜM 6	47
SONUÇLAR	47
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Kimya endüstrisinin hammadde kaynaklarına dayalı tarihi ve perspektifi.....	2
Şekil 2.1.	Biyokütle ve çeşitli katı yakıtlar için van Krevelen diyagramı.....	4
Şekil 2.2.	Lignoselülozik biyokütlenin yapısı.....	7
Şekil 2.3.	Suyun basınç-sıcaklık faz diyagramına göre hidrotermal işlem bölgeleri.....	10
Şekil 3.1.	Selülozdan HTC üretiminin şematik gösterimi.....	12
Şekil 3.2.	D-glukozun hidrotermal karbona dönüşmesi için önerilen mekanizma.....	13
Şekil 3.2.	Aktif karbonun gözenek yapısının şematik gösterimi.....	14
Şekil 4.1.	Hidrotermal karbon üretiminde kullanılan reaktör.....	23
Şekil 5.1.	Meşe talaşı için TGA eğrisi.....	28
Şekil 5.2.	Meşe talaşının FTIR spektrumu.....	29
Şekil 5.3.	Meşe talaşının SEM görüntüleri.....	29
Şekil 5.4.	Meşe talaşından 175, 200 ve 225 °C’de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı fazların toplam karbon (TC) miktarları.....	30
Şekil 5.5.	Meşe talaşından 175 °C’de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları.....	33
Şekil 5.7.	Meşe talaşından 225 °C’de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları.....	34
Şekil 5.8.	Hammadde ve 175 °C’de elde edilen HTC’lerin SEM görüntüleri.....	36
Şekil 5.9.	Hammadde ve 200 °C’de elde edilen HTC’lerin SEM görüntüleri.....	36
Şekil 5.10.	Hammadde ve 225 °C’de elde edilen HTC’lerin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 5.11.	KOH’in 700 °C’nin üzerindeki aktivasyon mekanizması.....	39
Şekil 5.12.	Meşe talaşının farklı oranlarda KOH ile 600 °C’de pirolizinden elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 5.13.	Meşe talaşının farklı oranlarda KOH ile 800 °C’de pirolizinden elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 5.14.	Meşe talaşı ve 600 °C’de elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri.....	44
Şekil 5.15.	Meşe talaşı ve 800 °C’de elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri.....	44

Şekil 5.16. Ticari aktif karbon ve 800 °C’de % 50 KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri..... 46



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1. Meşe talaşının özellikleri.	27
Çizelge 5.2. Meşe talaşından elde edilen HTC verimleri (ağ.%).....	31
Çizelge 5.3. Meşe talaşından elde edilen HTC'lerin elementel analizleri ve üst ısı değerleri.	32
Çizelge 5.4. Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde oluşan küre çapları (nm).	38
Çizelge 5.5. Meşe talaşından elde edilen aktif karbonların verimleri (ağ.%).....	39
Çizelge 5.6. Meşe talaşından 600 ve 800 °C'de elde edilen aktif karbonların elementel analizleri ve üst ısı değerleri.	40
Çizelge 5.7. Meşe talaşından 600 ve 800 °C'de farklı KOH oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri.	43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

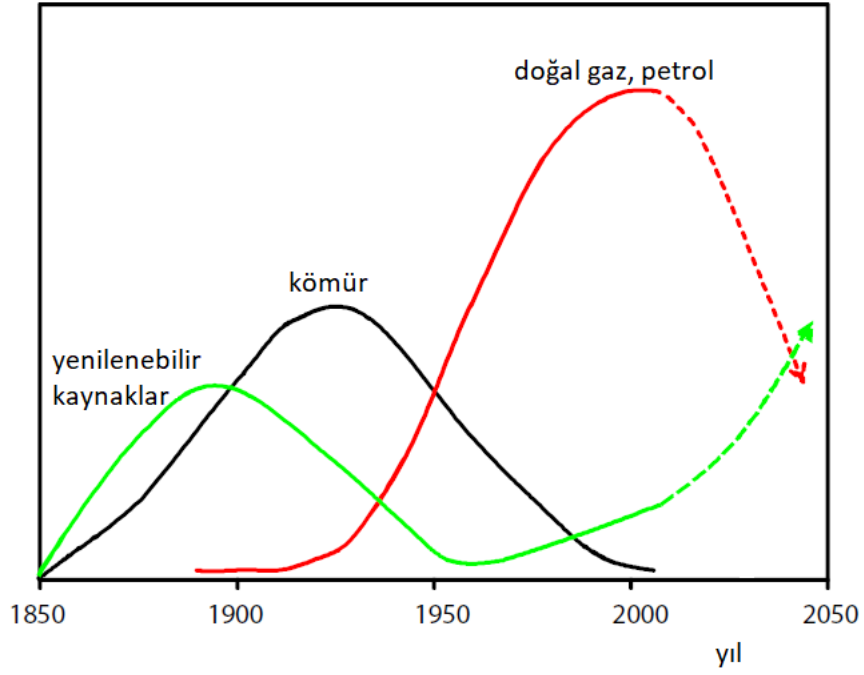
A_{BET}	: BET yüzey alanı
A_{me}	: mezogözenek alanı
A_{mi}	: mikrogözenek alanı
BET	: Brunauer - Emmett - Teller
CO	: karbon monoksit
CO ₂	: karbon dioksit
D	: ortalama gözenek çapı
H ₂	: hidrojen
H ₂ O	: su
H ₂ SO ₄	: sülfürik asit
H ₃ PO ₄	: fosforik asit
HCl	: hidroklorik asit
HTC	: hydrothermal carbon (hidrotermal karbon)
K	: potasyum
K ₂ CO ₃	: potasyum karbonat
KOH	: potasyum hidroksit
Na ₂ CO ₃	: sodyum karbonat
NaOH	: sodyum hidroksit
SEM	: scanning electron microscopy (taramalı elektron mikroskobu)
TC	: total carbon (toplam karbon)
ÜİD	: üst ısı değer
V_{me}	: mezogözenek hacmi
V_{mi}	: mikrogözenek hacmi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sürekli artan dünya nüfusu, sanayileşme ve gelişen teknolojiye bağlı olarak çevre dostu ve sürdürülebilir malzemelere olan ihtiyaç artmaktadır. Polimerler, kimyasallar, karbonlar, ilaçlar, ambalajlar, inşaat malzemeleri fosil bazlı kaynaklardan üretilmektedir. İnsan faaliyetleri sonucu gün geçtikçe artmaya devam eden fosil kaynak tüketimi canlı yaşamını tehdit edecek şekilde çevre kirliliğine sebep olmakta ve dünyanın doğal yapısını bozmaktadır. Fosil kaynakların çevreye olan negatif etkilerinin yanı sıra tükenmekte olması ve oluşumunun uzun yıllar sürmesi alternatif kaynak arayışını hızlandırmıştır. Ekolojik dengenin bozulmasını engellemek için fosil kaynaklar yerine alternatif, çevre dostu, yenilenebilir kaynakların kullanılması ve atıkların geri dönüşümüyle ilgili çalışmalar yapılması önem arz etmektedir.

Tarihsel olarak, kimya endüstrisinde kullanılan hammaddelerin temeli, Şekil 1.1'de gösterildiği gibi, 100 yıl önce yaklaşık olarak eşit biyokütle ve kömürün kullanılmasıyla önemli ölçüde yenilenebilirdi. 1920'li yıllarda, kömür katranı esaslı malzemeler ön plana çıkarak 1930'larda azami bir seviyeye ulaştı; sonrasında fosil kaynaklardan doğalgaz ve petrol karşı konulamaz bir şekilde yerini devraldı ve kömürü neredeyse tamamen yok edip yenilenebilir hammadde kullanımını çok düşük seviyelere indirdi (Lichtenthaler and Peters 2004). Fosil kaynakların şu an için daha ucuz olması ve organik kimyasallar için gelişmiş proses teknolojisine sahip olması fazla kullanılmalarının başlıca nedenleridir. Ancak çevresel kaygıların yanı sıra, uzmanlar ucuz petrolün sonunun 2040 yılında geleceğini gerçekçi bir şekilde öngörmektedirler (Klass, 1998). Bu yüzden, Şekil 1.1'de gösterilen yenilenebilir kaynakların kullanım eğrisinin 2030 - 2040 yıllarında artarak petrol ve doğalgazın yerini alması beklenmektedir (Lichtenthaler and Peters 2004).



Şekil 1.1. Kimya endüstrisinin hammadde kaynaklarına dayalı tarihi ve perspektifi (Lichtenthaler and Peters 2004).

Biyokütle yenilenebilir, çevre dostu, bol ve ucuz olması nedeniyle alternatif ve önemli bir kaynak olarak kabul edilmektedir. Hayvansal ve tarımsal ürün ve atıkları içine alan biyokütle, bitkilerin fotosentez yolu ile güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek depolamasıyla oluşan organik maddelerdir. Biyokütle içerisindeki karbon, bitkiler tarafından fotosentez yoluyla atmosferden karbon dioksit (CO_2) olarak alındığından kullanıldıklarında fosil yakıtlarda olduğu gibi atmosfere ek bir CO_2 salınımı yoktur. Son yıllarda biyokütleyle termokimyasal dönüşüm yöntemleri uygulanarak yakıt, enerji ve karbon malzemelerin üretimi ile ilgili önemli araştırmalar yapılmaktadır.

Karbon malzemelerin enerji depolaması, kirleticilerin uzaklaştırılması ve katalizör gibi önemli uygulamaları bulunmaktadır (Hu et al. 2010). Karbonizasyon yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık karbonizasyonu olarak ikiye ayrılır. Yüksek sıcaklık karbonizasyonu ile aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafit gibi malzemeler üretilir. Düşük sıcaklık karbonizasyonu hidrotermal karbonizasyon ile gerçekleştirilir ve doğal kömüre benzeyen hidrotermal karbonlar elde edilir. Ancak kömür doğada milyonlarca yıl içerisinde meydana gelirken hidrotermal karbonizasyon ile birkaç

saat içerisinde elde edilebilmektedir (Marinovic et al. 2015). Biyokütlenin değerli karbon malzemelere dönüşümü için hidrotermal karbonizasyon yeni ve etkili bir yöntemdir. Karbon malzemeler düşük sıcaklıklarda elde edildiğinden yüzeydeki fonksiyonel gruplar korunur. Yüzeydeki fonksiyonel gruplar kimyasal aktiviteyi artırarak HTC'lerin nanoteknoloji ve malzeme bilimi gibi alanlarda uygulanabilmesine yol açar (Kubo, 2011; Titirici et al. 2012).

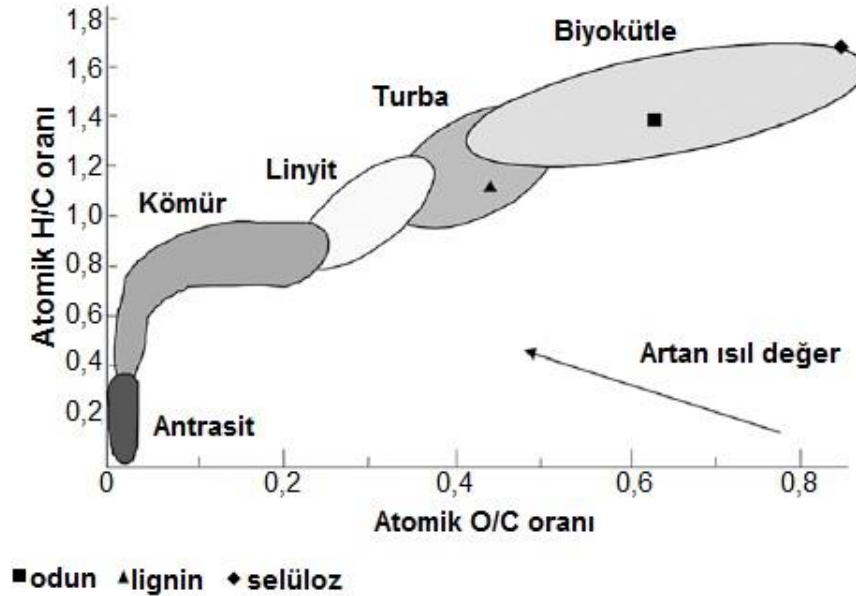
Aktif karbon bir diğer karbon malzeme olup, herhangi bir yapısal formülü olmayan, gözenekli, yüksek yüzey alanına sahip, karbon içeriği yüksek malzemelerdir. Endüstriyel olarak kullanılan ticari aktif karbonların maliyetinin yüksek olması, ucuz biyokütleden elde edilmesini önemli hale getirmektedir. Aktif karbon, karbon içeriğine sahip fosil kaynaklara ve biyokütleyle farklı fiziksel, kimyasal ve ısı işlemler uygulanarak elde edilmektedir. Hammaddenin türü, aktivasyon türü ve reaksiyon koşulları aktif karbon özelliklerini belirleyen etkenlerdir. Biyokütleden elde edilen aktif karbonlar kirli sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, CO₂ yakalama, hidrojen depolama, enerji depolama ve katalizör uygulamalarında kullanılmaktadır (Sandi et al. 2003; Simon and Gogotsi 2008; Lesmana et al. 2009; Sevilla et al. 2011; Jain et al. 2016).

Bu çalışmada atık biyokütle olan meşe talaşından iki farklı yöntemle karbon malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk yaklaşımda hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile hidrotermal karbonlar üretilirken, ikinci yaklaşımda piroliz yöntemi ile aktif karbonlar üretilmiştir. Aktif karbonların aktivasyonu için potasyum hidroksit (KOH) farklı oranlarda kullanılmıştır. İşlem süresini kısaltmak için geleneksel yöntemlerden farklı olarak aktivasyon ajanının biyokütleyle emdirilme işlemi ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Biyokütleyle FTIR, BET, Elementel ve TGA analizleri uygulanmıştır. Elde edilen hidrotermal ve aktif karbonların karakterizasyonları FTIR, elementel analiz, BET ve SEM analiz teknikleriyle yapılmıştır.

BÖLÜM 2

BİYOKÜTLE

Biyokütle, son zamanlarda yaşamış ya da hala yaşayan tüm canlıları ve bu canlıların atıklarını içine alan bir terimdir. Güneş enerjisinin fotosentez yolu ile bağlarda kimyasal enerji olarak depolandığı organik maddeler olarak kabul edilir (Tekin et al. 2014). Biyokütleden enerji üretimi sırasında açığa çıkan karbondioksit, bitkinin fotosentez yoluyla yapısına kattığı karbondioksit ile aynı olduğu için biyokütleden enerji eldesi atmosferde karbondioksit artışına sebep olmaz. Biyokütlenin kullanılması ile açığa çıkan karbondioksitin tekrar kullanılması döngüsel ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğunu gösterir (McKendry, 2002; Tekin et al. 2014). Biyokütle kaynaklarına örnek olarak ağaçlar, yosunlar, mısır, buğday, meyve ve sebze atıkları bitkisel atıklar, kentsel atıklar verilebilir. Biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar fosil yakıtlara alternatif olmasının yanında çevre dostu, yenilenebilir ve yüksek kullanım potansiyeline sahiptir.



Şekil 2.1. Biyokütle ve çeşitli katı yakıtlar için van Krevelen diyagramı.

Şekil 2.1'de biyokütle ve çeşitli katı yakıtların H/C ve O/C oranlarına göre sınıflandırılması (van Krevelen diyagramı) gösterilmiştir (McKendry, 2002). Bu diyagram ile H/C ve O/C değerleri hesaplanan malzemelerin ne tür bir malzeme olduğuna karar verilebilir. Ayrıca ısı değerinin bu oranlar ile nasıl değiştiği anlaşılabilir.

Biyokütle kullanımının avantajları, düşük miktarda kükürt içermesi, çevre dostu olması, kentsel atıkların yok edilmesine imkan sağlaması, kolay elde edilebilir ve yetiştirilebilir olması, sera etkisine neden olmaması, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılması ve düşük tutuşma sıcaklığı olarak gösterilebilir (Karkania et al. 2012; Zhao et al. 2017).

Lignoselülozik biyoküteller yapısında büyük miktarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren biyokütellerdir. Bitkilerin yenmeyen kısımlarını oluşturduğu için hammadde olarak kullanılmalarının besin zinciri üzerine negatif etkisi yoktur. Ayrıca her yıl tarım ve orman endüstrisinden büyük miktarlarda atık olarak açığa çıkmaktadır (Isikgor and Becer 2015). Atık biyokütellerin hammadde kaynağı olarak kullanılması çevresel iyileştirme ve katı atık yönetimi için çözümler sunarken, değerli kimyasalların ve ticari ürünlerin üretiminde maliyeti düşürerek sürdürülebilir enerji ve malzeme üretimine olanak sağlar.

Düşük maliyetli karbon malzemelerin gelişimi doğada bol miktarda bulunan, ucuz ve çevre dostu hammaddelere bağlıdır. Karbon malzemelerin iyi bir yüzeye sahip olması için hammaddenin bazı yapısal ve dokusal özelliklere sahip olması, sabit karbon içeriğinin fazla olması ve az miktarda kül içermesi gerekir (González-García, 2018). Lignoselülozik biyoküteller hammadde olarak üstün özelliklere sahip olduğundan düşük maliyetli, sürdürülebilir karbon malzemelerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır (Falco et al. 2011; Titirici, 2013; González-García, 2018). Karbon malzemelerin üretiminde odun talaşları, ceviz, badem, fındık ve hindistan cevizi kabukları, zeytin, şeftali, kayısı, kiraz, üzüm ve nar çekirdekleri, şeker kamışı küspesi, pamuk sapı ve pirinç kabuğu gibi değişik hammaddeler kullanılabilir.

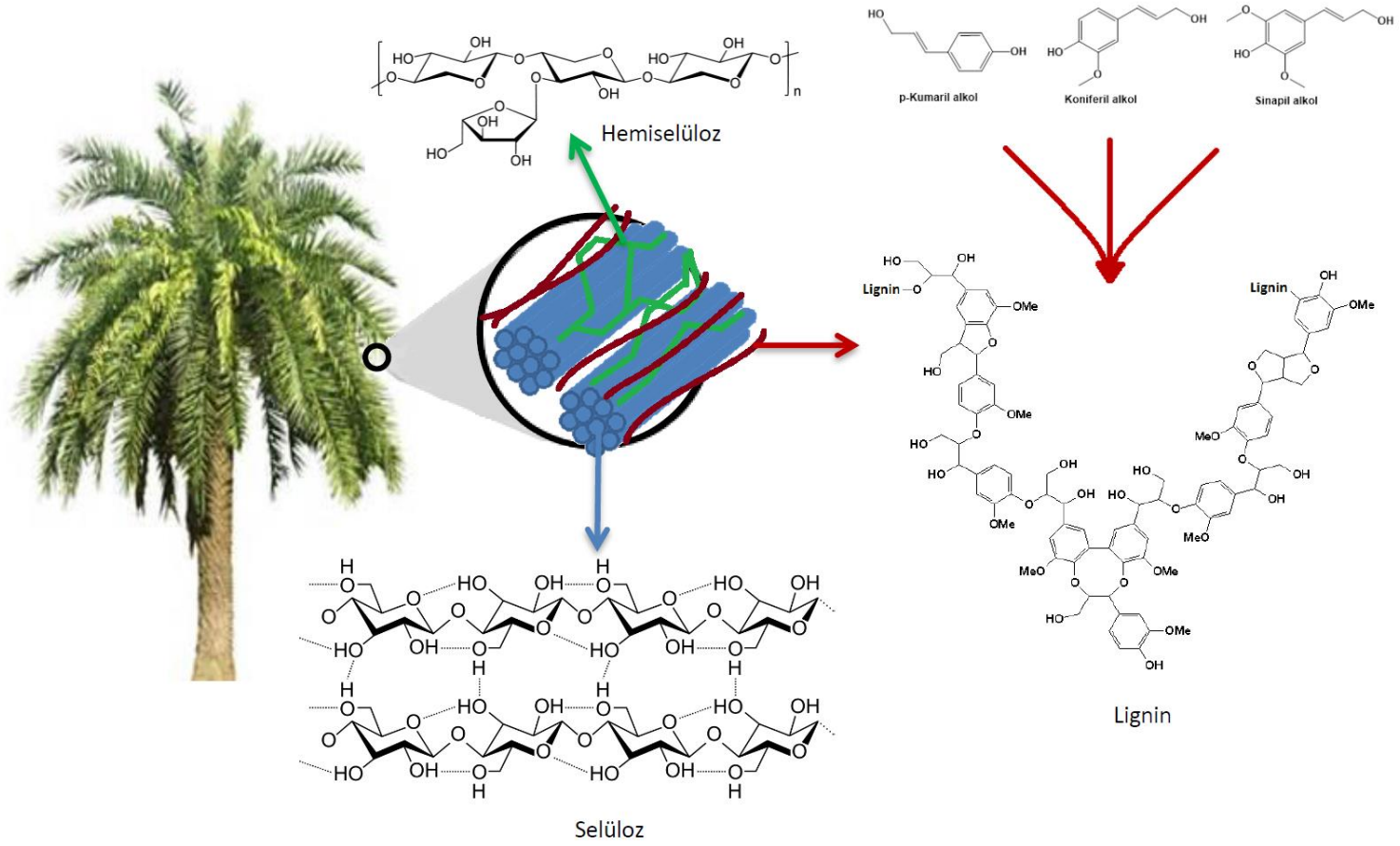
2.1. BİYOKÜTLENİN KİMYASAL YAPISI

Biyokütlelerin yapısının büyük çoğunluğu (% 85 - 90) selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstrakte edilebilen (reçineler, vakslar vb.) maddelerden geri kalan kısımları ise organik (yağlar, proteinler gibi) ve inorganik (kül) maddelerden oluşur (Pasangulapati et al. 2012). Yapıdaki bu bileşenler biyokütle türüne, bitkinin yetiştiği ortama ve koşullara bağlı olarak farklılık göstermektedir (Jenkins et al. 2011; Vassilev et al. 2013). Şekil 2.2’de lignoselülozik biyokütlenin yapısı gösterilmiştir.

Biyokütle ağırlığının % 40 - 60’lık kısmını selüloz kapsar (Yang et al. 2007). Selüloz doğada çok miktarda bulunan hammadde kaynağıdır (Klemm et al. 2005; Cao et al. 2009). $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile gösterilen selüloz uzun zincir yapısına ve yüksek polimerizasyon derecesine sahip bir polisakkarittir ve D-glukopiranoz birimlerinin β -1,4 glikozidik bağlanmaları ile meydana gelmektedir. Selüloz yapısındaki hidrojen bağlarından dolayı kristal yapıda bir molekül olup standart koşullarda suda çözünmez (Kumar and Gupta 2008; Liu and Sun 2010).

Hemiselüloz, ksilan ve gulukomannandan oluşan amorf yapıda bir heteropolisakkarittir (Rowell et al. 2005; Basu, 2010). Selülozdan daha düşük derecede polimerizasyona sahip olup zayıf bazik çözeltiler içerisinde çözünürdür. Hemiselüloz selüloza göre kararsız bir yapıya sahip olduğundan kimyasal bozulmaya karşı duyarlıdır. Seyreltik asit ya da baz çözeltileri ile kolayca hidroliz olabilir (Biermann, 1996; Klass, 1998; Basu, 2010).

Lignin, metoksillenmiş fenilpropan birimlerini içeren suda çok düşük çözünürlüğe sahip amorf, oldukça dallanmış bir yapıya sahiptir. Biyokütlerde elastikliği ve mekanik dayanıklılığı sağlayan bağlayıcı bileşendir. Ligninin enerji içeriği fazla olduğu için lignin içeriği biyokütlenin yüksek ısı değere sahip olmasına yol açar (Rowell et al. 2005; Lu and Ralph 2010; Vassilev et al. 2012). Kağıt ve biyoetanol üretiminde büyük miktarlarda atık olarak açığa çıkmaktadır (Deepa and Dhepe 2014; Liu et al. 2015). Endüstrilerde düşük kaliteli yakıt olarak kullanılabilir ancak etkili bir şekilde depolimerizasyonu sağlanırsa kimyasallar ve yakıtlar için önemli bir kaynak haline gelebilir.



Şekil 2.2. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı (Jain et al. 2017).

2.2. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNİKLERİ

Biyokütleyi enerji içeriği ve ekonomik olarak değeri yüksek ürünlere dönüştürmek için genel olarak biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm teknolojileri kullanılmaktadır. Biyokimyasal dönüşüm teknolojilerinde biyokütlenin parçalaması enzimatik hidroliz, aerobik ve anaerobik parçalanma, fermantasyon gibi olaylarla gerçekleşmektedir. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri ise piroliz, hidrotermal işlem, yakma, gazlaştırma gibi biyokütlenin ısı etkisiyle parçalanmasına yol açan yöntemlerdir. Bu tez kapsamındaki karbon malzemelerin üretiminde kullanılan piroliz ve hidrotermal işlem aşağıda açıklanmıştır.

2.1.1. Piroliz

Piroliz teknolojisi azot, argon gibi inert gazlar kullanılarak oluşturulan oksijensiz ortamda organik maddenin ısı etkisiyle parçalanarak katı, sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesi işlemidir. Isıtma hızına ve oluşan buharın ortamda kalma süresine bağlı olarak yavaş ve hızlı piroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Düşük işlem sıcaklıkları ve oluşan buharın uzun süre ortamda kalması katı ürün oluşumunu desteklerken yüksek sıcaklıklar ve uzun reaksiyon süreleri gaz oluşumunu destekler. Ortalama sıcaklıklar ve buharın ortamda kısa sürelerde kalması sıvı ürün elde edilmesine yol açar (Bilgen et al. 2012). Piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünler piroliz cihazının çeşidi, biyokütle türü, ısıtma hızı, sıcaklık, reaksiyon süresi, kullanılan hammaddenin parçacık büyüklüğü ve katalizör varlığı gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Biyokütlenin pirolizi sonucu oluşan katı ürünler (biyoçar) yüksek karbon içeren maddelerdir. CO, CO₂, H₂, CH₄ oluşan gaz ürünlerdir (biyogaz). Sıvı ürünler ise molekül ağırlığı değişen organik bileşiklerin karışımından oluşan biyo-yaglardır.

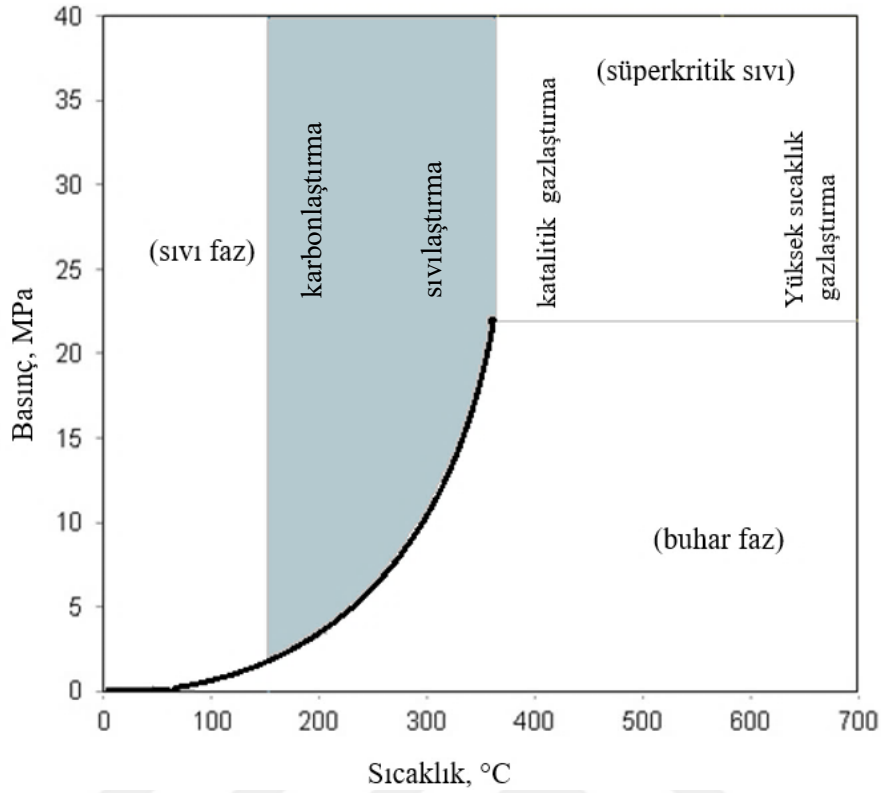
Piroliz çeşitli uygulamalarının varlığı, ekonomikliği ve yüksek nitelikte yakıt eldesine olanak sağlaması nedeni ile tercih edilen yöntemlerden biridir (Bridgewater, 2004; Maher and Bressler 2007). Piroliz işlemi, aktif karbon, kömür, kömürden kok üretimi, kimyasalların üretiminde, biyokütlenin sentez gazına dönüştürülmesinde, atık plastiklerin kullanılabilir yağlara dönüştürülmesinde veya orta ağırlıktaki

hidrokarbonların benzin gibi daha hafif hidrokarbonlara dönüştürülmesinde kullanılabilir (Mohan et al. 2006; French and Czernik 2010; Tekin et al. 2012).

2.1.2. Hidrotermal İşlem

Hidrotermal işlem, biyokütleyi değerli ürünlere (HTC) veya biyoyakıt haline dönüştürmek için kullanılan önemli bir biyokütle dönüştürme tekniğidir. İşlem su içerisinde, istenilen ürün çeşidine bağlı olarak farklı sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilir. Bu işlemin üstünlükleri çözücü olarak suyun kullanılması, pirolize göre daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi, nem içeriği yüksek hammaddelere doğrudan kurutma gereksizinin uygulanabilmesi ve yüksek enerji verimliliği olarak gösterilebilir (Tekin et al. 2014). Su eşsiz ve çevre dostu bir çözücü olmasının yanı sıra kendine özgü fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Oda sıcaklığındaki su hidrojen bağlarından dolayı yüksek dielektrik sabitine sahip iken kritik noktaya doğru ısıtılan suyun dielektrik sabiti azalır. Bu durum suyun çözücü özelliğini değiştirerek yüksek sıcaklıklarda organik maddeler için iyi bir çözücü haline gelmesine yol açar (Guo et al. 2010). Kritik sıcaklık civarında (374 °C sıcaklık ve 22,1 MPa) suyun iyonlar çarpımı daha büyük olduğundan, kritik koşullarda su asit-baz katalizli reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla birlikte suyun viskozitesi azalır, difüzyon katsayısı artar ve dolayısıyla reaksiyon hızları artar. Su reaksiyon ortamı içerisinde tepken olarak yer alabilir, hidrojen kaynağı gibi davranabilir ve hidroliz reaksiyonlarına katılabilir (Ogunsola and Berkowitz 1995; Kruse and Ebert 1996; Guo et al. 2010).

Hidrotermal işlemde farklı sıcaklık, basınç ve tepkime süresi gibi yöntemlerle elde edilen ürün biyo-çar, biyo-yağ ve gaz ürünlere dönüşmektedir. Organik bileşiklerin karışımı olan biyo-yağ eldesi genellikle kritik altı su koşullarında ve yüksek basınçta gerçekleştirilir. Hidrotermal gazlaştırma, yüksek sıcaklıkta ve basınçta su içerisindeki bileşenlerin önce sıvı ürünlere sonra gaz ürünlere ısısal olarak parçalandığı bir işlemdir (Savage et al. 2010; Elliott, 2011; Toor et al. 2011). Suyun basınç-sıcaklık faz diyagramı ve hidrotermal işlem bölgeleri Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Suyun basınç-sıcaklık faz diyagramına göre hidrotermal işlem bölgeleri.

Biyokütlenin değerli karbon malzemelere dönüşümü için hidrotermal karbonizasyon yeni ve etkili bir yöntem olup son yıllarda önem kazanmıştır (Tekin et al. 2014). Bu yöntem ile değersiz atık biyokütleden doğal kömüre benzeyen hidrotermal karbonlar (HTC) elde edilir. Ancak kömür doğada milyonlarca yıl içerisinde meydana gelirken hidrotermal karbonizasyon ile birkaç saat içerisinde elde edilebilmektedir (Marinovic et al. 2015). HTC üretiminde çözücü olarak su kullanılması, ucuz ve yüksek nem içeriğine sahip biyokütlelerin hammadde olarak kullanılabilmesi, değişik boyut, şekil ve yüzey yapısında karbon içeriği yüksek malzemelerin sentezlenebilmesi işlemi cazip hale getirmektedir. Hammadde olarak karbohidratların kullanılması polar fonksiyonel gruplara sahip, mikrometre boyutlarındaki küresel karbonların oluşumuna yol açmaktadır. Karbon malzemeler düşük sıcaklıklarda elde edildiğinden yüzeydeki fonksiyonel gruplar korunur. Yüzeydeki fonksiyonel gruplar kimyasal aktiviteyi artırarak HTC'lerin birçok alanda uygulanabilmesine olanak sağlar (Kubo, 2011; Titirici et al. 2012).

BÖLÜM 3

KARBON MALZEMELER

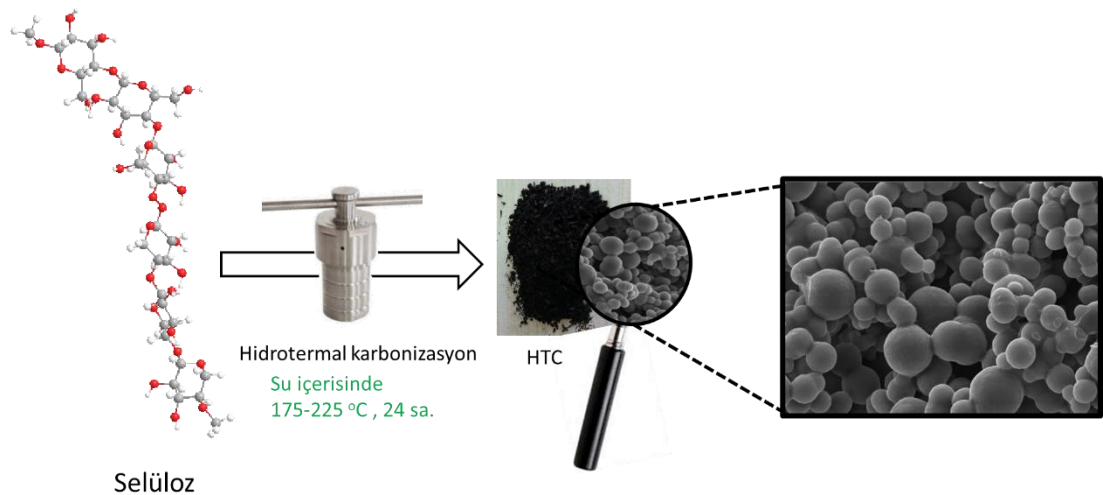
Karbon (Latince kömür anlamına gelen *carbo* kelimesinden türetilmiş) doğada yaygın bulunan, çok yönlü elementlerden biridir ve canlı yaşamından sorumludur. Doğada amorf karbon, grafit ve elmas gibi farklı allotropik biçimlerde bulunur. Karbon malzemeler, piller ve yakıt hücreleri için elektrot, su arıtma için adsorban ve katalizör destekleri olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Karbon malzemelerin özellikleri morfolojisinden büyük ölçüde etkilenir. Dolayısıyla, belirli bir morfolojiye sahip karbon malzemelerinin üretimi uygulama açısından önemlidir (Piao et al. 2006). Son zamanlarda, artan teknoloji ile birlikte daha iyi performans gösteren farklı formlarda karbon malzemelerin (karbon nanotüp (CNT), fulleren, karbon fiber, grafen ve grafit gibi) hazırlanması ve işlenmesi konusunda önemli bir artış söz konusudur. Karbon malzemelerden fullerenler 1996 Nobel Kimya Ödülü, CNT'ler 2008 Kavli Nanobilim Ödülü ve grafen 2010 Nobel Fizik Ödülü ile tanınmıştır (Titirici, 2013). Karbonizasyon, karbon malzemelerin üretilmesi için karbon içeren maddelerin ısı ileme tabi tutularak karbon açısından zengin katıların üretimidir.

3.1. HİDROTERMAL KARBON (HTC)

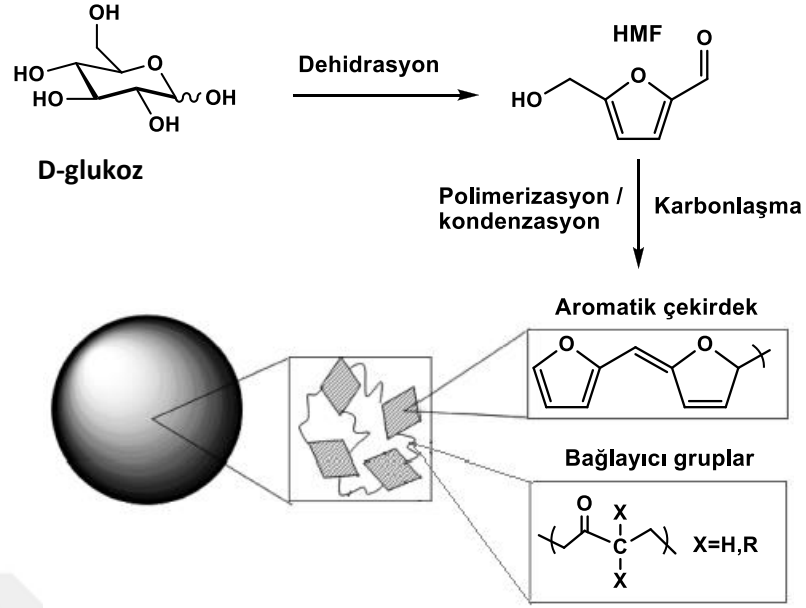
1911'li yıllarda Bergius fosil yakıtlara alternatif yakıtlar üretmek için araştırmalar yaparken uygun sıcaklık ve basınç şartları sağlandığında $C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ formülüne göre hidrojen gazı üretmenin mümkün olabileceğini düşünmüştür. Bu çalışmalar sırasında önemli bir gözlem ortaya çıkmıştır. Kömür yerine turba kullanıldığında fazlaca CO_2 oluşmakta ve geriye kalan karbonlu kalıntı doğal kömür ile aynı elementel bileşime sahiptir. Bu gözlem Bergius'un bitkilerin bozunmasını daha yakından incelemesine yol açmıştır. Sürecin, bitkilerin doğada milyonlarca yıl boyunca kömüre dönüşürken geçirdiği sürece benzeyeceğini düşünmüştür. Bergius

ve arkadaşları yaptıkları araştırmalarda buhar ilavesiyle aşırı ısınmayı ve selülozun ayrışmasını önlediklerini fark ettiler. Elde edilen karbonlaşma ürünleri, doğal kömür ile çok benzer bir bileşime sahipti (Bergius, 1913; Titirici, 2013).

Hidrotermal karbonizasyon biyokütleyi değerli ürünlere dönüştüren karbonlaştırma işlemidir. Bu işlem ucuz ve sürdürülebilir karbon malzemelerin üretebilmesini, nano ve makro düzeyde yüzey yapısının kontrolünü sağladığından açık avantajlar sunmaktadır (Titirici and Antonietti 2010). Hidrotermal karbonizasyon kapalı reaktör içerisinde su ile muamele edilerek genellikle düşük sıcaklıklarda (< 200 °C) ve sistemin oluşturduğu kendi basıncı altında gerçekleştirilir (Titirici and Antonietti 2010; Falco et al. 2011). HTC oluşumu temel olarak üç basamakta gerçekleşir. İlk basamakta karbonhidratların 5-hidroksimetil furfural veya furfurala dehidrasyonu gerçekleşir, sonrasında polifuranların oluşması için polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir, son basamakta ise ileri moleküller arası dehidrasyon ile karbonlaşma meydana gelir (Tekin et al. 2014). Bu yöntem kısa sürede düşük enerji kullanılarak ürün eldesine olanak sağlar ve yüksek nem içerikli biyokütleler için kullanılabilir etkili bir yöntemdir. İlimli işlem koşulları ve hidrotermal karbonlaştırma işleminin basitliği HTC'leri daha da cazip hale getirmektedir (Falco et al. 2011; Wang et al. 2017). Şekil 3.1'de selülozdan HTC üretimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Selülozdan HTC üretiminin şematik gösterimi.



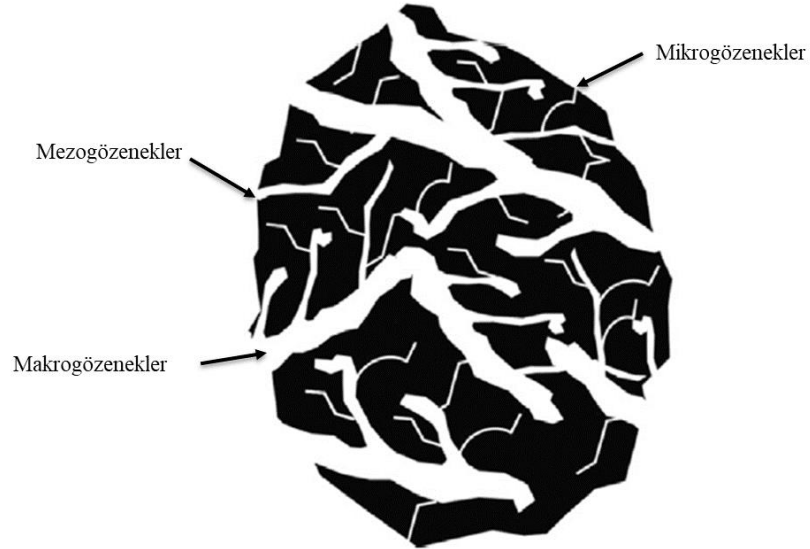
Şekil 3.2. D-glukozun hidrotermal karbona dönüşmesi için önerilen mekanizma (Baccile et al. 2009; Kubo, 2011).

HTC'ler için çok çeşitli biyoküteller ve biyokütle bileşenleri hammadde olarak kullanılabilir. Şekil 3.2'de D-glukozun hidrotermal karbona dönüşmesi için önerilen mekanizma gösterilmiştir. Karbohidratların kullanılması sonucunda elde edilen HTC'ler polar fonksiyonel gruplara sahip, mikrometre boyutlarındaki küresel parçacıklardan oluşur. Hidrotermal karbonlaşma yöntemiyle elde edilen HTC'lerin kendine özgü özellikleri vardır. Bu özellikler, hammadde türü, reaksiyon koşulları, reaksiyon süresi ve ortama eklenen katkı maddeleri gibi HTC'lerin elde edilme şartlarına göre değişiklik gösterir. İşlemin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi fonksiyonel grupların yapıda korunmasına olanak sağlar, oksijenli fonksiyonel gruplar reaktiviteyi artırarak HTC'lerin ileri düzey modifikasyonu sonucunda işlevselliğini artırır (Jain et al. 2017). HTC yapısı adsorpsiyon, kataliz gibi uygulamalar için daha hidrofilik hale getirilebilir ve aktif karbon sentezinde kullanılabilir (Titirici et al. 2008; Baccile et al. 2009; Xue et al. 2012). Ayrıca, HTC oluşumu sırasında (in situ modifications) veya sonrasında (post modifications) yapılan modifikasyonlar farklı özelliklere sahip malzemelerin eldesine veya kompozit oluşturmak üzere HTC'lerin diğer malzemelerle birleştirilmesine izin verir (Hu et al. 2010). HTC'lerin malzeme bilimi ve nanoteknolojide artan uygulamaları son zamanlarda bu konudaki çalışmaları da artırmıştır (Kubo, 2011). HTC'ler çeşitli

yöntemlerle fonksiyonelleştirildikten sonra adsorpsiyon, enerji depolanması, elektro-katalizör ve foto-katalizör uygulamalarında kullanılabilir (Titirici et al. 2012).

3.2. AKTİF KARBON

Aktif karbon, gözenekli yapıda, yüzey alanı yüksek, karbonca zengin maddeler olup ağır metallerin uzaklaştırılması, CO₂ yakalama, hidrojen depolama, enerji depolama ve katalizör uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Sandi et al. 2003; Simon and Gogotsi 2008; Lesmana et al. 2009; Sevilla et al. 2011; Jain et al. 2016). Yüksek yüzey alanları ve aktif yüzeyleri endüstriyel arıtma ve kimyasal geri kazanım işlemlerinde avantaj sağlamaktadır. Ticari olarak satılan aktif karbonların tipik olarak 800-1500 m²/g aralığında BET yüzey alanı vardır (Hu and Srinivasan 1999). Genel olarak büyük yüzey alanları daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile sonuçlanır, ancak adsorpsiyon kapasiteleri, gözenek boyutu, gözenek şekli ve yüzey kimyası ile ilişkilidir (Williams and Reed 2003).



Şekil 3.2. Aktif karbonun gözenek yapısının şematik gösterimi (Hassan et al. 2015).

Aktif karbonun gözenekli yapısı, gözenek boyutunun dağılımı ile karakterize edilir. Gözenek boyutu adsorbe edilecek uygun moleküler boyuttaki türü belirler. Yüksek mikrogözeneye sahip aktif karbonlar, küçük boyutlu kirleticilerin veya moleküllerin adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılırlar. Bununla birlikte, büyük molekülleri

(yüksek molekül ağırlıklı bileşikler, boyalar gibi) içeren atık suların arıtılması, yüksek mezogözenek içeriğine sahip adsorbentler gerektirir. IUPAC'a göre (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) mezogözenekleri 2 - 50 nm gözenek boyutu oluştururken, mikrogözenekleri < 2 nm oluşturur (Jain et al. 2017). Makrogözenekler > 50 nm'den büyük olup adsorplanan türlerin mezogözeneklere taşınmasını sağlar. Genel olarak, uzun aktivasyon süresi veya yüksek sıcaklık ortalama gözenek boyutunun daha büyük olmasına yol açar (Simon and Gogotsi 2008).

Aktif karbon üretiminde öncelikle kullanılacak hammadde özelliklerine dikkat edilmelidir. Düşük maliyet, yüksek karbon ve düşük inorganik madde (düşük kül) içeriği, aktivasyon işleminin kolaylığı gibi etkenler hammadde seçimini belirleyici parametrelerdir. Hammaddenin yoğunluğu ve uçuculuk içeriği de önemlidir. Piroliz sırasında uçucuların yapıdan ayrılması gözenek oluşumuna yol açarken, yüksek yoğunluk karbonun yapısal olarak kuvvetli olmasına katkı sağlar (Monocha, 2003). Aktif karbon elde edilmesinde hammadde olarak buğday, ayçiçeği kabuğu, şeker pancarı küspesi, mısır sapı, şeftali çekirdeği, üzüm çekirdeği, pamuk artıkları, mısır koçanı, zeytin çekirdeği, fıstık kabuğu, fındık kabuğu, çam kozalağı, pirinç kabuğu, pirinç samanı, badem kabukları gibi tarımsal atıklar kullanılabilir (Ioannidou and Zabaniotou 2007). Aktif karbon eldesinde linyit ve kömür gibi fosil kaynakların yüksek karbon içeriğine sahip olmasına rağmen tarımsal atıkların kolay temin edilmesi, ekonomik ve çevre dostu olması yaygın olarak tercih edilmesini sağlamıştır (Khezami et al. 2005; Şentorun-Shalaby et al. 2006).

Aktif karbonların yüzey alanı ve diğer özellikleri üretim yöntemine göre farklılık gösterir. Aktivasyon, karbon içerikli malzemelerden aktif karbon üretme işlemidir. Nihai ürün çeşitli boyut ve şekillerde gözenekli bir yapıdadır. Aktivasyonun amacı, karbonizasyon esnasında oluşan gözenek hacmini arttırmak veya yeni gözenekler açmaktır. Aktif karbon üretiminde uygulanan aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki temel sınıfa ayrılır.

Fiziksel aktivasyon işleminde hammadde önce karbonlaştırılır, sonrasında ikinci işlem olarak su buharı, CO₂, hava veya bunların karışımları ile yüksek sıcaklıkta

aktive edilir. Aktivasyon işlemi sonucunda üretilen aktif karbonun özellikleri sıcaklığa, aktivasyon süresine, ısıtma hızına ve gaz besleme hızına bağlıdır (Lu, 1994). CO₂ ile yapılan çalışmalarda mikrogözeneklilik gözlenirken, su buharı ile yapılan çalışmalarda daha geniş mezogözenekler oluşur. Gözenek boyutundaki bu farklılık aktivasyon sırasında gazların karbon yüzeyi ile olan etkileşimin farklılığından kaynaklanmaktadır (Molina-Sabio et al. 1996). Karbon içeren hammaddenin CO₂ ve su buharıyla olan tepkimeleri eşitlik 3.1 ve 3.2'de görüldüğü gibi endotermik olduğundan kontrolü kolaydır (Marsh and Reinoso 2006).



Kimyasal aktivasyon, belirli oranlarda ve sürelerde aktifleştirici kimyasal ile etkileştirilmiş hammaddenin inert bir ortamda ısıtılması işlemidir. Karbonizasyon adımı ve aktivasyon aşaması, kimyasal aktifleştirme işleminde eş zamanlı olarak gerçekleştirilir (Li et al. 2008). İşlem süresi hammaddeye, aktivasyon maddesine ve kullanılacak tekniğe bağlı olarak değişiklik gösterir. KOH (potasyum hidroksit), NaOH (sodyum hidroksit), H₃PO₄ (fosforik asit), H₂SO₄ (sülfürik asit), K₂CO₃ (potasyum karbonat), Na₂CO₃ (sodyum karbonat) gibi kimyasallar sıklıkla kullanılır. Bu kimyasallar işlem sırasında karbon içeren malzemelerin yapısını bozar ve yapıda gözenek oluşumuna yol açar. Bu yöntemle elde edilen aktif karbonların yüzey alanları genellikle daha büyük olur (Lillo-Ródenas et al. 2003). Kimyasal aktivasyon normal olarak fiziksel aktivasyonda kullanılan sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşir. Buna ek olarak, kimyasal aktivasyonda karbon verimi fiziksel aktivasyondan daha yüksektir, çünkü kimyasal maddeler tar oluşumunu engelleyebilen ve diğer uçucu maddelerin üretimini azaltabilen dehidrojenasyon özelliklerine sahiptir (Yang and Qiu 2010).

3.3. LİTERATÜR TARAMASI

Karbon malzemeler ile ilgili yapılan çalışmalara literatürde oldukça fazla yer almaktadır. Hidrotermal karbonlar son zamanlarda yaygın olarak çalışılmasına

rağmen aktif karbonlarla ilgili çalışmalar literatürde çok daha eskidir. Burada son yıllarda yapılmış ve güncel olan çalışmalardan bahsedilmiştir.

3.3.1. Hidrotermal Karbon (HTC)

Literatürde hidrotermal karbonizasyon yöntemi, HTC oluşum mekanizması, büyük ölçekli ve nano boyutta HTC üretimi, HTC'lerin fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları hakkında genel bir bakış açısı sunan önemli çalışmalar mevcuttur (Titirici and Antonietti 2010; Titirici et al. 2012; Titirici, 2013; Tekin et al. 2014; Marinovic et al. 2015; Liu et al. 2015; Jain et al. 2016; Jain et al. 2017; Hu et al. 2010).

Titirici ve arkadaşları, farklı biyokütle (glukoz, ksiloz, maltoz, sükroz, amilopektin, nişasta) ve biyokütle türevlerini (5-hidroksimetilfurfural (HMF) ve furfural) karbon kaynağı olarak kullanarak 180 °C'de elde edilen HTC'leri kimyasal ve morfolojik yapılarına göre karşılaştırmışlardır (Titirici et al. 2008). Pentozlardan ve heksozlardan elde edilen karbonlarda yapısal ve morfolojik farklılıklar gözlenmesine rağmen heksoz formundaki bütün şekerlerin hidroksimetil furfurala bozunduğu ve son olarak kondenzasyon ile morfolojik benzerliklere sahip aynı kimyasal ve yapısal bileşimde karbon malzemelere dönüştüğü bildirilmiştir. Bu durumda, yenilenebilir biyokütlenin bu çeşit karbonların üretiminde kullanılabileceği, biyolojik çeşitliliğin karbonlaşma reaksiyonlarının temel basamakları ile azaltılacağı belirtilmiştir.

Sakkaritlerin (glukoz, sükroz ve nişasta) hidrotermal karbonizasyonu ile ilgili bir çalışmada elde edilen karbonların kimyasal ve yapısal özellikleri incelenmiştir (Sevilla and Fuertes 2009a). 170-240 °C sıcaklıklarda mikrometre boyutlarında (0,4-6,0 µm) karbon kürelerin oluştuğu rapor edilmiştir. Mikrokürelerin çaplarının sentez koşulları ile değiştirilebildiği, küre çaplarının reaksiyon sıcaklığı, hammadde derişimi ya da reaksiyon süresinin artması ile arttığı bildirilmiştir.

Bir diğer çalışmada selülozdan 220-250 °C aralığındaki sıcaklıklarda HTC üretimi gerçekleştirilmiştir (Sevilla and Fuertes 2009b). Yaklaşık 2-5 µm boyutlarındaki karbon mikrokürelerin hem çekirdeğinde hem de kabuğunda yüksek miktarda oksijen

içerdiği saptanmıştır. Bununla birlikte, XPS ve FTIR analizlerinden çekirdek ve kabuktaki oksijen gruplarının farklılık gösterdiği sonucu çıkarılmıştır. İç kısımdaki oksijen, muhtemelen daha az reaktif gruplardan (eter, kinon, piron gibi) oluşurken kabuğun ağırlıklı olarak daha fazla reaktif / hidrofilik gruplardan (hidroksil, karbonil, karboksilik ve ester gibi) oluştuğu bildirilmiştir.

Glukoz, selüloz ve lignoselülozik biyokütleden üretilen HTC'lerin arasındaki morfolojik ve yapısal farklılıklar Falco ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Falco et al. 2011). Sıcaklığın hafif işlem koşullarında bile üretilen karbonun hem kimyasal doğasını hem de morfolojisini ayarlayan güçlü bir anahtar olduğunu göstermişlerdir. İşlem sıcaklığının değiştirilmesi hem partikül çapı hem de partikül büyüklüğü dağılımının kontrol edilmesini sağlamıştır. Seçilen işlem koşullarına göre, HTC'nin kimyasal yapısının, yüksek miktarda oksijene sahip fonksiyonlu grupları içeren polifurandan geniş aromatik karbon ağına ayarlanabileceği bildirilmiştir.

Sevilla ve arkadaşları, furfural, glukoz, nişasta, selüloz ve okalptüs talaşından karbon malzemeler üretmek için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir (Sevilla et al. 2011). Bu çalışmada öncelikle hidrotermal karbonizasyon daha sonra KOH ile kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar yüksek yüzey alanına ve 0,7-2 nm mikrogözenek boyut dağılımına sahiptir. HTC'den üretilen aktif karbonlar ağı. % 6,4'e kadar yüksek hidrojen depolama kapasitesi göstermiştir.

Atık biyokütlenin yakıt içeriğini iyileştirmek için Liu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada hindistan cevizi lifi ve okalptüs yapraklarına 150-375 °C sıcaklıkta ve 30 dakika bekleme süresinde hidrotermal karbonizasyon işlemi uygulanmıştır (Liu et al. 2013). Biyoçar verimi ve yanma davranışına dayanarak, atık biyokütleden hidrotermal karbonizasyon ile katı yakıt üretiminde en uygun sıcaklığın 250 °C olduğu rapor edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon biyokütleler arasındaki farklılıkları azaltmıştır. Elde edilen biyoçarların yakıt kalitesi linyite benzemektedir.

Şimşir ve arkadaşları, glukoz, selüloz, kitin, kitosan ve kayın talaşının 200 °C'de 6-48 saat aralığındaki reaksiyon sürelerinde hidrotermal karbonlaştırılmasını incelemişlerdir (Simsir et al. 2017). Glukozun ısı değeri 48 sa. reaksiyon süresinde % 88 artarken, kitinin sadece % 5 artmıştır. Kayın talaşı, kitosan ve selüloz için % 44-73 aralığında artış olmuştur. Glukozun kullanılması 12 sa. gibi kısa reaksiyon süresinde komple küresel yapıların oluşumuna yol açmıştır. Selüloz ve kayın talaşından düzensiz ve heterojen yüzey yapısında HTC'ler elde edilmiştir. Kitin hidrotermal karbonizasyona uğramıyor gibi görünürken 42 nm civarında düzgün boyutlara sahip küreler, 18 sa. reaksiyon süresinde kitosandan elde edilmiştir.

3.3.1. Aktif Karbon

Aktif karbonların sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili çalışmalar literatürde önemli bir yer bulmaktadır (Marsh and Reinoso 2006; Ioannidou and Zabaniotou 2007; Yahya et al. 2015; Jain et al. 2016; González-García, 2018). Biyokütleden elde edilen aktif karbonlarla ilgili çalışmaların bazılarında aşağıda bahsedilmiştir.

Hu ve Srinivasan (1999) yaptıkları çalışmada; hindistan cevizi kabuğundan KOH aktivasyonu ile yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar hazırlamışlardır (Hu and Srinivasan 1999). KOH oranı, aktivasyon sıcaklığı ve ön ısıtma sıcaklığının aktif karbonlar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Genel olarak, yüksek KOH oranı ve sıcaklıkta yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilmiştir. Ön ısıtma sıcaklığının artması verimi, yüzey alanını artırıp aktif karbonların granüler formda olmasını sağlamıştır. En yüksek BET yüzey alanı ve gözenek hacmi, sırasıyla 2451 m²/g ve 1,21 cm³/g olarak bulunmuştur.

Antep fıstığı kabuklarından KOH aktivasyonunun ile hazırlanan aktif karbonların özellikleri üzerine sıcaklığının etkisi Lua ve Yang tarafından incelenmiştir (Lua and Yang 2004). Sıcaklığın 500 °C'den 800 °C'ye yükseltilmesiyle hem BET yüzey alanı hem de mikrogözenek hacmi artmıştır. En yüksek BET yüzey alanı 800 °C'de 1946 m²/g bulunmuştur. Bununla birlikte, sıcaklığın 900 °C'ye artması gözeneklerin

genişlemesine ve hatta gözenekler arasındaki bazı duvarların kaybedilmesine yol açtığından BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmini azaltmıştır.

Bir diğer çalışmada mısır koçanından hazırlanan aktif karbonların gözenek yapısı ve adsorpsiyon performansları incelenmiştir (Tseng and Tseng 2005). Aktif karbonlar 450 °C'de mısır koçanından elde edilen çarların 780 °C'de KOH ile aktifleştirilmesi ile elde edilmiştir. KOH/çar oranı 0,5-2 (grup I) iken BET yüzey alanı 841-1221 m²/g arasında değişirken oran 3-6 (grup II) iken 1976-2595 m²/g arasında değişmektedir. SEM sonuçlarına göre de aktif karbonların yüzey morfolojisi, KOH/çar oranlarından önemli derecede etkilenmiştir. Grup II karbonların çoğu benzer boyutta mikrogözeneklere (2 nm'ye yakın) sahiptir. Boyar maddelerin ve fenollerin grup II karbonlara adsorpsiyonu hızlı ve sözde-ikinci derece kinetik modeline uygundur.

Uçar ve arkadaşları, nar çekirdeklerinin ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonu ile 600 ve 800 °C'de aktif karbonlar elde etmişlerdir (Uçar et al. 2009). Aktif karbonların yapısal ve kimyasal özellikleri üzerine karbonlaşma sıcaklığı ve aktivasyon kimyasal oranının etkisi incelenmiştir. Yüzey alanları ZnCl₂ oranı ve karbonizasyon sıcaklığı ile önemli ölçüde etkilenirken ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen en yüksek yüzey alanı 600 °C'de 2,0 ZnCl₂ oranı ile 978,8 m²/g olarak bulunmuştur.

Ceviz kabuklarından vakum kimyasal aktivasyonu ile aktif karbonların elde edildiği bir çalışmada sistem basıncı, aktivasyon sıcaklığı ve ZnCl₂ emdirme oranının spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmine etkisi incelenmiştir (Yang and Qiu 2010). Her deneyde, sistem önce belirlenen sistem basıncına kadar vakumlanmış ve sonrasında istenilen sıcaklığa 350-600 °C ısıtılmıştır. Aktifleştirme işlemi bu sıcaklıklarda 60 dakika bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların özellikleri deney koşulları ile değişmektedir. En yüksek yüzey alanı 1800 m²/g ve 1,176 cm³/g toplam gözenek hacmi 30 kPa'lık sistem basıncında, 450 °C aktivasyon sıcaklığında ve 2,0 emdirme oranında bulunmuştur.

Sevilla ve Fuertes nişasta selüloz ve okaliptüs talaşından KOH aktivasyonu ile CO₂ yakalamada kullanılmak üzere gözenekli karbonlar elde etmişlerdir (Sevilla and

Fuertes 2011). Aktivasyon işlemi 600-800 °C sıcaklık aralığında ve farklı KOH oranlarında (KOH / hammadde = 4 veya KOH / hammadde = 2) gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ve KOH oranında elde edilen karbonlar daha küçük yüzey alanı ve gözenek boyutunu sahiptir. Bununla birlikte, bu karbonlar, çoğunlukla çok sayıda dar mikrogözeneklerin (<1 nm) varlığı nedeniyle CO₂ depolamak için yüksek kapasiteye sahiptir.

Bir başka çalışmada, üzüm çekirdeklerinden 600 ve 800 °C'de K₂CO₃ ve KOH kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir (Okman et al. 2014). Aktivasyon kimyasalının türü ve derişimi ile karbonizasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Hem K₂CO₃ hem de KOH için aynı oranlarda sıcaklık arttıkça aktif karbon verimleri azalmıştır. Aktif karbonlarda en yüksek yüzey alanı K₂CO₃ ile 800 °C sıcaklıkta % 50 emdirme oranında 1238 m²/g iken KOH aktivasyonu ile 800 °C sıcaklıkta % 25 emdirme oranında 1222 m²/g olarak bulunmuştur. Elde edilen aktif karbonlar çoğunlukla mikrogözeneklidir.

Singh ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada; yüksek yüzey alanına sahip mikrogözenekli aktif karbonları kargı kamışı (*Arundo donax*) ve KOH'in tek basamaklı reaksiyonu ile elde etmişlerdir (Singh et al. 2017). Aktivasyon farklı KOH/biyokütle oranlarında (0:1, 1:1, 2:1 ve 3:1) 600 °C'de 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların morfolojisinin KOH/biyokütle oranının değiştirilmesinden büyük ölçüde etkilendiği saptanmıştır. Hazırlanan mikrogözenekli karbonlar, iki aşamalı reaksiyon ile hazırlanan karbonlardan daha büyük yüzey alanlarına ve mikrogözenek hacimlerine sahiptir. En büyük yüzey alanı (1122 m²/g) ve mikrogözenek hacmi (0,50 cm³.g⁻¹) KOH/biyokütle oranı 2 olduğunda elde edilmiştir. Tüm aktif karbonlar hem düşük hem de yüksek basınç koşullarında CO₂ adsorpsiyonu için yüksek kapasite göstermiştir. En büyük yüzey alanına sahip aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 273 K'de 1 bar basınçta 6,3 mmol/g iken 30 bar basınçta 15,4 mmol/g'dır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. HAMMADDE VE KİMYASALLAR

Meşe ağacı kayıngiller familyasının *Quercus* cinsinden olup dünyanın pek çok yerine yayılmıştır (Veisi et al. 2016). Meşe ağacı mobilya, inşaat ve dekorasyon alanlarında kereste olarak sıklıkla kullanılır. Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalarda atık biyokütle olarak kullanılan meşe kerestesi Karabük bölgesine ait olup yerel marangozdan talaş halinde temin edilmiştir. Talaşlar elenerek 0,5 mm'den küçük tanecikler karbonlaştırma deneylerinde hammadde olarak kullanılmıştır.

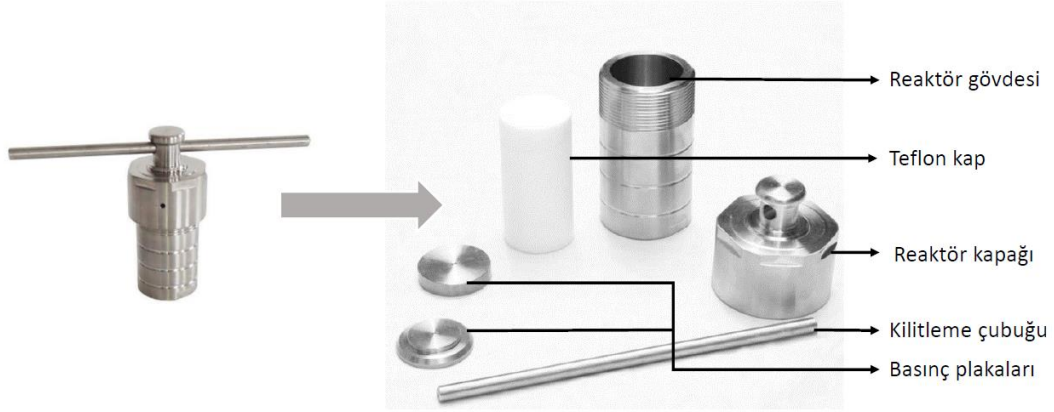
Deneysel ve yıkama işlemlerinde kullanılan ultra saf su, deiyonizasyon kartuşu bulunan ters ozmoz ünitesi ile yüksek saflıkta su üreten Zeneer Power I (Human Corp. Korea) sisteminden elde edilmiştir. Aktivasyon işleminde kullanılan KOH analitik saflıkta olup Merck'den satın alınmıştır. Yıkama işlemlerinde kullanılan derişik hidroklorik asit (% 37, HCl) ve diğer tüm kimyasallar Sigma Aldrich'den temin edilmiştir.

4.2. BİYOKÜTLEDEN HTC ÜRETİMİ

Biyokütleden HTC'lerin üretimi Şekil 4.1'de gösterilen teflon kaplı paslanmaz çelikten yapılmış 50 mL'lik reaktörler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisindeki teflon kabın hacmi 20 mL'dir. Kuru bazda 2,00 g meşe talaşı ve 16 mL su karışımı hazırlanıp reaktör kapatılarak, sıcaklığı önceden ayarlanmış etüv içerisine yerleştirilmiştir. Karbonlaşma işlemi 175, 200 ve 225 °C sıcaklıklarda ve 12, 24, 48, 60, 72 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Karbonlaşma işleminin tamamlanmasının ardından reaktörler etüvden alınmıştır. Oda sıcaklığına soğutulmuş reaktör açılarak katı ve sıvı faz birbirinden süzme işlemiyle ayrılmıştır. Sıvı fazın

içeriğindeki toplam organik karbon miktarı Shimadzu TOC-L total organic carbon analyzer cihazı ile belirlenmiştir. Süzme işleminden sonra elde edilen HTC'ler su ile iyice yıkandıktan sonra 103 ± 2 °C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan HTC'ler karakterizasyon analizleri gerçekleştirilene kadar kapalı plastik kaplarda saklanmıştır. HTC verimi eşitlik 4.1 ile hesaplanmıştır. Her bir deney 3 kez tekrarlanıp sonuçlar 3 deneyin ortalaması olarak verilmiştir.

$$\text{HTC verimi (ağ.\%)} = \frac{\text{HTC miktarı (g)}}{\text{Biyokütle miktarı (g)}} \times 100 \quad (4.1)$$



Şekil 4.1. Hidrotermal karbon üretiminde kullanılan reaktör.

4.3. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Aktif karbon üretiminde sabit yataklı, paslanmaz çelikten yapılmış, yüksekliği 21 cm, çapı 6 cm olan reaktör kullanılmıştır. Reaktör çıkışına piroliz işlemi sırasında oluşan buharların yoğunlaşması için üç adet gaz yıkama şişesi bağlanmıştır. Ortamdaki oksijeni uzaklaştırıp yanma reaksiyonlarını önlemek için kullanılan azot gazının çıkışı su ile doldurulmuş üçüncü şişeden gözlenmiştir. Reaktör elektrik fırını ile istenilen sıcaklıklara ısıtılmıştır.

Aktif karbon üretimi için her bir deneyde 20 g meşe talaşı kullanılmıştır. Biyokütlenin ağırlıkça % 25, 50 ve 100'ü kadar KOH saf suda çözülerek sırasıyla

1:4, 1:2 ve 1:1 biyokütle/KOH oranlarında karışım hazırlanmıştır. Elde edilen karışım ultrasonik banyoda 50 °C sıcaklıkta 4 saat tutularak KOH'in biyokütleyle emdirilme işlemi tamamlanmıştır. Emdirme işlemi sonrasında suyu uzaklaştırmak için karışım etüvde 2 saat kurutularak karbonizasyona hazır hale getirilmiştir.

KOH emdirilmiş meşe talaşlarının karbonizasyon işlemleri 600 ve 800 °C sıcaklıklarda azot ortamında gerçekleştirilmiştir. N_{2(g)} akış hızı 30 mL/dk, ısıtma hızı 7 °C/dk olup, bekleme süresi istenilen sıcaklığa geldikten sonra 1 saattir. Karbonizasyon işlemi sonrasında N_{2(g)} akışı altında oda sıcaklığına soğuyan reaktör açılarak elde edilen karbonlara kül giderme işlemi uygulanmıştır. Kül giderme işlemi için karbonlar 5 M HCl çözeltisi ile geri soğutucu altında 2 saat kaynatılmıştır. Kaynatma işleminden sonra karbon içerisindeki klorür iyonlarının uzaklaştırılması için ultra saf su ile yıkama suyunun pH'ı saf suyun pH'ına eşit oluncaya kadar yıkamıştır. Son olarak, sıcaklığı 103±2 °C olan etüvde kurutulan aktif karbonların verimleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır. Her bir deney 3 kez tekrarlanıp sonuçlar 3 deneyin ortalaması olarak verilmiştir.

$$\text{Aktif karbon verimi (ağ.}\%) = \frac{\text{Aktif karbon miktarı (g)}}{\text{Biyokütle miktarı (g)}} \times 100 \quad (4.2)$$

4.4. ANALİZLER

Biyokütle olarak kullanılan meşe talaşına kısmi (nem, uçucu madde, kül, sabit karbon miktarı tayini) ile kimyasal bileşen analizleri (selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde tayini) yapılmıştır. Ayrıca hammaddeye termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü infrared analizi (FTIR), elementel analiz, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) gerçekleştirilmiştir.

Hidrotermal işlem ve piroliz işlemi sonrası elde edilen karbon malzemelere FTIR, elementel, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve SEM analizleri uygulanmıştır.

4.4.1. Hammaddenin Kısmi Ve Kimyasal Bileşen Analizi

Biyokütle içeriğindeki nem miktarının tayini, yaklaşık olarak 1 g alınan örneklerin oda sıcaklığında ilk ağırlıklarının belirlenmesi (M_0), sonrasında örneklerin $103\pm 2^\circ\text{C}$ 'deki etüvde bir saat bekletilerek içeriğindeki nemin uzaklaştırılması ve desikatörde oda sıcaklığına getirilerek tekrar tartılması (M_s) yoluyla yapılmıştır.

$$\text{Nem miktarı (\%)} = [(M_0 - M_s)/M_0] \times 100 \quad (4.3)$$

Biyokütlerdeki uçucu madde miktarı Amerikan Test ve Materyal Topluluğu (ASTM) E-872 standardına göre, kül tayini ASTM D-1102 standardına göre yapılmıştır.

Biyokütlenin içeriğindeki sabit karbon miktarı nem, uçucu madde ve kül miktarı hesaplandıktan sonra aşağıdaki eşitlikle bulunmuştur.

$$\text{Sabit karbon miktarı (\%)} = [100 - (\text{Nem} + \text{Uçucu madde} + \text{Kül içeriği})] \quad (4.4)$$

Biyokütle olarak kullanılan meşe talaşlarının içeriğinde bulunan selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde tayinleri literatürde verilen yöntemlere göre belirlenmiştir (Li et al. 2004).

4.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hammaddenin sıcaklıkla birlikte yapısında meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) ve bozunma davranışı hakkında bakış açısı kazanmak için meşe talaşlarının TGA analizi, SII TG / DTA 7200 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz için yaklaşık 7 mg numune alınmış, alınan örnek azot atmosferinde (20 mL/dk akış hızında), $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızında 25°C 'den 900°C 'ye ısıtılmıştır.

4.4.3. Fourier Dönüşümlü Infrared (FT-IR) Analizi

Biyokütle ve karbon malzemelerin fonksiyonel grupları ve karbonlaşma işlemleri sonucunda yapıdaki fonksiyonel grupların değişimi Fourier dönüşümlü toplam yansımaları azaltılmış kızılötesi spektroskopisi (FT-IR/ATR) ile gösterilmiştir. Spektrumlar, Perkin Elmer FTIR 100 spektrometresi kullanılarak 4000-550 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte, oda sıcaklığında 8 kere taranarak elde edilmiştir.

4.4.4. Elementel Analiz

LECO CHNS 932 cihazı ile biyokütle ve karbon malzemelerin elementel analizleri gerçekleştirilerek içeriklerindeki karbon, hidrojen ve oksijen yüzdeleri bulunmuştur. Elementel içeriği belirlenen malzemelerin üst ısıl değerleri (ÜİD) eşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Dulong Formülü} = 0,338C + 1,428(H-O/8) + 0,095S \quad (4.5)$$

4.4.5. Yüzey Alanı Analizi

Biyokütlenin ve karbon malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı bilgileri Quantachrome Autosorb iQ2 surface analyser (Quantachrome, USA) cihazı kullanılarak bulunmuştur. Ölçümlerden önce, biyokütle ve HTC'lere vakum altında 150 °C'de 12 saat süreyle, aktif karbonlara 400 °C'de 12 saat süreyle ısıl işlem (degas) uygulanmıştır.

4.4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

SEM analizi malzemelerin yüzey yapısını ve karakteristiğini görüntüleyebilen bir yöntemdir. Hammadde ve karbon malzemelerin yüzey analizinde FEI Quanta 450 FEG yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM analizi yapılacak örnekler çift taraflı karbon bant ile örnek tutucu (alüminyum stub) üzerine yerleştirildikten sonra kaplama cihazı (Quorum Technologies, Q150R) ile altın kaplanarak yüzeyleri iletken hale getirilmiştir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. BİYOKÜTLE ANALİZİ

Meşe talaşların nem, uçucu madde, kül, sabit karbon miktarları, selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde içerikleri ve elementel bileşimleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

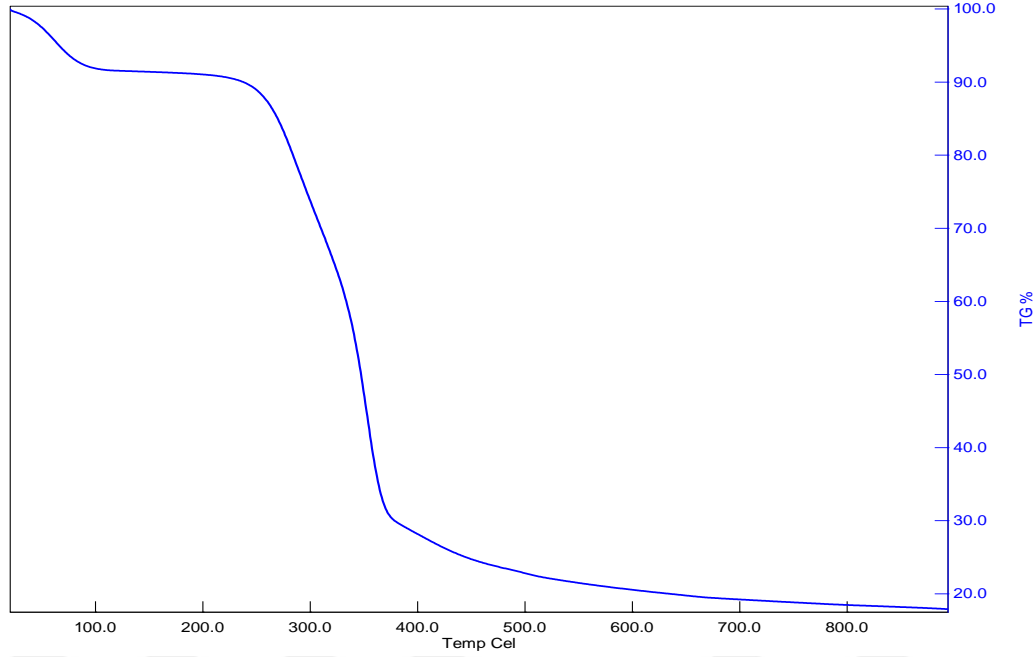
Çizelge 5.1. Meşe talaşının özellikleri.

Kısmi Analiz (ağ.%)	
Nem (alındığı gibi)	9,53
Uçucu madde (kuru bazda)	85,47
Sabit Karbon ^a	4,13
Kül (kuru bazda)	0,87
Elementel Bileşimi (ağ.%)	
C	45,99
H	6,65
O ^b	47,36
N	-
S	-
ÜID (MJ.kg ⁻¹)	16,59
Kimyasal Bileşimi (ağ.%)	
Selüloz	40,32
Hemiselüloz	29,08
Lignin	26,53
Ekstraktif madde	3,20

^{a,b} = farktan hesaplandı

Analiz sonuçlarına bakıldığında meşe talaşlarının % 9,53 nem, % 85,47 uçucu madde, % 4,13 sabit karbon ve % 0,87 kül içerdiği görülmektedir. Meşe talaşlarının

% 40,32'si selüloz, % 29,08'i hemiselüloz, % 26,53'ü lignin, % 3,20'si ekstraktif maddedir. Elementel içeriği tipik bir lignoselülozik biyokütle içeriğini yansıtmaktadır. Oksijen içeriği yüksek % 47,36 olup karbon içeriği % 45,99'dur. Üst ısıl değeri ise 16,59 MJ.kg⁻¹'dir.

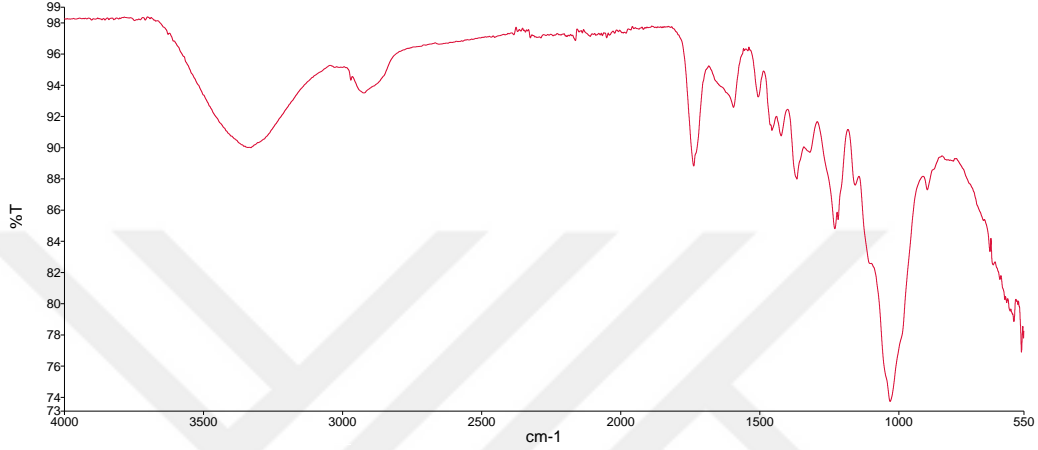


Şekil 5.1. Meşe talaşı için TGA eğrisi.

Meşe talaşının termal bozunumu termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiş ve Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Biyokütlenin bozunması geniş bir sıcaklık aralığında gözlenmiştir. İlk kütle kaybı 25-110 °C arasında nemin uzaklaşmasından kaynaklanmış, maksimum termal bozunma yaklaşık 225–375 °C'de gerçekleşmiştir. Literatürde belirtildiği gibi biyokütlenin ana bileşenlerinden hemiselüloz 220-315 °C, selüloz 315-400 °C sıcaklık aralıklarında bozunmaktadır. Biyokütlenin üç temel bileşeninden ligninin bozunması en zor olup 160-900 °C sıcaklık aralığında yavaş yavaş gerçekleşmektedir (Yang et al. 2007).

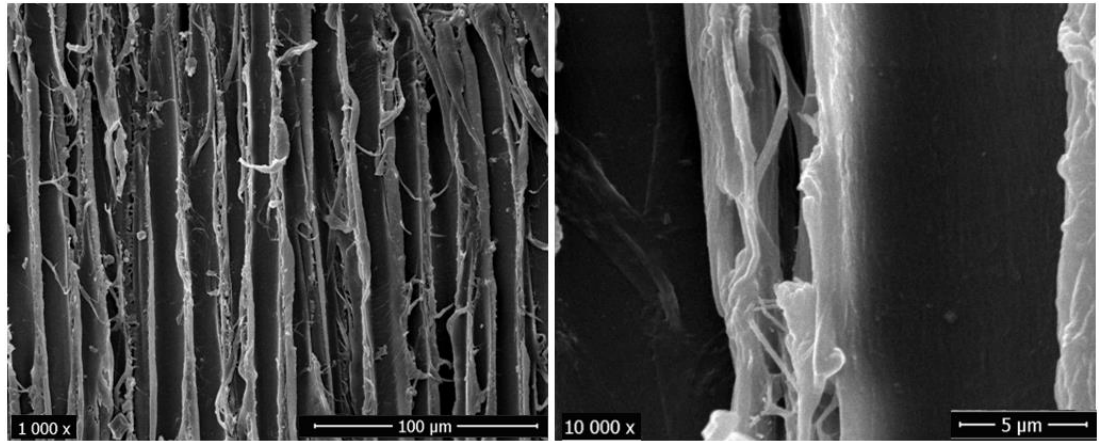
Meşe talaşının yapısındaki fonksiyonel gruplara ait pikler Şekil 5.2'de verilen FTIR spektrumunda gözlenmektedir. Temel piklerden biri 3600-3200 cm⁻¹ aralığında tespit edilen hidroksil, fenol, karboksil gibi gruplara ait O-H gerilme titreşimlerine aittir. Piklerin geniş durumda olması yapıdaki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır.

Alifatik CH₃ ve CH₂'deki C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2870-2960 cm⁻¹ ve 1400-1200 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. C=O grubunun varlığını 1680-1840 cm⁻¹ civarında gözlenen keskin şiddetli pik göstermektedir. Aromatik C=C gruplarının varlığını 1450-1650 cm⁻¹ aralığındaki piklerden anlaşılmaktadır. 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki pikler C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelir.



Şekil 5.2. Meşe talaşının FTIR spektrumu.

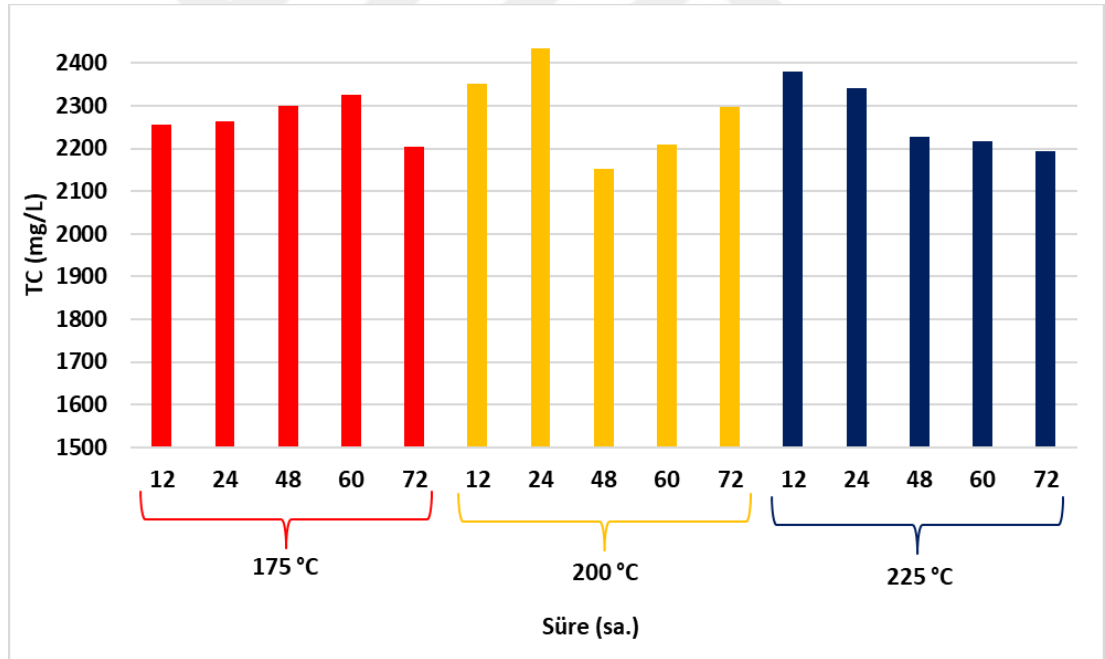
Meşe talaşına ait 1000 ve 10000 kat büyütmede SEM görüntüleri Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Yüksek büyütmede yüzeyde gözeneklilik olmadığı açıkça görülmektedir. BET analizi ile bu durum desteklenmektedir. BET analizine göre meşe talaşının toplam yüzey alanı 1,50 m²/g gibi çok düşük bir değerde olup gözeneklilik yoktur.



Şekil 5.3. Meşe talaşının SEM görüntüleri.

5.2. BİYOKÜTLEDEN HTC ÜRETİMİ

HTC üretimi 175, 200 ve 225 °C sıcaklıklarda ve 12, 24, 48, 60, 72 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. HTC eldesinde liginoselülozik biyokütle su içerisinde sıcaklığın etkisi ile yapıtaşlarına parçalanır. Liginoselülozik biyokütle içerisindeki karbonhidratlar hidrotermal ortamda glukoza hidroliz olur. Sonrasında, Lobry de Bruyn - Alberda van Ekenstein dönüşümü ve ileri dehidrasyon tepkimeleri sonucu 5-hidroksimetil furfural (HMF) oluşur. HMF, HTC oluşumuna katılan ana monomer olarak kabul edilir (Marinovic et al. 2015). Sonrasında polifuranların oluşması için polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir, ileri moleküller arası dehidrasyon ile HTC elde edilir (Tekin et al. 2014). HTC oluşumunda, sıvı faz yüksek miktarda biyokütle türevi kimyasalları içermektedir. Şekil 5.4’de sıvı fazlarda bulunan toplam karbon içerikleri gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Meşe talaşından 175, 200 ve 225°C’de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı fazların toplam karbon (TC) miktarları.

Çizelge 5.2’de meşe talaşından elde edilen HTC verimleri gösterilmiştir. 175 °C, 12 saat reaksiyon süresinde verim % 68,22 iken sürenin 24 saate çıkmasıyla % 70,70’e çıkmış sonrasında ise hafifçe azalarak 72 saat reaksiyon süresinde % 68,52 olmuştur. 200 °C, 12 saat reaksiyon süresinde HTC verimi % 65,16 iken sürenin artması ile

hafifçe azalmış ve 72 saat reaksiyon süresinde % 55,39'a düşmüştür. 225 °C'de verim %54,69 iken sürenin 12 saatten 24 saate çıkmasıyla HTC verimi azalarak % 52,93 olmuş, sonrasında ise hafifçe azalarak 72 saat reaksiyon süresinde % 52,98 olmuştur. Tüm sürelerde sıcaklığın artmasıyla birlikte HTC miktarı azalmıştır. Düşük sıcaklıklarda bozunan biyokütle bileşenlerinin bileşenlerin sayısı daha az olur. Sıcaklığın artmasıyla bozunan bileşenlerin sayısı artacağından biyokütle dönüşümü artarken katı ürün miktarı azalır, sıvı ve gaz ürün miktarları artar (Basu, 2010). Hidrotermal ortamda genellikle, yüksek sıcaklıklar gaz ve sıvı ürünlerin oluşmasına neden olurken düşük sıcaklıklar ve uzun reaksiyon süreleri katı ürünlerin oluşumuna yol açar.

Çizelge 5.2. Meşe talaşından elde edilen HTC verimleri (ağ.%)

Sıcaklık	Süre				
	12 sa.	24 sa.	48 sa.	60 sa.	72 sa.
175 °C	68,22	70,70	70,51	69,08	68,52
200 °C	65,16	57,93	56,13	55,82	55,39
225 °C	54,69	52,93	52,34	52,22	52,98

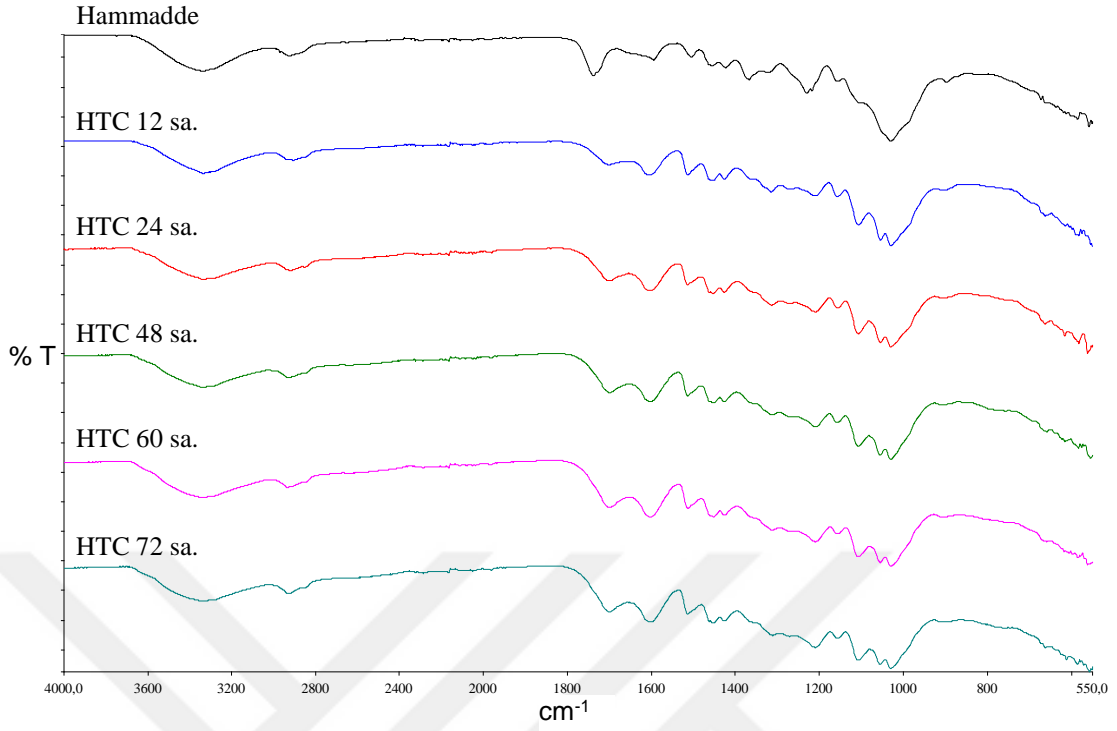
Çizelge 5.3'de meşe talaşından 175, 200 ve 225°C'de 12, 24, 48, 60 ve 72 saat reaksiyon süresinde elde edilen HTC'lerin elementel içerikleri ve üst ısıl değerleri gösterilmiştir. Hammaddenin karbon içeriği % 45,99 iken elde edilen tüm HTC'lerin karbon içerikleri daha fazladır. Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri karbon içeriğini artırmıştır. HTC'lerde elde edilen en düşük karbon içeriği 175 °C'de 12 saatte % 54,36'dır. En yüksek karbon içeriği ise 225°C'de 72 saatte % 70,80 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta sürenin artmasıyla birlikte karbon içerikleri artarken, aynı sürelerde sıcaklığın artması ile karbon içerikleri yine artmıştır. Hidrotermal işlem ayrıca elde edilen ürünlerin oksijen içeriklerini düşürmüştür. Genel olarak sıcaklığın ve sürenin artması oksijen içeriğini azaltmıştır. Hammaddenin oksijen içeriği % 47,36 iken HTC'lerin oksijen içerikleri hammaddeden oldukça düşüktür. En düşük oksijen içeriği 225°C'de 72 saatte % 24,04 olarak bulunmuştur. O/C ve H/C atomik oranları, deoksijenasyon ve aromatik içeriğin derecesini belirlemek için kullanılan önemli parametrelerdir (Tekin, 2015). Hammadde 0,77 O/C oranına,

HTC'ler ise 0,25-0,54 aralığındaki oranlara sahiptir. H/C oranı hammadde için 1,74'dür. HTC'ler için ise 0,87-1,53 aralığında değişmektedir. Elde edilen ürünlerin karbon içeriğinin yüksek, oksijen içeriğinin düşük olması kalorifik değerlerin dolayısıyla hesaplanın üst ısıl değerinin yüksek çıkmasına neden olur (Tekin et al. 2014). Üst ısıl değer hammadde için 16,59 MJ/kg olarak hesaplanırken HTC'lerin 21,05-28,30 MJ/kg aralığında hesaplanmıştır. Sıcaklığın 175 °C'den 200 °C'ye çıkmasıyla tüm reaksiyon sürelerinde ısıl değerde önemli bir artış meydana gelmiştir ve en yüksek ısıl değer 200 °C, 12 saat reaksiyon süresinde 28,30 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Üst ısıl değer hammaddeye göre yaklaşık % 60 oranında artış göstermiştir.

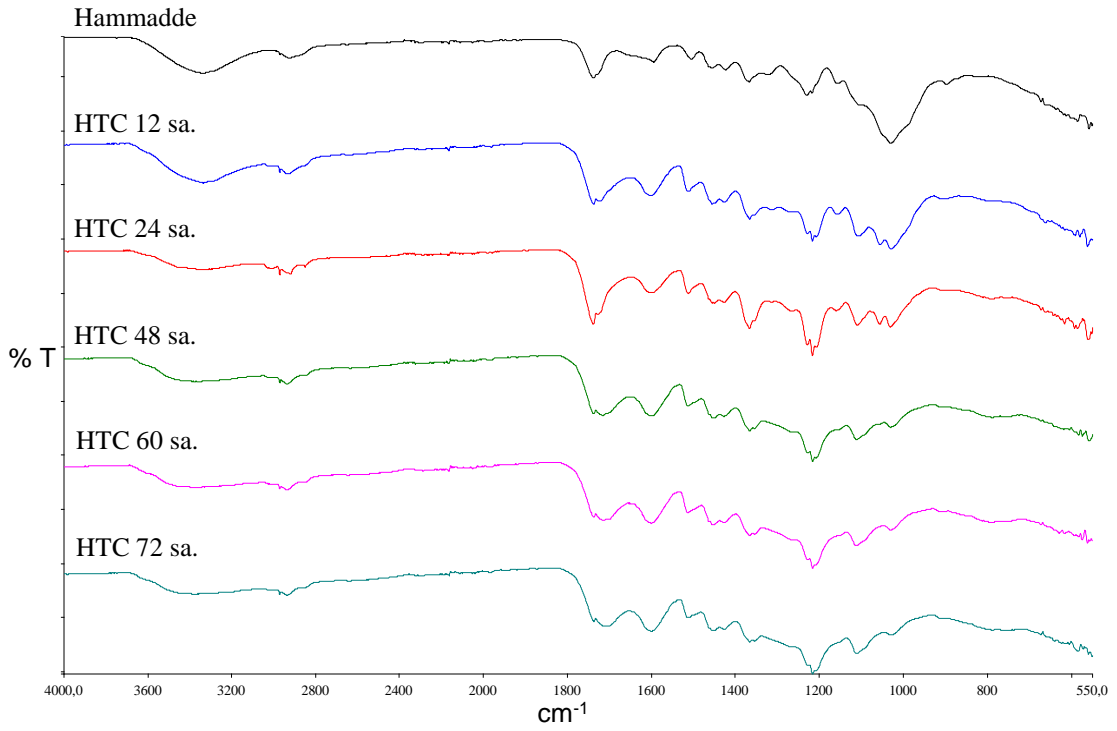
Çizelge 5.3. Meşe talaşından 175, 200 ve 225°C'de 12, 24, 48, 60 ve 72 saat reaksiyon süresinde elde edilen HTC'lerin elementel analizleri ve üst ısıl değerleri.

Sıcaklık	Süre	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
175°C	12 sa.	54,36	6,79	38,85	1,50	0,54	21,13
	24 sa.	55,18	6,47	38,35	1,41	0,52	21,05
	48 sa.	57,03	6,55	36,42	1,38	0,48	22,13
	60 sa.	57,89	6,41	35,71	1,33	0,46	22,34
	72 sa.	58,64	5,70	35,66	1,17	0,46	21,60
200°C	12 sa.	64,02	8,15	27,83	1,53	0,33	28,30
	24 sa.	65,04	5,11	29,84	0,94	0,34	23,96
	48 sa.	67,97	5,33	26,70	0,94	0,29	25,81
	60 sa.	66,91	6,73	26,35	1,21	0,30	27,53
	72 sa.	68,75	5,32	25,93	0,93	0,28	26,21
225°C	12 sa.	69,74	5,27	24,99	0,91	0,27	26,64
	24 sa.	69,24	5,83	24,92	1,01	0,27	27,29
	48 sa.	70,09	5,15	24,77	0,88	0,27	26,62
	60 sa.	68,05	5,29	26,66	0,93	0,29	25,80
	72 sa.	70,80	5,16	24,04	0,87	0,25	27,01

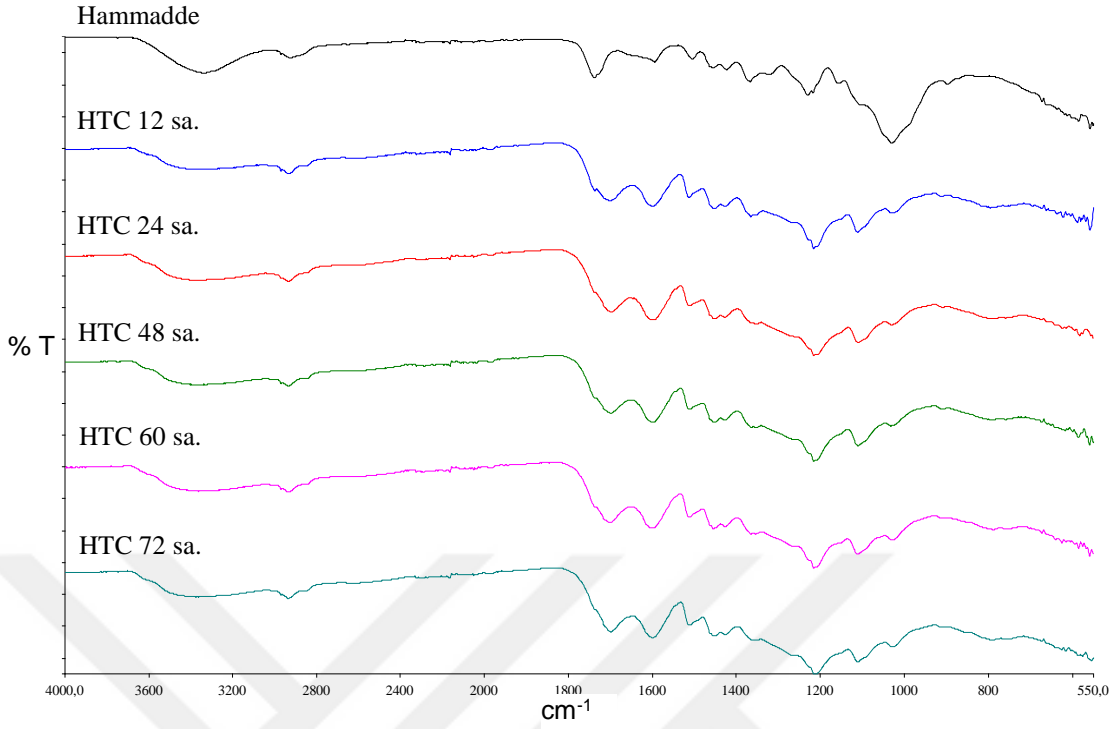
^a = farktan hesaplandı



Şekil 5.5. Meşe talaşından 175 °C’de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları.



Şekil 5.6. Meşe talaşından 200 °C’de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları.

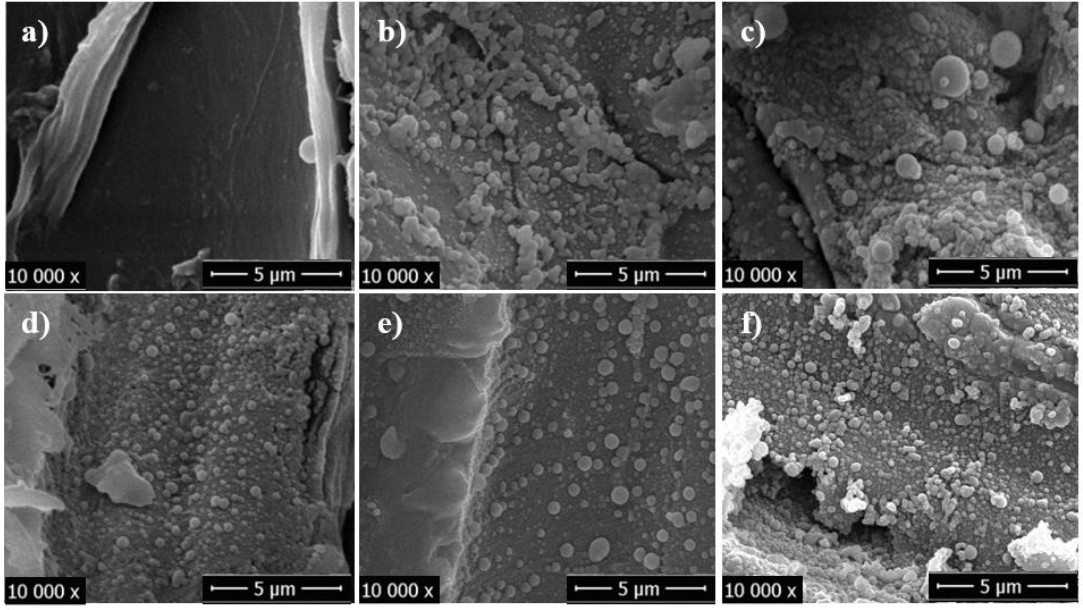


Şekil 5.7. Meşe talaşından 225 °C’de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları.

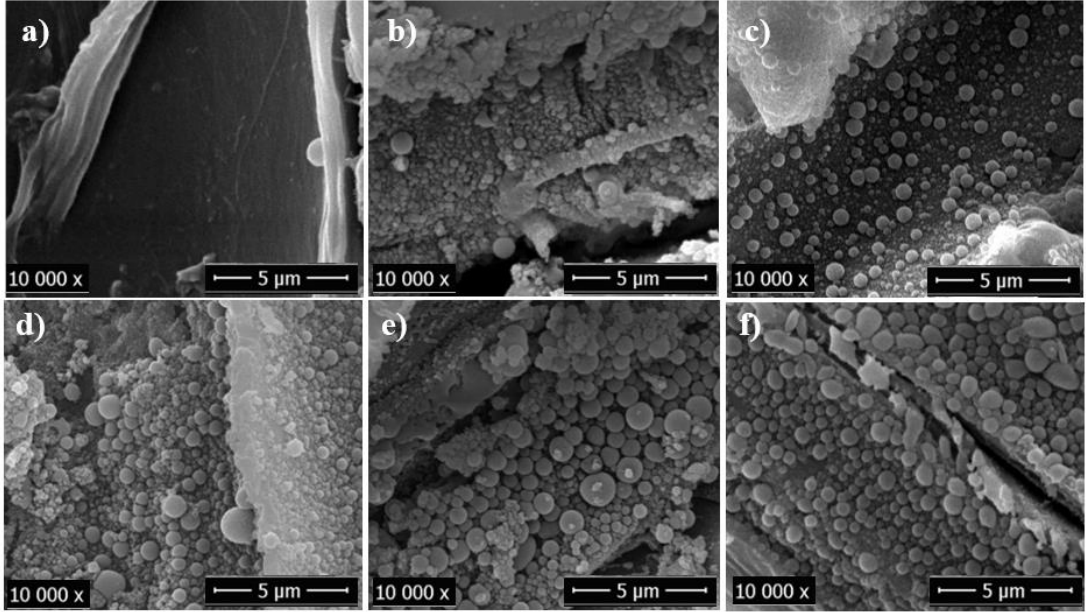
Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7’de meşe talaşından sırasıyla 175, 200 ve 225 °C’de 12, 24, 48, 60 ve 72 saat reaksiyon sürelerinde elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları meşe talaşının FTIR spektrumu ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. 3600-3000 cm⁻¹ aralığındaki geniş yayvan pik alifatik O-H (hidroksil, fenol, karboksil gibi) gerilme titreşimlerine aittir. 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki pikler esterlerden gelen C-O titreşimlerine karşılık gelir. 1100-1300 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen pik fenoller ve alifatik alkollerini ifade eden O-H bükülmesine aittir. Spektrumlar incelendiğinde genel olarak hammadde ve HTC’lerin fonksiyonel gruplarına karşılık gelen benzer pikler görülse de şiddetleri farklıdır. Özellikle biyokütledeki güçlü C-O, C-H ve O-H titreşim piklerinin şiddetlerinde HTC oluşumu ile önemli ölçüde düşüş gözlenmiştir. 1750-1700 cm⁻¹ aralığındaki pik ise karbonil gruplarını (C=O) temsil etmektedir. HTC oluşumunda sıcaklık ve reaksiyon süresi ile bazı piklerin şiddetleri gözle görünür bir şekilde azalmıştır. Bu durum HTC oluşumu sürecinde meydana gelen dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır (Parshetti et al. 2013).

1650-1700 cm^{-1} aralığındaki pikler, selüloz veya lignin yapısındaki C-O gerilme titreşimlerini tanımlarken, 1650 ve 1450 cm^{-1} arasındaki pikler, ligninin aromatik halkaların C=C titreşimlerini temsil eder. HTC oluşu sırasında selüloz ve ligninin parçalanması ile bu piklerin şiddetlerinde değişiklikler meydana gelir (Liu et al. 2013). 3000-2800 cm^{-1} ve 1400-1200 cm^{-1} arasındaki pikler sırasıyla alifatik C-H bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu piklerin hammadde ve HTC'lerde bulunması alifatik yapıların muhafaza edildiğini göstermektedir. Hemiselüloz ve selülozun glikozidik bağlarına ait 900-800 cm^{-1} arasında bulunan piklerin sıcaklık artışı ile şiddetlerinin azalması, bu bağların karbonizasyon esnasında kırılmasını ile açıklanır. 825-660 cm^{-1} 'deki pikler (C-H aromatik titreşimler), karbonlaşma esnasında aromatik karakterde bir artış olduğunu düşündürmektedir (Volpe et al. 2018).

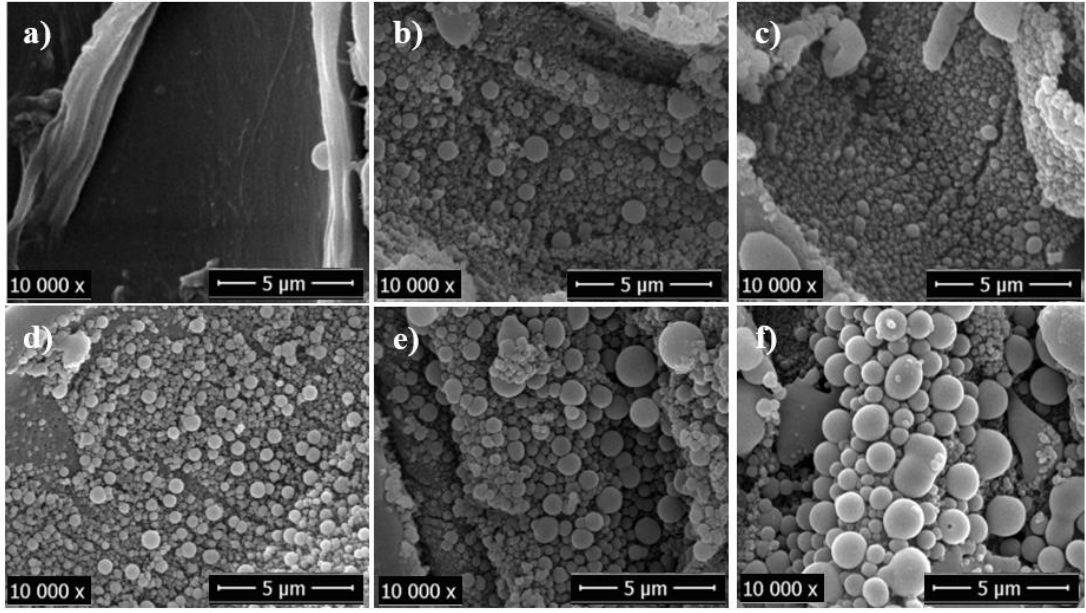
SEM görüntüleri HTC'lerin morfolojisinin farklı sıcaklık ve sürelerde değişimlerini anlamamıza yardımcı olmuştur. Lignoselülozik biyokütlenin kompleks yapısı ve hidrotermal ortamda farklı bozunma ürünlerine parçalanmaları elde edilen HTC'lerin heterojen bir morfolojiye sahip olmasına yol açmıştır. Meşe talaşının ve hidrotermal karbonizasyon sonrası elde edilen HTC'lerin SEM görüntüleri Şekil 5.8, 5.9 ve 5.10'da gösterilmiştir. Meşe talaşı pürüzsüz bir yüzeye sahip iken hidrotermal karbonlaşma yüzeyin bozulmasına yol açmıştır. Selülozdan HTC eldesi için önerilen mekanizmada ilk basamağın hidroliz ile glukoz birimlerinin oluşması kabul edilir (Sevilla and Fuertes 2009b). Biyokütle yapısındaki selüloz güçlü bir polimer olduğundan bozunmaya karşı direnç gösterir, elde edilen HTC yüzeylerinin düzensiz olmasına yol açar. Lignoselülozik biyokütle, düşük sıcaklıklarda ($T < 175 \text{ }^\circ\text{C}$) herhangi bir yapısal bozulmaya uğramaz ve lifli yapı büyük ölçüde muhafaza edilir. Biyokütle daha yüksek sıcaklıklarda hidrotermal olarak işlem gördüğünde, bozulmaya başlar ve küresel parçacıklar meydana gelir. Şekil 5.8'de lifli yapının büyük oranda korunduğu görülürken az da olsa küresel yapıların meşe talaşı liflerinin üzerinde olduğu gözlemlenmektedir. Ancak, biyokütlenin doğal makro yapısı, küresel parçacıkların oluşmaya başlamasından sonra da korunmuştur.



Şekil 5.8. Hammadde ve 175 °C’de elde edilen HTC’lerin SEM görüntüleri.
a) meşe talaşı; b) 12 sa.; c) 24 sa.; d) 48 sa.; e) 60 sa.; f)72 sa.



Şekil 5.9. Hammadde ve 200 °C’de elde edilen HTC’lerin SEM görüntüleri.
a) meşe talaşı; b) 12 sa.; c) 24 sa.; d) 48 sa.; e) 60 sa.; f)72 sa.



Şekil 5.10. Hammadde ve 225 °C’de elde edilen HTC’lerin SEM görüntüleri. a) meşe talaşı; b) 12 sa.; c) 24 sa.; d) 48 sa.; e) 60 sa.; f)72 sa.

Şekil 5.9 ve 5.10’da sırasıyla 200 ve 225 °C’de elde edilen HTC’lerin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu sıcaklıklarda elde edilen HTC’lerde mikroküreler daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir. 0,1-1,6 µm çapındaki küresel karbon yapılar düzensiz olup lifli yapı halen mevcuttur. HTC’lerin toplam yüzeyi lifli yapılar ve heterojen küreler olmak üzere iki ana bölgeye ayrılabilir. Elde edilen karbon kürelerin çap aralıkları Çizelge 6.4’de verilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe ve reaksiyon süresi artıkça mikrokürelerin çaplarında belirgin bir artış olmuştur. Önceki çalışmalar, küresel karbonların parçacık boyutlarının kullanılan hammaddenin türüne ve hidrotermal işlemin koşullarına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir (Titirici et al. 2008; Sevilla and Fuertes 2009a). Genel olarak daha yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri ile küresel karbonların daha homojen hale geldiği ve çapının arttığı bildirilmektedir (Baccile et al. 2013).

Meşe talaşının toplam BET yüzey alanı 1,50 m²/g iken elde edilen HTC’lerin BET yüzey alanları 15-23 m²/g arasında değişiklik göstermektedir. 225 °C, 12 saat reaksiyon süresinde elde edilen HTC’nin BET yüzey alanı 21,75 m²/g, mikrogözenek alanı 17,64 m²/g, mezogözenek alanı 4,11 m²/g olup ortalama gözenek boyutu 7,44 nm’dir.

Çizelge 5.4. Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde oluşan küre çapları (nm).

	175 °C	200 °C	225 °C
12 sa.	110-253	188-565	146-660
24 sa.	105-497	211-363	165-356
48 sa.	169-510	250-554	170-620
60 sa.	185-570	197-522	185-720
12 sa.	380-1225	162-1677	205-1170

5.3. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Meşe talaşından aktif karbon üretimi ağırlıkça % 25, 50 ve 100 oranlarında KOH aktivasyonu ile 600 ve 800 °C’de gerçekleştirilmiştir. Hem KOH oranı hem de sıcaklık aktif karbon verimlerini önemli ölçüde etkilemiştir. Elde edilen aktif karbonların verimleri Çizelge 5.5’de gösterilmiştir. Her bir sıcaklıkta KOH oranının artmasıyla aktif karbon verimleri azalmıştır. Ayrıca aynı kimyasal emdirme oranlarında sıcaklığın artmasıyla da aktif karbon verimleri azalmıştır. En yüksek verim 600 °C’de % 25 KOH oranında % 23,10 olarak bulunmuştur.

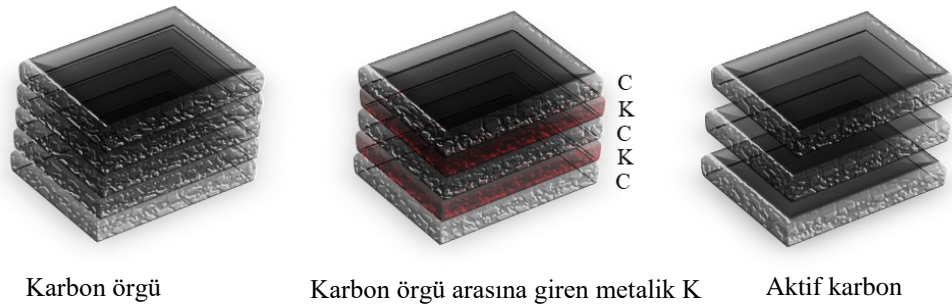
KOH tarafından gerçekleştirilen aktivasyon mekanizması karmaşık bir süreçtir ve çeşitli kimyasal reaksiyonlardan oluşur (Romanos et al. 2011). Kimyasal aktivasyon ajanı olarak kullanılan KOH’in reaksiyon mekanizması farklı malzemeler için oluşturulmuş ve reaksiyon sırasında hidrojen, metalik potasyum, karbon monoksit, karbon dioksit ve potasyum oksit belirlenmiştir (Lillo-Ródenas et al. 2003). Literatürde reaksiyon mekanizması eşitlik 5.1’deki gibi önerilmiştir (Wang and Kaskel 2012).



Çizelge 5.5. Meşe talaşından elde edilen aktif karbonların verimleri (ağ.%)

Sıcaklık	KOH oranı (%)	Verim (ağ.%)
600 °C	25	23,10
	50	20,90
	100	17,45
800 °C	25	21,70
	50	17,10
	100	13,00

Aktivasyon, eşitlik 5.1'deki reaksiyonla başlamakla birlikte, potasyum karbonatın potasyum oksit ve karbon dioksit oluşturmak üzere ayrışması ile devam eder. K bileşikleri (K_2O ve K_2CO_3) 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda metalik K üretmek üzere karbon ile indirgenebilir (Wang and Kaskel 2012).



Şekil 5.11. KOH'in 700 °C'nin üzerindeki aktivasyon mekanizması. Metalik potasyumun karbon örgüsüne nüfuz etmesi, örgünün potasyum tarafından genişletilmesi ve potasyumun karbon matriksten ayrılması.

Kimyasal aktivasyonda karbon yapı eşitlik 5.1, 5.4 ve 5.5’de gösterildiği gibi potasyum bileşikleri ile redoks reaksiyonları ile kimyasal aktivasyona uğrayarak gözenekli yapı oluşturur. Bununla birlikte, 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda metalik K Şekil 5.11’de gösterildiği gibi karbon örgü arasına girip karbon örgüyü genişletir. K’un yapıdan ayrılmasıyla karbon yapı daha önceki haline dönemez ve böylece yüksek mikrogözeneklilik oluşur (Wang and Kaskel 2012).

Çizelge 5.6. Meşe talaşından 600 ve 800 °C’de ağırlıkça % 25, 50 ve 100 oranlarında KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların elementel analizleri ve üst ısıl değerleri.

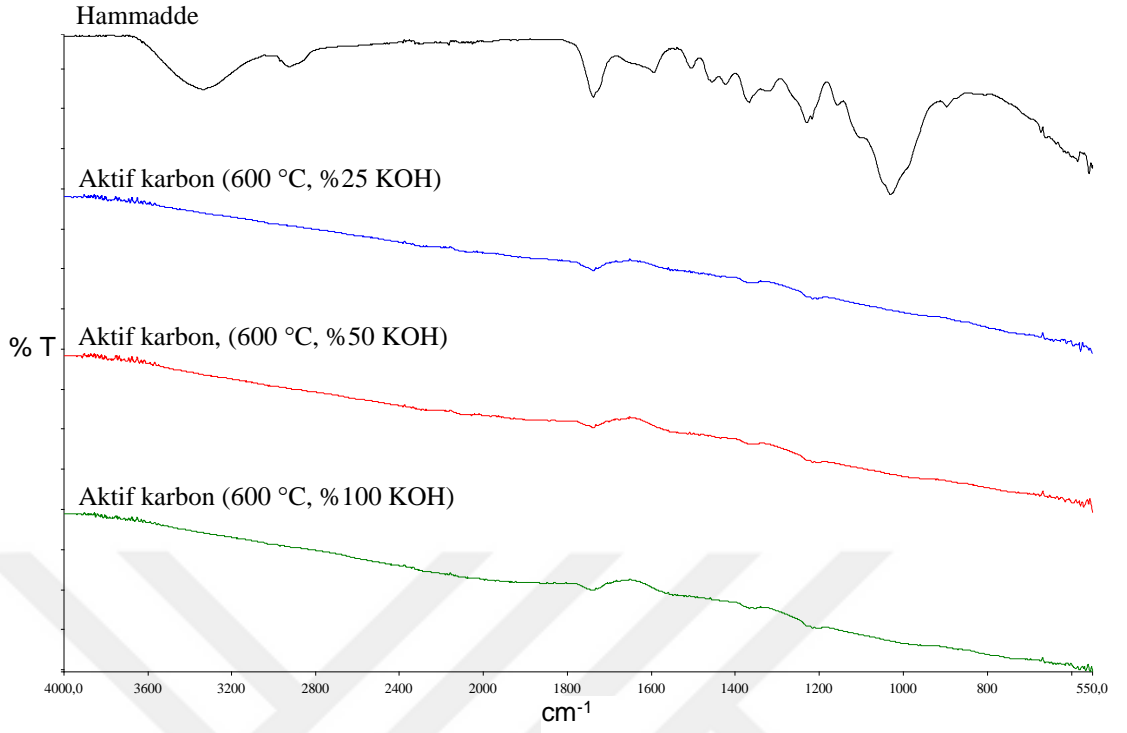
Sıcaklık	KOH (%)	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
600°C	25	71,60	2,87	25,53	0,48	0,27	23,75
	50	73,48	2,61	23,91	0,43	0,24	24,29
	100	76,21	2,24	21,55	0,35	0,21	25,12
800°C	25	76,67	2,30	21,03	0,36	0,21	25,45
	50	76,38	3,16	20,46	0,50	0,20	26,68
	100	78,04	3,65	18,31	0,56	0,18	28,32

^a = farktan hesaplandı

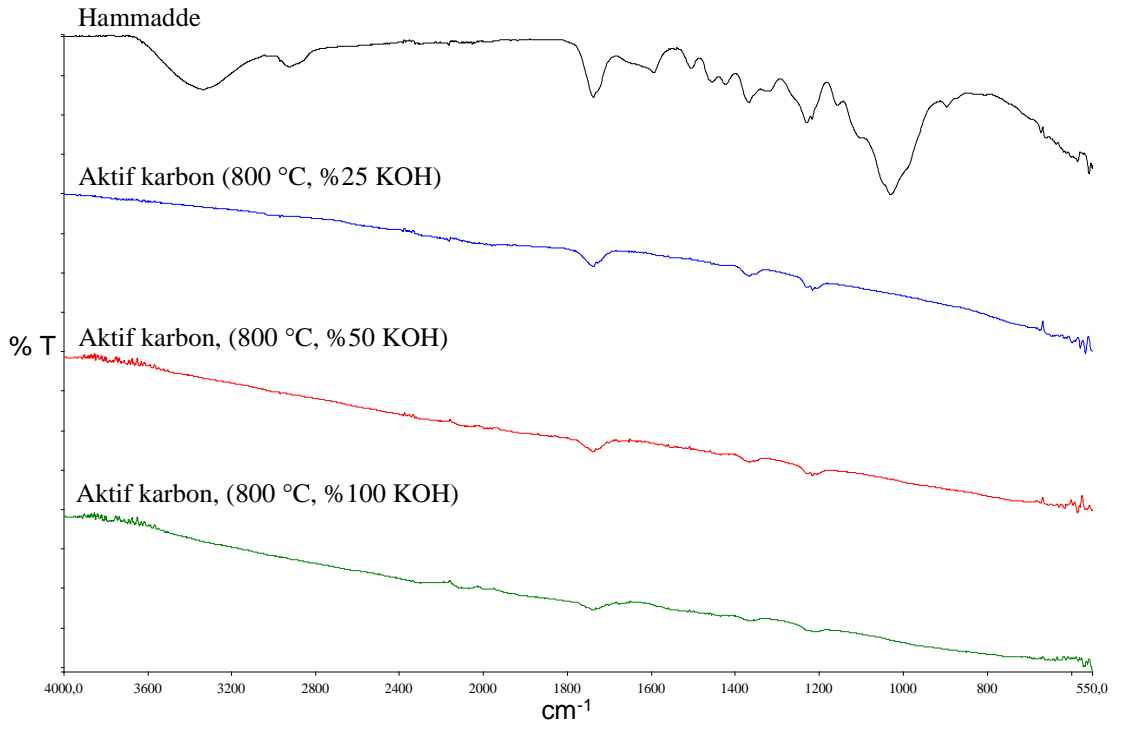
Çizelge 5.6’da meşe talaşından Meşe talaşından 600 ve 800 °C’de ağırlıkça % 25, 50 ve 100 oranlarında KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların elementel analizleri ve üst ısıl değerleri gösterilmiştir. Hammaddenin karbon içeriği % 45,99 iken elde edilen tüm aktif karbonların karbon içerikleri daha fazladır. Sıcaklığın 600 °C’den 800 °C’ye çıkması karbon içeriğini artırmıştır. Aktif karbonlarda elde edilen en düşük karbon içeriği 600 °C’de % 25 KOH oranında % 71,60’dır. En yüksek karbon içeriği ise 800 °C’de % 100 KOH oranında % 78,04 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta KOH oranının artmasıyla birlikte karbon içerikleri hafifçe artmıştır. Piroliz işlemi aktif karbonların oksijen içeriklerini önemli derecede azaltmıştır. Sıcaklığın ve KOH oranının artması aktif karbonların oksijen içeriğini düşürmüştür. Hammaddenin oksijen içeriği % 47,36 iken aktif karbonların en düşük oksijen içeriği 600 °C’de % 100 KOH oranında % 21,55, 800 °C’de % 100 KOH oranında % 18,31 olarak bulunmuştur. O/C ve H/C oranları aktif karbonlarda

azalmıştır. Hammadde 0,77 O/C oranına, aktif karbonlar ise 0,18-0,27 aralığındaki oranlara sahiptir. H/C oranı hammadde için 1,74'dür. Aktif karbonlar için ise 0,35-0,56 aralığında değişmektedir. Düşük enerjili H-C ve O-C bağlarının sayısındaki azalma ve yüksek enerjili C-C bağlarının sayısındaki artma nedeniyle, aktif karbonların enerji yoğunluğu ve hesaplanan üst ısıl değerleri (ÜİD) daha yüksek bulunmuştur. En düşük ısıl değer 600 °C'de % 25 KOH oranında 23,75 MJ/kg, en yüksek ısıl değer 800 °C'de % 100 KOH oranında 28,32 MJ/kg olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 600 °C'den 800 °C'ye çıkmasıyla tüm KOH oranlarında ısıl değerde artış meydana gelmiştir. Ayrıca 600 °C ve 800 °C sıcaklıkta KOH oranının artmasıyla da üst ısıl değerde artış gözlenmiştir. Aktif karbonların üst ısıl değeri hammaddeden yaklaşık olarak % 70 daha fazladır.

Şekil 5.12 ve 5.13'de meşe talaşının ve elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları gösterilmiştir. 3329 cm^{-1} aralığında tespit edilen pik hidroksil, fenol, karboksil gibi gruplara ait O-H gerilme titreşimlerine aittir. 2870-2960 cm^{-1} ve 1400-1200 cm^{-1} aralığındaki gelen pik, alifatik CH_3 ve CH_2 'deki C-H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1737 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise karbonil gruplarını (C=O) temsil etmektedir. Aromatik C=C gruplarının varlığını 1450-1650 cm^{-1} aralığındaki piklerden anlaşılmaktadır. 1000-1100 cm^{-1} aralığındaki pikler C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 825-660 cm^{-1} aralığındaki pikler ise aromatik C-H titreşimlerini temsil eder. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz işlemi aktif karbonların kimyasal yapısında önemli değişiklikler meydana getirmiştir. Hammaddede bulunan piklerin ısının etkisiyle aktif karbonlarda kaybolduğu gözlenmiştir. İki sıcaklıkta da ısıl işlem C=O pikinin şiddetinin önemli derecede azalmasına yol açmıştır. Karboksil grubu piroliz işleminde yapıdan CO_2 şeklinde uzaklaşmaktadır (Pradhan and Sandle 1999). Yapıdaki diğer oksijenli grupların piklerinin kaybolması elementel analizde oksijen içeriğinin azalması ile de desteklenmektedir (Çizelge 6.6). C=O ve C-O türleri yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon ile parçalandığından komşu C=C grupları simetrik bir düzenlemeye ulaşır ve C=C gerilme titreşimleri infrared etkisiz hale gelir. (Meldrum and Rochester 1991). Ayrıca bantların genişlemesi ve çakışması aktif karbonlardaki grupların geleneksel FT-IR tekniği ile belirlenmesini sınırlandırmaktadır (Romanos et al. 2011).



Şekil 5.12. Meşe talaşının farklı oranlarda KOH ile 600 °C’de pirolizinden elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.



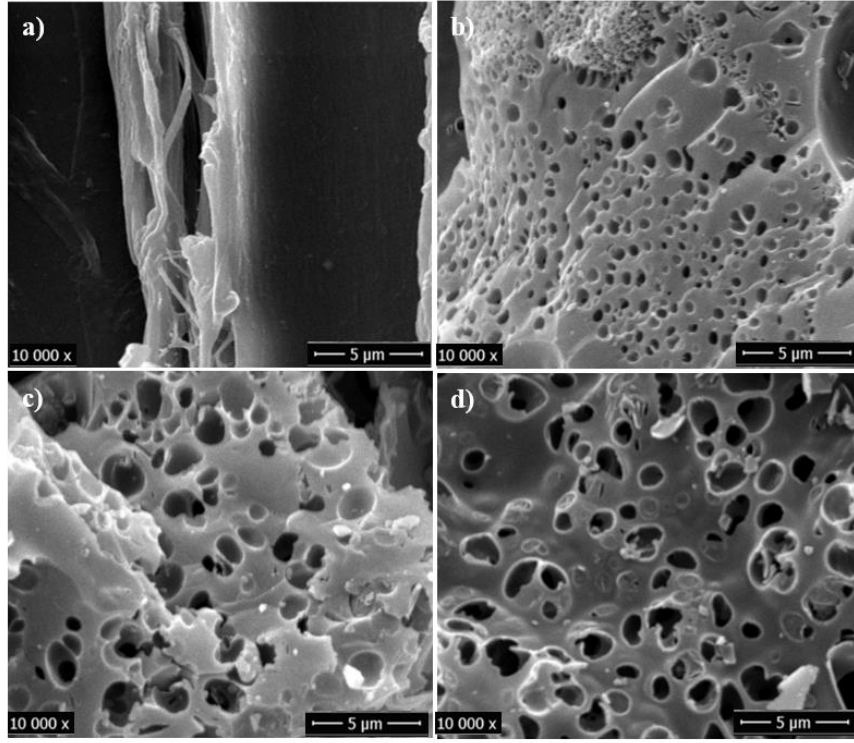
Şekil 5.13. Meşe talaşının farklı oranlarda KOH ile 800 °C’de pirolizinden elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.

Çizelge 5.7. Meşe talaşından 600 ve 800 °C’de farklı KOH oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri.

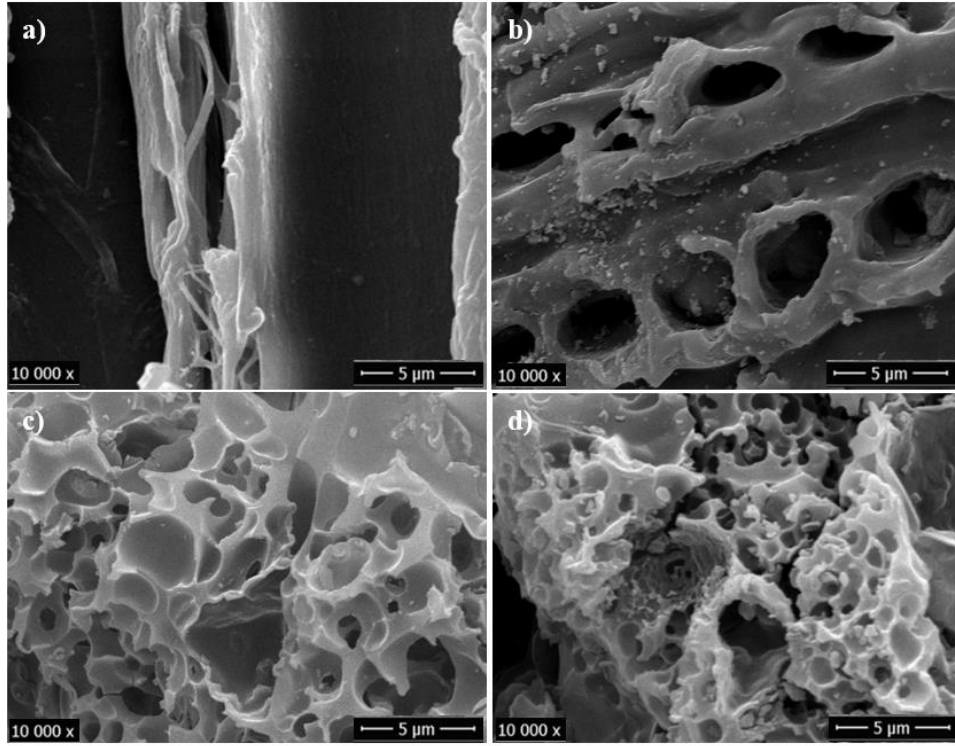
	KOH (%)	A_{BET} (m ² /g)	A_{mi} (m ² /g)	A_{me} (m ² /g)	V_{mi} (cm ³ /g)	V_{me} (cm ³ /g)	D (nm)
600 °C	25	521,48	498,88	22,60	0,119	0,094	1,87
	50	478,75	398,25	80,50	0,183	0,124	2,56
	100	345,33	249,52	95,80	0,125	0,183	1,76
800 °C	25	881,06	764,89	116,17	0,385	0,170	2,52
	50	1661,97	1482,43	179,53	0,791	0,289	2,60
	100	1238,44	1121,50	116,94	0,479	0,134	2,15
Ticari aktif karbon*		1736,79	1103,24	633,55	0,524	0,946	3,39

*Merck; A_{BET}, BET yüzey alanı; A_{mi}, mikrogözenek alanı; A_{me}, mezogözenek alanı; V_{mi}, mikrogözenek hacmi; V_{me}, mezogözenek hacmi; D, ortalama gözenek çapı.

Meşe talaşından 600 ve 800 °C’de farklı KOH oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri Çizelge 5.7’de verilmiştir. 600 °C’de elde edilen tüm aktif karbonların BET yüzey alanları düşüktür. 800 °C’de yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. En yüksek yüzey alanı 800 °C’de % 50 KOH oranında 1661,97 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu sıcaklık ve KOH oranında aktif karbon ağırlıklı olarak mikrogözeneklere sahiptir ve mikrogözenekler toplam gözenek alanının % 89’unu oluşturur. En yüksek mikrogözenek alanı 800 °C sıcaklık % 50 KOH oranında 1482,43 m²/g olarak bulunmuştur. KOH aktivasyonu genellikle mikrogözenekli aktif karbonların elde edilmesinde kullanılmaktadır (Tseng and Tseng 2005; Zhang et al. 2015). Aktif karbon eldesinde gözeneklerin oluşumuna ilk olarak yapıdan ayrılan uçucu bileşenler yol açarken C-KOH reaksiyonu mevcut gözenekleri geliştirir ve yeni gözenekler oluşturur. Bu durum BET yüzey alanı ve mikrogözenek alanının sıcaklıkla ve KOH aktivasyonu ile artmasını sağlar. Ancak daha yüksek sıcaklıklar (> 800 °C) ve yüksek aktivasyon ajanı oranı, aşırı kütle kaybına (burn-off) yol açar (Hu et al. 2001; Lua and Yang 2004). Bu durum gözeneklerin genişlemesine ve hatta gözenekler arasındaki bazı duvarların kaybedilmesine neden olabilir. 800 °C sıcaklıkta KOH oranının % 50’den 100’e çıkmasıyla yüzey alanının azalması bu şekilde açıklanabilir. Elde edilen aktif karbonların gözenek boyutu 1,76-2,60 nm aralığında değişiklik göstermektedir. Sonuç olarak, karbonların yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu, sıcaklığın ve KOH oranının değiştirilmesiyle kontrol edilebilir.

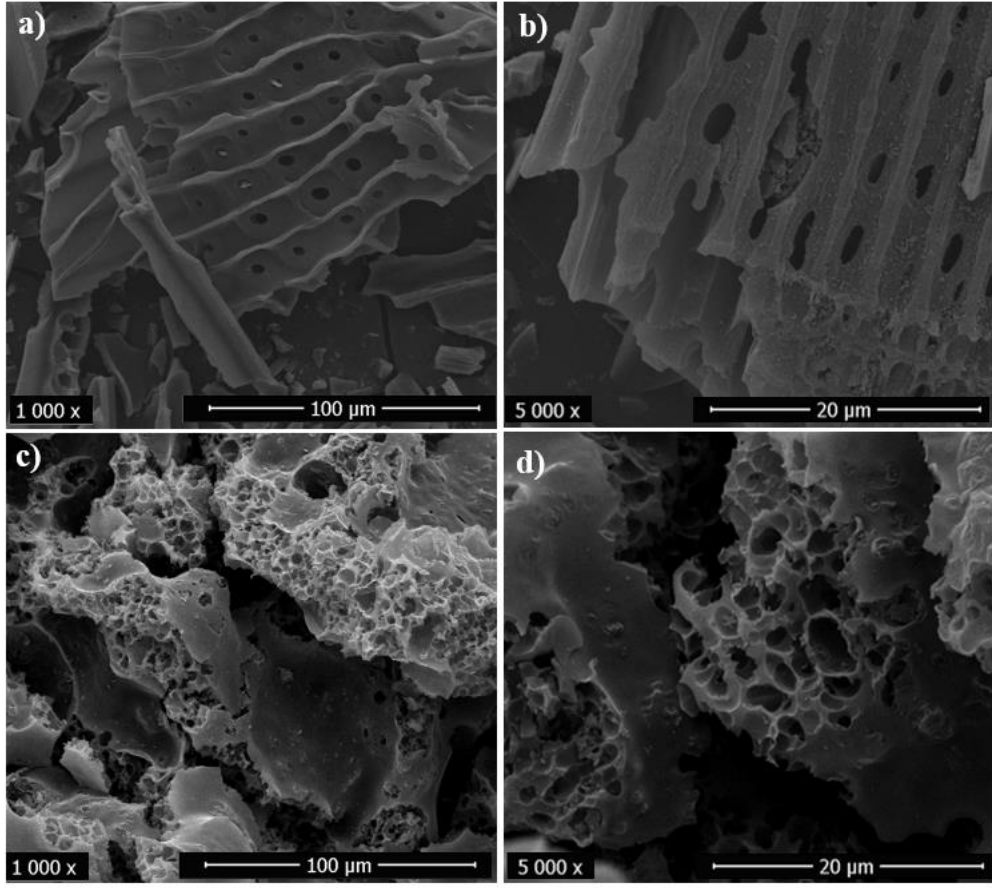


Şekil 5.14. Meşe talaşı (a) ve 600 °C’de % 25 (b), % 50 (c) ve % 100 (d) oranlarında KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri.



Şekil 5.15. Meşe talaşı (a) ve 800 °C’de % 25 (b), % 50 (c) ve % 100 (d) oranlarında KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elde edilen aktif karbonların yüzey morfolojisini incelemek için temel bir araçtır. Aktif karbonun yüzeyi kullanılan hammadde, deneysel koşullar, aktivasyon tipi, kullanılan kimyasal türü ve oranına göre değişiklik gösterebilmektedir (Yahya et al. 2015). Meşe talaşından 600 ve 800 °C’de ağırlıkça % 25, 50 ve 100 oranlarında KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 5.14 ve 5.15’de gösterilmiştir. Hammadde ve aktif karbonların yüzeyleri arasında önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Hammadde yüzeyinde herhangi bir mikro ya da mezo düzeyde gözeneklilik görülmezken aktif karbonların yüzeylerinde yüksek miktarda gözenekler oluşmuştur. Lignoselülozik biyokütle yapısında bulunan bağlar, bazik tuzların ve ısının etkisiyle parçalanmakta ve ortaya çıkan uçucuların etkisiyle yapıda düzensiz bir şekilde dağılmış çatlak ve çukurlar oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon ajanı olarak kullanılan KOH eşitlik 5.1’deki reaksiyon mekanizması ile gözenekliliği artırmaktadır. Eşitlik 5.1 ile başlayan aktivasyon K_2CO_3 ’ün K_2O ve CO_2 oluşturmak üzere ayrışması ile devam eder. Bu bileşikler, 700 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda metalik K üretmek üzere karbon ile indirgenebilir (Wang and Kaskel 2012). Bununla birlikte, 700 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda metalik K Şekil 5.11’de gösterildiği gibi karbon örgü arasına girip karbon örgüyü genişletir. K’un yapıdan ayrılmasıyla karbon yapı daha önceki haline dönemez ve böylece yüksek mikrogözeneklilik oluşur. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla aktif karbonların yüzeyi daha gözenekli bir hal almıştır. 800 °C’de KOH oranının artması daha küçük gözeneklerin oluşmasına yol açmıştır. Elde edilen aktif karbonların ticari olarak üretilen aktif karbonlarla kıyaslanması amacıyla satın alınan ticari aktif karbonun SEM görüntüleri çekilmiş, tez kapsamında üretilen ve en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun (800 °C’de % 50 KOH aktivasyonu ile elde edilen) SEM görüntüleri ile birlikte Şekil 5.16’da verilmiştir. Şekil 5.16 a ve b’de ticari aktif karbonun heterojen ve gözenekli yapısı gösterilmiştir. Şekil 5.16 c ve d görüntüleri incelendiğinde, üretilen aktif karbonların yüksek miktarda mikro düzeyde gözeneklere sahip bir yüzeyi olduğu görülmektedir. Literatürde bildirilen diğer karbon malzemelerle karşılaştırıldığında, bu çalışmada üretilen aktif karbonlar, ucuz başlangıç materyali, kolay prosedür (yalnızca bir adımlı aktivasyon), yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi ile avantajlıdır. BET yüzey alanı sonuçları elde edilen aktif karbonların ticari aktif karbonlarla yarışabilecek karakteristiklere sahip olduğunu desteklemektedir.



Şekil 5.16. Ticari aktif karbon (a,b) ve 800 °C’de % 50 KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun (c,d) farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Meşe talaşları % 9,53 nem, % 85,47 uçucu madde, % 4,13 sabit karbon ve % 0,87 kül içermektedir, % 40,32'si selüloz, % 29,08'i hemiselüloz, % 26,53'ü lignin, % 3,20'si ekstraktif maddedir. Oksijen içeriği % 47,36, karbon içeriği % 45,99'dur. Üst ısıl değeri ise 16,59 MJ.kg⁻¹'dir.

Meşe talaşının TGA analizinde termal bozunumu geniş bir sıcaklık aralığında gözlenmiştir. İlk kütle kaybı 25-110 °C arasında nemin uzaklaşmasından kaynaklanmış, maksimum termal bozunma yaklaşık 225–375 °C'de gerçekleşmiştir.

HTC verimi 175 °C, 12 saat reaksiyon süresinde % 68,22 iken sürenin 24 saate çıkmasıyla % 70,70'e çıkmış sonrasında ise hafifçe azalarak 72 saat reaksiyon süresinde % 68,52 olmuştur. 200 °C, 12 saat reaksiyon süresinde HTC verimi % 65,16 iken sürenin artması ile hafifçe azalmış ve 72 saat reaksiyon süresinde % 55,39'a düşmüştür. 225 °C'de verim % 54,69 iken sürenin 12 saatten 24 saate çıkmasıyla HTC verimi azalarak % 52,93 olmuş, sonrasında ise hafifçe azalarak 72 saat reaksiyon süresinde % 52,98 bulunmuştur. Tüm sürelerde sıcaklığın artmasıyla birlikte HTC miktarı azalmıştır.

Hammaddenin karbon içeriği % 45,99 iken elde edilen tüm HTC'lerin karbon içerikleri daha fazladır. Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri karbon içeriğini artırmıştır. En yüksek karbon içeriği 225 °C'de 72 saatte % 70,80 olarak bulunmuştur. Hidrotermal işlem ayrıca elde edilen ürünlerin oksijen içeriklerini düşürmüştür. En düşük oksijen içeriği 225 °C'de 72 saatte % 24,04 olarak bulunmuştur. Üst ısıl değer hammaddede için 16,59 MJ/kg olarak hesaplanırken HTC'lerin 21,05-28,30 MJ/kg aralığında hesaplanmıştır.

HTC oluşumunda sıcaklık ve reaksiyon süresi ile bazı piklerin şiddetleri gözle görünür bir şekilde azalmıştır. Bu durum HTC oluşumu sürecinde meydana gelen dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

Meşe talaşı pürüzsüz bir yüzeye sahip iken hidrotermal karbonlaşma yüzeyin bozulmasına yol açmıştır. 175 °C'de biyokütledeki lifli yapının büyük oranda korunduğu görülürken az da olsa küresel yapıların meşe talaşı liflerinin üzerinde olduğu gözlemlenmektedir. 200 ve 225 °C'de elde edilen HTC'lerde mikroküreler daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir. 0,1-1,6 µm çapındaki küresel karbon yapılar düzensiz olup lifli yapı halen mevcuttur.

Meşe talaşının toplam BET yüzey alanı 1,50 m²/g iken elde edilen HTC'lerin BET yüzey alanları 15-23 m²/g arasında değişiklik göstermektedir.

Aktif karbon verimlerini hem KOH oranı hem de sıcaklık önemli ölçüde etkilemiştir. Her bir sıcaklıkta KOH oranının artmasıyla aktif karbon verimleri azalmıştır. Ayrıca aynı kimyasal emdirme oranlarında sıcaklığın artmasıyla da aktif karbon verimleri azalmıştır. En yüksek verim 600 °C'de % 25 KOH oranında % 23,10 olarak bulunmuştur.

Hammaddenin karbon içeriği % 45,99 iken elde edilen tüm aktif karbonların karbon içerikleri daha fazladır. Sıcaklığın 600 °C'den 800 °C'ye çıkması karbon içeriğini artırmıştır. Aktif karbonlarda elde edilen en düşük karbon içeriği 600 °C'de % 25 KOH oranında % 71,60'dır. En yüksek karbon içeriği ise 800°C'de % 100 KOH oranında % 78,04 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın ve KOH oranının artması aktif karbonların oksijen içeriğini düşürmüştür. Hammaddenin oksijen içeriği % 47,36 iken aktif karbonların en düşük oksijen içeriği 600 °C'de % 100 KOH oranında % 21,55, 800 °C'de % 100 KOH oranında % 18,31 olarak bulunmuştur. Düşük enerjili H-C ve O-C bağlarının sayısındaki azalma ve yüksek enerjili C-C bağlarının sayısındaki artma nedeniyle, aktif karbonların enerji yoğunluğu ve hesaplanan üst ısıl değerleri (ÜİD) daha yüksek bulunmuştur. En düşük ısıl değer 600 °C'de % 25 KOH oranında 23,75 MJ/kg, en yüksek ısıl değer 800 °C'de % 100 KOH oranında 28,32 MJ/kg olarak bulunmuştur.

600 °C'de elde edilen tüm aktif karbonların BET yüzey alanları düşük olup en yüksek BET yüzey alanı 800 °C'de % 50 KOH oranında 1661,97 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu sıcaklık ve KOH oranında aktif karbon ağırlıklı olarak mikrogözeneklere sahiptir ve mikrogözenekler toplam gözenek alanının % 89'unu oluşturur. En yüksek mikrogözenek alanı 800 °C sıcaklık % 50 KOH oranında 1482,43 m²/g bulunmuştur.

Hammadde ve aktif karbonların yüzeyleri arasında önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Hammadde yüzeyinde herhangi bir mikro ya da mezo düzeyde gözeneklilik görülmezken aktif karbonların yüzeylerinde yüksek miktarda gözenekler oluşmuştur. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla aktif karbonların yüzeyi daha gözenekli bir hal almıştır. 800 °C'de aktivasyon ajanı oranının artması daha küçük gözeneklerin oluşmasına yol açmıştır.

Literatürde bildirilen diğer karbon malzemelerle karşılaştırıldığında, bu çalışmada üretilen aktif karbonlar, ucuz başlangıç materyali, kolay prosedür (yalnızca bir adımlı aktivasyon), yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi ile avantajlıdır. BET yüzey alanı sonuçları elde edilen aktif karbonların ticari aktif karbonlarla yarışabilecek karakteristiklere sahip olduğunu desteklemektedir.

KAYNAKLAR

Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M.-M., and Antonietti, M., "Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ^{13}C NMR investigations", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (22): 9644-9654 (2009).

Baccile, N., Weber, J., Falco, C., and Titirici, M. M., "Characterization of Hydrothermal Carbonization Materials", *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes* 1st ed., **Wiley**, UK, 151-211 (2013).

Basu, P., "Biomass Gasification and Pyrolysis 1st ed.", **Academic Press**, USA, 1-25, 27-63, (2010).

Bergius, F., "Production of hydrogen from water and coal from cellulose at high temperatures and pressures", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 32: 462-467 (1913).

Biermann, C. J., "Handbook of Pulping and Papermaking 2nd ed.", **Academic Press**, USA 32-34, (1996).

Bilgen, S., Keleş, S., and Kaygusuz, K., "Calculation of higher and lower heating values and chemical exergy values of liquid products obtained from pyrolysis of hazelnut cupulae", *Energy*, 41 (1): 380-385 (2012).

Bridgewater, A. V., "Biomass fast pyrolysis", *Thermal science*, 8 (2): 21-50 (2004).

Cao, Y., Wu, J., Zhang, J., Li, H., Zhang, Y., and He, J., "Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization", *Chemical Engineering Journal*, 147 (1): 13-21 (2009).

Deepa, A. K., and Dhepe, P. L., "Lignin depolymerization into aromatic monomers over solid acid catalysts", *ACS Catalysis*, 5 (1): 365-379 (2014).

Elliott, D. C., "Hydrothermal processing", *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power* 1st ed., **Wiley**, UK, 200-231 (2011).

Falco, C., Baccile, N., and Titirici, M.-M., "Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons", *Green Chemistry*, 13 (11): 3273-3281 (2011).

French, R., and Czernik, S., "Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production", *Fuel Processing Technology*, 91 (1): 25-32 (2010).

González-García, P., "Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (Part 1): 1393-1414 (2018).

Guo, Y., Wang, S., Xu, D., Gong, Y., Ma, H., and Tang, X., "Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1): 334-343 (2010).

Hassan, H., Mohamad, A., Alyousef, Y., and Al-Ansary, H., "A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45: 600-609 (2015).

Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S. H., Antonietti, M., and Titirici, M. M., "Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass", *Advanced Materials*, 22 (7): 813-828 (2010).

Hu, Z., and Srinivasan, M., "Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell", *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1): 11-18 (1999).

Hu, Z., Srinivasan, M. P., and Ni, Y., "Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons", *Carbon*, 39(6): 877-886 (2001).

Ioannidou, O., and Zabaniotou, A., "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (9): 1966-2005 (2007).

Isikgor, F. H., and Becer, C. R., "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers", *Polymer Chemistry*, 6 (25): 4497-4559 (2015).

Jain, A., Balasubramanian, R., and Srinivasan, M., "Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review", *Chemical Engineering Journal*, 283: 789-805 (2016).

Jain, A., Tekin, K., and Srinivasan, M. P., "Mesoporous adsorbents from biomass: opportunities and challenges in hydrothermal treatment" *Air, Gas, and Water Pollution Control Using Industrial and Agricultural Solid Wastes Adsorbents* 1st ed., **CRC Press**, New York, 225-254 (2017).

Jenkins, B. M., Baxter, L. L., and Koppejan, J., "Biomass combustion" *Thermochemical Processing of Biomass* 1st ed., **Wiley**, UK, 13-46 (2011).

Karkania, V., Fanara, E., and Zabaniotou, A., "Review of sustainable biomass pellets production—A study for agricultural residues pellets' market in Greece", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (3): 1426-1436 (2012).

Khezami, L., Chetouani, A., Taouk, B., and Capart, R., "Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan", *Powder Technology*, 157 (1): 48-56 (2005).

Klass, D. L., "Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals 1st ed.", **Academic Press**, 419-593, USA (1998).

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., and Bohn, A., "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (22): 3358-3393 (2005).

Kruse, A., and Ebert, K., "Chemical Reactions in Supercritical Water-1. Pyrolysis of tert.-Butylbenzene", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100 (1): 80-83 (1996).

Kubo, S., "Nanostructured carbohydrate-derived carbonaceous materials" Ph.D. Thesis, **Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Potsdam**, Berlin, 10-13 (2011).

Kumar, S., and Gupta, R. B., "Hydrolysis of microcrystalline cellulose in subcritical and supercritical water in a continuous flow reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (23): 9321-9329 (2008).

Lesmana, S. O., Febriana, N., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J., and Ismadji, S., "Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater", *Biochemical Engineering Journal*, 44 (1): 19-41 (2009).

Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., and Lu, Q., "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas", *Fuel Processing Technology*, 85 (8): 1201-1211 (2004).

Li, W., Zhang, L.-b., Peng, J.-h., Li, N., and Zhu, X.-y., "Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation", *Industrial crops and products*, 27 (3): 341-347 (2008).

Lichtenthaler, F. W., and Peters, S., "Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry", *Comptes Rendus Chimie*, 7 (2): 65-90 (2004).

Lillo-Ródenas, M., Cazorla-Amorós, D., and Linares-Solano, A., "Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism", *Carbon*, 41 (2): 267-275 (2003).

Liu, C. F., and Sun, R. C., "Cellulose", *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels 1st ed.*, **Elsevier**, Amsterdam, 131-167 (2010).

Liu, W.-J., Jiang, H., and Yu, H.-Q., "Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions", *Green Chemistry*, 17 (11): 4888-4907 (2015).

Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., and Balasubramanian, R., "Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization", *Fuel*, 103: 943-949 (2013).

Lu, F., and Ralph, J., "Lignin", *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels 1st ed.*, **Elsevier**, Amsterdam, 169-198 (2010).

Lu, G., "Evolution of pore structure of high-ash char during activation", *Fuel*, 73 (1): 145-147 (1994).

Lua, A. C., and Yang, T., "Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell", *Journal of colloid and interface science*, 274 (2): 594-601 (2004).

Maher, K., and Bressler, D., "Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals", *Bioresource technology*, 98 (12): 2351-2368 (2007).

Marinovic, A., Pileidis, F. D., and Titirici, M.-M., "Hydrothermal carbonisation (HTC): history, state-of-the-art and chemistry", *Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors*, (32): 129 (2015).

Marsh, H., and Reinoso, F. R., "Activated Carbon 1st ed.", **Elsevier**, Amsterdam, 243-248 (2006).

McKendry, P., "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass", *Bioresource technology*, 83 (1): 37-46 (2002).

Meldrum, B., and Rochester, C., "Infrared spectra of carbonaceous chars under carbonization and oxidation conditions", *Fuel*, 70 (1): 57-63 (1991).

Mohan, D., Pittman, C. U., and Steele, P. H., "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review", *Energy & fuels*, 20 (3): 848-889 (2006).

Molina-Sabio, M., Gonzalez, M., Rodriguez-Reinoso, F., and Sepúlveda-Escribano, A., "Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon", *Carbon*, 34 (4): 505-509 (1996).

Monocha, S., "Porous carbon", *Sadhana*, 28: 335-348 (2003).

Ogunsola, O. M., and Berkowitz, N., "Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water", *Fuel*, 74 (10): 1485-1490 (1995).

Okman, I., Karagöz, S., Tay, T., and Erdem, M., "Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide", *Applied Surface Science*, 293: 138-142 (2014).

Parshetti, G. K., Hoekman, S. K., and Balasubramanian, R., "Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches", *Bioresource technology*, 135: 683-689 (2013).

Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L., and Huhnke, R. L., "Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass", *Bioresource technology*, 114: 663-669 (2012).

Piao, Y., An, K., Kim, J., Yu, T., and Hyeon, T., "Sea urchin shaped carbon nanostructured materials: carbon nanotubes immobilized on hollow carbon spheres", *Journal of Materials Chemistry*, 16 (29): 2984-2989 (2006).

Pradhan, B. K., and Sandle, N., "Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons", *Carbon*, 37 (8): 1323-1332 (1999).

Romanos, J., Beckner, M., Rash, T., Firlej, L., Kuchta, B., Yu, P., Suppes, G., Wexler, C., and Pfeifer, P., "Nanospace engineering of KOH activated carbon", *Nanotechnology*, 23 (1): 015401 (2011).

Rowell, R. M., Pettersen, R., Han, J. S., Rowell, J. S., and Tshabalala, M. A., "Cell wall chemistry", Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites 2nd ed., **CRC Press**, USA, 33-70 (2005).

Sandi, G., Khalili, N. R., Lu, W., and Prakash, J., "Electrochemical performance of carbon materials derived from paper mill sludge", *Journal of power sources*, 119: 34-38 (2003).

Savage, P. E., Levine, R. B., and Huelsman, C. M., "Hydrothermal processing of biomass", Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals 1st ed., **RSC Publishing**, UK, 192-221 (2010).

Sevilla, M., and Fuertes, A. B., "Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides", *Chemistry-A European Journal*, 15 (16): 4195-4203 (2009a).

Sevilla, M., and Fuertes, A. B., "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose", *Carbon*, 47 (9): 2281-2289 (2009b).

Sevilla, M., and Fuertes, A. B., "Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture", *Energy & Environmental Science*, 4 (5): 1765-1771 (2011).

Sevilla, M., Fuertes, A. B., and Mokaya, R., "High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials", *Energy & Environmental Science*, 4 (4): 1400-1410 (2011).

Simon, P., and Gogotsi, Y., "Materials for electrochemical capacitors", *Nature materials*, 7 (11): 845-854 (2008).

Simsir, H., Eltugral, N., and Karagoz, S., "Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization", *Bioresource Technology*, 246 (C): 82-87 (2017).

Singh, G., Kim, I. Y., Lakhi, K. S., Srivastava, P., Naidu, R., and Vinu, A., "Single step synthesis of activated bio-carbons with a high surface area and their excellent CO₂ adsorption capacity", *Carbon*, 116 (C): 448-455 (2017).

Şentorun-Shalaby, Ç. d., Uçak-Astarlıoğlu, M. G., Artok, L., and Sarıcı, Ç., "Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones", *Microporous and mesoporous materials*, 88 (1): 126-134 (2006).

Tekin, K., "Hydrothermal conversion of russian olive seeds into crude bio-oil using a CaO catalyst derived from waste mussel shells" *Energy & Fuels*, 29 (7): 4382-4392 (2015).

Tekin, K., Akalın, M., Kadi, Ç., and Karagöz, S., "Catalytic degradation of waste polypropylene by pyrolysis", *Journal of the Energy Institute*, 85 (3): 150-155 (2012).

Tekin, K., Karagöz, S., and Bektaş, S., "A review of hydrothermal biomass processing", *Renewable and sustainable Energy reviews*, 40: 673-687 (2014).

Titirici, M.-M., "Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes 1 st ed." **Wiley**, UK, 1-36 (2013).

Titirici, M.-M., and Antonietti, M., "Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization", *Chemical Society Reviews*, 39 (1): 103-116 (2010).

Titirici, M.-M., Antonietti, M., and Baccile, N., "Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses", *Green Chemistry*, 10 (11): 1204-1212 (2008).

Titirici, M.-M., White, R. J., Falco, C., and Sevilla, M., "Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage", *Energy & Environmental Science*, 5 (5): 6796-6822 (2012).

Toor, S. S., Rosendahl, L., and Rudolf, A., "Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies", *Energy*, 36 (5): 2328-2342 (2011).

Tseng, R.-L., and Tseng, S.-K., "Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob", *Journal of Colloid and interface Science*, 287 (2): 428-437 (2005).

Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., and Karagöz, S., "Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation", *Applied Surface Science*, 255 (21): 8890-8896 (2009).

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., and Vassileva, C. G., "An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification", *Fuel*, 105: 40-76 (2013).

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., and Morgan, T. J., "An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass", *Fuel*, 94: 1-33 (2012).

Veisi, H., Nasrabadi, N. H., and Mohammadi, P., "Biosynthesis of palladium nanoparticles as a heterogeneous and reusable nanocatalyst for reduction of nitroarenes and Suzuki coupling reactions", *Applied Organometallic Chemistry*, 30 (11): 890-896 (2016).

Volpe, M., Goldfarb, J. L., and Fiori, L., "Hydrothermal carbonization of *Opuntia ficus-indica* cladodes: Role of process parameters on hydrochar properties", *Bioresource Technology*, 247: 310-318 (2018).

Wang, J., and Kaskel, S., "KOH activation of carbon-based materials for energy storage", *Journal of Materials Chemistry*, 22 (45): 23710-23725 (2012).

Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Peng, C., Xu, B., Wang, T., Li, C., and Zeng, G., "Acetic acid and sodium hydroxide-aided hydrothermal carbonization (HTC) of woody biomass for enhanced pelletization and fuel properties", *Energy & Fuels*, 31 (11): 12200–12208 (2017).

Williams, P. T., and Reed, A. R., "Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2): 563-577 (2003).

Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R., and Ro, K. S., "Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests", *Chemical Engineering Journal*, 200: 673-680 (2012).

Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., and Ngah, C. Z., "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46: 218-235 (2015).

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., and Zheng, C., "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*, 86 (12): 1781-1788 (2007).

Yang, J., and Qiu, K., "Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal", *Chemical Engineering Journal*, 165 (1): 209-217 (2010).

Zhang, X., Cui, X., and Chen, W., "A comprehensive study of polyaniline-derived porous carbons via KOH activation", *RSC Advances*, 5 (95): 77629-77636 (2015).

Zhao, X., Zhou, H., Sikarwar, V. S., Zhao, M., Park, A.-H. A., Fennell, P. S., Shen, L., and Fan, L.-S., "Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future", *Energy & Environmental Science*, 10: 1885-1910 (2017).

ÖZGEÇMİŞ

Öznur BAĞ, 1990 yılında Karabük'te doğdu; ilk ve orta eğitimini burada tamamladı. 2007 yılında Karabük Mustafa Yazıcı Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümü'nde başladığı yükseköğrenimini 2014 yılında tamamladı. Aynı yıl Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans Programına başladı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Bayır Mah. Gökalp Cad.

Demet Sitesi, A blok, No:14 / KARABÜK

Tel : 0542 268 9196

E-posta : oznur.bag@hotmail.com