

**ODUN VE ODUN ESASLI KOMPOZİT MALZEME
TALAŞLARININ TERMAL VE KATALİTİK PİROLİZ
YÖNTEMİ İLE SIVILAŞTIRILMASI**

**2012
DOKTORA TEZİ
MOBİLYA VE DEKORASYON EĞİTİMİ**

Günay ÖZBAY

**ODUN VE ODUN ESASLI KOMPOZİT MALZEME TALAŞLARININ
TERMAL VE KATALİTİK PİROLİZ YÖNTEMİ İLE SIVILAŞTIRILMASI**

Günay ÖZBAY

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Ocak 2012**

Günay ÖZBAY tarafından hazırlanan "ODUN VE ODUN ESASLI KOMPOZİT MALZEME TALAŞLARININ TERMAL VE KATALİTİK PİROLİZ YÖNTEMİ İLE SIVILAŞTIRILMASI" başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ayhan ÖZÇİFÇİ

Tez Danışmanı, Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 18/ 01/ 2012

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

Başkan : Prof. Dr. Bahattin GÜRBOY (İÜ)

Üye : Prof. Dr. Burhanettin UYSAL (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Ayhan ÖZÇİFÇİ (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ayben KILIÇ (BÜ)

İmzası



...../...../2012

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

Doç. Dr. Nizamettin KAHRAMAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“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.”

Günay ÖZBAY

ÖZET

Doktora Tezi

ODUN VE ODUN ESASLI KOMPOZİT MALZEME TALAŞLARININ TERMAL VE KATALİTİK PİROLİZ YÖNTEMİ İLE SIVILAŞTIRILMASI

Günay ÖZBAY

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Ayhan ÖZÇİFÇİ

Ocak 2012, 145 sayfa

Geleceğin yakıt alternatiflerinden biri olan biyokütle yenilenebilir enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Bu çalışmada, melamin kaplı yonga levha (MKYL), Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) ve Doğu kayını (*Fagus orientalis* L.) odunlarının talaşları biyokütle kaynağı olarak seçilmiş, sabit yataklı reaktörde, katalizörlü ve katalizörsüz (termal) pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde piroliz ürünlerinin verimleri üzerine biyokütle çeşidi, sıcaklık ve katalizör tipi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. 0,850-1,60 mm parçacık boyutundaki deney örneklerinin pirolizi; 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda, 5 °C/dk ısıtma hızında ve 30 ml/dk sürükleyici azot gazı (N₂) akış hızında gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak Na₂CO₃ ve K₂CO₃ bazik tuzları ile FeCl₃ Lewis asidi kullanılmıştır. Piroliz deneylerinin sonuçları; sıcaklık, biyokütle çeşidi ve katalizör tipinin katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinde etkili parametreler olduğunu göstermiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte

sıvı ve gaz ürün veriminin arttığı katı ürün veriminin ise azaldığı belirlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi (% 56,4) sarıçam odun talaşının 600 °C sıcaklıktaki termal pirolizinden elde edilmiştir. GC-MS analizleri ile elde edilen sıvı ürünlerin içerikleri belirlenmiştir. Katalizörlü ve katalizörsüz bütün deneylerde elde edilen biyoyağların fenol, keton, alkol, asit ve esterler, benzen, alkan ve azot içeren çok çeşitli hidrokarbonları içerdiği ve biyoyağlarda fenolik bileşiklerin baskın bileşikler olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları; odun ve odun esaslı kompozit malzeme talaşlarının piroliz yöntemi ile yakıtlara ve/veya değerli kimyasal maddelere dönüşümünün uygulanabilir bir teknoloji olduğunu göstermiştir.

Anahtar Sözcükler : Biyokütle, Biyoyağ, Sarıçam, Doğu kayını, Odun esaslı kompozit malzemeler, Piroliz, Yenilenebilir enerji.

Bilim Kodu : 711.3.023

ABSTRACT

Doctorate Thesis

LIQUEFACTION OF WOOD AND WOOD-BASED COMPOSED MATERIALS SAWDUST BY THERMAL AND CATALYTIC PYROLYSIS METHOD

Günay ÖZBAY

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Furniture and Decoration Education

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Ayhan ÖZÇİFÇİ

January, 145 pages

Biomass, one of the fuel alternatives of the future, is at the top of the list of renewable energy resources. In this study, Melamine Coated Particleboard, Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and Oriental beech (*Fagus orientalis* L.) sawdust were used as biomass resources. Catalysed and uncatalysed pyrolysis processes were conducted in a fixed-bed reactor. The effects of the parameters on pyrolysis product yields such as biomass type, temperature and catalysis type were investigated. The pyrolysis of the experimental samples that have a particle size in the range of 0.850-1.60 mm were carried out at the temperatures of 400, 500 and 600 °C at the heating rate of 5°C/min. Nitrogen gas (N₂) flow was used at the rate of 30 ml/min during the process. Basic salts such as Na₂CO₃, K₂CO₃ and Lewis acid (FeCl₃) were used as catalyses. The results of the pyrolysis experiments showed that biomass types,

temperature and catalysis types were effective parameters in the yields of char, bio-oil and gas products. It was determined that bio-oil and gas yields increased, while the char yield decreased with rising temperature. The highest bio-oil yield of 56.4 % was obtained from the thermal pyrolysis of Scots pine wood sawdust in temperature of 600 °C. The chemical compositions of bio-oil were determined with the GC-MS analyses methods. It was determined that bio-oils obtained from the catalysed and uncatalysed experiments contain a large variety of hydrocarbons such as phenols, ketones, alcohols, acids, esters, benzenes, alkanes and N-containing compounds. The phenol compounds were the major components in the bio-oils.

The results of this study demonstrated that the conversion of wood and wood-based materials into fuel and valuable chemicals with the pyrolysis method is an applicable technology.

Key Words : Biomass, Bio-oil, Oriental beech, Pyrolysis, Renewable energy, Scots pine, Wood-based composite materials.

Science Code : 711.3.023

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam ve Tez Danıőmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÖZÇİFÇİ'ye, kıymetli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ'e, tez izleme komitesindeki Sayın Hocam Prof. Dr. Burhanettin UYSAL'a, kıymetli görüş ve önerileri ile tezime katkıda bulunan hocalarım Sayın Prof. Dr. Bahattin GÜRBOY'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayben KILIÇ'a, tez çalıőmalarında yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Suat ALTUN'a, Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Bölümü akademik ve idari personeline, eşim Saniye ÖZBAY'a, oğlum Mustafa Kaan'a, kızım İnci'ye ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Bu doktora tez çalıőması TÜBİTAK tarafından 109M745 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2	3
LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
BÖLÜM 3	10
BİYOKÜTLE	10
3.1. BİYOKÜTLENİN KİMYASAL YAPISI.....	12
3.1.1. Selüloz.....	12
3.1.2. Hemiselülozlar	14
3.1.3. Lignin	15
3.1.4. Ekstraktif Maddeler.....	17
3.1.5. İnorganik Maddeler	19
3.2. SARIÇAM (<i>Pinus sylvestris</i> L.).....	20
3.3. DOĞU KAYINI (<i>Fagus orientalis</i> Lipsky.).....	21
3.4. MELAMİN KAPLI YONGA LEVHA	22

	<u>Sayfa</u>
3.5. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ.....	24
3.5.1. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri	24
3.5.1.1. Anaerobik ve Aerobik Çözündürme.....	24
3.5.1.2. Fermantasyon.....	25
3.5.2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri.....	25
3.5.2.1. Hidrotermal İşlem.....	26
3.5.2.2. Gazlaştırma.....	27
3.5.2.3. Piroliz.....	27
BÖLÜM 4	28
PİROLİZ	28
4.1. PİROLİZ YÖNTEMLERİ	28
4.1.1. Yavaş Piroliz.....	28
4.1.2. Hızlı Piroliz.....	29
4.2. PİROLİZ ÜRÜNLERİ.....	30
4.2.1. Sıvı Ürün	30
4.2.2. Katı Ürün.....	32
4.2.3. Gaz Ürün	33
4.3. PİROLİZİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER	33
4.4. ODUNUN PİROLİZİ	36
BÖLÜM 5	38
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
5.1. HAMMADDELERİN ÖZELLİKLERİ.....	38
5.1.1. Piroliz Deneylerinde Kullanılan Hammaddelerin Ön Analizleri.....	38
5.1.1.1. Rutubet Tayini.....	39
5.1.1.2. Kül Miktarı Tayini.....	39
5.1.1.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini	40
5.1.1.4. Sabit Karbon Miktarı Tayini	40
5.1.1.5. Ekstraktif Madde Miktarı Tayini.....	40
5.1.1.6. Holoselüloz Miktarı Tayini.....	41

	<u>Sayfa</u>
5.1.1.7. α -Selüloz Miktarı Tayini.....	41
5.1.1.8. Lignin Miktarı Tayini	43
5.1.2. Hammaddelerin Elementel Analizleri.....	43
5.1.3. Hammaddelerin ÜİD'lerinin Belirlenmesi.....	43
5.1.4. Hammaddelerin FT-IR Analizleri.....	43
5.2. KATALİZÖRLERİN ÖZELLİKLERİ.....	44
5.3. PİROLİZ DENEYLERİ.....	44
5.4. PİROLİZ SONUCU ELDE EDİLEN BİYOYAĞLARIN KARAKTERİZASYONU.....	46
5.4.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analizleri.....	46
5.4.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analizleri	46
5.4.3. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların ¹ H-NMR Analizleri	47
5.4.4. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların ÜİD'lerinin Belirlenmesi	47
5.5. PİROLİZ SONUCU ELDE EDİLEN KATI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU.....	48
5.5.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin Kül Tayini.....	48
5.5.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analizleri	48
5.5.3. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin ÜİD'lerinin Belirlenmesi.....	49
5.5.4. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR Analizleri	49
BÖLÜM 6	50
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	50
6.1. HAMMADDELERİN ANALİZ SONUÇLARI	50
6.1.1. Hammaddelerin Ön Analiz Sonuçları	50
6.1.2. Hammaddelerin Elementel Analiz Sonuçları	51
6.1.3. Hammaddelerin FT-IR Analiz Sonuçları	52
6.2. PİROLİZ DENEY SONUÇLARI	54
6.2.1. Biyokütle Çeşidinin Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi	55
6.2.2. Piroliz Sıcaklığının Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi	56
6.2.3. Katalizörlerin Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi.....	59
6.3. PİROLİZ SONUCU ELDE EDİLEN BİYOYAĞLARIN KARAKTERİZASYONU.....	60
6.3.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analiz Sonuçları.....	61

6.3.1.1. MKYL'nın Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analiz Sonuçları.....	61
6.3.1.2. Sarıçam Odununun Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analiz Sonuçları	62
6.3.1.3. Kayın Odununun Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analiz Sonuçları	63
6.3.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analiz Sonuçları.....	65
6.3.2.1. MKYL'nın Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analiz Sonuçları.....	65
6.3.2.2. Sarıçam Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analiz Sonuçları.....	71
6.3.2.3. Kayın Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analiz Sonuçları.....	79
6.3.3. Termal ve Katalitik Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların ¹ H-NMR Analiz Sonuçları	89
6.3.3.1. MKYL'nın Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların ¹ H-NMR Analiz Sonuçları.....	89
6.3.3.2. Sarıçam Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların ¹ H-NMR Analiz Sonuçları.....	91
6.3.3.3. Kayın Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların ¹ H-NMR Analiz Sonuçları.....	93
6.4. PİROLİZ SONUCU ELDE EDİLEN KATI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU	95
6.4.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin Kül Miktarları.....	95
6.4.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları.....	96
6.4.2.1. MKYL'nın Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları.....	96
6.4.2.2. Sarıçam Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları.....	97
6.4.2.3. Kayın Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları.....	98
6.4.3. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları.....	99
6.4.3.1. MKYL'nın Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR analiz Sonuçları.....	99
6.4.3.2. Sarıçam Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları.....	101
6.4.3.3. Kayın Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları.....	103

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 7	106
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	106
KAYNAKLAR	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Van Krevelen Diyagramı	11
Şekil 3.2. Selülozun açık formülü.....	13
Şekil 3.3. Hemiselülozların önemli yapı taşları.....	15
Şekil 3.4. Lignini oluşturan birimler	16
Şekil 3.5. Pentagalloil glukoz	19
Şekil 3.6. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler	26
Şekil 4.1. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen biyoyağın görüntüsü.....	32
Şekil 4.2. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen katı ürünün görüntüsü.....	33
Şekil 5.1. Piroliz deney düzeneği.....	45
Şekil 6.1. MKYL hammadde örneğine ait FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 6.2. Sariçam odunu hammadde örneğine ait FT-IR spektrumu	53
Şekil 6.3. Kayın odunu hammadde örneğine ait FT-IR spektrumu	53
Şekil 6.4. Hammaddelerin 500 °C'deki termal piroliz ürün verimleri.....	56
Şekil 6.5. MKYL'nin termal piroliz ürünlerinin dağılımı.....	57
Şekil 6.6. Sariçam odununun termal piroliz ürünlerinin dağılımı	57
Şekil 6.7. Kayın odununun termal piroliz ürünlerinin dağılımı.....	58
Şekil 6.8. MKYL'nin 500 °C'de termal pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.....	69
Şekil 6.9. MKYL'nin 500 °C'de FeCl ₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı	69
Şekil 6.10. MKYL'nin 500 °C'de Na ₂ CO ₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı	70
Şekil 6.11. MKYL'nin 500 °C'de K ₂ CO ₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı	70
Şekil 6.12. Sariçam odununun 500 °C'de termal pirolizinden pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı	77
Şekil 6.13. Sariçam odununun 500 °C'de FeCl ₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.....	78

Şekil 6.14. Sarıçam odununun 500 °C’de Na ₂ CO ₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.....	79
Şekil 6.15. Sarıçam odununun 500 °C’de K ₂ CO ₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.....	79
Şekil 6.16. Kayın odununun 500 °C’de termal pirolizinden pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.....	84
Şekil 6.17. Kayın odununun 500 °C’de FeCl ₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.....	85
Şekil 6.18. Kayın odununun 500 °C’de Na ₂ CO ₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.....	85
Şekil 6.19. Kayın odununun 500 °C’de K ₂ CO ₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.....	86
Şekil 6.20. Selülozun bozunma mekanizması	87
Şekil 6.21. Hemiselülozların bozunma mekanizması	87
Şekil 6.22. Ligninin bozunma mekanizması	88
Şekil 6.23 MKYL’nın 500 °C’de pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait ¹ H-NMR spektrumları.....	90
Şekil 6.24 Sarıçam odununun 500 °C’de pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait ¹ H-NMR spektrumları.....	92
Şekil 6.25 Kayın odununun 500 °C’de pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait ¹ H-NMR spektrumları.....	94
Şekil 6.26. MKYL’nın 500 °C’de pirolizinden elde edilen katı ürünlere ait FT-IR spektrumları.....	100
Şekil 6.27. Sarıçam odununun 500 °C’de pirolizinden elde edilen katı ürünlere ait FT-IR spektrumları	102
Şekil 6.28. Kayın odununun 500 °C’de pirolizinden elde edilen katı ürünlere ait FT-IR spektrumları	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Laminasyon kağıtlarının özellikleri.....	24
Çizelge 5.1. MKYL'nın odun karışım oranları.....	38
Çizelge 5.2. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	44
Çizelge 6.1. MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin ön analiz sonuçları.....	51
Çizelge 6.2. MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜID sonuçları.....	51
Çizelge 6.3. MKYL, sarıçam ve kayın odunlarının FT-IR analiz sonuçları.....	54
Çizelge 6.4. Piroliz deney sonuçları.....	55
Çizelge 6.5. Literatürde farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen en yüksek sıvı ürün verimleri.....	59
Çizelge 6.6. MKYL'nın pirolizi sonucu elde edilen biyoyağların elementel analizi H/C, O/C molar oranları ve ÜID sonuçları.....	61
Çizelge 6.7. Sarıçam odununun pirolizi sonucu elde edilen biyoyağların elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜID sonuçları.....	62
Çizelge 6.8. Kayın odununun pirolizi sonucu elde edilen biyoyağların elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜID sonuçları.....	63
Çizelge 6.9. MKYL'nın 500 °C'deki termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların GC-MS analiz sonuçları.....	66
Çizelge 6.10. Sarıçam odununun 500 °C'deki termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların GC-MS analiz sonuçları.....	71
Çizelge 6.11. Kayın odununun 500 °C'deki termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların GC-MS analiz sonuçları.....	80
Çizelge 6.12. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin kül analiz sonuçları.....	95
Çizelge 6.13. MKYL'nın piroliz katı ürün elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜID sonuçları.....	96
Çizelge 6.14. Sarıçam odununun piroliz katı ürün elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜID sonuçları.....	97
Çizelge 6.15. Kayın odununun piroliz katı ürün elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜID sonuçları.....	98
Çizelge 6.16. MKYL'nın termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları.....	101

Sayfa

Çizelge 6.17. Sarıçam odununun termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları.....	103
Çizelge 6.18. Kayın odununun termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları.....	105

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

α	: Alfa
Ba	: Baryum
β	: Beta
$CDCl_3$: Dötorokloroform
CFC	: Kloroflorokarbonlar
CH_4	: Metan
C_2H_4	: Etilen
C_2H_6	: Etan
CH_3COOH	: Asetik Asit
CH_3CO_2K	: Potasyum Asetat
Ca	: Kalsiyum
$CaCl_2$: Kalsiyum Klorür
CO	: Karbon Monoksit
CO_2	: Karbondioksit
Cu:	: Bakır
Fe	: Demir
$FeCl_3$: Demir (III) Klorür
$Fe_2(SO_4)_3$: Demir (III) Sülfat
γ	: Gamma
H_2	: Hidrojen Gazı
H_2O	: Su
HFC	: Hidroflorokarbon
HNO_3	: Nitrik Asit
H_3PO_4	: Fosforik Asit
H_2SO_4	: Sülfirik Asit

K_2CO_3	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
Mg	: Magnezyum
N_2	: Azot Gazı
NaCl	: Sodyum Klorür
$NaClO_2$: Sodyum Klorit
Na_2CO_3	: Sodyum Karbonat
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Na_2SiO_3	: Sodyum Silikat
NO_x	: Azotoksit Türevleri
O_3	: Ozon
SO_x	: Kükürtoksit Türevleri
SF_6	: Kükürtheksaflorür
Si	: Silisyum
Zn	: Çinko
PFC	: Perklorokarbon
Ti	: Titanyum
TiO_2	: Titanyum Dioksit
$ZnCl_2$: Çinko Klorür

KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu
DP	: Polimerleşme Derecesi
DSC	: Differansiyel Taramalı Kalorimetre
eV	: Elektron Volt
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
kbb	: Kuru Külsüz Bazda
l	: Litre
MDF	: Orta Yoğunluklu Lif Levha
mg	: Miligram
MKYL	: Melamin Kaplı Yonga Levha
ml	: Mililitre
PVCl	: Polivinil Klorür
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokabon
TAPPI	: Selüloz ve Kağıt Standartları Teknik Topluluğu
Tb	: Tane Boyutu
Tk	: Tam Kuru
TGA	: Termogravimetrik Analizi
ÜİD	: Üst Isıl Değer

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bir cismin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanan enerji, temel ihtiyaçların karşılanması ve yaşamın sürdürülebilmesi için vazgeçilmezdir. Ekonomik ve sosyal kalkınmanın temel girdilerinden biri olan enerjinin, dünyanın ve insanlığın geleceğindeki belirleyici konumu, her geçen gün daha da artmaktadır. Günümüz toplumlarında modern enerji hizmetlerinin yaygınlaşması, kalkınma ve sosyal gelişme açısından yaşamsal önem arz etmektedir [1].

19. yüzyılda İngiltere'nin kuzeyinde başlayan sanayi devrimiyle birlikte fosil yakıtların kullanımı artmış, bu dönemde önce kömür daha sonra ham petrolden elde edilen dizel, gazyağı ve benzin yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Enerjinin kullanımındaki artış ile birlikte, yaklaşık 200 yıl boyunca dünya ekonomisi neredeyse kesintisiz olarak büyümüş, bu ekonomik büyüme ve nüfus artışı daha fazla enerji kullanımına neden olurken aynı zamanda fosil yakıt kullanımını da arttırmıştır [2].

Son yıllarda dünya gündemini meşgul eden iki önemli sorun vardır. Bunlardan biri çevre problemleri diğeri ise enerji krizidir. Fosil yakıtların yanmasıyla bazı sera gazları; karbondioksit (CO_2), metan (CH_4), azotoksit türevleri (NO_x), ozon (O_3), kükürtoksit türevleri (SO_x), kükürthekzafloreür (SF_6) ve su buharı çevreye salınmaktadır. Bu sera gazları küresel ısınmanın ve iklim değişikliğinin başlıca sorumlusu olarak gösterilmektedir. Küresel ısınmanın ve iklim değişikliğinin en büyük nedeni CO_2 salınımının sınırlandırılmamasıdır. Kişi başına düşen CO_2 salınımı yıllık ortalama 5,4 tondur. İklim bilimcilerine göre 2050 yılına kadar CO_2 salınımının kişi başına 2 tona kadar düşürülmesi gerekmektedir. Ayrıca mevcut fosil yakıt kaynaklarının gelecekteki talebi karşılayamayacağı düşüncesi enerji fiyatlarında sürekli olarak artışa neden olmaktadır [3,2].

Günümüzde enerji maliyetlerinin düşürülmesi ve yaşanılabilir çevre için yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi her geçen gün artmaktadır. Ülkeler gelişmişlik düzeylerine bağlı olarak alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı araştırma-geliştirme faaliyetlerini sürdürmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları: güneş, rüzgâr, biyokütle, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi) vb. olarak sınıflandırılmaktadır [4].

Biyokütle; genel olarak bitki veya hayvan kaynaklı hidrokarbon içeren maddeler olarak tanımlanabilir. Çoğunlukla organik içeriklidir. Biyokütlenin çeşidine bağlı olarak içeriğindeki inorganik madde miktarı değişebilir. Çoğu biyokütle kaynağı bitkilerden oluşur. Bitkilerin atmosferden CO₂ ve topraktan su alarak; bunları güneş ışığı ve klorofil kullanarak fotosentez yoluyla karbohidratlara dönüştürmesiyle biyokütle meydana gelir [5].

Biyokütleden elde edilen enerjiye ise biyokütle enerjisi denilmektedir. Biyokütle enerjisini klasik ve modern olmak üzere iki grupta ele almak mümkündür. Konvansiyonel ormanlardan elde edilen yakacak odun ve yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıkları ilk grubu oluşturken, modern biyokütle enerjisi olarak adlandırılan enerji ormancılığı ve orman-ağaç endüstrisi atıkları, tarım kesimindeki bitkisel atıklar, kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları ise diğer gruptur [6].

Biyokütle en büyük teknik potansiyele sahip yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyoyağ teknolojisi kapsamında, bu kaynaklar doğrudan veya dönüşüm ürünleri ile değerlendirilebilmektedir. Bütün dünyada kullanılan toplam enerjinin yaklaşık % 19'u biyokütlenin de dahil olduğu yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Gelecek yüzyılda ise enerji talebinin % 50'sini karşılayabilecek potansiyele sahiptir [4,7].

Biyokütle geleneksel olarak doğrudan yakılarak enerjiye dönüştürülmesi dışında, çeşitli termokimyasal işlemler ile daha yüksek enerji içeriğine sahip ürünlere dönüştürülebilmektedir. Buradan elde edilen ürünlerin (katı, sıvı ve gaz) ham biyokütleye göre taşınma kolaylığı, daha az kül içeriği, kullanım kolaylığı ve daha az

yer kaplaması gibi büyük avantajlara sahiptir. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler; yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma, hidrotermal yöntem ve piroliz olmak üzere beş ana kısma ayrılabilir. Biyokütleden yakıt ve kimyasal üretiminde biyokütlenin kimyasal yapısı ve içerdiği bileşenler ile fiziksel ve kimyasal özellikleri kullanılacak çevrim teknolojisini belirleyen önemli faktörlerdir [8,9].

Biyokütle, gazlaştırma ve pirolitik sıvılaştırma gibi termokimyasal ya da biyolojik yöntemlerle basit monomerik kimyasallara dönüştürülebilir. Piroliz; katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilen bir çeşit hidrokarbon geri dönüşüm sürecidir. Pirolitik sıvı ise geleceğin enerji ve kimyasal tedarik sürecinde önemli bir rol oynaması beklenen termokimyasal çevrim süreci ile elde edilen, yüksek enerjili ve katma değere sahip bir üründür [10].

Piroliz sonucu elde edilen biyoyağların endüstride çok çeşitli kullanım alanları vardır. Biyoyağlar ısıtmada, elektrik santrallerinde, kimyasalların ve reçinelerin üretiminde, fosil yakıtların yerine araçlarda, levoglukosan gibi susuz şeker üretiminde, organik esaslı çöplerin biriket ve palet haline getirilmesinde, ahşap koruyucu olarak, dizel yakıtlara uygun oranlarda karıştırılarak dizel motorlarda yakıt olarak ve yapıstırıcıların yapımında kullanılırlar. Katı ürün, değişik biyokütle kaynaklarıyla birlikte karıştırılarak biriket halinde kazanlarda yüksek verimli yakıt olarak kullanılabilir. Aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Bunların yanında, katı bakiye gazlaştırma sürecinde ısı parçalanmayla hidrojen zengin gaz elde edilmesinde kullanılabilir. Gaz ürün ise, metanla birlikte önemli miktarda karbondioksit içerir ve endüstriyel amaçlı yakıt olarak kullanılabilir [11].

Orman endüstrisi atıkları yalnızca odun değil; odun, tutkal ve diğer katkı maddelerinden oluşan yonga levla, lif levha ve kontrplak gibi odun esaslı kompozitleri de içerir. Odunun piroliz ürünleri yalnızca odunun kimyasal yapısına bağlı değişiklikler gösterirken, odun esaslı kompozit malzemelerin piroliz ürünleri içerdikleri tutkal ve diğer katkı maddelerine bağlı olarak değişim gösterir [12].

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürde odun ve diğer lignoselülozik materyallerin termokimyasal dönüşüm süreçleri sonucunda elde edilen ürünler fiziksel ve kimyasal açıdan pek çok çalışmada incelenmiştir. Hammadde çeşitleri, odun kompozisyonu ve yapısı, sıcaklık, ısıtma hızı, reaksiyon süresi ve katalizör kullanımının piroliz ürünlerin dağılımına ve özelliklerine etkisi tartışılmıştır.

Nakai ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada odun ve odun esaslı kompozit malzemelerin (yongalevha, liflevha ve kontrplak) piroliz sıvı ürünlerinin kimyasal bileşimini incelemişlerdir. Ek olarak bu sıvıların mantar gelişimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Odundan elde edilen sıvıların kimyasal bileşiminin odun esaslı kompozit malzemelerden çok farklı olduğunu bildirmişlerdir. Mantar gelişimi testleri odun ve kompozitlerin etkisinin farklı olduğunu ve kompozitlerin mantara karşı daha etkili olduğu belirtmişlerdir [12].

Scott ve arkadaşları, kavak ve akçaağaç kabuklarına 0,5 saniye alıkonma süresinde hızlı piroliz uygulamışlar, piroliz sonucunda % 60-70 sıvı ürün elde etmişlerdir. İkinci aşamada ise buğday ve mısır sapları ile şeker kamışı küspesini azot gazı ortamında, 450-650 °C sıcaklık aralığında pirolizini gerçekleştirmişler ve sıvı ürün verimlerini % 40-60 aralığında bulmuşlardır. Elde edilen sıvı ürünün ısıl değerinin yüksek olduğunu bildirmişlerdir [13].

Horne ve Williams, karışık odun atıklarını 400, 450, 500 ve 550 °C'de, akışkan yataklı reaktörde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Katı, sıvı, gaz ürünlerin elementel bileşimi ve kaloriferik değerlerinin belirlenmesi için analiz etmişlerdir.

Sıvı ürünlerin homojen ve düşük viskozitede olduğunu, ayrıca sıvı ürünlerin fazla miktarda oksijen içerdiğini belirlemişlerdir. Hidrokarbonların miktarının düşük olduğu, oksijen katılmış ve polar kısımların baskın olduğu belirtilmiştir. Piroliz sıcaklığı ile birlikte polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) derişiminin arttığını, ayrıca sıvı ürünlerin önemli miktarda fenolik bileşikler içerdiğini ve alkali türevlerinin 500-550 °C'de en yüksek miktarda olduğunu tespit etmişlerdir. Biyoyağın benzen, toluen, inden, etil benzen, dimetil benzen benzofuran, metil benzofuran ve çeşitli fenol bileşiklerini içerdiğini bildirmişlerdir [14].

Alma ve arkadaşları, huş odununundan otoklavda 2 saat süre ile 150 °C'de fenol varlığında, hidroklorik asit katalizörü kullanarak sıvı ürün elde etmişlerdir. Hidroklorik asitin odunun fenolleştirilmesinde etkili bir katalizör olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun yanında fenolle işlem görmüş odunun viskozitesinin ticari novolak reçinesinden bir derece daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir [15].

Alma ve arkadaşları, novolak tipi reçine elde etmek amacı ile; fenol-odun oranı, sıcaklık, zaman, katalizör konsantrasyonu gibi çeşitli reaksiyon şartlarını değiştirerek, sülfürik asit katalizörü ile odunu fenolleştirmişler, yeterli fenol miktarı için fenol-odun oranı; 2-5, reaksiyon sıcaklığı; 60-150 °C, zaman; 60-120 dk, asit konsantrasyonu; %1-3, kombine edilmiş fenol için en uygun değerler olduğunu bildirmişlerdir [16].

Şensöz ve arkadaşları, kızılçam odun kabuklarının 0,425 < Tb < 0,6 mm parçacık boyutunda, düşük (7 °C/dk) ve yüksek (40 °C/dk) ısıtma hızlarında, 300-500 °C sıcaklık aralığında pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sıvı ürünün büyük oranda oksijenli aromatik bileşenleri içerdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca sıvı ürünün H/C molar oranının 1,2-1,4 aralığında olması, H/C molar oranı 1,5-1,9 arasında olan ham petrolle benzerlik gösterdiğini, GC-MS analizleri sonucu elde edilen sıvı ürünün %1'den az alifatik, % 8-17 arasında aromatik, % 59-62 nötral oksijenli aromatik ve % 6-8 polar bileşiklerden oluştuğunu rapor etmişlerdir [17].

Şenöz, çam ağacı kabuğunun pirolizinde, piroliz ürünleri ve bileşimi üzerine sıcaklık ve ısıtma hızının etkisini araştırmıştır. 300-500 °C sıcaklık aralığında, 7 ve 40 °C/dk

ısıtma hızlarında yapılan piroliz işlemleri sonucu; en yüksek sıvı ürün verimini 450 °C’de elde edilmiştir. Sıvı ürün içerisinde oksijenlenmiş polar bileşenler baskın iken hidrokarbonların miktarının oldukça az olduğunu bildirmiştir [18].

Karagöz ve arkadaşları, saman ve pirinç kabuğunu termal şartlarda (15 dk, 280 °C) elde edilen lignin ve selüloz gibi temel biyokütle bileşenlerinin pirolizini ve ürün dağılımlarını incelemiştir. Sonuç olarak selülozla yapılan denemelerde en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Saman ve pirinç kabuğu ise hemen hemen aynı dönüşümü göstermiştir. Sıvı ürün verimi pirinç kabuğu, saman, selüloz ve lignin için sırasıyla % 8,3 , % 8,6, % 3,2 ve % 3,9 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerden eter, aseton ve etil asetat gibi değerli solventler geri kazanılmış ve GC-MS’de analiz edilmiştir. Termal dönüşümlerle elde edilen selülozdan elde edilen sıvı ürün furan türevleri içerirken, ligninden elde edilen sıvı ürün ise fenolik bileşenler içermektedir. Saman ve pirinç kabuğundan elde edilen sıvı ürün ise hem fenolik bileşiklerini hem de fenol türevlerini içermektedir. Ancak yapıda fenolik bileşikler daha fazladır. Pirinç kabuğundan elde edilen sıvı ürün samandan elde edilen sıvı üründen daha fazla benzendiol içerdiğini bildirmişlerdir [19].

Adam ve arkadaşları, odun talaşının sabit yataklı reaktörde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Al-MCM-41 katalizörünün ilavesinin pirolitik sıvı kompozisyonunda önemli değişimlere yol açtığını tespit etmişlerdir. Katalizör kullanımının sıvı üründe asetik asit ve furanları artırdığını, fenol miktarını düşürdüğünü rapor etmişlerdir [20].

Wang ve arkadaşları, çam odunu, pamuk sapı ve odun hammaddelerinin pirolizini Na_2CO_3 , NaOH , NaCl , Na_2SiO_3 , TiO_2 ve HZSM-5 gibi altı inorganik katalizörü kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Piroliz ürünlerine bu katalizörlerin etkisini araştırmışlardır. Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SiO_3 , NaCl devolatilizasyon esnasında bu hammaddelerin piroliz sıcaklığını düşürmüşler, TiO_2 ve HZSM-5 katalizörlerinin kullanımı pamuk sapının piroliz sıcaklığını arttırırken, diğer hammaddelerde etkisi görülmemiştir. Bazik katalizörler olan Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SiO_3 en yüksek ağırlık kaybı hızını azaltırken NaCl ve HZSM-5 katalizörleri arttırmışlardır. TiO_2 katalizörünün ise önemli bir etkisi görülmemiştir. Sodyum bileşikleri daha çok katı

oluşumundan dolayı bu üç hammaddenin pirolizini daha ekzotermik yapmıştır. TiO₂ ve HZSM-5 katalizörlerinin reaksiyon ısının üzerinde etkisinin çok az olduğunu bildirmişlerdir [21].

Yılgin ve arkadaşları, meşe, çam ve kavak odun türlerine farklı sıcaklıklarda hızlı piroliz uygulamışlardır. Elde edilen sıvı ve diğer ürünlerin verimi üzerine sıcaklığın (400, 500 ve 600 °C), tane boyutunun (8, 10 ve 12 mm) ve odun türünün etkisini incelemişlerdir. Sıvı ürün verimi, piroliz sıcaklığının artması ile artarken tane boyutunun artması ile azaldığını, odun türünün piroliz ürün verimleri üzerinde etkili olduğunu ve lignin içeriği yüksek meşe odununda katı ürün veriminin, selüloz içeriği yüksek kavak odununda ise sıvı ve gaz ürün verimlerinin yüksek olduğunu bildirmişlerdir [22].

Yang ve arkadaşları, odunun üç ana bileşenin piroliz davranışlarını TGA (Termogravimetrik Analizi), DSC (Differansiyel Taramalı Kalorimetre) ve FT-IR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi) analizleri ile incelemişlerdir. Analiz sonuçları üç ana bileşenin piroliz davranışlarında büyük farklılıkların olduğunu göstermiştir. Hemiselülozlar kolaylıkla çözünebilmekte ve hemiselülozların pirolizi 220-315 °C aralığında gerçekleşmektedir. Selülozların pirolizi genel olarak 315-400 °C aralığında tamamlanmaktadır. Lignin ise 150-900 °C gibi çok geniş sıcaklık aralığında bozunmaktadır. 500 °C'den düşük sıcaklıklarda lignin ve hemiselülozların pirolizi ekzotermik reaksiyon gösterirken, selüloz endotermik reaksiyon göstermiştir. Bununla beraber 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda durum bunun tam tersi olduğunu bildirmişlerdir [23].

Aho ve arkadaşları, çam odununu sabit yataklı reaktörde 450 °C sıcaklıkta katalitik pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Çam odununun pirolizinde katalizör olarak Beta, Y, ZSM-5 ve mordenitin proton formlarını test etmişlerdir. Katalitik olmayan deneylerde ise referans materyal olarak kuvars kumu kullanılmıştır. Piroliz ürün verimleri yapıdan çok az etkilenirken biyoyağların kimyasal bileşimi asidik zeolit katalizörlerin yapısına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Ketonlar ve fenoller biyoyağın bileşimi içerisindeki en baskın gruplardır. Test edilen diğer katalizörlere göre ZSM-5 katalizörü varlığında ketonların oluşumu daha fazla iken asit ve alkollerin miktarı

daha azdır. Zeolitin yapısını değiştirmeden harcanan zeolitin başarılı bir şekilde geri kazanmanın mümkün olduğunu rapor etmişlerdir [24].

Chen ve arkadaşları, çam odunu talaşlarını mikrodalga ısıtma ile sekiz farklı inorganik katalizör (NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, NaCl, TiO₂, HZSM-5, H₃PO₄ ve Fe₂(SO₄)₃) varlığında, azot atmosferinde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz ürün verimleri üzerine katalizörlerin etkisini araştırmışlardır. Kullanılan bütün katalizörler katı ürün verimini arttırırken, gaz ürün verimi azaltmış, sıvı ürün veriminde önemli bir değişiklik olmamıştır. Sekiz katalizörden sodyum katalizörlerinin en belirgin etkisi piroliz sonucu üretilen H₂, CH₄, CO ve CO₂ yoğunlaştırılmaz gazların erken sıcaklıklarda oluşmasıdır. Bütün katalitik reaksiyonlarda CH₄ ve CO₂ gaz miktarında azalma tespit edilmiştir. NaCl, TiO₂ ve Fe₂(SO₄)₃ katalizörleri hariç bütün katalizörlerde H₂ miktarı artmış ve Na₂SiO₃, HZSM-5 dışında bütün katalizörlerde CO miktarı azalmıştır. H₂ en fazla alkali sodyum bileşiklerinde (NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃) oluşmuştur. H₃PO₄ ve Fe₂(SO₄)₃ katalizörleri hariç katalizörlü ve katalizörsüz piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerde en bol bulunan organik bileşik asetoldür. Sonuç olarak; katalizör kullanımının pirolitik ürünlerin bileşimini değiştirebildiğini bildirmişlerdir [25].

Ertaş ve Alma, defne (*Laurus nobilis* L.) artıklarını sabit yataklı reaktörde farklı sıcaklık (350-600 °C), tane boyutu (1,60>Tb>0,850, 0,850>Tb>0,420 ve 0,420>0,250 mm) ve gaz akış hızında (50, 100, 200, 300 ve 400 ml/dk) 10 °C/dk ısıtma hızında, inert atmosferde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Pirolizi etkileyen faktörlerden, piroliz sıcaklığı, tane boyutu ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz ürünleri verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimi % 21,9 olarak 500 °C piroliz sıcaklığında, 100 ml/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızında, 0.850>Tb>0.420 mm tane boyutunda elde edilmiştir. Piroliz parametrelerinden piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz ürünleri verimi üzerinde tane boyutundan daha etkili parametreler olduğunu bildirmişlerdir [26].

Wang ve arkadaşları, çam odununun katalitik pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar yavaş ısıtma hızında argon gazı ortamında katalizör olarak kullanılan K₂CO₃ ve Ca(OH)₂'in fiziksel karışımının piroliz davranışlarına

etkisini incelemişlerdir. K_2CO_3 'ın hemiselülozlar, selüloz ve lignin bileşenlerinin bozunmasında güçlü katalitik etki gösterdiğini, katalizör varlığı sıvı ürünün ikincil reaksiyonlara girmesine neden olduğunu katı ve gaz ürün verimlerinde artışa, sıvı ürün veriminde azalmaya neden olduğunu belirlemişlerdir. Ağırlıkça % 17,7 K_2CO_3 'ın eklemesi ile hiçbir sakkarit, aldehit ve alkol oluşmadığı, asitlerin, furanların ve gayakolların oluşumunun büyük ölçüde azaldığını, alkenler ve fenollerin arttığı belirtilmiştir. $Ca(OH)_2$ 'in kullanımı selüloz ve lignin bileşenlerinin bozunmasını biraz daha arttırdığını ve katı ve sıvı ürün verimleri üzerine K_2CO_3 'ın tersi bir etki gösterdiğini bildirmişler. Ağırlıkça % 22,2 $Ca(OH)_2$ eklenmesi ile K_2CO_3 'ın tersine alkol ürünleri önemli derecede artarken, asitler ve aldehitler gibi bazı sıvı ürün grupları tamamen kaybolduğunu ve sakkaritler, furanlar, gayakolların bir miktar azaldığını bildirmişlerdir. $Ca(OH)_2$ eklenmesi 700 °C'de toplam gaz ürün verimini önemli derecede değiştirmedığı, ancak H_2 veriminin arttığını rapor etmişlerdir [27].

Heo ve arkadaşları, mobilya talaş atıklarını sabit yataklı reaktörde, farklı piroliz şartlarında (sıcaklık, parçacık boyutu, besleme oranı ve gaz akış hızı) hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Yüksek sıvı ürün verimi için uygun sıcaklığın 450 °C olduğunu tespit etmişlerdir. Biyoyakıtın üretimini aşırı küçük veya büyük parçacık boyutu olumsuz etkilemiştir. Yüksek gaz akışı ve besleme oranı biyoyakıt verimini etkilemiştir. Ancak test edilen aralıklarda çok büyük bir etkisi olmamıştır. En yüksek biyoyakıt veriminin yaklaşık % 65 olarak bulunduğunu bildirmişlerdir [28].

Gerçel, odunsu olmayan deve dikenini (*Onopordum acanthium* L.) bitkisini sabit yataklı reaktörde pirolizini gerçekleştirmiştir. Sıcaklık, ısıtma hızı ve katalizör oranlarının piroliz ürünlerin dağılımına ve elde edilen piroliz ürünlerin kimyasal kompozisyonlarına etkisini araştırmıştır. 7 °C/dk ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında, farklı sıcaklıklarda (350, 400, 500, 550 ve 700 °C) ve tane boyutu $0,60 < T_b < 0,85$ mm olan örneklerin pirolizini gerçekleştirmiştir. Biyoyağların verimlerinin % 10 oranında sepiyolit katalizörü varlığında, 550 °C'de ve 40 °C /dk ısıtma hızı şartlarında % 18,5'ten % 27,3'e kadar arttığını rapor etmiştir [29].

Kim ve arkadaşları, Lale ağacı (*Liriodendron tulipifera*) odununun sabit yataklı reaktörde hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağların fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Farklı sıcaklık (400-550 °C) ve bekleme sürelerinde (1,2-7,7 s) en yüksek biyoyağ verimini araştırmışlardır. Sonuç olarak; sıcaklığın ve bekleme süresinin odunsu biyokütlenin piroliz ürün verimleri üzerinde etkili olduğunu belirlemişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimi 500 °C sıcaklıkta ve 1,9 sn bekleme süresinde yaklaşık % 68,5 olarak elde edilmiştir. GC-MS analizleri ile biyoyağlarda 30 farklı kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Biyoyağların organik asitler, aldehitler, ketonlar, fenoller ve alkoller içerdiğini bildirmişlerdir [30].

Günümüzde mobilya ve ağaç işleri endüstrisinin ana girdisi olan odun ve odun esaslı kompozit malzemelerin talaşları mobilya fabrika ve atölyelerinin en büyük atığıdır. Bu atıkların piroliz yöntemi ile katma değeri yüksek kimyasal hammaddelere ve/veya temiz, sürdürülebilir enerji kaynağı olan biyoyakıtlara dönüştürülmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, selüloz, hemiselülozlar ve lignin içeriği farklı oranlara sahip sarıçam ve doğu kayını odun talaşları ile odun esaslı kompozit malzeme olan MKYL (suntalam) talaşı biyokütle kaynağı olarak değerlendirmiş, katalizörlü ve katalizörsüz (termal) piroliz yöntemi ile sıvılaştırılması amaçlanmıştır. Katalizör olarak Lewis asiti ($FeCl_3$) ve bazik tuzlar (Na_2CO_3 ve K_2CO_3) kullanılmıştır. Biyokütlelerin pirolizi 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda, 5 °C/dk ısıtma hızında 30 ml/dk sürükleyici gaz (N_2) akış hızında gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen biyoyağlara elementel, GC-MS (Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre) ve 1H -NMR (Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi) analizleri yapılmıştır. Elementel analiz sonuçlarından H/C, O/C molar oranları ve ÜİD'leri (üst ısıl değer) hesaplanmıştır. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünlere ise elementel ve FT-IR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi) analizleri yapılmıştır. Piroliz yöntemi ile sıvılaştırmada sıcaklık, biyokütle çeşidi ve katalizör tipi gibi parametrelerin piroliz ürün verimlerine ve bileşimine olan etkisi araştırılmıştır.

BÖLÜM 3

BIYOKÜTLE

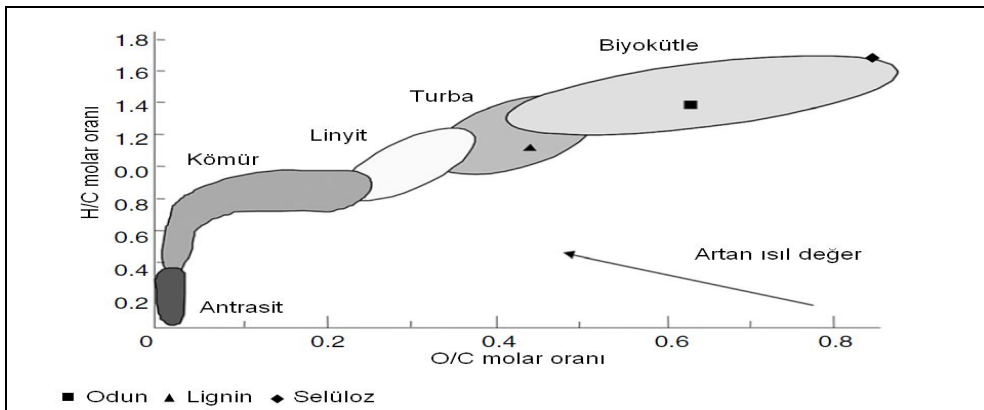
Biyokütle yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır. Bitkiler fotosentez ile sürekli biyokütle üretmektedirler [11].

Biyokütle kaynakları güneş enerjisinin kimyasal bağlarda depolandığı organik maddelerdir. Odunsu bitkiler, otsu bitkiler, su bitkileri ve gübreler biyokütle kaynakları olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma içerisinde kaynaklarının çoğunluğu odun ve odun atıklarından, kentsel atıklardan ve tarımsal atıklardan elde edilmektedir. Biyokütle her zaman insanlık için önemli bir enerji kaynağı olmuştur. Biyokütle genellikle karbon, hidrojen, oksijen, azottan ve az miktarda kükürtten oluşur. Bazıları aynı zamanda önemli miktarda inorganik maddeler içerir. Bitkiler fotosentez yoluyla biyokütlenin yapı taşlarını oluşturan karbonhidratları üretirler [31,8].

Biyokütle; elektrik ve ısınmada, ulaşım sektöründe yakıt olarak ve kimyasal hammadde olarak kullanılmak üzere üç ana tip ürüne (katı, sıvı ve gaz) dönüştürülebilir. Geleneksel olarak doğrudan yakılarak kullanılmıştır. Biyokütlenin direk yakılması kükürtdioksit ve azot oksitler gibi asit yağmurlarını oluşturan gazlarının ve kirleticilerin atmosfere salınması neden olur. Ancak sülfürdioksit salınımı kömürün yanmasından % 90 daha azdır. Üretilen atmosferik kirlilik miktarları fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmaktadır. Yenilenebilir, sürdürülebilir ve nispeten çevreye dost bir enerji kaynağı olan biyokütle günümüzde dünya enerji arzının % 10-14'ünü karşılamaktadır [31].

Biyokütleden enerji üretiminde seçilen biyokütlenin özellikleri, istenilen yakıtın ve çevrim teknolojisinin türü önem taşımaktadır. Nem içeriği, ısı değeri, sabit karbon ve uçucu miktarı, kül/atık içeriği, alkali metal içeriği, yağın yoğunluğu ve selüloz/lignin oranı biyokütle seçimini belirleyen özelliklerdir [8].

Biyokütleden elde edilen yakıtların sınıflandırması yakıt özelliklerinin değerlendirilmesi için önemli bir araçtır. Belirli bir gruba ait yakıtlar, türü ya da kökeni ne olursa olsun benzer davranışlar gösterir. Atom oranlarına bağlı sınıflandırma bir yakıtın ısı değerinin anlaşılmasına yardımcı olur. Atomik oran yakıtın hidrojen, oksijen ve karbon içeriğine bağlıdır. Bir yakıtın üst ısı değeri, O/C ve H/C molar oranları ile ilişkilidir. O/C molar oranı yükseldikçe yakıtın içeriğindeki oksijen miktarı artar. Oksijen yakıtlarda ısı değeri düşürdüğü ve korozyona neden olduğu için biyoyağın geleneksel yakıtlar gibi kullanılmasını engellemektedir. Yakıtın H/C molar oranı düştükçe aromatik bileşenlerin miktarı artar. Şekil 3.1’de karbon içeriği zengin kömürden karbonca zayıf odunsu biyokütleyle kadar bütün yakıtlar için atomik oranlar ve ısı değerleri belirtilmiştir. Van Krevelen Diyagramı olarak bilinen bu diyagramda biyokütlenin fosil yakıtlara kıyasla H/C ve O/C molar oranlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer bütün hidrokarbon yakıtlar arasında biyokütle en yüksek oksijen içeriğine sahiptir. Bir yakıtın atomik oranı jeolojik yaşı arttıkça düşer. Örneğin petrolün H/C molar oranı 1,5-2,0 aralığında, O/C molar oranı ise 0,06’dan düşüktür [32-34].



Şekil 3.1. Van Krevelen Diyagramı [34].

3.1. BiYOKÜTLENİN KİMYASAL YAPISI

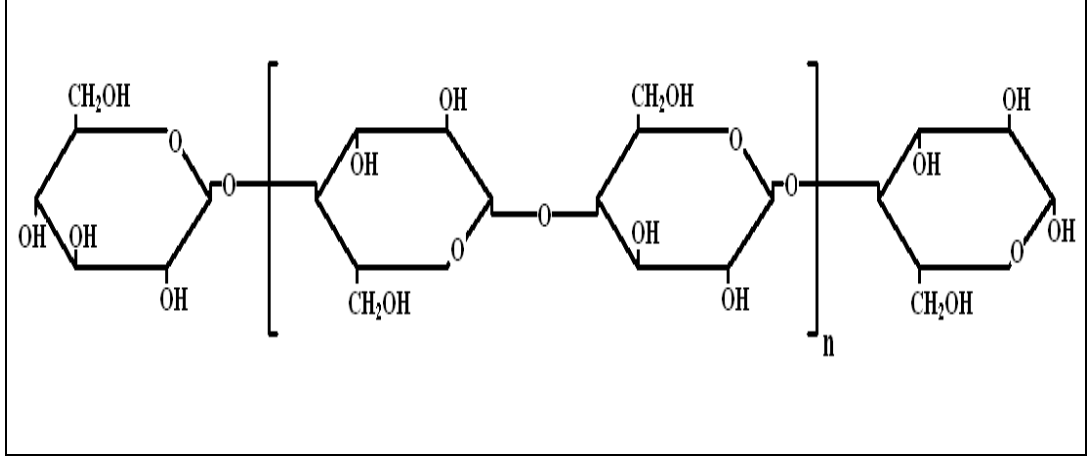
Biyokütlenin kimyasal bileşimi geleneksel olarak kullanılan fosil yakıtlardan oldukça farklıdır. Özellikle odun ve diğer bitki kökenli biyokütle kaynakları oksijen içeren organik maddelerden meydana gelmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerler ve oligomerler (% 65-75) ve lignin (% 18-35) odunsu biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerdir. Bunların yanı sıra düşük molekül ağırlıklı organik ve inorganik ekstraktifler odunsu biyokütlerde ağırlıkça % 4-10 arasında değişen oranlarda bulunur. Selüloz, hemiselülozlar ve lignin oranı biyokütlenin tipine göre farklılık göstermekle birlikte tüm biyokütleler bu üç temel öğeden oluşurlar [35].

Odun hammaddesi çok çeşitli amaçlarla farklı alanlarda değerlendirilebilen bir malzemedir ve ağaçlara ait özellikler türden türe değiştiği gibi, aynı tür içerisinde de pek çok faktöre (yaş, genetik özellikler, çevre özellikleri gibi) bağlı olarak değişim göstermektedir [36].

3.1.1. Selüloz

Odun ve odun gibi lifsel nitelik taşıyan diğer lignoselülozik bitkilerin hücre çeperlerinin iskeletini uzun molekül zincirlerinden meydana gelen ve doğal bir polimer olan selüloz oluşturmaktadır. Selüloz, pamuğun % 98'ini, yapraklı ve iğne yapraklı bitkilerin yaklaşık % 50'sini oluşturmaktadır [37].

Selüloz molekülünün yapı taşları 1,4-β-glikozidik bağlarla birleşmiş glukoz anhidrit birimleridir. Selüloz molekülü kısaca 2 mol glukoz ünitesinden 1 mol suyun çıkması ve ardı ardına dizilen birimlerin her birinin 180° dönmesiyle oluşur. Doğal selüloz molekülünde yapı taşlarının sayısı DP (polimerizasyon derecesi) 20.000'e kadar ulaşır. Böylece molekül ağırlığı 1.500.000'u aşar. DP değeri; selülozun molekül ağırlığının, bir glikoz biriminin molekül ağırlığına bölünmesi ile hesaplanır (Şekil 3.2) [38].



Şekil 3.2. Selülozun açık formülü [39].

Selüloz molekülü doğrusal ve doğal bir polimer olup üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan hidroksil grupları bulunur. Bu grupların sayısı ortadaki anhidroglukoz birimlerinde üç tane, uçlardaki birimlerde ise 4 tanedir. Bu hidroksil grupları başka selüloz birimlerindeki hidroksil gruplarıyla bağlanma özelliğine sahiptir. Literatürde bu bağlara hidrojen bağları denilmekte olup, glukoz halkasının 3 nolu yerinde bulunan hidroksil grubunun, komşu glukoz halkasının halka oksijenine bağlanmasıyla oluşan hidrojen bağına moleküller içi, 6 nolu karbon atomuna bağlı olan hidroksil grubunun komşu selüloz molekülünün köprü oksijenine bağlanmasıyla oluşan hidrojen bağına da moleküller arası hidrojen bağları adı verilir [38].

Selülozun molekül yapısı selülozun sadece kimyasal özelliklerini değil ayrıca mekanik ve fiziksel özellikleriyle lifsel yapısını da belirler. Selülozda da diğer tüm hidrofilik (suyu seven) polimerlerde olduğu gibi elementer fibriller oluşturma eğilimi vardır. Elementer fibrillerde aynı yönde uzanmış olan molekül zincirleri birbirlerine güçlü hidrojen bağlarıyla bağlanmıştır. Elementer fibrillerde selüloz molekülleri tamamen düzenli, kısmen düzenli ve düzensiz kısımlar oluşturur. Düzenli kısımlar kristal, düzensiz kısımlar ise amorf adını alır. Kristalit ve amorf kısımlar arasında kesin sınırlar bulunmamaktadır. Selüloz zinciri bu amorf ve kristal kısımlar arasından geçerek bu kısımların birbirine kovalent bağlarla bağlanmasını sağlamaktadır [38]. 1950-1960 yılları arasında yapılan çalışmalar odun selülozunun % 65-70 civarında kristal yapı gösterdiğini kanıtlamıştır [39].

Hidroksil grupları selüloz molekülüne hidrofilik özellik kazandırır. Selüloz oda sıcaklığında havadan % 10-12, nemli havadan ise % 10-15 oranında su alır [37].

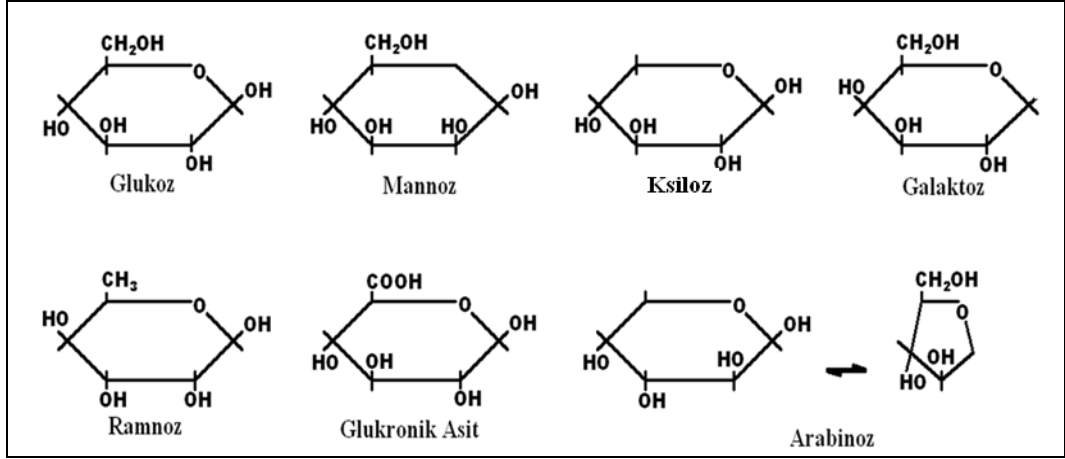
Hücre çeperindeki selüloz dağılımı her tabakada farklılık gösterir. En fazla sekonder çeper S₂ tabakasında bulunur. Orta lamel ve siğilli tabakada selüloz bulunmaz. Buna rağmen primer çeperde % 12'nin altında, sekonder çeperde % 48-66 civarında selüloz bulunur [38].

3.1.2. Hemiselülozlar

Hücre çeperinde polisakkaritlerin % 35-50'sini, toplam kuru ağırlığın % 20-35'ini hemiselülozlar oluşturmaktadır [41]. Hemiselülozları selülozdan ayıran özellikleri; çok daha kısa moleküler zincirlere sahip olmaları, molekül zincirlerinin dallanmış halde olmaları ve çeşitli şeker birimlerinin bileşimi şeklinde olmalarıdır. Hemiselülozlar pentozlar, heksozlar, heksüronik asitler ve deoksi heksozlar şeklinde alt gruplara ayrılan şeker birimlerinden oluşmaktadır [40].

Genel olarak, odunda heksosanlar, pentozanlar, metil pentozanlar, üronik asitler ve çok az miktarda asetik asit içeren hemiselülozlardan 6 karbon atomundan oluşan heksozanlar, iğne yapraklı ağaçların % 10-15'ini oluştururlar. En önemlileri galaktan ve glukozanlardır. Beş karbon atomundan oluşan pentozanların en önemlileri ksilan ve arabinanlardır. Metil pentozanlar, ramnozlardan türeyen ramnallardan oluşurlar. Üronik asitler ise lignin ile sıkı sıkıya bağlanan amorf bileşikler olup miktarları azdır [39]. Şekil 3.3' te hemiselülozların önemli yapı taşları görülmektedir.

Hemiselülozlar selülozda olduğu gibi kristal yapılı değil amorf yapılıdır. Çoğunluğu üç boyutlu düzlemde dallanmış polimerler olup hücre çeperinde fibriller ve mikrofibriller arasındaki boşluklarda bulunur. Odun içinde hemiselülozların bir kısmı selüloza bir kısmı da lignine sıkıca bağlanmıştır. Dolayısıyla hemiselülozlar hidrofobik lignin ile hidrofilik özellikteki selülozun birlikteliğini sağlamaktadır. Bu yüzden odundan lignin ve selülozu saf olarak ayırmak mümkün değildir [42].



Şekil 3.3. Hemiselülozların önemli yapı taşları [39].

3.1.3. Lignin

Odunun en önemli bileşenlerinden biri olan lignin iğne yapraklı ağaç odunlarının % 30'unu, yapraklı ağaç odunlarının da % 20'sini oluşturur. Fenilpropan birimlerinden oluşan lignin molekülleri üç boyutlu düzlemde dallanmış ve karmaşık yapıya bir polimerdir [43].

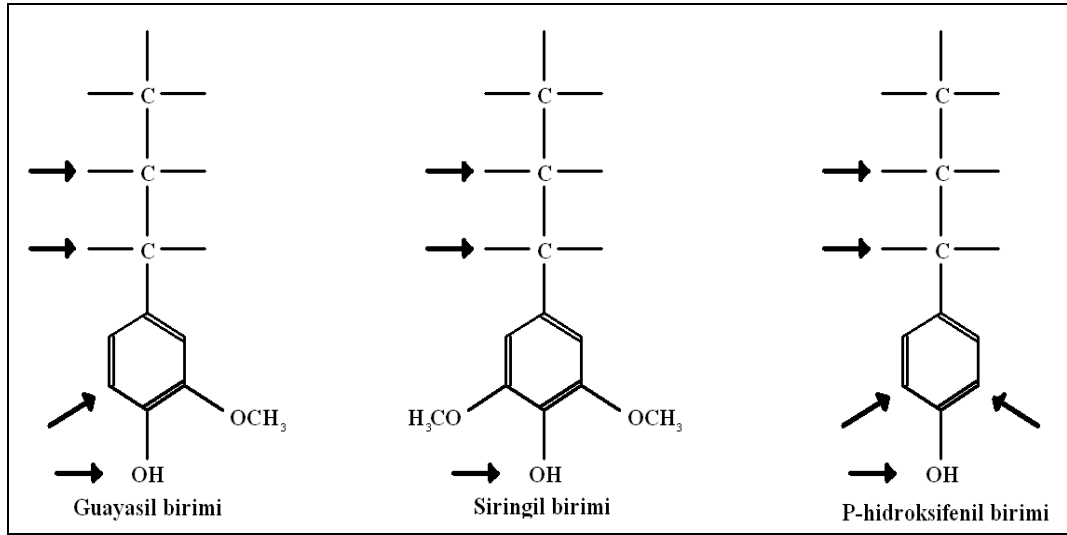
Lignin amorf ve aromatik yapıya sahip olup selüloz gibi kristal yapıya sahip değildir. Selüloz yakıldığında geniz yakıcı bir koku verirken, lignin yakıldığında hoş, aromatik bir koku verir. Lignin selüloza göre çok az polimerleşmiş olup 900-100,000 arasında molekül ağırlığına sahiptir. Bu değer ekstraksiyon ürünlerinde 800-4000 arasındadır [44].

Molekül düzeyindeki kimyasal yapısı tam olarak açıklığa kavuşmamış ligninin polimerizasyon derecesi de tam olarak belirli değildir. Ancak iğne yapraklı ağaç odunu lignininin yaklaşık 100 DP (Polimerizasyon Derecesi)'ne sahip olduğu tahmin edilmektedir. Lignin, selüloz ve hemiselülozlar gibi hidrofilik özellikte olmayıp hidrofobik özellik gösterir. Bu da onun su almasını engellemektedir. Ligninin bu özelliği ile odun sert ve katı bir görünüme sahiptir. Yoğunluğu $1,37 \text{ g/cm}^3$ olan ligninin yumuşamaya başladığı sıcaklık değeri $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde olup bu sıcaklığın üzerinde lignin termoplastik fenol reçinesi gibi davranmaktadır [43].

İskeleti selülozdan oluşan hücre çeperine yerleşen lignin hücre çeperinin odunlaşmasını sağlar. Selüloz odunda eğilmeye ve çekmeye, lignin de basınca karşı dayanım özelliği kazandırmaktadır. Yüksek boylu ağaçların kendi ağırlıklarını rahatça taşıyabilmesi ligninin bu özelliğinden kaynaklanmaktadır [42].

Lignin bileşiminde yaklaşık % 60 karbon, % 6 hidrojen, % 34 oksijen bulunmaktadır. Selüloz gibi lifsel yapıda olmayan lignin, alkali ve asitlerle hidroliz olabilir. Ayrıca kolaylıkla okside olmaktadır. Esas olarak O-CH₃ grubu ile karakterize edilen lignin fenilpropan ünitelerinin farklı şekillerde bağlanmasıyla oluşur [39].

Lignin guayasil lignini ve guayasil-siringil lignin olarak iki ana gruba ayrılır. Guayasil lignini iğne yapraklı ağaçlarda bulunan guayasil propan, p-hidroksifenil propan ve siringil propan ünitelerinden oluşur. Guayasil-siringil lignin ise siringil propan ile guayasil propan ünitelerinden oluşur. Yıllık bitkilerde bulunan lignin, yapraklı ağaçlardaki lignine benzemektedir. Lignini oluşturan birimler Şekil 3.4'te verilmiştir [43].



Şekil 3.4. Lignini oluşturan birimler [43].

Çam, göknar, ladin gibi iğne yapraklı ağaçlarda lignin en fazla orta lamelde bulunur. Özellikle orta lamelin köşe noktalarında hemen hemen saf lignine rastlanmaktadır. Sekonder çeperin lignin oranı yaklaşık % 22'dir. Orta lameldeki lignin miktarı

yaklaşık % 70 olmasına rağmen bu miktar tüm hücre çeperindeki ligninin ancak % 19-22'sini oluşturmaktadır. Bunun nedeni orta lamelin sekonder çeperden çok daha ince olmasıdır. Yapraklı ağaçlarda ligninin araştırılması oldukça zordur. Çünkü yapraklı ağaç lignini asitlerde çözünür ve guayasil ile siringil gruplarının ultraviyole absorpsiyonu farklıdır. Ancak yapraklı ağaçlarda ligninin büyük oranda sekonder çeperde yer aldığı bilinmektedir [38].

3.1.4. Ekstraktif Maddeler

Odun ana bileşenleri olan selüloz, hemiselülozlar ve lignin dışında, az miktarda düşük ve yüksek moleküler yapıda, bazı çözücülerde kolaylıkla çözünebilen bileşikler de içerir. Bunlar ekstraktifler ve mineral bileşenlerdir. Bu bileşenlerin miktarı ve çeşidi odun türüne göre değişmektedir. Bu bileşikler, odunda çok az miktarda olmasına rağmen odunun kullanılabilirliğini ve özelliklerini büyük oranda etkilemektedir [40].

Odun ekstraktifleri olarak adlandırılan bileşikler petrol eteri, dietileter, diklormetan, aseton, metanol ve su gibi nötral çözücülerde çözünebilirler. Odunun tüm özelliklerinde önemli etkileri olan ekstraktif maddelerin ayrıntılı biçimde araştırılması, önemli ağaç türlerinin ekstraktif bileşimlerinin ortaya konması gerekir [38].

Odundaki ekstraktif maddeler sıcak su, alkol, benzen veya diğer organik çözücü maddelerle çözünebilen çok sayıda bileşiklerden ibarettir. Bunlar genellikle terpenler, reçineler, polifenoller, şekerler, yağ asitleri ve tanenlerdir. Bu maddeler çoğunlukla öz odunda toplanmışlardır. Ekstraktif maddeler odunun renk, koku, dayanıklılık, geçirgenlik ve özgül ağırlığını etkileyerek ona bazı özellikler kazandırır. Odunun kül miktarı genellikle % 1'den daha azdır. En çok kalsiyum, potasyum ve magnezyum bulunur. Ekstraktif maddeler ile birlikte kül miktarı ağaç türlerinde geniş bir şekilde değişmektedir [45].

Ekstraktif maddeler genellikle odun ağırlığının % 3-8'ini oluşturur ve reçine, vaks, yağ, tanen, şeker, nişasta, boya maddeleri, pektin, protein ve organik asitler bulunur.

Ekstraktif maddeler hücre çeperinde değil, daha çok hücre boşluklarında bulunurlar [42].

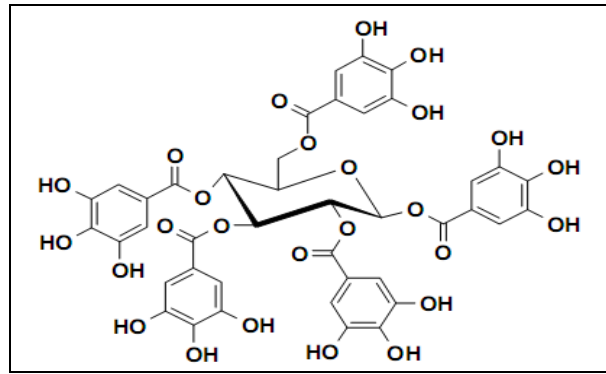
İğne yapraklı ağaç odunlarında genellikle önemli miktarda reçineli madde (yağ+reçine) bulunur, bu da yüksek bir eter ekstraktı olarak görünür. Ladinde, bu reçineli maddenin miktarı genellikle % 1'den düşük iken, çamlarda bu maddenin oranı % 2-6 kadardır. Reçineler, başlıca oleoreçineler ve terpenlerdir. Reçine asitlerinin bileşimleri farklı olmakla birlikte abietik ve pimarik olmak üzere iki tür asit vardır. Abietik asitler, çift bağlarından dolayı yükseltgenebilir ancak pimarik asitler yükseltgenemezler. Yağ asitleri (başlıca oleik ve linoleik asit) gliserin ve esterler ile birleşmiş şekilde bulunurlar [42].

Bazı iğne yapraklı ağaç türlerinde bulunan fenolik yapılı tropolonlar, oduna doğal rengini veren maddelerdir. Bunların fungusit (mantar öldürücü) özellikleri vardır. Çamın öz odununda bulunan pinosilvin ve pinosilvinin monometil eteri çok reaktif özellikte fenolik maddedir. Bu maddeler kuvvetli kondenzasyon etkileri ile pişirme sırasında parçalanmış ligninin tekrar birleşmesine neden olur [43].

Fenolik bileşiklerden diğer bir grup tanenlerdir. Tanen birçok ağaç kabuğunda, bazı iğne yapraklı ağaç cinslerinde, kestane ve meşede bulunur. Kestane odununda büyük bir kısmı öz odununda bulunmak üzere % 9-16 oranında tanen mevcuttur. Tanenler de odunu mantar enfeksiyonuna karşı koruyucu özelliktedir. Kondenzasyon yapıcı olmaları ve özellikle Fe^{+2} iyonları ile renkli kompleksler oluştururlar [43].

Tanenler, suda çözünebilirler ve selüloz pişirme çözeltilisindeki odunda ekstraksiyonla ayrılabilirler. Bazen, özellikle kestane ve meşe odunları, selüloz üretilmeden önce satılacak tanenin ayrılması için 100 °C'den biraz daha düşük sıcaklıkta suyla ekstraksiyona tabi tutulabilir. Geriye kalan odun, bundan sonra selüloz üretiminde kullanılabilir (genellikle yarı kimyasal ve soda yöntemiyle). Ancak bu ekstraksiyon işlemi yalnızca % 5 ve daha fazla tanen içeren odunlara uygulanmalıdır. Aksi halde, bu değerler altında tanen içeriğine sahip odunların ekstraksiyonu ekonomik olmamaktadır. Ekstraksiyon ile elde edilen çözelti, yaklaşık % 50 katı madde içeriğine kadar buharlaştırılarak deri tabakalama için kullanılır. Derişik çözeltilerde % 65-80

arasında saf tanen ile şekerler, anorganik tuzlar, organik asitler ve tanenin bozunma ürünleri bulunur. Tanenler amorf maddelerdir ve renkleri açık saman ile koyu kıvıll kahverengi arasında değişir. Gerçek tanenin glikoz ve (gallotanen veya digallik asit olarak da isimlendirilen) tannik asidin bir esteri olduğu düşünölmektedir. Bu ester, asitli ortamda hidrolize uğrayan indirgen bir maddedir [42]. Hidroliz olabilen tanenlerin (gallotanen) prototipik yapıtaşı pentagalloil glukozdur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Pentagalloil glukoz [46].

3.1.5. İnorganik Maddeler

Odunda bulunan inorganik maddeler, organik maddelerin yakılmasından sonra geride kalan külün bileşimidir. Ilıman bölgelerde yetişen ağaçların odunlarında yaklaşık % 0,1-1,0 arasında kül bulunurken, tropikal bölgelerde yetişen ağaçların odunlarında % 5 oranında mineral maddeler bulunmaktadır. Odunun içerdeği kül miktarı, ağacın yetişme yerine ve iklimine bağlı olarak değişir. Ağacın mineral madde bakımından en zengin kısımları sırasıyla yapraklar, kabuk, kökler, dallar ve gövdedir. Ilıman bölgelerdeki ağaç odunlarının külün ara bileşenleri Ca, K ve Mg gibi toprak alkali metallereidir. Bunların dışında Mn, Na ve P bileşikleri de bulunur. Külün yaklaşık % 50'sini Ca bileşikleri oluşturur. Ayrıca odunda çok az miktarda Ba, Al, Fe, Zn, Cu, Ti gibi elementler de bulunmaktadır. Tropikal bölgelerde yetişen ağaçların odunlarında külün büyük bir kısmını Si bileşikleri oluşturur [42].

3.2. SARIÇAM (*Pinus sylvestris* L.)

Sarıçam odunu homojen bir yapıda olup yaz odunu ile ilkbahar odunu arasındaki sınır oldukça belirgindir. Öz odunu daha koyu renkte olup kırmızımsı kahve rengindedir. Reçine kanalı bulunmayan öz ışınları genellikle tek sıralıdır. Odun boyuna kesitte ve teğet kesitte parlaktır. Odunun enine kesitinde çapları 80-120 mikron civarında olan reçine kanalları vardır. Reçine kanalları daha çok yaz odunu içinde bulunmaktadır. Sarıçam odununun tam kuru özgül ağırlığı $0,496 \text{ gr/cm}^3$, hava kurusu özgül ağırlığı (% 15 rutubette) $0,526 \text{ gr/cm}^3$ ve hacim ağırlık değeri de $0,428 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Daralma yüzdesi boyuna yönde % 0,3 iken radyal yönde % 4,3 ve teğet yönde % 8,3 değerindedir. Hacimsel daralma ise % 12,7'dir. Traheidlerin ortalama boyu 2,61 mm, genişliği ise 34,02 mikrondur. Yıllık halka genişliği ortalama 2,07 mm (0,54-8,79 mm), reçine kanalının ortalama çapı ise 98,30 mikrondur [47].

Odunun kimyasal bileşimi temel bileşenleri bakımından incelendiğinde çam türleri, göknar vb. iğne yapraklı ağaç odunlarının % 41-50 selüloz, % 11-27 hemiselülozlar ve % 20-30 ligninden oluşmaktadır [48].

Sarıçam odunu reçine bakımından zengindir, hafif ve yumuşaktır. Bu nedenle kolaylıkla düz satırlar halinde yarılabilmektedir. Sarıçam odunu direk, kazık, sıruk, travers, bina, köprü, gemi inşaatında, taşıt vasıtalarında, ambalaj sandıklarında, mobilya ve tarım aletleri yapımında, oyuncak üretiminde, selüloz, kâğıt ve lif levha imalatında kullanılmaktadır [47].

Odunun kimyasal yapısını oluşturan selüloz, hemiselülozlar ve lignin oranları öz odun ve diri odunda farklılık göstermektedir. Hafizoğlu ve Usta, sarıçamın selüloz oranının öz odunda; % 52,8 diri odunda; % 56,5 lignin oranının ise öz odunda; % 26,6 diri odunda; % 28,3 olduğunu rapor etmişlerdir [49].

Tutuş ve arkadaşları, sarıçam odununun (*Pinus silvestris* L.) kimyasal analizi ve termal özelliklerini inceledikleri çalışmada holoselüloz, selüloz, α -selüloz, lignin, kül, soğuk su, sıcak su, % 1'lik NaOH ve alkol-benzen çözünlüklerinin yüzdelik oranları sırasıyla % 73,67, % 46,85, % 68,19, % 28,57, % 0,4, % 3,42, % 3,82, % 16,28

ve % 6,71 olarak belirlemişlerdir. Daha sonra bu kalıntı ana bileşenlerin TGA cihazında termal özellikleri araştırmışlardır. Sarıçam odun unu ve odun bileşenlerinin termal bozunmalarının 300-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiğini rapor etmişlerdir [50].

3.3. DOĞU KAYINI (*Fagus orientalis* Lipsky)

Doğu Kayını'nın genel coğrafi yayılışı, Bulgaristan, Türkiye, Kafkasya ve İran'dır. Ülkemizde en geniş yayılışı ve en iyi gelişimini Karadeniz Bölgesinde yapar. Doğu Kayını 30-40 m'ye kadar boy ve 1 m'ye kadar çap yapabilen dolgun ve düzgün gövdeli birinci sınıf bir orman ağacıdır [51].

Kayın odunu doğal halde kırmızımsı beyaz renktedir. Kırmızımsı kahverengi öz odun, 80-100 yaşından sonra oluşmaktadır. Buna aynı zamanda kızıl yürek oluşumu da denmektedir. Diri odun genişliği 5-15 cm arasında değişmektedir. Anatomik yapısında traheler yıllık halkanın içerisinde dağınık biçimde yer alırlar. İlkbahar odunu içerisinde geniş çaplı ve ince çeperlidirler. Yaz odununa doğru çapları daralır. Geniş öz ışınları çıplak gözle fark edilirler [52].

İlkbahar odunu traheleri (teğet çap: 64,9 µm) yaz odunu trahelerine (teğet çap: 55,1 µm) kıyasla belirgin şekilde büyük çaplı değildir. Traheler çoğunlukla normal trahe hücrelerinden (544,6 µm) meydana gelmiştir. Lif şeklindeki trahe hücrelerine (936 µm) az da olsa rastlanmaktadır. Perforasyon tablası basit ve merdiven şeklindedir. Trahelerde gruplaşma ilkbahar odununda daha yüksek orandadır. Lif dokusu traheit lifleri, libriform lifleri ve traheitlerden oluşur. Özışınları üniseri ve mültiseridir. Mültiseri özışınları çok geniştir ve yıllık halkaların sınırında genişleyerek yay çizerler. Boyuna paranşim. apotrahealdir. Doğu kayını odununu oluşturan elemanların diri odundaki oranları ortalama olarak; trahe % 33,9, libriform lifi % 45,78, özışını % 20,20 ve boyuna paranşim % 5'tir [53,51].

Doğu kayını odununun tam kuru özgül ağırlığı 0,645 gr/cm³ ve hava kurusu özgül ağırlığı 0,669 gr/cm³ tür [52]. Doğu kayını odununda hava boşluğu oranı (porozite) % 56,1, hacim yoğunluk değerine (0,538 gr/cm³) göre alabileceği en yüksek su

miktarı % 119,2 ve tam kuru özgül ağırlık değerine (0,645 gr/cm³) göre alabileceği en yüksek su miktarı % 118,5'tir [51].

Huş, akçaağaç, okaliptüs, kavak türleri, meşe gibi yapraklı ağaç odunlarının % 39-54 selüloz, % 14-37 hemiselülozlar ve % 17-30 ligninden oluşmaktadır [48]. Doğu kayını odununda ise bu oranlar % 79 holoselüloz, % 22,5 lignin ve % 0,61 küldür [54].

3.4. MELAMİN KAPLI YONGA LEVHA

Odun ve diğer lignoselülozik bitkisel hammaddelerin kurutulmuş yongalarının, sentetik reçine tutkalları ile sıcaklık ve basınç altında yapıştırılması ve biçimlendirilmesi sonucunda elde edilen levhalara yonga levha denilmektedir [55].

Yonga levhalar birçok kullanım yeri için gerekli fiziksel ve mekanik özellikleri taşır, düzgün yüzeylidir ve istenilen kalınlıkta üretilebilmektedir. Homojen bir yapıya sahip olup çivi, vida, tutkal ve diğer malzemelerle birleştirilebilmesi mümkündür. Büyük ebatlarda üretilmiş olmaları nedeniyle mobilya üretiminde işçilikten tasarruf sağlamakta, üst yüzey işlemleri de uygulanabilmektedir. Yongalara yanmayı geciktiren hidrofobik maddelerle muamele edilerek çeşitli özellikler kazandırılabilir. İşlenmesi kolay olup, masif ağaç malzemedeki görülen budak, çürüklük ve lif kıvrıklığı gibi kusurlar bulunmamaktadır. Bu olumlu özelliklere sahip olmasından dolayı yonga levhalarla ilgili oldukça büyük bir üretim artışı gerçekleşmiştir [56].

Yonga levhaların literatürde pek çok sınıflandırılması olmakla birlikte yüzey kaplama malzemesine göre 4 gruba ayrılır;

- a. Kaplamasız
- b. Ahşap kaplamalı
- c. Reçine emdirilmiş kağıt kaplamalı (Laminat)
- d. Sıvı yüzey kaplama maddeleri ile kaplanmış yonga levhalar.

Kağıt esaslı reçine kaplaması veya PVC yapıştırılmış levhalar kraft kağıdı üzerine fenol, melamin, üre veya akrilik reçine katkılı üre reçinesi emdirilerek elde edilir. Alt-üst yüzey kaplamaları arasında, levha olarak yonga levha veya orta yoğunlukta lif levha (MDF) kullanılabilir [55].

Levhaların üzerine yapıştırılan yapay reçine kaplaması, kraft kâğıdına veya PVC'ye renk ve desen verilip verilmemesine bağlı olarak düz renkli, ağaç desenli, mermer desenli ve özgün desenli olabilir. Bu tür levhalar üzerine yapıştırılan reçine kaplamasının veya PVC'nin görünüş özelliğine göre adlandırılır [55].

Suntalam üretiminde reçine kaplamalarının yapıştırılmasında, preslemeden sonra soğutma yapıp yapılmamasına göre iki sistem vardır;

- a. Sıcak/ soğuk laminasyon sistemi
- b. Sıcak/ sıcak laminasyon sistemi

Sıcak/ soğuk laminasyon sistemi çok katlı preslerde gerçekleşir. Reçine emdirilmiş kâğıtlar levhaların iki yüzeyine de uygulanır. Daha iyi bir yüzey oluşturmak ve levhalardaki olası yapısal bozuklukları önlemek için, levhanın alt ve üstüne ikişer kat reçine emdirilmiş kâğıt uygulanır. İki yüzeye de levha ile temas eden kâğıtlara fenol veya melamin yapay reçinesi emdirilirken, yüzey kaplamasına melamin reçinesi emdirilir. Dekoratif kâğıt, astar kâğıt, levha, astar kâğıt, dekor kâğıdı şeklinde sıralanan sandviç, iki çelik levha arasına alınır ve besleme konveyörleri ile prese yüklenir [55].

Presleme basıncı; 18-22 kgf/cm², presleme süresi kullanılan reçine türüne göre değişmekte olup, toplam işlem devresi; 8-20 dk arasındadır. Kullanılan kağıt özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir [55].

Çizelge 3.1. Laminasyon kağıtlarının özellikleri [55].

Kağıt Türü	Reçine Miktarı (%)	Uçuculuk (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Reçine Türü
Overlay(Beyaz)	66-68	5-6,5	15-20	Melamin
Overlay(Renkli)	72-74	5-6,5	18-25	Melamin
Dekor kağıdı	54-60	4-5,5	0,8-1,8	Melamin
Taşıyıcı (bariyer)	56-59	4-5	2-3	Melamin
Kraft (150 g/m ²)	38-40	7-10	7-10	Fenol
Kraft (60 g/m ²)	31-34	5-7	2-2,5	Fenol (250 gr/ m ²)
Overlay	60-62	5-7	10-15	Fenol
Underlay (alt katman, 100gr/ m ²)	42-44	5-6	6-10	Fenol (170-180 gr/ m ²)

3.5. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütlenin enerjiye dönüşümünde termokimyasal ve biyokimyasal olmak üzere iki temel süreç bulunmaktadır. Termokimyasal dönüşüm süreçleri için dört temel yöntem vardır. Birincisi biyokütlenin gazlaştırılmasıdır. İkincisi piroliz, üçüncüsü ise hidrotermal yöntemle biyokütlenin sıvılaştırılmasıdır. Bu süreçlerin hepsi atık biyokütleyi yüksek enerjili ve kullanışlı ürünlere dönüştürür. Dördüncü yöntem olan yanma ise bilenen en eski yöntemdir. Her bir süreç biyokütlenin yapısına bağlı olarak farklı birincil ve ikincil ürünler verir [11,57].

3.5.1. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyokimyasal dönüşüm süreçlerinde biyokütle molekülleri enzim ve bakteriler tarafından parçalanmaktadır. Biyokimyasal dönüşüm süreçleri termokimyasal süreçlere göre daha yavaştır. Ancak dışarıdan enerji gerektirmez [34].

Biyokimyasal dönüşüm süreçleri anaerobik ve aerobik çözündürme ile fermantasyon olarak iki ana grupta incelenebilir.

3.5.1.1. Anaerobik ve Aerobik Çözündürme

Anaerobik çözündürmede biyokütlenin açık havada bakteriler tarafından çürüdüğü ya da çözüldüğü, doğal olarak oluşan bir süreçtir. Anaerobik çözündürme depolama alanlarında olur ve belediye ve diğer endüstriyel atık suların belirli bölümlerinin

işlenmesinde kullanılır. Anaerobik bakteriler ısı elektrik ve/veya etanole dönüştürülecek metanca zengin biyogaz üretirler [58].

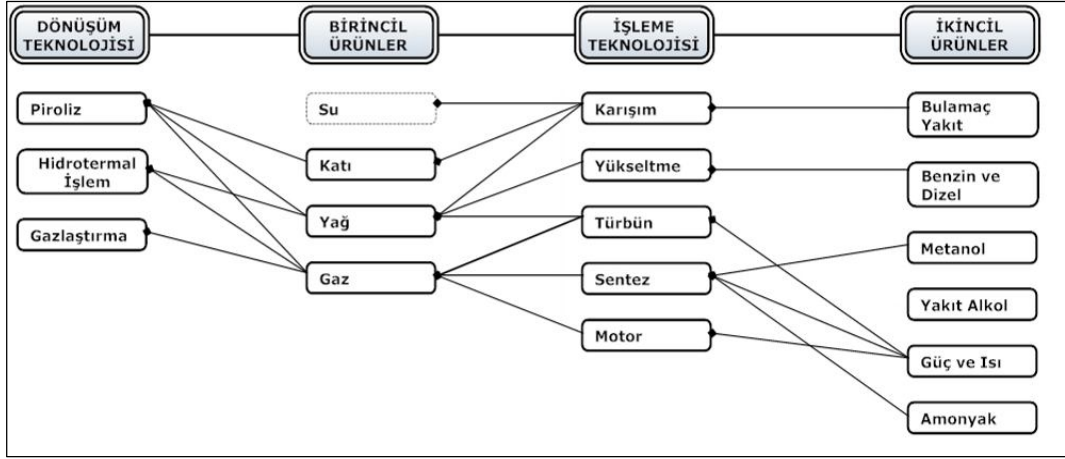
Aerobik çözündürme oksijen varlığında karbon üretme yeteneği olan çeşitli mikroorganizmalar kullanılır. Bu çözündürme sürecinde CO₂, ısı ve katı atık oluşur [34].

3.5.1.2. Fermantasyon

Fermantasyon özel bir çürütme yöntemidir. Bu özel çürütme yönteminin önemli ürünlerinden biri etanoldür. Etanol esas olarak şeker kamışı ya da tahıl nişastasından çıkarılan şekerlerden geleneksel fermantasyon/damıtma işlemi ile elde edilir. Artan çevre bilinci ve sera gazlarını azaltma taahhüdü etanol üretiminin artırılması ihtiyacını körüklemektedir. Mısır ya da tahıldan yapılmış etanolün yanmasından çıkan sera gazları, benzine kıyasla % 30 ile % 40 arasında daha az olurken, selüloz içerikli biyokütleden yapılan etanolde ise bu değer yaklaşık % 60-80 daha az olmaktadır [58].

3.5.2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Termokimyasal süreçler, biyokütlenin yüksek değerli ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Bu işlemler sonucu amaçlanan son ürüne göre gaz, petrol benzeri sıvı ya da katran açığa çıkar [59]. Sıvılaştırma ve gazlaştırma, hem hidrotermal yöntemle hem de piroliz ile mümkündür. Her bir süreç biyokütlenin yapısına bağlı olarak farklı birincil ve ikincil ürünler verir. Hedeflenen ürüne göre koşullar belirlenir [57]. Şekil 3.6'da termokimyasal süreçlerin birincil ve ikincil ürünleri gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler [57].

3.5.2.1. Hidrotermal İşlem

Biyokütellerin önemli bir bileşeni olan su yaşam için hayati öneme sahiptir. Gazlaştırma ve piroliz gibi biyokütle çevrim süreçlerinde kuru hammaddeye ihtiyaç vardır. Aksi halde termal verimlilikte büyük kayıplar oluşmaktadır. Yosun gibi biyokütellerin yüksek nem içeriği nedeniyle bu süreçlerde kullanımı mümkün olmamaktadır. Hidrotermal işlem yüksek sıcaklık ve basınçta su içeren bir süreçtir. Kızgın su, kritik sıcaklığın ve basıncın (374 °C, 221 bar) altındaki sıvı haldeki suyu ifade eder. Bu noktanın üstünde su süperkritik su olarak adlandırılan yüksek oranda sıkıştırılabilen akışkan bir hal alır. Biyokütle için hidrotermal işlemin avantajı suyun bir çözücü, reaktant ve hatta katalizör veya katalizör öncüsü olarak görev yapabilmesidir. Lignin ve selüloz gibi birçok biyokütle bileşenleri normal şartlarda suda çözünmezken, çoğu kızgın su ve süperkritik su içinde kolayca çözünürler. Bu çözünen bileşikler daha sonra biyomakromoleküllerin parçalanmasına yol açar. Su hem normal hem de ayrılmış formunda iken hidroliz ve diğer reaksiyonların katalizine yardım edebilir. İstenen katı, sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesi için, hidrotermal işlem kesintisiz bir sıcaklık ve basınç altında gerçekleşmelidir. Ilıman şartlar altında (250-350 °C, 40-165 bar) biyomakromoleküller akışkan biyoyağı oluşturan süreç içerisinde hidrolize olurlar ve reaksiyona girerler. Eğer uygun bir katalizör kullanılırsa düşük sıcaklıkta hidrotermal işlem ile bu birincil ürünlerin gazlara (çoğunlukla CH₄) dönüştürülmesi mümkündür. Daha yüksek süperkritik

sıcaklıkta, katalizör bile kullanmadan birincil ürünler daha fazla parçalanarak kalıcı gazları oluştururlar [60].

3.5.2.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Bu işlem sırasında denetimli bir şekilde yakıt hücresine verilen hava ile biyokütle yakılır. Çıkan ürünler arasında hidrojen, metan gibi yanabilir gazların yanı sıra karbonmonoksit, karbondioksit ve azot bulunur [61].

3.5.2.3. Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılması ile ortaya çıkan termal parçalanma sürecidir. Bu yöntem biyokütleyi daha faydalı yakıtlara dönüştürmede kullanılan temel termokimyasal işlemidir.

BÖLÜM 4

PIROLİZ

Piroliz, malzemelerin oksijensiz ortamda termal parçalanması olarak tanımlanır. Biyokütlenin pirolizi ile katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç farklı ürün elde edilir. Biyokütlenin pirolizinde oksijensiz ortamda yaklaşık 500 °C’de yapılan ısıtmada piroliz şartlarına bağlı olarak farklı oranlarda, sıvı ürün (biyoyağ), karbonca zengin katı ürün (char) ve gaz ürün açığa çıkar [25]. Piroliz, değerlendirilmesi zor biyokütle ve atıkların daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir yoldur. Elde edilen ürünlerin taşıma, depolama, yakılmalarının kolay olması ve bu ürünlerin pek çok sentezlerde kullanılabilir olması pirolizin önemini artırmaktadır [62].

4.1. PIROLİZ YÖNTEMLERİ

Piroliz işlemlerinde ısıtma hızı ve sıcaklık gibi reaksiyon parametreleri ürün verimini ve yöntemini belirler. Piroliz işlemleri yavaş (geleneksel) piroliz ve hızlı piroliz olmak üzere iki ana başlıkta toplanır. Reaksiyon süresinin uzun olduğu yavaş ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde, katı ürün verimi artarken, yüksek ısıtma hızı ve kısa reaksiyon süreli hızlı pirolizde ise sıvı ürün verimi artmaktadır [63,65].

4.1.1. Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, yaklaşık 500 °C sıcaklıkta, düşük ısıtma hızında yapılmakta ve yüksek miktarda katı ürün elde edilmektedir. Isıtma hızı 20-100 °C/dk aralığındadır. 600 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda ise sıvı ve gaz ürünlerin verimleri artmaktadır [63]. Yavaş pirolizde biyokütle 500 °C’de ısıtılır. Buhar alıkonma süresi 5-30 dk aralığında değişmektedir. Piroliz buharının hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaşmaması nedeniyle buhar fazındaki bileşenlerin birbirleriyle reaksiyona girmeye devam etmektedir.

Bu reaksiyonlar sonucunda katı ürün ve bununla birlikte sıvı ve gaz ürünler oluşur [35].

Literatürde biyokütlenin yavaş pirolizi ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda çeşitli piroliz koşullarında, farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen piroliz ürünlerin dağılımı ve ürün kompozisyonları incelenmiştir.

Williams ve Besler, çam odununun yavaş pirolizinde ısıtma hızı ve sıcaklığın piroliz ürün verimlerinin etkisini araştırmışlardır. Piroliz deneylerini 300, 420, 600 ve 720 °C sıcaklıklarda ve dört farklı ısıtma hızında (5, 20, 40 ve 80 °C/dk) gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın ve ısıtma hızının katı, sıvı ve gaz ürünlerin dağılımına ve özelliklerine etkisini belirlemişlerdir. Oduna ve odunun ana kimyasal bileşenleri olan selüloz, hemiselülozlar ve lignine aynı deneysel koşullar altında TGA analizleri uygulamışlardır. Deney sonuçlarına göre sıcaklık artışı ile katı ürün verimi azalırken, sıvı ve gaz ürün verimleri artmıştır. Piroliz ürünlerin verimlerine ısıtma hızının etkisi çok az olduğu belirtilmiştir. Düşük sıcaklıklarda önemli bozunma ürünleri H₂O, CO₂ ve CO iken yüksek sıcaklıklarda esas bozunma ürünleri; yağ, H₂O, H₂, hidrokarbon gazları ve daha düşük konsantrasyonlarda CO ve CO₂ olduğunu bildirmişlerdir. FT-IR ve elementel analiz sonuçlarına göre biyoyağların yüksek oranda oksijen içerdiğini rapor etmişlerdir [63].

Wang ve arkadaşları, biyokütle olarak seçilen çam odununun 200-700 °C sıcaklık aralığında yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Odun kompozisyonunun ve sıcaklığın katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimliliğine etkisi araştırılmıştır. 200-300 °C aralığında hemiselülozların bozunmaya başladığını 300-400 °C aralığında ise selülozların bozunarak sıvı ve gaz ürün veriminde büyük bir artışa neden olduğunu bildirmişlerdir [64].

4.1.2. Hızlı Piroliz

Hızlı Piroliz, çok yüksek ısıtma hızında ve kısa alıkonma zamanında, yaklaşık 500 °C sıcaklıkta yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan işlemdir. Reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi arttıkça % 85 gibi yüksek oranlarda gaz ürün elde edilmektedir [66].

Hızlı piroliz işleminin gerçekleşmesi için gerekli koşullar; yüksek ısıtma hızı (>1000 °C/dk), uygun parçacık boyutu biyokütle (yaklaşık 1mm), sıcaklık kontrolü ve piroliz buharlarının hızlı soğutulması olarak sıralanabilir [33]. Son yıllarda yapılan araştırmalar karbon içeren hammaddelerin hızlı pirolizi ile yüksek verimde değerli kimyasallar, kimyasal sıvılar ve gazlar, ara petrokimya ürünleri ve yakıtlar elde edilebileceğini göstermiştir [35].

Açıkgöz ve arkadaşları, sabit yataklı reaktörde keten tohumunun hızlı pirolizini çeşitli piroliz parametreleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sıcaklığı, tane boyutu, ısıtma hızı ve gaz akış hızının piroliz ürünlerine ve dağılımına etkisini araştırmışlardır. En yüksek sıvı ürün verimini % 57,7 olarak 550 °C sıcaklıkta 0,6 mm<Tb <1,8 mm tane boyutunda, 300 °C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk N₂ akış hızında elde edildiğini rapor edilmiştir [67].

Zhang ve arkadaşları, odun talaşının akışkan yataklı reaktörde hızlı piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. 470 °C sıcaklıkta ve 2 saniye alıkonma süresinde en yüksek sıvı ürün verimi % 70 olarak tespit etmişlerdir [68].

4.2. PİROLİZ ÜRÜNLERİ

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan kullanılabilir gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen birincil ürünler; katı, sıvı ve gaz üründür.

4.2.1. Sıvı Ürün

Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı ürün; pirolitik sıvı, piroliz yağı, biyoyağ, biyo-ham-petrol, biyoyakıt, odun sıvısı ve odun yağı gibi isimlerle adlandırılır. Sıvı ürün koyu kahve renkli, akışkan ve belirgin bir is kokusuna sahiptir. Kimyasal olarak oksijenli bileşikler içeren hidrokarbonlar ve sudan oluşan bir karışımdır. İçeriğinde bir miktar katı ürün de bulunabilir. Biyoyağların fiziksel özellikleri petrolden elde

edilen yakıtlardan farklıdır. Biyoyağlar; selüloz, hemiselülozlar ve ligninin bozunma reaksiyonlarıyla ortaya çıkan farklı boyutlardaki moleküllerden oluşmuş bir karışımdır. Biyoyağların elementel yapısı petrol esaslı yağlardan çok biyokütlenin elementel yapısına benzer [69]. Biyoyağları oluşturan organik bileşikler su, 2-metoksifenoller, katekoller, siringoller, vanilin, furan karboksi aldehitler, ojenoller ve izo ojenoller, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitler şeklinde sıralanabilir. Ayrıca, hidroksi aldehitler, hidroksi ketonlar ve fenolik bileşikler katranın kimyasal yapısının büyük bir bölümünü oluşturur. Katranda bulunan oligomerik bileşiklerin büyük bir kısmı ligninin, geriye kalan kısmı ise selülozun ve hemiselülozların pirolizi sonucunda oluşur [35,70].

Biyokütlenin rutubetinden kaynaklanan ve piroliz reaksiyonları sonucu oluşan su da piroliz ürünlerindedir. Su fazı oldukça fazla miktarda organik madde içerir. Bu nedenle süreç tasarımlarında göz önünde bulundurulması gereken önemli bir unsurdur. Sıvı ürünün içerisindeki su, sıvı ürünün ısı değerini ve viskozitesini düşürür, asitlik oranını etkiler. Sıvı ürün içinde bulunan suyun buharlaştırılması veya damıtılması ile ayrıştırılması zordur. Çünkü suyun deniz seviyesinde kaynama sıcaklığı 100 °C civarındadır. Bu sıcaklıklarda sıvı ürünlerde fiziksel ve kimyasal değişimler görülür [65].

Biyoyağlar genellikle % 45-50 oranında oksijen içerir. Hammaddenin rutubetinden gelen ve reaksiyonlar sonucunda oluşan bir miktar su içermesi piroliz sıvı ürününün geleneksel yakıtlar gibi kullanılmasını engellemektedir. Biyoyağın içeriğindeki oksijen; organik asit, alkol, aldehit, keton ve fenol biçimlerinde bulunur. Geleneksel yakıtlara benzer sıvı ürünler elde edebilmek için oksijenin yükseltgenmesi, suyun uzaklaştırılması gerekir. Piroliz sonucu elde edilen biyoyağlar endüstride çeşitli şekillerde kullanılabilir. Biyoyağlar depolanabilir ve taşınabilir; bu sayede üretim bölgesi dışında da kullanılabilirler [11]. Şekil 4.1'de biyokütlenin pirolizden elde edilen biyoyağın görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.1. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen biyoyağın görüntüsü.

4.2.2. Katı Ürün

Yavaş pirolizden elde edilen katı ürün, genellikle gözenekli bir yapıya sahiptir ve karbon içeriği yüksektir. Katı ürün, organik bileşiklerin ısıl bozunmasından elde edilen karbon içeren atıkları, dönüşüme uğramayan organik atıkları ve inorganik maddeleri içermektedir [71]. Yavaş piroliz yöntemi ile kok kömürü üretimi amaçlandığında ağırlıkça % 30'lara varan verimlere ulaşılmaktadır. Hızlı pirolizde ise katı ürün verimi oldukça düşüktür, hatta çoğu zaman sıfıra yakındır [65]. Katı ürün, biriket haline getirilerek değişik biyokütle kaynaklarıyla birlikte karıştırılarak kazanlarda yüksek verimli yakıt olarak veya aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Bunun yanında, katı bakiye gazlaştırma sürecinde ısıl parçalanma ile hidrojen zengin gaz elde edilmesinde kullanılabilir [11]. Şekil 4.2'de biyokütlenin pirolizden elde edilen katı ürün gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen katı ürünün görüntüsü.

4.2.3. Gaz Ürün

Biyokütlenin pirolizinden CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ ve C₂H₆ gazları elde edilebilir. Genellikle biyokütle kükürt içermediğinden SO_x gibi çevreye zararlı ürünler piroliz sonunda oluşmaz [72]. Gaz ürün metanla birlikte önemli miktarda CO₂ içerir [11]. Gaz ürün; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve piroliz öncesi hammaddenin kurutulmasında kullanılabilir. Gaz bileşimi; hammadde bileşimi, su içeriği, reaksiyon sıcaklığı ve piroliz ürünlerinin yükseltgenme derecesi gibi birçok faktörden etkilenir [73].

4.3. PİROLİZİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Genel olarak biyokütle; yaşayan ve ölü bitki hücrelerinin farklı türlerinden elde edilen karmaşık ve heterojen hammaddedir. Biyokütlenin yapısı ve bileşimi elde edildiği bitkiye göre değişir. Odunsu hammadde % 30-40 selüloz, % 25-30 hemiselülozlar ve % 12-30 lignin içerir. Lignin selüloz ve hemiselülozlara kıyasla daha geniş bir sıcaklık aralığında bozunmaktadır. Selüloz ve hemiselülozlar ise daha kısa sürede ve hızlı bozunmaktadır. Biyokütlelerin selüloz ve lignin içeriği önemli piroliz parametrelerinden birisidir [66,74].

Biyoyağların kimyasal bileşimleri sıcaklık ile önemli değişiklikler gösterir. Özellikle ısıtma hızı, sıcaklık, reaksiyon ısısı, ısıtma ve soğutma kapasitesinin biyokütlenin piroliz ürünlerine dönüşümünde önemli etkisi vardır [75].

Piroliz süresince biyokütle oda sıcaklığından piroliz sıcaklığı olarak adlandırılan sıcaklığa kadar belirli bir sıcaklık artış hızında ısıtılır. Piroliz tamamlanıncaya kadar bu sıcaklıkta bekletilir. Piroliz sıcaklığı, piroliz ürünlerinin hem verimini hem de kimyasal bileşimini etkiler. Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen katı ürünün miktarı da piroliz sıcaklığına bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda daha fazla, yüksek sıcaklıklarda daha az katı ürün oluşur [34].

Isıtma hızı, piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen parametrelerden biridir. Yüksek ısıtma hızında sıvı ürün verimi artarken düşük ısıtma hızında katı ürün verimi artmaktadır. Ancak ısıtma hızının tek başına piroliz ürünlerine etkisi oldukça azdır. Bu nedenle değerlendirilirken alıkonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır [69,76,34].

Biyokütlenin boyutu, şekli ve fiziksel yapısı, ısıtma hızı üzerindeki etkisiyle piroliz ürünleri üzerinde bazı etkiler gösterir. Daha ince biyokütle parçacıkları yoğunlaşabilen gazların kaçışına karşı daha az direnç imkan verirler, dolayısıyla gazların ikincil reaksiyonlara girmeden çevreye kaçışı daha kolay olur. Bu durum daha yüksek sıvı verimiyle sonuçlanır. Diğer taraftan büyük parçalar, birincil piroliz ürünlerinin salınımına daha fazla direnç oluşturduklarından ikincil reaksiyonların oluşumunu kolaylaştırırlar [34].

Basınç biyokütlenin pirolizi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Basıncın piroliz ürünleri üzerindeki etkisi uçucu ürünlerin ortamda kalma süresinin etkisi olarak yorumlanabilir. Belirli bir sıcaklıkta basınç arttıkça katı bakiye her durumda artar. Ancak selüloz basınç değişimine en yüksek hassasiyeti, lignin ise en düşük hassasiyeti gösterir; basıncın etkisini ancak 350 °C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında gözlemlenir [77,78].

Piroliz süresince piroliz ortamı ısı iletimini ve ikincil reaksiyonları etkiler. Piroliz vakum, inert veya reaktif atmosfer altında olabilir. Vakum altında, birincil ürünler gaz fazında hızla dışarı alınır ya da incelikler. Bu nedenle daha ileri bozunma ve reaksiyonlar mümkün olmaz. Suyun ya da buharın ortamda bulunmasının, biyokütlenin hidrolizi ve ara ürünlerin yeniden yapılanması yoluyla moleküllerin bozunmasını ve yıkımını hızlandırır [77].

Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına göre, sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdaki uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin oluşmasını önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasının ortadan kaldırmasıdır [62].

Biyoyütlenin katalitik pirolizinde katkı maddesi olarak inorganik maddelerin varlığı biyokütlenin pirolizini kuvvetli bir şekilde etkiler. Bu etki alkali bileşiklerde ve asidik reaktiflerde daha belirgindir. Hatta doğal saflığı bozan maddeler ve kül içeriği reaksiyon sıcaklığını düşürerek katı bakiye oluşumunu artırır. K_2CO_3 gibi bazik tuzların ilavesi ile biyokütlenin pirolizinde sentez gazı verimi artmaktadır. H_2 ve CO_2 oluşumu artarken CO verimi düşmektedir. Bu tuzlar aynı zamanda katı ürün oluşumunu ve reaksiyon oranını artırmaktadır [77].

Biyokütlenin pirolizinde kullanılacak katalizörlerin seçiminde istenen ürün ve seçilen yöntem önemlidir. Ancak katalizörlerde aranan temel özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- a. Katalizörler tarların uzaklaştırılmasında etkili olmalıdır.
- b. İstenen ürün sentez gazı ise yüksek metan gazı oluşturma yeteneği olmalıdır.
- c. Katalizörler amaçlanan işlem için uygun bir sentez gazı oranı vermelidir.
- d. Katalizörler karbon kirlenmesi ve sinterlenmesi sonucu ortaya çıkan deaktivasyona karşı dayanıklı olmalıdır.
- e. Katalizörler kolayca yeniden üretilebilmelidir.
- f. Güçlü katalitik etkiye sahip olmalıdır.
- g. Katalizörler ucuz olmalıdır [79].

4.4. ODUNUN PİROLİZİ

Odunun ana bileşenleri olan selüloz, hemiselülozlar ve lignin oldukça farklı reaktivite göstermektedirler. Sıcaklık parametrelerine bağlı olarak her bir bileşenin termal parçalanmasında farklı birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Bu durum materyalin özelliklerinde değişikliklere neden olmaktadır. Biyokütle bileşenleri ve tüm biyokütle örneklerinde çok az miktarda doğal olarak bulunan mineral maddeleri arasındaki etkileşimler, piroliz esnasında meydana gelen sayısız reaksiyonu katalize etmektedir [80].

Yüksek sıcaklıklarda hemiselülozların, diğer makro moleküler bileşenlerden daha fazla bozunduğu kabul edilirken selüloz ve lignin direncini belirlemek zordur. Genellikle, polisakkaritlerin kaybı 180 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda başlamaktadır. Fakat bu durum muamele şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Farklı bileşiklerin parçalanmalarının net oranları kullanılan deney metodlarına bağlıdır. Bu alandaki çalışmaların çoğunda makro moleküler bileşenlerin nispi oranlarını belirlemek için standart TGA analiz metodu kullanılmaktadır. Termogravimetrik analiz metodunda, katı maddelerin bozunması esnasında oluşan ağırlık kaybı verilerinden yararlanılarak, toplam tepkime kinetiği ya da temel bileşenlerin bozunmasını temsil eden bozunma basamakları için ayrı ayrı bozunma kinetiği ve kinetik parametreler belirlenebilir [81,82].

Bütün odun türlerinde; hemiselüloz bileşenleri yaklaşık 225 °C'de bozunmaya başlarken 325 °C'de tamamı bozunur. Selüloz polimeri 370 °C'ye kadar dayanabilir. 370 °C'den sonraki kısa sıcaklık aralıklarında termal bozunma tamamlanmaktadır. Lignin ise geniş bir sıcaklık aralığında (180-500 °C) kademeli olarak bozunmaktadır. Lignin polimerlerinin büyük bir çoğunluğu karbonhidrat polimerlerine kıyasla termal bozunmaya karşı daha dayanıklıdır. Termal bozunmada tüm odun türlerinde odun bileşenlerinin bozunma eğilimi benzerdir [83,35].

Biyokütlenin termal bozunması aktif ve pasif bölge olmak üzere iki kademe gerçekleşir. Aktif bölgenin ilk bozunma basamağında hemiselülozlar, ikinci basamağında ise selüloz bozunmaktadır. Selüloz ve hemiselülozların termal

bozunması aktif bölgede uçucu bileşenlerin açığa çıkmasından kaynaklanmaktadır. Pasif bölgede ligninin bozunması katı ürün oluşmasına neden olmaktadır. Selülozun bozunması sonucu oluşan sıvı üründe; levoglukosan, aldehit, keton ve organik asitler bulunurken gaz üründe; CO, CO₂, H₂ bulunur. Hemiselülozların termal bozunması selülozla kıyaslandığında, daha fazla miktarda gaz, daha az sıvı ve katı ürün oluşur. Hemiselülozların termal bozunmasında levoglukosan gözlenmezken asetik asit, formik asit, 2-furaldehit ve formaldehit oluşur. Lignin bozunması sonucu oluşan biyoyağ başlıca; fenol, 2-metoksi-fenol, 2,6-dimetoksi-fenol gibi fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Gaz ürün ise, metan, etan ve karbondioksit içerir [84,71].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. HAMMADDELERİN ÖZELLİKLERİ

Çalışmada biyokütle kaynağı olarak iğne yapraklı sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) ve geniş yapraklı doğu kayını (*Fagus orientalis* Lipsky.) odunlarının talaşları ile odun esaslı kompozit malzeme olarak Melamin Kaplı Yonga Levha (MKYL) talaşı kullanılmıştır. Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilen MKYL'nin odun karışım oranları Çizelge 5.1'de verilmiştir. MKYL, sarıçam ve kayın odunu örnekleri Karabük Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Bölümü, Uygulama Atölyesi'nde talaş haline getirilmiştir. 0,850-1,60 mm parçacık boyutundaki örnekler havanın neminden etkilenmemeleri için deneysel çalışmalar süresince ağızları kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

Çizelge 5.1. MKYL'nin odun karışım oranları (ağırlıkça %) [85].

Yonga Kaynağı	Karışım Oranı
İğne Yapraklı Odun (çam türleri)	55
Yapraklı Odun (meşe, kayın, kestane)	20
Kavak	15
Hızar Talaşı	10

5.1.1. Piroliz Deneylerinde Kullanılan Hammaddelerin Ön Analizleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin rutubet, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı tayinleri ile hammaddelerin ekstraktif madde, holoselüloz, α -selüloz ve lignin miktar tayini gerçekleştirilmiştir.

5.1.1.1. Rutubet Tayini

Sabit tartıma getirilen krozelere konan 5 g örnek hassas terazide tartımı yapılarak ilk ağırlıkları (M_r) belirlenmiş ve 103 ± 2 °C sıcaklıktaki etüve konan örnek tam kuru ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan örnekler desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide tartılarak tam kuru ağırlıkları (M_0) belirlenmiştir. Örneklerin içerdikleri ağırlıkça % rutubet miktarları eşitlik 3.1'den faydalanılarak hesaplanmıştır [86].

$$r (\%) = [(M_0 - M_1) / M_1] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

M_0 = Örneğin rutubetli haldeki ağırlığı (g),

M_1 = Örneğin tam kuru haldeki ağırlığı (g)'dir.

5.1.1.2. Kül Miktarı Tayini

Hazırlanan hammaddeden, yaklaşık 2 g tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş kroze konularak tartılmıştır. Daha sonra örnekler, sıcaklığı 103 ± 2 °C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, içinde $CaCl_2$ bulunan desikatörde soğutulup tartılmıştır. Örnek, fırın sıcaklığı $580-600$ °C olan kül fırınına yerleştirilmiş ve yavaş ısıtma işlemi yapılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak desikatörde soğutulmuştur. Kül miktarı, ağırlık yüzdesi olarak 3.2'nolu eşitlikten hesaplanmıştır [87].

$$\text{Kül} (\%) = (M_1 / M_2) \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

M_1 = Kül ağırlığı (g),

M_2 = Tam kuru örnek ağırlığı (g)'dir.

5.1.1.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş krozenin içine havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı kapatılarak 950±5 °C deki fırına konulmuş ve örneğin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze, fırında 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak içinde CaCl₂ bulunan desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [88].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(M_1 - M_2) / M_1] \cdot N \cdot 100 \quad (3.3)$$

Burada;

M₁= Örneğin ağırlığı (g),

M₂= Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g),

N= Kullanılan örneğin rutubet yüzdesidir.

5.1.1.4. Sabit Karbon Miktarı Tayini

Sabit karbon (SC) miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [34].

$$\text{SC (\%)} = 100 - (\% \text{ Uçucu madde miktarı} + \% \text{ Rutubet miktarı} + \% \text{ kül}) \quad (3.4)$$

5.1.1.5. Ekstraktif Madde Miktarı Tayini

Temiz ve darası alınmış ekstraksiyon kartuşları içerisine 2 g'lık odun örnekleri konularak soxhlet aparatının üst kısmına yerleştirilmiştir. Daha sonra alt kısımdaki 250 ml'lik cam balona ekstraksiyonda kullanılacak çözücünden (etil alkol) 150 ml ilave edilip, soğutucuya bağlı su açılarak ekstraksiyon işlemine başlanmıştır. Isıtıcı manto ya da su banyosunun sıcaklığı saatte 6 devir yapacak şekilde ayarlanmıştır. Bu işleme iğne yapraklı ağaçlarda 6 saat, yapraklı ağaçlarda ise 4 saat süre ile devam edilmiştir.

Ekstraksiyon sonunda balon içerisindeki çözücü 20-25 ml hacime kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra çözücü darası alınmış temiz başka bir kaba alınarak 1 saat süre ile 115 ± 5 °C’de kurutularak bir desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Buharlaştırma ve kurutma işlemi sadece 150 ml çözücü kullanılarak tekrarlanmış ve çözücüye ait tortu miktarı (W_b) bulunmuştur. Ekstraksiyon işlemi sırasında aynı örneğe ait rutubet tayini yapılmıştır. Ekstraktif madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [89].

$$\text{Ekstraktif madde miktarı (\%)} = [(W_e - W_b) / W_p] \times 100 \quad (3.5)$$

Burada;

W_e : Kuru ekstraktın ağırlığı (g),

W_b : Tam kuru örnek ağırlığı (g),

W_p : Balonda kalan tortu miktarı (g)’dir.

5.1.1.6. Holoselüloz Miktarı Tayini

Holoselüloz miktarının belirlenmesinde Wise ve John (1952) tarafından geliştirilen klorit yöntemi uygulanmıştır. Holoselüloz tayininde ekstraktif maddeleri uzaklaştırılmış 5 g hava kurusu örnek, 160 ml saf su, 1,5 g NaClO_2 ve 10 damla (0,5 ml) buzlu asetik asitle birlikte 250 ml’lik bir erlenmayere konularak bir saat süre ile 78-80 °C sıcaklıktaki su banyosunda tutulmuş ve örnek konulan erlenmayerin ağzı ters çevrilmiş daha küçük bir erlenmayerle kapatılmıştır. Her bir saatte yeniden 1,5 g NaClO_2 ve 10 damla (0,5 ml) buzlu asetik asit ilave edilmiş olup bu işlem üç kez tekrarlanmıştır. Holoselüloz miktarı deney sonrası tam kuru ağırlığın, tam kuru örnek ağırlığına oranlamasıyla hesaplanmıştır [90].

5.1.1.7. α -Selüloz Miktarı Tayini

Selülozu oluşturan alfa (α), beta (β) ve gamma (γ) kısımları içinde alkaliye en dayanıklı olan kısım α -selüloz’dur. Kullanılan bütün yöntemlerde α -selüloz alkalide çözünürlük yöntemleriyle elde edilmektedir [38].

Bu çalışmada % 17,5'lik NaOH (20 °C) muamelesine dayanan alkali yöntemi kullanılmıştır. % 17,5'lik NaOH'te çözünmeyen kısım α -selüloz, çözünen kısmın nötrleştirilmesinde çökelen kısım α -selüloz ve çökelmeyen kısım da γ -selüloz olarak bilinmektedir. Son yıllardaki çalışmalar odunda sadece α ve β -selülozun bulunduğunu, γ -selülozun ise pişirme ve ağartma işlemleri sırasında meydana geldiğini göstermektedir [38].

% 17,5'lik NaOH yönteminde, 2 g holoselüloz örneği alınarak 250 ml'lik beher içerisine konmuştur. Daha sonra üzerine % 17,5'lik NaOH çözeltisinden 10 ml ilave edilmiş ve beher 20 °C'ye ayarlanmış bir su banyosuna yerleştirilmiştir. Cam bagetle karıştırılarak örneklerin hepsinin NaOH ile ıslatılması sağlanmıştır. İlk % 17,5'lik NaOH ilavesinden 5 dk sonra 5 ml daha NaOH çözeltisi ilave edilmiş ve örnek iyice karıştırılmıştır. Bu işlem 5'er dk ara ile 3 kez tekrarlanmıştır. Karışım 20 °C'de 30 dk bekletildikten sonra üzerine 33 ml destile su ilave edilerek alkali konsantrasyonu % 8,3'e indirilmiş ve 1 saat bekletilmiştir. Süre sonunda örnek orta geçirgenlikteki darası alınmış bir krozeden süzülerek önce 20 °C'deki % 8,3'lük 100 ml NaOH ile ve ardından da 20 °C'deki destile su ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığındaki % 10'luk 15 ml asetik asit krozeeye dökülerek 3 dk bekletilmiştir. Süre bitiminde örnek 20 °C'deki destile su ile asitten arınana kadar yıkanmıştır. Son olarak örnek 250 ml destile su ile vakum açılıp kapatılmak suretiyle yıkanmıştır. İşlemlerin ardından örnek 103 ± 2 °C'de kurutularak tartılmış ve α -selüloz eşitlik 3.6'ya göre hesaplanmıştır [91].

$$\alpha\text{-selüloz (\%)} = \frac{[(A/B) \times 100] \times \% \text{ Holoselüloz}}{100} \quad (3.6)$$

Burada;

A: Örneğin deney sonrası tama kuru ağırlığı (g),

B: Örneğin deney öncesi tama kuru ağırlığı (g)'dir.

5.1.1.8. Lignin Miktarı Tayini

Ekstraktiflerden arındırılmış 1 g örnek 50 ml'lik bir behere konularak üzerine % 72'lik 15 ml H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek 12-15 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda beher içerisindeki karışım 1 litrelik erlenmayere aktarılmış ve asit konsantrasyonu % 3 olacak şekilde erlendeki sıvı miktarı 560 ml olana kadar destile su ile seyreltilmiştir. Daha sonra bu karışım bir soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatılmıştır. Bu işlemden sonra kalıntı krozeden süzülerek sıcak saf su ile yıkanmış ve elde edilen kalıntı 103±2 °C'de etüv içerisinde kurutulmuştur. Sonrasında desikatörde soğutulup tartılan kroze başlangıçta kullanılan örnek ağırlığına oranlanarak hesaplanmıştır [92].

5.1.2. Hammaddelerin Elementel Analizleri

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir Meslek Yüksekokulu, Kimya Programı Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

5.1.3. Hammaddelerin ÜİD'lerinin Belirlenmesi

Hammaddenin ÜİD'leri Dulong Formülüne göre hesaplanmıştır [32].

$$\text{ÜİD}=0.338C+1.428(H-O/8)+0.095S \quad (3.7)$$

5.1.4. Hammaddelerin FT-IR Analizleri

Deney materyali olarak kullanılan sarıçam, kayın ve MKYL örneklerine ait fonksiyonel gruplar, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Nicolet iS10 marka FT-IR spektrum cihazında tespit edilmiştir. FT-IR spektrumu için % 1 örnek ve % 99 KBr içeren pelletler hazırlanmıştır.

5.2. KATALİZÖRLERİN ÖZELLİKLERİ

Deneysel çalışmalarda katalizör olarak bazik tuzlar Na_2CO_3 ve K_2CO_3 ile Lewis asitlerinden FeCl_3 kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

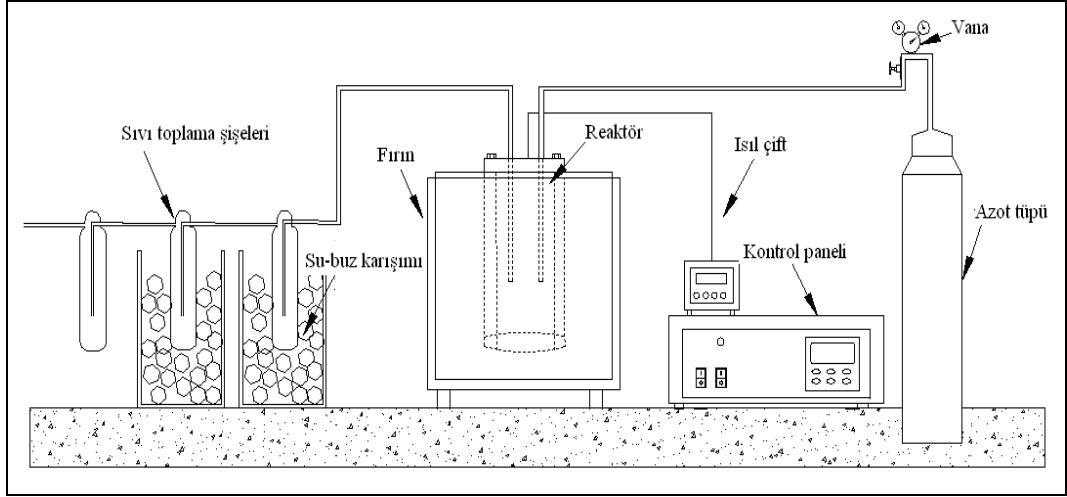
Çizelge 5.2. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri [93].

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	FeCl_3	Na_2CO_3	K_2CO_3
Çözünürlüğü	920 g/l (20 °C)	220 g/l (20 °C)	1120 g/l (20 °C)
Erime Noktası	306 °C	854 °C	891 °C
Molar Kütle	162,20 g/mol	105,99 g/mol	138,21 g/mol
Yoğunluğu	2,9 g/cm ³ (20 °C)	2,53 g/cm ³ (20 °C)	2,43 g/cm ³ (20 °C)
Kütle Yoğunluğu	1000 kg/m ³	1100 kg/m ³	750 kg/m ³
pH Değeri	1 (200 g/l, H ₂ O, 20 °C)	11,5 (50 g/l, H ₂ O, 25 °C)	11,5 – 12,5 (50 g/l, H ₂ O, 20 °C)

5.3. PİROLİZ DENEYLERİ

Piroliz deneylerinde Şekil 5.1’de şematik resmi verilen sabit yataklı reaktör kullanılmıştır. Reaktör 120 mm çapında ve boyu 210 mm olan 500 cm³ hacminde, 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, bu reaktörü çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır. Sisteme bağlı iki adet ısı çift bulunmaktadır. Biri fırın sıcaklığını diğeri reaktörün iç sıcaklığını göstermektedir.

Her piroliz işlemi için 50 gr (tam kuru) talaş reaktöre yerleştirilmiştir. Katalitik piroliz deneylerinde ise ağırlıkça % 10 (5 gr) katalizör, 50 gr talaş bir beherde karıştırılarak kullanılmıştır. Reaktör 5 °C/dk’lık ısıtma hızı ile 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda ısıtılmış ve piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra 60 dk bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Piroliz işlemi sırasında oluşan uçucu ürünler, 30 ml/dk akış hızındaki azot gazı ile buz banyosu içinde bulunan sıvı toplama şişelerine sürüklenmiştir. Yoğunlaşamayan uçucu ürünler (gaz ürün) atmosfere verilmiştir. Reaktörde kalan katı ürünün verimi tartılarak bulunmuştur. Reaktör piroliz işlemi sonrası azot gaz akışı devam ederken oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.



Şekil 5.1. Piroлиз deney düzeneği.

Piroлиз işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün, dietil eter ile ekstraksiyon işlemine tabii tutulmuş ve ayırma hunisinde organik faz ayrımı yapılmıştır. İçerisinde çok az miktarda bulunması muhtemel suyu gidermek için Na_2SO_4 eklenmiş ve daha sonra organik faz süzölmüştür. Elde edilen organik faz vakum altında ve $25\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak biyoyağ elde edilmiştir. Her bir piroliz deneyi sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürün miktarı ayrı ayrı tartılarak, gaz ürün miktarı ise kütle denkliğinden yararlanılarak tespit edilmiştir. Daha sonra aşığıdaki eşitlikler kullanılarak ürünlerin yüzde verimleri hesaplanmıştır. Her piroliz deneyi üç kez tekrarlanmış ve standart sapma katı ve sıvı ürünler için ağırlıkça $\pm 2,5$ bulunmuştur. Gaz ürün eğer varsa az miktarda deneysel kayıpları da içermektedir.

Termal piroliz deneylerinde:

$$\text{Katı Ürün Verimi (\%)} = \frac{\text{Katı Ürün (g)}}{\text{Beslenen hammadde (tk)}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\text{Sıvı Ürün Verimi (\%)} = \frac{\text{Sıvı Ürün (g)}}{\text{Beslenen hammadde (tk)}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\text{Gaz Ürün Verimi (\%)} = 100 - (\% \text{ Katı ürün verimi} + \% \text{ Sıvı ürün verimi}) \quad (3.10)$$

Katalitik piroliz deneylerinde:

$$\text{Katı Ürün Verimi (\%)} = \frac{\text{Katı Ürün (g)}}{\text{Beslenen hammadde (tk) - eklenen katalizör (g)}} \times 100 \quad (3.11)$$

$$\text{Sıvı Ürün Verimi (\%)} = \frac{\text{Sıvı Ürün (g)}}{\text{Beslenen hammadde (tk)}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\text{Gaz Ürün Verimi (\%)} = 100 - (\% \text{ Katı ürün verimi} + \% \text{ Sıvı ürün verimi}) \quad (3.10)$$

tk: tam kuru

5.4. PİROLİZ SONUCU ELDE EDİLEN BİYOYAĞLARIN KARAKTERİZASYONU

Termal ve katalitik piroliz deneyleri sonucunda 500 °C sıcaklıkta elde edilen biyoyağların karakterizasyonu Elementel, GC-MS ve ¹H-NMR analizleri ile incelenmiştir. Elementel analiz sonuçlarından biyoyağların H/C, O/C molar oranları ve ÜİD'leri hesaplanmıştır.

5.4.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analizleri

Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki karbon, hidrojen, azot ve oksijen LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı kullanılarak saptanmıştır. Oksijen miktarı farktan hesaplanmıştır. Elementel analizler; Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir Meslek Yüksekokulu, Kimya Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

5.4.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analizleri

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması için kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adı gaz kromatografisidir. Bu yöntemde hareketli faz; helyum, azot veya argon gibi bir taşıyıcı gazdır. Kolon içinde kalan sabit faz silika, alümina veya karbon gibi katı bir

madde ise yöntem gaz-katı kromatografisi denir. Kütle spektrometresi ise yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile bir gaz kromatografadan elde edilen çok az miktardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki yöntemin birleştirilmesi, doğal ve sentetik karışımlardaki bileşenlerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur [62].

Kalitatif ve kantitatif analizler İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Geliştirme, Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Agilent 6890 N Network GC bağlı Agilent 5973 MS cihazında, 30 m uzunluğunda, 0,25 µm iç çapı ve 0,25 mm film kalınlığında HP-5 tipi kapiler kolonda gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak dakikada 1,2 ml akış hızında helyum gazı kullanılmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı 40 °C'ye ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. 40 °C'den 175 °C'ye dakikada 2 °C sıcaklık artışıyla ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 175 °C'den 200 °C'ye 1 °C/dk, 200 °C'den 250 °C'ye 4 °C/dk sıcaklık artış hızıyla ulaşılmış ve bu sıcaklıkta da 20 dk bekletilmiştir. Alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılan GC-MS'de split oranı 1:10'dur. İyonlaşma enerjisi 70 eV'tur. Pik tanımlamaları WILEY kütle spektra veri kütüphanesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

5.4.3. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların ¹H-NMR Analizleri

Termal ve katalitik pirolizi sonucu elde edilen biyoyağlara ait hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla ¹H-NMR spektrumları kullanılmıştır. Ölçümler Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde, Bruker Ultrashield 300 MHz NMR cihazında CDCl₃ çözücüsü içinde yapılmıştır.

5.4.4. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların ÜİD'lerinin Belirlenmesi

Biyoyağların ÜİD'leri Dulong Formülünden hesaplanmıştır [32].

$$\text{ÜİD} = 0,338C + 1,428(H - O/8) + 0,095S \quad (3.7)$$

5.5. PİROLİZ SONUCU ELDE EDİLEN KATI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Hammadelerin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin kül miktarları belirlenmiş, katı ürünler Elementel ve FT-IR analizleri ile incelenmiştir.

5.5.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin Kül Tayini

Katı üründen yaklaşık 1 g tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş krozeeye konularak, üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 103 ± 2 °C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak içinde CaCl_2 bulunan desikatörde soğutulup tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiş ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur. Fırın sıcaklığı 450-500 °C arasında 1 saat tutulmuştur. Daha sonra fırın sıcaklığı 700-750 °C'ye ayarlanmış karbon tamamen yanana kadar ısıtmaya devam edilmiştir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmış, bu işlem 30 dk ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül miktarı, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [94].

$$\text{Kül (\%)} = (M_1/M_2) \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

M_1 = Kül ağırlığı, (g)

M_2 = Örneğin deney öncesi tam kuru ağırlığı, (g)'dir.

5.5.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analizleri

Termal ve katalitik piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin içerisindeki karbon, hidrojen, azot ve oksijen Leco CHNS-932 elementel analiz cihazı kullanılarak saptanmıştır. Oksijen miktarı farktan hesaplanmıştır.

5.5.3. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin ÜID'lerinin Belirlenmesi

Piroliz katı ürünlerin ÜID'leri Dulong Formülünden hesaplanmıştır [32].

$$\text{ÜID} = 0,338C + 1,428 (H - O/8) + 0,095S \quad (3.7)$$

5.5.4. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR Analizleri

Katalitik ve termal piroliz sonucunda elde edilen katı ürünlere ait fonksiyonel gruplar, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Nicolet iS10 marka FT-IR spektrum cihazında tespit edilmiştir. FT-IR spektrumunu için % 1 örnek ve % 99 KBr içeren pelletler hazırlanmıştır.

BÖLÜM 6

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütle örneklerinin rutubet, kül, uçucu madde, sabit karbon, ekstraktif madde, holoselüloz, α -selüloz ve lignin miktar tayini için ön analizler yapılmış, ardından elementel analiz ile hammaddelerin karbon, hidrojen ve oksijen gibi temel bileşenleri tespit edilmiştir. H/C, O/C molar oranları ve ÜİD'leri hesaplanmıştır. MKYL, sarıçam ve kayın odunlarının içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları alınmıştır. Biyokütle örneklerine termal ve katalitik piroliz işlemi uygulanmıştır. Sonraki aşamada seçilen sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünler ekstraksiyon işlemine tabii tutulmuştur. Biyoyağların elementel analizleri ile karbon, hidrojen, oksijen gibi temel bileşenleri belirlenmiş, H/C, O/C molar oranları ve ÜİD'leri hesaplanmıştır. Biyoyağların GC-MS spektrumları alınarak içeriği aydınlatılmıştır. Termal ve katalik piroliz sonunda edilen katı ürünlerin elementel ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Sonuçlar çizelgeler ve şekiller halinde verilmiştir.

6.1. HAMMADDELERİN ANALİZ SONUÇLARI

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ön analizleri, elementel analizleri yapılmış ve FT-IR spektrumları alınmıştır.

6.1.1. Hammaddelerin Ön Analiz Sonuçları

MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin ön analiz deneyleri üçer kez tekrarlanmış ve sonuçlar aritmetik ortalama olarak verilmiştir. Hammaddelerin ön analiz sonuçları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin ön analiz sonuçları (ağırlıkça, %).

Analiz	MKYL	Sarıçam	Kayın
Rutubet	4,76	9,05	6,51
Kül	1,90	0,18	0,48
Uçucu madde	82,87	75,91	81,53
Sabit karbon	10,47	14,86	11,48
Holoselüloz	-	68,69	76,96
α -Selüloz	-	49,53	45,54
Lignin	-	27,91	18,04
Ekstraktif Madde	-	5,57	2,19

MKYL talaşının kül oranı (% 1,90) sarıçam (% 0,18) ve kayın odunlarının (% 0,48) kül oranlarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kullanılan hammadde kaynaklarının uçucu madde miktarları sırasıyla % 82,87, % 75,91, % 81,53 olarak bulunmuştur. MKYL, sarıçam ve kayın odun talaşlarının sabit karbon miktarları ise en düşük MKYL örneklerinde (% 10,47), en yüksek ise sarıçam odunu örneklerinde (% 14,86) belirlenmiştir. Sarıçam odun örneklerinde; holoselüloz, α -selüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarları sırasıyla % 68,69, % 49,53, % 27,91 ve %5,57 iken, kayın odununda; holoselüloz, α -selüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarları sırasıyla % 76,96, % 45,54, % 18,04 ve % 2,19 olarak tespit edilmiştir.

6.1.2. Hammaddelerin Elementel Analiz Sonuçları

Hammaddelerin kuru külsüz bazda hesaplanan elementel analiz sonuçları ve bu sonuçlar kullanılarak hesaplanan H/C, O/C molar oranları ve ÜID'leri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜID sonuçları (ağırlıkça %, kkb).

Bileşen	MKYL	Sarıçam	Kayın
C	44,70	46,77	43,09
H	5,32	5,93	5,40
N	2,32	-	0,05
S	0,17	-	-
O ^a	47,49	47,30	51,46
H/C molar oranı	1,42	1,51	1,49
O/C molar oranı	0,80	0,76	0,90
ÜID (MJ/kg)	14,18	15,83	13,09

^a Farktan bulunmuştur.

ÜID: Dulong formülünden hesaplanmıştır

Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin karbon içeriği sırasıyla; % 44,70, % 46,77 ve % 43,09, hidrojen içeriği sırasıyla; % 5,32, % 5,93 ve % 5,40, oksijen içeriği ise sırasıyla % 47,49, % 47,30 ve % 51,46 olarak bulunmuştur. Sarıçam ve kayın odunu örneklerinin karbon, hidrojen ve oksijen içeriğinin birbirine yakın değerler olduğu belirlenmiştir. MKYL örneklerinin azot içeriğinin (% 2,32) yüksekliği dikkat çekmektedir. Odun esaslı levha atıkları üre-formaldehit ve melamin formaldehit reçinelerinden gelen çok miktarda azot içerir [95].

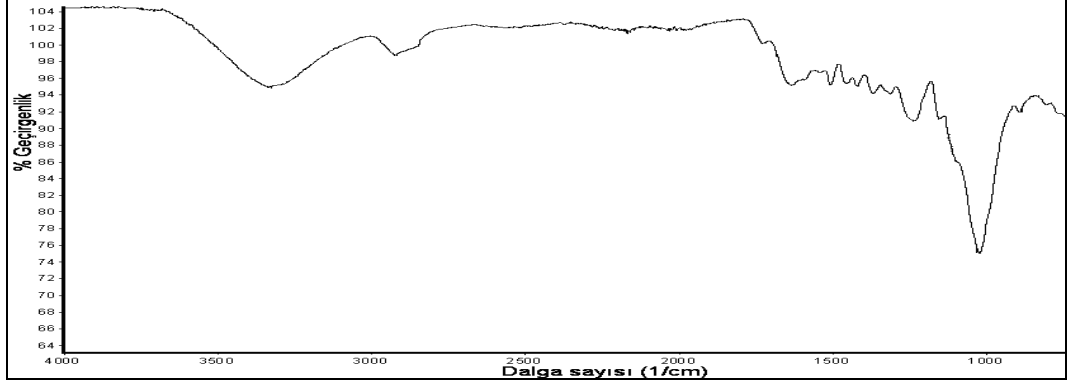
MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin H/C molar oranlarının 1,42 ile 1,51 arasında değiştiği belirlenmiştir. Hammadelerin O/C oranları ise sırasıyla 0,80, 0,76 ve 0,90 olarak bulunmuştur. Odunun O/C molar oranı 0,3 den fazla iken, fosil yakıtların O/C molar oranı 0,06’dan daha düşük, H/C molar oranı ise 1,5-2,0 aralığındadır [32]. Kullanılan hammadelerin ÜİD’leri 13,09 ile 15,83 MJ/kg arasında değişmektedir. En yüksek ÜİD sarıçam odunu örneklerinde 15,83 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

6.1.3. Hammaddelerin FT-IR Analiz Sonuçları

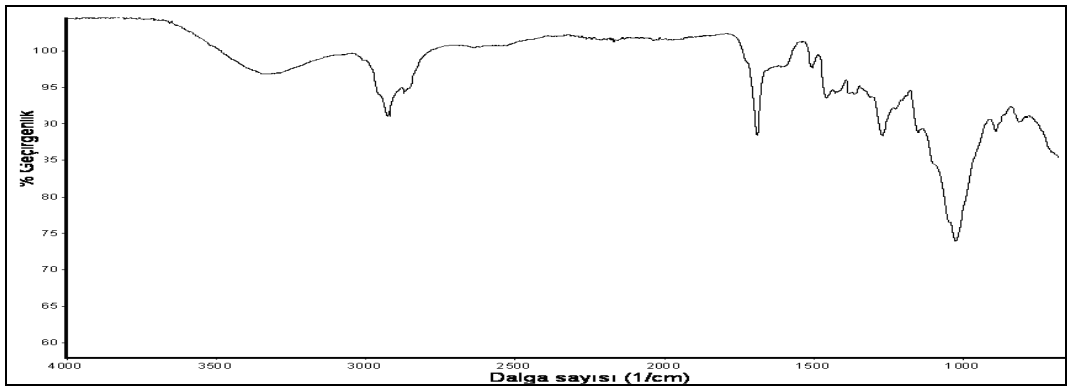
MKYL, sarıçam ve kayın hammadde örneklerine ait FT-IR spektrum sonuçları sırasıyla Şekil 6.1-6.3’te, FT-IR analiz sonuçları ise Çizelge 6.3’te verilmiştir.

MKYL, sarıçam ve kayın örneklerinin FT-IR spektrumları arasında belirgin bir farklılık görülmemiştir. Tüm örnekler için 3400-3200 1/cm de görülen geniş ve yaygın -OH adsorpsiyon pikleri hidroksil ve fenollerin varlığını, 2950-2800 1/cm’de görülen asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik, olefinik ve aromatik yapıların varlığını göstermektedir. 1770-1650 1/cm civarında görülen şiddetli piklerin C=O titreşimleri karbonil gruplarından kaynaklanmaktadır. 1650-1600 1/cm civarında görülen piklerin C=C titreşimleri olefinik yapılardan kaynaklandığı belirtilebilir. 1650-1500 1/cm civarında oluşan C=C gerilim pikleri ligninin bünyesinde bulunan aromatik grupların varlığını göstermektedir. 1480-1420 1/cm’deki pik karbonhidratlardaki C-H grubundan kaynaklanmaktadır. 1200-1000 1/cm aralığında

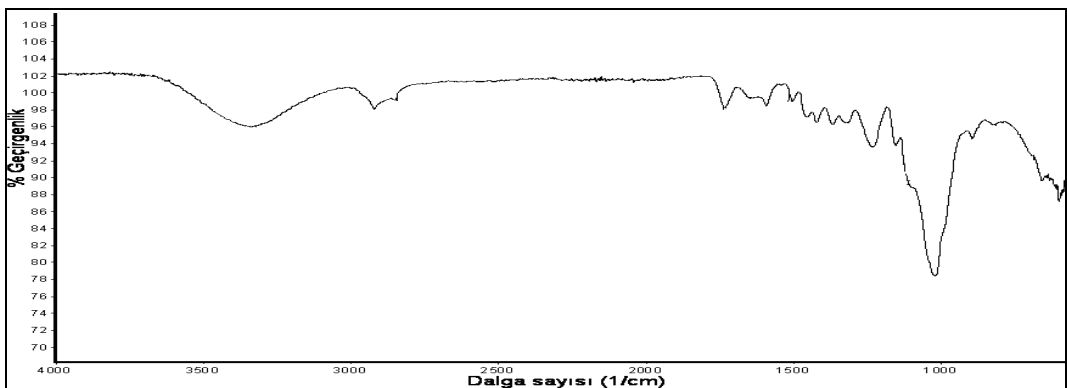
oluşan pik aromatik yapıların varlığını göstermektedir ve lignindeki guayasil grubundan kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 6.1. MKYL hammadde örneğine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 6.2. Sarıçam odunu hammadde örneğine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 6.3. Kayın odunu hammadde örneğine ait FT-IR spektrumu.

Çizelge 6.3. MKYL, sarıçam ve kayın odun örneklerinin FT-IR analiz sonuçları.

Dalga sayısı (1/cm)	Fonksiyonel gruplar	Atomik yapı ve gruplar	MKYL	Sarıçam	Kayın
3400-3200	O-H gerilim bandı	Hidroksil ve fenol	3322	3279	3318
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	2920	2912	2916
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil	1731	1687	1743
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	1632	1613	1648
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1514	1498	1593
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	1459	1459	1459
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	1364	1364	1364
1200-1000	C-O gerilim bandı	Aromatik yapılar	1156	1152	1152
900-675	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	884	892	896

Termal ve katalitik piroliz deneylerinde kullanılan hammaddelerin FT-IR spektrumları daha önceki çalışmalarda kullanılan lignoselülozik hammaddelerin FT-IR spektrumlarıyla ile benzerlik göstermektedir [96-99].

6.2. PİROLİZ DENEY SONUÇLARI

Biyokütle çeşidi, piroliz sıcaklığı ve farklı katalizör tiplerinin piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla termal ve katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 6.4'te verilmiştir.

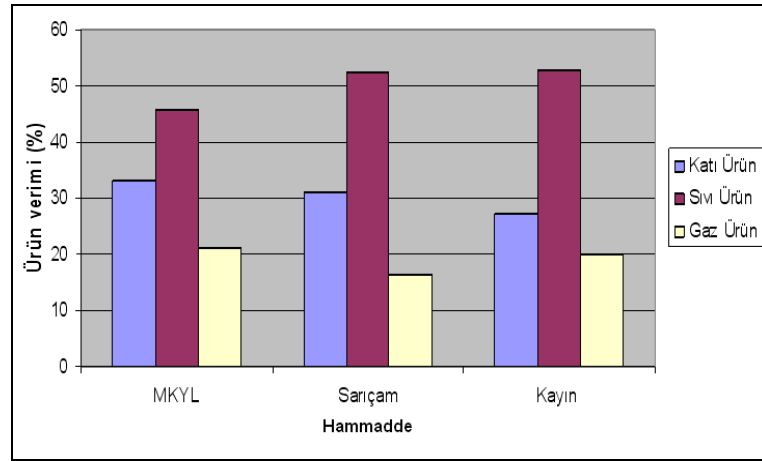
Çizelge 6.4. Piroliz deney sonuçları (ağırlıkça, %).

Sıcaklık (°C)	Biyokütle	Katalizör	Gaz Ürün	Sıvı Ürün	Katı Ürün
400	MKYL	-	19,4	41,9	38,7
		FeCl ₃	16,1	42,5	41,4
		Na ₂ CO ₃	25,9	39,9	34,2
		K ₂ CO ₃	26,2	42,0	31,8
500	MKYL	-	21,2	45,7	33,1
		FeCl ₃	17,8	44,8	37,4
		Na ₂ CO ₃	27,2	40,4	32,4
		K ₂ CO ₃	28,5	42,2	29,3
600	MKYL	-	23,1	46,3	30,6
		FeCl ₃	22,0	43,5	34,5
		Na ₂ CO ₃	28,6	43,6	27,8
		K ₂ CO ₃	29,8	43,7	26,5
400	Sarıçam	-	13,2	47,0	39,8
		FeCl ₃	18,5	42,3	39,2
		Na ₂ CO ₃	26,6	41,0	32,4
		K ₂ CO ₃	23,9	44,0	32,1
500	Sarıçam	-	16,5	52,5	31,0
		FeCl ₃	22,9	43,0	34,1
		Na ₂ CO ₃	26,4	45,3	28,3
		K ₂ CO ₃	26,9	44,7	28,4
600	Sarıçam	-	18,4	56,4	25,2
		FeCl ₃	24,1	43,3	32,6
		Na ₂ CO ₃	29,6	44,4	26,0
		K ₂ CO ₃	28,6	44,5	26,9
400	Kayın	-	16,6	50,6	32,8
		FeCl ₃	22,3	44,0	33,7
		Na ₂ CO ₃	28,7	41,6	29,7
		K ₂ CO ₃	27,7	43,5	28,8
500	Kayın	-	20,0	52,9	27,1
		FeCl ₃	23,0	45,5	31,5
		Na ₂ CO ₃	30,5	42,2	27,3
		K ₂ CO ₃	28,6	45,4	26,0
600	Kayın	-	21,1	53,9	25,0
		FeCl ₃	23,2	47,5	29,3
		Na ₂ CO ₃	32,7	41,4	25,9
		K ₂ CO ₃	29,6	44,8	25,5

6.2.1. Biyokütle Çeşidinin Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi

Çizelge 6.4'te hammaddelerin termal piroliz deneylerinden elde edilen bulgular verilmiştir. Tüm sıcaklıklarda piroliz ürün verimleri biyokütleyle bağlı olarak değişim göstermiştir. Biyokütle çeşidinin piroliz ürün verimlerine etkisini belirlemek

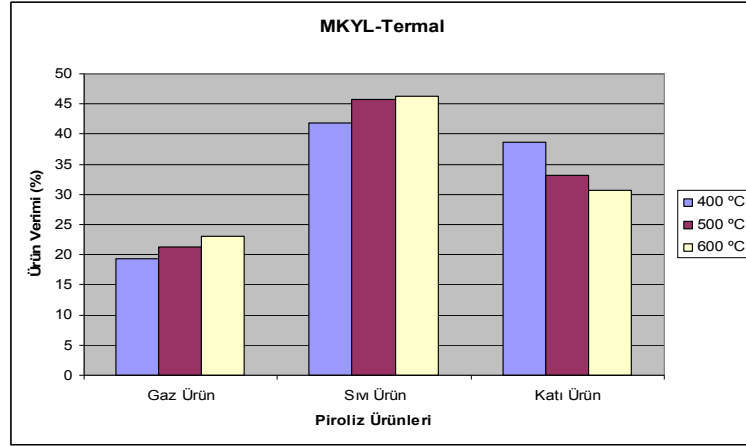
amacıyla 500 °C sabit sıcaklıkta MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin termal pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin verimleri sırasıyla; % 45,7, % 52,5, % 52,9 olarak belirlenmiştir. Şekil 6.4'te 500 °C sıcaklıkta hammaddelerin termal piroliz ürünlerinin dağılımı verilmiştir. Ayrıca termal piroliz şartlarında 400 °C sıcaklıkta en yüksek sıvı ürün verimi kayın odununun termal pirolizinden elde edilirken (% 50,6), 600 °C sıcaklıkta en yüksek sıvı ürün verimi sarıçam odununun termal pirolizinden (% 56,4) elde edilmiştir. Bu durum, biyokütlerin farklı selüloz, hemiselülozlar ve lignin oranlarına sahip olması ile açıklanabilir. Selüloz, hemiselülozlar ve ligninin termal bozunma sıcaklık aralıklarının farklı olması nedeniyle biyokütlerin pirolizi ana bileşenlerinin içeriğine bağlıdır [100].



Şekil 6.4. Hammaddelerin 500 °C'deki termal piroliz ürün verimleri (ağırlıkça %).

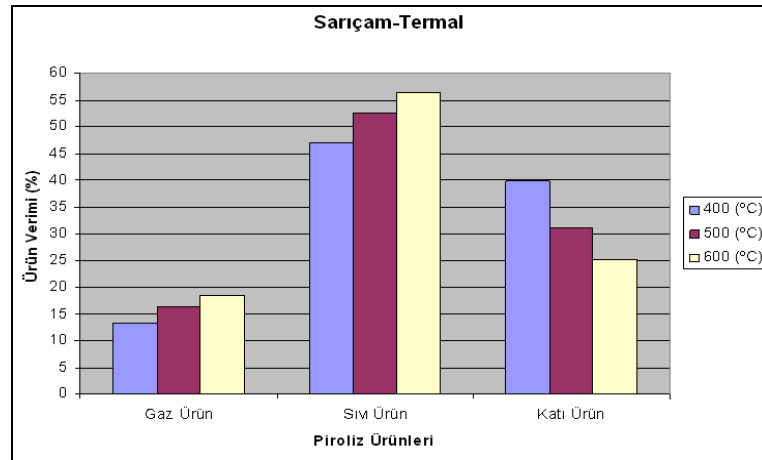
6.2.2. Piroliz Sıcaklığının Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi

Çizelge 6.4'e göre MKYL'nin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen en yüksek sıvı ürün verimi 600 °C sıcaklıkta elde edilmiştir (% 46,3). Yüksek sıcaklıklarda gazlaşmanın arttığı belirlenmiştir. Sıcaklığın artışı katı ürün verimini düşürmüştür. MKYL'nin termal pirolizde sıcaklığın 400 °C'den 600 °C'ye çıkması ile katı ürün verimi % 38,7'den % 30,6'ya kadar düşmüştür (Şekil 6.5).



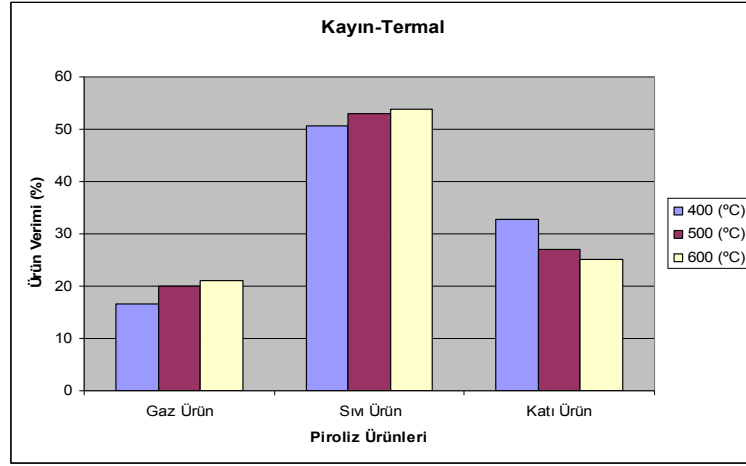
Şekil 6.5. MKYL'nın termal piroliz ürünlerinin dağılımı (ağırlıkça %).

Sarıçam odununun termal pirolizinde en yüksek sıvı verimi (% 56,4) 600 °C'de elde edilmiştir. Piroliz sıcaklığının 400 °C'den 600 °C'ye çıkarılması ile gaz ürün verimi % 13,2'den % 18,4'e yükselmiştir. Sıcaklığın artışı ile birlikte katı ürün verimi % 39,8'den % 25,2'ye kadar düşmüştür (Şekil 6.6).



Şekil 6.6. Sarıçam odununun termal piroliz ürünlerinin dağılımı (ağırlıkça %).

Kayın odununun termal pirolizinden elde edilen ürünlerin verimleri incelendiğinde, en yüksek sıvı ürün verimi (% 53,9) 600 °C'de elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte katı ürün verimini azaltırken sıvı ve gaz ürün verimi artmıştır. Şekil 6.7'de görüldüğü gibi sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu sıcaklıkta, gaz ürün verimi % 21,1 olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık artışıyla gaz ürün verimi sürekli olarak artmıştır 600 °C sıcaklıkta elde edilen katı ürün verimi % 25 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.7. Kayın odununun termal piroliz ürünlerinin dağılımı (ağırlıkça %).

Termal piroliz deneylerinde sıcaklık artışıyla birlikte tüm biyokütle kaynaklarında sıvı ve gaz ürün veriminin arttığı, katı ürün veriminin ise azaldığı belirlenmiştir. Yavaş piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimi 500-600 °C sıcaklıklarda elde edilmiştir. Katı ürün veriminin sıcaklık artışı ile birlikte azaldığı ve gaz ürün veriminin yüksek sıcaklıklarda arttığı belirlenmiştir. Literatürde tespit edilen bazı çalışmalarda farklı biyokütle kaynakları, piroliz sıcaklıkları, en yüksek sıvı ürün verimi ve elde edildiği piroliz sıcaklığı Çizelge 6.5'te verilmiştir. Wang ve arkadaşları, çam odununun yavaş pirolizinden 500-550 °C aralığında % 60 gibi yüksek bir sıvı verim elde edildiğini rapor etmişlerdir [64]. Fagbemi ve arkadaşları, odunun sıvı ürün veriminin yaklaşık 500 °C'de en yüksek değere ulaştığını ve 600 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ikincil reaksiyonlardan dolayı gazlaşmanın arttığını bildirmişlerdir [101]. Kullanılan hammaddelerin termal pirolizinden elde edilen ürün verimleri daha önce yapılmış olan çalışmalarla uyum içerisindedir. [102-106]. Biyokütlenin yavaş pirolizde yüksek sıvı ürün verimi hedeflendiğinde uygun piroliz sıcaklığının 500-600 °C olarak seçilmesinin doğru bir karar olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6.5. Literatürde farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen en yüksek sıvı ürün verimleri.

Araştırmacılar	Kullanılan Biyokütle	Sıcaklık Aralığı, (°C)	En yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan sıcaklık, (°C)	En Yüksek Sıvı Ürün Verimi, (%)
Tesbit	MKYL	400-600	600	46,3
Tesbit	Sarıçam	400-600	600	56,4
Tesbit	Kayın	400-600	600	53,9
Wang ve arkadaşları [64]	Çam odunu	200-700	500	60
Fagbemi ve arkadaşları [101]	Odun, Hindistan cevizi kabuğu, Pirinç	400-900	500	60
Liav ve arkadaşları [102]	Douglas göknarı	200-600	500	59
Açıklın ve arkadaşları [103]	Şam fıstığı kabuğu	350-650	500	53,4
Asadullah ve arkadaşları [104]	Tarımsal atıklar	300-600	500	66
Lee ve arkadaşları [105]	Testere dişli meşe	300-550	400	55,1
Zheng ve arkadaşları [106]	Pamuk sapı	480-530	510	55

6.2.3. Katalizörlerin Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi

Piroliz deneylerinde kullanılan hammaddelerin katalitik pirolizinde $FeCl_3$ katalizörünün kullanımı termal piroliz ile kıyaslandığında gazlaşmayı arttırdığı, sıvı ürün verimini azalttığı belirlenmiştir. $FeCl_3$ katalizörü varlığında en yüksek sıvı ürün verimi (% 47,5) 600 °C'de kayın odunu örneklerinden elde edilmiştir. Aho ve arkadaşları, sabit yataklı reaktörde 450 °C sıcaklıkta farklı yapıdaki asidik zeolit katalizörleri varlığında çam odunun pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Asidik katalizörlerin sıvı ürün verimini düşürdüğünü rapor etmişlerdir [24].

Hammaddelerin Na_2CO_3 katalizörü varlığında pirolizi ile en yüksek sıvı ürün verimi (% 45,3) 500 °C'de sarıçam odunu örneklerinden elde edilmiştir. Termal piroliz verimleri ile kıyaslandığında tüm biyokütle kaynaklarında Na_2CO_3 katalizörünün sıvı ürün verimini azalttığı tespit edilmiştir.

Piroliz deneylerinde K_2CO_3 katalizörünün kullanımı termal piroliz deney sonuçları ile kıyaslandığında sıvı ürün verimini düşürdüğü gaz ürün veriminde ise artışa neden

olduğu tespit edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 45,4 ile 600 °C'de kayın odunu örneklerinden elde edilmiştir

Her üç biyokütle rneği için 400 °C sıcaklıkta katalitik piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün verimleri termal piroliz ile karşılaştırıldığında, katalizörlerin sıvı ürün verimlerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (izelge 6.4.). 500 °C sıcaklıkta katalizör varlığında elde edilen sıvı ürünlerin verimleri ise termal piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün verimleri ile kıyaslandığında dşmştir. Yüksek sıcaklıklara (600 °C) gidildikçe meydana gelen ikincil tepkimeler nedeniyle sıvı ürün verimi azalmış, bu azalma gaz ürün veriminde artışa neden olmuştur. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katı üründe meydana gelen ikincil bozunmalar da gaz ürün veriminin artmasına neden olmaktadır. Her üç biyokütle çeşidinde de katalizörler benzer piroliz davranışları göstermiştir. Zhong ve Wei, dört çeşit odunu termal ve K₂CO₃ katalizörü varlığında 280, 320 ve 340 °C'de pirolizini gerçekleştirmişlerdir. K₂CO₃'ın katalizör olarak kullanımı katı bakiyeyi bütün test edilen sıcaklıklarda önemli ölçüde azalttığını rapor etmişlerdir [107]. ağlar ve Demirtaş, hidrojen zengin gaz karışımı elde etmek için 500, 575, 650, 700 ve 750 °C'de direkt ve katalitik pirolize tabii tutulan zeytin ağacı kabukları için K₂CO₃'n katalitik etkisi Na₂CO₃'n katalitik etkisinden daha büyük olduğunu bildirmişlerdir [108]. Bu bağlamda çalışmadan elde edilen sonuçlar literatürde biyokütlenin katalitik ve termal pirolizi ile ilgili yapılmış çalışmalar ile uyum göstermektedir [109-117].

6.3. PİROLİZ SONUCU ELDE EDİLEN BİYOYAĞLARIN KARAKTERİZASYONU

Bu bölümde hammaddelerin 500 °C sıcaklıkta termal ve katalitik pirolizi sonucu elde edilen biyoyağların kimyasal yapıları Elementel analiz, GC-MS ve ¹H-NMR cihazları ile incelenmiştir.

6.3.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analiz Sonuçları

MKYL, sarıçam ve kayın örneklerinin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağlara öncelikle elementel analiz uygulanarak karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları belirlenmiştir. H/C, O/C molar oranları ve ÜİD'leri hesaplanmıştır.

6.3.1.1. MKYL'nın Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analiz Sonuçları

MKYL'nın termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların elementel analiz sonuçları Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6. MKYL'nın pirolizi sonucu elde edilen biyoyağların elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜİD sonuçları (ağırlıkça %, kkb).

MKYL	C	H	O ^a	N	S	H/C molar oranı	O/C molar oranı	ÜİD (MJ/kg)
Termal	52,59	5,40	38,93	2,94	0,14	1,22	0,56	18,82
FeCl ₃	57,90	5,78	33,69	2,47	0,16	1,18	0,44	22,05
Na ₂ CO ₃	60,63	7,01	25,43	3,75	0,13	1,37	0,31	24,77
K ₂ CO ₃	65,57	6,57	23,69	3,92	0,25	1,19	0,27	27,32

^a Farktan bulunmuştur.

ÜİD: Dulong formülünden hesaplanmıştır.

Çizelge 6.6 incelendiğinde, MKYL'nın pirolizinden elde edilen biyoyağlarda; en yüksek karbon içeriği % 65,57 ile K₂CO₃ katalizörü varlığında, en düşük karbon içeriği ise % 52,59 ile termal piroliz reaksiyonunda elde edilmiştir. MKYL hammadde örneğinin oksijen miktarı % 47,49 iken, MKYL'nın termal pirolizi sonunda elde edilen biyoyağın oksijen miktarının % 38,93'e düştüğü, K₂CO₃ katalizörü varlığında ise oksijen miktarının % 23,69'a kadar düştüğü belirlenmiştir. H/C molar oranı birbirine yakın değerler olup, en yüksek termal piroliz deneylerinde (1,22) tespit edilmiştir. En düşük O/C molar oranı 0,27 ile K₂CO₃ katalizörü varlığında bulunmuştur.

MKYL'nın piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağlarda bazik tuzların ÜİD'lerini arttırdığı belirlenmiştir. En yüksek ÜİD'i 27,32 MJ/kg ile K₂CO₃ katalizörü varlığında, en düşük ÜİD'i ise 18,82 MJ/kg ile termal piroliz reaksiyonundan elde

edilmiştir. ÜID'leri termal piroliz deneyleri ile karşılaştırıldığında katalizörlerin ÜID'lerini arttırdığı tespit edilmiştir.

6.3.1.2. Sarıçam Odununun Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analiz Sonuçları

Sarıçam odunu örneklerinin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların karbon, hidrojen, oksijen yüzde dağılımı ile ÜID ve H/C, O/C molar oranlarının hesaplandığı elementel analiz sonuçları Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. Sarıçam odununun pirolizi sonucu elde edilen biyoyağların elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜID sonuçları (ağırlıkça %, kkb).

Sarıçam	C	H	O ^a	N	H/C	O/C	ÜID
					molar oranı	molar oranı	(MJ/kg)
Termal	54,70	6,10	39,17	0,03	1,33	0,54	20,21
FeCl ₃	55,37	5,12	39,46	0,05	1,10	0,53	18,98
Na ₂ CO ₃	68,78	7,17	23,19	0,09	1,24	0,26	29,35
K ₂ CO ₃	68,98	7,23	23,67	0,12	1,25	0,25	29,41

^a Farktan bulunmuştur.

ÜID: Dulong formülünden hesaplanmıştır.

Çizelge 6.7'de görüldüğü gibi sarıçam odunundan elde edilen biyoyağlarda; en yüksek karbon içeriği % 68,98 ile K₂CO₃ katalizörü varlığında, en düşük karbon içeriği ise % 54,70 ile termal piroliz deneylerinden elde edilmiştir. Bazik tuzların katalizör olarak kullanıldığı deneylerde elde edilen biyoyağların karbon, hidrojen ve oksijen değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. H/C molar oranı en yüksek termal piroliz (1,33) reaksiyonundan, en düşük H/C molar oranı ise FeCl₃ katalizörü (1,10) varlığında belirlenmiştir. En düşük O/C molar oranı 0,25 ile K₂CO₃ katalizörü varlığında elde edilen biyoyağlarda tespit edilmiştir. En yüksek ÜID'i 29,41 MJ/kg ile K₂CO₃ katalizörü varlığında, en düşük ÜID'i ise 18,98 MJ/kg ile FeCl₃ katalizörü varlığında elde edilen biyoyağda hesaplanmıştır.

6.3.1.3. Kayın Odununun Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların Elementel Analiz Sonuçları

Kayın odunu örneklerinin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların elementel analiz sonuçları Çizelge 6.8’de verilmiştir.

Çizelge 6.8. Kayın odununun pirolizi sonucu elde edilen biyoyağların elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜİD sonuçları (ağırlıkça %, kkb).

Kayın	C	H	O ^a	N	H/C	O/C	ÜİD
					molar oranı	molar oranı	(MJ/kg)
Termal	50,64	6,23	42,92	0,21	1,46	0,64	18,35
FeCl ₃	47,89	4,48	47,96	0,11	1,12	0,75	14,02
Na ₂ CO ₃	65,69	6,38	27,73	0,20	1,15	0,32	26,36
K ₂ CO ₃	62,61	6,51	31,01	0,17	1,24	0,38	24,94

^a Farktan bulunmuştur.

ÜİD: Dulong formülünden hesaplanmıştır.

Kayın odununun termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların elementel analiz sonuçlarını gösteren Çizelge 6.8 incelendiğinde; karbon içeriği % 47,89-% 65,69 arasında bulunmuştur. En yüksek karbon içeriği % 65,69 ile Na₂CO₃ katalizörü varlığında, en düşük karbon içeriği ise % 47,89 ile FeCl₃ katalizörü varlığında elde edilmiştir. ÜİD’ler sırasıyla; 18,35, 14,02, 26,36 ve 24,94 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. En düşük H/C molar oranı FeCl₃ katalizörü varlığında (1,12), en düşük O/C molar oranı ise Na₂CO₃ katalitik reaksiyonunda % 0,32 olarak belirlenmiştir.

Tüm hammadde kaynaklarından elde edilen biyoyağların elementel analizleri birlikte değerlendirildiğinde; piroliz deneylerinde kullanılan hammaddenin ve katalizör tipinin biyoyağın elementel bileşimini etkilediği belirlenmiştir. Bazik tuzların katalizör olarak kullanımının karbon içeriğini arttırdığı, oksijen içeriğini ise % 35-40 oranında azalttığı belirlenmiştir. Bazik tuzların biyoyağlardan oksijenin uzaklaştırılmasında etkili olduğu sonucuna varılabilir. Biyokütleden elde edilen sıvı ürünler yakıt olarak da kullanılabilir. Yakıtın içeriğindeki oksijen miktarı önemlidir. Yakıtın oksijen içeriği düştükçe kalorifik değeri yükselir. Biyoyağların, oksijen içeriğinin yüksek olması, korozyon ve termal istikrarının olmaması direk yakıt olarak kullanımını sınırlamaktadır. Bu yüzden biyoyakıtlar, dizel ve benzinli motorlarda

kullanılmadan önce iyileştirilmelidir. Biyoyakıtların kalitesinin geliştirilmesinde en etkili metotlardan birisi de biyoyağların içeriğindeki oksijen miktarını azaltan bir katalizörün kullanılmasıdır [118].

Hammaddelerin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların elementel analiz sonuçlarından hesaplanan H/C molar oranları incelendiğinde; tüm hammadde kaynaklarından elde edilen biyoyağlarda katalizörlerin H/C molar oranını düşürdüğü belirlenmiştir. Hammaddelerin H/C molar oranları ile piroliz sonucu elde edilen biyoyağların H/C molar oranları kıyaslandığında; biyoyağların H/C molar oranının düştüğü belirlenmiştir. H/C molar oranı düştükçe, biyoyağdaki aromatik bileşenler artmaktadır. Düşük H/C molar oranı biyoyağın oldukça aromatik yapıda olduğunun göstergesidir [60]. Termal ve katalitik piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağların H/C molar oranları, literatürde farklı çalışmalarda bulunan H/C molar oranları ile benzerlik göstermektedir [100, 119-121].

Hammaddelerin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların elementel analizlerinden hesaplanan O/C molar oranları birlikte incelendiğinde; en düşük O/C molar oranı 0,25 ile sarıçam odununun K_2CO_3 katalizörü varlığında elde edilen biyoyağlarda bulunmuştur. Deneylerde kullanılan üç biyokütle kaynağında da bazik katalizörler biyoyağların O/C molar oranlarını düşürmüştür. Bu sonuç; biyoyağdaki oksijenin uzaklaştığının bir göstergesidir. Biyoyağlar genellikle %35-40 oranında oksijen içerir. Oksijenin varlığı biyoyakıtların kullanımında önemli bir sorundur. Yüksek oksijen içeriği biyoyağın ısıl değerini düşürür ve diğer fosil yakıtlarla karışmasını engeller [122].

Hammaddelerin termal piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağların ÜİD'lerinde biyokütle çeşidine bağlı olarak değişim gözlenmiştir. Termal piroliz ortamında en yüksek ÜİD sarıçam odunundan elde edilen biyoyağda (20,21 MJ/kg) hesaplanmıştır. Montross ve Crofcheck, biyokütlenin termokimyasal dönüşümünde lignin ve ekstraktiflerin selüloz ve hemiselülozlardan daha yüksek ÜİD'e sahip olduğunu, bu nedenle termokimyasal dönüşümler için ideal biyokütlenin yüksek oranda lignin ve ekstraktif madde içermesi gerektiğini rapor etmişlerdir [123].

Bazik tuzların katalizör olarak kullanıldığı piroliz deneylerinde elde edilen biyoyağların ÜID'i, termal ve FeCl₃ ile elde edilen biyoyağların ÜID'nden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca hammaddelerin ÜID'leri ile bazik katalizörler varlığında elde edilen sıvı ürünlerin ÜID'leri karşılaştırıldığında % 100'e varan oranlarda bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bazik tuzların biyoyağların ÜID'lerini arttırdığı belirtilebilir. Biyoyağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesinde bazik tuzlar katalizör olarak kullanılabilir. Zhang ve arkadaşları, HZSM-5 zeolit katalizörünü kullandıkları çalışmada; katalizörün termal piroliz ile kıyaslandığında ÜID'i arttırdığını elde edilen biyoyağın yüksek kaliteli yakıt olduğunu rapor etmişlerdir [124].

6.3.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analiz Sonuçları

Hammaddelerin 500 °C sıcaklıkta termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların detaylı yapı aydınlatması GC-MS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.9-6.11'de aydınlatılan bileşiklere ait pik alanları normalizasyon yöntemine göre hesaplanmıştır. Hesaplamalarda WILEY kütle spektra veri kütüphanesi ile % 80 ve üzeri eşleşme sağlayan pikler baz alınmıştır.

6.3.2.1. MKYL'nın Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analiz Sonuçları

MKYL'nın 500 °C sıcaklıkta termal ve katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin, GC-MS analizi ile sıvı ürünlerin içerdiği bileşiklerin alıkonma zamanları, adları, eşleşmeleri ve pik alanları Çizelge 6.9'da, biyoyağlara ait GC-MS kromatogramları Şekil 6.8-6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6.9. MKYL'nın 500 °C'deki termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların GC-MS analiz sonuçları.

Alikonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Aldehitler</i>						
7,82	91	Furfural		23,23		
18,00	95	5-Metil-2-furankarboksialdehit		6,05		
Toplam				29,28		
<i>Asitler ve Esterler</i>						
85,64	95	9,12-Oktadekadienoik asit, metil ester				0,29
89,72	94	1-Fenantrenkarboksilik asit, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)-, metilester, [1R-(1.alfa.,4a.beta.,10a.alfa.)]	1,45	0,17	0,87	1,77
90,91	99	Metil abietat			0,23	0,51
92,32	96	Dokosanoik asit, metil ester	0,14			
96,35	89	Tetrakosanoik asit, metil ester	0,16			
Toplam			1,75	0,17	1,10	2,57
<i>Alkoller</i>						
9,42	94	2-Furan metanol	4,01	0,62	2,90	2,94
36,95	91	1,2-Benzendiol	2,77	2,67		
40,70	95	3-Metoksi-1,2-benzendiol	1,83	0,86		
41,13	93	3-Metil-1,2-benzendiol	0,86	0,21		
42,45	87	1,4-Benzendiol	1,04			
43,16	91	4-Metil-1,2-benzendiol		1,26		
Toplam			10,51	5,62	2,90	2,94
<i>Ketonlar</i>						
3,13	86	2-Pentanon	0,18	0,19	0,20	0,10
8,24	94	2-Metil-siklopentanon			0,48	0,28
8,70	90	3-Metil-siklopentanon			0,18	
13,19	91	2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,62	0,86	1,49	1,11
13,63	87	1-(2-Furanil)-etanone	0,51	2,01	0,40	0,39
18,32	93	3-Metil-2-siklopenten-1-on	0,18	0,40	0,68	0,59
18,81	87	1-(Asetiloksi)-2-bütanon	0,15	0,98		
19,34	83	3-Metil-2(5H)-furanon	0,10			
20,94	90	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,57	0,32	1,73	1,63
23,32	93	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	2,24	1,72		
25,64	90	3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on	0,27		1,00	0,72
30,54	96	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	0,85			0,16
Toplam			6,29	6,48	6,16	4,82

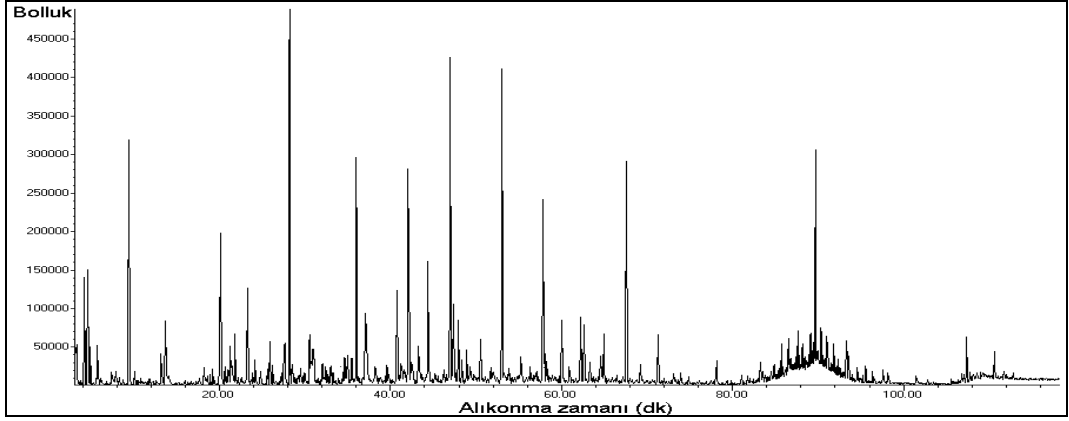
Çizelge 6.9. (devam ediyor)

Alınma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Benzen Türevleri</i>						
4,89	87	Toluen	0,25	0,58	0,72	0,28
10,09	90	p-Ksilen	0,21	0,57	0,51	0,28
32,93	92	1,2-Dimetoksi-benzen				0,29
39,6	90	2,3-Dimetoksi-toluen				0,45
60,9	78	1,2-Dimetoksi-4-n-propilbenzen		0,76		
Toplam			0,46	1,15	1,23	1,30
<i>Fenoller</i>						
20,14	94	Fenol	4,09	10,33	4,79	5,94
25,98	95	2-Metil-fenol	0,66	1,82	1,44	1,59
27,58	91	4-Metil-fenol	0,53	1,27		
27,67	97	3-Metil-fenol	0,83	2,03	2,10	2,36
28,19	97	2-Metoksi-fenol	5,94	3,53	10,58	13,62
29,54	97	2,6-Dimetil-fenol	0,26	0,35	0,44	0,54
33,07	97	2,4-Dimetil-fenol	0,43	0,54	0,84	1,10
33,12	97	2,5-Dimetil-fenol	0,19	0,40	0,63	0,90
34,53	91	4-Etil-fenol	0,19	0,41	0,47	0,44
34,64	97	3,5-Dimetil-fenol	0,62	1,34	1,11	1,36
34,93	91	2-Metoksi-3-metil-fenol	0,61		0,64	0,59
35,21	95	2,3-Dimetil-fenol			0,23	0,32
35,49	95	2-Metoksi-5-metil-fenol	0,29		0,24	0,61
36,04	95	2-Metoksi-4-metil-fenol	3,49	1,84	3,00	3,12
36,34	91	3,4-Dimetil-fenol		0,42	0,48	0,69
36,77	95	2,3,5-Trimetil-fenol			0,27	0,45
39,83	86	3-Etil-5-metil-fenol				0,36
41,74	95	2,4,6-Trimetil-fenol			0,94	0,76
42,07	91	4-Etil-2-metoksi-fenol	3,64	0,88	4,36	4,03
46,99	94	2,6-Dimetoksi-fenol	5,71	1,74	0,57	12,57
47,94	90	2-Metoksi-4-propil-fenol	0,96	0,22	1,59	1,48
53,05	96	2-Metoksi-4-(1-propenil)-fenol	6,25	1,01	4,99	6,14
62,25	98	2,6-Dimetoksi-4-(2-propenil)-fenol	1,00		0,88	2,05
Toplam			35,69	28,13	40,59	61,02
<i>Azot İçeren Bileşikler</i>						
4,09	90	Pirazin	0,07	0,17		
4,21	87	1-Metil-pirol	0,67	0,11	0,75	
4,50	91	Piridin	0,15	1,41		
4,60	80	Pirol	1,03		1,83	1,34
7,16	95	2-Metil-piridin		0,55		
7,32	72	4-Piridinamin		0,78		

Çizelge 6.9. (devam ediyor)

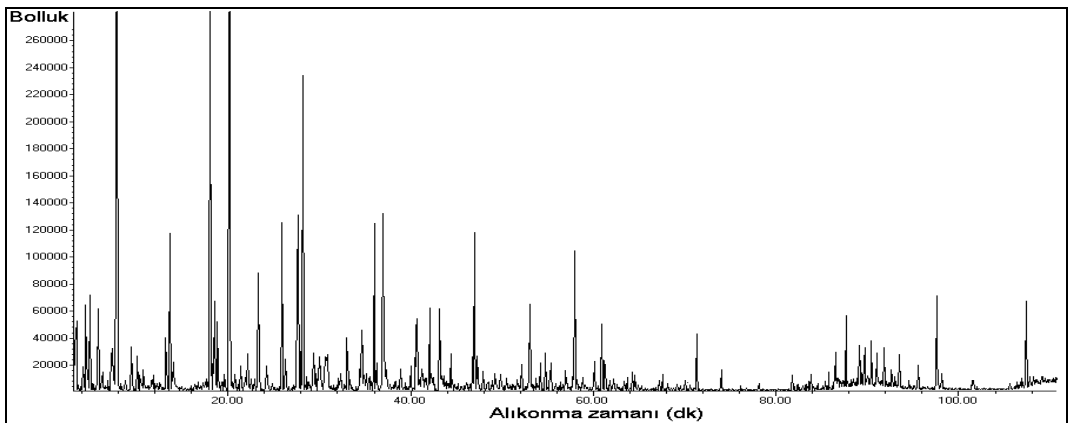
Alınma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Azot İçeren Bileşikler (devam ediyor)</i>						
10,24	90	2,5-Dimetil-1H-pirol			0,18	
21,11	80	2-Etil-3-metil-pirazin	0,19		0,16	
21,46	81	3-Metoksi-piridin	0,19		0,23	
48,93	90	1,3,5-Trimetil- 1,3,5-triazin-2,4,6, (1H,3H,5H)-trion	0,58		0,14	
Toplam			2,88	3,02	3,29	1,34
<i>Alkenler</i>						
87,63	92	Heptadekan		0,12	0,29	0,48
93,51	91	Eikosan	0,24		0,25	
95,58	91	Tetratriakontan	0,24			
Toplam			0,48	0,12	0,54	0,48
<i>Diğer</i>						
29,37	95	2-Metil-benzofuran		0,62		
83,84	92	2,7-Dimetil-fenantiren			0,33	
Toplam				0,62	0,33	
Toplam Aydınlatılan Bileşikler			58,06	74,59	56,14	74,50
Toplam Aydınlatılmayan Bileşikler (n.İ)			41,94	25,41	43,86	25,50

Çizelge 6.9'a göre; MKYL'nın termal pirolizinden elde edilen biyoyağdaki bileşiklerin % 58,06'sı aydınlatılmıştır. Fenolik bileşikler toplam pik alanın % 35,69'unu oluşturmaktadır. Fenolik bileşiklerden; fenol, 2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-metil-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol, 2,6-dimetoksi-fenol ve 2-metoksi-4-(1-propenil)-fenol biyoyağdaki baskın fenolik bileşiklerdir. Şekil 6.8'de MKYL'nın 500 °C'deki termal pirolizinden elde edilen biyoyağın GC-MS kromatogramı verilmiştir. Schwarzingler ve arkadaşları, Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polivinil klorür (PVC) ve melaminle kaplanmış değişik odun esaslı kompozit malzemelerin pirolizini gerçekleştirmişler ve elde edilen sıvı ürünleri GC-MS analizleri ile aydınlatmışlardır. Aydınlatılan bileşiklerin çoğunun fenolik bileşikler olduğunu rapor etmişlerdir [125].



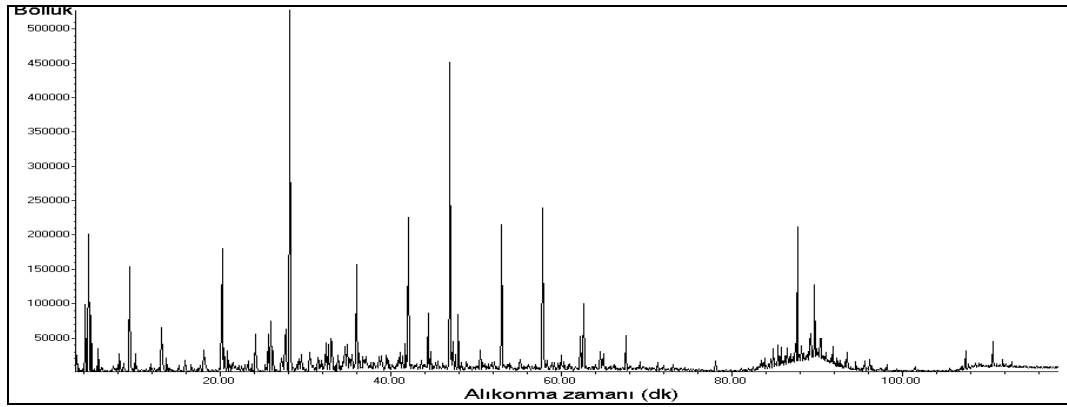
Şekil 6.8. MKYL'nın 500 °C'de termal pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

MKYL'nın FeCl_3 katalitik etkisinde pirolizinden elde edilen biyoyağdaki aydınlatılan bileşikler toplam pik alanının % 74,59'ünü oluşturmaktadır. Fenoller ve aldehitler biyoyağda aydınlatılan önemli bileşiklerdir. Aldehitler aydınlatılan bileşiklerin yaklaşık %40'ını oluşturmaktadır. MKYL'nın FeCl_3 katalizörü varlığında elde edilen biyoyağda tespit edilen en önemli bileşik %23,23'lük pik alanına sahip olan furfuraldır. Termal pirolizden elde edilen biyoyağın içeriği ile kıyaslandığında FeCl_3 katalizörünün ürün dağılımını değiştirdiği tespit edilmiştir. Şekil 6.9'da MKYL'nın 500 °C sıcaklıkta FeCl_3 katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı verilmiştir.

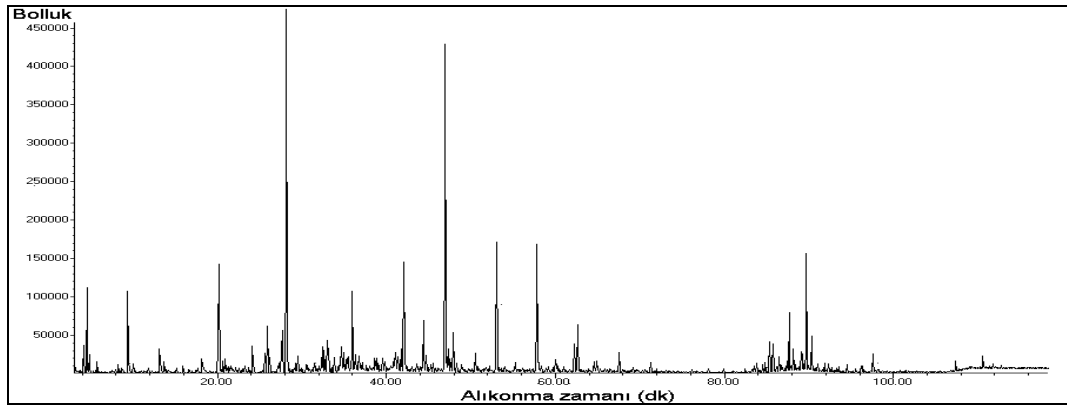


Şekil 6.9. MKYL'nın 500 °C'de FeCl_3 katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

MKYL'nın Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalizörleri eşliğinde piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağlarda aydınlatılan bileşikler toplam pik alanlarının sırasıyla % 56,14 ve % 74,50'sini oluşturduğu tespit edilmiştir. Aydınlatılan bileşikler içerisinde en baskın bileşik grubu fenolik bileşiklerdir. Bazik tuzların katalitik etkisinde elde edilen biyoyağlarda fenolik bileşikler aydınlatılan bileşiklerin yaklaşık % 70'ini oluşturmaktadır. Her iki katalizörde de en önemli fenolik bileşiklerin; fenol, 3-metil-fenol, 2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-metil-fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol ve 2,6-dimetoksi-fenol olduğu tespit edilmiştir. K_2CO_3 katalizörü Na_2CO_3 katalizörü ile kıyaslandığında, K_2CO_3 katalizörünün biyoyağlarda fenolleşmeyi arttırmada daha etkili olduğu belirlenmiştir. Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'de MKYL'nın 500 °C sıcaklıkta K_2CO_3 ve Na_2CO_3 katalizörleri varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramları verilmiştir.



Şekil 6.10. MKYL'nın 500 °C'de Na_2CO_3 katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.



Şekil 6.11. MKYL'nın 500 °C'de K_2CO_3 katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

6.3.2.2. Sarıçam Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analiz Sonuçları

Sarıçam odununun 500 °C sıcaklıkta termal ve katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi ile detaylı yapı aydınlatması gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünlerin içerdiği bileşiklerin alıkonma zamanları, adları, eşleşmeleri ve pik alanları Çizelge 6.10'da, biyoyağlara ait gaz kromatogramları Şekil 6.12-6.15'te verilmiştir.

Çizelge 6.10. Sarıçam odununun 500 °C'deki termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların GC-MS analiz sonuçları.

Alıkonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Aldehitler</i>						
6,86	93	Furfural	4,36	30,82	1,73	0,30
6,86	91	3-Furaldehit	0,19	0,09	0,06	0,04
17,56	97	Benzaldehit	0,30	0,51	0,14	0,11
18,37	93	5-Metil-2-furankarboksialdehit	1,88	8,89	0,82	0,37
34,20	93	2,3-Dihidroksibenzenaldehit	0,16			
34,20	87	2,5-Dihidroksibenzenaldehit	0,16			
40,78	81	5-(Hidroksimetil)-furankarboksialdehit	1,50	0,95		
44,93	93	5-Asetoksimetil-2-furaldehit	0,46	0,11		
50,54	97	Vanillin	1,16	0,82	0,64	0,48
50,56	91	4-Hidroksi-2-metoksibenzenaldehit		0,06	0,89	0,14
Toplam			10,17	42,25	4,28	1,44
<i>Asitler ve Esterler</i>						
3,38	91	Asetik asit, hidroksi- metil ester	0,08			
4,47	80	Propanoik asit	0,08	0,60		
5,78	80	2-Siklopentanon-2-karboksilik asit etil ester	0,25	0,17	0,35	0,30
8,53	93	Krotonik asit	0,14			
8,53	93	İzokrotonik asit	0,08			
8,59	92	(E)-2-Butenoik asit	0,14			
14,27	90	4-Hidroksi-butanoik asit				0,07
20,38	94	4-Okso-metil ester-pentanoik asit		1,93		
21,18	94	2-Furanmetanol, asetat	0,14			
57,21	83	4-Hidroksi-3-metoksibenzoik asit		0,06		
60,54	89	4-Metoksibenzoik asit- 3-hidroksi		0,38		
64,92	95	4-Hidroksi-3-metoksi benzenasetik asit		0,27	0,97	0,88
80,02	94	Pentadekanoik asit				0,13
81,87	98	n-Hekzadekanoik asit		0,19		

Çizelge 6.10. (devam ediyor)

Alikonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Asitler ve Esterler (devam ediyor)</i>						
82,50	93	1H-Pirol-2,4-dikarboksilik asit	0,09			
83,83	95	Dietil ester-dekanoik asit			0,24	
85,44	99	Oktadekanoik asit	0,21	1,95		
85,64	93	8,11- Oktadekanoik asit, metil ester	0,08	0,07	0,48	0,38
86,76	96	Oktadek-9-enoik asit				0,37
89,13	98	9,12-Oktadekadienoik asit (Z,Z)-, metil ester	5,20	3,13	0,97	0,51
89,78	96	1-Fenantrenkarboksilik asit	3,18	0,88	2,19	4,52
90,94	94	Metil abietat			0,75	1,55
97,40	92	Eikozanoik asit			0,07	
Toplam			9,67	9,63	6,02	8,71
<i>Alkoller</i>						
9,86	94	3- Furanmetanol	0,42		1,11	1,07
31,25	90	Maltol	1,10	0,22		
32,68	96	1-Metil-4-(1-metiletetil)-sikloheksanol	0,22		0,07	
34,94	94	(R)- 4-Metil-1-(1-metiletetil)-3-sikloheksen-1-ol	0,17			
37,88	90	1,2-Benzendiol	2,24		0,27	0,26
41,97	90	3-Metil-1,2-benzendiol	0,62			
44,14	93	4-Metil-1,2-benzendiol	1,27			
49,85	90	4,5-Dimetil-1,3-benzendiol	0,05			
62,84	86	2-Metil-1-naftalenol			0,18	0,16
86,79	97	Z,E-2,13-Oktadekadien-1-ol		0,47		
106,61	83	2,4-Dibenzil-5,8-dimetoksi-6-Metil-1-naftol	0,04			
Toplam			6,13	0,69	1,63	1,49
<i>Steroidler</i>						
108,18	95	D,alfa-tokoferol	0,02		0,05	0,03
109,30	96	Kampesterol			0,04	0,05
110,62	99	Gama-sitosterol			0,62	0,62
110,76	94	Ergostanol			0,21	0,16
111,64	86	Sitosterol asetat	0,03			
Toplam			0,05	-	0,92	0,86
<i>Ketonlar</i>						
3,18	80	2-Pentanon	0,09		0,11	0,11
3,54	86	3-Hidroksi- 2-butanon	0,13			
4,19	80	(E)-3-Penten-2-on		0,08		
7,90	92	2- Siklopentanon -1-on				0,85
8,20	95	2-metil-siklopentanon				0,22
8,53	92	1,2-Dimetil-4-metilen-siklopentanon			0,04	

Çizelge 6.10. (devam ediyor)

Alınma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşimin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Ketonlar(devam ediyor)</i>						
8,58	97	(R)-(+)-3-Metil siklopentanon			0,18	0,15
11,52	91	2-Siklopentanon -1,4-dion		0,07		
12,14	87	2-Heptanon				0,07
13,25	94	2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,67	0,59	0,96	0,73
15,33	80	1,2-Siklopentandion		0,37	0,04	
15,33	86	2,5-Hekzandion		0,23		
8,58	97	(R)-(+)-3-Metil siklopentanon			0,18	0,15
16,31	97	2,2-Dimetil-3-metilen-bisiklo[2.2.1.]heptan		0,13	0,03	
16,83	94	3-Metil-2,5-furandione		0,19		
16,94	90	5-Metil-2(5H)-furanon		0,26		
17,27	81	3-Etil-siklopentanon			0,11	0,11
17,99	94	3-Metil-2-siklopenten-1-on				0,39
19,58	94	3-Metil-2(5H)-furanon	0,31	0,11		
20,46	95	3,4-Dimetil-2- siklopenten-1-on			0,24	0,29
21,51	81	2,5-Dihidro-3,5-dimetil-2-furanon	0,43	0,11		
23,46	90	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on		1,73		
24,06	80	2-Etil-siklopentanon				0,16
24,70	95	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	1,28			0,39
26,25	81	Asetofenon		0,04		
26,28	87	2,3,4-Trimetil-2-siklopenten-1-on	0,35		0,22	0,16
30,22	87	2,3,4,5-Tetrametil-2-siklopenten-1-on			0,04	0,06
31,24	96	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	0,19		0,42	0,29
37,34	93	2-Hidroksi-3-propil-2-siklopenten-1-on			0,13	
41,86	96	2,3-Dihidro-1H-inden-1-on		0,08		
43,97	86	4-Hidroksi-3-metilasetofenon		0,10		0,13
50,30	94	1-(3-Hidroksifenil)-etanon		0,08		
55,78	97	1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-etanon	1,00	0,33	0,81	0,56
60,48	91	1-(3,4-Dimetoksifenil)-etanon			0,32	0,29
64,79	91	4-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-2-butanon	0,04			
86,72	98	2-Hidroksi-siklopentadekanon		2,42		
Toplam			4,49	6,92	3,65	4,96

Çizelge 6.10. (devam ediyor)

Alıkonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Benzen türevleri</i>						
4,89	81	Toluen	0,55	0,55	0,49	0,45
9,52	81	Etilbenzen			0,25	0,32
10,10	97	p-Ksilen	0,46	0,39	0,31	0,47
10,10	97	1,3-Dimetil-benzen	0,46	0,49	0,49	0,47
11,76	94	Stiren	0,07	0,06	0,09	0,09
15,19	95	1R-alfa-pinen				0,08
16,97	81	Propil-benzen				0,08
17,65	94	1-Etil-3-metil-benzen	0,12	0,91	0,13	0,14
17,67	95	1-Etil-2-metil-benzen			0,28	0,29
18,21	95	1,2,3-Trimetil-benzen	0,11		0,11	0,15
20,25	95	1,2,4-Trimetil-benzen	0,11		0,11	0,15
22,58	84	1-Metoksi-3-metil-benzen	0,23		0,18	0,20
22,62	93	1-Metoksi-4-metil-benzen			0,18	0,20
22,75	95	1-Metil-3-(1-metiletil benzen	0,24		0,14	0,11
22,91	95	1-Metil-4-(1-metiletil benzen	0,24	0,91	0,12	0,13
23,20	93	Limonen	0,16			
25,72	83	4-Etil-1,2-dimetil-benzen				0,34
25,73	93	1-Etil-3,5-dimetil-benzen			0,05	
27,66	91	2-Metil-1-propenil-benzen				0,12
28,05	92	1-metil-4-(1-metiltiliden)-siklohekzen	2,43			
29,55	92	1-Etil-3-(1-metiletil)-benzen			0,28	0,29
32,30	90	1-Etil-2,4,5-trimetil-benzen		0,15		
32,30	93	(1-Metil-1-butenil)-benzen			0,06	0,10
32,31	94	(1-Metil-2-siklopropen-1-il)-benzen				0,14
32,31	94	1-Butinil-benzen		0,06		0,14
33,15	95	1,2-Dimetoksi-benzen			0,32	0,31
35,60	91	1,4-Dimetoksi-benzen				
39,79	94	3,4-Dimetoksitoluen			0,46	
39,81	81	2,4-Dimetoksitoluen	0,34		0,46	
40,74	92	1,3-Dimetil-1H-inden		0,06		
56,4	91	1-Metoksi-4-(1-metil-2-propenil)-benzen				0,28
56,98	98	2,6-Bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol		0,12		
88,41	87	1-Metil-4-[(4-propilfenil)-benzen				0,17
Toplam			5,52	3,64	4,51	5,22
<i>PAH</i>						
32,39	94	1-Metil-1H-inden				0,14
32,84	95	2-Metilinden			0,13	
34,80	90	Azulen		0,18		
34,80	90	Naftalin		0,18		
34,80	90	Naftalin		0,18		
40,73	93	1,1-Dimetil-1H-inden			0,25	0,07

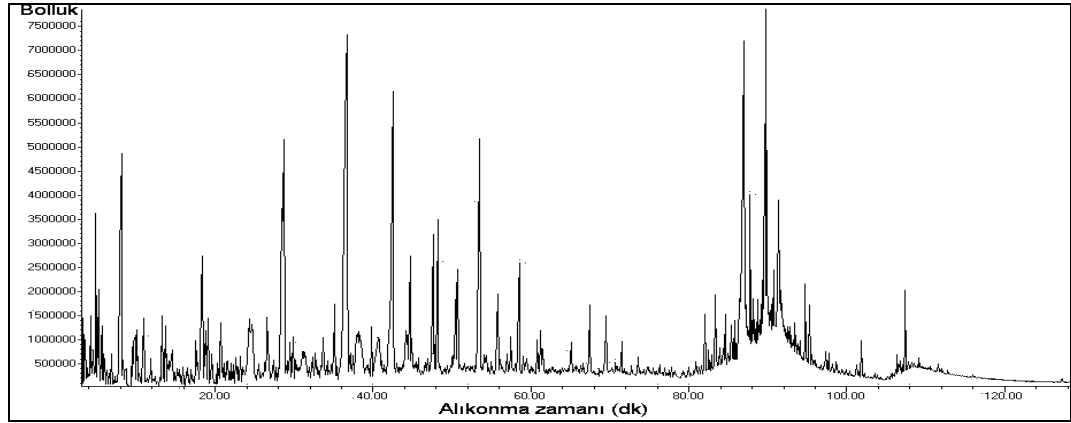
Çizelge 6.10. (devam ediyor)

Alıkonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>PAH (devam ediyor)</i>						
40,73	91	1,2-Dihidro-6-metil-naftalin			0,12	0,07
41,02	86	1,2-Dihidro-4-metil naftalin			0,12	
42,54	90	1-Metil-naftalin		0,15		
76,95	92	1-Metil-antrasen				0,12
78,32	96	9-Metil- antrasen				0,25
78,33	96	4-Metil-fenantiren	0,06		0,21	0,25
78,33	95	2-Metil-antrasen			0,21	
78,22	96	2-Metil-fenantiren	0,06			
82,00	99	4b,8-Dimetil-2-izopropilfenantiren	0,40	0,32	0,24	0,16
82,85	91	2,7-Dimetil-fenantiren		0,13		
83,43	86	Tis(1-metiletil)-naftalin	0,07	0,08	0,17	0,13
83,90	96	1,4-Dimetil-antrasen	0,55			
83,90	94	3,6-Dimetil-fenantiren	0,07	0,13	0,53	0,57
84,01	93	2,5-Dimetil-fenantiren				0,57
85,44	90	Bis(1-metiletil)-1,1'-bifenil	0,12	0,15	0,93	1,45
86,59	95	(Z)-9,17-Oktadekadienal		3,13		0,51
87,76	90	2,4,5,7-Tetrametil-fenantiren	0,48	0,62	0,03	2,79
88,69	99	1-Fenantiren karboksialdehit	0,16	0,13	0,14	0,15
Toplam			2,03	5,20	3,09	7,24
<i>Fenoller</i>						
20,69	94	Fenol	0,94	1,93	1,06	1,28
26,61	97	2-Metil- fenol	0,90	0,64	1,41	1,35
28,15	96	3-Metil- fenol		0,54	0,97	0,26
28,15	93	4-Metil-fenol		1,62		
28,75	97	2-Metoksi-fenol	4,09	3,08	9,75	9,87
29,88	92	2,6-Dimetil-fenol	0,41	0,11	0,31	0,45
32,65	91	2-Etil-fenol			0,36	
33,46	95	2,5-Dimetil-fenol		0,22	0,31	0,29
33,67	94	2,3-Dimetil-fenol	0,71	0,47	0,67	1,79
35,27	91	2,5-Dimetil-fenol				0,54
36,91	96	2,3,5-Trimetil-fenol			1,16	0,40
37,10	94	2,4,6-Trimetil-fenol	0,32	0,32	0,66	0,78
35,38	87	3-Etil-fenol			0,44	0,53
35,75	91	2,4-Dimetil-fenol				0,86
36,49	96	3,4-Dimetil-fenol	0,19	0,45	0,82	1,63
36,57	91	3,5-Dimetil-fenol			0,82	0,56
36,68	95	2-Metoksi-4-metil-fenol	10,03	3,23	4,31	3,66
38,93	94	2,3,6-Trimetil-fenol				0,38
39,23	91	2-Etil-5-metil-fenol				1,74
40,01	90	2-Etil-6-metil-fenol			0,80	1,44
40,25	91	3-(1-Metiletil)-fenol				0,31
41,03	80	3-İzopropiltiyofenol				0,29

Çizelge 6.10. (devam ediyor)

Alınma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Fenoller (devam ediyor)</i>						
41,14	91	3-Etil-5-metil-fenol			1,32	0,91
41,39	83	4-Propil-fenol			0,21	0,27
41,58	95	2,4,5-Trimetil-fenol			0,50	0,53
41,89	93	2,4,6-Trimetil-fenol				0,32
42,50	90	4-Etil-2-metoksi-fenol	4,23	1,32	4,98	3,01
43,31	89	2-Metil-5-(1-metiletil)-fenol			0,13	0,12
44,66	95	2-Metoksi-4-vinil-fenol	1,10		1,99	1,43
45,08	83	3,4,5-Trimetil-fenol				0,32
45,12	87	2-Metil-6-propil-fenol			0,15	
47,32	96	2-Metoksi-4-(2-propenil)-fenol	3,54	0,23	5,04	3,44
48,17	91	2-Metoksi-4-propil-fenol	1,45	0,47	1,45	1,38
53,50	96	2-Metoksi-4-(1-propenil)-fenol	4,34	0,14	3,20	2,94
53,56	86	4-(2-metilpropil)-fenol		0,11		
61,56	80	4-Hidroksiasetil-2-metoksi-fenol	0,09	1,92		
Toplam			32,34	16,80	42,82	43,08
<i>Alkanlar</i>						
12,76	93	Nonan				0,03
20,46	86	1,5-Dimetil bisiklo[3.1.0]hekzan		0,20	0,25	0,09
81,24	90	3,5-Sikloheksadien-1,2-dion				
87,63	95	Oktadekan		0,15		
89,12	96	Heptadekan	0,05	0,31	0,07	0,15
90,26	93	1,1-Difenilgermasiklopentan			0,12	
90,42	98	Dokosan	0,27	0,46	0,07	
91,83	97	Pentakosan		0,09		
95,58	96	Trikosan	0,13		0,07	0,05
95,58	98	Heksakosan	0,13	0,14		
Toplam			0,58	1,40	0,58	0,32
<i>Diğer</i>						
3,48	90	2,5-Dimetil-furan	0,06	0,07		
4,49	89	2-Metil-furan	0,09	0,06		
11,40	90	2-Etil furan			0,07	0,04
11,44	87	Tetrahidro-2,5-dimetoksi-furan			0,07	
20,43	91	Benzofuran	0,10			
28,94	89	7-Metil-benzofuran		0,14		
29,88	92	2-Metil-benzofuran	0,76	0,53		
Toplam			1,01	0,80	0,14	0,04
Toplam Aydınlatılan Bileşikler			72,04	87,63	67,64	73,53
Toplam Aydınlatılmayan Bileşikler (n.i)			27,96	12,37	32,36	26,47

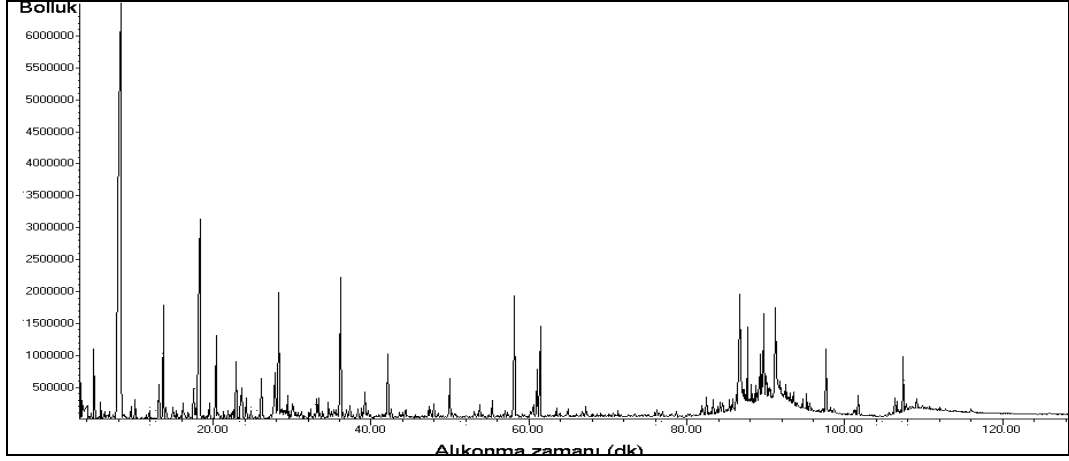
Çizelge 6.10'a göre sarıçam odununun termal pirolizinden elde edilen biyoyağdaki bileşiklerin % 72,04'ü aydınlatılmıştır. Elde edilen biyoyağda fenolik bileşikler toplam pik alanın % 32,34'ünü oluşturmaktadır. Fenolik bileşiklerden 2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-metil-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-fenol ve 2-metoksi-4-(1-propenil)-fenol biyoyağın içeriğinde tespit edilen önemli fenolik bileşiklerdir. Fenolik bileşiklerin yanında, furfural, 9,12-oktadekadienoik asit (Z,Z)-metil ester, 1-fenantrenkarboksilik asit ve 1,2-benzendiol sarıçamın termal pirolizinden elde edilen biyoyağlarda tespit edilen önemli bileşiklerdir. Ingemarsson ve arkadaşları, çam odununun yavaş pirolizinden elde edilen biyoyağların; aldehitler, asitler, ketonlar ve fenollerden oluştuğunu rapor etmişlerdir [126]. Şekil 6.12'de sarıçam odununun 500 °C'deki termal pirolizinden elde edilen biyoyağın GC-MS kromatogramı verilmiştir. Sarıçam odunu termal pirolizinden elde edilen biyoyağın içeriği daha önce yapılan benzer çalışmalarla uyum içerisindedir [127,128].



Şekil 6.12. Sarıçam odununun 500 °C'de termal pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

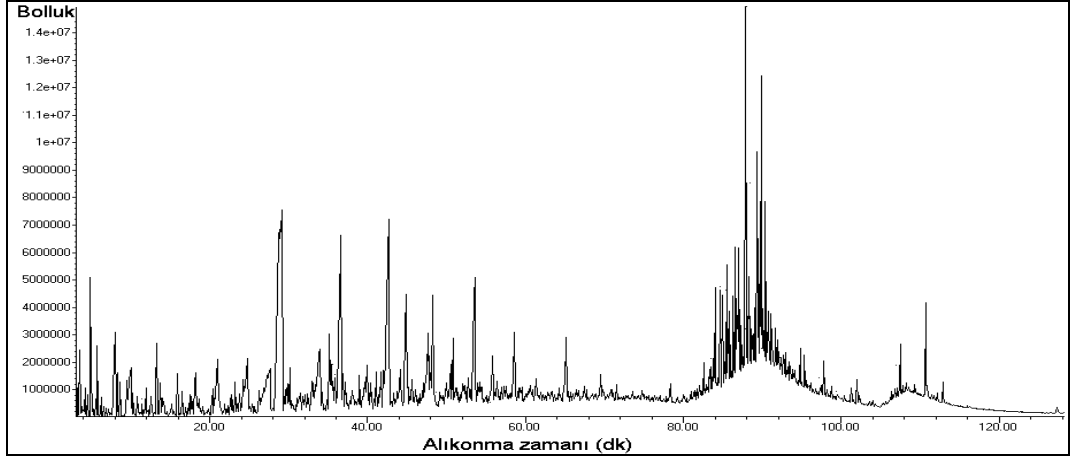
Sarıçam odununun $FeCl_3$ katalizörünün varlığında elde edilen biyoyağdaki aydınlatılan bileşikler toplam pik alanın % 87,63'ünü oluşturmaktadır. % 42,25 pik alanı ile en baskın bileşik grubunu aldehitler oluşturmaktadır. % 30,82'lik pik alanına sahip olan furfural ve % 8,89'lik pik alanına sahip 5-metil-2-furankarboksialdehit biyoyağda tespit edilen baskın aldehit bileşikleridir. Termal pirolizden elde edilen biyoyağın içeriği ile kıyaslandığında, $FeCl_3$ katalizörünün biyoyağın içeriğini değiştirdiği ve aldehit oluşumuna yol açtığı belirlenmiştir.

Şekil 6.13'te sarıçam odununun 500 °C sıcaklıkta FeCl₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı verilmiştir.

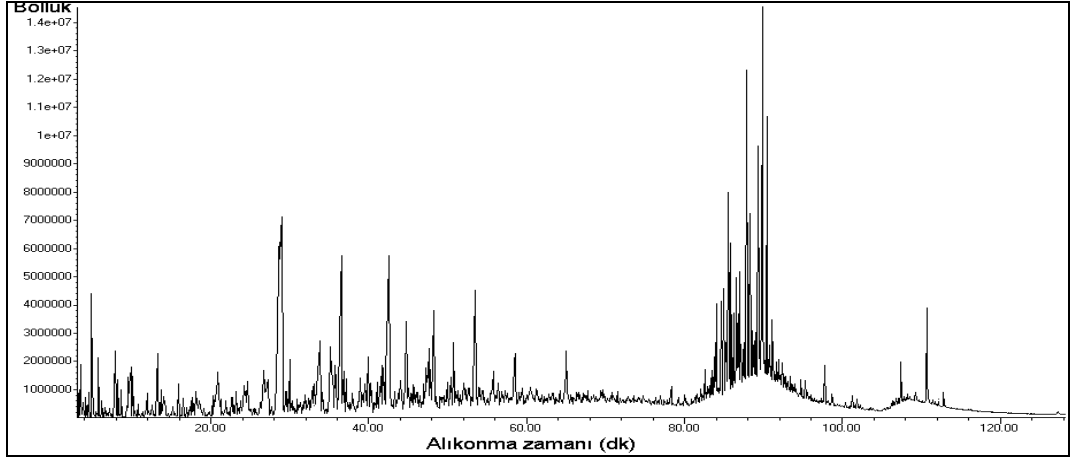


Şekil 6.13. Sarıçam odununun 500 °C'de FeCl₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

Sarıçam odununun Na₂CO₃ katalizörü eşliğinde elde edilen biyoyağların GC-MS analizi ile toplam bileşiklerin % 67,64'ü aydınlatılmıştır. K₂CO₃ katalizörünün kullanıldığı piroliz deneylerinden elde edilen bileşiklerin ise %73,53'ü aydınlatılmıştır. Her iki katalizörden elde edilen biyoyağlarda fenolik bileşiklerin baskın bileşikler olduğu tespit edilmiştir. Sarıçam odununun bazik tuzların varlığında pirolizden elde edilen biyoyağın içeriğinin yaklaşık %50'sini 2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-metil-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-fenol ve 2-metoksi-4-(1-propenil)-fenol gibi fenolik bileşiklerin oluşturduğu belirlenmiştir. Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'te sarıçamın 500 °C sıcaklıkta K₂CO₃ ve Na₂CO₃ katalizörleri varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramları verilmiştir.



Şekil 6.14. Sarıçam odununun 500 °C’de Na₂CO₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.



Şekil 6.15. Sarıçam odununun 500 °C’de K₂CO₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

6.3.2.3. Kayın Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların GC-MS Analiz Sonuçları

Kayın odununun 500 °C sıcaklıkta termal ve katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri ile sıvı ürünlerin içerdiği bileşiklerin alıkonma zamanları, adları, eşleşmeleri ve pik alanları Çizelge 6.11’de verilmiştir.

Çizelge 6.11. Kayın odununun 500 °C'deki termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların GC-MS analiz sonuçları.

Alıkonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Aldehitler</i>						
6,84	93	Furfural	4,65	50,13	0,89	0,65
6,86	91	3-Furaldehit	0,15	0,02	0,07	0,04
18,99	94	5-Metil-2-furankarboksialdehit		10,32		
33,93	94	2,3-Dihidroksibenzaldehit	0,24			
34,20	87	2,5- Dihidroksibenzaldehit	0,24			
39,28	94	5-(Hidroksimetil)-2-furankarboksialdehit		1,38		
44,93	93	5-Asetoksimetil-2-furaldehit		0,56		
50,47	91	Vanilin	0,48	0,47		
65,88	94	4-Hidroksi-3,5-dimetil-benzaldehit	1,25	0,76	0,42	0,43
69,21	90	4-Hidroksi-2-metoksisinnamaldehit			0,07	0,06
Toplam			7,01	63,64	1,45	1,18
<i>Asitler ve Esterler</i>						
3,26	90	Asetik asit		2,42		
3,39	91	Asetik asit, hidroksi-metil ester	0,17			
4,47	80	Proponoik asit		0,11		
53,66	86	4-Hidroksi-3-metoksi-benzoik asit	5,12	0,03		
76,23	83	Benzendikarboksilik asit		0,06		
81,87	98	n-Hekzadekanoik asit		0,14		
85,44	99	Oktadekanoik asit		0,03		
89,13	98	9,12-Oktadekadienoik asit (Z,Z)-,metil ester			0,03	0,06
89,13	80	1-Naftalinkarboksilik asit				
89,78	96	1-Fenantrenkarboksilik asit			0,03	0,05
90,94	94	Metil abietat				
Toplam			5,29	2,79	0,06	0,11
<i>Alkoller</i>						
9,70	90	2-Furanmetanol	1,76		0,93	1,03
9,86	87	3-Furanmetanol	0,94			
21,14	93	Asetat-2-furanmetanol	0,42			0,09
38,25	90	1,2-Benzendiol	2,87	0,50		
42,10	90	3-Metil-1,2-benzendiol	0,87			0,18
44,37	91	4-Metil-1,2-benzendiol	1,06			
74,58	90	2,5,8-Trimetil-1-naftol			0,09	0,08
Toplam			7,92	0,50	1,02	1,38
<i>Steroidler</i>						
110,62	99	Gama-sitosterol	0,11		0,26	0,30
Toplam			0,11	-	0,26	0,30
<i>Ketonlar</i>						
3,22	80	2-Pentanon	0,10		0,15	0,16
3,55	86	3-Hidroksi-2-bütanon	0,21		0,31	0,26

Çizelge 6.11. (devam ediyor).

Alikonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Ketonlar (devam ediyor)</i>						
5,81	86	Siklopentanon	0,32	0,13	0,42	0,37
8,20	95	2-Metil-siklopentanon			0,37	0,29
8,58	97	(R)-(+)-3-Metilsiklopentanon			0,21	0,18
13,21	93	2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,75		1,16	0,92
13,70	91	1-(2-Furanyl)-etanon	0,40	1,94	0,24	0,24
14,43	90	2(5H)-Furanon	0,53	0,26		
15,33	80	1,2-Siklopentandion	0,15			0,12
16,28	87	5-Metil-2(5H)-furanon	0,15			
17,27	81	3-Etil-siklopentanon		0,06	0,14	0,15
17,75	81	Dihidro-3-metilen -2-5-furanon		0,31		
17,99	94	3-Metil-2-siklopenten-1-on			0,96	0,90
18,94	91	1-(Asetiloksi)-2-butanon	0,26		0,11	0,12
19,44	91	3-Metil-2(5H)-furanon	0,19	0,21		
20,46	95	3,4-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,18		0,59	0,32
21,45	90	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,18		0,36	1,22
21,51	83	2,5-Dihidro-3,5-dimetil-2-furanon	0,40	0,09		0,07
22,12	80	1-(2-Furanyl)-1-propanon		0,06		
23,13	90	3,4,4-Trimetil-2-siklopenten-1-on			0,36	0,05
23,46	90	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on			1,42	0,68
23,65	95	3-Metil-1,2-siklopentandion			0,62	0,50
26,22	81	2,3,4-Trimetil-2-siklopenten-1-on	0,11			
27,38	83	3-Etil-2-siklopenten-1-on	0,87		0,22	0,81
31,24	96	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	1,02	0,01	0,57	0,31
33,61	90	1-(2-Hidroksifenil)-etanon		0,14		
34,52	96	1-(2-Metilfenil)-etanon		0,03		
37,34	93	2-Hidroksi-3-propil-2-siklopenten-1-on			0,19	0,20
41,86	96	2,3-Dihidro-1H-inden-1-on		0,06	0,30	
43,97	86	4-Hidroksi-3-metil-asetofenon		0,16		

Çizelge 6.11. (devam ediyor)

Alikonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Ketonlar (devam ediyor)</i>						
50,30	94	1-(3-Hidroksifenil)-etanon		0,12		
55,75	93	1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-etanon	0,46	0,17	0,41	0,37
69,73	95	1-(4-Hidroksi-3,5-metoksifenil)-etanon	1,47	0,28	0,38	0,48
Toplam			7,75	4,03	9,49	7,87
<i>Benzen türevleri</i>						
4,90	93	Toluen	0,16	0,05	0,29	0,30
10,10	95	p-Ksilen	0,17		0,23	0,15
10,10	95	1,3-Dimetil-benzen	0,17		0,13	0,30
17,65	94	1-Etil-3-metil-benzen			0,12	0,21
17,67	95	1-Etil-2-metil-benzen				
20,25	95	1,2,4-Trimetil-benzen			0,15	0,19
22,58	84	1-Metoksi-3-metil-benzen			0,10	
25,72	83	4-Etil-1,2-dimetil-benzen			0,10	0,04
32,30	90	1-Etil-2,4,5-trimetil-benzen			0,12	0,12
32,30	93	(1-Metil-1-butenil)-benzen		0,17		
44,81	94	1,2,3-Trimetoksibenzen			0,70	0,67
47,59	87	3,5-Dihidroksitoluen		0,05		
50,76	99	1,2,3-Trimetoksi-5-metil-benzen	0,21		0,26	0,26
59,75	91	Heksametil-benzen			0,07	
Toplam			0,71	0,27	2,42	2,35
<i>PAH</i>						
32,84	95	2-Metilinden			0,12	0,28
34,80	90	Azulen		0,11		
34,80	90	Naftalin		0,11	0,11	
40,73	93	1,1-Dimetil- 1H-inden			0,12	0,14
41,02	86	1,2-Dihidro-4-metil naftalin			0,15	
42,54	90	1-Metil-naftalin				0,27
43,65	93	2-Metil-naftalin		0,10		
50,69	92	1,8-Dimetil-naftalin		0,07		
87,76	90	2,4,5,7-Tetrametil-fenantren			0,09	0,06
Toplam			-	0,39	0,59	0,75
<i>Fenoller</i>						
20,69	94	Fenol	0,82	1,76	0,79	0,70
26,46	96	2-Metil- fenol	0,87	0,73	1,49	1,27
28,15	96	3-Metil- fenol	0,98	0,31	1,60	1,49
28,00	94	4-Metil-fenol		0,57		
28,52	97	2-Metoksi-fenol	3,14	1,37	4,81	4,56
29,78	96	2,6-Dimetil-fenol	0,18	0,05	0,37	0,39
32,65	91	2-Etil-fenol			0,47	0,43

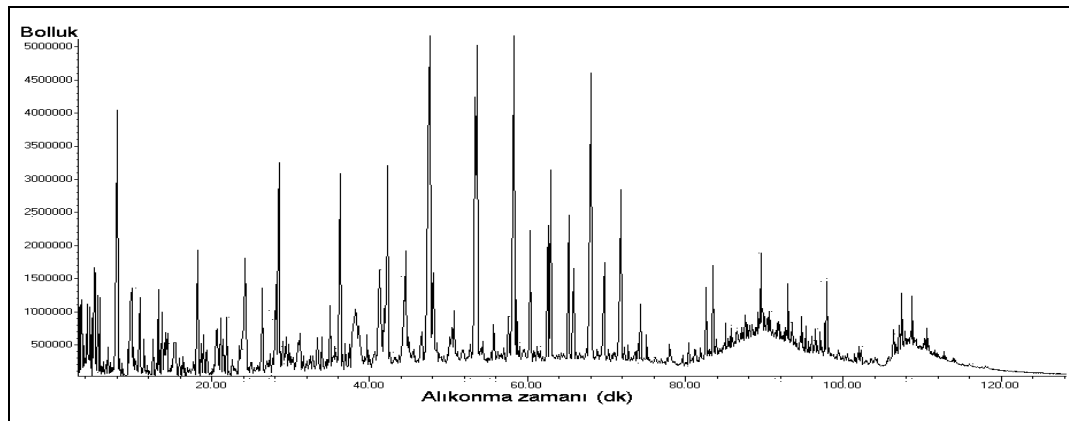
Çizelge 6.11. (devam ediyor)

Alıkonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşimin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Fenoller (devam ediyor)</i>						
33,46	95	3,5-Dimetil-fenol	0,34	0,25		
33,67	95	2,4-Dimetil-fenol		0,17	0,97	1,36
33,46	95	2,5-Dimetil-fenol		0,08	0,76	0,62
37,74	90	4-Etil-fenol			0,27	
35,01	93	4-Metoksi-3-metil-fenol	0,57	0,07		
36,91	93	2,4,6-Trimetil-fenol	0,21		0,71	0,69
35,27	91	2,3-Dimetil-fenol		0,08	2,25	1,08
35,38	87	3-Etil-fenol		0,04		
36,28	95	2-Metoksi-4-metil-fenol	2,30	0,05	1,18	1,16
36,49	96	3,4-Dimetil-fenol		0,31	0,62	0,57
36,68	95	2-Metoksi-4-metil-fenol		0,79		
39,23	91	2-Etil-5-metil-fenol			0,50	1,25
39,23	91	2-Etil-6-metil-fenol			0,37	0,40
39,67	90	4-Etil-3-metil-fenol			0,46	0,48
41,14	91	3-Etil-5-metil-fenol			1,32	0,91
41,58	95	2,4,5-Trimetil-fenol			0,60	0,62
41,89	93	2,4,6-Trimetil-fenol			0,89	0,85
42,30	90	4-Etil-2-metoksi-fenol	1,93	0,26	1,81	1,75
42,99	96	3-Metoksi-2-metil-fenol			0,29	0,30
43,31	89	2-Metil-5-(1-metiletil)-fenol			0,23	0,23
44,56	81	2-Metoksi-4-vinil-fenol	1,29		1,37	1,14
45,08	83	3,4,5-Trimetil-fenol			0,14	0,16
47,37	98	2-Metoksi-3-(2-propenil)-fenol		0,05		
47,53	95	2,6-Dimetoksi-fenol	8,69	0,98	15,33	15,84
48,16	90	2-Metoksi-4-propil-fenol	0,63	0,04	0,94	1,06
50,66	96	2-Metoksi-4-(1-propenil)-fenol	0,34		0,26	0,40
51,92	92	2-Etil-4,5-dimetil-fenol			0,29	0,33
61,56	80	4-Hidroksiasetil-2-metoksi-fenol		1,20		
68,10	94	2,6-Dimetoksi-4-(2-propenil)-fenol	8,71	0,08	1,91	3,72
Toplam			31,00	9,20	43,00	43,33
<i>Alkanlar</i>						
12,76	93	Nonadekan				0,09
87,63	95	Oktadekan				0,05
90,42	98	Dokosan	0,10	0,02		0,09
91,83	97	Pentakosan	0,10			
95,58	98	Heksakosan	0,10			0,03
Toplam			0,30	0,02	-	0,26

Çizelge 6.11. (devam ediyor)

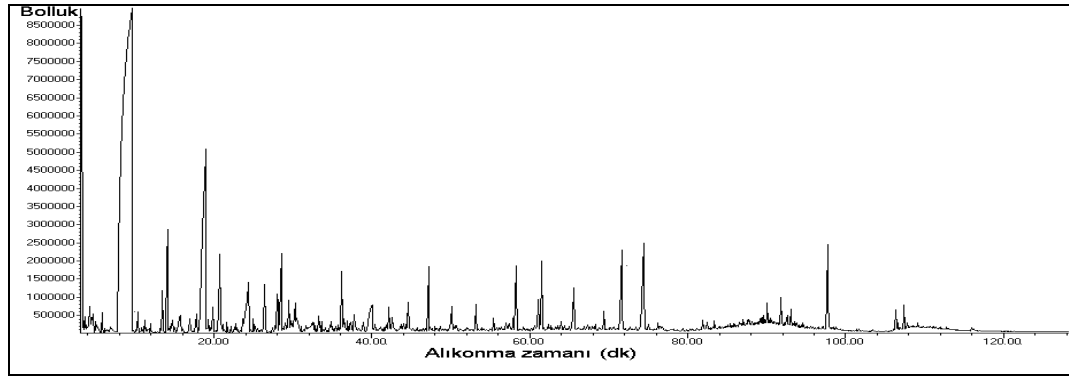
Alıkonma zamanı (dk)	Eşleşme (%)	Bileşiğin adı	Alan (%)			
			Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
<i>Diğer</i>						
4,49	89	2-Metil-furan		0,03		
11,40	90	2-Etil-furan			0,12	0,08
11,44	87	Tetrahidro-2,5-dimetoksi-furan	0,42		0,12	0,18
28,94	89	7-Metil-benzofuran		0,14		
29,42	91	2-Metil- benzofuran	0,27	0,37		
97,67	93	Erukilamit	0,22	1,29	0,54	0,50
Toplam			0,91	1,83	0,78	0,76
Toplam Aydınlatılan Bileşikler			61	82,67	59,07	58,29
Toplam Aydınlatılmayan Bileşikler (n.i)			39	17,33	40,93	41,71

Kayın odununun termal pirolizinden elde edilen biyoyağın gaz kromatogramında dikkat çeken piklerin fenolik bileşiklere ait olduğu görülmektedir (Şekil 6.16). Fenolik bileşikler aydınlatılan bileşiklerin % 31'ini oluşturmaktadır. 2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-metil-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol, 2,6-dimetoksi-fenol ve 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-fenol bileşikleri biyoyağın önemli kısmını oluşturmaktadır. Branca ve arkadaşları, kayın odununun düşük sıcaklıklardaki pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmada; elde edilen biyoyağın içeriğini GC-MS analizi ile aydınlatmışlardır. Aydınlatılan bileşiklerin önemli kısmını fenollerin oluşturduğunu bildirmişlerdir [129].



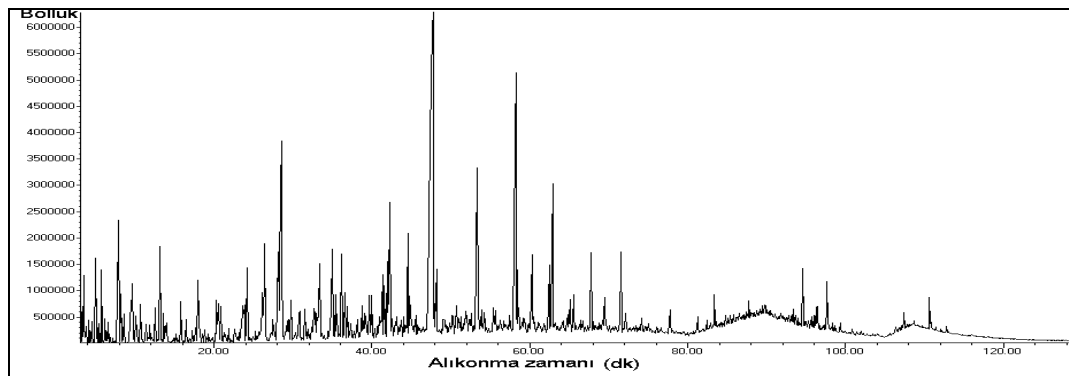
Şekil 6.16. Kayın odununun 500 °C'de termal pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

Kayın odununun FeCl_3 katalizörü varlığında elde edilen biyoyağda fenoller ve aldehitler en baskın bileşiklerdir. Aldehitler aydınlatılan bileşiklerin % 63,64'ünü oluşturmaktadır. Kayın odunundan elde edilen biyoyağın gaz kromatogramı incelendiğinde (Şekil 6.17), dikkat çeken en önemli pik furfurala ait piktir. Furfuralın aydınlatılan bileşiklerin %50,13'ünü oluşturduğu belirlenmiştir. Literatürde asidik katalizörlerin biyoyağlarda aldehit oluşumuna neden olduğu rapor edilmiştir [130].

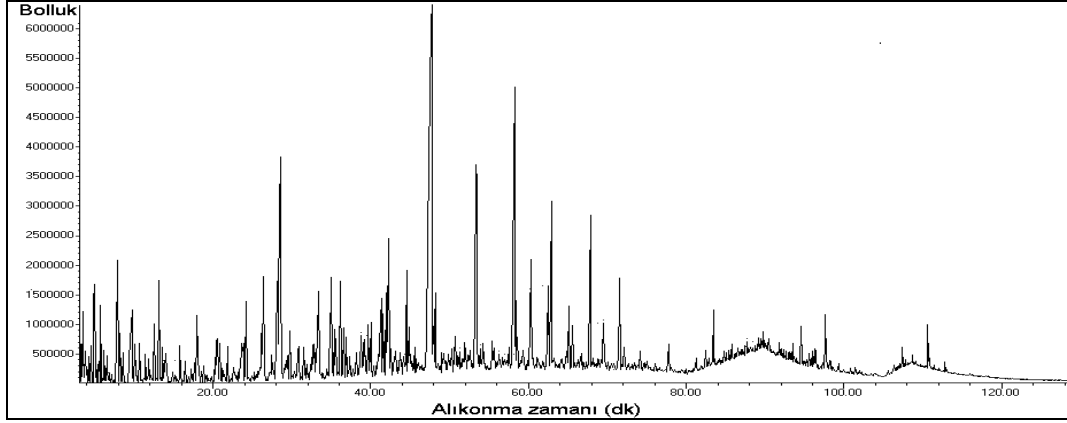


Şekil 6.17. Kayın odununun 500 °C'de FeCl_3 katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

Kayın odununun Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalizörleri varlığında elde edilen biyoyağların gaz kromatogramlarının büyük benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 6.18-6.19). Dikkat çeken piklerin fenolik bileşiklere ait olduğu söylenebilir. 2,6-dimetoksi-fenol, her iki katalizörde de toplam pik alanının yaklaşık %15'ini oluşturmaktadır. Elde edilen bulgular daha önce benzer şartlarda yapılan çalışmaların sonuçları ile uyum içerisindedir [131].

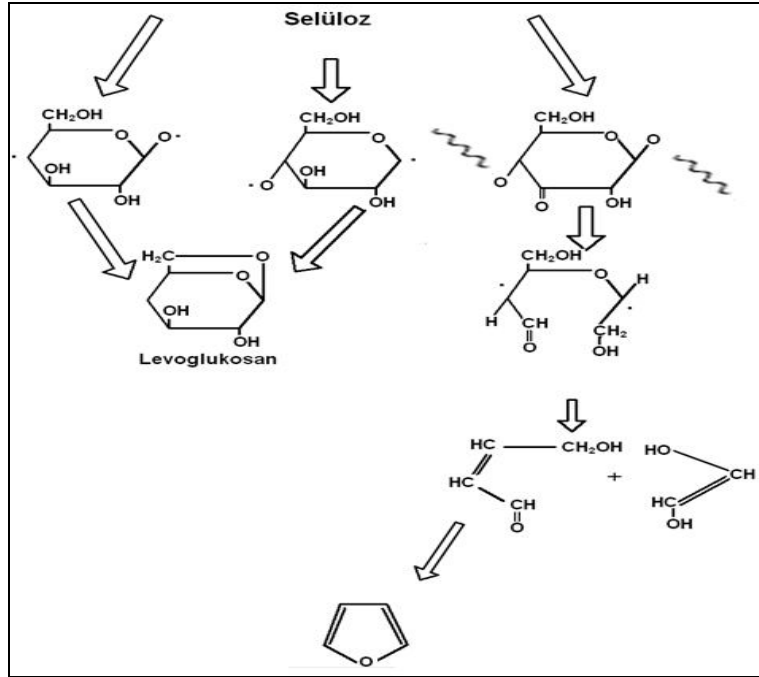


Şekil 6.18. Kayın odununun 500 °C'de Na_2CO_3 katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

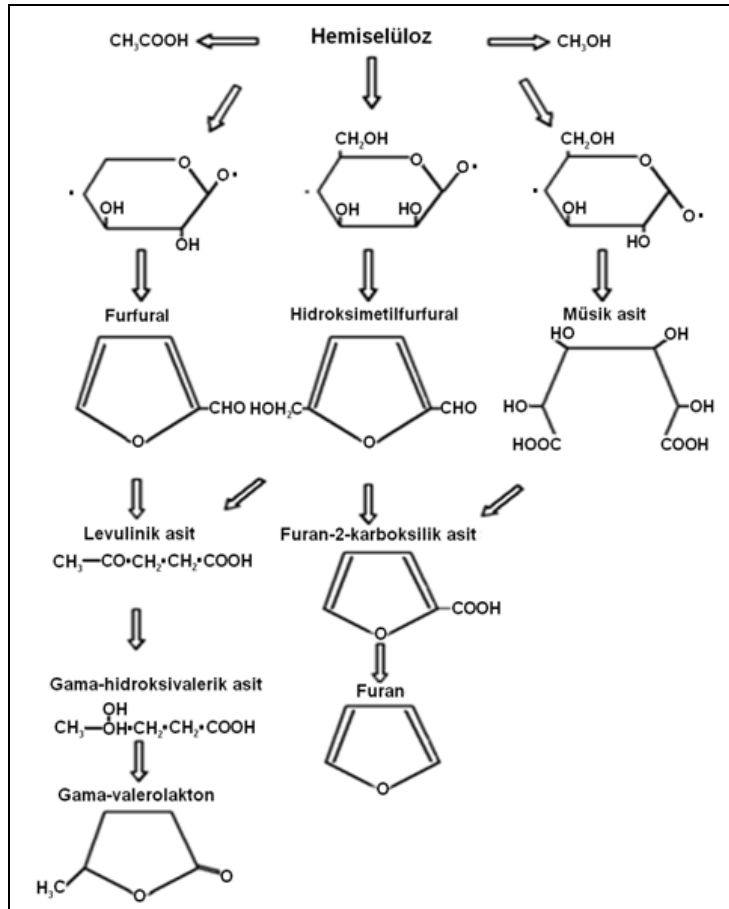


Şekil 6.19. Kayın odununun 500 °C’de K₂CO₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait gaz kromatogramı.

MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların GC-MS analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde; elde edilen biyoyağlar; fenol, keton, alkol, asit ve ester, benzen, alkan ve diğer çeşitli hidrokarbonları içerdiği belirlenmiştir. Hammaddelerin termal piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağların oransal farklılıklara rağmen genel olarak benzer bileşiklerden oluştuğu belirlenmiştir. Hammaddelerin ana bileşenlerini oluşturan holoselülozun termal bozunması furan türevleri ve karbonhidrat oluşumuna yol açar. Selülozun pirolizi sonucu elde edilen biyoyağlar; levoglukozan, aldehit, keton ve organik asitleri içerir. Levoglukozan artan sıcaklıkla birlikte buharlaşır veya parçalanır [71]. Selülozun bozunma mekanizması Şekil 6.20’de verilmiştir. Hemiselülozların pirolizinden elde edilen biyoyağlarda baskın bileşikler asetik asit ve formik asit gibi asidik bileşiklerdir [132]. Hemiselülozların bozunma mekanizması Şekil 6.21’de verilmiştir.

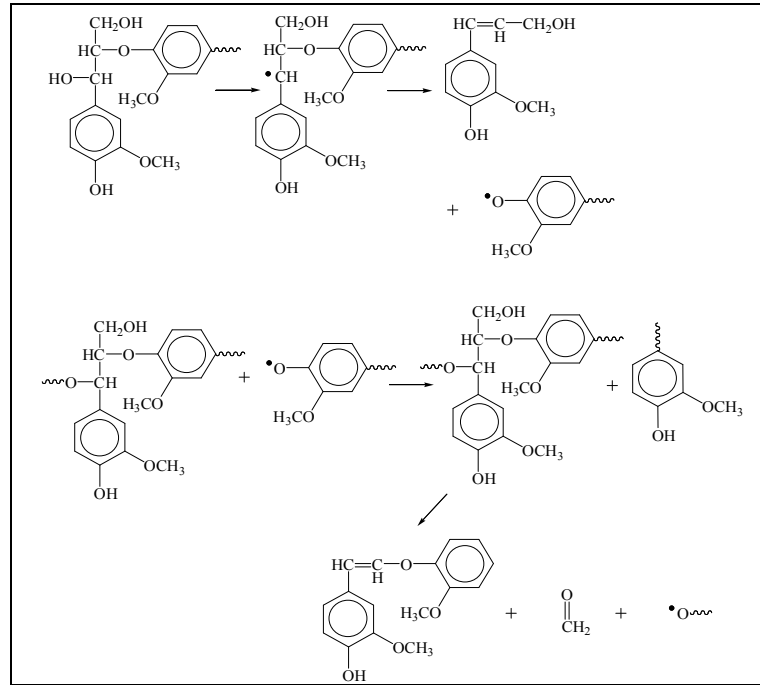


Şekil 6.20. Selülozun bozunma mekanizması [133].



Şekil 6.21. Hemiselülozların bozunma mekanizması [133].

Tüm hammadde kaynaklarının termal pirolizinden elde edilen biyoyağlarda en baskın bileşikler; siringol (2,6-dimetoksi-fenol), guaiakol (2-metoksi-fenol)'dur. Bu bileşikler ligninin en önemli birincil bozunma ürünleridir. Ligninin bozunma mekanizması Şekil 6.22'de verilmiştir. Aldehitler, ketonlar ve fenolik bileşikler biyoyağın kimyasal yapısının büyük bir bölümünü oluşturur. Biyoyağlarda bulunan bileşiklerin büyük bir kısmı ligninin, geriye kalan kısmı ise holoselülozun termal bozunması sonucunda oluşurlar [35]. Elde edilen biyoyağlarda GC-MS analizleri ile aydınlatılan bileşikler daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen bileşiklerle benzerlik göstermektedir [134-144].



Şekil 6.22. Ligninin bozunma mekanizması [145].

Biyokütleyle bağlı olarak biyoyağların içeriğinde önemli bir değişim gözlenmezken, katalizörlerin biyoyağların içeriğini değiştirmede etkili olduğu GC-MS analizleri ile açıkça görülmüştür. Bazik katalizörlerin varlığı termal piroliz ile kıyaslandığında biyoyağlardaki fenolik bileşiklerin oranını bağıl olarak arttırdığı, aldehitlerin, asitlerin ve alkollerin oranını ise azalttığı belirlenmiştir. Nowakowski ve Jones, katalitik piroliz deneylerinde elde edilen biyoyağlarda kullanılan başlangıç maddesine göre farklı bileşiklerin oluşumu gözlemlendiğini ve buna ilaveten potasyum

asetatın ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$) özellikle ligninin pirolizine büyük etkisinin olduğunu rapor etmişlerdir [146].

Tüm hammadde kaynaklarının termal ve katalitik pirolizden elde edilen biyoyağlarda içerik açısından en önemli farkı olan FeCl_3 katalizörü göstermiştir. FeCl_3 katalizörü varlığında elde edilen biyoyağlar önemli miktarda furfural içerirken bu bileşikler bazik tuzlarla yapılan deneylerde ise %1'in altında pik alanları oluşturmaktadır. FeCl_3 katalizörünün aldehitlerin oluşumuna yol açtığı belirtilebilir. Furfural selüloz ve hemiselülozlerden oluşan prolitik bir üründür. Yaygın olarak organik çözücü veya organik bir reaktif olarak ilaç, reçine, gıda katkı maddeleri, yakıt katkı maddeleri ve diğer özel kimyasalların üretimi için kullanılır [147]. Lu ve arkadaşları, bir Lewis asidi olan ZnCl_2 ile emprenye edilmiş biyokütlelerin hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Biyokütlelerin ZnCl_2 katalizörü varlığında hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağda zengin furfural ve asetik asit oluşumu gerçekleştiğini bildirmişlerdir [148].

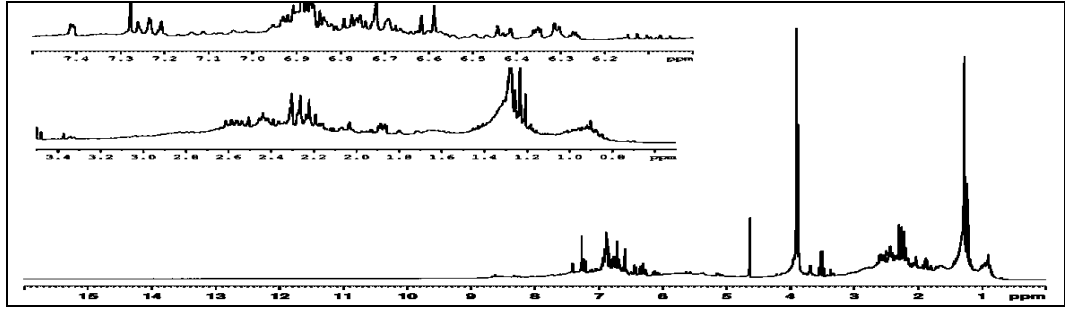
6.3.3. Termal ve Katalitik Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağların $^1\text{H-NMR}$ Analiz Sonuçları

MKYL, sarıçam ve kayın odununun $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 6.23-6.25'te verilmiştir.

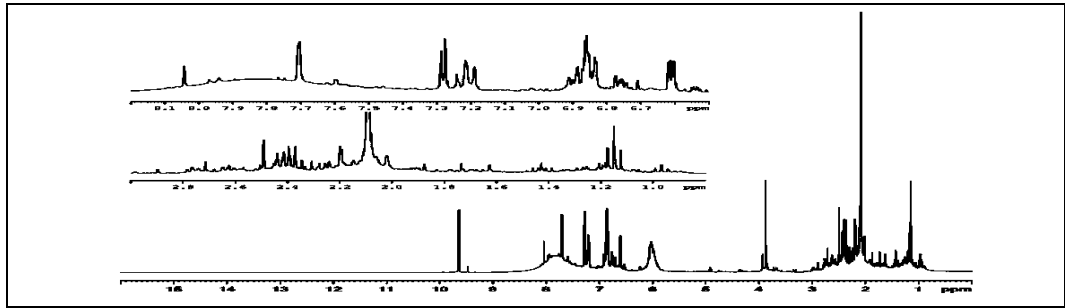
6.3.3.1. MKYL'nın Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların $^1\text{H-NMR}$ Analiz Sonuçları

Şekil 6.23'te verilen MKYL örneklerinin $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde; 3,3-4,5 ppm aralığında görülen piklerin halka birleştiren metilen gruplarına, 2,0-3,3 ppm aralıklarında gözlenen piklerin ise aromatik halkaya α konumunda CH_3 , CH_2 , CH protonlarına ait olduğu belirtilebilir. Ayrıca 6,5-9,0 ppm aralığında bulunan aromatlara ait piklerin yüksekliği dikkat çekmektedir. Termal ve bazik tuzların varlığında elde edilen biyoyağların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının benzer piklere sahip olduğu görülmektedir. FeCl_3 varlığında elde edilen biyoyağın $^1\text{H-NMR}$

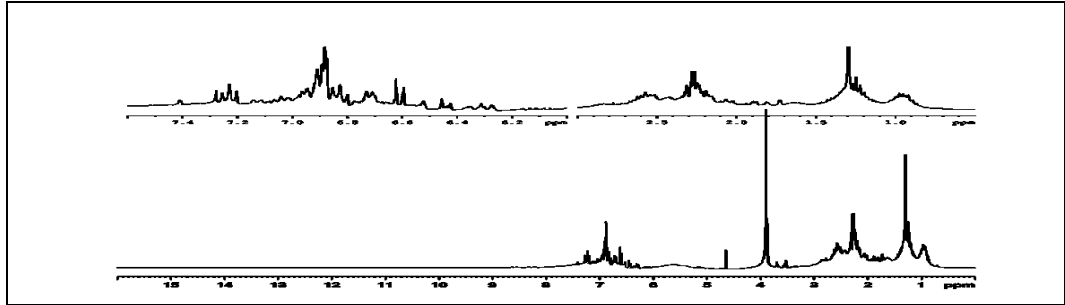
spektrumunda ise 9-10 ppm arasındaki oluşun aldehytlere ait pike rastlanmıştır (Şekil 6.23-b). Genel olarak MKYL örneklerinden elde edilen biyoyağların aromatik içeriğinin zengin olduğu söylenebilir.



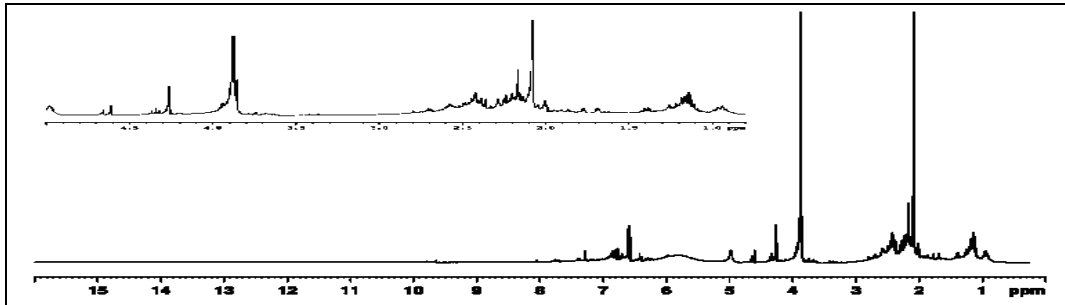
(a)



(b)



(c)

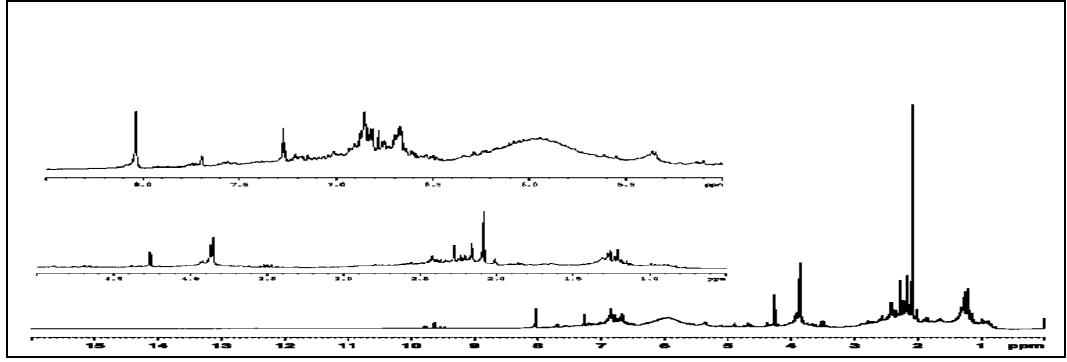


(d)

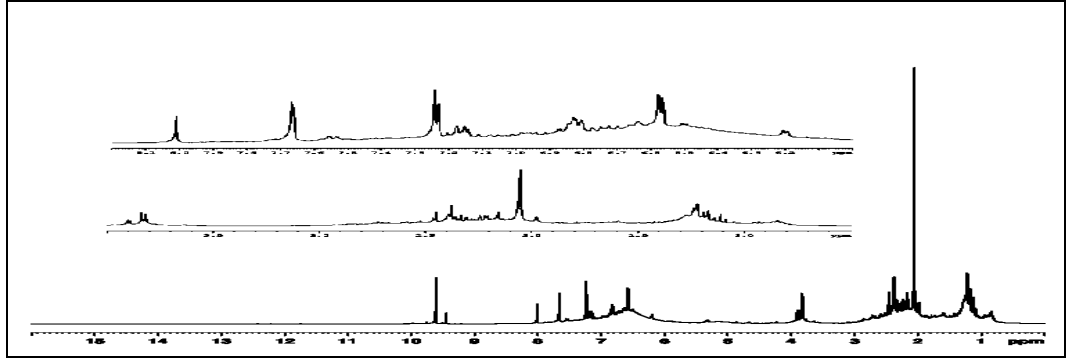
Şekil 6.23. MKYL'nın 500 °C'de pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait ¹H-NMR spektrumları a) Termal, b) FeCl₃ katalizörü, c) Na₂CO₃ katalizörü, d) K₂CO₃ katalizörü.

6.3.3.2. Sarıçam Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların ¹H-NMR Analiz Sonuçları

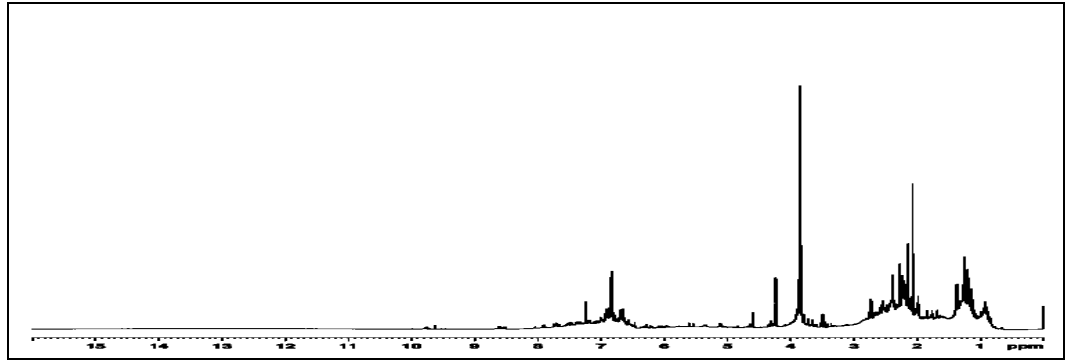
Şekil 6.24'te sarıçam odunu örneklerinin 500 °C sıcaklıkta termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların ¹H-NMR spektrumları verilmiştir. 6,5-9,0 ppm aralığında görülen pikler aromatlara ait olduğu belirtilebilir. 5-6,5 ppm aralığında fenolik ve olefinik yapılara ait pikler, 3,3-4,5 ppm aralığında görülen piklerin ise halka birleştiren metilen gruplarına ait olduğu söylenebilir. ¹H-NMR spektrumlarında 2,0-3,3 ppm aralıklarında gözlenen piklerin ise aromatik halkaya α konumunda CH₃, CH₂, CH protonlarına ait olduğu belirtilebilir. Yaklaşık 1,3 merkezli pikin ise aromatik halkaya β konumunda bağlı CH₃, CH₂, CH protonlarına ait olduğu söylenebilir. 9-10 ppm arasındaki pik tipik aldehit pikidir ve yalnızca FeCl₃ katalizörü varlığında elde edilen biyoyağlarda gözlenmiştir. Sarıçam odunundan elde edilen biyoyağların ağırlıklı olarak aromatik bileşikler içerdiği söylenebilir.



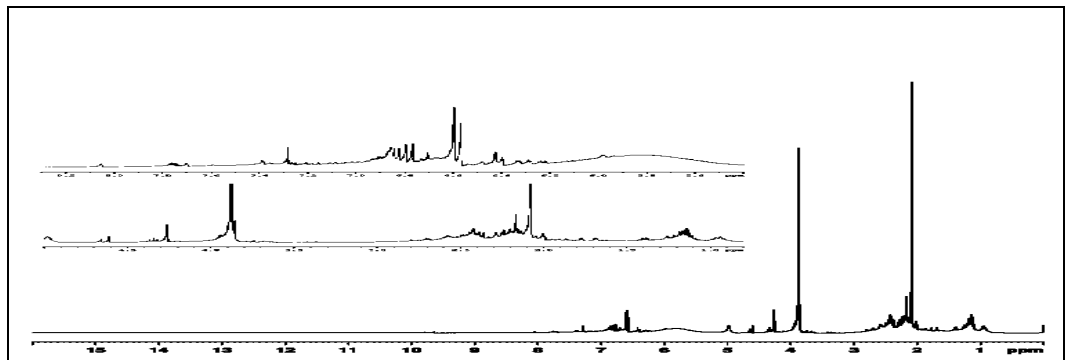
(a)



(b)



(c)

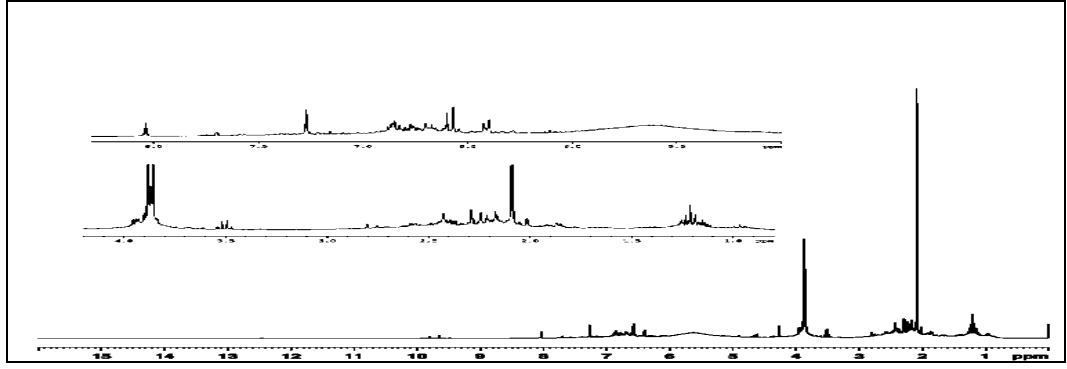


(d)

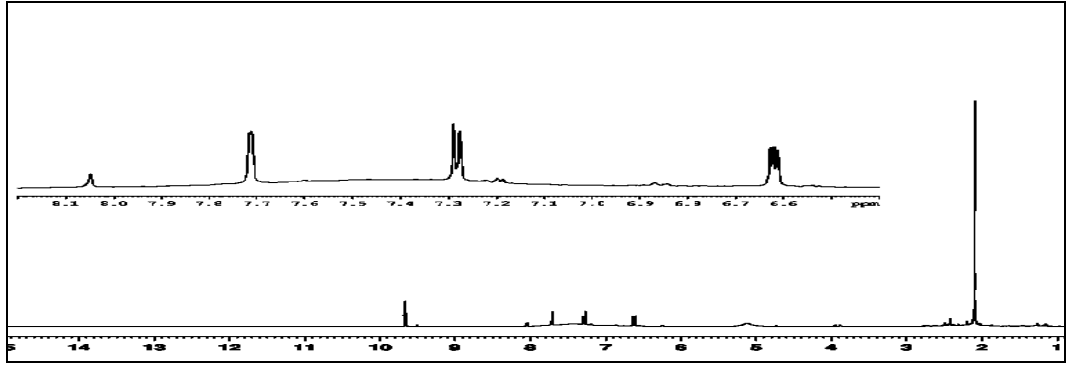
Şekil 6.24. Sarıçam odununun 500 °C'de pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait ^1H -NMR spektrumları a) Termal, b) FeCl_3 katalizörü, c) Na_2CO_3 katalizörü, d) K_2CO_3 katalizörü.

6.3.3.3. Kayın Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Biyoyağların ¹H-NMR Analiz Sonuçları

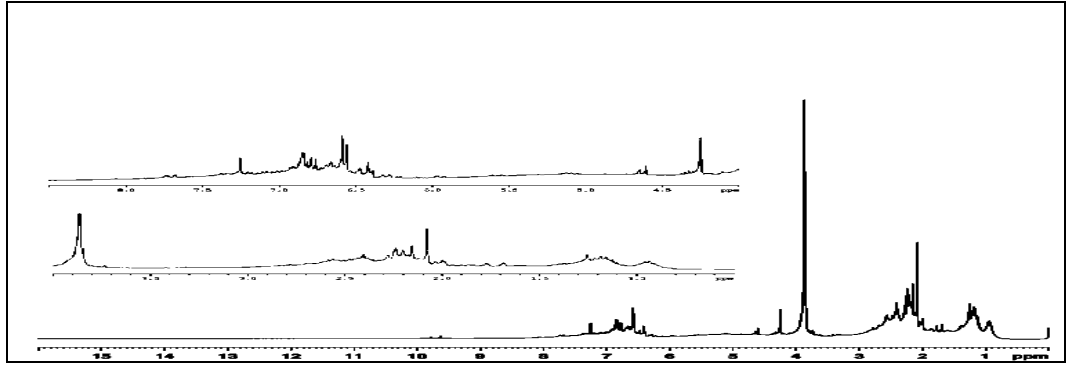
Şekil 6.25'te kayın odunu örneklerinin 500 °C sıcaklıkta termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların ¹H-NMR spektrumlarına göre; 5-6,5 ppm aralığında fenolik ve olefinik yapılara ait pikler, 3,3-4,5 ppm aralığında görülen piklerin ise halka birleştiren metilen gruplarına ait olduğu belirtilebilir. ¹H-NMR spektrumlarında 2-3,3 ppm aralıklarında gözlenen piklerin ise aromatik halkaya α konumunda CH₃, CH₂, CH protonlarına ait olduğu söylenebilir. Yaklaşık 1-1,6 ppm aralığında görülen pikin ise aromatik halkaya β konumunda bağlı CH₃, CH₂, CH protonlarına ait olduğu söylenebilir. Şekil 6.25-b'de 9-10 ppm aralığında oluşan pikin aldehitlere ait olduğu belirtilebilir. Kayın odununun termal ve katalizörlü ortamlarda pirolizinden elde edilen biyoyağlarda aromatik bileşiklerin baskın bileşikler olduğu söylenebilir.



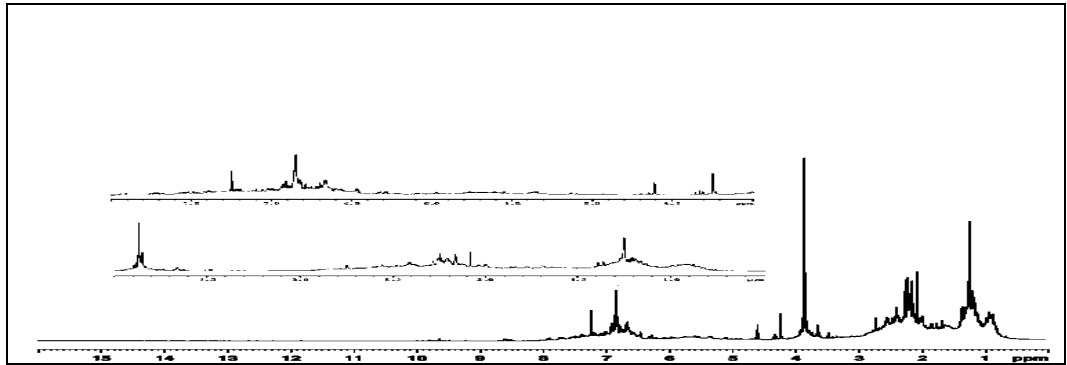
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.25. Kayın odununun 500 °C'de pirolizinden elde edilen biyoyağlara ait ^1H -NMR spektrumları a) Termal, b) FeCl_3 katalizörü, c) Na_2CO_3 katalizörü, d) K_2CO_3 katalizörü.

Hammaddelerin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların ¹H-NMR spektrumları birlikte değerlendirildiğinde; bazik tuzların katalitik etkisinde elde edilen biyoyağlarda termal piroliz ile kıyaslandığında fenolik veya olefinik grupların tüm hammadde kaynaklarında önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Aldehit protonuna ait pik yalnızca FeCl₃ katalizörü varlığında elde edilen biyoyağlarda tespit edilmiştir. ¹H-NMR analiz sonuçları GC-MS analiz sonuçlarını desteklemektedir. ¹H-NMR spektrum sonuçları daha önce yapılmış çalışmalarla uyum içerisindedir [149-152].

6.4. PİROLİZ SONUCU ELDE EDİLEN KATI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Bu bölümde hammaddelerin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin kül miktarı, elementel analizi ve FT-IR spektrumları verilmiştir.

6.4.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin Kül Miktarları

Hammaddelerin katalitik ve termal piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin ağırlıkça % kül miktarı Çizelge 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin kül analiz sonuçları (ağırlıkça %).

Biyokütle	Katalizör	Kül
MKYL	Termal	5,35
	FeCl ₃	13,36
	Na ₂ CO ₃	23,50
	K ₂ CO ₃	23,98
Sarıçam	Termal	0,41
	FeCl ₃	7,08
	Na ₂ CO ₃	16,76
	K ₂ CO ₃	15,30
Kayın	Termal	1,70
	FeCl ₃	9,28
	Na ₂ CO ₃	17,70
	K ₂ CO ₃	16,06

Çizelge 6.12’ye göre; hammaddelerin termal pirolizinden elde edilen katı ürünlere ait en düşük kül miktar % 0.41 ile sarıçam odunu örneklerinde tespit edilmiştir. En yüksek kül miktarı % 5,35 ile MKYL örneklerinde tespit edilmiştir. Amutio ve arkadaşları, çam

odununun hızlı pirolizinden elde edilen katı ürün içerisindeki külün ağırlıkça % 0,5 ile oldukça düşük miktarda olduğunu rapor etmişlerdir [153].

Termal ve katalitik piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerde kullanılan biyokütle kaynakları içerisinde en yüksek kül miktarı MKYL'nın K_2CO_3 katalizörü varlığında elde edilen katı üründe % 23,98 olarak tespit edilmiştir. Katalitik deneylerden elde edilen kül miktarlarının termal pirolizden yüksek olması eklenen katalizörlerin katı üründe kaldığının bir göstergesidir. Bazik tuzlar biyokütlenin pirolizinde katalizör olarak eklenebilir. Ancak elde edilen katı ürünün kül içeriğinde yüksek miktarda bazik tuz kalır. Bazik tuzların kül içinden geri kazanılması zordur [130].

6.4.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları

Bu bölümde MKYL, sarıçam ve kayın örneklerinin 500 °C'de termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analizi ve elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanan H/C, O/C molar oranları ve ÜİD'leri verilmiştir.

6.4.2.1. MKYL'nın Termal ve Katalitik Pirolizden Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları

MKYL örneklerinin 500°C'de termal ve katalitik piroliz ortamlarında elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri Çizelge 6.13'te verilmiştir.

Çizelge 6.13. MKYL'nın piroliz katı ürün elementel analizi, H/C, O/C molar oranları ve ÜİD sonuçları (ağırlıkça %, kkb).

MKYL	C	H	O ^a	N	S	H/C molar oranı	O/C molar oranı	ÜİD (MJ/kg)
Termal	80,66	2,71	12,24	4,16	0,23	0,40	0,11	28,97
FeCl ₃	75,68	2,37	17,20	4,69	0,06	0,37	0,12	25,90
Na ₂ CO ₃	79,34	2,54	15,08	2,81	0,23	0,38	0,14	27,77
K ₂ CO ₃	78,16	2,72	16,13	2,56	0,43	0,41	0,15	27,46

^aFarktan bulunmuştur.

ÜİD: Dulong formülünden hesaplanmıştır.

Çizelge 6.13'te görüldüğü gibi MKYL'nın termal piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünün karbon içeriği % 80,66 iken FeCl₃ katalizörü varlığında % 75,68'e

düşmüştür. Katı üründeki oksijen miktarları ise % 12,24-17,20 aralığında bir değişim göstermiştir. En düşük oksijen içeriği MKYL'nın termal pirolizinde % 12,24 olarak bulunmuştur. H/C molar oranlarında önemli bir değişim görülmez iken, en düşük O/C molar oranı 0,11 olarak termal pirolizde belirlenmiştir. En yüksek ÜID termal piroliz ortamında 28,97 MJ/kg olarak bulunmuştur.

6.4.2.2. Sarıçam Odununun Termal ve Katalitik Pirolizden Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları

Sarıçam odunu örneklerinin 500°C'de termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin karbon, hidrojen, oksijenin ağırlıkça yüzde dağılımı ile ÜID ve H/C, O/C molar oranlarının hesaplandığı elementel analiz sonuçları Çizelge 6.14'te verilmiştir.

Çizelge 6.14. Sarıçam odununun piroliz katı ürün elementel analizi, ÜID ve H/C, O/C molar oranları (ağırlıkça %, kkb).

Sarıçam	C	H	O ^a	N	H/C molar oranı	O/C molar oranı	ÜID (MJ/kg)
Termal	79,36	2,68	17,83	0,13	0,40	0,17	27,47
FeCl ₃	90,25	2,52	7,09	0,14	0,32	0,15	32,84
Na ₂ CO ₃	80,73	2,24	16,95	0,08	0,33	0,16	27,46
K ₂ CO ₃	86,95	2,75	10,05	0,25	0,38	0,09	31,52

^aFarktan bulunmuştur.

ÜID: Dulong formülünden hesaplanmıştır.

Çizelge 6.14'e göre sarıçam örneklerinin pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analizinde; kullanılan tüm katalizörlerin karbon içeriği termal pirolizden daha yüksek bulunmuştur. H/C molar oranı termal piroliz ortamında 0,40 iken, katalizör kullanımıyla H/C molar oranlarında düşüş tespit edilmiştir. ÜID'ler incelendiğinde; en yüksek ÜID'in FeCl₃ katalizörü varlığında elde edilen katı ürünlerde 32,84 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Sarıçam örneklerinin termal pirolizinden elde edilen katı ürünün ÜID'i ise 27,47 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

6.4.2.3. Kayın Odununun Termal ve Katalitik Pirolizden Elde Edilen Katı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları

Kayın odunu örneklerinin 500°C’de termal ve katalitik piroliz ortamlarında elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri Çizelge 6.15’te verilmiştir.

Çizelge 6.15. Kayın odununun piroliz katı ürün elementel analizi, ÜID ve H/C, O/C molar oranları (ağırlıkça %, kkb).

Kayın	C	H	O ^a	N	H/C molar oranı	O/C molar oranı	ÜID (MJ/kg)
Termal	84,10	2,50	13,12	0,28	0,35	0,12	29,65
FeCl ₃	88,80	2,50	8,43	0,27	0,33	0,07	32,03
Na ₂ CO ₃	85,09	2,54	12,17	0,20	0,35	0,11	30,22
K ₂ CO ₃	82,64	2,59	14,48	0,29	0,37	0,13	29,05

^aFarktan bulunmuştur.

ÜID: Dulong formülünden hesaplanmıştır.

Çizelge 6.15’te verilen kayın odunu örneklerinin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde; karbon içeriği termal piroliz ortamında % 84,10 iken en düşük karbon içeriği K₂CO₃ katalizörü varlığında % 82,64 olarak bulunmuştur. H/C molar oranları 0,33-0,37 aralığında ve birbirine yakın değerler tespit edilmiştir. Katı ürünlerin ÜID’leri karşılaştırıldığında en yüksek ÜID FeCl₃ katalizörü varlığında elde edilen katı üründe 32,03 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

MKYL, sarıçam ve kayın odununun 500°C’de termal ve katalitik piroliz ortamında elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri incelendiğinde; katalizörlerin katı ürünlerin elementel içeriğini değiştirdiği belirlenmiştir. Katı ürünlerin elementel içerikleri ile hammaddenin ve biyoyağların elementel içerikleri kıyaslandığında katı ürünlerde karbon miktarının belirgin bir şekilde arttığı oksijen miktarının ise düştüğü belirlenmiştir. Kim ve arkadaşları, kavak odunu örneklerinin farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Tüm deney şartlarında elde edilen katı ürünlerin karbon içeriğinin %80’den fazla olduğunu bildirmişlerdir [30].

Termal ve katalitik piroliz ortamlarında edilen katı ürünlerin H/C ve O/C molar oranları, hammadelerin H/C ve O/C molar oranları ile karşılaştırıldığında katı

ürünlerde H/C ve O/C molar oranlarında belirgin bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu oranların düşmesi katı ürünlerin katı yakıt olarak değerlendirilmesi durumunda önemli bir avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Katı ürünlerin H/C ve O/C molar oranları önceki çalışmalarla uyum içindedir [64, 153-155].

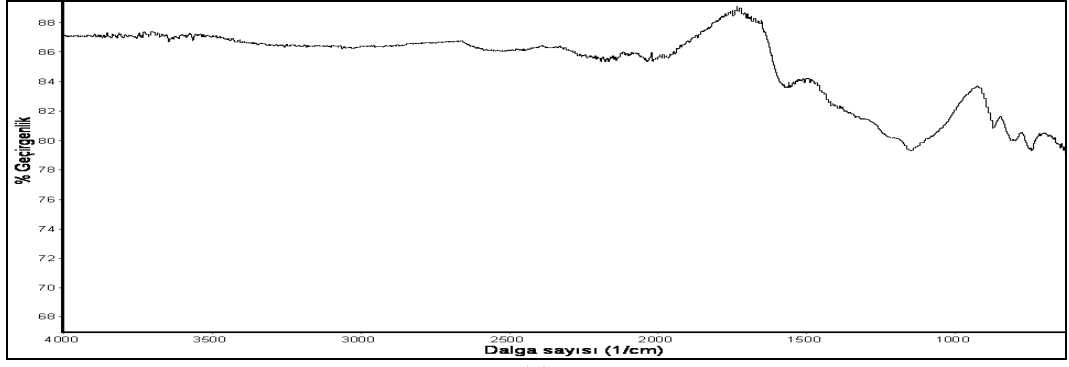
MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin ÜİD'leri 25,90-32,84 MJ/kg aralığında hesaplanmıştır. Hammaddelerin ÜİD'leri ile piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin ÜİD'leri karşılaştırıldığında ÜİD'lerinde önemli bir artış olduğu belirlenmiştir. Sarıçam ve kayın odunlarının termal pirolizinden elde edilen katı ürünlerin yüksek ısıl değerleri ve düşük kül miktarları ile doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca bu katı ürünler yüksek karbon içerikleri nedeniyle aktif karbon olarak da değerlendirilebilir. Kang ve arkadaşları, çam odununun pirolizinden elde edilen katı ürünün ÜİD'nin 26 MJ/kg olarak belirlenmiş ve enerji kaynağı olarak kullanılabilceği rapor edilmiştir [115].

6.4.3. Piroliz Sonucu Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları

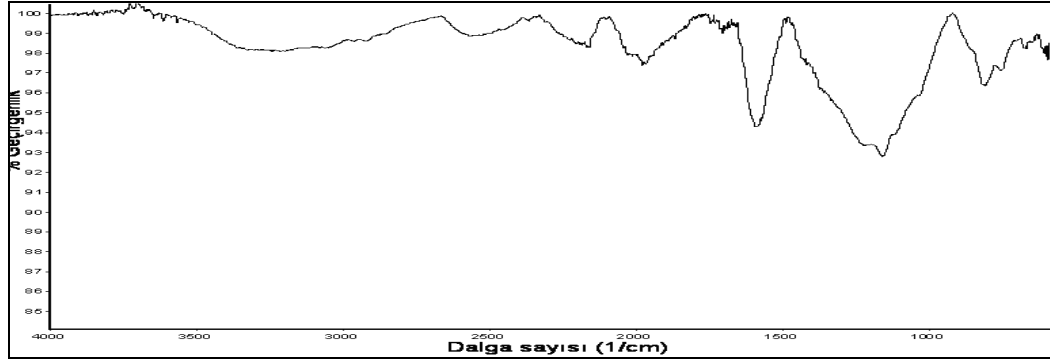
MKYL, sarıçam ve kayın odunu örneklerinin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerde bulunan fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları alınmıştır.

6.4.3.1. MKYL'nın Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları

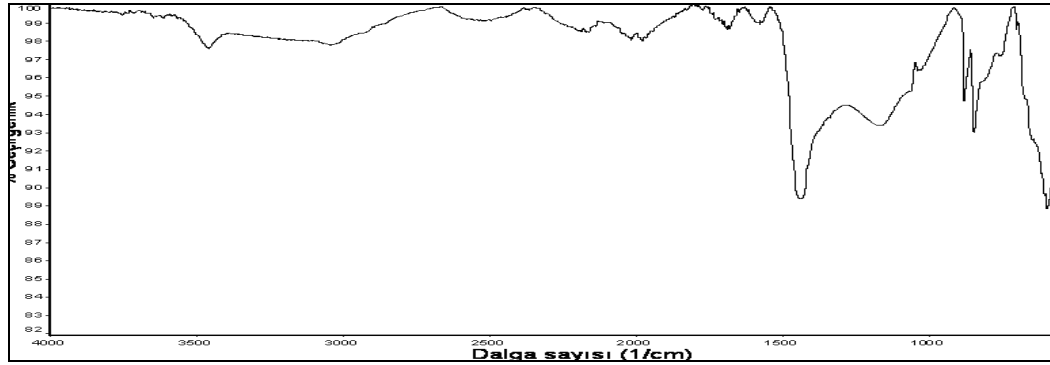
MKYL örneklerinin 500°C'de termal ve katalitik piroliz ortamlarında elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.26'da verilmiştir. Çizelge 6.16'da katı ürünlerin fonksiyonel grupları verilmiştir.



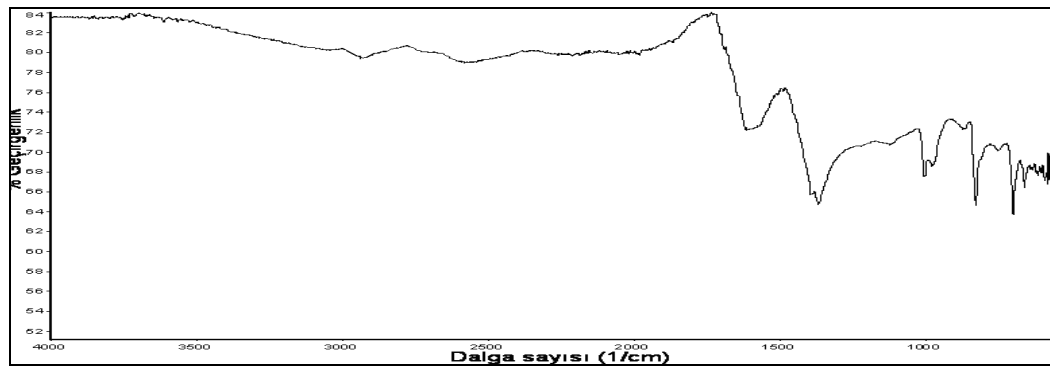
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.26. MKYL'nın 500 °C'de pirolizinden elde edilen katı ürünlere ait FT-IR spektrumları, a) Termal, b) FeCl₃ katalizörü, c) Na₂CO₃ katalizörü, d) K₂CO₃ katalizörü.

Şekil 6.26'da verilen MKYL'nın termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumlarında; 1650-1500 1/cm aralığında görülen piklerin C=C gerilim bandı aromatik yapılardan kaynaklandığı belirtilebilir. 1200-1000 1/cm arasında görülen şiddetli piklerin C-O gerilim bandı aromatik yapıların varlığını göstermektedir. 900-675 1/cm aralığında görülen piklerin ise aromatik yapılarda bulunan düzlem dışı C-H bükülme bandına ait olduğu söylenebilir.

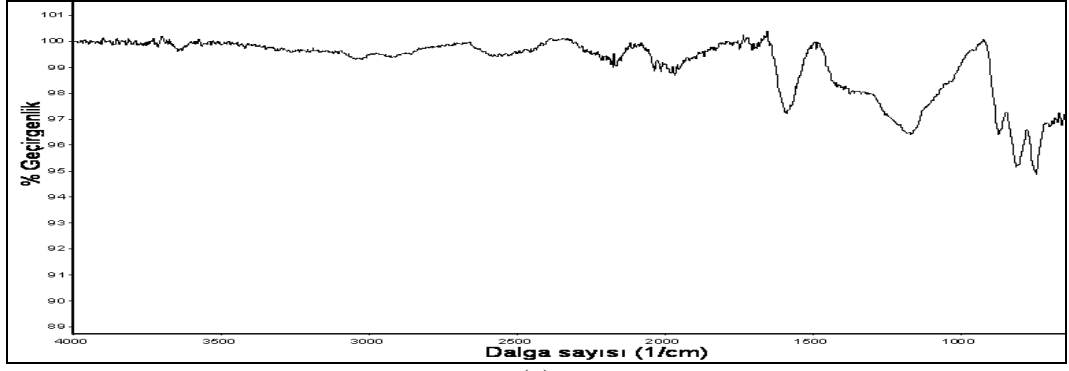
MKYL'nın termal pirolizden elde edilen katı ürün spektrumundan farklı olarak Na₂CO₃ ve K₂CO₃ katalizörleri varlığında elde edilen katı ürünlerin 1480-1420 1/cm aralığında oluşan C-H bükülme bantlarına ait şiddetli pikler dikkat çekmektedir. Bu piklerin alifatik yapılardan kaynaklandığı söylenebilir (Çizelge 6.16).

Çizelge 6.16. MKYL'nın termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları.

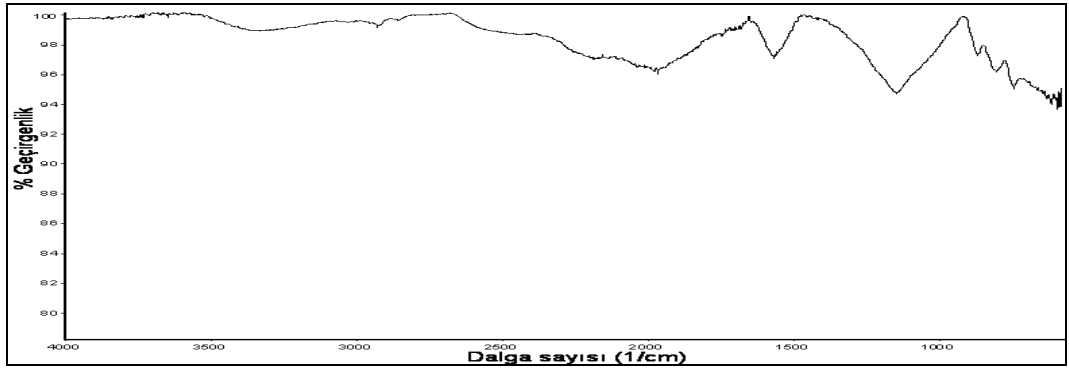
Dalga sayısı (1/cm)	Fonksiyonel gruplar	Atomik yapı ve gruplar	Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1569	1585	1577	1609
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	-	-	1439	1400
1200-1000	C-O gerilim bandı	Aromatik yapılar	1144	1156	1160	1120
900-675	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	880	805	876	829

6.4.3.2. Sarıçam Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları

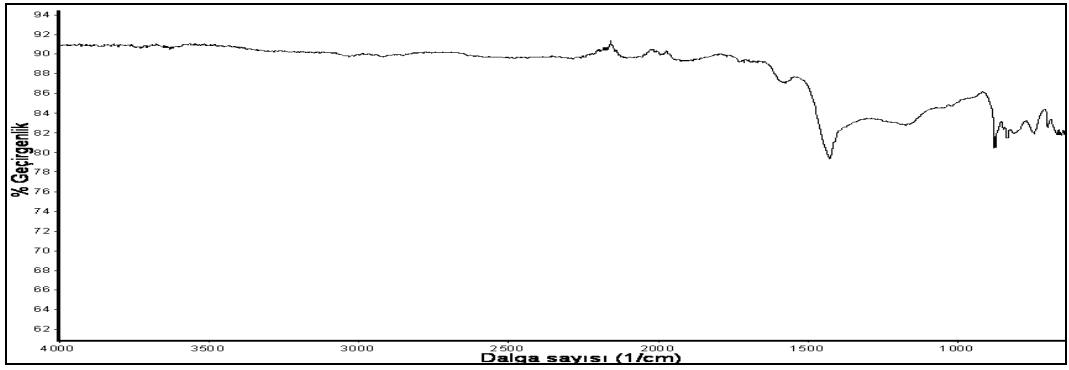
Sarıçam odununun 500°C'de termal ve katalitik piroliz ortamlarında elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.27'de verilmiştir. Çizelge 6.17'de ise FT-IR analiz sonuçları verilmiştir.



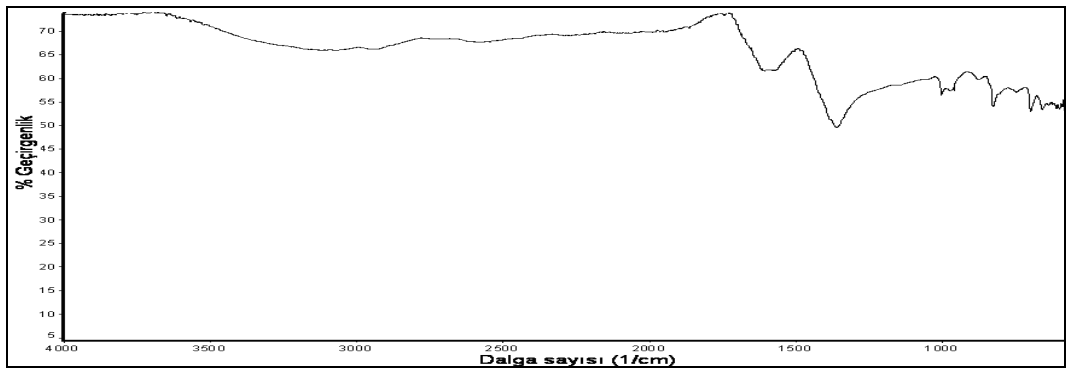
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.27. Sarıçam odununun 500 °C’de pirolizinden elde edilen katı ürünlere ait FT-IR spektrumları, a) Termal, b) FeCl₃ katalizörü, c) Na₂CO₃ katalizörü, d) K₂CO₃ katalizörü.

Şekil 6.27-a’da verilen sarıçam odununun termal pirolizinden elde edilen katı ürünün spektrumu incelendiğinde; 1581 1/cm de görülen pikin C-C doymamış bağ esnemelerinden aromatik C=C titreşimlerine ait olduğu, 1167 1/cm’deki şiddetli pikin aromatik C-O titreşimlerinden kaynaklandığı belirtilebilir. 900-675 1/cm aralığında görülen piklerin ise aromatik yapılarda bulunan düzlem dışı C-H bükülme bandına ait olduğu söylenebilir.

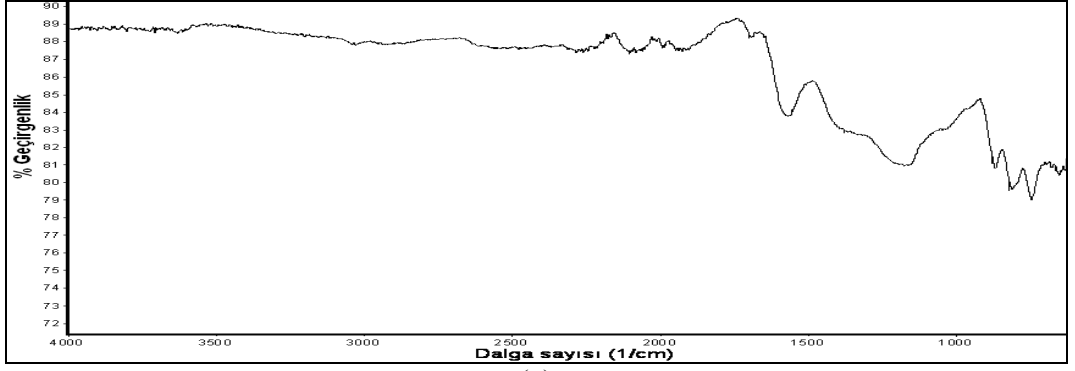
Sarıçam odununun Na₂CO₃ ve K₂CO₃ katalizörleri varlığında pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde termal ve FeCl₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları benzer piklere sahip oldukları belirlenmiştir. Bazik katalizörler varlığında elde edilen katı ürünlerin 1480-1420 1/cm aralığında görülen şiddetli piklerin karbonhidratlardaki C-H grubundan kaynaklandığı söylenebilir (Çizelge 6.17).

Çizelge 6.17. Sarıçam odununun termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları.

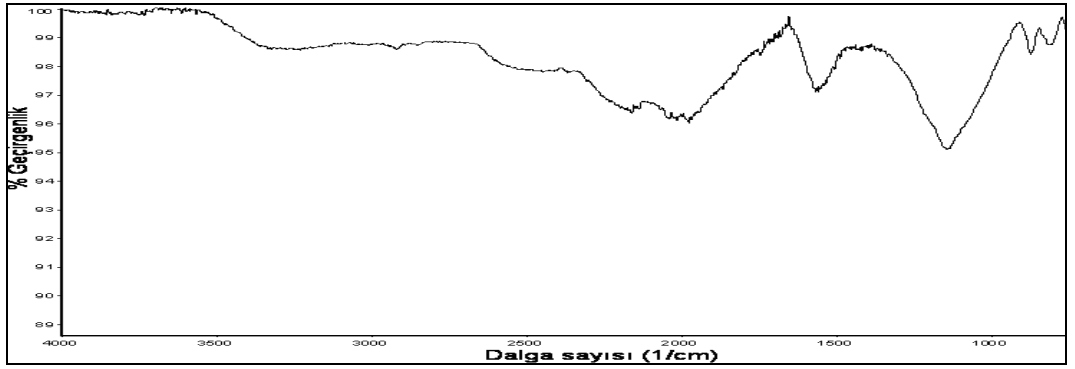
Dalga sayısı (1/cm)	Fonksiyonel gruplar	Atomik yapı ve gruplar	Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1581	1565	1573	1609
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	-	-	1427	1364
1200-1000	C-O gerilim bandı	Aromatik yapılar	1167	1144	1171	1002
900-675	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	872	868	888	833

6.4.3.3. Kayın Odununun Termal ve Katalitik Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları

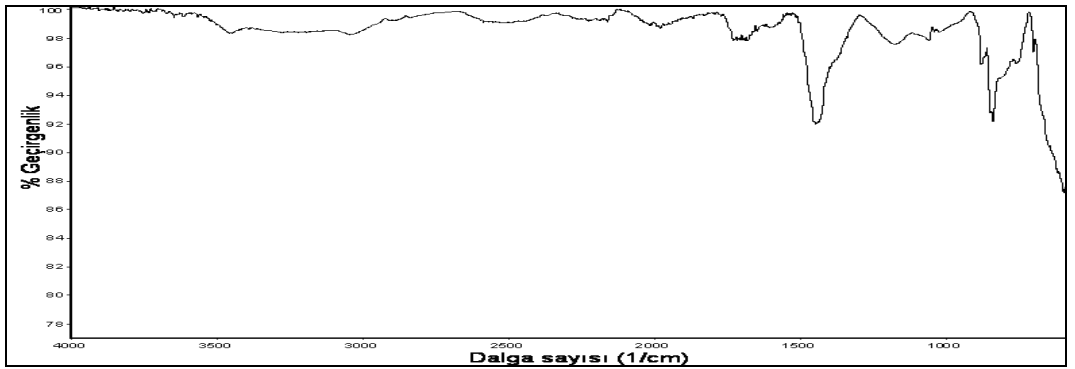
Kayın odununun termal ve katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 1650-1500 1/cm aralığındaki pik aromatikliği, 1480-1420 1/cm civarındaki bulunan pikler alifatik C-H gerilmesi alifatik yapılardan kaynaklandığı söylenebilir. 1200-1000 1/cm arasında görülen şiddetli pikler ise aromatik C-O gerilim bandından kaynaklanmaktadır.(Şekil 6.28).



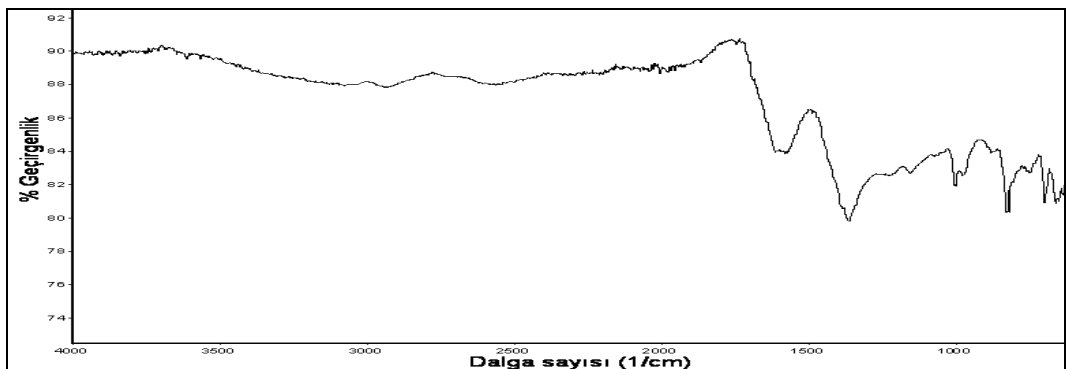
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.28. Kayın odununun 500 °C’de pirolizinden elde edilen katı ürünlere ait FT-IR spektrumları, a) Termal, b) FeCl₃ katalizörü, c) Na₂CO₃ katalizörü, d) K₂CO₃ katalizörü.

Çizelge 6.18. Kayın odununun termal ve katalitik pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları.

Dalga sayısı (1/cm)	Fonksiyonel gruplar	Atomik yapı ve gruplar	Termal	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1569	1553	1676	1581
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	-	-	1447	1360
1200-1000	C-O gerilim bandı	Aromatik yapılar	1175	1144	1171	1156
900-675	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	888	876	833	813

MKYL, sarıçam ve kayın örneklerinin pirolizinden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları birlikte değerlendirildiğinde; katı ürünlerin benzer piklere sahip olduğu belirlenmiştir. Katı ürünlerin FT-IR spektrumu ile hammaddelerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında ise katı ürünlerin fonksiyonel gruplarında değişimler olduğu belirlenmiştir. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları daha sade bir görünümündedir. Hammaddelerin FT-IR spektrumlarında 3400-3200 1/cm arasında oluşan O-H titreşim bandına, 2950-2800 1/cm arasında görülen C-H gerilim bandına ve 1770-1650 1/cm civarında görülen C=O gerilim bandına piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerde rastlanmamıştır. Bu sonuç, piroliz sonunda kömürleşmiş olan katı ürünün karbon içeriğindeki artışın bir göstergesi olarak yorumlanabilir [156]. FT-IR spektrum sonuçları daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir [98,157,158].

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, MKYL, sarıçam ve kayın odunlarının talaşları biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Farklı piroliz sıcaklıklarında termal ve katalitik pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ve katı ürünlerin kimyasal özellikleri incelenmiştir.

Biyokütle çeşidinin piroliz ürün verimleri üzerine etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir. Aynı piroliz şartlarında elde edilen piroliz ürün verimleri biyokütleye bağlı olarak değişim göstermiştir. Bu değişim, biyokütlelerin farklı ekstraktif madde, selüloz, hemiselülozlar ve lignin oranlarına sahip olması ile açıklanabilir.

Piroliz ürün verimlerini etkileyen önemli parametrelerden birisi de sıcaklıktır. Piroliz deneylerinde sıcaklık artışıyla birlikte tüm biyokütle kaynaklarından elde edilen sıvı ve gaz ürün veriminin arttığı, katı ürün veriminin ise azaldığı belirlenmiştir.

Hammaddelerin katalitik piroliz verimleri ile termal piroliz verimleri kıyaslandığında kullanılan tüm biyokütle kaynaklarında katalizörlerin sıvı ürün verimini azalttığı tespit edilmiştir.

Termal ve katalitik piroliz sonucu elde edilen biyoyağların elementel analiz sonuçlarına göre; hammaddelerin karbon içeriği yaklaşık % 45 iken termal piroliz sonunda elde edilen biyoyağların karbon içeriği % 50-54 aralığında bulunmuştur. $FeCl_3$ 'ün katalitik etkisinde elde edilen biyoyağların karbon içeriği ise % 47-55 aralığında değişmektedir. Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalizörleri varlığında elde edilen biyoyağların karbon oranı ise % 58-69 aralığındadır. Bazik tuzların varlığında elde edilen biyoyağların karbonca zengin olduğu söylenebilir.

Hammaddelerin termal pirolizinden elde edilen biyoyağlarda en düşük oksijen miktarı MKYL'da % 38,93 olarak tespit edilmiştir. Sarıçam odununun Na₂CO₃ katalizörü varlığında pirolizinden elde edilen biyoyağda oksijen miktarının % 23,19'e kadar düştüğü belirlenmiştir. Bazik tuzların katalizör olarak kullanımının karbon içeriğini arttırdığı, oksijen içeriğini ise % 35-40 oranında azalttığı tespit edilmiştir. Bazik tuzların biyoyağlardan oksijenin uzaklaştırılmasında etkili olduğu sonucuna varılabilir.

Biyoyağ içerisinde hidrojen miktarı azaldıkça aromatik bileşenlerin miktarı artmaktadır Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm katalizörlerin biyoyağların H/C molar oranını düşürdüğü belirlenmiştir.

Deneylerde kullanılan üç biyokütle kaynağında da bazik katalizörler biyoyağların O/C molar oranlarını düşürmüştür. O/C molar oranının düşmesi biyoyağların içeriğindeki oksijenin uzaklaştığının ve ÜİD'lerinin arttığı bir göstergesidir.

Termal pirolizden elde edilen biyoyağların ÜİD'leri ile hammaddelerin ÜİD'leri karşılaştırıldığında; % 25 ile % 40 arasında bir artış olduğu belirlenmiştir. Bazik katalizörlerin varlığında elde edilen biyoyağların ÜİD'leri ile hammaddelerin ÜİD'leri karşılaştırıldığında ise; % 75 ile % 100 arasında bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bazik tuzların biyoyağların ÜİD'lerini arttırdığı sonucuna varılabilir.

GC-MS analiz sonuçlarına göre seçilen biyokütlelerin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağlar; fenol, keton, alkol, asit ve ester benzen, alkan ve diğer çeşitli hidrokarbonları içerdiği belirlenmiştir. Termal ve bazik tuzların katalitik etkisinde gerçekleşen bütün deneylerden elde edilen biyoyağların içeriğinde fenolik bileşiklerin baskın bileşikler olduğu tespit edilmiştir. Bazik katalizörlerin biyoyağlardaki fenolik bileşiklerin verimini arttığı belirlenmiştir.

Biyoyağlarda içerik açısından en önemli farkı bir Lewis asidi olan FeCl₃ katalizörü göstermiştir. FeCl₃ katalizörü varlığında elde edilen biyoyağların önemli miktarda furfural içerdiği belirlenmiştir. FeCl₃ katalizörünün aldehitlerin oluşumuna yol açtığı sonucuna varılabilir.

Kullanılan katalizörlerin piroliz sıvı ürün verimine çok önemli bir etkisi olmamakla birlikte kullanılan katalizörlerin piroliz ortamında yarattıkları pH farklılıklarından dolayı sıvı ürünün kimyasal bileşiminde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Na_2CO_3 ve K_2CO_3 gibi bazik tuzların kullanılması elde edilen sıvı ürünlerin özelliklerinde iyileşme sağlamıştır. Bazik tuzların biyokütleden enerji üretiminde katalizör olarak kullanılması önerilebilir. Biyokütlenin pirolizinde hedeflenen ürün özellikleri dikkate alınarak katalizör seçimi yapılabilir.

Biyoyağların $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçlarına göre, biyoyağların ağırlıklı olarak aromatik, alifatik ve olefinik bileşikler içerdiği belirlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçları GC-MS sonuçlarını desteklemektedir.

Seçilen tüm biyokütle kaynaklarından elde edilen biyoyağların benzer özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Odun esaslı kompozit malzeme olan MKYL'nın gerek termal gerekse katalitik pirolizinde sarıçam ve kayın odunlarının piroliz davranışları ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünler kolay taşınabilir, depolanabilir olması ve hammaddelerinden daha yüksek ısı değere sahip olması nedeniyle kimyasal hammadde olarak ve/veya iyileştirildikten sonra yakıt olarak kullanılabilir.

Tüm hammadde kaynaklarının katalitik piroliz deneylerden elde edilen katı ürünlerin kül miktarları termal piroliz deneylerinden elde edilen katı ürünlerin kül miktarlarından yüksek bulunmuştur. Bu durum eklenen katalizörlerin katı üründe kaldığının bir göstergesidir.

Piroliz sonucu elde edilen katı ürünler zengin ÜİD'leri, yüksek karbon içeriği ve düşük oksijen içeriği ile katı yakıt olarak ya da çevre uygulamalarında atık suların arıtılmasında absorbent olarak kullanılabilir.

Termal ve katalitik piroliz sonucunda elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları, hammaddelerin FT-IR spektrumları ile karşılaştırıldığında katı ürünlerin fonksiyonel gruplarında değişimler olduğu görülmektedir. 3400-3200 $1/\text{cm}$ arasında görülen O-H

titreşim bandına katı ürünlerde rastlanmamaktadır. Piroliz sonrası karbon ağırlıklı bir katı ürün oluştuğu sonucuna varılabilir.

Bu çalışmanın sonuçları; mobilya ve ağaç işleri endüstrisinin en önemli atığı olan odun ve odun esaslı kompozit malzeme talaşlarının termal ve katalitik pirolizi ile yakıtlara ve/veya değerli kimyasal maddelere dönüşümünün uygulanabilir bir teknoloji olduğunu göstermiştir. Uygun dönüşüm yöntemleri ile bu atıkların yakın gelecekte enerji talebinin bir kısmını karşılayabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda endüstriyel boyutta bir reaktörde farklı katalizörler ve biyokütle kaynakları kullanılarak piroliz araştırmalarına devam edilecektir. Ayrıca piroliz yöntemiyle elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin kullanımının yaygınlaştırılmasının ülke ekonomisine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, “TMMOB enerji raporu”, *TMMOB, Ankara*, 8-10 (2006).
2. Inderwildi, O. R. and King, D. A., “Quo vadis biofuels?”, *Energy & Environmental Science*, 2 (4): 343-346 (2009).
3. Calkins, M., “Materials for sustainable sites”, *John Wiley & Sons Inc.*, Hoboken, New Jersey, 14-24 (2009).
4. Karaosmanoğlu, F., “Biyoyakıt teknolojisi ve İTÜ araştırmaları”, *İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi*, İstanbul, 110-125 (2006).
5. Kantarelis, E. and Zabaniotou, A., “Valorization of cotton stalks by fast pyrolysis and fixed bed air gasification for syngas production as precursor of second generation biofuels and sustainable agriculture”, *Bioresource Technology*, 100 (2): 942-947 (2009).
6. Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. ve Kurt, R., “Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi”, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 13 (19): 63-75 (2011).
7. Spivey, J. J. and Egbebi, A., “Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas”, *Chemical Society Reviews*, 36 (9): 1514-1528 (2007).
8. McKendry, P., “Energy production from biomass (part II) conversion technologies”, *Bioresource Technology*, 83 (2): 147-154 (2002).
9. Bridgewater, A. V., “Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1-2): 3-22 (1999).
10. Qi, W. Y, Hu, C. W., Li, G. Y., Guo, L. H., Yang, Y., Luo, J., Miao, X. and Du, Y., “Catalytic pyrolysis of several kinds of bamboos over zeolite NaY”, *Green Chemistry*, 8 (2): 183-190 (2006).
11. Goyal, H. B., Seal, D. and Saxena, R. C., “Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2): 504-517 (2008).

12. Nakai, T., Kartal, S. N., Hata, T. and Imamura, Y., "Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency", *Building and Environment*, 42 (3): 1236-1241 (2007).
13. Scott, D. S., Piskorz, J. and Radlein, D. A. G., "Pyrolysis of agricultural and forest wastes", *Emerging Technologies for Materials and Biomass*, 24: 422-436 (1992).
14. Horne, P. A. and Williams, P. T., "Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass", *Fuel*, 75 (9): 1051-1059 (1996).
15. Alma, M. H., Yoshioka, M., Yao, Y. and Shiraishi, N., "Preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid (HCl) as a catalyst", *Wood Science and Technology*, 30 (1): 39-47 (1995).
16. Alma, M. H., Yoshioka, M., Yao, Y. and Shiraishi, N., "Preparation of sulfuric acid-catalyzed phenolated wood resin", *Wood Science and Technology*, 32 (4): 297-308 (1998).
17. Şensöz, S., Angın, D. ve Demiral, İ., "Kızılçam odun kabuğunun pirolizi ve ürünlerinin incelenmesi", *Yenilebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, İzmir, 147-151 (2001).
18. Şenöz, S., "Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions", *Bioresource Technology*, 89 (3): 307-311 (2003).
19. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y., "Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment", *Fuel*, 84 (7-8): 875-884 (2005).
20. Adam, J., Blazso, M., Meszaros, E., Stöcker, M., Nilsen, M. H., Bouzga, A., Hustad, J. E., Gronli, M. and Oye, G., "Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts", *Fuel*, 84 (12-13): 1494-1502 (2005).
21. Wang, J., Zhang, M., Chen, M., Min, F., Zhang, S., Ren, Z. and Yan, Y., "Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass", *Thermochimica Acta*, 444 (1): 110-114 (2006).
22. Yılgin, M., Deveci, D. N. ve Pehlivan, D., "Odunun flash pirolizi" 3. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi*, Mersin, 1-4 (2005).
23. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. and Zheng, C., "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*, 86 (12-13): 1781-1788 (2007).
24. Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M. and Murzin, D. Y., "Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure", *Fuel*, 87 (12): 2493-2501 (2008).

25. Chen, M., Wang, J., Zhang, M., Chen, M., Zhu, X., Min, F. and Tan, Z., "Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82 (1): 145-150 (2008).
26. Ertaş, M. and Alma, H. M., "Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor characterization of bio-oil and bio-char", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88 (1): 22-29 (2010).
27. Wang, Z., Wang, F., Cao, J. and Wang, J., "Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst", *Fuel Processing Technology*, 91 (8): 942-950 (2010).
28. Heo, S. H., Park, H. J., Park, Y.-K., Ryu, C., Suh, D. J., Suh, Y.-W., Yim, J.-H. and Kim, S.-S., "Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed", *Bioresource Technology*, 101 (1): 91-96 (2010).
29. Gerçel, H. F., "Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. by slow pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92 (1): 233-238 (2011).
30. Kim, K. H., Eom, I. Y., Lee, S. M., Choi, D., Yeo, H., Choi, I. and Choi, J. W., "Investigation of physicochemical properties of biooils produced from yellow poplar wood (*Liriodendron tulipifera*) at various temperatures and residence times", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92 (1): 2-9 (2011).
31. Saxena, R. C., Adhikari, D. K. and Goyal, H. B., "Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (1): 167-178 (2009).
32. Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J. and Yang, Z., "Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78 (2): 438-444 (2007).
33. Tsai, W. T., Lee, M. K. and Chang, Y. M., "Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions", *Bioresource Technology*, 98 (1): 22-28 (2007).
34. Basu, P., "Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory", *Academic Press is an imprint of Elsevier*, USA, 75-78 (2010).
35. 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).
36. Doğu, D., Koç, H. K., As, N., Atik, C., Aksu, B. ve Erdinler, S., "Türkiye'de yetişen endüstriyel öneme sahip ağaçların temel kimlik bilgileri ve kullanıma yönelik genel değerlendirme", *İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, 51 (2): 69-84 (2001).
37. Eroğlu, H., "Lif levha endüstrisi ders notları", *K.T.Ü. Orman Fakültesi*, Trabzon, 25-58 (1988).

38. Hafizoğlu, H., “Orman ürünleri kimyası ders notları”, Odun Kimyası, **K.T.Ü. Orman Fakültesi**, Trabzon, 1(52): 4-11, 22-82 (1982).
39. Kuduban, E., “Anadolu kestanesi (*Castanea sativa* Mill.) odun ve kabuğunun kimyasal bileşimi”, Yüksek Lisans Tezi, **K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon, 8-47 (1996).
40. Fengel, D. and Wegener, G., “Wood chemistry”, **Walter de Gruyter**, New York, 613-615 (1984).
41. Bozkurt, Y. ve Erdin, N., “Odun anatomisi”, **İ.Ü. Orman Fakültesi**, İstanbul, 68-69 (1992).
42. Akgün, H. C., “Anadolu kestanesi odununun kimyasal bileşimi ve kağıt yapımına uygunluğu”, Yüksek Lisans Tezi, **Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Bartın, 12-74 (2005).
43. Kırıcı, H., “Kağıt hamuru endüstrisi ders notları”, **K.T.Ü. Orman Fakültesi**, Trabzon, 6-80 (2000).
44. Eroğlu, H. ve Usta, M., “Lif levha üretim teknolojisi”, **K.T.Ü. Orman Fakültesi**, Trabzon, 30-34, (2000).
45. Bozkurt, Y. ve Göker, Y., “Fiziksel ve mekanik ağaç teknolojisi”, **İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları**, İstanbul, 30-36 (1997).
46. Hagermann, A. E., “Tannin handbook”, **Hagerman Laboratory**, Miami University, Oxford, 10-16 (2002).
47. Aslan, S., “Ağaç dendrolojisi ve odun anatomisi”, **Ufuk Ofset**, Ankara, 152-154 (1994).
48. Gürboy, B., Bayramoğlu, M. ve Koçer, S., “Türkiye’de lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak kavağın biyoetanol potansiyelinin değerlendirilmesi”, **7. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu**, 181-186 (2008).
49. Hafizoglu, H. and Usta, M., “Chemical composition of coniferous wood species occurring in Turkey”, **Holz als Roh-und Werkstoff**, 63 (2): 83-85 (2005).
50. Tutuş, A., Kurt, R., Alma, M. H. ve Meriç, H., “Sarıçam odununun kimyasal analizi ve termal özellikleri”, **3. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi**, 5: 1845-1851 (2010).
51. Malkoçoğlu, A. K., “Doğu kayını (*Fagus orientalis* L.) odununun teknolojik özellikleri”, Doktora Tezi, **K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon, 12-84 (1994).
52. Bozkurt, Y., “Odun anatomisi”, **İ.Ü. Orman Fakültesi**, İstanbul, 4-48 (1992).

53. Merev, N., “Odun anatomisi”, Doğu Karadeniz Bölgesindeki doğal angiospermae taksonlarının odun anatomisi, *K.T.Ü. Orman Fakültesi*, Trabzon, 1 (189,27): 8-96 (1998).
54. As, N., Koç, K. H., Doğu, D., Atik, C., Aksu, B. ve Erdenler, S., “Türkiye’de yetişen endüstriyel öneme sahip ağaçların anatomik, fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri”, *İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, 51(1): 71-88 (2001).
55. Burdurlu, E., “Ahşap kökenli kaplama ve levha üretim kullanım teknolojisi”, *Bizim Büro Basımevi*, Ankara, 201-258 (1994).
56. Nemli, G., Kalaycıoğlu, H. and Alp, T., “Suitability of date Palm (Phoenix dactylifera) for particle board production”, *Holz als Roh und Werkstoff*, 59 (6): 411-412 (2001).
57. Furness, D. T., Hoggett, L. A. and Judd, S. J., “Thermochemical treatment of sewage sludge”, *Water and Environment Journal*, 14 (1): 57-65 (2000).
58. İnternet: Orman Genel Müdürlüğü, “Biomass”, <http://www.ogm.gov.tr>. (2010).
59. Akgül, M., “Biyokütlenin yakıt potansiyeli olarak değerlendirilmesi”, *TMMOB, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildirileri*, Kayseri, 53-104 (2003).
60. Savage, P. E., Levine, R. B., and Huelsman, C. M., “Hydrothermal processing of biomass”, Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, Edited by Mark Crocker, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK., 1: 192-220 (2010).
61. Ar, F. F., Akdağ, N. F., Malkoç, Y. ve Çalışkan, M., “Biyokütle enerjisi ve biyomotorin”, *TMMOB, Türkiye 4. Enerji Sempozyumu Bildirileri*, 583-594 (2003).
62. Önal, E., “Farklı biyokütlelerin ve bunların sentetik polimerlerle birlikte pirolizi, elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 31-47 (2007).
63. Williams, P. T. and Besler, S., “Influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass”, *Renewable Energy*, 7 (3): 233-250 (1996).
64. Wang, Z., Cao, J. and Wang, J., “Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84 (2): 179-184 (2009).
65. Bridgwater, A. V. and Grassi, G., “Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization”, *Elsevier Applied Science*, 2: 489-496 (1991).

66. Bridgwater, A. V., Meier, D. and Radlein, D., "An overview of fast pyrolysis of biomass", *Organic Geochemistry*, 30 (12): 1479-1493 (1999).
67. Açıkgöz, C., Onay, O. and Koçkar, O. M., "Fast pyrolysis of linseed: Product yields and compositions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2): 417-429 (2004).
68. Zhang, S., Yan, Y., Li, T. and Ren, Z., "Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass", *Bioresource Technology*, 96 (5): 545-550 (2005).
69. Bridgwater, A. V., "Biomass fast pyrolysis", *Thermal Science*, 8 (2): 21-49 (2004).
70. Yanık, J., Kornmayer, C., Sağlam, M. and Yüksel, M., "Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products", *Fuel Processing Technology*, 88 (10): 942-947 (2007).
71. Yaman, S., "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks", *Energy Conversion and Management*, 45 (5): 651-671 (2004).
72. Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X. and Yang, H., "Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor", *Energy and Fuels*, 21 (4): 2398-2407 (2007).
73. Bridgwater, A. V., "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass", *Chemical Engineering Journal*, 91 (2-3): 87-102 (2003).
74. Gani, A. and Naruse, I., "Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass", *Renewable Energy*, 32 (4): 649-661 (2007).
75. Elliott, D. C., "Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils in pyrolysis oils from biomass", *American Chemical Society Publications*, 6: 55-65 (1988).
76. Bridgwater A. V., Toft A. J. and Brammer J. G., "A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 (3): 181-248 (2002).
77. Sadaka, S., "Pyrolysis", *Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies*, Iowa State University, Nevada, 2-22 (2009).
78. Blackadder, W. H. and Rensfelt, E., "Synthesis gas from wood and peat-themino process, thermochemical processing of biomass", *I. E.C. Conference*, UK, 137-149 (1984).

79. Sutton, D., Kelleher, B. and Ross, J. R. H., "Review of literature on catalysts for biomass gasification", *Fuel Processing Technology*, 73 (3): 155-173 (2001).
80. Ertaş, M., Alma, H. M. ve Fidan, S. M., "Defne atıklarından piroliz metodu ile sentetik sıvı yakıt üretimi", *7. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, 249-258 (2008).
81. Poncsak, S., Kocaefe, D., Bouazara, M. and Pichette, M., "Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*)", *Wood Science and Technology*, 66 (1): 39-49 (2005).
82. Taşar, Ş., Erşen, T., Duranay, N. ve Yılmaz, M., "Farklı odun türlerinin izotermal olmayan şartlarda piroliz kinetiğinin incelenmesi", *6. International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, Elazığ, Turkey, 179-184 (2011).
83. Shafizadeh, F., "The chemistry of pyrolysis and combustion", *The Chemistry of Solid Wood*, Advances in Chemistry Series, Edited by Rowell, R.M., *American Chemical Society*, Washington DC, 207 (13): 489-530 (1984).
84. Williams, P. T. and Besler, S., "The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor", *Fuel*, 73 (2): 151-159 (1992).
85. MKYL Teknik Kataloğu, *Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.*, 1-6 (2011).
86. American Society for Testing and Materials, "Standart test method for direct moisture content measurement of wood and wood-base materials", *ASTM Standards D 4442-92*, Easton, M. D., USA (1997).
87. American Society for Testing and Materials, "Standart test method for ash in wood", *ASTM Standards D-1102-84*, Easton, M. D., USA (1983).
88. American Society for Testing and Materials, "Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel", *ASTM Standards E-897-88*, Easton, M. D., USA (2004).
89. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, "Solvent extractives of wood and pulp", *TAPPI T 204 cm-97*, Tappi Pres, Atlanta, GA, USA (1997).
90. Wise, L. E. and John, E. C., "Wood chemistry", *Reinhold Publication Co*, New York, U.S.A., 1-2: 1330 (1952).
91. Rowell, R. M., Pettersen, R., Han, J. S., Rowell, J. S. and Tshabalala, M. A., "Handbook of wood chemistry and wood composites", *CRC Press*, 487 (2005).

92. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, “Acid-insoluble lignin in wood and pulp”, *TAPPI T 222 om-02*, Tappi Pres, Atlanta, GA, U.S.A. (2002).
93. İnternet: Merck Chemicals, “Kimyasallar”, <http://www.merck-chemicals.com.tr>. (2011).
94. American Society for Testing and Materials, “Standart test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal”, *ASTM Standarts D 3174-04*, Easton, M. D., USA (2004).
95. Girods, P., Dufour, A., Rogaume, Y., Rogaume, C. and Zoulalian, A., “Comparison of gasification and pyrolysis of thermal pre-treated wood board waste”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (1-2): 171-183 (2009).
96. Gürkahraman, M. ve Pehlivan, D., “Odunun sabit yatak ve atmosferik şartlarda ekstraksiyonu”, *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 23 (4): 239-250 (1999).
97. Pandey, K. K. and Pitman, A. J., “FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52 (3): 151-160 (2003).
98. Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Chan, W. G. and Hajaligol, M. R., “Characterization of chars from pyrolysis of lignin”, *Fuel*, 83 (11-12): 1469-1482 (2004).
99. Çetin, N. S., Birinci, E. ve Özmen, N., “Doğu ladini (*Picea Orientalis*) ve Sarıçam (*Pinus Sylvestris*) öz ve diri odunlarının kahverengi (*Coniophora Puteana*) ve beyaz (*Trametes Versicolor*) çürüklük mantarlarına karşı dayanımının araştırılması”, *3. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi*, 4: 1639-1648 (2010).
100. Rutkowski, P., “Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K₂CO₃ and ZnCl₂ addition for bio-oil production”, *Fuel Processing Technology*, 92 (3): 517-522 (2011).
101. Fagbemi, L., Khezami, L. and Capart, R., “Pyrolysis products from different biomasses: Application to the thermal cracking of tar”, *Applied Energy*, 69 (4): 293-306 (2001).
102. Liaw, S.-S., Wang, Z., Ndegwa, P., Frear, C., Ha, S., Li, C.-Z. and Garcia-Perez, M., “Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir Wood”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93: 52-62 (2012).
103. Açıkalm, K., Karaca, F. and Bolat, E., “Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products”, *Fuel*, in press, DOI: 10.1016/j.fuel.2011.09.037 (2011).

104. Asadullah, M., Rahman, M. A., Ali, M. M., Rahman, M. S., Motin, M. A., Sultan, M. B. and Alam, M. R., "Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse", *Fuel*, 86 (16): 2514-2520 (2007).
105. Lee, S.-H., Eom, M.-S., Yoo, K.-S., Kim, N.-C., Jeon, J.-K., Park, Y.-K., Song, B.-H. and Lee, S.-H., "The yields and composition of bio-oil produced from *Quercus Acutissima* in a bubbling fluidized bed pyrolyzer", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83 (1): 110-114 (2008).
106. Zheng, J., Yi, W. and Wang, N., "Bio-oil production from cotton stalk", *Energy Conversion and Management*, 49 (6): 1724-1730 (2008).
107. Zhong, C. and Wei, X., "A comparative experimental study on the liquefaction of wood", *Energy*, 29 (11): 1731-1741 (2004).
108. Çağlar, A. and Demirbaş, A., "Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis", *Energy Conversion and Management*, 43 (1): 109-117 (2002).
109. Sharma, R. K. and Bakhshi, N. N., "Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69 (5): 1071-1081 (1991).
110. Font, R., Marcilla, A., García, A. N., Caballero, J. A. and Conesa, J. A., "Comparison between the pyrolysis products obtained from different organic wastes at high temperatures" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 32: 41-49 (1995).
111. Nik-Azar, M., Hajaligol, M. R., Sohrabi, M. and Dabir, B., "Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood", *Fuel Processing Technology*, 51 (1-2): 7-17 (1997).
112. Williams, P. T. and Nugranad, N., "Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks", *Energy*, 25 (6): 493-513 (2000).
113. Oasmaa, A., Kuoppala, E., Gust, S. and Solantausta, Y., "Fast pyrolysis of forestry residue effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids", *Energy&Fuels*, (7): 1-12 (2003).
114. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Liang, D. T. and Zheng, C., "Mechanism of palm oil waste pyrolysis in a packed bed", *Energy&Fuels*, 20 (3): 1321-1328 (2006).
115. Kang, B.-S., Lee, K. H., Park, H. J., Park, Y. K. and Kim, J. S., "Fast pyrolysis of radiata pine in a bench scale plant with a fluidized bed: Influence of a char separation system and reaction conditions on the production of bio-oil", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76 (1-2): 32-37 (2006).

116. Phan, A. N., Ryu, C., Sharifi, V. N. and Swithenbank, J., "Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81 (1): 65-71 (2008).
117. Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Ravindran, H., Gupta, R. B., Fasina, O., Tu, M. and Fernando, S. D., "Physicochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor", *Bioresource Technology*, 101 (21): 8389-8395 (2010).
118. Nilsen, M. H., Antonakou, E., Bouzga, A., Lappas, A., Mathisen, K. and Stöcker, M., "Investigation of the effect of metal sites in Me-Al-MCM-41 (Me=Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass", *Microporous and Mesoporous Materials*, 105 (1-2): 189-203 (2007).
119. Qiang, L., Wen-Zhi, L. and Xi-Feng, Z., "Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils", *Energy Conversion and Management*, 50 (5): 1376-1383 (2009).
120. Wu, L., Guo, S., Wang, C. and Yang, Z., "Production of alkanes (C7-C29) from different part of poplar tree via direct deoxy-liquefaction", *Bioresource Technology*, 100 (6): 2069-2076 (2009).
121. Mante, O. D. and Agblevor, F. A., "Influence of pine wood shavings on the pyrolysis of poultry litter", *Waste Management*, 30 (12): 2537-2547 (2010).
122. Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. and Ying, X., "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research", *Energy Conversion and Management*, 48 (1): 87-92 (2007).
123. Montross, M. and Crofcheck, C., "Energy crops for the production of biofuels", *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Edited by Mark Crocker, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK, (1): 192-220 (2010).
124. Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. and Xiao, G., "Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor", *Bioresource Technology*, 100 (3): 1428-1434 (2009).
125. Schwarzinger, C., Leidl, M. and Putz, R., "Analysis of wood polymer composites by two-stage pyrolysis-GC/MS", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83 (2): 213-219 (2008).
126. Ingemarsson, A., Nilsson, U., Nilsson, M., Pedersen, J. R. and Olsson, J. O., "Slow pyrolysis of spruce and pine samples studied with GC/MS and GC/FTIR/FID", *Chemosphere*, 36 (14): 2879-2889 (1998).

127. Butt, D. A. E., "Formation of phenols from the low-temperature fast pyrolysis of Radiata pine (*Pinus radiata*) Part I. Influence of molecular oxygen", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76 (1-2): 38-47 (2006).
128. Nonier, M. F., Vivas, N., Vivas de Gaulejac, N. and Vitry, C., "Effect of different chemical treatments on the pyrolysis products of *Quercus petraea* L. heartwood", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91 (1): 134-139 (2011).
129. Branca, C., Giudicianni, P. and Di Blasi, C., "GC-MS characterization of liquid generated from low-temperature pyrolysis of wood", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (14): 3190-3202 (2003).
130. Bulushev, D. A. and Ross, J. R. H., "Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review", *Catalysis Today*, 171 (1): 1-13 (2011).
131. Demirbaş, A., "Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73 (1): 39-43 (2005).
132. Shen, D. K., Gu, S. and Bridgewater, A. V., "The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose", *Carbohydrate Polymers*, 82 (1): 39-45 (2010).
133. Hill, C. A. S., "Wood modification chemical, thermal and other processes", *John Wiley & Sons Ltd*, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 101-107 (2006).
134. Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M. H., Bouzga, A. and Stocker, M., "Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals", *Fuel*, 85 (14-15): 2202-2212 (2006).
135. Arias, M. E., Polvillo, O., Rodríguez, J., Hernández, M., González-Perez, J. A. and González-Vila, F. J., "Thermal transformations of pine wood components under pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry conditions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77 (1): 63-67 (2006).
136. Nowakowski, D. J., Jones, J. M., Brydson, R. M. D. and Ross, A. B., "Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice", *Fuel*, 86 (15): 2389-2402 (2007).
137. Di Blasi, C., Galgano, A. and Branca, C., "Effects of potassium hydroxide impregnation on wood pyrolysis", *Energ & Fuels*, 23 (2): 1045-1054 (2009).
138. Encinar, J. M., González, J. F., Martínez, G. and Román, S., "Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (1-2): 197-203 (2009).

139. Park, H. J., Park, Y.-K., Dong, J.-I., Kim, J.-S., Jeon, J.-K., Kim, S.-S., Kim, J., Song, B., Park, J. and Lee, K.-J., "Pyrolysis characteristics of Oriental white oak: Kinetic study and fast pyrolysis in a fluidized bed with an improved reaction system", *Fuel Processing Technology*, 90 (2): 186-195 (2009).
140. Lu, Q., Tang, Z., Zhang, Y. and Zhu, X. F., "Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with Pd/SBA-15 catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (6): 2573-2580 (2010).
141. Torri, C., Reinikainen, M., Lindfors, C., Fabbri, D., Oasmaa, A. and Kuoppala, E., "Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88 (1): 7-13 (2010).
142. Xu, Y., Wang, T., Maa, L., Zhang, Q. and Liang, W., "Upgrading of the liquid fuel from fast pyrolysis of biomass over MoNi/c-Al₂O₃ catalysts", *Applied Energy*, 87 (9): 2886-2891 (2010).
143. Morf, P., Hasler, P. and Nusbaumer, T., "Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips", *Fuel*, 81 (7): 843-853 (2002).
144. Lu, Q., Zhu, X. F., Li, W. Z., Zhang, Y. and Chen, D. Y., "On-line catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis products", *Chinese Science Bulletin, Chinese Sci Bull*, 54 (11): 1941-1948 (2009).
145. Evans, R. J., Milne, T. A. and Soltys, M. N., "Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels. III. Primary pyrolysis of lignin", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 9 (3): 207-236 (1986).
146. Nowakowski, D. J. and Jones, J. M., "Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83 (1): 12-25 (2008).
147. Zeitsch, K. J. "Applications of Furfural", The chemistry and technology of furfural and its many by-products, *Elsevier publication*, Netherlands, 98-103 (2000).
148. Lu, Q., Wang, Z., Dong, C., Zhang, Z., Zhang, Y., Yang, Y. and Zhu, X., "Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂: Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91 (1): 273-279 (2011).
149. Şensöz, S. and Can, M., "Pyrolysis of pine (*Pinus Brutia* Ten.) chips: 2. structural analysis of bio-oil", *Energy Sources*, 24 (4): 357-364 (2002).

150. Colombini, M. P., Orlandi, M., Modugno, F., Tolppa, E.-L., Sardelli, M., Zoia, L. and Crestini, C., "Archaeological wood characterisation by PY/GC/MS, GC/MS, NMR and GPC techniques", *Microchemical Journal*, 85 (1): 164-173 (2007).
151. López, D., Acelas, N. and Mondragón, F., "Average structural analysis of tar obtained from pyrolysis of wood", *Bioresource Technology*, 101 (7): 2458-2465 (2010).
152. Demiral, İ. and Ayan, E. A., "Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product", *Bioresource Technology*, 102 (4): 3946-3951 (2011).
153. Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M. and Bilbao, J., "Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conicals pouted bed reactor", *Resources, Conservation and Recycling*, 59 (1): 23-31 (2012).
154. Demirbaş, A. and Arin, G., "Hydrogen from biomass via pyrolysis: Relationships between yield of hydrogen and temperature", *Energy Sources*, 26 (11): 1061-1069 (2004).
155. Sukiran, M. A., Kheang, L. S., Bakar, N. A. and May, C. Y., "Production and characterization of bio-char from the pyrolysis of empty fruit bunches", *American Journal of Applied Sciences*, 8 (10): 984-988 (2011).
156. Hu, S., Xiang, J., Sun, L., Xu, M., Qiu, J. and Fu, P., "Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk", *Fuel Processing Technology*, 89 (11): 1096-1105 (2008).
157. Brewer, C. E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J. A. and Brown, R. C., "Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28 (3): 386-396 (2009).
158. Yuan, J.-H., Xu, R.-K. and Zhang, H., "The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures", *Bioresource Technology*, 102 (3): 3488-3497 (2011).

ÖZGEÇMİŞ

Günay ÖZBAY, 1977 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1994 yılında Hacettepe Üniversitesi, Mesleki Teknoloji Yüksek Okulu, Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde öğrenimine başlayıp 1998 yılında mezun oldu. 1998-2000 yılları arasında askerlik hizmetini tamamladı. 2004 yılına kadar mobilya fabrikalarında çeşitli kademelerde çalıştı. 2004 yılında Dumlupınar Üniversitesi, Simav Teknik Eğitim Fakültesi, Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Bölümü'ne Öğretim Görevlisi olarak atandı. 2007 yılında aynı üniversitede Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamladı. 2009 yılında Karabük Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Mobilya ve Dekorasyon Eğitimi Bölümü'ne Öğretim Görevlisi olarak atandı. Halen aynı kurumda görev yapmaktadır. Günay ÖZBAY evli ve iki çocuk babasıdır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
KARABÜK

Tel: (505) 886 95 21

E-posta: gozbay@karabuk.edu.tr.