

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH
EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

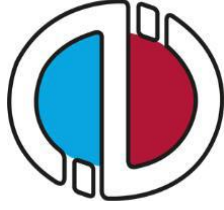
**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEDEN FENOLİK
HİDROKARBONLARCA ZENGİN DEĞERLİ
KİMYASALLARIN ELDE EDİLMESİ**

**Elif YAMAN
Doktora Tezi**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

Bilecik, 2018

Ref. No: 10190731



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH
EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü

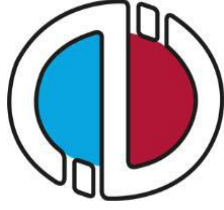
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**BİYOKÜTLEDEN FENOLİK HİDROKARBONLARCA
ZENGİN DEĞERLİ KİMYASALLARIN ELDE EDİLMESİ**

**Elif YAMAN
Doktora Tezi**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

Bilecik, 2018



ANADOLU UNIVERSITY



**BILECIK SEYH
EDEBALI UNIVERSITY**

**Graduate School of Science
Department of Chemical Engineering**

**PRODUCTION OF PHENOLIC-RICH VALUE ADDED
CHEMICALS FROM BIOMASS**

**Elif YAMAN
Doctoral Thesis**

**Thesis Advisor
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

Bilecik, 2018

Prof. Dr. Başak Burcu UZUN'a ithafen...



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOKTORA
JÜRİ ONAY FORMU**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından tarihinde tez savunma sınavı yapılan Elif YAMAN'ın "Biyokütleden Fenolik Hidrokarbonlarca Zengin Değerli Kimyasalların Elde Edilmesi" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE:

(TEZ DANIŞMANI): Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

ÜYE: Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

ÜYE: Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL

ÜYE: Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA

ÜYE: Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı

İMZA/MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Kendisi ile çalışma fırsatı sağlayarak, bilgi birikimini benimle paylaşan, manevi desteğini hiç esirgemeyen, çalışmalarımın yürütülmesi ve yönlendirilmesi aşamasında değerli zamanını bana ayıran, her zaman ilgisini ve desteğini gördüğüm değerli hocam *Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY*'a,

Tez izleme sürecim boyunca, yorum ve destekleri ile tezime katkı sağlayan Tez İzleme Jürisi Üyeleri Sayın *Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN* ve Sayın *Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL*'a,

Deneysel çalışmalarım ve tezimin yazımı aşamalarında manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim ve bana her zaman güç veren değerli arkadaşlarım *Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge GÖKMEN* ve *Dr. Öğr. Üyesi Sinan TEMEL*'e; akademik hayatımıza birlikte başladığımız ve pek çok çalışmayı birlikte gerçekleştirdiğimiz, yardımlarını ve bilgisini hiç esirgemeyen değerli arkadaşım *Dr. Öğr. Üyesi Adife Şeyda YARGIÇ*'a; deneysel çalışmalarım ve tez yazım aşamasında bana dostlukları ile moral veren sevgili arkadaşlarım *Öğr. Gör. Gamze GÜNDÜZ MERİÇ* ve *Arş. Gör. Nihan KAZAK ÇERÇEVİK*'e,

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, tecrübeleriyle birlikte sevgi ve yardımlarını hiç esirgemeyen, başarılarımı borçlu olduğum Sevgili Babam *Bekir Sıtkı YAMAN*, Sevgili Annem *Derya YAMAN* ve Canım Ablam *Aslı YAMAN*'a içtenlikle teşekkür ederim.

Akademik hayatıma başladığım ilk günden beri yanımda olan, kendi disiplinli ve özverili çalışmaları ile beni her zaman doğru yönlendiren değerli hocam sayın *Prof. Dr. Başak Burcu UZUN*, önümde açtığınız bu güzel yol sizin ışığınız ile hep aydınlanacak. İçten ve sıcak gülümsemenizi her zaman yanımda hissedeceğim.

Elif YAMAN
Mayıs, 2018

ÖZET

Bu çalışmada, katalitik piroliz yöntemi kullanılarak biyokütleden fenolik hidrokarbonlarca zengin değerli kimyasalların elde edilmesi amaçlanmıştır. Biyokütle örneği olarak göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı ve fındık kabuğu seçilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde biyokütlelere asidik ve hidrotermal ön işlem uygulanmış, ikinci bölümünde bu biyokütle örneklerinin ısıl bozunma kinetiği incelenmiş, üçüncü bölümde ise Py-GC/MS sistemi kullanılarak katalizörlü ve katalizörsüz ortamda piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fenolik bileşenler, biyokütlenin yapısındaki ligninin pirolizi ile elde edilmektedir ve biyokütleyle uygulanan ön işlemlerin amacı biyokütlenin içerdiği lignin oranının artırılmasıdır. En yüksek lignin oranı asidik ön işlem uygulamalarında 1M derişiminde asit kullanıldığında; hidrotermal ön işlem uygulamalarında ise 190 °C, 1/5 katı/su oranı, 5 dk ve 5 bar koşullarında elde edilmiştir. Biyokütle örneklerinin ısıl bozunma davranışı ve kinetiğinin bilinmesi piroliz reaktörü tasarımı için oldukça önemlidir. Biyokütlelere uygulanan iki farklı ön işlemin kinetik parametreler üzerine etkisi KAS, OFW ve CR metotları kullanılarak incelenmiştir. Biyokütleyle uygulanan ön işlemler piroliz süreci sırasında gerçekleşen seri ve paralel reaksiyon hızlarını etkilemiş ve hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri de buna bağlı olarak değişmiştir. Üçüncü bölümde ise, ticari olarak temin edilen ZSM-5 katalizöre bor yüklemesi yapılarak, etkin gözenek çapı ayarlanmış ve biyokütlenin pirolizi ile fenolik hidrokarbonların üretiminde katalizör seçiciliği artırılmıştır. Piroliz sıvı ürününün içerisinde fenolik hidrokarbonların saflaştırılmasının ek maliyetler ve enerji gerektirdiği göz önünde bulundurulduğunda, biyokütleyle basit ön işlemler uygulanması ve katalitik pirolizi ile fenolik hidrokarbonlarca daha zengin sıvı ürün elde edildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lignoselülozik Biyokütle; Piroliz; Değerli Kimyasallar; Fenolik Bileşikler.

ABSTRACT

In this study, production of phenolic-rich hydrocarbons from biomass via catalytic pyrolysis was aimed. Fir sawdust, pine sawdust and nutshell were selected as raw biomass sample. In the first part of the study, biomass samples were applied to acidic and hydrothermal pretreatment. In the second part, thermal degradation kinetics of the biomass samples was examined. In the third part, non-catalytic and catalytic pyrolysis experiments were carried out by using Py-GC/MS system. Phenolic compounds are obtained by pyrolysis of the lignin, and acidic and hydrothermal pretreatment are applied to biomass to increase the lignin content of the biomass used. Highest lignin content was obtained by applying 1M acid pre-treatment; in hydrothermal pre-treatment applications, 190 °C, 1/5 biomass/water ratio, 5 min and 5 bar conditions. Knowing thermal degradation behaviour and kinetic parameters of pyrolysis process are very important for reactor design. The effect of the two different pre-treatments on the kinetic parameters applied to biomass was investigated using KAS, OFW and CR methods. The pre-treatments affected the serial and parallel reaction rates during the pyrolysis process and the calculated activation energy values changed accordingly. In the third part, commercially available ZSM-5 was impregnated with boron to arrange effective pore diameter and the selectivity of phenolic hydrocarbons from pyrolysis of biomass was increased. Considering that the purification of phenolic hydrocarbons from the pyrolysis liquid product requires additional costs and energy, it is determined that applying simple pre-treatments to biomass and catalytic pyrolysis could be used to obtain richer phenolic hydrocarbons.

Key Words: Lignocellulosic biomass; Pyrolysis; Value Added Chemicals; Phenolic Compounds

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI	
TEŞEKKÜR	
ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
İÇİNDEKİLER	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XIX
1. GİRİŞ	1
2. BİYOKÜTLE	4
2.1. Biyokütlenin Ana Bileşenleri	4
2.1.1. Selüloz	4
2.1.2. Hemiselüloz	5
2.1.3. Lignin.....	5
2.2. Çalışma Kapsamında Kullanılan Biyoküteller	7
2.2.1. Göknar ağacı talaşı	7
2.2.2. Çam ağacı talaşı	8
2.2.3. Fındık kabuğu	9
2.3. Biyokütleyle Uygulanan Ön İşlemler	9
3. PİROLİZ.....	13
3.1. Piroliz Mekanizması	13
3.2. Piroliz Reaksiyon Ürünleri ve Uygulama Alanları	14
3.2.1. Sıvı ürün (Biyo-yağ).....	14
3.2.2. Katı ürün (Biyoçar).....	15
3.2.3. Gaz ürün	16
3.3. Katalitik Piroliz	16
3.3.1. Zeolit katalizörler	18
3.3.1.1. ZSM-5 Zeolit	19
3.4. Piroliz Deneylerinde Kullanılan Piroliz/Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (Py-GC/MS) Sistemi	20

	Sayfa No
3.4.1. Gaz kromatografisi (GC)	20
3.4.2. Kütle spektrometresi (MS)	21
3.4.3. Piroliz/gaz kromatografisi/kütle spektrometresi sistemleri (Py-GC/MS)	21
3.5. Reaksiyon Parametrelerini Hesaplamak için Kullanılan Yöntemler	22
3.5.1. Termal yöntemler	22
3.5.1.1. Termogravimetrik analiz (TG)	23
3.5.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	23
3.5.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	24
3.5.2. Termogravimetrik yöntem ile geliştirilen kinetik metotlar	24
3.5.2.1. Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) metodu	26
3.5.2.2. The Ozawa–Flynn–Wall (OFW) metodu	26
3.5.2.3. Coats–Redfern (CR) metodu	27
4. LİTERATÜR ÖZETİ	29
5. MATERYAL VE METOTLAR	40
5.1. Materyal	40
5.2. Biyokütlelere Uygulanan Ön İşlemler	40
5.2.1. Biyokütlelere asit ile ön işlem uygulanması	40
5.2.2. Biyokütlelere hidrotermal ön işlem uygulanması	41
5.3. ZSM-5 Katalizörün Modifiye Edilmesi	43
5.4. Biyokütle Örnekleri ve Katalizörlere Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri	43
5.4.1. Biyokütle örneklerine uygulanan ön analizler	43
5.4.2. Elementel analiz	44
5.4.3. Termogravimetrik analiz (TGA).....	44
5.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	45
5.4.5. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)	45
5.4.6. X-ışınları floresans spektrometresi (XRF).....	45
5.4.7. Yüzey alanı ölçüm analizi (BET)	46
5.4.8. X-ışını kırınımı (XRD)	47
5.4.9. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)	47
5.5. Py-GC/MS Deneylerinin Gerçekleştirilmesi	47
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	50

	Sayfa No
6.1. Biyokütlelerin Karakterizasyon Sonuçları	50
6.1.1. Göknar ağacı talaşına uygulanan ön analiz sonuçları	50
6.1.2. Çam ağacı talaşına uygulanan ön analiz sonuçları	55
6.1.3. Fındık kabuğuna uygulanan ön analiz sonuçları	61
6.2. Ön İşlem Uygulanan Biyokütlelerin Karakterizasyon Sonuçları	66
6.2.1. Asitle ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşının karakterizasyon sonuçları	66
6.2.2. Asitle ön işlem uygulanan çam ağacı talaşının karakterizasyon sonuçları ...	75
6.2.3. Asitle ön işlem uygulanan fındık kabuğunun karakterizasyon sonuçları	81
6.2.4. Hidrotermal ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşının karakterizasyon sonuçları	88
6.2.5. Hidrotermal ön işlem uygulanan çam ağacı talaşının karakterizasyon sonuçları	100
6.2.6. Hidrotermal ön işlem uygulanan fındık kabuğunun karakterizasyon sonuçları	106
6.3. Biyokütlelerin ve Ön İşlem Uygulanan Biyokütlelerin Piroliz Reaksiyonları için Yapılan Kinetik Analizler	112
6.3.1. Göknar ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler	112
6.3.1.1. Asit ile ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler	119
6.3.1.2. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler	124
6.3.2. Çam ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler	130
6.3.2.1. Asit ile ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler	135
6.3.2.2. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler	140
6.3.3. Fındık kabuğu için yapılan kinetik analizler	145
6.3.3.1. Asit ile ön işlem uygulanmış fındık kabuğu için yapılan kinetik analizler	150

Sayfa No

6.3.3.2. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu için yapılan kinetik analizler	156
6.4. Biyokütle ve Ön İşlem Uygulanmış Biyokütle Örneklerinin Kinetik Analizlerinin Karşılaştırmalı Sonuçları	161
6.5. Modifiye Edilmiş ZSM-5 Katalizörün Karakterizasyon Sonuçları	163
6.5.1. Modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörün XRD analiz sonuçları	163
6.5.2. Modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörün SEM analiz sonuçları.....	165
6.5.3. Modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörün BET analiz sonuçları	166
6.5.4. Modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörün ICP-OES analiz sonuçları.....	166
6.6. Py-GC/MS Deneylelerinden Elde Edilen Sonuçlar	167
6.6.1. Katalitik olmayan şartlarda gerçekleştirilen Py-GC/MS deney sonuçları ..	167
6.6.1.1. Göknar ağacı talaşı ve ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının Py-GC/MS sonuçları	168
6.6.1.2. Çam ağacı talaşı ve ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının Py-GC/MS sonuçları	170
6.6.1.3. Fındık kabuğu ve ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun Py-GC/MS sonuçları	173
6.6.2. Katalizör varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS deney sonuçları	175
6.6.2.1. Göknar ağacı talaşı ve ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının katalizör varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS sonuçları	175
6.6.2.2. Çam ağacı talaşı ve ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının katalizör varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS sonuçları	179
6.6.2.3. Fındık kabuğu ve ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun katalizör varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS sonuçları	182
7. GENEL SONUÇLAR	187
KAYNAKLAR	194
Ek-1: Py-GC/MS deneylerinden elde edilen kromatogramlar	218
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. <i>Model-fitting</i> ve <i>model-free</i> metotlar	32
Çizelge 5.1. Gök nar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile elde edilen katı ürünün adlandırılması	42
Çizelge 5.2. FTIR Spektroskopisinden elde edilen bileşiklere ait fonksiyonel gruplar.	46
Çizelge 5.3. Py-GC/MS analizlerinden elde edilen bileşenlerin gruplandırılması	49
Çizelge 6.1. Gök nar ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri	50
Çizelge 6.2. Gök nar ağacı talaşının ön analiz sonuçları	51
Çizelge 6.3. Gök nar ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimi ve ısı değeri	52
Çizelge 6.4. Gök nar ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri	55
Çizelge 6.5. Gök nar ağacı talaşının XRF sonuçları	56
Çizelge 6.6. Çam ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri	56
Çizelge 6.7. Çam ağacı talaşının ön analiz sonuçları	57
Çizelge 6.8. Çam ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimi ve ısı değeri	58
Çizelge 6.9. Çam ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri	60
Çizelge 6.10. Çam ağacı talaşının XRF sonuçları	60
Çizelge 6.11. Fındık kabuğunun gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri	61
Çizelge 6.12. Fındık kabuğunun ön analiz sonuçları	62
Çizelge 6.13. Fındık kabuğunun elementel analiz sonuçları, molar gösterimi ve ısı değeri	62
Çizelge 6.14. Fındık kabuğunun aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri	65
Çizelge 6.15. Fındık kabuğunun XRF sonuçları	66
Çizelge 6.16. Asitle ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri	67
Çizelge 6.17. Gök nar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşının ön analiz sonuçları	67
Çizelge 6.18. Gök nar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri	69

Sayfa No

Çizelge 6.19. Göknar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri	73
Çizelge 6.20. Göknar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının XRF sonuçları	74
Çizelge 6.21. Çam ağacı talaşı ve asit ile ön işlem uygulanan çam ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri	75
Çizelge 6.22. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının ön analiz sonuçları	76
Çizelge 6.23. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri	76
Çizelge 6.24. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri	80
Çizelge 6.25. Çam ağacı talaşı ve asitle ön ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının XRF sonuçları	81
Çizelge 6.26. Fındık kabuğu ve asit ile ön işlem uygulanan fındık kabuğunun gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri	81
Çizelge 6.27. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun ön analiz sonuçları	82
Çizelge 6.28. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri	83
Çizelge 6.29. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri	87
Çizelge 6.30. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun XRF sonuçları	87
Çizelge 6.31. Hidrotermal ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşının kütle kaybı değerleri	88
Çizelge 6.32. Hidrotermal ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri	89
Çizelge 6.33. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin ön analiz sonuçları.....	90

Sayfa No

Çizelge 6.34. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısıl değerleri.	92
Çizelge 6.35. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri	98
Çizelge 6.36. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin XRF sonuçları	99
Çizelge 6.37. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.	101
Çizelge 6.38. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının ön analiz sonuçları	101
Çizelge 6.39. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısıl değerleri	102
Çizelge 6.40. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri	105
Çizelge 6.41. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının XRF sonuçları.	106
Çizelge 6.42. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri	106
Çizelge 6.43. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun ön analiz sonuçları	107
Çizelge 6.44. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısıl değerleri	108
Çizelge 6.45. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri	111
Çizelge 6.46. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun XRF sonuçları	112
Çizelge 6.47. Göknar ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri	114
Çizelge 6.48. Göknar ağacı talaşının piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri	118

Sayfa No

Çizelge 6.49. 1M-Gökmar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri	120
Çizelge 6.50. 1M-Gökmar örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri	123
Çizelge 6.51. HT-Gökmar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri	125
Çizelge 6.52. HT -Gökmar örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri	129
Çizelge 6.53. Çam ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri .	131
Çizelge 6.54. Çam ağacı talaşının piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri	134
Çizelge 6.55. 1M-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri ..	136
Çizelge 6.56. 1M-Çam örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri	139
Çizelge 6.57. HT-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri ..	141
Çizelge 6.58. HT-Çam örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri	144
Çizelge 6.59. Fındık kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri ...	146
Çizelge 6.60. Fındık kabuğunun piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri	149
Çizelge 6.61. 1M-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri	151
Çizelge 6.62. 1M-Fındık örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri	155

Sayfa No

Çizelge 6.63. HT-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri	157
Çizelge 6.64. HT-Fındık örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri	160
Çizelge 6.65. Biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinin kinetik analizlerinin karşılaştırmalı sonuçları	162
Çizelge 6.66. Dönüşüm değerlerine karşılık gerçekleşmesi muhtemel olan reaksiyonlar	163
Çizelge 6.67. ZSM-5 ve modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerin BET analiz sonuçları	166
Çizelge 6.68. ZSM-5 ve modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları	167

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Selülozun kimyasal yapısı (Thakur vd., 2014).....	4
Şekil 2.2. Hemiselülozun kimyasal yapısı (Kalia, vd., 2011).....	5
Şekil 2.3. Ligninin kimyasal yapısı (Nikafshar vd., 2017).....	6
Şekil 2.4. (a) Gökmar ağacının dalı (b) Gökmar ağacı talaşı.....	8
Şekil 2.5. (a) Çam ağacının dalı (b) Çam ağacı talaşı	8
Şekil 2.6. (a) Fındık ağacı meyvesi (b) Kırılmış fındık kabuğu.	9
Şekil 2.7. Biyokütleyle asit ile ön işlem uygulanmasının basitleştirilmiş mekanizması (Silva vd., 2013 ve Lee vd., 2014).....	12
Şekil 3.1. ZSM-5 Zeolitin [010] ve [100] düzlem şekilleri (Busca, 2014).....	19
Şekil 3.2. Py-GC/MS ünitesi şematik gösterimi (Akalin ve Karagöz, 2014).	22
Şekil 5.1. Hidrotermal ön işlem için kullanılan reaktör düzeneği	41
Şekil 5.2. Py-GC/MS sisteminin şematik olarak gösterilmesi (Ma vd., 2014).....	48
Şekil 6.1. Gökmar ağacı talaşının FTIR spektrumu.....	52
Şekil 6.2. Gökmar ağacı talaşına ait (a) 100x (b) 500x büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.....	53
Şekil 6.3. Gökmar ağacı talaşına ait TG ve dTG eğrileri.....	54
Şekil 6.4. Çam ağacı talaşının FTIR spektrumu.	58
Şekil 6.5. Çam ağacı talaşına ait (a) 100x (b) 1000x büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.	59
Şekil 6.6. Çam ağacı talaşının TG ve dTG eğrileri.....	59
Şekil 6.7. Fındık kabuğunun FTIR spektrumu.	63
Şekil 6.8. Fındık kabuğuna ait (a) 1000x (b) 5000x büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.	64
Şekil 6.9. Fındık kabuğunun TG ve dTG eğrileri.	65
Şekil 6.10. Gökmar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış gökmar ağacı talaşının FTIR spektrumu.	70
Şekil 6.11. (a) 1M-Gökmar (b) 3M-Gökmar ve (c) 5M-Gökmar örneklerinin 100x ve 500x büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.....	71
Şekil 6.12. Asitle ön işlem uygulanmış gökmar ağacı talaşı örneklerinin TG eğrileri. ...	72
Şekil 6.13. Asitle ön işlem uygulanmış gökmar ağacı talaşı örneklerinin dTG eğrileri. .	73

Sayfa No

Şekil 6.14. Gök nar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşının XRF sonuçları.	74
Şekil 6.15. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının FTIR spektrumları.....	77
Şekil 6.16. 1M-Çam örneğinin (a) 500x (b) 1000x büyütme lerde alınmış SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6.17. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının TG eğrileri.	79
Şekil 6.18. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının dTG eğrileri.	79
Şekil 6.19. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun FTIR spektrumları.....	84
Şekil 6.20. 1M-Fındık örneğinin (a) 1000x (b) 5000x büyütme lerde alınmış SEM görüntüleri	85
Şekil 6.21. Fındık kabuğu ve asit ile ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun TG eğrileri	86
Şekil 6.22. Fındık kabuğu ve asit ile ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun dTG eğrileri.	86
Şekil 6.23. Hidrotermal ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşı örneklerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.	93
Şekil 6.24. HT 1-Gök nar (a) ve (b), HT 2-Gök nar (c) ve (d), HT 3-Gök nar (e) ve (f), HT 4-Gök nar (g) ve (h) örneklerine ait SEM görüntüleri.....	94
Şekil 6.25. HT 5-Gök nar (a) ve (b), HT 6-Gök nar (c) ve (d), HT 7-Gök nar (e) ve (f), örneklerine ait SEM görüntüleri.....	95
Şekil 6.26. Hidrotermal ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşı örneklerinin karşılaştırmalı TG eğrileri.....	96
Şekil 6.27. Hidrotermal ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşı örneklerinin karşılaştırmalı dTG eğrileri.....	97
Şekil 6.28. Hidrotermal ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşı örneklerinin XRF sonuçları.	99

Sayfa No

Şekil 6.29. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin kül-lignin ilişkisi.....	100
Şekil 6.30. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı örneklerinin FTIR spektrumları.	103
Şekil 6.31. HT-Çam örneğinin SEM görüntüsü (a) 500x (b) 1000x.	103
Şekil 6.32. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının TG eğrileri.	104
Şekil 6.33. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının dTG eğrileri.	105
Şekil 6.34. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneklerinin FTIR spektrumları.	108
Şekil 6.35. HT-Fındık örneğinin SEM görüntüleri (a) 500x (b) 1000x.....	109
Şekil 6.36. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun TG eğrileri.....	110
Şekil 6.37. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun dTG eğrileri.	111
Şekil 6.38. Göknar ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	113
Şekil 6.39. Göknar ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.....	113
Şekil 6.40. Göknar ağacı talaşına uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.....	115
Şekil 6.41. Göknar ağacı talaşına uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.....	116
Şekil 6.42. Göknar ağacı talaşına uygulanan CR metodu için (a) 5, (b) 10, (c) 15 ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[((1-(1-x)^{1-n}))/T^2(1-n)]$ grafikleri.	117
Şekil 6.43. 1M-Göknar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	119
Şekil 6.44. 1M-Göknar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.....	120
Şekil 6.45. 1M-Göknar örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.....	121
Şekil 6.46. 1M-Göknar örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.....	121

Sayfa No

Şekil 6.47. 1M-Gökmar örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5, (b) 10, (c) 15 ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[(((1-(1-x)^{(1-n)}))/(T^2(1-n)))]$ grafikleri.....	122
Şekil 6.48. HT-Gökmar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	124
Şekil 6.49. HT-Gökmar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.....	125
Şekil 6.50. HT-Gökmar örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.....	126
Şekil 6.51 HT-Gökmar örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği	126
Şekil 6.52 HT-Gökmar örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5 °C/dk, (b) 10 °C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[(((1-(1-x)^{(1-n)}))/(T^2(1-n)))]$ grafikleri.....	127
Şekil 6.53. Çam ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.	130
Şekil 6.54. Çam ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri	131
Şekil 6.55. Çam ağacı talaşına uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.....	132
Şekil 6.56 Çam ağacı talaşına uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.....	132
Şekil 6.57. Çam ağacı talaşına uygulanan CR metodu için (a) 5°C/dk, (b) 10°C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[(((1-(1-x)^{(1-n)}))/(T^2(1-n)))]$ grafikleri	133
Şekil 6.58. 1M-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.	135
Şekil 6.59. 1M-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri	136
Şekil 6.60. 1M-Çam örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.....	137
Şekil 6.61. 1M-Çam örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.....	137
Şekil 6.62. 1M-Çam örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5°C/dk, (b) 10°C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[(((1-(1-x)^{(1-n)}))/(T^2(1-n)))]$ grafikleri.....	138
Şekil 6.63. HT-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.	140
Şekil 6.64. HT-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.	141

Sayfa No

Şekil 6.65. HT-Çam örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.....	142
Şekil 6.66. HT-Çam örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.....	142
Şekil 6.67. HT-Çam örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5 °C/dk, (b) 10 °C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[\frac{(1-(1-x)^{(1-n)})}{(T^2(1-n))}]$ grafikleri.....	143
Şekil 6.68. Fındık kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	145
Şekil 6.69. Fındık kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.....	146
Şekil 6.70. Fındık kabuğu örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.....	147
Şekil 6.71. Fındık kabuğu örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.....	147
Şekil 6.72. Fındık kabuğu örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5 °C/dk, (b) 10 °C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[\frac{(1-(1-x)^{(1-n)})}{(T^2(1-n))}]$ grafikleri.....	148
Şekil 6.73. 1M-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	150
Şekil 6.74. 1M-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.....	151
Şekil 6.75. 1M-Fındık örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.....	152
Şekil 6.76. 1M-Fındık örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.....	152
Şekil 6.77. 1M-Fındık örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5 °C/dk, (b) 10 °C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[\frac{(1-(1-x)^{(1-n)})}{(T^2(1-n))}]$ grafikleri.....	153
Şekil 6.78. HT-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	156
Şekil 6.79. HT-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.....	157
Şekil 6.80. HT-Fındık örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.....	158
Şekil 6.81. HT-Fındık örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.....	158

Sayfa No

Şekil 6.82. HT-Fındık örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5°C/dk, (b) 10°C/dk, (c) 15°C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[((1-(1-x)^{(1-n)})/(T^2(1-n))]$ grafikleri.....	159
Şekil 6.83. ZSM-5 ve modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerin XRD kırınım desenleri.	164
Şekil 6.84. (a) ZSM-5 (b) 2B-ZSM-5 (c) 5B-ZSM-5 (d) 10B-ZSM-5 (e) 15B-ZSM-5 katalizörlerin SEM görüntüleri	165
Şekil 6.85. Gök nar ağacı talaşının Py-GC/MS sonuçları.....	169
Şekil 6.86. Gök nar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşı örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.	169
Şekil 6.87. Gök nar ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşı örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.	170
Şekil 6.88. Çam ağacı talaşının Py-GC/MS sonuçları.	171
Şekil 6.89. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.	171
Şekil 6.90. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.	172
Şekil 6.91. Fındık kabuğunun Py-GC/MS sonuçları.	173
Şekil 6.92. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.	174
Şekil 6.93. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.	175
Şekil 6.94. Gök nar ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.	177
Şekil 6.95. Asitle ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.	178
Şekil 6.96. Hidrotermal ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.	179
Şekil 6.97. Çam ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.	180

Sayfa No

Şekil 6.98. Asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.	181
Şekil 6.99. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.....	182
Şekil 6.100. Fındık kabuğunun katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.	183
Şekil 6.101. Asitle işlem uygulanmış fındık kabuğunun katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.	183
Şekil 6.102. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.....	184
Şekil 6.103. Biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinin piroliz reaksiyonlarının şematik olarak gösterimi.	185
Şekil 6.104. Lignin ve guayakolün piroliz mekanizması (Amen-Chen vd., 2001; Evans vd., 1986; Klein vd., 1983).	186

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	:Aktivasyon enerjisi/frekans faktörü/Arrhenius sabiti (1/dk)
Å	:Angstrom
Al	:Alüminyum
AlCl ₃	:Alüminyum klorür
Al ₂ O ₃	:Alüminyum oksit
β	:Isıtma hızı (°C/dk)
C	:Karbon
CaO	:Kalsiyumoksit
CeO ₂	:Seryum(IV) oksit
CH ₃ COOH	:Asetik asit
CH ₄	:Metan
C ₂ H ₆	:Etan
C ₂ H ₄	:Etilen
C ₃ H ₈	:Propan
(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	:Selüloz
(C ₅ H ₈ O ₄) _n	:Hemiselüloz
cm	:Santimetre
CO ₂	:Karbondioksit
Co	:Kobalt
CoO	:Kobalt(II) oksit
Cr ₂ O ₃	:Krom(III) oksit
°C	:Santigrat derece
dk	:Dakika
E _a	:Aktivasyon enerjisi, kJ/mol
Fe	:Demir
Fe ₂ O ₃	:Demir(III) oksit
g	:Gram
H	:Hidrojen
H ₂	:Hidrojen gazı
HCl	:Hidroklorik asit

HF	:Hidroflorik asit
HNO ₃	:Nitrik asit
H ₃ PO ₄	:Fosforik asit
H ₂ SO ₄	:Sülfirik asit
k	:Sıcaklığa bağlı hız sabiti
kg	:Kilogram
K ₂ CO ₃	:Potasyum karbonat
L	:Litre
Li	:Lityum
m	:Metre
MgO	:Magnezyum oksit
MJ	:Mega joule
mL	:Mililitre
Mo	:Molibden
MoO ₃	:Molibden(VI) oksit
Na	:Sodyum
Na ₂ CO ₃	:Sodyum karbonat
NH ₃	:Amonyak
Ni	:Nikel
NiO	:Nikel(II) oksit
nm	:Nanometre
NO _x	:Azot oksitler
O	:Oksijen
Pd	:Paladyum
Pt	:Platin
R	:Gaz sabiti (8,314), J/mol.K
Rh	:Rodyum
Ru	:Rutenyum
s	:Saniye
S	:Kükürt
S _{BET}	:BET yüzey alanı, (m ² /g)
Si	:Silisyum

SO _x	:Kükürt oksitler
T	:Sıcaklık
T _f	:Kütle kaybının bittiği sıcaklık
T _i	:Kütle kaybının başladığı sıcaklık
TiO ₂	:Titanyum(IV) oksit
T _{max}	:Maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık, (°C)
V _{meso/macro}	:Mezo/makro gözenek hacmi, (cm ³ /g)
V _{micro}	:Mikrogözenek hacmi, (cm ³ /g)
w _i	:Örneğin başlangıçtaki kütlesi, mg
W _{max}	:Maksimum kütle kayıp hızı, (%/dk)
w _t	:Örneğin t anındaki kütlesi, mg
w _f	:Örneğin piroliz sonrasındaki kütlesi, mg
x	:Dönüşüm
ZnCl ₂	:Çinko klorür
ZnO	:Çinko oksit
ZrO ₂	:Zirkonyum(IV) oksit

Kısaltmalar

1M-Gök nar	:1M H ₂ SO ₄ ile ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşı
3M-Gök nar	:3M H ₂ SO ₄ ile ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşı
5M-Gök nar	:5M H ₂ SO ₄ ile ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşı
1M-Çam	:1M H ₂ SO ₄ ile ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı
1M-Fındık	:1M H ₂ SO ₄ ile ön işlem uygulanmış fındık kabuğu
2B-ZSM-5	:%2 bor yüklenmiş ZSM-5
5B-ZSM-5	:%5 bor yüklenmiş ZSM-5
10B-ZSM-5	:%10 bor yüklenmiş ZSM-5
15B-ZSM-5	:%15 bor yüklenmiş ZSM-5
ASTM	:Amerikan test ve malzeme birliği
ATR	:Zayıf toplam frekans modülü
BET	:Brunauer, Emmet ve Teller yüzey alanı tayin cihazı
CR	:Coats-Redfern

DAEM	:Dağıtılmış aktivasyon enerjisi yöntemi
DSC	:Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	:Diferansiyel termal analiz
FTIR	:Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GC	:Gaz kromatografisi
GC-MS	:Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
HPLC-MS	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi
HTC	:Hidrotermal karbonizasyon/hidrotermal ön işlem/sıcak sıkıştırılmış suyla ön işlem
HT-Çam	:Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı
HT-Fındık	:Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu
HT-Göknar	:Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı
ICP-OES	:Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
IZA	:Uluslararası Zeolit Birliği
KAS	:Kissinger-Akahira-Sunose
LC-MS	:Sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi
m/z	:Kütle-yük oranı
MS	:Kütle spektrometresi
OFW	:Ozawa-Flynn-Wall
PAH	:Poliaromatik hidrokarbonlar
Py-GC/MS	:Piroliz/Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
SBA-15	:Santa Barbara Amorphous-15
SEM-EDX	:Taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılımlı X-ışını
TGA	:Termogravimetrik analiz
TG-FTIR	:Termogravimetrik analiz-Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
TÜİK	:Türkiye İstatistik Kurumu
ZSM-5	:Zeolit Socony Mobil-5
XRD	:X-Işını kırınım cihazı
XRF	:X-ışınları floresans spektrometresi

1. GİRİŞ

Çeşitli atıkların değerli kimyasal üretiminde değerlendirilmesine olan ilgi yıldan yıla artmaktadır. Özellikle hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu, maliyetlerin artması, gittikçe kirlenen çevreyi temiz tutmanın kazandığı önem; erişimi kolay ve maliyeti ucuz olan atık maddelerin değerli kimyasalların üretilmesinde hammadde olarak kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Günümüzde, yenilenebilir ve geri dönüştürülebilir olan çeşitli biyokütle kaynakları termokimyasal, biyokimyasal ve katalitik yöntemler ile değerli kimyasal maddelere, biyoyakıtlara ve çevreci polimerik malzemelere geniş bir yelpazede dönüştürülebilmektedir.

Türkiye bir tarım ve hayvancılık ülkesidir. Bu yüzden her yıl tonlarca hayvansal, bitkisel ve endüstriyel atık açığa çıkmaktadır ve bu atıkların herhangi bir ekonomik değeri yoktur. Atık biyokütle doğrudan yakılarak enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi gibi, çeşitli termokimyasal süreçler uygulanarak, elektrik enerjisine, sıvı yakıtı veya değerli kimyasallara dönüştürülebilmektedir. Fenolik hidrokarbonlar, geleneksel yöntemlerle petrolden üretilen en önemli petrokimyasal gruplardan biridir. Fenolik reçineler, plastikler, fiberler, çözücüler ve ilaçlar gibi önemli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadırlar. Geniş kullanım alanlarına sahip olmalarından dolayı, özellikle biyokütle başta olmak üzere diğer yenilenebilir kaynaklardan elde edilen fenolik hidrokarbonlara olan ilgi ve önem her geçen gün artmaktadır. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri arasında yer alan, organik maddelerden enerji ve değerli kimyasallar üretmek için kullanılan piroliz yöntemi Türkiye’de bulunan atık biyokütlelerin değerlendirilmeleri için oldukça uygun bir yöntemdir. Biyokütleden değerli kimyasalların elde edilmesi için farklı biyolojik ve kimyasal yöntemler mevcuttur. Tez kapsamında seçilen yöntem olan piroliz yönteminde, biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıtılması ile büyük organik moleküller daha küçük organik moleküllere ısı olarak parçalanmaktadır (Üçgül ve Akgül, 2010). Bu yöntemle elde edilen sıvı ürün, oldukça karmaşık organik bileşikler ve bir miktar da su içermekte olup ayrıca aşırı viskoz, düşük ısı değeri, korozif ve kararsızdır. Bu karmaşık yapıya sahip olan sıvı üründen fenolik hidrokarbonlarca zengin değerli kimyasalların elde edilebilmesi için genelde iki yöntem kullanılır. Birinci yöntemde biyokütleyle ön işlem uygulanarak hemiselüloz ve selülozun yapıdan uzaklaşması sağlanır ve lignin daha

kolay bozunur. İkinci yöntemde ise piroliz işlemi katalizör varlığında gerçekleştirilir ve katalizörün modifiye edilmesi ile fenolik hidrokarbonların üretiminde katalizör seçiciliği artırılabilir.

Ön işlemlerin temel amacı, piroliz işlemi için yapısal ve içeriksel engelleyicileri biyokütleden ayırmak ve lignoselülozik yapıyı ısı bozunmaya hazırlamaktır. Ön işlemler ile karbonhidratların monomerik şekere hidrolizinin daha hızlı olması için biyokütlenin kimyasal içeriği ve yapısının değiştirilmesine ilaveten, makroskopik ve mikroskopik boyutu ve yapısı da değiştirilir (Mosier, vd., 2005). Ayrıca lignoselülozik yapıyı gevşeterek selülozların enzimatik hidroliz için selüloz yüzey alanına ulaşılabilirliği de ön işlemler ile artırılmaktadır (Adıgüzel, 2013).

Pirolizle elde edilen ürünlerin, katalizör varlığında yararlı kimyasal ürünlere ve yakıtlara dönüştürülebilmesi genellikle katı katalizörlerle gerçekleştirilir. Alümina, metal oksit tuzları, HZSM-5, ZSM-5, H-Y, alumina-silika gibi katalizörler bu amaçla kullanılabilir. Katalizörün yüzey alanı, gözenek genişliği ve asitliği reaksiyonları etkileyen önemli parametrelerdir (Williams ve Brindle, 2003). Zeolit katalizörler varlığında piroliz buharı katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıtın kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünler elde edilmektedir. Özellikle parçalama katalizörü olarak ZSM-5 kullanılmakta ve biyo-yakıt içerisindeki oksijenin bir kısmı su, diğer kısmı ise CO₂ olarak uzaklaştırılmaktadır. Çeşitli metallerin (Co, Fe, Ni gibi) ilavesiyle daha fonksiyonel zeolitlerin modifiye edildiği çalışmalarda sıvı ürün içerisindeki fenolik bileşen içeriğinin artırıldığı belirlenmiştir (Bayram, 2001; Bridgwater, 1996).

Yapılan doktora tezi çalışmasının amacı, kereste imalathanesinden ve kuruyemiş fabrikasından atık olarak temin edilen göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı ve fındık kabuğundan katalitik piroliz yöntemi ile fenolik hidrokarbonlarca zengin değerli kimyasalların elde edilmesidir. Seçilen bu biyokütlelere asit ile ön işlem ve hidrotermal ön işlem olmak üzere iki farklı ön işlem uygulanmıştır. Biyokütlelere ön işlem uygulanarak biyokütlenin sahip olduğu karmaşık kimyasal yapıların birbirinden ayrılması bu yapıların reaksiyona girme isteğinin artırılmasına ilişkin çalışmalar son yıllarda oldukça fazla önem kazanmıştır. Fenolik hidrokarbonlar ligninin bozunmasıyla elde edilen değerli kimyasallar olup, bu tez çalışması kapsamında uygulanan asidik ve

hidrotermal ön işlem sonucu kullanılan hammaddelerin lignin oranı artırılmıştır. Uygulanan ön işlemlerin biyokütlenin pirolizinde gerçekleşen reaksiyonlara ve ısıl bozunma davranışına etkisinin incelenmesi için kütle kaybı boyunca gerçekleşen reaksiyonlar için kinetik parametreler hesaplanmıştır. Katalitik piroliz deneylerinde, ticari olarak temin edilen ZSM-5 zeolite bor yüklemesi yapılarak, zeolit modifiye edilmiş ve katalizörün fenol seçiciliği artırılmıştır. Çoğu bilim adamının “21. yüzyılın petrolü” olarak adlandırdığı bor madeninin Dünya çapındaki rezervinin %72’si Türkiye’de bulunmaktadır. Kendi topraklarımızda mevcut bulunan bor kaynaklarının ülkemiz içerisinde etkin kullanılabilmesi için bu madenin işlenmesine ve kullanılmasına yönelik yapılan çalışmalar da devlet tarafından desteklenmekte ve araştırmacıların bu konuya yönelmesi teşvik edilmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde biyokütleyle ön işlem uygulanarak hem lignin oranının artırıldığı, hem de ZSM-5 katalizörün bor ile modifiye edilmesiyle biyokütlenin katalitik pirolizinin gerçekleştirildiği ve aynı zamanda kinetik analizinin de yapıldığı geniş kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Piroliz sıvı ürününün içerisinde fenolik hidrokarbonların saflaştırılmasının enerji ve ek maliyetler gerektirdiği göz önünde bulundurulduğunda, bu tez çalışması ile biyokütleyle basit ön işlemler uygulanması ve katalitik pirolizi ile fenolik hidrokarbonlarca daha zengin sıvı ürün elde edilmesi hedeflenmiştir.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle karada, suda yaşayan bitkiler ile hayvansal atıklar, orman ve kent atıklarının tümünü içeren bir terimdir. Yüzyıllık zaman diliminden daha kısa bir sürede yenilenebilmektedir ve en önemli avantajı iklimine uygun bir şekilde her yerde yetiştirilebilmesi ile ülkeleri dışa bağımlılıktan kurtarmasıdır.

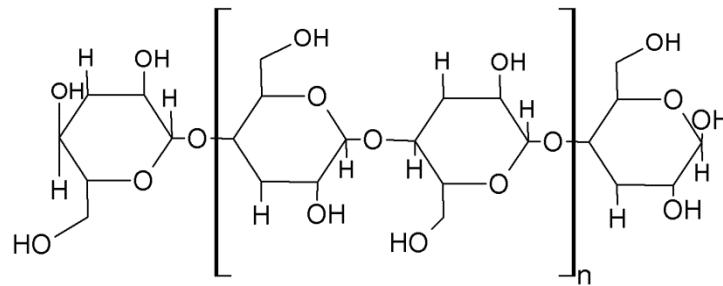
Bitkisel kaynaklı biyokütle selüloz (kütlece %40-50), hemiselüloz (kütlece %20-30) ve ligninden (kütlece %10-40) oluşur. Bu ana bileşenlerin yanı sıra az miktarda ekstraktif (terpen, tanin, yağ asidi ve reçine), nem ve bazı inorganik bileşenleri de içeren bir kompozit malzemedir (Burhenne vd., 2013; Saraçoğlu, 2002; White, vd., 2011).

2.1. Biyokütlenin Ana Bileşenleri

Biyokütlenin ana bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignin hakkında genel bilgiler bu bölüm altında ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.1.1. Selüloz

Çoğu karasal biyokütlenin hücre duvarında yer alan homojen bir polisakkarit olan selüloz, yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve bitkinin sağlığını artırır. $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile simgelenen lineer bir polimer olan selüloz (Şekil 2.1), suda çözünmez.

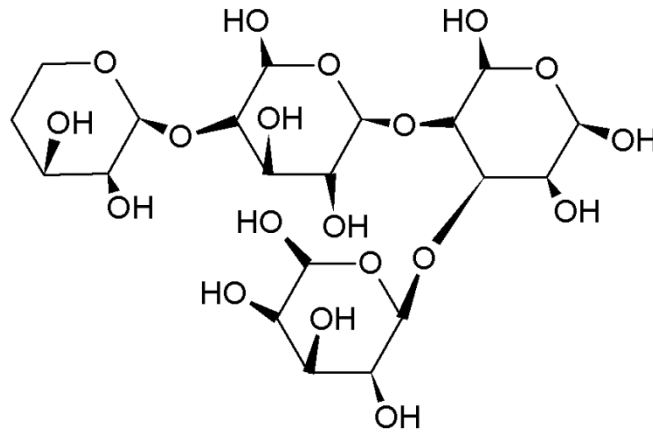


Şekil 2.1. Selülozun kimyasal yapısı (Thakur, vd., 2014).

Selülozun pirolizi ile elde edilen bozunma ürünleri içerisindeki ana ürün 1,6-anhidro-D-glikoz türevleri (5-Hidroksimetil Furfural Furfural, Hidroksiaseton, Hidroksiasetaldehit) ve yoğunlaşmamış (bazı C_1 - C_2 Bileşenleri) ürünlerdir (Shafizadeh vd., 1978).

2.1.2. Hemiselüloz

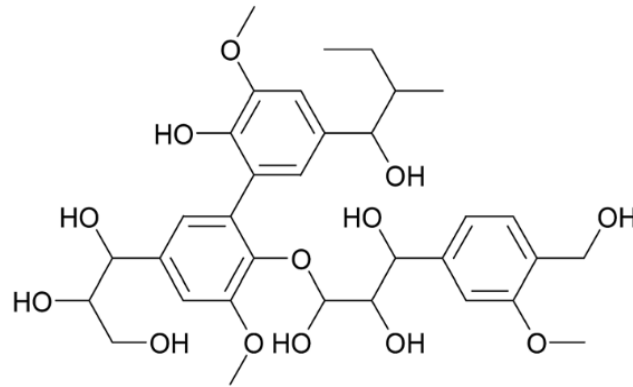
Hemiselüloz, heterojen polisakkaritlerden oluşan, dallanmış yapıda amorf bir polimerdir. Glukoz, galaktoz, mannoz, arabinoz gibi farklı monosakkaritlerin karışımıdır. Selüloza göre daha düşük molekül ağırlığına sahip olan hemiselüloz $(C_5H_8O_4)_n$ formül yapısına sahiptir (Şekil 2.2). Biyokütle yapısındaki diğer bileşenler olan selüloz ve ligninden oldukça farklı fiziksel yapı ve fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Bu sebeple de seyreltik alkol ve suda çözünebilir, seyreltik asit ve baz çözeltilerinde kolaylıkla hidroliz olabilir ve düşük sıcaklıklarda ısıl bozunmaya uğrayabilir. Hemiselülozun pirolizi ile elde edilen bozunma ürünleri içerisindeki ana ürün 1,4-anhidro-D-siklopiranoz türevleri yani metanol, asetik asit ve aseton bileşenleridir (Zhou, vd., 2017).



Şekil 2.2. Hemiselülozun kimyasal yapısı (Kalia, vd., 2011).

2.1.3. Lignin

Biyokütlenin üçüncü önemli bileşeni olan lignin özellikle odunsu bitkilerin hücre duvarında bulunan, çapraz bağlı, dallanmış yapıdaki aromatik polimerdir (Şekil 2.3). Hidrofobik yapıda olan ligninin üç ana monomeri hidroksifenil, guaiakol ve syringoldür. Odunsu biyokütlelerin kütlece %20-40'ını, diğer biyokütlelerin kütlece %10-40'ını oluşturan lignin, 280-500 °C arasında bozunur ve dehidratasyonu selüloz ve hemiselüloza göre daha zordur (Yaman 2004; Uzun, 2005). Ligninin ısıl bozunma ürünleri genellikle fenilpropan, metoksi grupları ve bir miktar da polifenolik bileşikler içerir (Zhou vd., 2017).



Şekil 2.3. Ligninin kimyasal yapısı (Nikafshar, vd., 2017).

Fermentasyon yöntemi ile biyokütledeki şeker tabanlı makropolimerler (hemiselüloz ve selüloz) önemli derecede bozundurulup, türevlerine dönüştürülebilirler ancak lignin bu yöntem ile dönüştürülemez. Lignin polimerinin küçük alt birimlere ayrıştırılması ligninin değerlendirilmesi için oldukça önemlidir. Lignin yapısında bulunan monolignoller, özellikle farklı fonksiyonel parçalar içeren fenolik bileşiklerden oluştuklarından, kimya endüstrisinde fenolik ve aromatik bileşiklerin üretimi için oldukça önemlidir (Zakzeski vd., 2010). Amen-Chen vd., (2001), ligninin termokimyasal dönüşümünden monomerik fenol üretimi üzerine yaptıkları çalışmada, farklı reaksiyon koşullarında metan, metanol gibi farklı bileşenlerin de elde edildiğini vurgulamıştır. Farklı geçiş metallerinin ligninin katalitik pirolizinde katalizör olarak kullanılması ile katalitik hidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonları hızlandırılmıştır (Dorrestijn vd., 2000). Britt vd., (2000), ligninin bozunma mekanizmasını incelemek için metoksi-grupları bağlanmış lignin model örneğinin pirolizini flaş vakum piroliz ünitesinde gerçekleştirmiştir. Çalışmaya göre, serbest radikal reaksiyonları, moleküler yeniden düzenlenmeler ve uyarlanmış yok etme reaksiyonları baskın olan reaksiyonlardır. Misson vd., (2009), palmye ağacı meyvesinin boş salkımlarını biyokütle olarak seçmiş ve piroliz öncesi bu biyokütleyle NaOH, H₂O₂ ve Ca(OH)₂ ile ön işlem uygulamışlardır. Piroliz deneylerini MCM-41 ve H-ZSM-5 ile katalitik olarak gerçekleştirip, bu deneylerden sırası ile kütlece %90 ve %80 fenolik bileşen verimi elde etmişlerdir. Tüm bu çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, biyokütle ve ön işlem türünü doğru seçmek, katalizörü doğru seçerek repolimerizasyon reaksiyonlarını kontrol edebilmek ligninin değerlendirilmesi ve istenen ürünün elde edilebilmesi için oldukça önemlidir (Zakzeski vd., 2010).

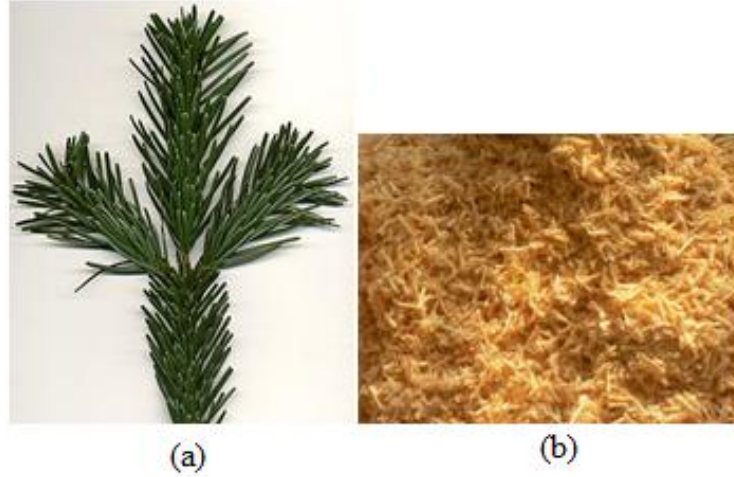
2.2. Çalışma Kapsamında Kullanılan Biyokütleler

Türkiye bir tarım ülkesidir ve ülkemizde bu tarım ürünlerinin işlendiği pek çok fabrika mevcuttur. Bu sebeple de mobilya atığı olarak, tarımsal atık olarak ve gıda fabrikası atıkları olarak oldukça fazla atık biyokütle açığa çıkmaktadır. Bu çalışmada hammadde olarak atık biyokütle olarak temin edilen göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı ve fındık kabuğu kullanılmıştır.

2.2.1. Göknar ağacı talaşı

Göknar ya da köknar (*Abies*), çamgiller (*Pinaceae*) familyasının *Abies* cinsinden iğne yapraklı bir türüdür. Yaz kış yeşil olan bu ağaç türünün boyu 40 metreye kadar ulaşabilir. Göknar türleri genellikle yarı gölge ortamlarda daha iyi gelişirler. Nemli ve verimli orman topraklarını tercih eden göknar, kumlu veya killi topraklarda yetiştirilmek için daha uygundur. Göknar yetiştiriciliği için nem oranı yüksek ve yaz aylarının yağışlı ve serin geçtiği yerler tercih edilmelidir. Kuzey yarımkürede ılıman iklim bölgelerinin, yüksek dağlık kesimlerinde ve Kuzey Afrika, Himalayalar ve Türkiye'de doğal olarak yetişir. Türkiye'de 213.652 hektar saf göknar ormanı bulunmaktadır. Ülkemizde doğal olarak yetişen Göknar türleri: Doğu Karadeniz Göknarı (*Abies nordmanniana*), Uludağ Göknarı (*Abies bornmulleriana*), Kazdağı Göknarı (*Abies equitrojani*) ve Toros Göknarı (*Abies cilicica*)'dır (Anşin, 1994).

Bu çalışmada kullanılan göknar türü Şekil 2.4.a'da gövdesi ve Şekil 2.4.b'de talaşı görülen Doğu Karadeniz Göknarıdır. Geniş piramidal şekilde gelişen Doğu Karadeniz Göknarı diğer türlere kıyasla daha sık dallıdır. Kafkasya ile Kuzeydoğu Anadolu'nun dağlık yörelerinde bulunur. Asıl geniş yayılış bölgesi ise Kafkasya'dır.



Şekil 2.4. (a) Gökmar ağacının dalı (b) Gökmar ağacı talaşı.

2.2.2. Çam ağacı talaşı

Çam, Pinaceae (çamgiller) familyasından *Pinus* cinsinden orman ağaçlarını içeren iğne yapraklı türlerdir (Şekil 2.5. (a) ve (b)). Türkiye'de hepsinin kısa sürgünleri iki yapraklı olan ve sonbaharda yapraklarını dökmeyen beş çam türü bulunur. Bunlar; sarıçam, karaçam, Halep çamı, kızılçam ve fıstık çamıdır.

Bu çalışmada kullanılan Sarıçam'ın boyu 40 metreyi aşabilir. İğne yaprakları genellikle 4-5 cm uzunlukta, uçları sivri, genellikle 2-3 yıl, nadir olarak da 4-5 yıl ömrü vardır. Kozalakları mat gri-kahverengi, 3-7 cm uzunluk ve 2-4 cm genişliktedir. Uygun koşullarda hızlı gelişir. Soğuk iklim ve rüzgara karşı dayanıklıdır fakat bol güneş ister. Kumlu ve killi topraklarda gelişebilir. Nemi çok düşük olan iklimlerde ve kuru topraklarda gelişemezler.



Şekil 2.5. (a) Çam ağacının dalı (b) Çam ağacı talaşı.

Kazık kökleri sayesinde fırtınalara dayanıklı olan sarıçam Türkiye'de Batı ve Doğu Karadeniz'de güneye bakan yamaçlarda, Doğu Anadolu'da Sarıkamış'da ve Güney Marmara'da yetişebilir (Anşin, 1994).

2.2.3. Fındık kabuğu

Fındık, huşgiller (Betulaceae) familyasından *Corylus* cinsini oluşturan çalı ve ağaç türlerine verilen ortak addır. Ticari değeri yüksek olan fındık Türkiye'de Giresun, Ordu, Trabzon illerinde tek tarım tipi (monokültür) olarak yapılmaktadır. Türkiye'de üretilen fındıkların %80'i Karadeniz Bölgesi'nden sağlanır. Ülkemiz dünya fındık üretiminin %62-65 kadarını karşılayarak dünya fındık üretiminde ilk sırada yer alır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)'e göre 2014 yılında toplam 412.000 ton fındık üretilmiştir. Türkiye ayrıca sert yemiş atıklarının enerji üretiminde de kullanıldığı bir ülkedir (Madenoğlu, vd., 2014).

Yapılan tez çalışmasında Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yetiştirilen fındıkların kabukları kullanılmıştır (Şekil 2.6.(a) ve (b)).



Şekil 2.6. (a) Fındık ağacı meyvesi (b) Kırılmış fındık kabuğu.

2.3. Biyokütle Uygulanan Ön İşlemler

Piroliz işlemi lignoselülozik biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için kullanılan önemli bir yöntemdir. Piroliz işlemi sırasında, biyokütlenin içerdiği selüloz ve hemiselülozun depolimerizasyonu sonucu 1,6-anhidro-β-D-glikoz (levoglukosan) ve 1,4-anhidro-D-siklopiranoz gibi anhidro şekerler oluşmaktadır (Shen ve Gu, 2009; Shen, vd., 2010a). Levoglukosanın bozunması ile endüstriyel anlamda önemli olan organik bileşiklerden 5-hidroksimetil furfural, furfural, hidroksiaseton, hidroksiasetaldehit ve bazı C₁-C₂ bileşenleri elde edilmektedir. 1,4-anhidro-D-

siklopiranoz'un bozunması ile ise, metanol, asetik asit, ve aseton bileşenleri piroliz sıvı ürünü içerisinde yer almaktadır. Diğer yandan, lignin hemiselüloz ve selüloza göre oldukça kompleks bir yapıdadır. Ligninin bozunma mekanizması, sahip olduğu yan zincir yapısına göre radikal ya da heterolitik fizyon mekanizmasına dayanmaktadır (Kawamoto vd., 2006; Kawamoto, vd., 2008a, Kawamoto, vd., 2008b). Lignin bozunmasının kendine özgü bir mekanizmasının olması reaktivite üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir ve biyokütlenin diğer bileşenleri olan hemiselüloz ve selüloza göre farklı sıcaklık aralığında bozunmaktadır (Nakamura, vd., 2008). Ligninin karakteristik piroliz ürünleri sıvı ürün içerisinde fenol, guaiakol ve kateşol olmak üzere üç grupta toplanabilir.

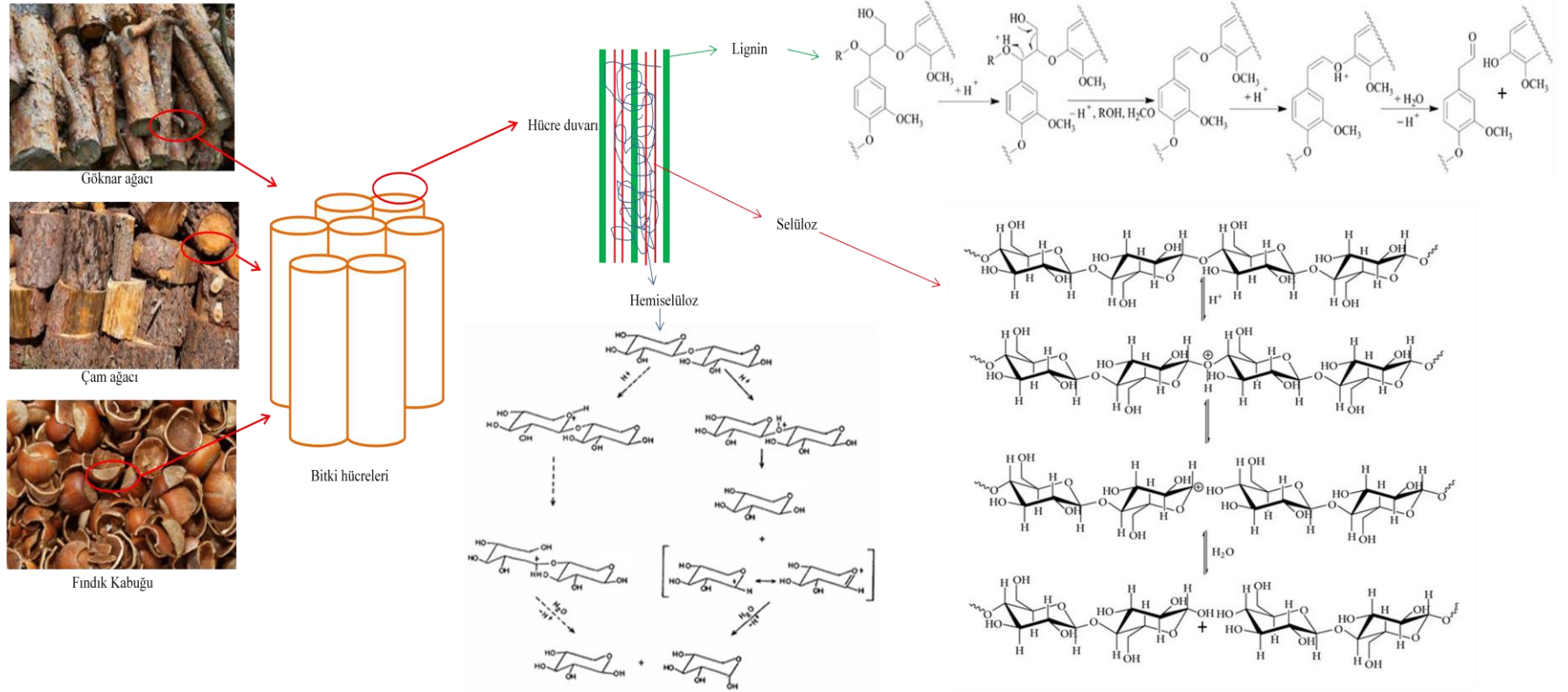
Biyokütlenin pirolizinde elde edilen ürünlerin önemli kısmı çar ve katrandır; yukarıda sözü edilen değerli kimyasallar ise az miktarda elde edilmektedir. Piroliz işlemini iyileştirebilmek için katalitik hidrodoksijenasyon (Bridgwater, 2012), hidrotermal süreç (Akhtar ve Amin, 2011; Toor, vd., 2011) ve asit katalizli hidroliz (Kobayashi, vd., 2011) uygulamaları daha önce yapılan çalışmalardandır.

Solvöliz ile piroliz ürününü iyileştirme işleminde istenen reaksiyonun kontrolü çözücü, katalizör ve sıcaklık gibi reaksiyon koşullarının değiştirilmesi ile kolayca yapılabilir fakat biyokütle içerisinde bulunan inorganikler çözücünün yenilenmeden uzun süre kullanılmasına engel olmaktadır. Çözücülere alternatif olarak kullanılan katı katalizörlü piroliz işlemlerinde ise katalizör yüzeyinde kok birikmesi bu yöntemin kullanılmasını da kısmen sınırlandırmaktadır (Carlson, vd., 2011; Thangalazhy-Gopakumar, vd., 2012).

Biyokütlenin içerdiği selüloz, birbirine β -1,4-glikozid bağlarla bağlı β -D-glikozdan; hemiselüloz ise birbirine β -1,4-glikozid ve β -1,6-glikozid bağlarla bağlı mannoz, ksiloz ve glikoz gibi şekerlerden oluşmaktadır. Lignin birbirine β -alkil-aril eter bağlarıyla bağlı koniferil ve sinapil alkol birimlerinden oluşmaktadır. Yani selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin ortak özelliği C-O bağlarına sahip olmalarıdır. Bu bağlar ortamda asit varlığında hidroliz olabilirler, böylece biyokütle pirolizi sonucunda daha küçük bileşenler elde edilebilir (Kumagai, vd., 2015) (Şekil 2.7). Hassan vd., (2009) ve Wang vd., (2012) çalışmalarında sülfürik asit (H_2SO_4) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanarak piroliz sıvı ürününün verim ve kalitesinin arttığını vurgulamışlardır.

Asitle ile ön işlem literatürde genellikle yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilmektedir. Kumagai vd., (2015) ise ısıtma ve basınçlandırma işlemi için kullanılacak olan gereksiz enerjiden kaçınmak için oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta sedir ağacı talaşına H₂SO₄ ile ön işlem uygulamıştır. Ön işlem yapılmayan biyokütle pirolizinden sıvı ürün verimini kütlece % 30,1 olarak bulurken, ön işlem sonrası yapılan piroliz işlemi ile en yüksek sıvı verimini kütlece % 46,8 ve katı verimini ise kütlece % 10,1 olarak bulmuşlardır. TG-MS deneyleriyle desteklenen sonuçlara göre, asitle ön işlem uygulanan biyokütleden elde edilen sıvı ürün kısa zincirli bileşenlerce zengindir. Ayrıca GC-MS sonuçlarına göre, lignin türevi olan fenolik hidrokarbonların da asidik ön işlem ile arttığı gözlemlenmiştir.

Islak torrefaksiyon, otohizoliz, sıcak su ile ön işlem gibi farklı biçimlerde adlandırılan hidrotermal ön işlemde, yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 140-220 °C), su kullanılmaktadır (Pu, vd., 2013). Hidrotermal ön işlemin birinci basamağında, ortamda hidronyum iyonları oluşur ve bu iyonlar hemiselülozun depolimerize olması için zayıf asit gibi davranırlar. Böylece glikozid bağları hidroliz olur ve hemiselüloz yapısından asetil grupları ayrılır (Vegas, vd., 2008). Asetil gruplarının hidrasyonu ile asetik asit oluşur ve oluşan asetik asit ise hidroliz sürecini hızlandırır (Garrote, vd., 1999; Ruiz, vd., 2013). Hidrotermal ön işlemin en önemli avantajı, ek bir kimyasal ve katalizöre ihtiyaç duyulmadan yalnızca su kullanan çevre dostu bir yöntem olmasıdır (Hao, vd., 2017). Bu ön işlem yöntemi enzimlerin biyokütleyle daha kolay ulaşmasını sağlaması açısından biyolojik dönüşüm teknolojilerinde, biyokütleyi ısıl bozunma sürecine hazırlaması açısından da piroliz gibi termokimyasal dönüşüm yöntemlerinde kullanılabilen uygun, kolay ve ekonomik bir yöntemdir (Ragauskas, vd., 2016). Stephanidis vd., (2011), kayın ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulamışlardır. Elde edilen örneklerden piroliz yolu ile elde ettikleri sıvı ürün içeriği ile ön işlem uygulanmamış kayın ağacından elde ettikleri sıvı ürün içeriği karşılaştırıldığında; karboksilik asit ve ketonların hidrotermal ön işlem ile azaldığını belirlemişlerdir. Du vd., (2012), hidrotermal ön işlemin, piroliz ile elde edilen sıvı ürün içerisindeki azotlu bileşikleri azalttığını vurgulamıştır.



Şekil 2.7. Biyokütleye asit ile ön işlem uygulanmasının basitleştirilmiş mekanizması (Da-Silva vd., 2013 ve Lee vd.,2014).

3. PİROLİZ

Biyokütle, yakıt ve değerli kimyasallara biyokimyasal ya da termokimyasal süreçler ile dönüştürülebilir. Aerobik ya da anaerobik özütleme ve fermantasyon, biyokütleden metanol ve alkol üretebilmek için en çok kullanılan yöntemlerdir (Kwietniewska ve Tys, 2014; Limayem ve Ricke, 2012). Termokimyasal yöntemler ise piroliz, gazlaştırma, yanma, hidrotermal sıvılaştırma ve hidrotermal karbonizasyon olarak sıralanabilirler (Goyal, vd., 2008; Stevens, 2011). Bu termokimyasal yöntemler içerisinde, büyük organik moleküllerin oksijensiz ortamda ısıl parçalanması olarak tanımlanan piroliz yöntemi, farklı biyokütle kaynaklarından yakıt ve değerli kimyasalların üretimi için umut verici bir teknik olarak geliştirilmiştir.

3.1. Piroliz Mekanizması

Biyokütlenin pirolizi sürecinin karmaşıklığı, biyokütle bileşenlerinin ısıl bozunma reaksiyonlarının farklı mekanizmalara ve bu reaksiyon hızlarının da birbirinden farklı olmasına dayanmaktadır. Bu reaksiyonların farklılaşması ayrıca ısıl bozunma koşullarının ve reaktör tasarımlarının farklı olmasından da kaynaklanmaktadır (Kan, vd., 2016). Lignoselülozik biyokütlenin selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerinin piroliz reaksiyonları boyunca birbiri ile olan etkileşimlerini bu bileşenlerin tekil piroliz davranışları ile açıklamak pek mümkün değildir (Caballero, vd., 1997; Wang, vd., 2011). Örneğin lignin piroliz süresince selüloz ile etkileşim halindedir. Selülozdan kaynaklı levoglukosanın polimerleşmesini engelleyerek biyoçar oluşumunu engeller. Selüloz ve hemiselülozun birbiri ile olan etkileşimi ise piroliz ürün oluşum ve dağılımı üzerinde çok daha az etkilidir (Hosoya, vd., 2007).

Piroliz süreci boyunca, dehidratasyon, depolimerizasyon, izomerizasyon, aromatikleşme, dekarboksilasyon ve çarlaşma gibi çok sayıda paralel ve seri reaksiyon gerçekleşmektedir (Vamvuka, 2011; Lange, 2007; Collard ve Blin, 2014). Biyokütlenin pirolizi reaksiyonlarının üç ana basamakta gerçekleştiği kabul edilmektedir: (i) serbest nemin uçması (ii) birincil bozunma (iii) ikincil reaksiyonlar (kreaking ve repolimerizasyon) (White vd., 2011). Fakat bu basamaklar, ısıl bozunma sırasında iç içe geçerler ve reaksiyonlar karmaşık bir hal alır. Piroliz sırasında bu farklı basamaklarda gerçekleşen ısıl bozunma davranışının ve reaksiyonların kinetik

parametrelerinin bilgisayar destekli termal analiz yöntemiyle hesaplandığı pek çok çalışma literatürde mevcuttur (Mulligan, vd., 2010; Grierson, vd., 2009; Hossain, vd., 2009; Strezov, vd., 2004; Strezov, vd., 2007; Strezov, vd., 2008; Strezov, vd., 2009). Biyokütlenin ısı bozunması genellikle 200-400 °C’de birincil bozunma olarak katı çar oluşturmak suretiyle gerçekleşir ve en büyük kütle kaybı bu aralıkta gerçekleşir. İkincil reaksiyonlar ise katı matris içinde sıcaklığın yükselmesi ile gerçekleşir (Fisher, vd., 2002). Hemiselülozun bozunması genellikle 250 °C ve 350 °C sıcaklık aralığında, ksilen oluşumu ile gerçekleşir. Ardından 325 °C ve 400 °C sıcaklık aralığında, selülozun bozunması ile ana ürün olarak levoglukosan oluşur (Richards, 1994; Stefanidis vd., 2014). Biyokütle içerisindeki en zor bozulan bileşen olan lignin 300 °C ve 550 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır (Williams ve Besler, 1996).

3.2. Piroliz Reaksiyon Ürünleri ve Uygulama Alanları

Biyokütlenin piroliz reaksiyonlarından elde edilen ürünler sıvı ürün (biyo-yağ), katı ürün (biyoçar) ve gaz ürün olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

3.2.1. Sıvı ürün (Biyo-yağ)

Biyokütlenin pirolizinde reaksiyon şartları değiştirilerek, en yüksek sıvı verimi flaş piroliz ya da hızlı piroliz şartlarında elde edilebilir.

Hızlı piroliz genellikle, 450-650 °C piroliz sıcaklığı, 2 mm’den küçük parçacık boyutu, çok hızlı ısıtma hızı (10^3 - 10^5 °C/s), çok kısa reaksiyon süresi (<2 s) ve ikincil reaksiyonlara fırsat vermeden çok hızlı soğutma şartlarında gerçekleştirilir (Balat vd., 2009; Bridgwater 1999; Bridgwater 2012). Birincil reaksiyonlar sonucu oluşan biyoçar eğer ortamdan hemen uzaklaştırılmazsa, birincil organik buharların ikincil reaksiyonlara girerek gaz ve su oluşturmasında katalizör görevi görür. İkincil reaksiyonların hızla gerçekleşmesi ise sıvı ürün veriminde azalmaya sebep olmaktadır. Hızlı piroliz sürecinden elde edilen sıvı ürün, biyoçar ve gaz ürünün kütlece verimleri sırası ile yaklaşık % 60-70, %12-15 ve %13-25’dir (İsahak, vd., 2012).

Flaş pirolizde ise sıcaklık yaklaşık 800-1000 °C arasındadır ve elde edilen sıvı ürünün kütlece verimi %75, biyoçar ve gaz ürünün kütlece verimleri ise sırası ile %12 ve %13 civarındadır (Jahirul vd., 2012).

Piroliz sıvı ürününün fiziksel görüntüsü koyu kahverengidir. Akışkan ve kütlice ortalama %15-35 su içeren sıvı ürün, asit, alkol, keton, aldehit, fenol, eter, ester, şeker, furan, alken türevleri ile azotlu ve oksijenli bileşenler olmak üzere pek çok organik bileşikten oluşur (Rezaei vd., 2014). Sıvı ürün içerisindeki su miktarı, hem biyokütlenin nem içeriğine hem de piroliz reaksiyonları sırasında oluşan su miktarına bağlıdır. Molekül ağırlığı 5000 amu'ya kadar çıkabilen pirolitik ligninlerin varlığı sebebiyle, sıvı ürün içerisindeki her bir bileşeni ayrı ayrı tanımlayabilmek çok da mümkün değildir (Meier, 1999). Sıvı ürünün üst ısıl değeri 15-20 MJ/kg arasında değişmektedir ve bu değer petrol yakıtlarının sahip olduğu üst ısıl değer (42-45 MJ/kg) yaklaşık %40-50'si kadardır (Demirbaş, 2007).

Piroliz sıvı ürünü, kazan, fırın, yanma odası (Freel, vd., 1996; Gust, 1997), dizel motorları (Solantausta, vd., 1993; Chiaramonti, vd., 2003) ve gaz türbinlerinde (Crayfor, vd., 2010; Strenziok, vd., 2001) elektrik ve ısı üretimi için test edilmiştir. Sıvı ürünün dizel motorlarında başarı ile yakıldığı belirlenmiştir. Fakat uzun süreli işletme koşullarında yüksek viskoziteye sahip olması, korozif olması ve koklaşmaya yol açması sebebiyle çok başarılı kullanılamamıştır ve bu özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir (Bridgwater, 1999).

3.2.2. Katı ürün (Biyοçar)

Biyοçar, dönüşmemiş organik katıları, karbonlu atıkları ve bir miktar da mineral içeren piroliz katı ürünü olarak tanımlanmaktadır. Biyοçarın fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri hammadde tipine ve piroliz reaksiyonlarının işletme koşullarına bağlıdır. Pirolizden elde edilen biyοçar verimini artırmak için yavaş piroliz yöntemi kullanılır ve bu yöntemde ısıtma hızı düşük, reaksiyon süresi ise uzun tutulur. Reaksiyon sıcaklığı 300 °C ile 800 °C arasında değiştirilebilir. Yavaş piroliz ile elde edilen ürün dağılımı kütlice yaklaşık olarak %30 sıvı ürün, %35 biyοçar ve %35 gaz ürün olarak elde edilir (Kan, vd., 2016). Biyοçarın üst ısıl değeri hammadde tipine, hammaddenin içerdiği karbon oranına, piroliz koşullarına ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak 20-36 MJ/kg arasında değişmektedir (Demirbaş, 2004).

Sahip olduğu yüksek üst ısıl değer, biyοçarın yakıt uygulamalarında kömür gibi kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca sahip olduğu mikro ve mezo gözenekler

sayesinde biyoçar özellikle kimyasal ya da fiziksel aktivasyondan sonra organik ve inorganik kirleticilerin filtrasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılabilir (Ahmad, vd., 2014; Mohan, vd., 2014). Biyoçarın bazı bitki besinlerini içeriyor olması, toprak iyileştirme uygulamalarında (Hossain, vd., 2011), karbon absorplayıcı özelliği olması ise atmosferik karbonun azaltılmasında (Lee, vd., 2013) uygulama alanı bulmasını sağlamaktadır.

3.2.3. Gaz ürün

Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen gaz ürün karbondioksit (CO_2), karbonmonoksit (CO), hidrojen (H_2), metan (CH_4), etan (C_2H_6), etilen (C_2H_4) ve az miktarda propan (C_3H_8), amonyak (NH_3), azot oksitler (NO_x), kükürt oksitler (SO_x) içermektedir. Gaz ürünün alt ısıl değeri, gaz bileşimine bağlı olarak $10\text{-}20 \text{ MJ/N m}^3$ aralığında değişmektedir (Qu, vd., 2011).

Sıcaklığı değiştirerek ya da katalizör kullanılarak gaz ürün hidrojen zenginleştirilebilir (Liu vd., 2008). Fischer Tropsch sentezi gibi özel uygulamalarda, gaz ürünü hidrojen zenginleştirmek için ZnCl_2 , dolomit, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Ni/Al, Ni/Fe, CaO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ve Rh/CeO₂ gibi katı katalizörler kullanılabilir (Hao, vd., 2010; Garcia, vd., 2011; Bru, vd., 2007; Yang, vd., 2006; Xu, vd., 2011). Gaz ürün ayrıca ısı ve elektrik üretmek için doğrudan kullanılabilir (Hossain, vd., 2013), kömür ile birlikte yakılarak metan ve hidrojen üretmek amaçlı değerlendirilebilir. Bazı uygulamalarda elde edilen sıcak gaz, sürükleyici inert gazı ısıtmak için kullanılabilir ya da doğrudan reaktör içerisine tekrar gönderilebilir (Kan, vd., 2016).

3.3. Katalitik Piroliz

Katalizör tanımı ilk defa 1835 yılında İsveçli kimyacı J.J. Berzelius tarafından basitçe “kimyasal reaksiyonun daha hızlı gerçekleştirilmesini sağlayan, reaksiyon ortamında bulunan fakat reaktif olmayan bileşen” olarak tanımlanmıştır. İstenen bir kimyasal dönüşümün hızlandırılması ve istenmeyen ürünü oluşturan reaksiyonun yavaşlatılması uygun bir katalizörün seçilmesi ile gerçekleştirilebilmektedir. Günümüzde kimya endüstrisinde, kimyasal üretim reaksiyonlarında kullanılan katalizör maliyeti yıllık yaklaşık 13 milyar dolardır. (Armor, 2011). Endüstriyel kimyada

gerçekleştirilen katalitik reaksiyonların %85'inde katı katalizörler kullanılmaktadır (De Jong, 2009). Katı katalizörlerin kullanılmasındaki avantajlar aşağıda sıralanmıştır:

- Homojen katalizörlere göre, reaksiyon sonunda oluşan reaksiyon sıvısından daha kolay ayrılabilirler.
- Eğer istenen ürün yarışmalı reaksiyonlar sonucu oluşuyorsa, istenen reaksiyonu homojen katalizörlere göre daha hızlı gerçekleştirirler.
- Ekzotermik denge reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlarlar.

Katı katalizörler ayrıca sıvı fazdaki katalizörlere (sülfürik asit, hidroklorik asit, $AlCl_3$ -esaslı Friedel Crafts tipi sıvı asit, toksik ve uçucu olan hidroflorik asit gibi asitler) göre daha çevre dostudur. Tüm bunlara ek olarak, katı katalizörlerin modifiye edilmesi ve istenen ürün için daha uygun hale getirilebilmesi, kullanımını artıran en büyük faktörlerden birisidir (Busca, 2014).

Katalizör kullanılmadan elde edilen piroliz sıvı ürünü, biyokütle ile karşılaştırıldığında yüksek enerji yoğunluğu ve taşıma kolaylığı gibi avantajları sayesinde petrol yakıtlarına yenilenebilir bir kaynak olarak alternatif oluşturabilir (Bridgwater, 1999; Gayubo, vd., 2004). Fakat sıvı ürün, içerisinde su, aldehitler, asitler, oligomerler gibi pek çok istenmeyen ürün içermektedir. Bu istenmeyen ürünler yüksek oksijen içeriği, düşük ısıl değer, yüksek asitlik, yüksek viskozite, düşük ısıl ve kimyasal dayanıma sebep olmaktadır ve bu nedenle piroliz sıvı ürünü düşük kaliteli yakıt sınıfına girmektedir (Lu, vd., 2009). Endüstriyel yakma sistemleri katkısız sıvı hidrokarbonları yakma kabiliyetine sahip olarak üretilirler ve piroliz sıvı ürünü içerisindeki istenmeyen bileşikler bu ürünün endüstriyel yakma sistemlerinde kullanımına engel olmaktadır (Laesecke, vd., 2017). Piroliz sıvı ürününün endüstriyel olarak değerlendirilebilmesi için bazı ön işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir (Yang vd., 2017; Zhang vd., 2013). Piroliz ürün dağılımının kontrol edilmesi, istenmeyen ürünlerin yoğunlaşmadan önce istenen ürünlere dönüştürülmesi, toplanan sıvı ürünün hidrojenasyon, kraking ve emülsifikasyon gibi reaksiyonlarla iyileştirilmesi amacıyla bazı katalizörler geliştirilmiştir. Katalizör, hammadde ile doğrudan karıştırılabilir ya da oluşan piroliz buharları bir katalizör yatağı üzerinden geçirilerek iyileştirilebilir (Aho, vd., 2008;

Wang, vd., 2010; Iliopoulou, vd., 2007; Adam, vd., 2006; Lin, vd., 2010). Piroliz reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerden zeolit tipi katalizörler (ZSM-5, HY, H- β gibi) sıvı ürün içerisindeki aromatik hidrokarbonları artırırken, deoksijenasyon reaksiyonları ile oksijen içeriğini azaltırlar (Gayubo, vd., 2004; Aho, vd., 2008). Buna ek olarak, SBA-15 ve MCM-41 gibi mezo gözenekli katalizörler (Wang, vd., 2010; Adam, vd., 2006; Iliopoulou, vd., 2007), Al_2O_3 , ZnO, TiO_2 , ZrO_2 gibi metal oksitler (Wang, vd., 2010; Lin, vd., 2010; Lu, vd., 2014), destek malzemesine emdirilmiş metal oksitler (Zhang vd., 2014a) ve metal tuzları (Zhang, vd., 2014b; Lu, vd., 2011; Lu, vd., 2013) piroliz reaksiyonlarında sıvı ürünün iyileştirilmesi amacıyla uygulama alanı bulmuş önemli katalizörlerdir. Pd/SBA-15, Ru/ TiO_2 , Pt/C, Pd/C ve Ru/ Al_2O_3 gibi değerli metal içeren katalizörler özellikle lignin türevi oligomerlerin monomerik fenolik bileşenlere parçalanmasında önemli katalitik aktivite göstermişlerdir. Yüksek oksijen içeriğine sahip şeker bileşiklerinin ve kararsız yapıdaki aldehitlerin dönüştürülmesinde de önemli etkiler yapan bu katalizörlerin dezavantajı maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır ve bu sebeple endüstriyel kapasitede kullanılması mümkün değildir (Lu, vd., 2010a; Wildschut, vd., 2009).

3.3.1. Zeolit katalizörler

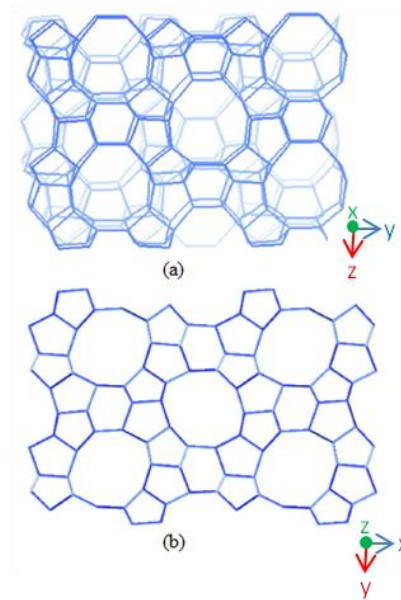
Zeolitler mikrogözenekli, kristal yapıya sahip doğal ya da sentetik alümina silikatlarıdır. Zeolit yapısındaki alüminyum atomunun silisyum atomuna zayıf kovalent bağ ile bağlanması sonucu, bazı katyonlar zeolit yapısına kolayca yerleşebilirler ($LiAlSiO_4$ ya da $NaAlSiO_4$ gibi). Zeolitlerin atomları arasındaki boşluklu yapıları ve bu boşlukların birbirine kanallarla bağlı olmaları, zeolitlere adsorpsiyon uygulamalarında çok önemli olan “moleküler elek” ve katalizör uygulamalarında çok önemli olan “şekil seçiciliği” özelliğini kazandırmaktadır (Breck, 1974; Sherman, 1999; Chen, vd., 1996, Guisnet ve Gilson, 2002).

Zeolitlerin iskelet yapısı, iki ana yapısal birim olan silisyum ve alüminyum atomlarından ve bunlara bağlı dört oksijen atomundan oluşmaktadır. Uluslararası Zeolit Birliği (IZA), 2014 yılında yayınladığı raporda 218 çeşit zeolit tipinin olduğunu açıklamıştır. Zeolitler farklı ölçütlere göre sınıflandırılabilirler. En yaygın kullanılan sınıflandırma biçimi zeolitlerin gözenek yapılarına göre sınıflandırılmalarıdır. Buna göre, gözenek çapı 4 Å civarında olan zeolitler küçük gözenekli, 5-6 Å arasında olan

zeolitler orta gözenekli, 7 Å civarında olan zeolitler büyük gözenekli, 7 Å'dan daha büyük olanlar ise çok büyük gözenekli zeolitler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma oldukça kaba bir sınıflandırmadır çünkü gözenek çapı kadar, gözenek yapısı da önemli bir faktördür. Bu aşamada da zeolitler kanal yapılarına göre (i) tek-boyutlu (ii) iki-boyutlu ve (iii) üç-boyutlu olarak sınıflandırılmaktadırlar. Zeolitler bir başka şekilde hidrofobik ya da hidrofilik olarak sınıflandırılabilirler. Eğer bir zeolit yapısındaki $Si/Al > 10$ ise yüksek-silikalı, $1,5 < Si/Al < 10$ ise orta-silikalı, $Si/Al \sim 1$ ise düşük-silikalı zeolit olarak sınıflandırılır. Düşük-silikalı zeolitler iskelet yapılarının negatif yüklü olması sebebiyle hidrofiliklerdir, yüksek-silikalı zeolitler ise iç yüzeylerindeki kovalent Si-O-Si köprüleri sebebiyle hidrofobiklerdir (Busca, 2014).

3.3.1.1. ZSM-5 Zeolit

Bu çalışmada kullanılan ZSM-5 katalizör, MFI zeolit ailesine üye olan, üç-boyutlu kanal yapısına sahip, orta gözenekli (gözenek çapı 5-6 Å arasında), kanal çapları ortalama $5,1 \times 5,5$ - $5,3 \times 5,6$ Å ve kafes çapı ise 8,6 Å olan bir zeolittir. ZSM-5 zeolitin [010] ve [100] düzlem şekilleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. ZSM-5 Zeolitin [010] ve [100] düzlem şekilleri (Busca, 2014).

3.4. Piroliz DeneYlerinde Kullanılan Piroliz/Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (Py-GC/MS) Sistemi

Bu çalışmada yapılan piroliz deneyleri Piroliz/Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (Py-GC/MS) sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisi, kütle spektrometresi ve bu sistemlerle bütünleşik kullanılarak piroliz reaksiyonları sırasında eş zamanlı olarak ürün karakterizasyonunu da sağlayan piroliz ünitesi bu bölüm altında detaylı açıklanmıştır.

3.4.1. Gaz kromatografisi (GC)

Gaz kromatografisi sistemlerinde hareketli faz gaz, sabit faz ise katı ya da sıvıdır. Gaz kromatografisi ile bileşenlerin ayrılması ve belirlenmesi gerçekleştirilir. Bu tekniğin en önemli üstünlüğü ölçmenin çok kısa bir zamanda ve çok duyarlı şekilde yapılmasıdır (Gündüz, 2007).

Gaz-sıvı kromatografisinde gözenekli katı maddeye emdirilen sıvı, katı maddenin gözenekleri dahil olmak üzere tüm yüzeyinde homojen olarak dağılır ve sabit faz gibi davranır. Hareketli olan gaz fazı ise, sabit faz içerisinden geçer ve numune içindeki analitler bu iki faz arasında özelliklerine göre dağılırlar. Gaz kromatografisinde sürükleyici gaz olarak azot, helyum ya da argon gibi inert gazlar kullanılır. Gazların iki faz arasında dağılımları, çözünürlük, bağlanma, adsorplanma ve moleküler süzülebilme gibi olayların etkilerinin sonuçlarıdır. Numune içerisindeki analitlerin kolondaki alıkonma süreleri kaynama noktası, molekül ağırlığı ve polarite özelliklerine bağlıdır. Numunenin tüm bileşenlerinin kolondan tamamen alınabilmesi için fırın sıcaklık programının, numune içindeki analitlerden en geç kaynayanın kaynama noktası esas alınarak belirlenmektedir (Yılmazer, 2011).

Gaz kromatografisinde kolon, yarıçapı çok küçük ve oldukça uzun olan bir boru içerisine yerleştirilmiş gözenekli bir maddeden meydana gelen sabit fazdır ve gaz kromatografisinin en önemli parçasıdır. Kolonun girişinde enjeksiyon kısmı, çıkışında ise dedektör bulunmaktadır ve analitlerin ayrılması işlemi burada gerçekleştirilir. Analiz yapılmadan önce kolon seçiminde önemli olan parametreler; kolon uzunluğu, kolon çapı ve hareketsiz fazdır. Hareketsiz faz ise ayrılacak bileşikler için iyi bir çözücü olmalıdır, uçucu olmamalıdır, yüksek sıcaklıklarda bozunmamalıdır ve ayrılacak

bileşenlerle reaksiyona girmemelidir. Gaz kromatografisi kolonlarında genel olarak polietilen glikol, silikon fazlar ve poliesterler sabit sıvı faz olarak kullanılmaktadır (Yılmaz, 2011). Gaz kromatografisi cihazı sürükleyici gazın basıncını ayarlayan gaz basınç düzenleyicisi, enjeksiyon kısmı, fırın, dedektör ve veri işleme kısımlarından oluşur.

3.4.2. Kütle spektrometresi (MS)

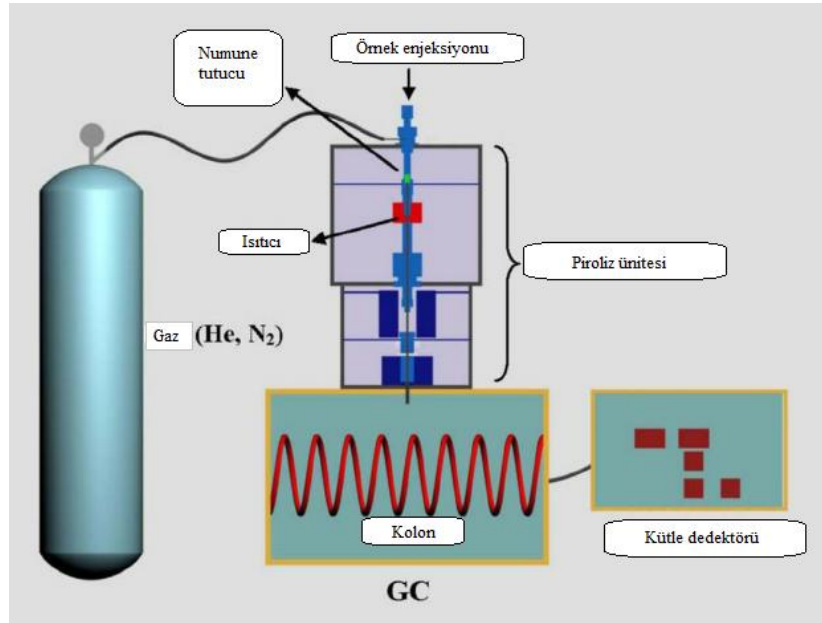
Kütle spektrometresi tekniğinde, gaz fazındaki numune yüksek enerjili elektronlarla çarpışır ve elektronlarını kaybederek pozitif ya da negatif yükle yüklenir. Yüklü iyon haline getirilen bu parçacık hızlandırılarak manyetik ya da elektrik alanda yönünden saptırılır. İyonların sapması yükü, kütlesi ve hızına bağlıdır. Kütle analizörüne giren iyonlar burada m/z (kütle-yük oranı) değerlerine göre sıralanırlar. Tek bir cihaz olarak kullanıldığı gibi, gaz (GC-MS) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC-MS ve LC-MS) cihazlarına bağlı olarak da kullanılabilen kütle spektrometresi iyon kaynağı, kütle analizörü, dedektör ve vakum ünitesinden oluşmaktadır (Yılmaz, 2011).

3.4.3. Piroliz/gaz kromatografisi/kütle spektrometresi sistemleri (Py-GC/MS)

Kütle spektrometreleri gaz kromatografisi sistemlerinde kullanılan en iyi ayırımı yapabilen dedektörlerdir. Bir GC/MS sisteminde, numunenin ayrılması süresince kütle spektrometresi sürekli olarak kütleleri tarar. Sistemde kromatogram alıkonma zamanını belirler, kütle spektrometresi ise karışımda ne tür moleküllerin bulunduğunu saptar (Gündüz, 2013).

Piroliz ünitesinin GC/MS sistemiyle birlikte kullanılması ile ortaya çıkan Py-GC/MS sistemi, ısıtılarak daha küçük ve analitik olarak daha önemli parçacıklara bozulan örneklerin kimyasal analizini gerçekleştirmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bozunma ürünleri GC kolonunda fragmanlarına ayrılır, MS dedektöründe ise tanımlanır. Py-GC/MS sisteminin en büyük avantajı, oluşan küçük parçacıkların farklı yan reaksiyonlara girmeden hemen dedektöre gönderilmesi ve ayırt edilebilmesidir. Py-GC/MS sisteminin parçaları Şekil 3.2'de verilmiştir. Numune tutucu sıcaklıktan yalıtılmış kısımdadır. Mikro fırın çevresindeki yüksek akımlı bobinler sayesinde yüksek sıcaklıklara çıkarılır ve istenen sıcaklığa geldiğinde numune fırın içerisine

gönderilir. Piroliz işlemi sırasında mikro fırın içerisinde helyum gazı geçirilerek, oluşan ürünler GC kolonuna sürüklenir. Kolonda fragmanlarına ayrılan ürün, MS dedektörüne gelir ve burada bileşen analizi yapılır (Ma, vd., 2014; Herreraa, vd., 2003). Py-GC/MS sistemlerinde, polimerler, kömür, biyokütle, atık çamur gibi katı ya da sıvı örneklerin bozunma ürünleri rahatlıkla incelenebilmektedir.



Şekil 3.2. Py-GC/MS ünitesi şematik gösterimi (Akalin ve Karagöz, 2014).

3.5. Reaksiyon Parametrelerini Hesaplamak için Kullanılan Yöntemler

Biyokütlenin pirolizi boyunca çeşitli seri ve paralel reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Termal yöntemler bu reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi, reaksiyon derecesi ve frekans faktörü (pre-eksponansiyel faktör-arrhenius sabiti) değerlerinin hesaplanmasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

3.5.1. Termal yöntemler

Termal analiz, kontrollü bir sıcaklık programı ile örneğin ya da reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir (Mackenzie, 1979). Literatürde en sık karşılaşılan termal yöntemler termogravimetrik analiz (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) olarak sıralanabilir (Skoog, vd., 2007).

3.5.1.1. Termogravimetrik analiz (TG)

Termogravimetrik analiz yönteminde, inert ya da reaktif bir atmosferdeki numunenin kütlesi sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak sabit hızla artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı çizilen grafiği termogram veya ısıl bozunma eğrisi olarak adlandırılır (Earnest 1984). Termogravimetrik yöntemler, sıcaklık değişiminin numune kütlesinde değişim oluşturduğu bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemler için kullanılabilir (Skoog ve Leary, 1991).

3.5.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden yöntem diferansiyel termal analiz yöntemidir. Örnek ve referans madde, sıcaklığı zamanla doğrusal artacak şekilde ısıtılır ve örnek ile referans maddenin sıcaklıkları arasındaki fark, örnek sıcaklığına karşı grafiğe alınır ve DTA termogramı elde edilir (Skoog ve Leary, 1991). Diferansiyel termal analiz endüstride doğal ve sentetik ürünlerin bileşimini ve termal özelliklerini tayin etmede yaygın olarak kullanılmaktadır (Mackenzie, 1979).

3.5.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Örnek ve referans maddeye olan ısı akışı arasındaki farkı, sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen yöntem diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemi denir. Örnek ve referans madde, sıcaklığı zamanla doğrusal artacak şekilde ısıtılır ve örnek ile referans maddeye olan ısı akışları, numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır ve DSC termogramı elde edilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemi özellikle polimer malzemelerin termal özelliklerini tayin etmede kullanılmaktadır (Skoog, vd., 2007).

3.5.2. Termogravimetrik yöntem ile geliştirilen kinetik yöntemler

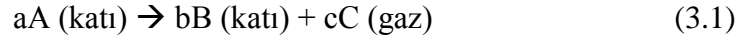
Biyokütlenin pirolizi sırasında gerçekleşen reaksiyonların kinetiği üzerine yapılan çalışmalar 1950-1970 yıllarında başlamış ve bu tarihlerde genellikle sadece kütle kaybı ölçümleri yapılmıştır. 1970-1980'li yıllarda ise ikincil ürünler üzerinden yeni kinetik modeller geliştirilmeye başlanmıştır. Fakat çoğu mekanizmada biyokütle bileşenlerinin depolimerize olabilmesi için birincil reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu

konuyla ilgili en çok çalışma 90'lı yıllarda yapılmıştır. Bu periyotta önerilen kinetik modellerde parçacık boyutuna bağlı olarak ısı ve kütle transferi olayları da göz önünde bulundurulmuştur. Biyokütlenin pirolizi gibi oldukça karmaşık olan bir sürecin reaksiyon kinetiğini aydınlatmak için çoğunlukla gerçek reaktörlerden daha farklı olan TG deneylerinden (artan sıcaklıkta, az miktarda ve çok küçük çaplarda partikül boyutundaki örneklerle vs.) alınan sonuçlar kullanılmıştır. TG yönteminde örneğin gerçek sıcaklığının ölçülebilmesi konusundaki zorlukları ortadan kaldırmak için, yeni sistem cihazlarda ısıl çift numuneye oldukça yakın bir yere yerleştirilmektedir. 2000'li yıllarda artan hızlı piroliz çalışmaları ile bu süreçlerin incelenebilmesi ve reaktör tasarımlarının yapılabilmesi için aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü (Arrhenius sabiti) olarak tanımlanan kinetik parametrelerin hesaplanması gerekmektedir (Narayan ve Antal, 1996).

Kinetik parametrelerin hesaplanmasında Arrhenius (Açıkalin 2011; Uzun ve Yaman, 2014; Uzun ve Yaman, 2017), Coats-Redfern (Zhou, vd., 2006; Uzun ve Yaman, 2014; Uzun ve Yaman, 2017), Kissinger (Blaine ve Kissinger 2012), Flynn-Wall-Ozawa (Aboulkas, vd., 2010), Friedmann (Aboulkas, vd., 2007; Ceylan vd., 2014), Criado (Aboulkas, vd., 2010), Kissinger-Akahira-Sunose (Slopiecka, vd., 2011; Ceylan ve Topçu, 2014), ve Horowitz-Metzger (Açıkalin 2011) gibi yöntemlerin kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur.

Bu çalışmada Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ve Coats-Redfern yöntemleri kullanılmıştır. KAS ve OFW yöntemlerinin seçilme sebebi, kinetik parametreler hesaplanırken, bu parametrelerin reaksiyon mekanizmasından bağımsız şekilde kabul edilmesidir. Bu kabule göre sabit bir dönüşüm oranında (x), reaksiyon hızı sadece sıcaklığa bağlıdır ve ısıtma hızından bağımsızdır. Bu nedenle de hammaddenin dönüşümü tek basamaklı bir süreçmiş gibi kabul edilebilir (Ceylan ve Topçu, 2014; Idris, vd., 2012). KAS ve OFW metotları kullanılarak aktivasyon enerjisi, CR metodu kullanılarak ise frekans faktörü (Pre-eksponansiyel faktör-Arrhenius sabiti) hesaplanmıştır.

İzotermal olmayan şartlarda bir katının ısıl bozunmasında uçucu maddeler gaz halinde uzaklaşırken geriye aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği gibi katının yapısına bağlı olarak bir miktar da katı kalır (Aboulkas vd., 2007).



Katı hal reaksiyon kinetiği eşitlik (3.2)'de verildiği gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (3.2)$$

Dönüşüm olarak tanımlanan x , eşitlik (3.3)'de verilmiştir.

$$x = \frac{w_i - w_t}{w_i - w_f} \quad (3.3)$$

Burada,

w_i : örneğin başlangıçtaki kütlesi, mg

w_t : örneğin t anındaki kütlesi, mg

w_f : örneğin piroliz sonrasındaki kütlesi, mg

$k(T)$ fonksiyonu, Arrhenius hız eşitliğine göre sıcaklığa bağlı hız sabiti olan k olarak eşitlik (3.4)'de tanımlanmıştır.

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

Burada,

E_a : aktivasyon enerjisi, kJ/mol

T : sıcaklık, K

R : gaz sabiti (8,314), J/mol.K

A : frekans faktörü (1/dk)

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} f(x) \quad (3.5)$$

Sıcaklık sabit ısıtma hızı olan β ile birlikte, zamanın fonksiyonudur.

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dx} \frac{dx}{dt} \quad (3.6)$$

Eşitlik (3.5) ve (3.6) birlikte yazılır:

$$g(a) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} e^{-Ea/RT} dT = \frac{AEa}{\beta R} \int_z^\infty u^{-2} e^{-u} du = \frac{AEa}{\beta R} P(z) \quad (3.7)$$

Burada $z = Ea/RT$ 'dir. $P(z)$ fonksiyonunun ise gerçek çözümü bulunmamaktadır. Bu sebeple eşitlik (3.7) matematiksel metotlar ve bazı yaklaşımlar ile çözülebilir (Ceylan ve Topçu, 2014).

3.5.2.1. Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi

KAS metodu eşitlik 3.7'de bulunan $P(z)$ fonksiyonu için $P(z) = z^{-2}e^{-z}$ yaklaşımını uygulamaktadır. Buna göre eşitlik 3.7, eşitlik 3.8 halini almaktadır.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AEa}{Rg(x)}\right] - \frac{Ea}{RT} \quad (3.8)$$

Dönüşüm değerleri 0 ile 1 arasında değiştirilerek, $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde ise, elde edilen eğrinin eğimi $-Ea/R$ değerini vermektedir. Buna göre, her bir dönüşüm değeri için aktivasyon enerjisi değeri hesaplanabilir.

3.5.2.2. The Ozawa-Flynn-Wall (OFW) yöntemi

OFW metodu eşitlik 3.7'nin çözümünde Doyle yaklaşımını (Doyle, 1965) kullanmaktadır. Doyle yaklaşımına göre $\log(P(z)) \sim 2.315 + 0.457z$ 'dir. Bu yaklaşım eşitlik 3.7'de yerine yazılırsa, eşitlik 3.9 elde edilir.

$$\log[\beta] = \log\left[\frac{AEa}{Rg(x)}\right] - 2.315 - 0.457 \frac{Ea}{RT} \quad (3.9)$$

Dönüşüm değerleri 0 ile 1 arasında değiştirilerek, $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde ise, elde edilen eğrinin eğimi $-Ea/R$ değerini vermektedir. Buna göre, her bir dönüşüm değeri için aktivasyon enerjisi değeri hesaplanabilir.

3.5.2.3. Coats–Redfern (CR) yöntemi

CR metodu Arrhenius eşitliğinden türetilen bir *model-bağımsız* yöntemdir. KAS ve OFW metotlarından aktivasyon enerjisi hesaplanırken, CR metodu ise frekans faktörü (Pre-eksponansiyel faktör-Arrhenius sabiti), görünür reaksiyon derecesi ve aktivasyon enerjisi hesaplanırken kullanılabilir. Katı faz reaksiyonlar için eşitlik 3.2’de bulunan $f(x)$ ifadesi,

$$f(x) = (1 - x)^n \quad (3.10)$$

matematiksel ifadesi olarak tanımlanabilir.

Eşitlik 3.10 ve eşitlik 3.4, eşitlik 3.2’de yerine koyulursa eşitlik 3.11 ve bu eşitliğin integral formu yazılırsa da eşitlik 3.12 elde edilir.

$$\frac{dx}{(1-x)^n} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{E_a}{RT}} (1-x)^n \quad (3.11)$$

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT \quad (3.12)$$

$\int e^{-E_a/RT} dT$ ifadesinin tam integrali olmadığından, asimptotik seri olarak kabul edilerek eşitlik (3.13) geliştirilir.

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} = \frac{ART^2}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} e^{-E_a/RT} \right] \quad (3.13)$$

Bu ifade logaritmik formda yazılırsa,

$$\ln \left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (3.14)$$

$2RT/E_a \ll 1$ varsayımı yapılarak eşitlik sadeleştirilirse,

$$\ln \left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (n \neq 1 \text{ için}) \quad (3.15)$$

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (n = 1 \text{ için}) \quad (3.16)$$

Eşitlik (3.15)'te $\frac{1}{T}$ 'ye karşılık $\ln \left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ değerleri ve eşitlik (3.16)'da $\frac{1}{T}$ 'ye karşılık $\ln \left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right]$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrusal grafiklerin eğimi $-\frac{E_a}{R}$ 'yi ve kesim noktası (kayma) ise $\ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right]$ değerini vermektedir. Bu değerlerden de aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanabilir. Bu eşitliklerdeki x ve T değerleri TG analizinden elde edilmektedir (Sait, vd., 2012).

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Biyokütleye uygulanan ön işlemlere, piroliz sürecinde gerçekleşen reaksiyonlara ait kinetik parametrelerin hesaplamasına, Py-GC/MS sistemi ile gerçekleştirilen piroliz deneyleri ve katalizör varlığında gerçekleştirilen piroliz deneylerine ait literatür özetine bu bölümde yer verilmiştir.

Piroliz öncesinde biyokütleye HCl, HNO₃, HF, H₂SO₄, H₃PO₄ ve CH₃COOH gibi inorganik ve organik asitler ile ön işlem uygulanan çalışmalara literatürde rastlanmaktadır.

Sui vd., (2012), H₂SO₄ ve H₃PO₄ emdirilmiş şeker kamışının pirolizini sabit yataklı reaktörde incelemiştir. Farklı ön işlem sıcaklığı ve asit emdirme oranlarının parametre olarak değiştirildiği bu çalışmada, H₂SO₄ emdirme ile levoglukosan oluşumu desteklenirken, H₃PO₄ emdirme ile levoglukosan veriminde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir.

Kumagai vd., (2015), yaptıkları çalışmada farklı H₂SO₄ konsantrasyonlarında ön işlem uyguladıkları sedir ağacı talaşında selüloz, hemiselüloz ve lignindeki C-O bağlarının kırıldığını belirtmişlerdir. TG-MS deneyleriyle desteklenen sonuçlara göre, asitle muamele edilen biyokütleden elde edilen sıvı ürünün daha kısa zincir yapısına sahip olan bileşenlerce zengin olduğu sonucuna varılmıştır.

Zhurinsh vd., (2013), farklı derişimlerde H₂SO₄ çözeltisi ile ön işlem uyguladıkları huş ağacı talaşını sıcak su ve kızgın buhar ile hidroliz etmişlerdir. Ön işlemin sıvı ürün verimi ve bileşimi üzerine etkisini Py-GC/MS sistemi ile inceleyen araştırmacılar, 130 °C'de gerçekleştirdikleri hidroliz ve sonrasındaki piroliz işlemi ile elde ettikleri sıvı üründe asit derişimi arttıkça lignin türevlerinin önce arttığını H₂SO₄ derişiminin %3'ten sonraki değerlerinde ise sabit kaldığını gözlemlemişlerdir.

Dong vd., (2015), dört farklı seyreltik asidin (H₂SO₄, HCl, HF, HNO₃) bambu ağacı talaşının pirolizine etkisini Py/GC-MS sistemi kullanarak incelemiştir. Bu çalışmada asitle yıkamanın bambu ağacı talaşının sahip olduğu inorganik içeriğine ve kimyasal yapısına olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, bu dört tip asit içerisinde inorganik bileşenleri uzaklaştırma etkisinin en fazla olanının ve bambu yapısını da en

fazla değiştiren ve fenollerin oluşumunu en çok artıran asidin HCl olduğunu göstermiştir.

Torrefaksiyon 200-300  C sıcaklıkları arasında, hidrotermal ön işlem (ıslak torrefaksiyon) ise 180-260  C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmektedir. Ortamdaki suyun buharlaşmasını engellemek ise enerji kaybını engellemek için önemlidir. Islak torrefaksiyon terimi literatürde hidrotermal karbonizasyon (HTC), hidrotermal ön işlem ve sıcak sıkıştırılmış suyla ön işlem ile aynı anlamda kullanılmaktadır. Elde edilen hidroçar, biyokütlenin kütlesinin %88,3 ve enerjisinin %89,1'ini oluşurmaktadır. (Bach ve Skreiberg, 2016).

Bach vd., (2013), biyokütle olarak huş ağacı ve ladin ağacını kullandıkları çalışmalarında hidrotermal n işlemde basıncın önemini belirlemek için farklı başlangıç basıncılarında çalışmışlardır. Islak torrefaksiyon ile biyokütlenin uçucu madde ve kül oranları azalmış, sabit karbon oranı ise artmıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre ise, ıslak torrefaksiyon sonucunda elde edilen biyokütle örneklerinde hidrojen ve azot oranı azalırken, oksijen oranı sabit kalmış ve karbon oranı ise artmıştır.

Huş ağacı ve ladin ağacı dallarının kurutulmadan taze haliyle öğütüldüğü Bach vd., (2014)'nin yaptığı bir diğer çalışmada ise ıslak torrefaksiyon yöntemi kullanılmıştır. Çalışma basıncı 70 bar'da sabit tutulurken, sıcaklık 175, 200, 225  C ve süre 10, 30, 60 dk olarak değiştirilmiştir. Katının yakıt özellikleri, süre ve sıcaklık arttıa iyileşmektedir. Elde edilen katı ürünün ısıl değeri ham biyokütleye göre %11,4-11,6 oranında artmıştır. Torrefaksiyon işleminde sonra elde edilen biyokütlenin kül oranı ise, başlangıçtaki biyokütlenin kl oranından daha düşüktür. Tüm bu karakterizasyon sonuçlarına göre, ıslak torrefaksiyon yöntemiyle ön işlem uygulanan biyokütle piroliz işlemiyle değerli kimyasalların üretimi için daha uygun hale gelmiştir.

Bach vd., (2015), huş ağacı (*softwood*) ve ladin ağacını (*hardwood*) biyokütle olarak kullandıkları çalışmalarında ıslak torrefaksiyon sonrası piroliz işlemini termogravimetrik analiz yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak kinetik hesaplamalar yapılmış, ıslak torrefaksiyon uygulanan

biyokütlerde hemiselülozun bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi azalırken, selüloz ve ligninin bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi ise biraz artmıştır.

Miscantus'un karbonca zengin katı yakıtı dönüştürülmesi için biyokütleye torrefaksiyon ve hidrotermal ön işlem uygulanan bir diğer çalışmada, bu iki yöntem kıyaslanmış, katı yakıt özellikleri için önemli olan enerji içeriği, öğütülebilirlik ve hidrofobiklik torrefaksiyon ile elde edilen hidroçarlarda daha düşük olarak belirlenmiştir. Miscantus'un içerdiği inorganik bileşen içeriği torrefaksiyon ile azaltılamazken, ıslak torrefaksiyon ile %30-%70 civarında azaltılmıştır (Kambo ve Dutta, 2015).

Stephanidis vd., (2011), yaptıkları çalışmada hidrotermal ön işlemin ticari lignoselülozik biyokütlenin ısıl bozunma davranışı üzerine etkisini incelemişlerdir. Ön işlem sonrası suda çözünen bileşenler ve hemiselülozun uzaklaşması ile kütle kaybı %35 olarak ölçülmüştür. Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürün içerisindeki su miktarı azalırken, organik faz kütlece %38,84'den %41,18'e yükselmiştir.

Yang vd., (2015), *Humulus lupulus*, *Plumeria alba* ve *Calophyllum inophyllum* L. biyokütlerine ıslak torrefaksiyon işlemi uygulamış ve elde ettikleri katının karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Sonuçlara göre, uygulanan ıslak torrefaksiyon işlemiyle elde edilen katı ürünlerin yüzey yapısı tamamen değişmiştir. Hemiselüloz ve selüloz içeriği daha yüksek olan biyokütlerde yüzeyde daha geniş gözenekler görülmektedir. Bu da ıslak torrefaksiyon sonrası görülen kütle kaybının, hemiselüloz ve selülozun parçalanmasından kaynaklı olduğunu göstermektedir. Buna ilaveten, işlem sonrasında örneklerin karbon oranı ve üst ısıl değeri de artmıştır.

Chang vd., (2013), çalışmalarında biyokütle olarak okaliptus ağacı talaşını kullanmışlardır. Hemiselüloz ve bazı alkali metaller ıslak torrefaksiyon yöntemi ile okaliptus ağacı talaşından uzaklaşmış, biyokütle selülozca zenginleşmiştir. Hidrotermal ön işlem ile piroliz sonrasında elde edilen sıvı verimi de artmıştır.

Termogravimetrik analiz tekniği ısıl bozunma kinetiğinin araştırılması için en uygun yöntemlerden biridir (Pradhan, 2011). Literatürde kinetik parametrelerin hesaplanmasında farklı araştırmacıların yaptığı ve Arrhenius (Açıkalın 2011; Uzun ve Yaman, 2014), Coats-Redfern (Zhou, vd., 2006; Uzun ve Yaman, 2014), Kissinger

(Blaine ve Kissinger, 2012), Flynn-Wall-Ozawa (Aboulkas, vd., 2010), Friedmann (Aboulkas, vd., 2007; Ceylan, vd., 2014), Criado (Aboulkas, vd., 2010), Kissinger-Akahira-Sunose (Slopiecka vd., 2011; Ceylan ve Topçu, 2014), ve Horowitz-Metzger (Açıklan 2011) gibi yöntemlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu yöntemler “*model-bağımlı*” ve “*model-bağımsız*” yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır ve bu kapsamdaki bazı metotlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. *Model-bağımlı ve model-bağımsız yöntemler.*

<i>Model-bağımlı yöntemler</i>	<i>Model-bağımsız yöntemler</i>
Differential	Friedman
Freeman-Carroll	Kissinger
Coats-Redfern	Ozawa- Flynn-Wall
	Kissinger-Akahira-Sonuse

Chen vd., (2016), kahve atıklarının pirolizinde, termogravimetrik analiz yönteminden elde edilen verileri, dağıtılmış aktivasyon enerjisi (distributed activation energy-DAEM) yöntemine göre değerlendirmişler ve kahvenin pirolizi sürecine ait ortalama aktivasyon enerjisini 187,86 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

Slopiecka vd., (2011), kavak kerestesinin piroliz reaksiyonlarının kinetik parametrelerinin hesaplanması için gerçekleştirdikleri TGA deneylerinden ısıl bozunma sürecinin nemin uzaklaşması, aktif piroliz ve pasif piroliz olmak üzere üç basamakta gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Kissinger olmak üzere üç farklı yöntemden hesaplanmıştır. Kissinger metoduyla bu değerler sırası ile 153,92 kJ/mol ve $2,14 \times 10^{12} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmışken, FWO ve KAS metotlarından ise aktivasyon enerjilerisırası ile 158,58 ve 157,27 kJ/mol, frekans faktörleri ise sırası ile $7,96 \times 10^{13}$ ve $1,69 \times 10^{13} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Sait vd., (2012), termogravimetrik analiz tekniğini kullanarak hurma ağacının tohum, yaprak ve yaprak sapının piroliz ve yanma kinetiğini incelemişlerdir. Arrhenius eşitliğinin geliştirilmesi ile uygulanan integral yöntemine göre hesaplanan kinetik parametrelerden aktivasyon enerjisi tohum, yaprak ve yaprak sapı için sırası ile 20,24,

25,85 ve 12,03 kJ/mol, frekans faktörü ise yine sırası ile 1646, 3930 ve 413 s⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Shuang-quan vd., (2009) atık su çamuru ve pirinç samanının birlikte pirolizi davranışını incelemek ve kinetik parametrelerini hesaplamak için TGA ile piroliz deneylerini gerçekleştirmiştir. Kinetik analizlerin Arrhenius yasası ve Hancock empirik eşitliğine göre yapıldığı bu çalışmada, karışım oranına göre hesaplanan aktivasyon enerjileri 19,66 kJ/mol 59,93 kJ/mol değerleri arasında bulunmuştur reaksiyon derecesi ise 1 olarak belirlenmiştir. Teorik ve deneysel değerlerin karşılaştırılması ile atık su çamuru ile pirinç samanı arasında sinerjik etkinin olduğu sonucuna varılmıştır.

Lopez-Valezquez vd., (2013), lignoselülozik biyokütle olarak portakal atıklarını seçtikleri çalışmada, kinetik parametre hesaplamalarını 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızları için Friedmann ve KAS yöntemleri ile gerçekleştirmişlerdir. Hemiselülozun bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi ~117 kJ/mol; selülozun bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi ~250 kJ/mol ve ligninin bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi ise ~260 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Ding vd., (2017), “*hardwood*” ve “*softwood*” biyokütle örneklerinden *Fagus sylvatica* ve *Cunninghamia lanceolata*'nın ısıl bozunma kinetiğini, 5 K/dk ve 60 K/dk gibi geniş ısıtma hızı aralığında, termogravimetrik analiz yöntemi ve FWO ve CR metotlarını kullanarak incelemişlerdir. Tüm piroliz süreci tamamlanana kadar hesaplanan aktivasyon enerjisi, *Fagus sylvatica* örneğinde daha yüksek değerlerde hesaplanmıştır. *Fagus sylvatica* ve *Cunninghamia lanceolata* örneklerindeki piroliz süreci için aktivasyon enerjisinin farklı hesaplanması, kimyasal bileşimlerinin, moleküler yapılarının ve içerdikleri ekstraktif madde içeriğinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Chen vd., (2017), atık bambu ağacı pirolizinin kinetiğini termogravimetrik olarak incelemek için yeni bir yöntem olan asimetrik çift sigmoidal fonksiyonunu kullanmışlardır. Elde edilen TG eğrisine göre, atık bambu ağacının ısıl bozunma davranışı *pseudo*-hemiselüloz, *pseudo*-selüloz ve *pseudo*-lignin bozunması olarak üç aşamada incelenebilir. Friedman yöntemine göre, bu üç aşamadaki aktivasyon enerjileri sırası ile 175,6 kJ/mol, 199,7 kJ/mol, ve 158,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Martin-Lara vd., (2016), yaptıkları çalışmada daha önce sabit yataklı bir kolonda bakır ve kurşun biyosorpsiyonunda kullanılmış çam kozalağı kabuğunun piroliz kinetiğini incelemişler ve yapıdaki bakır ve kurşunun piroliz kinetiğine etkisini belirlemişlerdir. Hesaplanan kinetik parametrelere göre, metal yüklü hammadde yapısında bulunan bakır ve kurşunun kinetik parametrelere etki etmediği bulunmuştur. Termal bozunmadan sonra metal yüklü hammaddeden geriye kalan katı içerisinde ise hammaddeye göre kütlece %95 bakır ve %99 daha fazla kurşun bulunmaktadır.

Huang vd., (2016), soya fasülyesi kabuğunun piroliz kinetiğini KAS ve OFW yöntemlerini kullanarak hesaplamışlardır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri sırası ile 154,15 kJ/mol ve 156,22 kJ/mol olarak bulunmuştur. Deneysel olarak elde edilen veriler ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri kullanılarak çizilen ısı bozunma eğrileri karşılaştırıldığında, eğriler arasındaki uyumun iyi olduğu göze çarpmaktadır.

Uzun ve Yaman (2014), yaptıkları çalışmada ceviz kabuğu ve atık lastiklerin ayrı ayrı ve birlikte pirolizinin kinetiğinin incelenmesi için izotermal olmayan şartlarda termogravimetrik analizini gerçekleştirmişlerdir. Arrhenius ve CR yöntemlerinin kullanıldığı bu çalışmada her iki yöntemle hesaplanan aktivasyon enerjileri birbirine çok yakın çıkmamakla birlikte, araştırmacılar bu farklılığın matematiksel hesaplamalarda yapılan varsayımların birbirinden farklı olmasına bağlamışlardır.

Açıkalin'ın (2011), ceviz kabuğunun piroliz kinetiğini incelediği çalışmada, farklı ısıtma hızlarında Arrhenius, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri ile aktif piroliz bölgesinde yapılan hesaplamalara göre, 2 °C/dk'dan 10 °C/dk ısıtma hızına geçilirken, ısıtma hızının artırılması aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerlerinin de artmasına sebep olmuştur.

Uzun ve Yaman (2017), ceviz kabuğu ve polyolefin karışımlarının piroliz kinetiğini termogravimetrik yöntemle incelemişlerdir. Sinerjik etki ve enerji dengeleme etkisi (energy compensation effect) analizleri de yapılan bu çalışmada deneysel olarak elde edilen eğriler ile hesaplanan aktivasyon enerjisi kullanılarak elde edilen dönüşüm eğrileri karşılaştırıldığında, eğriler arasındaki uyumun iyi olduğu göze çarpmaktadır.

Piroliz ünitesinin GC/MS sistemiyle birlikte kullanılması ile ortaya çıkan Piroliz-Gaz kromatografi/kütle spektrometresi (Py-GC/MS), ısıtılarak daha küçük ve analitik olarak daha önemli parçacıklara bozulan örneklerin kimyasal analizini gerçekleştirmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Piroliz deneylerinden elde edilen ürünlerin eş zamanlı olarak karakterize edilmesini sağlayan bu yönteme ait çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Bu sistem ayrıca katalitik piroliz deneylerinin de gerçekleştirilmesine imkan sağlamaktadır.

Qiang vd., (2009), göknar ağacı talaşının hızlı pirolizini inceledikleri çalışmalarında, piroliz reaksiyon ürünlerini Py/GC-MS sistemi ile incelemiştir. Bu çalışmada, mezo gözenekli SBA-15 katalizör ve farklı Si/Al oranlarına sahip dört farklı Al/SBA-15 katalizör hazırlanmış ve bu katalizörlerin piroliz buharlarının krakingi üzerine etkisi incelenmiştir. Sistemde katalizör kullanılması ile hafif furan ve hafif fenollerin sıvı ürün içerisindeki miktarları artmıştır.

Lv ve Wu (2012), mısır sapı ve mısır sapının üç bileşeni olan hemiselüloz, selüloz ve ligninin piroliz davranışını TG-MS ve Py/GC-MS sistemleri ile incelemiştir. Hemiselülozun bozunması ile yaklaşık 300 °C'de büyük oranda asitler ve ketonlar oluşmaktadır. Selüloz ise 320-410 °C sıcaklık aralığında, furan ve küçük moleküllü aldehitlerin oluşumunu sağlamaktadır. Ligninin bozunma ürünleri ise, 240-550 °C sıcaklık aralığında çoğunlukla fenolik ve heterosiklik yapılarıdır.

Jeon vd., (2013), yaptıkları çalışmada, geniş mezogözenekli SBA-15 tipi katalizörlerin hemiselüloz, selüloz ve ligninin pirolizinde ürün verimi ve ürün bileşenleri üzerine etkisini Py/GC-MS sistemini kullanarak incelemiştir. Özellikle, Pt/AlSBA-15, katalizör olarak kullanıldığında furanlar ve aromatikler gibi değerli kimyasallar daha yüksek verimlerle elde edilmiştir. Ligninin katalitik pirolizi ile daha az karbonil grupları elde edilirken, fenolik bileşenlerin verimi artmıştır.

Mullen ve Boateng (2010), ligninin pirolizini Py-GC/MS sistemini kullanarak 650 °C'de gerçekleştirdikleri piroliz reaksiyonları ile incelemiştir. Piroliz reaksiyonları katalizörsüz ve iki heterojen katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak asit katalizörlerden HZSM-5, metal oksit katalizörlerden ise Co/MoO₃ kullanılmıştır. HZSM-5 katalizör kullanılması ile depolimerizasyon verimi artmış,

böylelikle de lignin yapısındaki alifatik bağlayıcıların aromatisasyon reaksiyonları ile olefinlere dönüşmesi sağlanmıştır. CoO/MoO₃ metal katalizörü ise, aromatik hidrokarbonların oluşumunu metoksi fenol gruplarının doğrudan deoksijenasyonu ile sağlamaktadır.

Lu vd., (2010), kavak kerestesinin hızlı pirolizi ve ardından elde edilen piroliz buharının katalitik olarak krakingi reaksiyonlarını Py-GC/MS sistemi ile incelemiştir. Çalışmada kullanılan katalizörler nano MgO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, NiO ve ZnO'dur. CaO katalizörü, fenol içeriğini düşürürken istenmeyen ürünler olan asitlerin de verimini azaltmıştır. ZnO katalizör, piroliz ürünlerini fazla etkilemeyen zayıf etkili bir katalizördür. Diğer dört katalizör MgO, TiO₂, Fe₂O₃ ve NiO ise lineer aldehit verimini oldukça düşürmüştür, keton ve siklopentan verimini ise artırmıştır.

Murillo vd., (2011), öğütme işleminin, dallı darı ve çayır otunun fiziksel ve kimyasal yapısının üzerindeki etkisini incelemek için bu biyokütlenin hızlı piroliz ürünlerini Py/GC-MS sisteminde incelemiştir. Piroliz ürün dağılımının öğütme süresine çok bağımlı olmadığını, en fazla 12 saat öğütme işlemine tutulan biyokütlelerin piroliz ürün dağılımlarının daha çok piroliz sıcaklığı ve biyokütle tipine bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

Xing vd., (2016), farklı inorganik bileşenlerce oldukça zengin olan biyokütle örneği olan, mango ağacından elde edilen odun talaşının piroliz davranışını termogravimetrik analiz yöntemiyle incelemiştir. Ardından Py-GC/MS deneyleri ile piroliz ürün dağılımını belirlemişlerdir. Araştırmacılar öncelikle, kül miktarını artıran ve piroliz sürecini olumsuz etkileyen istenmeyen inorganik bileşenleri yapıdan ayırmak için biyokütleleri nitrik asit ile yıkamışlardır. Yıkanan biyokütleler daha sonra katalitik etkisi olan bakır ve potasyum ile emdirme işlemine tabi tutulmuştur. Hemiselülozun bozunması, biyokütleye emdirilen bakır miktarı arttıkça daha hızlı gerçekleşmiştir. Fakat selüloz ve lignin bozunmasını düşüren bakır, biyoyakıt üretimi için bir girdi olan aldehit ve fenol (C₅-C₁₆) veriminin düşmesine sebep olmuştur. Bakır emdirme işleminin tersine, biyokütleye potasyum emdirilmesi selüloz ve ligninin bozunmasını hızlandırmış, hemiselülozun bozunmasında ise ihmal edilebilir bir değişime sebep olmuştur. Bakır ve potasyumun birlikte emdirilmesi işlemi ise, biyokütlenin pirolizi sırasında küçük moleküllü bileşenlerin (C₂-C₄) oluşumunda oldukça etkilidir. Ancak

birlikte emdirme işlemi biyoyakıt üretiminde önemli olan girdilerin verimini ise kütleye %62,19'dan %52,49'a düşürmüştür.

Lazdovica vd., (2017), kara buğday ve buğday sapının ısı bozunma davranışlarını TGA-FTIR ve Py/GC-MS sistemlerini kullanarak incelemiştir. Çalışmanın amacı, kimyasal bileşim farkının, ısı bozunma davranışına ve uçucu bileşenlerin bağıl verimine etkisinin incelenmesidir. Sıcaklık ve ısıtma hızı gibi piroliz parametrelerinin de ürün verimi ve bileşimi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada, düşük sıcaklıkta yapılan deneylerin tam tersine, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde buğday sapının pirolizinden elde edilen fenolik bileşenlerin oranı artmıştır.

Lu vd., (2011a), piroliz sıcaklığının ve süresinin selülozun bozunma ürünlerine etkisini inceledikleri çalışmalarında, piroliz reaksiyonlarını Py/GC-MS sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Piroliz ürünleri çeşitli anhidro şekerler (levoglukosan), anhidro şeker türevleri (levoglukosanon), furan ve furfural gibi şeker türevi bileşenlerdir.

Yuan vd., (2015a), minerallerinden arındırdıkları mango ağacı talaşına bakır emdirerek, bu örneğin piroliz davranışını TGA ve Py-GC/MS sistemlerini kullanarak incelemiştir. Biyokütleye bakır emdirmesinin, aktivasyon enerjisini yükselttiği bulunmuştur. Py/GC-MS sonuçlarına göre ise, bakır emdirilen biyokütle örneklerinde gaz verimi oldukça artarken, uçucu bileşenler içerisindeki keton oranında dikkate değer bir artış gözlenmiştir.

Gu vd., (2013), kavak ağacı talaşının pirolizini TG-FTIR ve Py-GC/MS sistemlerini kullanarak incelemiştir. Py-GC/MS analizi sonucuna göre, ana bileşenler aldehitler ve ketonlar gibi aldehitler iken, buna ek olarak fenol, furan, benzen ve asidik bileşenlerin de elde edildiği belirtilmiştir.

Lu vd., (2011b), biyokütleden piroliz yöntemi ile furfural üretimini daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirebilmek için biyokütleye $ZnCl_2$ emdirmişler ve sonrasında düşük sıcaklıktaki piroliz işlemi Py-GC/MS sistemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, Py-GC/MS sisteminin piroliz ürünlerinin analiz edilmesinde ve uçucu bileşenlerin her birinin kendi içerisinde verim hesabı yapılmasında oldukça faydalı bir yöntem olduğunu vurgulamışlardır. Bu yöntem sırasında diğer laboratuvar ölçekli piroliz reaktörleri gibi uçucu bileşenlerin tuzaklardan

kaçması ya da dedekte edilememesi gibi problemler yaşanmamaktadır fakat katı ürün, sıvı ürün ve gaz ürünü içeren toplam verim hesabı bu tip ekipmanlarla yapılamamaktadır. Bu sebeple de, ürün verimleri hesaplanması için laboratuvar ölçekli piroliz reaktörleri kullanılmalıdır.

ZSM-5 katalizörlerin piroliz reaksiyonlarında kullanıldığı yayınlar literatürde oldukça yaygındır. Xue vd., (2016), lignin ve tetralinin katalitik birlikte pirolizini katalizör olarak HZMS-5 ve HY zeolit kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Mikro piroliz ünitesinde gerçekleştirilen reaksiyonlara göre HY zeolit, kok oluşum verimini kütlece %12,72'den %3,8'e düşürmüştür. Buna ek olarak sıvı ürün içerisindeki aromatik hidrokarbon verimi ise kütlece %48,79'dan %66,23'e yükselmiştir. HZMS-5'in katalizör olarak kullanıldığı deney sonuçlarında ise, lignin ve tetralin arasında sinerjik etkinin görülmediği belirtilmiştir.

Zhou vd., (2014), selülozun düşük yoğunluklu polietilen ile birlikte pirolizinde bor yükledikleri ZSM-5 katalizörün aromatik ürünlerin dağılımı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kütlece %1 bor yüklenmiş ZSM-5 ile gerçekleştirilen piroliz deneylerinden değerli monomerik hidrokarbonların en yüksek verimde elde edildiği ve istenmeyen ürünler olan poliaromatik hidrokarbonların en düşük verimle elde edildiği belirtilmiştir. Buna göre, ZSM-5'in gözenek çapının daralması, aromatik hidrokarbon oluşumunu artırmaktadır.

Zheng vd., (2017), yaptıkları çalışmada metal yüklenmiş ZSM-5 katalizörün biyokütlenin katalitik pirolizi ile elde edilen aromatik bileşenlerin verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Ga yüklenen ZSM-5 ile en yüksek sıvı verimi elde edilirken, Zn yüklü ZSM-5 katalizör kullanıldığında tek halkalı aromatik verimi kütlece %90,28 olarak en yüksek değerde elde edilmiştir.

Xiang vd., (2018), kobalt yükleyerek modifiye ettikleri ZSM-5 katalizörü pirinç kabuğu ve polietilenin birlikte pirolizi reaksiyonlarında kullanmışlardır. Aktivasyon enerjisi hesaplanarak, pirinç kabuğu ve polietilen arasında iyi yönde sinerjik etki olduğu belirlenmiştir. Kobalt yüklenmiş ZSM-5 katalizör kullanıldığında ise hesaplanan aktivasyon enerjisi katalizörsüz piroliz reaksiyonlarına göre daha düşüktür.

Hoff vd., (2017), biyokütlenin katalitik hızlı pirolizinde alüminyumca zenginleştirilmiş ve silikasızlaştırılmış ZSM-5 zeolitinin ürün dağılımı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Bronsted asit siteleri yaklaşık %50 artırılarak mezogözeneklilik geliştirilmiştir. Silikasızlaştırma, sıvı ürün içerisindeki aromatik bileşen verimini kütleye %27,9'a artırmış fakat ürün seçiciliğinde etkili olmamıştır.

Sbestyen vd., (2017), HZSM-5 kullanarak biyokütle ve plastik karışımlarının termo-katalitik pirolizi üzerine çalışmalar yapmıştır. TG/MS ve Py-GC/MS sistemleri ile yapılan çalışmalara göre, HZSM-5'in plastik atıkların ısıl dayanımını düşürdüğü ve sıvı ürün içerisindeki aromatik verimini artırdığı görülmüştür.

Zheng vd., (2017), ZSM-5 zeolitinin asit sitelerini iki farklı yöntem ile modifiye ederek, katalizör asitliğinin piroliz ürün dağılımına etkisini incelemiştir. Çam ağacı talaşının Py-GC/MS sistemi ile pirolizinin gerçekleştirildiği çalışmada, ZSM-5 zeolitinin alüminyumsuzlaştırılmasının ve böylece asitliğinin azaltılması sıvı ürün verimini artırmıştır. Ayrıca, katalizör zehirlenmesine sebep olan kok oluşumunun başlatıcısı olan inden ve naftalenlerin oluşumu da ciddi ölçüde azaltılmıştır.

Liang vd., (2017), pirinç kabuğunun katalitik pirolizinde geçiş metalleri ile modifiye edilmiş ZSM-5 zeoliti katalizör olarak kullanmışlardır. Katalitik piroliz deneyleri ile gaz ürün verimi artmış, sıvı ürünün ise ürün seçiciliği iyileştirilmiştir. Aldehitler, ketonlar ve fenollerin toplam verimi ortalama %50'ye kadar yükselmiştir.

Saraçoğlu vd., (2017), kayın ağacı talaşının demir ile modifiye edilmiş ZSM-5 katalizör ile katalitik pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmayı sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, piroliz reaksiyonlarında katalizör kullanılması ile sıvı ürün verimi azalmıştır fakat organik fazdan oksijenin ayrılmasını sağlayan katalizör, fenolik ve aromatik bileşenlerin verimini artırmıştır.

Sun vd., (2017), çam ağacı talaşının katalitik pirolizini CaO ile zenginleştirilmiş ZSM-5 kullanarak TGA cihazında gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlara göre katalitik piroliz ile daha yüksek sıvı verimi ve dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, piroliz reaksiyonlarının katalitik olarak gerçekleştirilmesi ile elde edilen aktivasyon enerjisi de daha düşüktür.

5. MATERİYAL VE METOTLAR

Çalışma kapsamında kullanılan materyal, yöntem, cihaz ve deneysel çalışmalar hakkında detaylı bilgi bu bölüm altında verilmiştir.

5.1. Materyal

Çalışma kapsamında kullanılan, Karadeniz bölgesinde yetiştirilen göknar ağacı ve çam ağacı örnekleri, Bilecik ili Organize Sanayi Bölgesinde faaliyetlerini sürdüren, orman ürünleri ve kereste imalatı yapan Aslanoğlu Kereste San. ve Tic. Ltd. Şti.'den talaş halinde temin edilmiştir.

Fındık kabuğu ise, kabuklu fındık, iç fındık ve işlenmiş fındık satışı ile Trabzon'da faaliyet gösteren Sabırlar Fındık Ltd. Şti.'den kabuk olarak temin edilmiştir.

5.2. Biyokütlelere Uygulanan Ön İşlemler

Tez çalışması kapsamında göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı ve fındık kabuğu örneklerine asitle ön işlem ve hidrotermal ön işlem uygulanmıştır.

5.2.1. Biyokütlelere asit ile ön işlem uygulanması

Göknar ağacı talaşına H_2SO_4 ile ön işlem uygulanırken, öncelikle %96 saflıktaki H_2SO_4 'ten 1M, 3M ve 5M'lık asit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan asit çözeltilisinden 250 mL alınıp, 2,5 gram göknar ağacı talaşı üzerine eklenmiştir. Bu heterojen karışım 1 saat boyunca oda şartlarında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süzme düzeneği ile sıvısından ayrılan katı, ultra saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemine süzüntünün pH değeri ultra saf suyun pH değerine eşit olana kadar devam edilmiştir. Elde edilen katı önce oda koşullarında kurutulmuş, ardından 24 saat etüvde bekletilmiştir. Etüvden alınan örnek, oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde soğutulmuş ve ardından nem almayacak şekilde saklanmıştır. Göknar ağacı talaşına asitle ön işlem uygulanması 1M, 3M ve 5M'lık asit çözeltileri ile ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Göknar ağacı talaşına asitle ön işlem uygulanması ile elde edilen örnekler sırası ile 1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar olarak adlandırılmıştır.

Çam ağacı talaşı ve fındık kabuğu örneklerine ise aynı basamaklar takip edilerek 1M H₂SO₄ çözeltisi ile ön işlem uygulanmış, elde edilen örnekler sırası ile 1M-Çam ve 1M-Fındık olarak adlandırılmıştır.

5.2.2. Biyokütlelere hidrotermal ön işlem uygulanması

Hidrotermal ön işlem deneyleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında bulunan bilgisayar kontrollü, yüksek sıcaklığa ve yüksek basınca çıkabilen 1 L hacmindeki kesikli bir otoklav sisteminde (PARR 4575B Reaktör) gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Hidrotermal ön işlem için kullanılan reaktör düzeneği.

Gökmar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanırken öncelikle sıcaklığın ve katı/su oranının biyokütle yapısına ve ısıl bozunma davranışına etkisinin incelenmesi için başlangıç basıncı 5 bar ve süre 5 dk olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık 170 °C ve 190 °C, katı/su oranı ise 1/5 ve 1/10 olarak değiştirilerek hidrotermal ön işlem deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ardından basınç ve sürenin biyokütle yapısına ve ısıl bozunma

davranışına etkisinin incelenmesi için sıcaklık 190 °C, katı/su oranı ise 1/5 olarak sabit tutulmuş, basınç 5 bar ve 10 bar; süre 5 dk ve 10 dk olarak değiştirilmiştir.

Deney düzeneği kurulduktan sonra, reaktörü ısıtmaya başlamadan önce ortamda bulunan havayı gidermek için azot ile süpürme işlemi yapılmıştır. Daha sonra reaktör içerisindeki basıncın istenen şartlara ulaşması için sistem azot gazı ile basınçlandırılmış ve kontrollü bir şekilde çalıştırılmıştır. Deneyler süresince sıcaklık ve basınç değerleri düzenli aralıklarla kaydedilmiş ve deney sıcaklığına gelindiğinde deney süresi başlatılmıştır. İstenen süre boyunca istenen sıcaklık ve basınçta hidrotermal ön işlem gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda katı-sıvı karışımı reaktörden alınarak süzme işlemi uygulanmıştır. Ayrılan katı faz, önce oda koşullarında sonra da 24 saat boyunca 105 °C etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan örnek, oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde soğutulmuş ve ardından nem almayacak şekilde saklanmıştır. Gök nar ağacı talaşına uygulanan hidrotermal ön işlem deneylerinden elde edilen katı ürünlerin adlandırılması, biyokütleyle uygulanan reaksiyon koşullarına göre Çizelge 5. 1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Gök nar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile elde edilen katı ürünün adlandırılması.

Adlandırma	Sıcaklık (°C)	Katı/Su oranı	Süre (dk)	Basınç (Bar)
HT 1-Gök nar	170	1/5	5	5
HT 2-Gök nar	170	1/10	5	5
HT 3-Gök nar	190	1/5	5	5
HT 4-Gök nar	190	1/10	5	5
HT 5-Gök nar	190	1/5	5	10
HT 6-Gök nar	190	1/5	10	5
HT 7-Gök nar	190	1/5	10	10

Çam ağacı talaşı ve fındık kabuğu örneklerine ise aynı basamaklar takip edilerek 190 °C, 1/5 katı/su oranı, 5 bar ve 5 dk koşullarında ön işlem uygulanmış, elde edilen örnekler sırası ile HT-Çam ve HT-Fındık olarak adlandırılmıştır.

5.3. ZSM-5 Katalizörün Modifiye Edilmesi

Endüstriyel olarak temin edilen ve Si/Al oranı 80 olan NH₄-ZSM-5 (Alfa Aesar, LOT: T17B027), bor yüklenerek modifiye edilmeden önce kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan gaz geçişli tüp fırında (Protherm, PTF/12/38/250) gerçekleştirilen kalsinasyon işleminde, tüp fırın içerisine yerleştirilen NH₄-ZSM-5 100 mL/dk hava akışında 5 °C/dk ısıtma hızında 500 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletilmiştir. Elde edilen ZSM-5 katalizör karakterizasyon aşamasına kadar desikatörde saklanmıştır. Hazırlanan ZSM-5 katalizöre bor yüzdesi kütlece %2, 5, 10 ve 15 olacak şekilde bor yüklenmiş ve hazırlanan katalizörler 550 °C'de 4 saat kalsine edilmiştir. Kütlece %2, 5, 10 ve 15 bor yüklenen ZSM-5 katalizörler sırası ile 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 olarak adlandırılmışlardır.

5.4. Biyokütle Örnekleri ve Katalizörlere Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri

Gök nar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı, ZSM-5 ve bor ile modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarında kullanılan ön analiz yöntemleri ve analitik yöntemler bu başlık altında ayrıntılı olarak verilmiştir.

5.4.1. Biyokütle örneklerine uygulanan ön analizler

Kullanılan biyokütlelerden kabuk halde elde edilen fındık kabuğu Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler Laboratuvarında bulunan 8000 rpm hızla dönen çekiçli öğütücü (Armfield FT-7A) kullanılarak öğütülmüş ve parçacık boyutu küçültülmüştür. Ardından gök nar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı ve öğütülmüş fındık kabuğu elek sarsma cihazı ve elek seti (RETSCH) kullanılarak yedi farklı parçacık boyutu ($D_p < 0,212$; $0,212 < D_p < 0,425$; $0,425 < D_p < 0,625$; $0,625 < D_p < 0,800$; $0,800 < D_p < 1,25$; $1,25 < D_p < 1,8$; $1,8 < D_p$) elde edilmek üzere elenmiştir.

Biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinin gerçek yoğunluk değerleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan gaz piknometresi (Micromeritics-AccuPyc II 1340) kullanılarak, yığın yoğunluk değerleri ise ASTM E 873-82 metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bu

örneklerin içerdiği nem miktarı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında bulunan nem tayin cihazı (Sartorius, MA 150) ile belirlenmiştir. Biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinin ön analizleri kül (ASTM D 1102-84), uçucu madde (ASTM E 897-82), ekstraktif madde (ASTM E 1600-08), hemiselüloz, selüloz ve lignin (Li, vd., 2004) miktarları tayin edilerek tamamlanmıştır.

5.4.2. Elementel analiz

Örneklerin azot, karbon, hidrojen ve oksijen içeriğini belirlemek amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan elementel analiz cihazı (LECO, CHN/S 628) kullanılmıştır. Örneklerin ısı değerleri eşitlik 5.8’de verilen Dulong Formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Harker ve Backhurst 1981).

$$Q_{GVC} = 338,2C + 1442,8 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 94,2S \quad (5.8)$$

Eşitlikte;

C: Karbon kütle kesri (%)

H: Hidrojen kütle kesri (%)

O: Oksijen kütle kesri (%)

S: Kükürt kütle kesri (%)

5.4.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Örneklerin ısı bozunma davranışlarının incelenmesi amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan termogravimetrik analiz (TGA) cihazı (SETARAM, LabSys evo) kullanılmıştır. Hassas terazi ile tartımı alınan örnek cihazın 100 µL hacimli Al₂O₃ krozesine yerleştirilmiş ve 20 mL/dk azot akış hızında, ortam sıcaklığından 1000 °C’ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızlarında ısıtılmıştır. Elde edilen TG ve dTG verilerinden hammaddelerin ısı bozunma davranışları incelenmiştir.

Kinetik parametrelerin hesaplanması için farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen TGA analizlerinden elde edilen verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla örnekler, 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk ve 20 °C/dk ısıtma hızları ile oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar ısıtılmış ve ısıl bozunma davranışı sırasındaki verileri kaydedilmiştir.

5.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Örneklerin ve katalizörlerin SEM görüntüleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji- Dağılımlı X-Işını (SEM-EDX) (ZEISS, SUPRA 40VP) cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Numunelerin iletkenliğinin sağlanması için platin ile kaplama işlemi uygulanmıştır. Kaplama cihazında (Quorum, Q300 model) Pt kaynağı altında 1 dakika boyunca kaplanan örneklerin kaplama kalınlığı yaklaşık 100 nm'dir. Biyokütle örneklerine uygulanan tüm SEM çekimlerinde, 15 kV hızlandırma voltajı (EHT), ~10 mm çalışma mesafesi (WD), farklı büyütme oranları ve ikincil elektron (SE) görüntüleme yöntemi kullanılmıştır.

5.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Örneklerin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FTIR spektroskopisi (Perkin Elmer, Spektrum 100) kullanılmıştır. Örneklerin spektrumları 4000-380 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 0,4 cm⁻¹ çözünürlük ile zayıf toplam frekans (ATR) modülü kullanılarak elde edilmiş ve örneklerin sahip olduğu fonksiyonel gruplar Çizelge 5.2 kullanılarak aydınlatılmıştır.

5.4.6. X-ışınları floresans spektrometresi (XRF)

Biyokütlelerin inorganik bileşen içeriği Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan X-ışınları Floresans Spektrometresi (XRF) cihazı (Panalytical, Axios) kullanılarak belirlenmiştir. XRF analizi için boyutları küçültülen hammaddeler, toz numune kabına yerleştirilmiştir. %99,99 saflıkta Helyum gazı atmosferinde gerçekleştirilen analiz sonuçları, kütlece yüzde olarak verilmiştir.

Çizelge 5.2. FTIR Spektroskopisinden elde edilen bileşiklere ait fonksiyonel gruplar.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar	Olası bileşikler
3200-3900	<i>O-H</i> gerilmesi	Su, alkol, fenol
3000-3300	<i>C-H</i> gerilmesi	Aromatikler
2842-3000	<i>C-H</i> gerilmesi	Metil ve metilen grupları
2600-3000	<i>C-H</i> gerilmesi	Hidrokarbonlar, metan ve alkiller
2240-2400	<i>C=O</i> gerilmesi	Karbondioksit
2040-2240	<i>C-O</i> gerilmesi	Karbonmonoksit
1590-1700 1500-1845	<i>C=O</i> gerilmesi	Ketonlar, aldehitler, karboksilik asit, esterler
	<i>C=C</i> gerilmesi	Aromatik halka, alkenler
	<i>O-H</i> bükülmesi	Su
1675-1655	<i>C=O</i> gerilmesi	Aril ketonlar
1470-1000	<i>CO, CC</i>	Alkanlar, alkoller, fenoller, eterler ve yağlar
1325-1500	<i>C-H</i> bükülmesi	Alkanlar
	<i>O-H</i> bükülmesi	Fenoller
1260-1240	<i>S-O</i>	
950-1300	<i>C-O</i> gerilmesi	Birincil ve ikincil alkoller, esterler, eterler, R-OH
966		<i>NH₃</i>
960-1040	<i>R-CH=CH₂</i> bükülmesi	
840-1040	<i>=C-H</i> bükülmesi	
650-1000	<i>C-H</i> bükülmesi	Aromatikler

5.4.7. Yüze alanı ölçüm analizi (BET)

Hazırlanan katalizörlerin yüze alanı ölçüm analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Brunauer, Emmet ve Teller yüze alanı tayin cihazı (BET, Micromeritics-ASAP2020) kullanılarak yapılmıştır.

BET yüzey alanları (m^2/g), gözenek boyutu (nm), mikro gözenek ve mezo-makro gözenek hacimleri (cm^3/g) çok noktalı BET analizi ile belirlenmiştir. Analizden önce uygulanan degaz işleminde sıcaklık $300\text{ }^\circ\text{C}$ ve süre 300 dk olarak uygulanmıştır.

5.4.8. X-Işını kırınımı (XRD)

Hazırlanan katalizörlere ait kristal yapıların belirlenmesi için kristal yapı karakterizasyonları Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan X-Işını Kırınım Cihazı (XRD, Panalytical-Empyrean) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlere uygulanan XRD analizinde $CuK\alpha$ ($\lambda=0,15405\text{ nm}$) radyasyonu kullanılarak, 2θ açısı aralığı $5-75^\circ$ olacak şekilde $2^\circ/dk$ tarama hızında X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

5.4.9. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Bor yüklenmiş ZSM-5 katalizöre yüklenen bor miktarını tayin etmek için gerçekleştirilen ICP-OES analizi Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan ICP-OES cihazı (Shimadzu ICPE 9000) kullanılarak yapılmıştır. Analizden önce teflon kaplara konulan bor yüklü ZSM-5 katalizörler üzerine HF ve HNO_3 eklenerek katalizördeki borun çözeltilmeye geçmesi sağlanmış ve ardından element analizi gerçekleştirilmiştir.

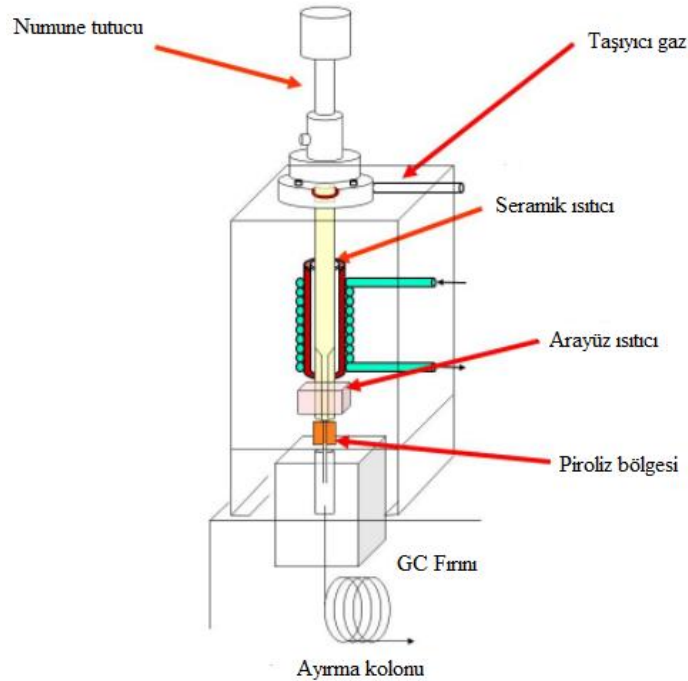
5.5. Py-GC/MS Deneylerinin Gerçekleştirilmesi

Piroliz deneyleri için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Py-GC/MS (Frontier, PY2020i, QP2010) sistemi kullanılmıştır. Py-GC/MS sistemine ait şematik gösterim Şekil 5. 2'de verilmiştir.

Piroliz deneyleri, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hammaddenin 10 dk boyunca bozundurulması ile gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 5 mg numune platin kroze içerisine konulup, numune tutucuya yerleştirilmiştir. Numune tutucusu bölgesinin oda sıcaklığında kalması ve bozunmanın hemen başlamaması için bu bölgede hava fanı ile soğutma sağlanmıştır. Piroliz bölgesinin sıcaklığı $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye geldiğinde numune piroliz bölgesine gönderilmiştir. Piroliz ünitesindeki arayüz sıcaklığı ise piroliz sıcaklığından daha düşük bir sıcaklık olan $320\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Piroliz işlemi başlatıldıktan sonra yazılım üzerinden GC/MS analizine başlanması için komut verilmiştir. GC sisteminde, kolon


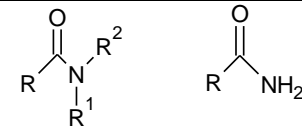
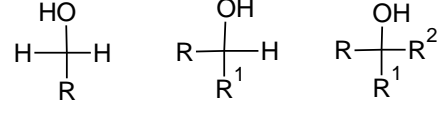
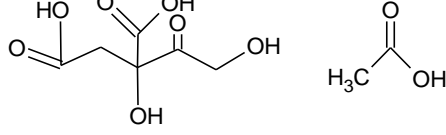
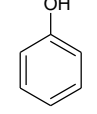
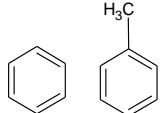
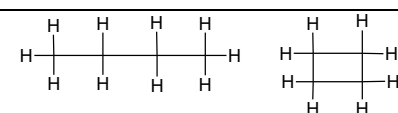


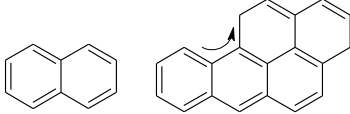
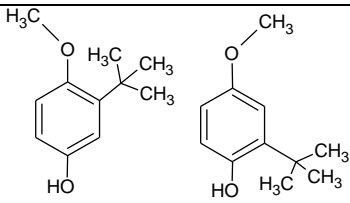
uzunluğu, kolon çapı ve film kalınlığı $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ } \mu\text{m}$, sabit fazı %5 difenil %95 dimetilpolisiloksan olan “ultra alloy” kapiler kolon (Frontier, Japonya) kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı $40 \text{ }^\circ\text{C}$, enjeksiyon sıcaklığı ise piroliz sistemi ara sıcaklığı ile aynı olan $320 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak ayarlanmıştır. Hareketli faz olan %99,99 saflıkta kullanılan helyumun kolondan akış hızı ise 1 mL/dk 'dır.

Birinci grup Py-GC/MS deneylerinde göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı, fındık kabuğu ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinin piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci grup Py-GC/MS deneylerinde ise katalizör:biyokütle oranı 1:10 olacak şekilde ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 katalizörler göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı, fındık kabuğu ve ön işlem uygulanmış biyokütle örnekleri ile homojen bir şekilde karıştırılarak piroliz sistemine yüklenmiştir. Bu deneylerde elde edilen kromatogramlar, elde edilen bileşenlerin aldehitler, azotlu bileşikler, alkoller, asitler, fenolikler, aromatikler, alifatikler, ketonlar, furanlar, poliaromatik hidrokarbonlar, oksijenli fenoller ve diğer bileşenler olmak üzere 12 gruba ayrılması ile aydınlatılmıştır (Çizelge 5.3).



Şekil 5.2. Py-GC/MS sisteminin şematisi olarak gösterilmesi (Ma, vd., 2014).

Çizelge 5.3. Py-GC/MS analizlerinden elde edilen bileşenlerin gruplandırılması.

Bileşen	Grup
	Aldehitler
	Azotlu Bileşikler
	Alkoller
	Asitler
	Fenolik Hidrokarbonlar
	Aromatik Hidrokarbonlar
	Alifatik Hidrokarbonlar
	Ketonlar
	Furanlar
	Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH)
	Oksijenli Fenoller
GC/MS kolonunda belirlenemeyen bileşikler	Diğer Bileşenler

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular bu bölüm altında detaylı olarak verilmiştir.

6.1. Biyokütlelerin Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde göknar ağacı talaşına, çam ağacı talaşına ve fındık kabuğuna uygulanan elek analizi, gerçek ve yığın yoğunluk tayini, kısa analiz, bileşen analizi, elementel analiz, FTIR, SEM, TG ve XRF analizleri ile elde edilen karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

6.1.1. Göknar ağacı talaşına uygulanan ön analiz sonuçları

Oda koşullarında 48 saat kurutulan göknar ağacı talaşı yedi farklı parçacık boyutu ($D_p < 0,212$; $0,212 < D_p < 0,425$; $0,425 < D_p < 0,625$; $0,625 < D_p < 0,800$; $0,800 < D_p < 1,25$; $1,25 < D_p < 1,8$; $1,8 < D_p$) elde edilmek üzere elenmiştir. Elekler üzerinde kalan miktarlar ile hesaplanan kütle kesirlerinden göknar ağacı talaşının ortalama parçacık boyutu 0,948 mm olarak hesaplanmıştır. Göknar ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Gerçek yoğunluğu $1,393 \text{ g/cm}^3$ olan göknar ağacı talaşının yığın yoğunluğunun $0,387 \text{ g/cm}^3$ olması, hammaddenin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.1. Göknar ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.

Biyokütle	Gerçek yoğunluk (g/cm^3)	Yığın yoğunluk (g/cm^3)
Göknar ağacı talaşı	1,393	0,387

Göknar ağacı talaşına uygulanan kısa analiz, ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin ve selüloz miktarı Çizelge 6.2’de verilmiştir. Göknar ağacı talaşı ağırlıkça %7,01 nem ve %0,21 kül içermektedir. Uçucu madde miktarı %80,74 olan göknar ağacı talaşı, piroliz yöntemi ile termokimyasal dönüşüm için uygun bir hammaddedir. Hammaddenin içerdiği ekstraktif madde miktarı %12,51, hemiselüloz miktarı %24,90 ve lignin miktarı %42,30 olarak belirlenmiş, selüloz miktarı ise %20,08 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.2. Gök nar ağacı talaşının ön analiz sonuçları.

Analiz	Ağırlık (%)
<i>Kısa Analiz</i>	
Nem	7,01
Kül	0,21
Uçucu Madde	80,74
Sabit Karbon*	12,04
<i>Bileşen Analizi</i>	
Ekstraktif Madde	12,51
Hemiselüloz	24,90
Lignin	42,30
Selüloz**	20,08

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

** Selüloz miktarı (%) = 100 – (% Ekstraktif + % Hemiselüloz + % Lignin + % Kül)

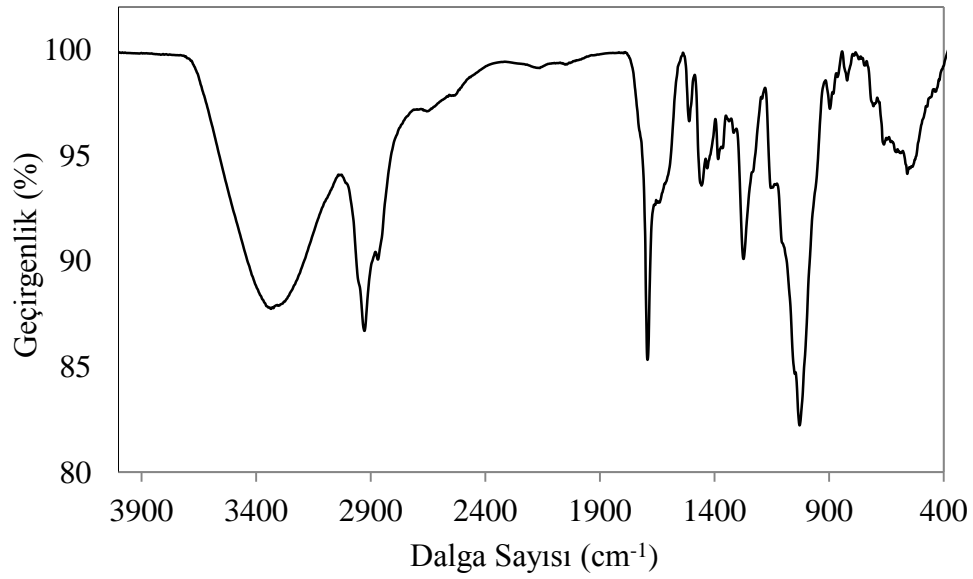
Gök nar ağacı talaşına uygulanan elementel analiz sonuçları, H/C, O/C oranları, molar gösterimleri ve ısı değer sonuçları Çizelge 6.3’de verilmiştir. Gök nar ağacı talaşının karbon oranı kütlece %41,34 iken, hidrojen oranı kütlece %6,86 ve oksijen oranı ise kütlece %51,56 olarak bulunmuştur. Gök nar ağacı talaşının sahip olduğu ısı değer ise elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak, 14,58 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Gök nar ağacı talaşının farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğunu gösteren FTIR spektrumu Şekil 6.1’de verilmiştir. 3356 cm⁻¹ civarında gözlenen geniş pik hidroksil grubunu ifade etmektedir. 2924-2856 cm⁻¹ de yer alan bölge metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine aittir. Karbonil grupları (C=O), 1742 cm⁻¹ bölgesinde yer almaktadır. Metil, metilen ve karbonil gruplarına ait pikler gök nar ağacı talaşında belirgin olarak gözlenmektedir. 1241 cm⁻¹ bölgesinde ve 1036 cm⁻¹ bölgesinde görülen en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir. Benzen türevlerindeki C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi 894-841 cm⁻¹ de yer almaktadır (Khan, vd., 2018). Bu bağların eğilme titreşimine ait piklerin gök nar ağacı talaşında görülmesi, biyokütle yapısında benzen türevlerinin olduğunu göstermektedir (Maliutina, vd., 2017).

Çizelge 6.3. Gök nar ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimi ve ısı l değeri.

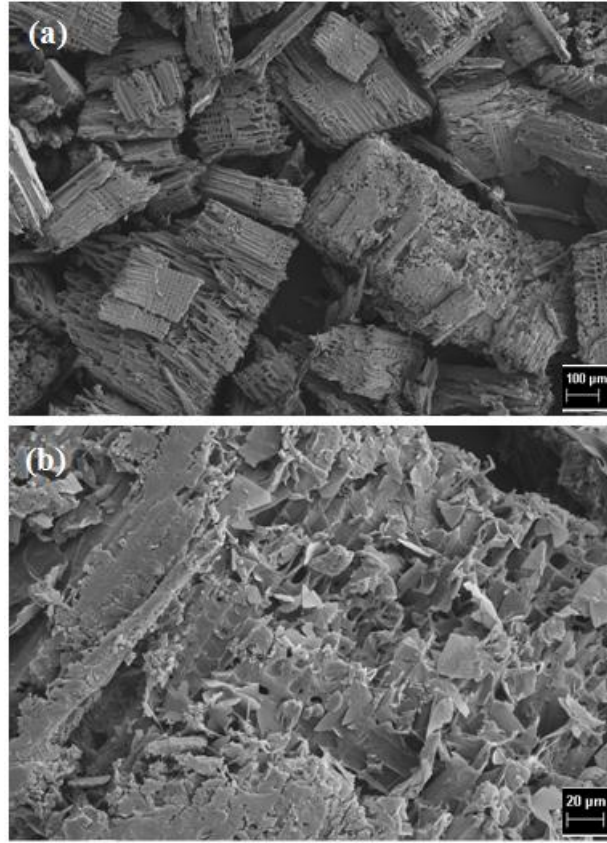
Gök nar ağacı talaşı	
Karbon (%)	41,34
Hidrojen (%)	6,86
Azot (%)	0,24
Oksijen* (%)	51,56
H/C	1,99
O/C	0,91
Molar Gösterim	$CH_{1,99}N_{0,005}O_{0,91}$
Isıl Değer (MJ/kg)	14,58

*Farktan



Şekil 6.1. Gök nar ağacı talaşının FTIR spektrumu.

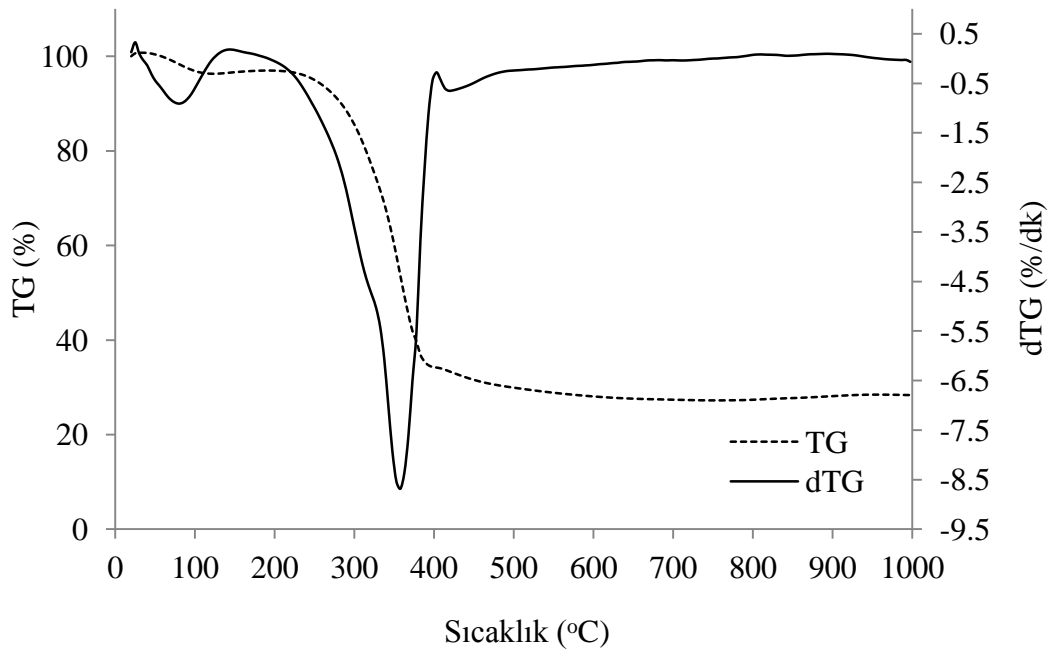
Gök nar ağacı talaşının yüzey morfolojisinin belirlenmesi için 15 kV voltaj altında 100x büyütme ve 500x büyütme lerde alınan SEM görüntüleri sırası ile Şekil 6.2 (a) ve Şekil 6.2 (b)'de verilmiştir. SEM görüntülerinden göknar ağacı talaşının kompleks ve çok tabakalı lifli lignoselülozik yapıda olduğu fakat gözenekliliğinin çok yüksek olmadığı görülmektedir.



Şekil 6.2. Göknar ağacı talaşına ait (a) 100x (b) 500x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri.

Kabul edilen genel görüşe göre, bir biyokütlenin ısıl bozunması üç aşamada gerçekleşmektedir. Önce düşük sıcaklıklarda ($<150^{\circ}\text{C}$) biyokütle üzerinde bulunan serbest nem buharlaşmakta, ardından kararlı olmayan bileşenlerin bozunması gerçekleşmekte ve son olarak da ısıya dayanıklı bileşenler yapıdan uzaklaşmaktadır (Uzun ve Yaman, 2017).

Göknar ağacı talaşının oda sıcaklığından 1000°C 'ye $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında $20\text{ mL}/\text{dk}$ azot akışı ortamında ısıtıldığı koşullarda elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3. Göknar ağacı talaşına ait TG ve dTG eğrileri.

TG eğrisine göre kütle kaybının üç bölgede gerçekleştiği gözlenmektedir. Birinci bölge 25 °C’de başlamakta ve 103 °C’de sona ermektedir. Bu bölgedeki ağırlık kaybı yüzeye tutunmuş suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır ve yaklaşık %7 civarındadır. Birinci bölge dTG eğrisinde en solda küçük bir pik olarak görülmektedir. TG eğrisinde en büyük kütle kaybının yaşandığı ikinci bölge yaklaşık 208-400 °C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. Bu bölge ağırlık kaybı hızının en fazla olduğu bölge olduğu için “*aktif piroliz bölgesi*” olarak adlandırılmaktadır. Bu bölgede göknar ağacı talaşı kütlelerinin yaklaşık %60’ını kaybetmektedir. dTG eğrisinde, ikinci bölge 310 °C civarında küçük ve 360 °C civarında ise büyük ve keskin bir pik olarak görülmektedir. Kütle kaybının yaşandığı üçüncü bölge 412 °C’den başlayıp 737 °C’ye kadar devam etmektedir. Bu bölgede kütle kaybı hızı çok yavaş olduğundan “*pasif piroliz*” bölgesi olarak adlandırılmaktadır ve ortalama kayıp TG eğrisinden %6 olarak belirlenmiştir. Uzun ve Yaman (2014), yaptıkları çalışmada hemiselülozun bozunma sıcaklığının 210-325 °C, selülozun bozunma sıcaklığının 310-400 °C ve ligninin bozunma sıcaklığının ise 160-900 °C aralığında olduğunu vurgulamıştır. Buna göre aktif piroliz bölgesinde yer alan küçük ve büyük iki pik, sırasıyla hemiselüloz ve selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Lignin ise bozunmaya aktif piroliz bölgesinde başlamakta, ancak

bozunma hızı çok yavaş olduğu için bu bölgede karakteristik pik vermeyerek pasif piroliz bölgesinde de bozunmaya devam etmektedir.

Gök nar ağacı talaşının aktif piroliz bölgesine ait karakteristik değerler, kütle kaybının başladığı sıcaklık (T_i), kütle kaybının bittiği sıcaklık (T_f), maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}) ve maksimum kütle kayıp hızı (W_{max}) olarak tanımlanmaktadır. Kütle kaybı değeri ise tüm ısıl bozunma süreci boyunca gerçekleşen toplam kütle kaybını göstermektedir. Gök nar ağacı talaşının TG ve dTG verilerinden yararlanarak belirlenen bu değerler Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Gök nar ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri.

Özellik	Gök nar ağacı talaşı
T_i (°C)	209
T_f (°C)	400
T_{max} (°C)	360
W_{max} (%/dk)	-8,3
Kütle kaybı (%)	62,58

Gök nar ağacı talaşının içerdiği inorganik elementlerin miktarının belirlenmesi için uygulanan XRF analizinin sonuçları Çizelge 6.5'de verilmiştir. Elde edilen XRF sonuçlarına göre, gök nar ağacı talaşının içerdiği en yüksek inorganik element kütlece %21,87 kalsiyumdur. Hammaddenin içerdiği diğer başlıca inorganik elementler kütlece %8,22 fosfor, %3,94 potasyum, %2,53 demir, %2,16 silisyum ve %1,67 magnezyumdur.

6.1.2. Çam ağacı talaşına uygulanan ön analiz sonuçları

Oda koşullarında 48 saat kurutulan ve elek analizi yapılan çam ağacı talaşının ortalama parçacık boyutu, elekler üzerinde kalan miktarlar ile hesaplanan kütle kesirlerinden 1,092 mm olarak hesaplanmıştır. Gerçek yoğunluğu $1,393 \text{ g/cm}^3$ olan çam ağacı talaşının yığın yoğunluğunun $0,401 \text{ g/cm}^3$ olması, hammaddenin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Çizelge 6.6).

Çizelge 6.5. Gök nar ağacı talaşının XRF sonuçları.

Element	Kütlece (%)
Oksijen	56,66
Magnezyum	1,67
Alüminyum	0,82
Silisyum	2,16
Fosfor	8,22
Potasyum	3,94
Kalsiyum	21,87
Demir	2,53

Çizelge 6.6. Çam ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.

Biyokütle	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Yığın yoğunluk(g/cm ³)
Çam ağacı talaşı	1,393	0,401

Çam ağacı talaşına uygulanan kısa analiz ve bileşen analiz sonuçları Çizelge 6.7'de verilmiştir. Nem miktarı ağırlıkça %6,32, kül miktarı %0,72, uçucu madde miktarı %81,96 olan çam ağacı talaşı için sabit karbon %11,0 olarak hesaplanmış ve hemiselüloz miktarı %23,42, lignin miktarı %39,30 ve selüloz miktarı %25,26 olarak belirlenmiştir.

Çam ağacı talaşının içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları Çizelge 6.8'de verilmiş ve kütlece yüzde olarak sırasıyla %46,60, %6,38, % 0,34 ve %44,58 olarak belirlenmiştir. Çam ağacı talaşının sahip olduğu ısıl değer ise elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak 16,93 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.7. Çam ağacı talaşının ön analiz sonuçları.

Analiz	Ağırlık (%)
<i>Kısa Analiz</i>	
Nem	6,32
Kül	0,72
Uçucu Madde	81,96
Sabit Karbon *	11,00
<i>Bileşen Analizi</i>	
Ekstraktif Madde	11,30
Hemiselüloz	23,42
Lignin	39,30
Selüloz **	25,26

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

** Selüloz miktarı (%) = 100 – (% Ekstraktif + % Hemiselüloz + % Lignin + % Kül)

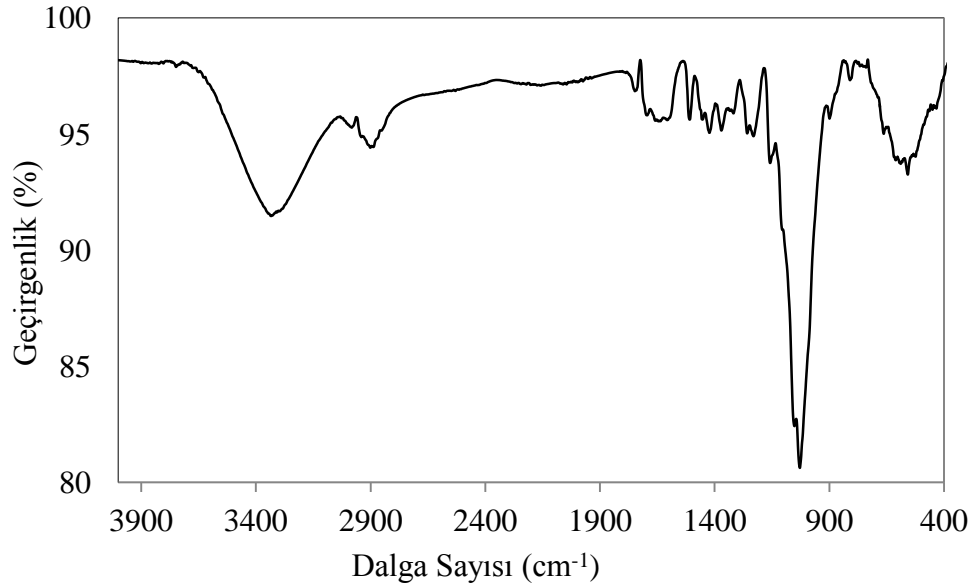
Çizelge 6.8. Çam ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimi ve ısı değeri.

	Çam ağacı talaşı
Karbon (%)	46,60
Hidrojen (%)	6,38
Azot (%)	0,34
Oksijen * (%)	44,58
H/C	1,64
O/C	0,72
Molar Gösterim	$CH_{1,64}N_{0,006}O_{0,72}$
Isıl Değer (MJ/kg)	16,93

*Farktan

Çam ağacı talaşının içerdiği fonksiyonel grupları belirten FTIR spektrumu Şekil 6.4'de, verilmiştir. 2983 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} de yer alan pikler metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine aittir (Wang vd., 2015). Karbonil grupları (C=O), 1752 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır. 1055 cm^{-1} bölgesinde ve 1031 cm^{-1} bölgesinde görülen en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O

gerilme titreşimine aittir (Yuan vd., 2015b). Benzen türevlerindeki C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi 901 cm^{-1} ve 812 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır.

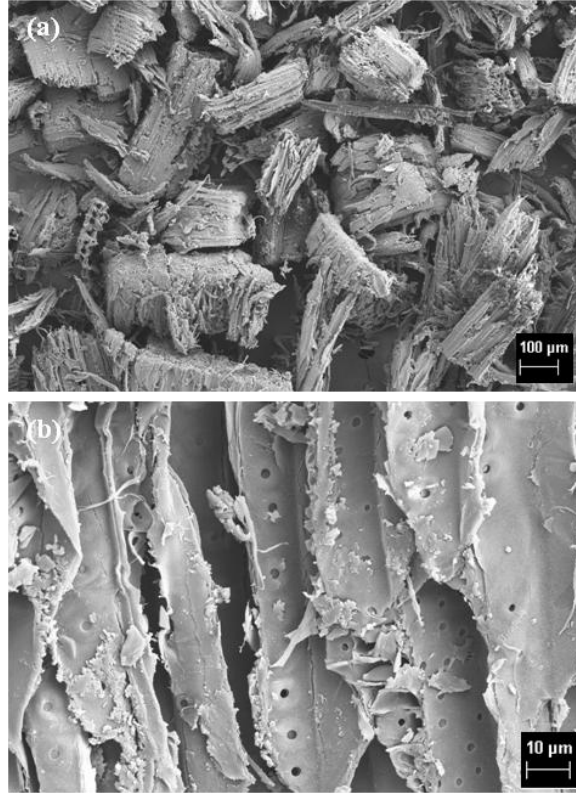


Şekil 6.4. Çam ağacı talaşının FTIR spektrumu.

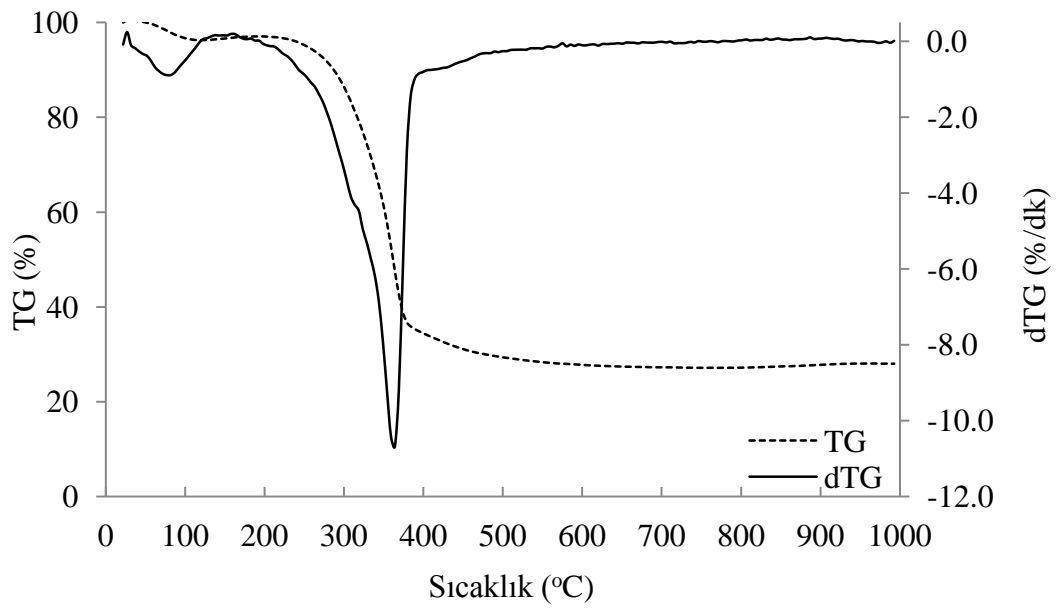
Çam ağacı talaşının morfolojik yapısını belirlemek için 15 kV voltaj ile uygulanan SEM analizinden elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 6.5’de verilmiştir. 100x büyütmede çam ağacı talaşı parçacıklarının genel görüntüsü görülürken, 1000x büyütme ile alınan görüntüde, yapının kompleks ve çok tabakalı lifli bir lignoselülozik yapı olduğu belirlenmiştir.

Çam ağacı talaşının oda sıcaklığından 1000 °C 'ye 10 °C/dk ısıtma hızında 20 mL/dk azot akışı ortamında ısıtıldığı koşullarda elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 6.6’da verilmiştir. Yüzeye tutunmuş nemden kaynaklanan birinci kütle kaybı bölgesi 25 °C 'de başlamakta ve 105 °C 'de sona ermektedir. TG eğrisinde yaklaşık %6 olarak görülen nem kaybı, dTG eğrisinde en solda yer almaktadır. TG eğrisinde en büyük kütle kaybının yaşandığı ikinci bölge (aktif piroliz bölgesi) 210 °C 'de başlamakta ve 400 °C 'de sonlanmaktadır. Bu bölgede çam ağacı talaşı kütlelerinin yaklaşık %60'ını kaybetmektedir. İkinci kütle kaybı bölgesi dTG eğrisinde, 310 °C civarında küçük ve 350 °C civarında ise büyük ve keskin bir pik olarak görülmektedir. Bu bölgede yer alan küçük ve büyük iki pik, sırasıyla hemiselüloz ve selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır (Açıkalın, 2011). Kütle kaybı hızının en düşük olduğu pasif piroliz

bölgesi ise, 403 °C'den başlayıp 739 °C'ye kadar devam etmektedir. Bu bölgedeki ortalama kütle kaybı %8'dir.



Şekil 6.5. Çam ağacı talaşına ait (a) 100x (b) 1000x büyütme almış SEM görüntüleri.



Şekil 6.6. Çam ağacı talaşının TG ve dTG eğrileri.

Çam ağacı talaşının aktif piroliz bölgesine ait karakteristik değerleri Çizelge 6.9'da verilmiştir. TG analiz sonuçlarına göre, aktif piroliz bölgesindeki ısıl bozunma 210 °C'de başlamış, 363 °C sıcaklıkta en yüksek kütle kaybı hızı olan -10,67 %/dk'ya ulaşmış ve 395 °C'de sona ermiştir.

Çizelge 6.9. Çam ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri.

Özellik	Çam ağacı talaşı
T_i (°C)	210
T_f (°C)	395
T_{max} (°C)	363
W_{max} (%/dk)	-10,67
Kütle kaybı (%)	62,08

Çam ağacı talaşının inorganik element miktarını belirlemek için uygulanan XRF analizinden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.10'da verilmiştir. Çam ağacı talaşının içerdiği en yüksek inorganik element kütlece %22,55 kalsiyumdur. Hammaddenin içerdiği diğer inorganik elementler kütlece %7,45 fosfor, %5,46 potasyum, %2,49 demir, %1,79 silisyum, %1,22 alüminyum ve %0,88 magnezyumdur.

Çizelge 6.10. Çam ağacı talaşının XRF sonuçları.

Element	Kütlece (%)
Oksijen	56,17
Magnezyum	0,88
Alüminyum	1,22
Silisyum	1,79
Fosfor	7,45
Potasyum	5,46
Kalsiyum	22,55
Demir	2,49

6.1.3. Fındık kabuğuna uygulanan ön analiz sonuçları

Fındık kabuğu örneği öğütülmüş ve yedi farklı parçacık boyutu elde edilmek üzere elenmiştir. Eleklerin üzerinde kalan fındık kabuğunun kütle kesirleri kullanılarak hesaplanan ortalama parçacık boyutu 0,861 mm'dir. Fındık kabuğuna uygulanan gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk analiz sonuçları Çizelge 6.11'de verilmiştir. Gerçek yoğunluğu 1,360 g/cm³ ve yığın yoğunluğu 0,989 g/cm³ olan fındık kabuğu, diğer hammaddeler göknar ağacı talaşı ve çam ağacı talaşı kadar yüksek gözenekliliğe sahip değildir.

Çizelge 6.11. Fındık kabuğunun gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.

Biyokütle	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Yığın yoğunluk(g/cm ³)
Fındık kabuğu	1,360	0,989

Fındık kabuğuna uygulanan kısa analiz ve bileşen analizine göre biyokütle yapısında bulunan nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin ve selüloz miktarı ağırlıkça yüzde değeri olarak Çizelge 6.12'de verilmiştir.

Hammaddenin içerdiği nem miktarı ağırlıkça %6,41, kül miktarı %1,46 ve uçucu madde miktarı %72,78 olarak belirlenmiştir. Hemiselüloz ve lignin miktarı sırasıyla %23,82 ve %45,42 olarak belirlenen fındık kabuğunun selüloz miktarı ise %14,74 olarak hesaplanmıştır. Lignin miktarı diğer lignoselülozik biyokütlelerden oldukça yüksek olan fındık kabuğu, ligninin pirolizi ile fenolik hidrokarbonlarca zengin değerli kimyasalların elde edilmesi için oldukça önemli bir hammaddedir.

Fındık kabuğunun içerdiği karbon, hidrojen, azot, oksijen miktarı, bu veriler kullanılarak hesaplanan H/C, O/C değerleri, molar gösterimi ve ısıl değeri Çizelge 6.13'de verilmiştir. Kullanılan biyoküteller içerisinde karbon içeriği en yüksek ve oksijen içeriği en düşük olan fındık kabuğu kütlece %49,81 karbon, %6,24 hidrojen, %0,62 azot ve %42,33 oksijen içermektedir. Isıl değeri ise Dulong formülü kullanılarak 18,21 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.12. Fındık kabuğunun ön analiz sonuçları.

Analiz	Ağırlık (%)
<i>Kısa Analiz</i>	
Nem	6,41
Kül	1,46
Uçucu Madde	72,78
Sabit Karbon*	19,35
<i>Bileşen Analizi</i>	
Ekstraktif Madde	14,56
Hemiselüloz	23,82
Lignin	45,42
Selüloz**	14,74

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

** Selüloz miktarı (%) = 100 – (% Ekstraktif + % Hemiselüloz + % Lignin + % Kül)

Çizelge 6.13. Fındık kabuğunun elementel analiz sonuçları, molar gösterimi ve ısı değeri.

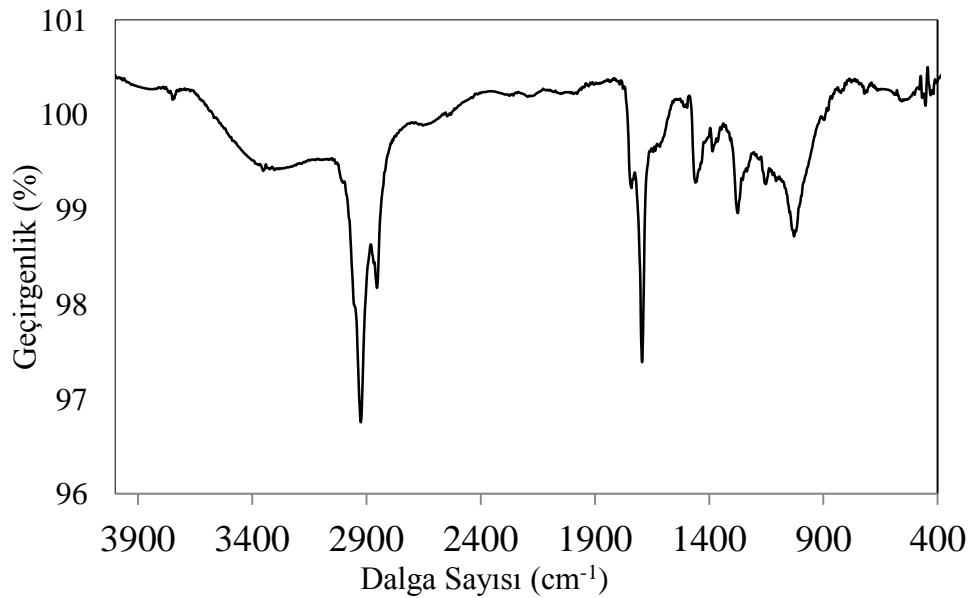
	Fındık kabuğu
Karbon (%)	49,81
Hidrojen (%)	6,24
Azot (%)	0,62
Oksijen* (%)	42,33
H/C	1,50
O/C	0,64
Molar Gösterim	$CH_{1,50}N_{0,10}O_{0,64}$
Isıl Değer (MJ/kg)	18,21

*Farktan

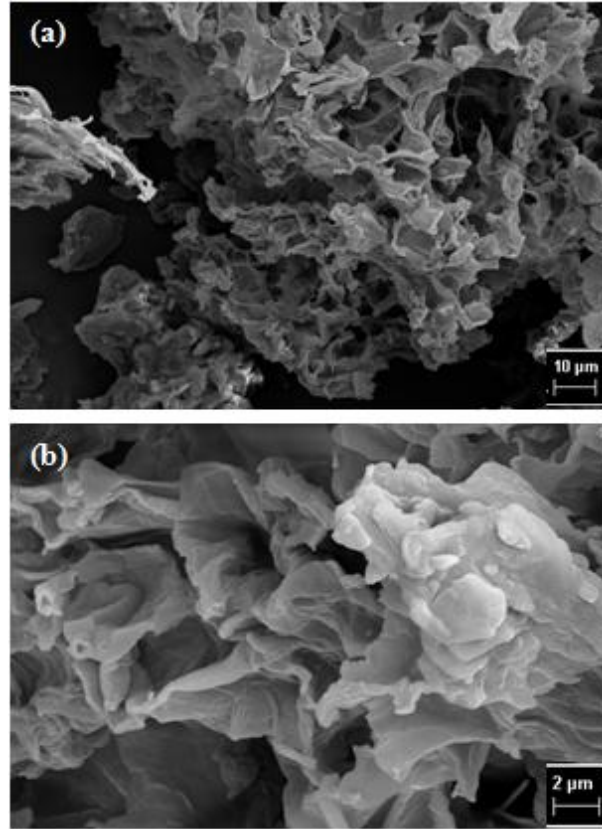
Fındık kabuğunun sahip olduğu fonksiyonel grupları belirlemek için gerçekleştirilen FTIR analizinden elde edilen spektrum Şekil 6.7’de verilmiştir. 3344 cm^{-1} civarında gözlenen geniş pik hidroksil grubunu ifade etmektedir. 2926-2852 cm^{-1} de yer alan bölge metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine aittir

(Sohni vd., 2018). Karbonil grupları (C=O), 1747 cm^{-1} ve 1695 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır. Metil, metilen ve karbonil gruplarına ait pikler fındık kabuğu örneğinde belirgin bir pik şiddeti göstermektedir. 1276 cm^{-1} bölgesinde ve 1039 cm^{-1} bölgesinde görülen en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir (Sinan ve Ünür, 2017). Benzen türevlerindeki C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi $894\text{-}847\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde küçük birer pik olarak yer almaktadır.

Fındık kabuğunun SEM analizi ile alınan görüntüleri ile hammaddenin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Analiz sonucuna göre, fındık kabuğunun, diğer biyokütle örnekleri gibi tabakalı değil üç boyutlu gözenekli bir lignoselülozik yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 6.8).



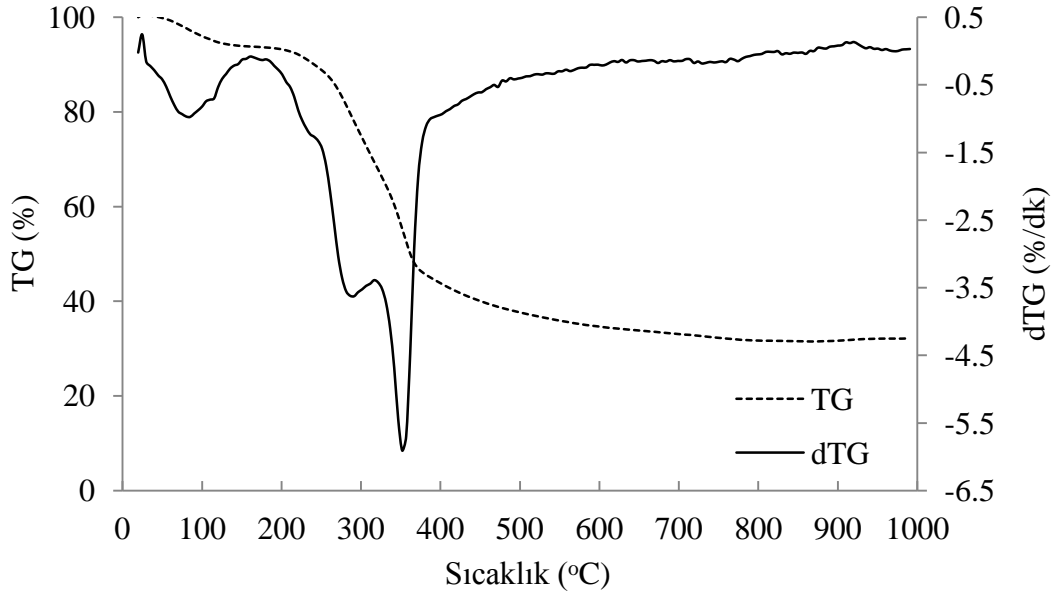
Şekil 6.7. Fındık kabuğunun FTIR spektrumu.



Şekil 6.8. Fındık kabuğuna ait (a) 1000x (b) 5000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri.

Fındık kabuğunun ısıl bozunma davranışını incelemek amacıyla oda sıcaklığından 1000 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızıyla ve 20 mL/dk azot akışı atmosferi altında ısıtılmasıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonucu elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 6.9'da verilmiştir. TG eğrisindeki birinci kütle kaybı yüzeye tutunmuş nemden kaynaklanmaktadır. Fındık kabuğu için bu bölge 35 °C'de başlamakta ve 125 °C'de sona ermektedir. TG eğrisinde yaklaşık %6 olarak görülen nem kaybı, dTG eğrisinde en solda küçük bir pik görülmektedir. TG eğrisinde en büyük kütle kaybının yaşandığı ikinci bölge 210 °C'de başlamakta ve 370 °C'de sonlanmaktadır. Bu bölgede fındık kabuğu kütesinin yaklaşık %43'ünü kaybetmektedir. dTG eğrisinde, ikinci bölge 290 °C civarında küçük ve 350 °C civarında ise büyük ve keskin bir pik olarak görülmektedir. Fındık kabuğunun pasif piroliz bölgesi ise, 370 °C'den başlayıp 735 °C'ye kadar devam etmektedir. Bu bölgedeki ortalama kütle kaybı %41'dir. Pasif piroliz bölgesinde fındık kabuğunun

göknar ağacı talaşı ve çam ağacı talaşına göre daha yüksek kütle kaybına sahip olması yapısında bulunan lignin miktarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.9. Fındık kabuğunun TG ve dTG eğrileri.

Fındık kabuğunun aktif piroliz bölgesine ait karakteristik değerler, Çizelge 6.14’de verilmiştir. Buna göre, aktif piroliz bölgesindeki ısıl bozunma 210 °C’de başlamış, 370 °C sıcaklıkta en yüksek kütle kaybı hızı olan -5,9 %/dk’ya ulaşmış ve 370 °C’de sona ermiştir.

Çizelge 6.14. Fındık kabuğunun aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri.

Özellik	Fındık kabuğu
T_i (°C)	210
T_f (°C)	370
T_{max} (°C)	346
W_{max} (%/dk)	-5,9
Kütle kaybı (%)	45,83

Fındık kabuğunun XRF analizinden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.15’de verilmiştir. Bu sonuçlarına göre, fındık kabuğunun içerdiği en yüksek inorganik elementler kütlece %35,27 kalsiyum ve %22,95 potasyumdur. Hammaddenin içerdiği

diğer başlıca inorganik elementler kütlece %4,62 fosfor, %2,92 demir ve %1,02 silisyumdur.

Çizelge 6.15. Fındık kabuğunun XRF sonuçları.

Element	Kütlece (%)
Oksijen	27,73
Magnezyum	0,85
Alüminyum	0,51
Silisyum	1,02
Fosfor	4,62
Potasyum	22,95
Kalsiyum	35,27
Demir	2,92

6.2. Ön İşlem Uygulanan Biyokütlelerin Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı ve fındık kabuğuna uygulanan gerçek ve yığın yoğunluk tayini, kısa analiz ve bileşen analizi, elementel analiz, FTIR, SEM, TG ve XRF analizleri ile elde edilen karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

6.2.1. Asitle ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşının karakterizasyon sonuçları

Göknar ağacı talaşına 1M, 3M ve 5M H₂SO₄ çözeltisi ile uygulanan ön işlem sonucu elde edilen 1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar örneklerinin gerçek ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 6.16'da verilmiştir. Asit ile ön işlem uygulanmış örneklerin gerçek yoğunluk değerleri göknar ağacı talaşının gerçek yoğunluk değeri ile karşılaştırılarak incelendiğinde, asitle ön işle gören örneklerde önemli bir değişim görülmemiştir. Göknar ağacı talaşı ile 1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar örneklerine ait yığın yoğunluk değerleri kıyaslandığında ise, asit ile ön işlem uygulanması sonucu gözenekliliği artan hammaddenin yığın yoğunluğu azalmıştır. Kullanılan asit derişimi arttıkça da gözenekliliğin daha da artması ile birlikte yığın yoğunluk değerlerinde daha fazla azalma görülmüştür.

Çizelge 6.16. Asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.

Biyokütle	Gerçek yoğunluk (g/cm³)	Yığın yoğunluk(g/cm³)
Göknar ağacı talaşı	1,393	0,387
1M-Göknar	1,392	0,232
3M-Göknar	1,391	0,229
5M-Göknar	1,392	0,225

1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar örneklerine uygulanan kısa analiz ve bileşen analizi sonucu belirlenen nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin ve selüloz miktarları Çizelge 6.17’de verilmiştir. Göknar ağacı talaşına asit ile ön işlem uygulanması sonucu, piroliz işlemi için hammaddenin istenmeyen içeriği olan nem ve kül oranı azalmıştır.

Çizelge 6.17. Göknar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının ön analiz sonuçları.

Analiz	Göknar ağacı talaşı	1M-Göknar	3M-Göknar	5M-Göknar
<i>Kısa Analiz (%)</i>				
Nem	7,01	3,02	2,98	2,70
Kül	0,21	0,07	0,11	0,09
Uçucu Madde	80,74	87,15	86,83	86,70
Sabit Karbon [*]	12,04	9,76	10,08	10,51
<i>Bileşen Analizi (%)</i>				
Ekstraktif Madde	12,51	18,89	26,09	33,80
Hemiselüloz	24,90	13,21	12,18	11,99
Lignin	42,30	53,71	48,12	40,12
Selüloz ^{**}	20,08	14,12	13,50	14,0

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

** Selüloz miktarı (%) = 100 – (%Ekstraktif + %Hemiselüloz + %Lignin + %Kül)

Biyokütlenin piroliz yöntemi ile bozundurulmasında en önemli parametrelerden biri uçucu madde miktarıdır ve piroliz işleminde kullanılacak olan biyokütlenin uçucu madde miktarının yüksek olması istenmektedir (Mishra ve Mohanty, 2018). Gök nar ağacı talaşına asitle ön işlem uygulanması ile içerdiği uçucu madde oranı artmış ve piroliz yöntemi için daha uygun bir hammadde elde edilmiştir. Asit ile ön işlem yönteminde parametre olarak asit derişimi değiştirilmiş ve kullanılan asidin derişimi arttıkça nem oranında azalma görülmüştür. Lignoselülozik biyokütleden piroliz yöntemi ile fenolik hidrokarbonların üretilmesi biyokütle yapısındaki ligninlerin ısıl bozunması ile gerçekleşmektedir (Saraçoğlu vd., 2017). Asidik ön işlemde asit derişimi arttıkça, hemiselüloz ve selüloz oranı C-O bağlarının hidroliz olması sebebiyle azalmıştır (Kumagai vd., 2015). Gök nar ağacı talaşının içerdiği lignin oranı %42,30 iken; 1M, 3M ve 5M asitle ön işlem görmüş olan gök nar ağacı talaşının lignin oranları sırası ile %53,71, %48,12 ve %40,12 olarak belirlenmiştir. Asit derişimi arttıkça lignin yapısında bulunan C-O bağları da hidroliz olmaya başlamış ve biyokütle yapısından ligninin de uzaklaştığı görülmüştür. Bu sebeple de diğer biyokütlelere uygulanacak asidik ön işlem için 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanması uygun görülmüştür.

Gök nar ağacı talaşı ve 1M, 3M, 5M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşına uygulanan elementel analiz sonuçları ve elementel analiz sonuçlarından elde edilen verilerden hesaplanan H/C, O/C oranları, molar gösterimleri ve Dulong formülünden hesaplanan ısıl değer sonuçları Çizelge 6.18'de verilmiştir.

Gök nar ağacı talaşının karbon oranı kütlece %41,34 iken, hidrojen oranı %6,86 ve oksijen oranı ise %50,55 olarak bulunmuştur. Gök nar ağacı talaşına asit ile ön işlem uygulandığında içerdiği karbon ve hidrojen oranı artarken; azot ve oksijen oranı ise azalmaktadır. En yüksek karbon ve en düşük oksijen oranı sırasıyla kütlece %46,44 ve %45,67 olarak 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanmış 1M-Gök nar örneğinde elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak, 1M-Gök nar örneğinin sahip olduğu ısıl değer, tüm örnekler arasındaki en yüksek değer olan 18,59 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

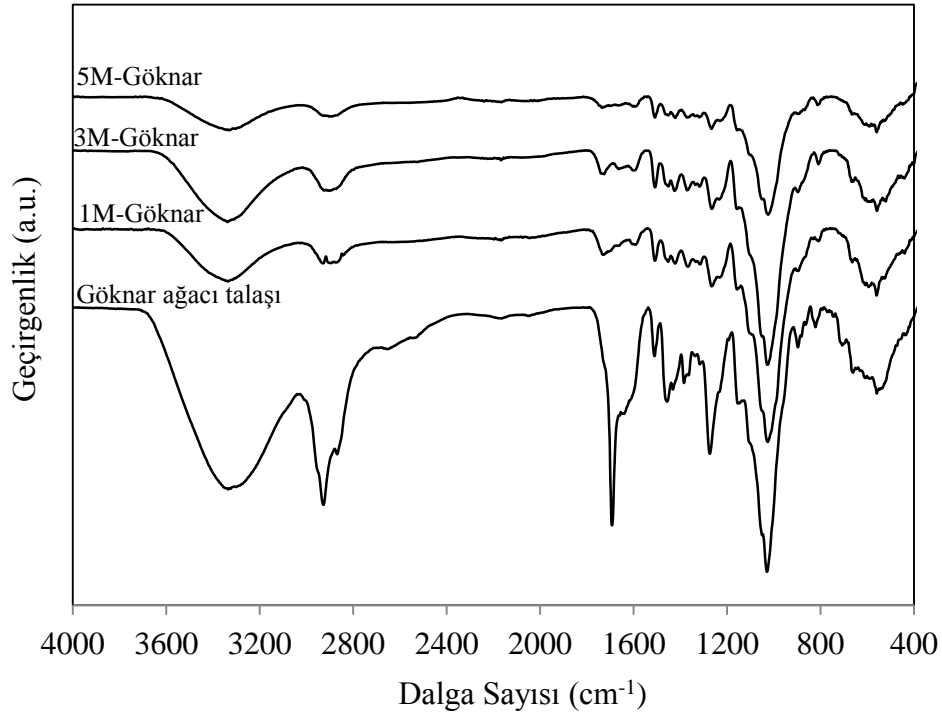
Çizelge 6.18. Gök nar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısıl değerleri.

	Gök nar ağacı talaşı	1M-Gök nar	3M-Gök nar	5M-Gök nar
Karbon (%)	41,34	46,44	45,43	46,10
Hidrojen (%)	6,86	7,71	7,53	7,26
Azot (%)	0,24	0,18	0,21	0,15
Oksijen (%) *	50,55	45,67	46,84	46,49
H/C	1,99	1,99	1,99	1,89
O/C	0,91	0,74	0,77	0,75
Molar Gösterim	$CH_{1,99}N_{0,005}O_{0,91}$	$CH_{1,99}N_{0,003}O_{0,74}$	$CH_{1,99}N_{0,004}O_{0,77}$	$CH_{1,89}N_{0,003}O_{0,75}$
Isıl Değer (MJ/kg)	14,58	18,59	17,78	17,68

*Farktan

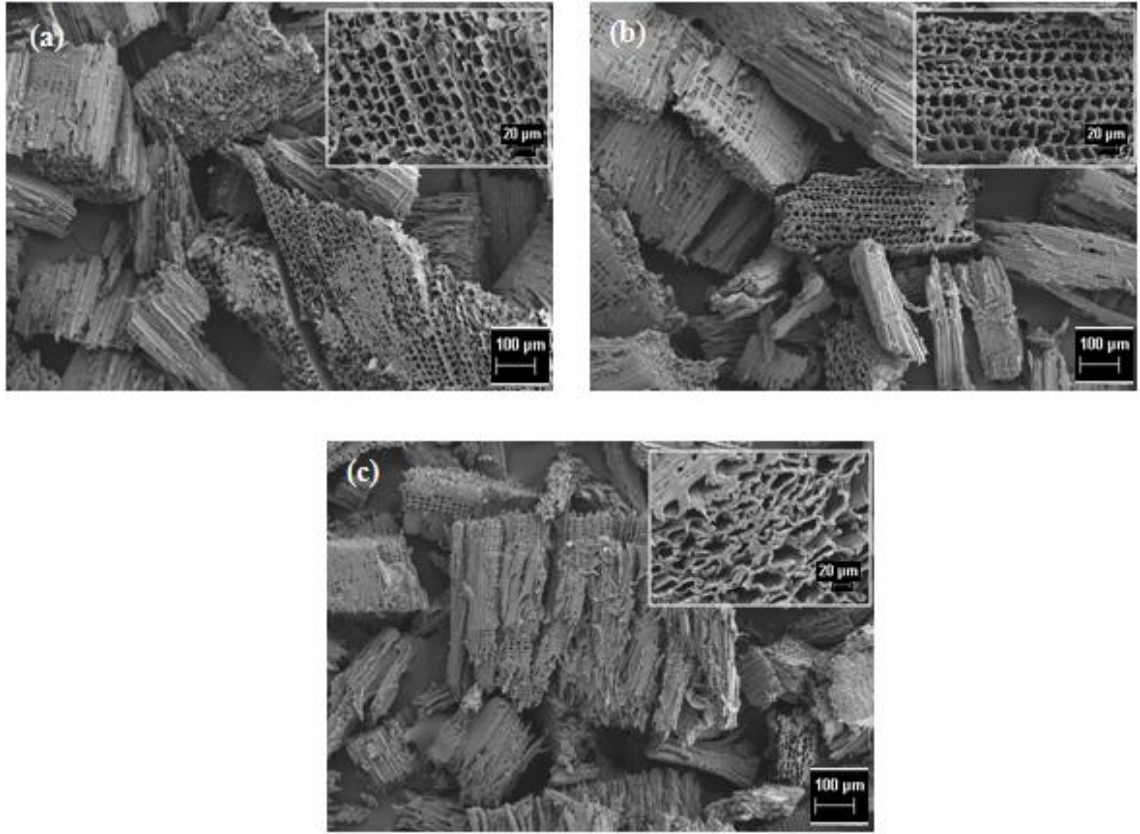
Gök nar ağacı talaşına uygulanan asidik ön işlem sonucu elde edilen örneklere fonksiyonel gruplarını belirleyebilmek amaçlı FTIR analizi uygulanmış, elde edilen sonuçlar Şekil 6.10'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Gök nar ağacı talaşına asitle ön işlem uygulanması sonucunda şeker bileşenlerinin karakteristik pikleri olan O-H titreşimi ($3050-3700\text{ cm}^{-1}$), C-H alkan titreşimi ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$) ve eter grubuna ait C-O-C titreşimi ($950-1200\text{ cm}^{-1}$) piklerinin şiddetinde azalma görülmüştür. $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen -OH bağlarını ifade eden pik, asitle işlem görmüş örneklerde de belirgin haldedir fakat bu örneklerde yüzeye tutunmuş nem miktarı daha az olduğu için, göknar ağacı talaşına göre daha düşük şiddettedir. $2924-2856\text{ cm}^{-1}$ de yer alan bölge metil ve metilen gruplarında bulunan C-H gerilme titreşimlerine ait olan pik ise asidik ön işlem sonucu elde edilen spektrumlarda daha düşük şiddettedir. Karbonil grupları (C=O), 1742 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır. Metil, metilen ve karbonil gruplarına ait pikler göknar ağacı talaşında belirgin olarak gözlenirken asitle ön işlem görmüş örneklerde bu pikler görülmemiştir. 1241 cm^{-1} bölgesinde ve 1036 cm^{-1} bölgesinde görülen en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin ortak özelliği C-O bağlarına sahip olmalarıdır ve bu bağlar asit varlığında hidroliz olurlar (Kumagai vd.,

2015). Alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait pikler göknar ağacı talaşında belirgin olarak gözlenirken, asitle ön işlem uygulanması sonucunda bu bağlar hidroliz olmuştur ve 1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar örneklerinin spektrumlarında bu bölgeye ait şiddetli piklere rastlanmamıştır.



Şekil 6.10. Göknar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının FTIR spektrumu.

1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar örneklerinin 100x ve 500x büyütmelerde alınan SEM görüntüleri Şekil 6.11'de verilmiştir. Asit ile ön işlem uygulandığında yapıdaki hemiselüloz ve selülozun uzaklaştığı, lignin duvarlarının açığa çıktığı görülmektedir. Asit derişimi arttıkça, özellikle 5M H₂SO₄ ile ön işlem uygulandığında ligninin kafes yapısında bazı bozunmaların gerçekleşmeye başlamasıyla birlikte ligninin de bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu sonuç asitle ön işlem uygulanan örneklerin bileşen analizi sonucu ile uyum içerisinde olup, asit derişimi arttıkça lignin yapısında bulunan C-O bağlarının da hidroliz olmaya başladığını ve biyokütle yapısından ligninin de uzaklaştığını göstermektedir.

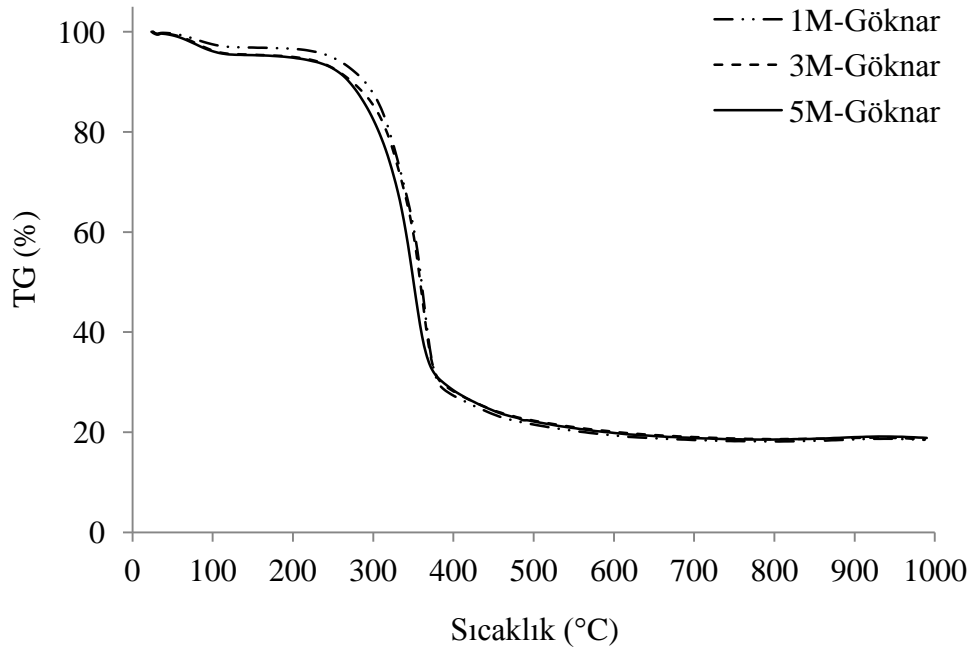


Şekil 6.11. (a) 1M-Göknar (b) 3M-Göknar ve (c) 5M-Göknar örneklerinin 100x ve 500x büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.

1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar örneklerin ısıl dayanımı ve ısıl bozunma davranışlarını incelemek amacıyla oda sıcaklığından 1000 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında 20 mL/dk azot akışı ortamında ısıtıldığı koşullarda elde edilen TG ve dTG eğrileri sırası ile Şekil 6.12'de ve Şekil 6.13'te verilmiştir. TG eğrisine göre kütle kaybının üç bölgede gerçekleştiği gözlenmektedir. Yüze tutunmuş suyun buharlaşmasından kaynaklan birinci bölge her örnek için yaklaşık 25 °C'de başlamakta ve 105 °C'de sona ermektedir. Birinci bölge dTG eğrisinde ise en solda küçük bir pik olarak görülmektedir. TG eğrisinde en büyük kütle kaybının yaşandığı aktif piroliz bölgesi yaklaşık 210-400 °C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. dTG eğrisinde, ikinci bölge 320 °C civarındada küçük ve 360 °C civarında ise büyük ve keskin bir pik olarak görülmektedir. 300-320 °C sıcaklık aralığında görülen pik hemiselülozun karakteristik bozunma pikidir (Açıkalm, 2015). Selüloz ise 360 °C'de karakteristik bir pik vererek bozunmaktadır. Asit derişimi arttıkça, yaklaşık 320 °C'de görülen ve hemiselülozun

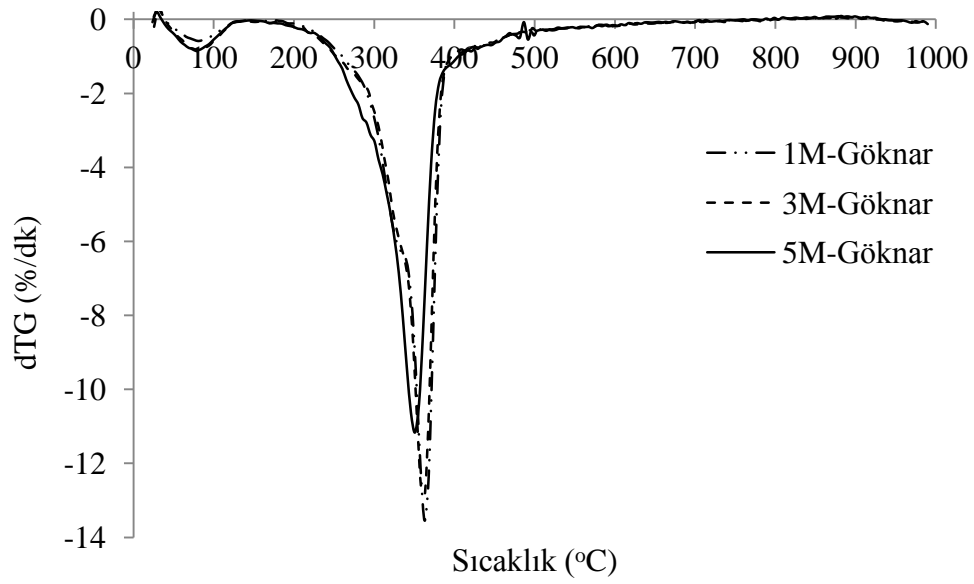
bozunmasına ait olan bu karakteristik pikin şiddeti azalmakta ve 5M asit kullanılan çalışmada bu pike rastlanmamaktadır.

Kütle kaybının yaşandığı üçüncü bölge (pasif piroliz bölgesi) 412 °C'den başlayıp 737 °C'ye kadar devam etmektedir. Uzun ve Yaman (2014), yaptıkları çalışmada ligninin 160-900 °C aralığında ısıl olarak bozunduğunu vurgulamıştır. Buna göre, lignin aktif piroliz bölgesinde bozunmaya başlamakta, ancak bozunma hızı çok yavaş olduğu için bu bölgede karakteristik pik vermeyerek pasif piroliz bölgesinde de bozunmaya devam etmektedir.



Şekil 6.12. Asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin TG eğrileri.

Göknar ağacı talaşı, 1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar örneklerine ait aktif piroliz bölgesinin karakteristik özellikleri Çizelge 6.19'da verilmiştir. Göknar ağacı talaşına asit ile ön işlem uygulandığında, ısıl dayanımı artmıştır. Göknar ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki toplam kütle kaybı %62,58 iken 1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar örneklerinin bu bölgedeki toplam kütle kaybı değerleri sırası ile %43,20, %44,24 ve %39,50 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.13. Asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin dTG eğrileri.

Çizelge 6.19. Göknar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri.

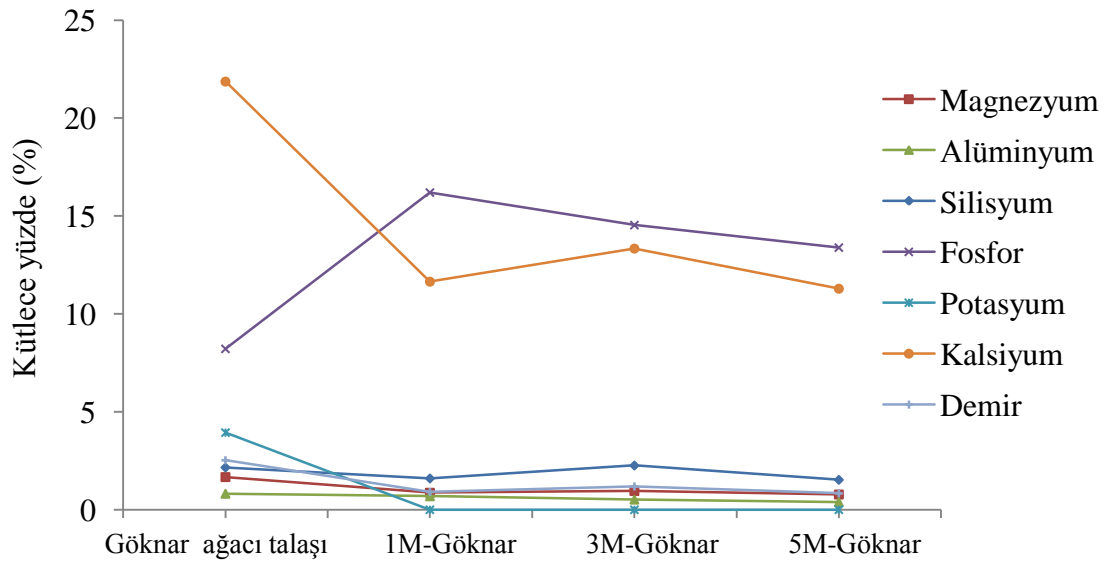
Özellik	Biyokütle			
	Göknar ağacı talaşı	1M- Göknar	3M- Göknar	5M- Göknar
T_i (°C)	209	214	217	215
T_f (°C)	400	408	407	399
T_{max} (°C)	360	357	358	345
W_{max} (%/dk)	-8,3	-12,13	-12,64	-10,62
Kütle kaybı (%)	62,58	43,20	44,24	39,50

Göknar ağacı talaşı, 1M-Göknar, 3M-Göknar ve 5M-Göknar örneklerine uygulanan XRF analizi sonuçları Çizelge 6.20 ve Şekil 6.14’de verilmiştir. Göknar ağacı talaşının içerdiği en yüksek inorganik element olan kalsiyum, 1M-Göknar, 3M-göknar ve 5M-Göknar örneklerinde sırası ile kütlece %11,65, %13,34 ve %11,29’a düşmüştür. %1,67 magnezyum ve %2,53 demir içeren göknar ağacı talaşına asit ile ön işlem uygulanmasıyla elde edilen örneklerde magnezyum miktarı kütlece <%0,96,

demir miktarı ise kütlece $<1,19$ olarak tespit edilmiştir. Yapısında kütlece $3,94$ potasyum bulunan göknar ağacı talaşına asitle ön işlem uygulandıktan sonra, içerdiği potasyum biyokütleden ayrılmıştır. Asitle ön işlem sonucu biyokütle içerisindeki istenmeyen inorganik elementlerin, asit derişimi arttıkça yapıdan daha fazla ayrıldığı XRF sonuçlarından görülmektedir. Bu sonuç, asit derişimi arttıkça azalan kül miktarı ile de uyum içerisinde.

Çizelge 6.20. Göknar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının XRF sonuçları.

Element (%)	Göknar ağacı talaşı	1M-Göknar	3M-Göknar	5M-Göknar
Oksijen	56,66	65,51	65,30	69,82
Magnezyum	1,67	0,87	0,96	0,78
Alüminyum	0,82	0,69	0,52	0,39
Silisyum	2,16	1,60	2,26	1,53
Fosfor	8,22	16,20	14,54	13,39
Potasyum	3,94	-	-	-
Kalsiyum	21,87	11,65	13,34	11,29
Demir	2,53	0,91	1,19	0,84



Şekil 6.14. Göknar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının XRF sonuçları.

6.2.2. Asitle ön işlem uygulanan çam ağacı talaşının karakterizasyon sonuçları

Çam ağacı talaşının ve çam ağacı talaşına 1M H₂SO₄ kullanılarak ön işlem uygulanması ile elde edilen 1M-Çam örneklerinin gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 6.21’de verilmiştir. Verilen gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk sonuçları incelendiğinde, çam ağacı talaşına asit ile ön işlem uygulanması sonucu gerçek yoğunluk değerinde önemli bir değişiklik olmazken, ön işlem ile gözenekliliği artan hammaddenin yığın yoğunluğu azalmıştır.

Çizelge 6.21. Çam ağacı talaşı ve asit ile ön işlem uygulanan çam ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.

Biyokütle	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Yığın yoğunluk (g/cm ³)
Çam ağacı talaşı	1,393	0,401
1M-Çam ağacı talaşı	1,354	0,219

Çam ağacı talaşı ve 1M-Çam örneklerine uygulanan nem, kül, uçucu madde, ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin ve selüloz miktarı tayini sonuçları Çizelge 6.22’de verilmiştir. Çam ağacı talaşı ağırlıkça %6,32 nem ve %0,72 kül içerirken, 1M-Çam örneği %3,07 nem, %0,08 kül içermektedir. Asitle ön işlem sonucu nem ve kül oranı azalırken, biyokütlenin içerdiği uçucu madde oranı %81,96’dan %85,21’e yükselmiştir. Uçucu madde oranı artan 1M-Çam örneği, piroliz yöntemi ile termokimyasal dönüşüm için daha uygun bir hammadde haline gelmiştir. Çam ağacı talaşının içerdiği hemiselüloz ve selülozun bir kısmı asitle ön işlem sonucu hidroliz olurken, içerdiği lignin oranı ise %39,30’dan %44,21’e yükselmiştir. Yapılacak piroliz deneylerinin amacı fenolik bileşenlerce zengin sıvı ürün üretmek olduğundan, lignin oranındaki artış çalışmanın amacı ile uyum göstermektedir.

Çam ağacı talaşı ve 1M-Çam örneklerine uygulanan elementel analiz sonuçları, elementel analiz sonuçlarından elde edilen verilerden hesaplanan H/C, O/C oranları, molar gösterimleri ve Dulong formülünden hesaplanan ısıl değer sonuçları Çizelge 6.23’de verilmiştir. Çam ağacı talaşının karbon oranı kütlece %46,60 iken, hidrojen oranı %6,38 ve oksijen oranı ise %46,68 olarak bulunmuştur. Çam ağacı talaşına 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulandığında içerdiği karbon ve hidrojen oranı sırasıyla %48,22 ve %7,04 değerine artarken; azot ve oksijen oranı ise azalmaktadır. Elementel analiz

sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak, 1M-Çam örneğinin sahip olduğu ısı değer 18,43 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.22. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının ön analiz sonuçları.

Analiz	Çam ağacı talaşı	1M-Çam
<i>Kısa Analiz (%)</i>		
Nem	6,32	3,07
Kül	0,72	0,08
Uçucu Madde	81,96	85,21
Sabit Karbon*	11,00	11,64
<i>Bileşen Analizi (%)</i>		
Ekstraktif Madde	11,30	19,37
Hemiselüloz	23,42	14,17
Lignin	39,30	44,21
Selüloz*	25,26	22,17

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

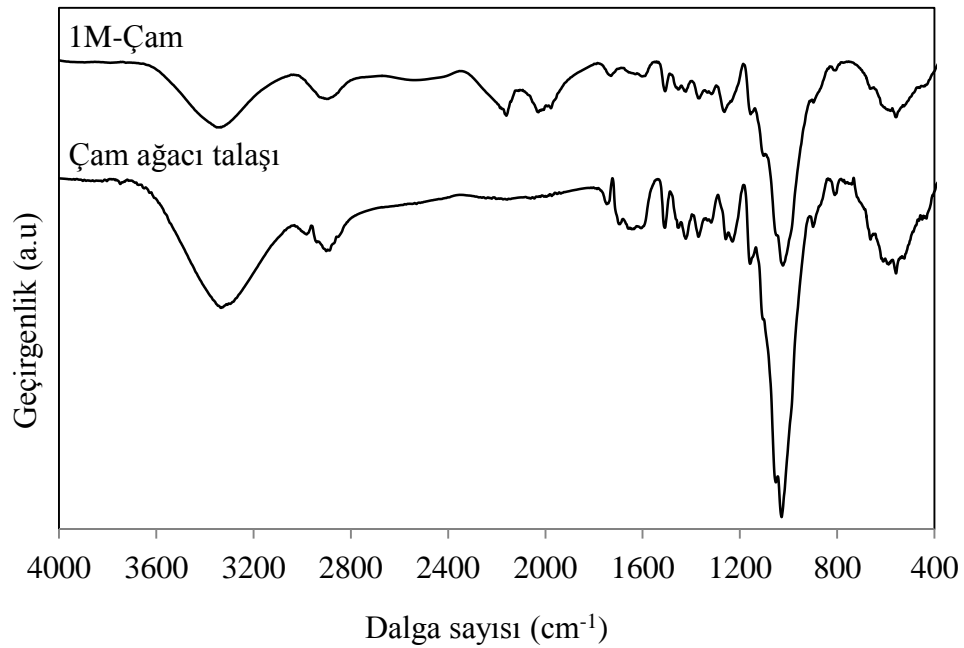
** Selüloz miktarı (%) = 100 – (%Ekstraktif + %Hemiselüloz + %Lignin + %Kül)

Çizelge 6.23. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri.

	Çam ağacı talaşı	1M- Çam
Karbon (%)	46,60	48,22
Hidrojen (%)	6,38	7,04
Azot (%)	0,34	0,25
Oksijen (%)*	46,68	44,50
H/C	1,64	1,75
O/C	0,75	0,69
Molar Gösterim	$CH_{1,64}N_{0,006}O_{0,75}$	$CH_{1,75}N_{0,004}O_{0,69}$
Isıl Değer (MJ/kg)	16,55	18,43

*Farktan

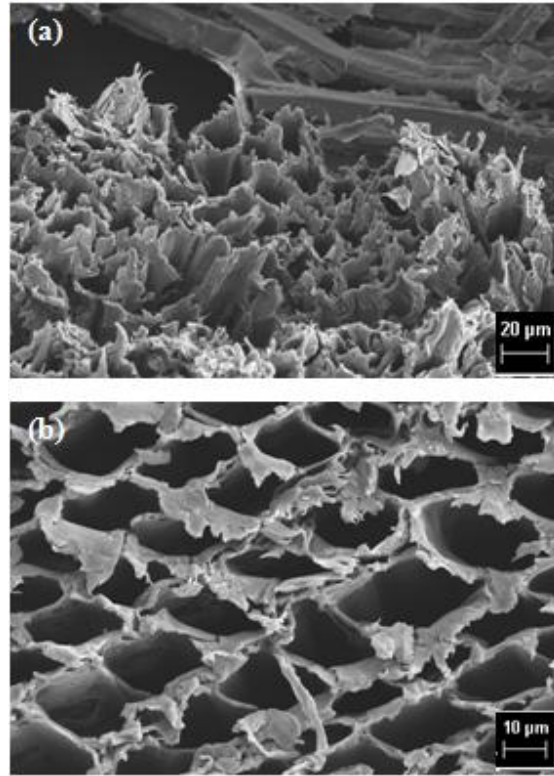
Çam ağacı talaşı ve 1M-Çam örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 6.15’de verilmiştir. Çam ağacı talaşına asitle ön işlem uygulanması sonucunda şeker bileşenlerinin karakteristik pikleri olan O-H titreşimi ($3050-3700\text{ cm}^{-1}$), C-H alkan titreşimi ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$) ve eter grubuna ait C-O-C titreşimi ($950-1200\text{ cm}^{-1}$) piklerinin şiddetinde azalma görülmüştür (Hu vd., 2016). $2924-2856\text{ cm}^{-1}$ de yer alan bölge metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine ait olan pik ise asitle ön işlem sonucu elde edilen spektrumda daha düşük şiddettedir. Karbonil grupları (C=O), 1742 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır (Gomez-Ordenez vd., 2014). Metil, metilen ve karbonil gruplarına ait pikler çam ağacı talaşında belirgin olarak görülebilirken, asitle ön işlem uygulanan örnekte bu piklerin şiddeti azalmıştır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin sahip olduğu C-O bağlarının gerilme şiddeti, çam ağacı talaşına asitle ön işlem uygulanması sonucu azalmıştır. Bu durum, asitle ön işlem sonucunda hemiselüloz ve selülozun bir kısmının hidroliz olması ile açıklanmaktadır.



Şekil 6.15. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının FTIR spektrumları.

1M-Çam örneğine ait SEM görüntüleri Şekil 6.16’de verilmiştir. Çam ağacı talaşının kompleks ve çok tabakalı lifli lignoselülozik yapısı asit ile ön işlem uygulanması sonucu daha gözenekli bir yapı haline gelmiştir. Gözenekliliğin artması

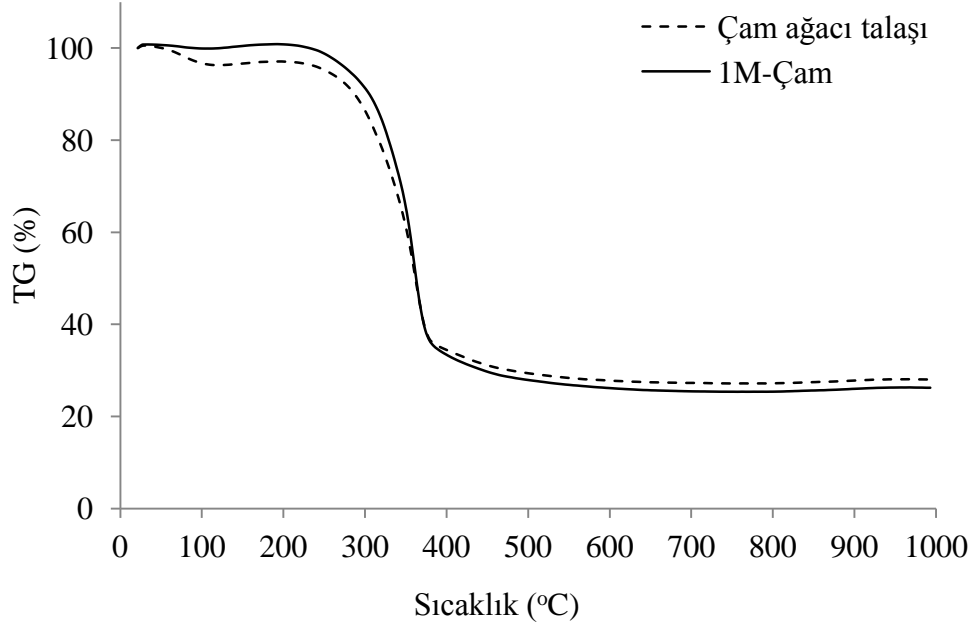
yapıdaki hemiselüloz ve selülozun uzaklaştığını ve lignin duvarlarının açığa çıktığını göstermektedir.



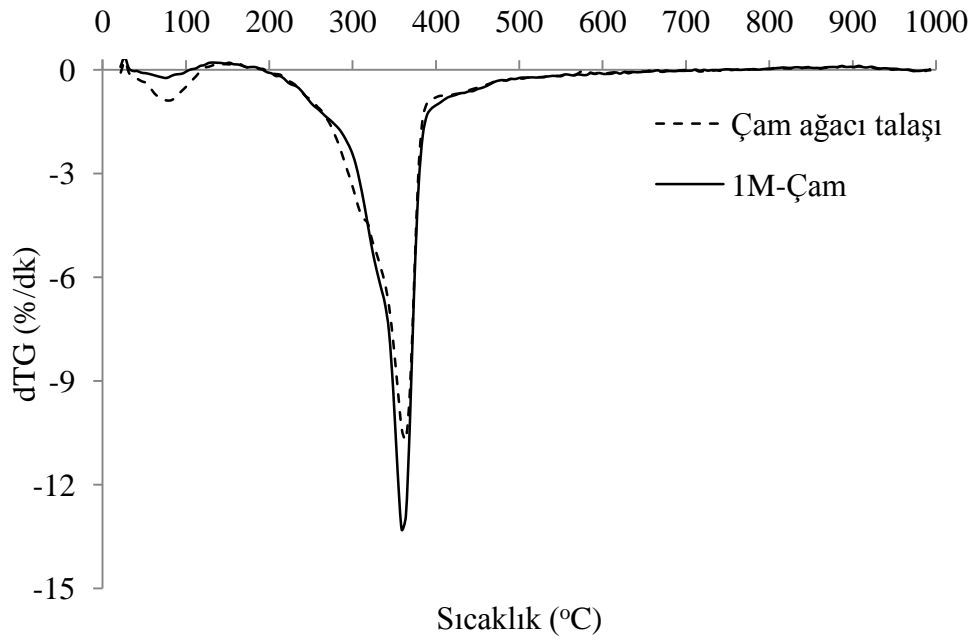
Şekil 6.16. 1M-Çam örneğinin (a) 500x (b) 1000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri.

Çam ağacı talaşı ve 1M-Çam örneklerine ait TG ve dTG eğrileri sırası ile Şekil 6.17 ve Şekil 6.18’de verilmiştir. Nem kaybını gösteren ilk kütle kaybı bölgesi, TG eğrisinin en düşük sıcaklık bölgesinde (25 °C ve 150 °C aralığında) yer almaktadır ve dTG eğrisinde 1M-Çam ağacı talaşına ait olan bu pik, asit ile ön işlem uygulanması sonucu yapıdaki nemin azalması dolayısıyla daha düşük şiddettedir. Kütle kaybı hızının en yüksek olduğu bölge olan aktif piroliz bölgesinde yer alan, yaklaşık 265 °C’de omuz veren pikin omuz bölgesi hemiselüloz bozunmasından ve yaklaşık 360 °C’de en yüksek kütle kaybına ulaşan pik ise selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır (Aboyade vd., 2013). Asit ile ön işlem uygulandığında 265 °C’de görülen hemiselülozun karakteristik yapısını belirten pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Biyokütle bileşenlerinden üçüncüsü olan lignin, bozunmaya aktif piroliz bölgesinde başlamakta (Motaung ve Anandjiwala, 2015), ancak bozunma hızı çok yavaş olduğu için bu bölgede karakteristik pik vermeyerek pasif piroliz bölgesinde de bozunmaya devam etmektedir. 1M-Çam örneğinin selüloz oranının çam ağacı talaşı örneğine göre daha az

olmasına rağmen yaklaşık 360 °C’de verdiği pikin şiddetinin azalmamasının sebebi, bu bölgede bozunmaya başlayan ligninden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.17. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının TG eğrileri.



Şekil 6.18. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının dTG eğrileri.

Çam ağacı talaşı ve 1M-Çam örneklerine ait aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri Çizelge 6.24’de verilmiştir. Çam ağacı talaşına asit ile ön işlem uygulanmasıyla biyokütlenin ısıl dayanımı artmış ve aktif piroliz bölgesi 217 °C’den başlayıp, 358 °C’de en yüksek kütle kaybı hızı olan -13,29 %/dk değerine ulaşmış ve 409 °C’de sona ermiştir.

Çizelge 6.24. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri.

Özellik	Biyokütle	
	Çam ağacı talaşı	1M- Çam
T_i (°C)	210	217
T_f (°C)	395	409
T_{max} (°C)	363	358
W_{max} (%/dk)	-12,89	-13,29
Kütle kaybı (%)	71,98	73,80

Çam ağacı talaşı ve 1M-Çam örneklerinin inorganik element içeriklerini gösteren XRF sonuçları Çizelge 6.25’de verilmiştir. Çam ağacı talaşının içerdiği en yüksek inorganik element olan kalsiyum biyokütleyle asit ile ön işlem uygulanmasıyla kütlece %22,55’den %14,5’e düşmüştür. %0,88 magnezyum ve %2,49 demir içeren çam ağacı talaşına asit ile ön işlem uygulanmasıyla elde edilen örneklerde magnezyum miktarı kütlece %0,62, demir miktarı ise kütlece %0,84 olarak tespit edilmiştir. Yapısında kütlece %5,46 potasyum bulunan çam ağacı talaşının asitle ön işlem uygulanmasından sonra, içerdiği potasyum biyokütleden tamamen ayrılmıştır. Piroliz işlemi ile sıvı ürün elde edilirken ürün verimini ve bileşimini doğrudan inorganik bileşenler asitle ön işlem uygulanmasıyla azalmıştır.

Çizelge 6.25. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının XRF sonuçları.

Element (%)	Çam ağacı talaşı	1M-Çam
Oksijen	56,17	65,25
Magnezyum	0,88	0,62
Alüminyum	1,22	1,12
Silisyum	1,79	1,23
Fosfor	7,45	9,21
Potasyum	5,46	-
Kalsiyum	22,55	14,5
Demir	2,49	0,84

6.2.3. Asitle ön işlem uygulanan fındık kabuğunun karakterizasyon sonuçları

Fındık kabuğu ve fındık kabuğundan 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanmasıyla elde edilen 1M-Fındık örneklerinin gerçek ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 6.26'da verilmiştir. Bu değerler karşılaştırıldığında, asitle ön işlem uygulanması sonucu gözenekliliği artan hammaddenin yığın yoğunluğu azalmıştır.

Çizelge 6.26. Fındık kabuğu ve asit ile ön işlem uygulanan fındık kabuğunun gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.

Biyokütle	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Yığın yoğunluk(g/cm ³)
Fındık kabuğu	1,360	0,989
1M-Fındık	1,402	0,747

Fındık kabuğu ve 1M-Fındık örneklerine uygulanan nem, kül, uçucu madde, ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin ve selüloz miktarı tayini sonuçları Çizelge 6.27'de verilmiştir. Asitle ön işlem uygulanması sonucu fındık kabuğunun içerdiği nemin %30'u, biyokütlenin içerdiği külün ise %97'si biyokütleden uzaklaştırılmıştır. Uçucu madde oranı kütlece %72,78'den %79,17'ye artan 1M-Fındık örneği, piroliz yöntemi ile termokimyasal dönüşüm için daha uygun bir hammadde haline gelmiştir.

Fındık kabuğuna 1M asitle ön işleme tabi tutulmasıyla gerçekleşen hidroliz reaksiyonları sonucu biyokütlenin içerdiği hemiselüloz oranı kütlece %23,82'den

%18,21'e; selüloz oranı ise kütlece %14,74'den 13,20'ye düşmüştür. Yapıdaki hemiselüloz ve selülozun uzaklaşması, lignin oranı kütlece %45,42'den %57,12'ye artmasını sağlamıştır. Fenolik bileşenler ligninin parçalanma ürünleri olduğundan, lignin oranındaki artış yapılan deneysel çalışmaların amacına uygundur.

Çizelge 6.27. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun ön analiz sonuçları.

Analiz	Fındık kabuğu	1M-Fındık
<i>Kısa Analiz (%)</i>		
Nem	6,41	4,52
Kül	1,46	0,03
Uçucu Madde	72,78	79,17
Sabit Karbon*	19,35	16,28
<i>Bileşen Analizi (%)</i>		
Ekstraktif Madde	14,56	11,44
Hemiselüloz	23,82	18,21
Lignin	45,42	57,12
Selüloz**	14,74	13,20

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

** Selüloz miktarı (%) = 100 – (%Ekstraktif + %Hemiselüloz + %Lignin + %Kül)

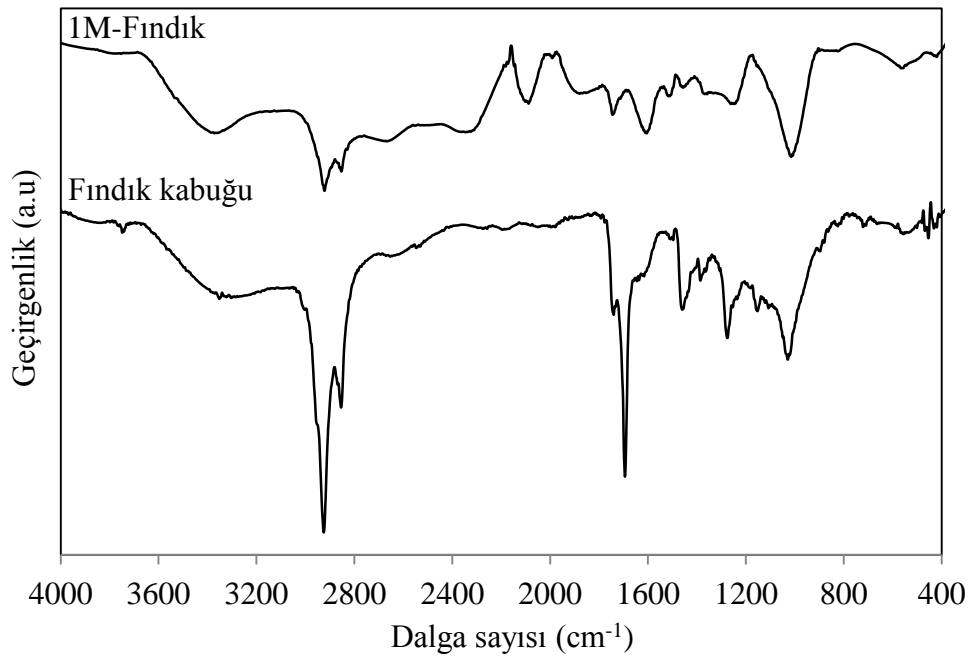
Fındık kabuğu ve 1M-Fındık örneklerinin elementel analiz, H/C, O/C, molar gösterim ve ısıl değer sonuçları Çizelge 6.28'de verilmiştir. Asitle ön işlem uygulanması fındık kabuğunun içerdiği karbon oranını kayda değer bir şekilde değiştirmezken, oksijen oranını %43,33'den %45,12'ye çıkarmıştır. Bu sebeple de hesaplanan ısıl değer sonuçlarına göre fındık kabuğunun ısıl değeri asitle ön işlem uygulandıktan sonra 18,21 MJ/kg'dan 16,47 MJ/kg'a düşmüştür.

Çizelge 6.28. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri.

	Fındık kabuğu	1M- Fındık
Karbon (%)	49,81	49,11
Hidrojen (%)	6,24	5,54
Azot (%)	0,62	0,23
Oksijen (%)*	43,33	45,12
H/C	1,50	1,35
O/C	0,64	0,69
Molar Gösterim	$CH_{1,50}N_{0,011}O_{0,64}$	$CH_{1,35}N_{0,004}O_{0,69}$
Isıl Değer (MJ/kg)	18,21	16,47

*Farktan

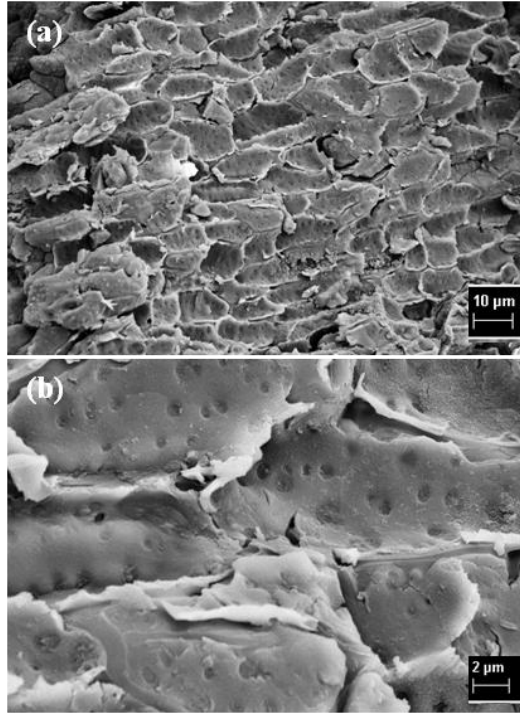
Şekil 6.19’da fındık kabuğu ve 1M-Fındık örneklerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Fındık kabuğuna asitle ön işlem uygulanması sonucunda şeker bileşenlerinin karakteristik pikleri olan O-H titreşimi ($3050-3700\text{ cm}^{-1}$), C-H alkan titreşimi ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$) ve eter grubuna ait C-O-C titreşimi ($950-1200\text{ cm}^{-1}$) piklerinin şiddetinde azalma görülmüştür. Karbonil grupları (C=O), 1742 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır ve karbonil gruplarına ait bu pikler fındık kabuğu örneğinde belirgin olarak gözlenirken asitle ön işlem uygulanmış örnekte bu piklerin şiddeti oldukça azalmıştır. 1241 cm^{-1} bölgesinde ve 1036 cm^{-1} bölgesinde görülen en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir. C-O bağlarıbiyokütlenin ana bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve ligninde bulunan ve asit varlığında hidroliz olan bağlardır (Kumagai vd., 2015). Alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait pikler fındık kabuğunda belirgin olarak görülürken, asitle ön işlem uygulanması sonucunda bu bağlardan hemiselüloz ve selüloza ait olanların bir kısmı hidroliz olmuştur ve 1M-Fındık örneğinin spektrumunda bu bölgeye ait piklerin şiddeti azalmıştır.



Şekil 6.19. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun FTIR spektrumları.

1M-Fındık örneğine ait SEM görüntüleri Şekil 6.20’de verilmiştir. Asit ile ön işlem uygulandığında fındık kabuğu yapısında bulunan hemiselüloz ve selülozun yapıdan kısmen uzaklaştığı, lignin duvarlarının açığa çıktığı ve gözenekliliğin tabakalar halinde arttığı görülmektedir.

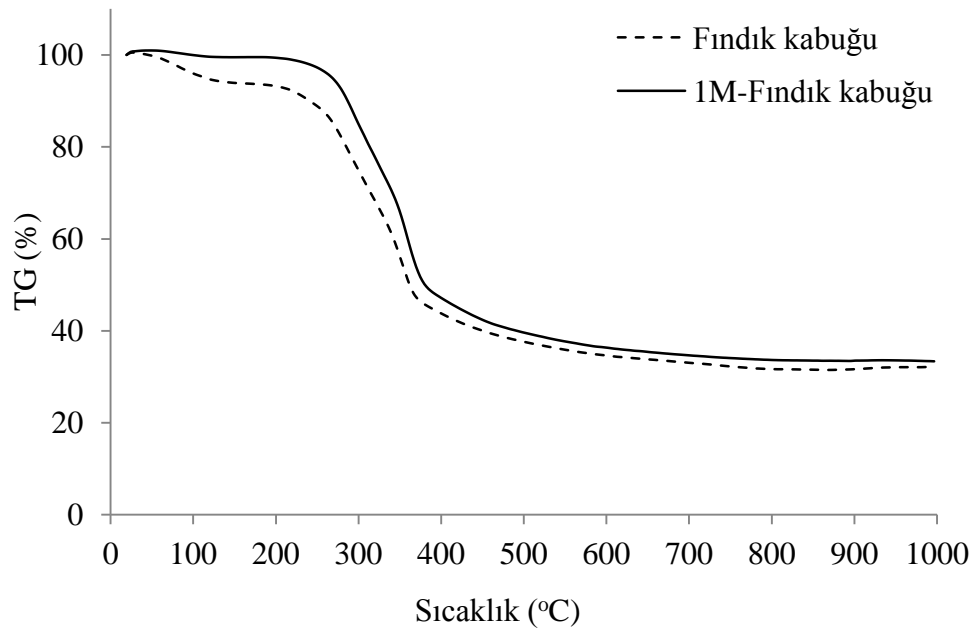
Fındık kabuğu ve 1M-Fındık örneklerine uygulanan termogravimetrik analizde örnekler 10 °C/dk ısıtma hızında 1000 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen TG eğrileri Şekil 6.21’de, dTG eğrileri ise Şekil 6.22’de verilmiştir. Fındık kabuğu ve 1M-Fındık örneklerine ait kısa analizler sonuçlarında, asit ile ön işlemin fındık kabuğunun içerdiği nem oranını %6,41’den %4,52’ye azalttığı belirlenmiştir. TG eğrisinde görülen ilk kütle kaybı bölgesi nem kaybını göstermekte olup, yaklaşık 25 °C’de başlamakta ve 150 °C’de sona ermektedir. dTG eğrisinde en düşük sıcaklık bölgesinde yer alan bu pik nem içeriği daha yüksek olan fındık kabuğu örneğinde daha şiddetli olmakla birlikte, nem içeriği daha düşük olan 1M-Fındık örneğinde daha düşük şiddettedir.



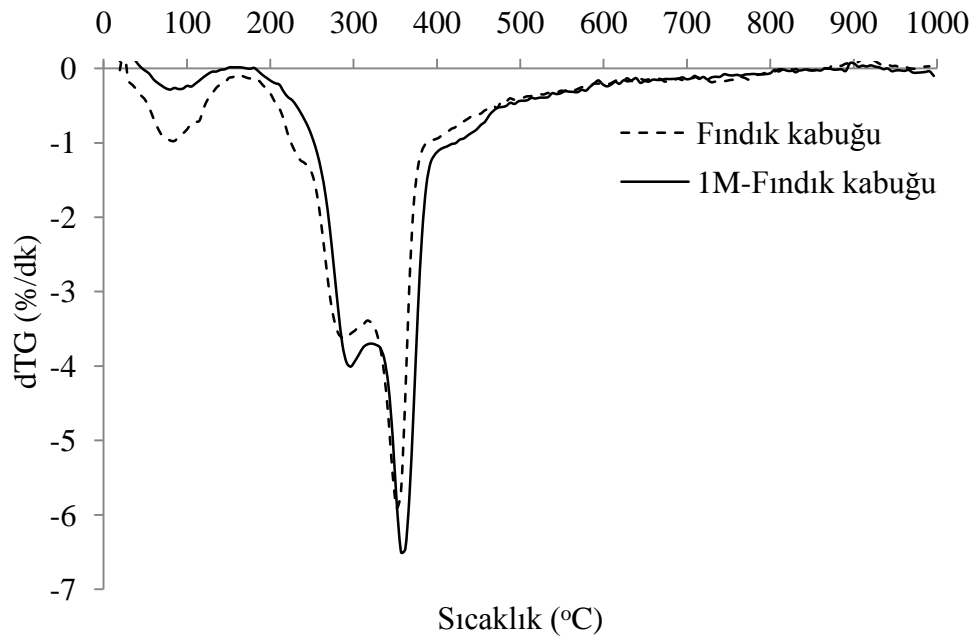
Şekil 6.20. 1M-Fındık örneğinin (a) 1000x (b) 5000x büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri.

TG eğrisinde en büyük kütle kaybının yaşandığı ve aktif piroliz bölgesi olarak adlandırılan ikinci bölge yaklaşık 170-400 °C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. Fındık kabuğuna asitle ön işlem uygulanması ile yapıdaki hemiselüloz ve selülozun bir kısmının hidroliz olduğu bileşen analizi ve FTIR analizi sonuçları ile belirlenmiştir. TG analiz sonuçlarına göre ise aktif piroliz bölgesinde 300 °C civarında görülen, hemiselüloz ve selülozun bozunmasının karakteristik piki olan omuz şeklindeki pikin şiddetinin azalması, yapıdaki hemiselüloz ve selülozun bir kısmının hidroliz olduğunu da doğrulamaktadır.

Fındık kabuğu ve 1M-Fındık örneklerinin aktif piroliz bölgesine ait karakteristik özellikleri Çizelge 6.29'da verilmiştir. 1M-Fındık örneğinin karakteristik sıcaklık değerlerinin daha yüksek sıcaklıklara kayması, asitle ön işlem uygulanması sonucunda biyokütleden uzaklaşan inorganik bileşenlerin bazı piroliz reaksiyonlarında katalizör olarak görev alarak, biyokütlenin ısıl dayanım özelliğini düşürdüğünü göstermektedir (Kuzhiyil, vd., 2012).



Şekil 6.21. Fındık kabuğu ve asit ile ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun TG eğrileri.



Şekil 6.22. Fındık kabuğu ve asit ile ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun dTG eğrileri.

Çizelge 6.29. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri.

Özellik	Biyokütle	
	Fındık kabuğu	1M-Fındık
T_i (°C)	210	226
T_f (°C)	370	382
T_{max} (°C)	346	356
W_{max} (%/dk)	-5,90	-6,50
Kütle kaybı (%)	45,83	48,40

Fındık kabuğu ve 1M-Fındık örneklerine uygulanan XRF analiz sonuçları kütlece inorganik bileşen yüzdesi olarak Çizelge 6.30’da verilmiştir. Fındık kabuğunun içerdiği en yüksek iki inorganik element olan kalsiyum ve potasyum asit ile ön işlem uygulanması ile sırasıyla kütlece %21,12 ve %12,34’e azalmıştır. Fındık kabuğu yapısındaki inorganik bileşen miktarının asit ile ön işlem sonucunda azalması, kül miktarının da azalmasını sağlamış ve fındık kabuğunu piroliz işlemi için daha uygun bir hammadde haline getirmiştir.

Çizelge 6.30. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun XRF sonuçları.

Element (%)	Fındık kabuğu	1M-Fındık
Oksijen	27,73	35,49
Magnezyum	0,85	0,52
Alüminyum	0,51	0,32
Silisyum	1,02	0,91
Fosfor	4,62	2,11
Potasyum	22,95	12,34
Kalsiyum	35,27	21,12
Demir	2,92	0,89

6.2.4. Hidrotermal ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşının karakterizasyon sonuçları

Göknar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanırken sıcaklık, katı/su oranı, reaksiyon süresi ve başlangıç basıncı parametre olarak değiştirilmiştir. Göknar ağacı talaşının, değişen parametrelere göre isimlendirilmesi ve ön işlem sonucu biyokütlenin kaybettiği kütle yüzdeleri Çizelge 6.31’de verilmiştir. Hidrotermal ön işlem deneyleri iki grup halinde gerçekleştirilmiştir. İlk grup deneylerde parametre olarak sıcaklık ve katı/su oranı değiştirilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalara göre sıcaklık ve katı/su oranının optimum değerleri sırası ile 190 °C ve 1/5 olarak belirlenmiştir. İkinci grup deneylerde ise sıcaklık ve katı/su oranı sabit tutulmuş, süre ve basınç değerleri parametre olarak değiştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça artan kütle kaybı, katı/su oranı 1/10 olduğunda en yüksek olan %64 değerine ulaşmıştır.

Çizelge 6.31. Hidrotermal ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşının kütle kaybı değerleri.

Adlandırma	Sıcaklık (°C)	Katı/su oranı	Süre (dk)	Basınç (Bar)	Kütle kaybı (%)
HT 1-Göknar	170	1/5	5	5	36
HT 2-Göknar	170	1/10	5	5	46
HT 3-Göknar	190	1/5	5	5	47
HT 4-Göknar	190	1/10	5	5	64
HT 5-Göknar	190	1/5	5	10	48
HT 6-Göknar	190	1/5	10	5	52
HT 7-Göknar	190	1/5	10	10	50

Hidrotermal ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşı örneklerine ait gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 6.32’de verilmiştir. Hidrotermal ön işlem sonucu, göknar ağacı talaşı örneklerinin gerçek yoğunluklarında kayda değer olmamakla birlikte bir miktar azalma gözlenmiştir. Yığın yoğunluklar karşılaştırıldığında ise, hidrotermal ön işlem ile biyokütlenin gözenekliliğinin artmasıyla birlikte yığın yoğunluklarda azalma görülmüştür. Sıcaklık sabit tutulduğunda, katı/su oranı arttığında gözeneklilik de artmakta ve yığın yoğunluk azalmaktadır.

Çizelge 6.32. Hidrotermal ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.

Biyokütle	Gerçek yoğunluk (g/cm³)	Yığın yoğunluk (g/cm³)
Göknar ağacı talaşı	1,393	0,387
HT 1-Göknar	1,367	0,229
HT 2-Göknar	1,380	0,213
HT 3-Göknar	1,379	0,241
HT 4-Göknar	1,374	0,235
HT 5-Göknar	1,249	0,199
HT 6-Göknar	1,378	0,289
HT 7-Göknar	1,232	0,139

Göknar ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerine ait kısa analiz ve bileşen analizi sonuçları Çizelge 6.33’de verilmiştir. Biyokütleye hidrotermal ön işlem uygulanması ile içerdiği nem ve kül oranı azalmakta, uçucu bileşen oranı ise artmaktadır. Bileşen analizi sonuçlarına göre ise, hidrotermal ön işlem ile hemiselüloz ve selüloz oranı azalmakta ve lignin oranı da artmaktadır. Katı/su oranı sabit tutulduğunda, sıcaklık arttıkça göknar ağacı talaşının içerdiği lignin oranı da artmaktadır. Sıcaklık sabit tutulduğunda ise, katı/su oranı 1/5’ten 1/10’a değiştirildiğinde biyokütlenin içerdiği lignin oranında yine artış gözlenmektedir.

Çizelge 6.33. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin ön analiz sonuçları.

Analiz	Göknar ağacı talaşı	HT 1- Göknar	HT 2- Göknar	HT 3- Göknar	HT 4- Göknar	HT 5- Göknar	HT 6- Göknar	HT 7- Göknar
<i>Kısa Analiz (%)</i>								
Nem	7,01	5,54	5,37	5,77	4,40	5,13	4,41	4,48
Kül	0,21	0,18	0,19	0,12	0,20	0,15	0,11	0,17
Uçucu Madde	80,74	80,92	81,25	83,59	85,26	84,41	86,20	85,65
Sabit Karbon*	12,04	13,36	13,19	10,52	10,20	10,31	9,28	9,70
<i>Bileşen Analizi (%)</i>								
Ekstraktif Madde	12,51	14,26	15,27	14,96	16,96	21,71	25,61	23,68
Hemiselüloz	24,90	23,56	21,59	18,26	19,01	17,41	16,03	17,55
Lignin	42,30	43,59	45,17	48,93	49,01	47,61	45,29	45,01
Selüloz**	20,08	18,41	17,78	17,73	14,82	13,12	12,97	13,59

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

** Selüloz miktarı (%) = 100 – (% Ekstraktif + % Hemiselüloz + % Lignin + % Kül)

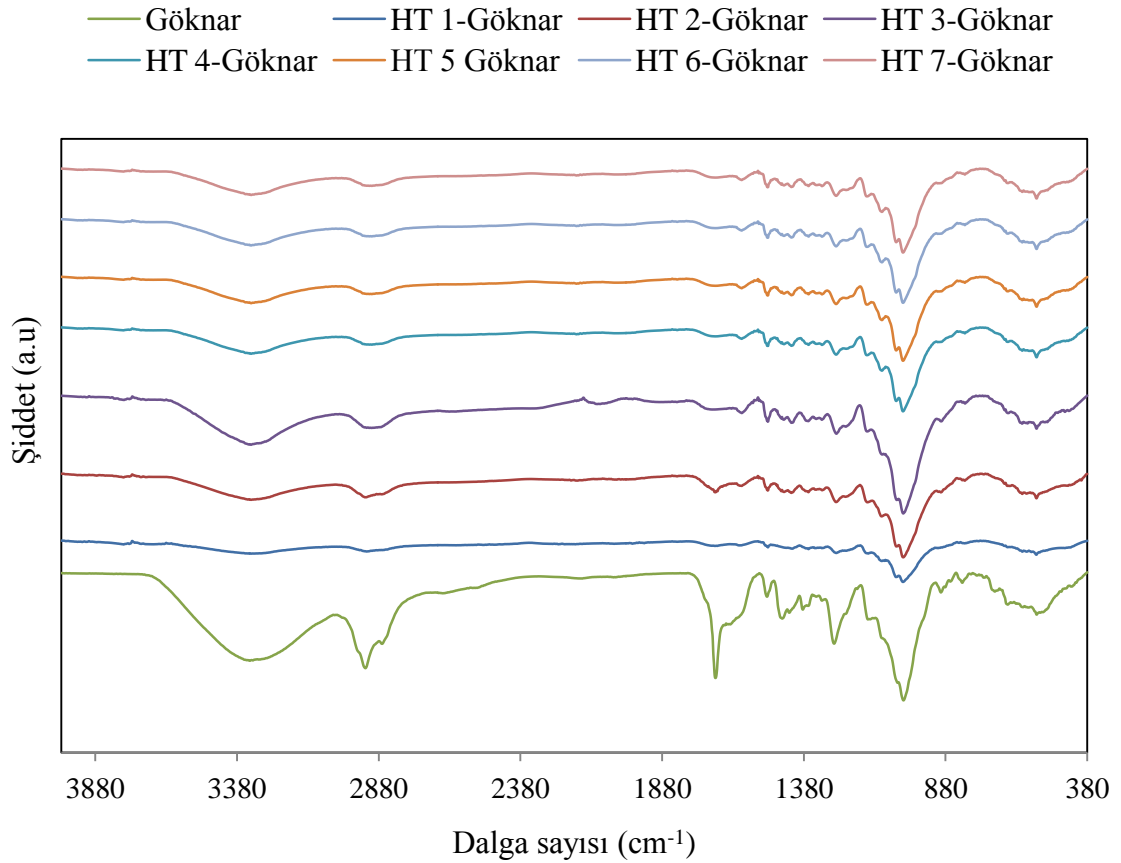
Çizelge 6.34’de göknar ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerine ait elementel analiz, H/C, O/C, molar gösterim ve ısıl değer sonuçları yer almaktadır. Hidrotermal ön işlem, göknar ağacı talaşının sahip olduğu karbon oranını arttırırken, oksijen oranını azaltmaktadır. Katı/su oranı sabit tutulduğunda, sıcaklık 170 °C’den 190 °C’ye çıkarıldığında karbon oranı artmaktadır ve buna bağlı olarak HT 1-Göknar örneğinin ısıl değeri 17,17 MJ/kg iken HT 3-Göknar örneğinin ısıl değeri 18,14 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Birinci grup hidrotermal ön işlem çalışmalarından en yüksek ısıl değere sahip örnek ise 190 °C sıcaklıkta, 1/10 Katı/su oranı kullanılarak, 5 dk ve 5 bar basınçta elde edilen ve ısıl değeri 19,23 MJ/kg olarak hesaplanan HT 4-Göknar örneğidir. İkinci grup hidrotermal ön işlem çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, hidrotermal ön işlemde uygulanan basınç arttıkça, elde edilen katı ürünün karbon oranı da artmaktadır. Ön işlem süresi 5 dk olarak sabit tutulurken, basınç 5 bar ve 10 bar uygulandığında (HT 3-Göknar ve HT 5-Göknar örnekleri) ısıl değer azalmıştır. Süre 10 dakika olarak sabit tutulduğunda ise basınç artırıldığında, ısıl değer de artmıştır.

Göknar ağacı talaşı ve göknar ağacı talaşına farklı koşullarda uygulanan hidrotermal ön işlemler sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumları Şekil 6.22’de verilmiştir. 3356 cm⁻¹ civarında gözlenen geniş pik hidroksil grubunu ifade etmektedir. Örnekler içerisinde nem içeriği en yüksek olan göknar ağacı talaşının FTIR spektrumunda bu pik en yüksek şiddete sahiptir. Hidrotermal ön işlem ile göknar ağacı talaşında yüzeye tutunmuş olarak bulunan suyun miktarının azaldığı görülmektedir. Göknar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması sonucunda şeker bileşenlerinin karakteristik pikleri olan O-H titreşimi (3200-3700 cm⁻¹), C-H alkan titreşimi (2800-3000 cm⁻¹) ve eter grubuna ait C-O-C titreşimi (950-1200 cm⁻¹) piklerinin şiddetinde azalma görülmüştür. 170 °C’de yapılan ön işlem ile elde edilen örneklerde bu bölgedeki piklerin şiddetleri daha düşüktür (HT 1-Göknar ve HT 2-Göknar). Ayrıca 2924-2856 cm⁻¹’de yer alan bölgede bulunan metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine ait olan pik şiddetinin ön işlemde uygulanan basınç arttıkça azaldığı görülmektedir. 1742 cm⁻¹ bölgesinde yer alan karbonil grubuna ait piklerin şiddetleri ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır ve HT 3-Göknar örneğinde karbonil grubuna ait bu piklere rastlanmamıştır.

Çizelge 6.34. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri.

	Göknar ağacı talaşı	HT 1- Göknar	HT 2- Göknar	HT 3- Göknar	HT 4- Göknar	HT 5- Göknar	HT 6- Göknar	HT 7- Göknar
Karbon (%)	41,34	46,62	48,45	48,31	50,21	47,56	52,67	53,49
Hidrojen (%)	6,86	6,78	6,79	6,83	6,89	6,12	5,99	6,09
Azot (%)	0,24	0,16	0,17	0,17	0,16	0,20	0,19	0,11
Oksijen (%)*	51,56	46,45	44,60	44,69	42,72	46,12	41,15	40,31
H/C	1,99	1,74	1,68	1,70	1,64	1,54	1,36	1,37
O/C	0,94	0,74	0,69	0,69	0,64	0,73	0,59	0,57
Molar Gösterim	$CH_{1,99}N_{0,005}O_{0,94}$	$CH_{1,74}N_{0,003}O_{0,74}$	$CH_{1,68}N_{0,003}O_{0,69}$	$CH_{1,70}N_{0,003}O_{0,69}$	$CH_{1,64}N_{0,003}O_{0,64}$	$CH_{1,54}N_{0,004}O_{0,73}$	$CH_{1,36}N_{0,003}O_{0,59}$	$CH_{1,37}N_{0,002}O_{0,57}$
Isıl Değer (MJ/kg)	14,58	17,17	18,14	18,14	19,23	16,60	19,03	19,61

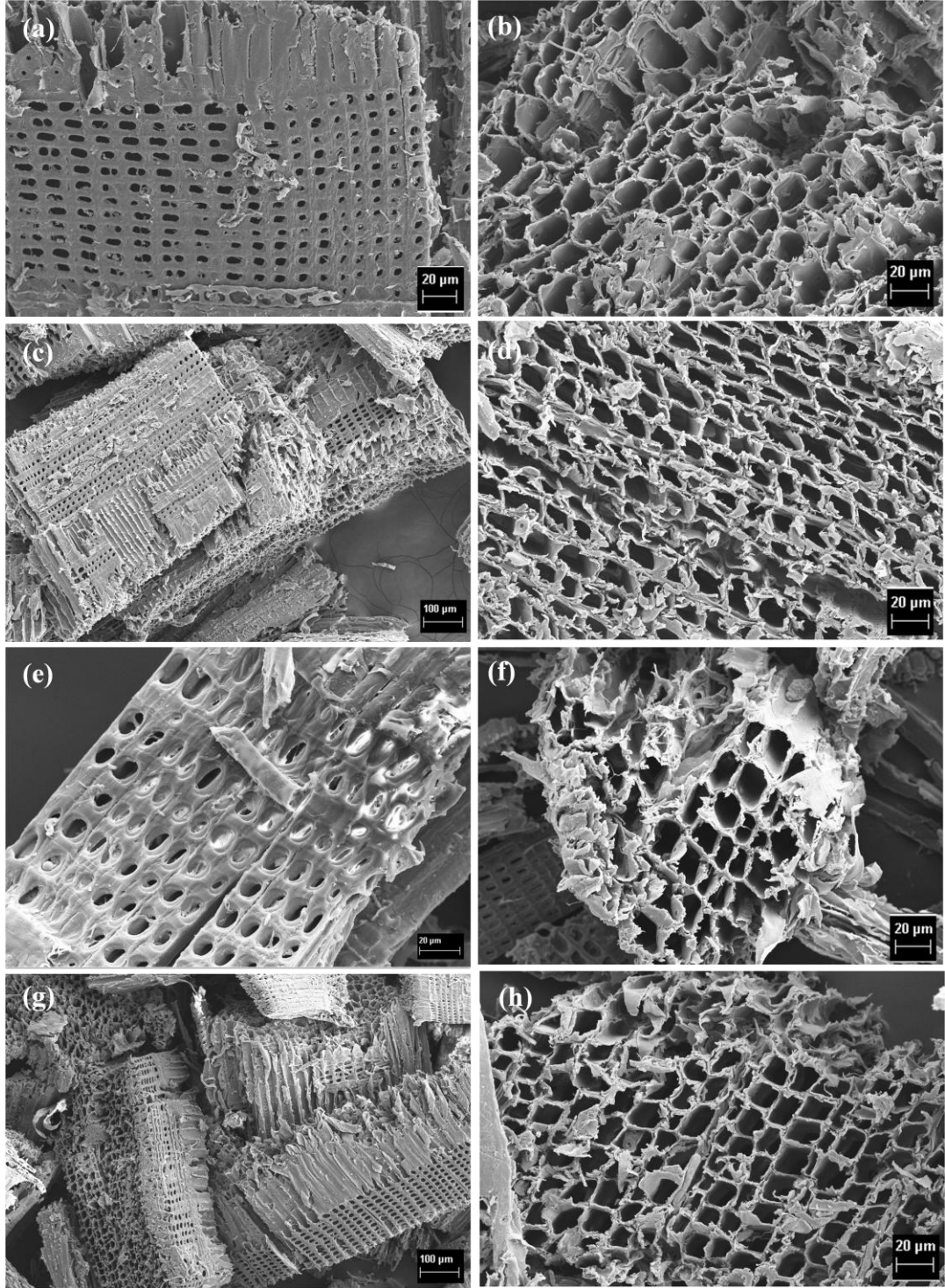
*Farktan



Şekil 6.23. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.

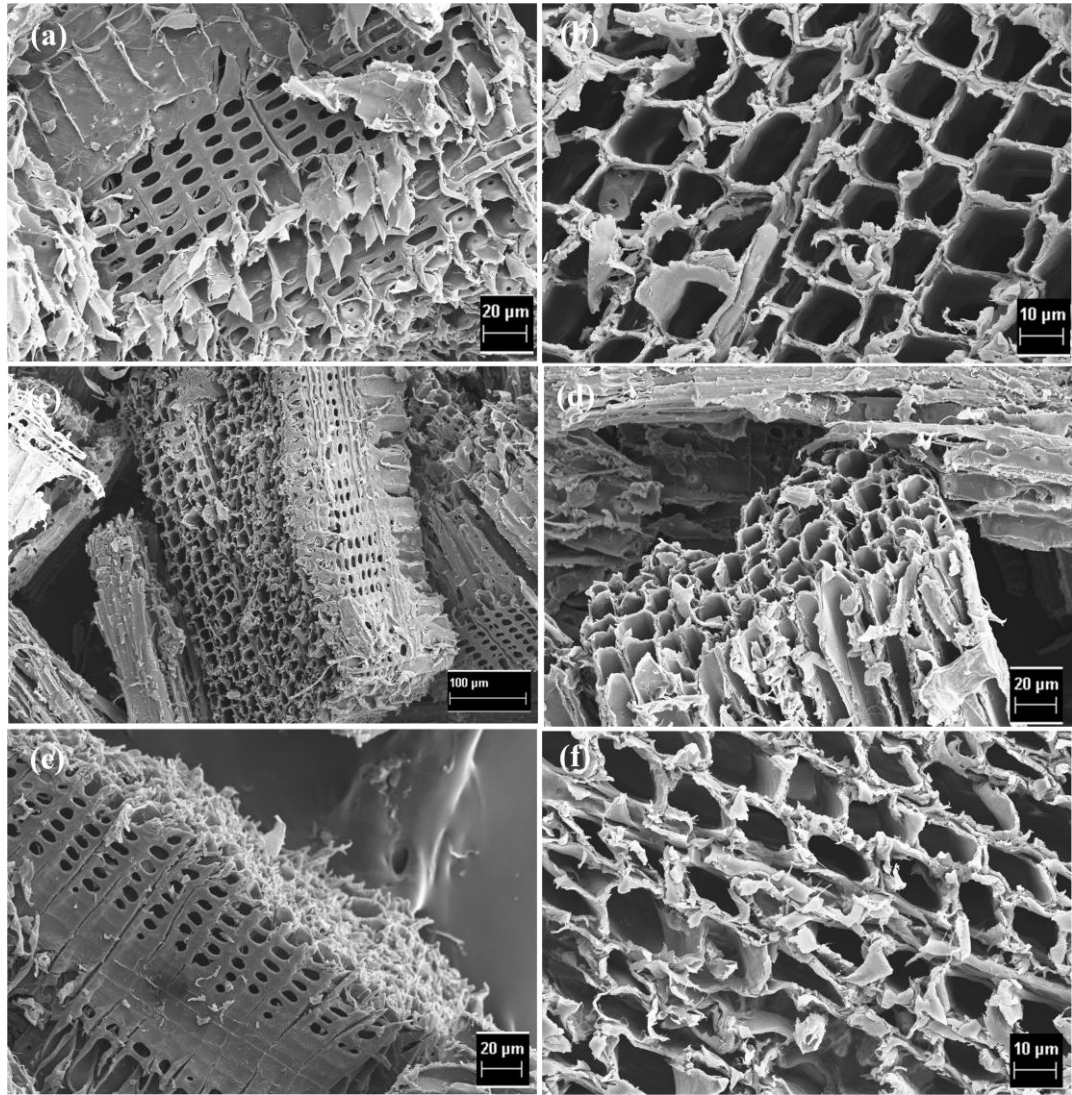
HT 1-Göknar (a) ve (b), HT 2-Göknar (c) ve (d), HT 3-Göknar (e) ve (f), HT 4-Göknar (g) ve (h) örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.23’de verilmiştir. Asit ile ön işlem uygulandığında gözenekliliğin kanallar şeklinde arttığı daha önceden belirlenmişken, hidrotermal ön işlem uygulandığında ise gözenekler kafes şeklinde açılmışlardır. Sıcaklık arttıkça gözenekliliğin daha fazla arttığı, sıcaklıkla birlikte katı/su oranının da artırıldığı HT 4-Göknar örneğinde (Şekil 6.23 (g) ve (h)) ise ligninin kafes yapılarının bozulmaya başladığı gözlenmiştir.

HT 5-Göknar (a) ve (b), HT 6-Göknar (c) ve (d), HT 7-Göknar (e) ve (f), örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.24’te verilmiştir. 190 °C, 1/5 katı/su oranı, 5 dk ve 10 bar basınçta, basıncın yüksek olması sebebiyle daha geniş gözeneklere sahip örnekler elde edilmiştir.



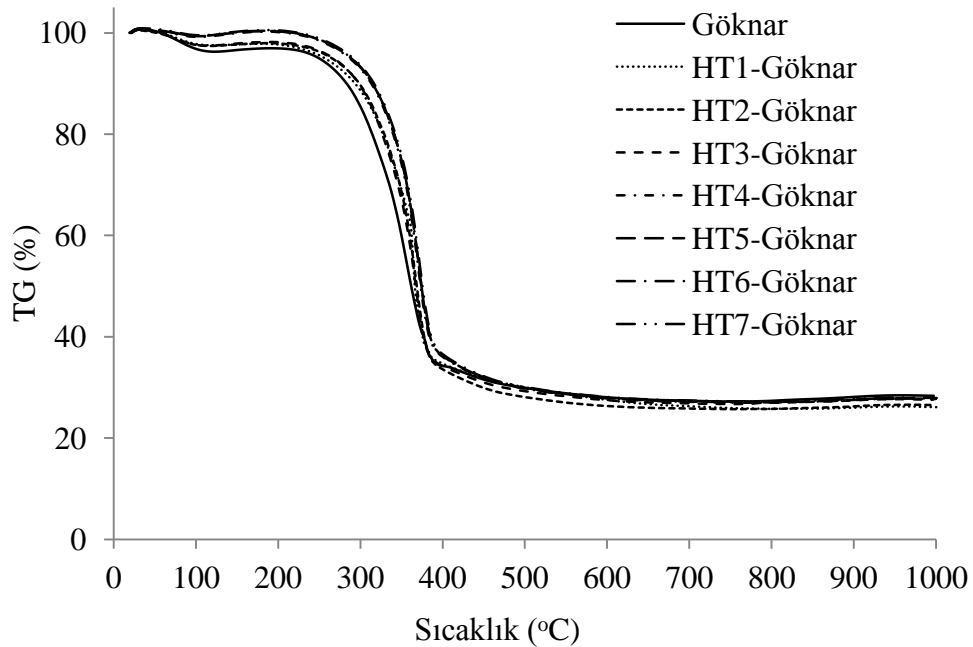
Şekil 6.24. HT 1-Gökmar (a) ve (b), HT 2-Gökmar (c) ve (d), HT 3-Gökmar (e) ve (f), HT 4-Gökmar (g) ve (h) örneklerine ait SEM görüntüleri.

HT 6-Gökmar ve HT 7-Gökmar örneğinde ise süre 10 dk olduğu için artık lignince zengin duvar yapısında da bozulmalar, çökmeler ve yığılmalar gerçekleşmeye başlamıştır. HT 6-Gökmar ve HT 7-Gökmar örnekleri kendi aralarında kıyaslanırsa HT 6-Gökmar örneği 190 °C, 1/5 katı/su oranı, 10 dk, 5 bar basınçta ve HT 7-Gökmar örneği ise 190 °C, 1/5 katı/su oranı, 5dk, 10 bar basınçta ön işleme tabi tutulmuştur. Şekil 6.24'e göre diğer parametreler sabit iken, uygulanan basınç arttıkça yapıdaki bozulmanın ve gözenek yapısındaki çökmelerin daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 6.25. HT 5-Gökmar (a) ve (b), HT 6-Gökmar (c) ve (d), HT 7-Gökmar (e) ve (f), örneklerine ait SEM görüntüleri.

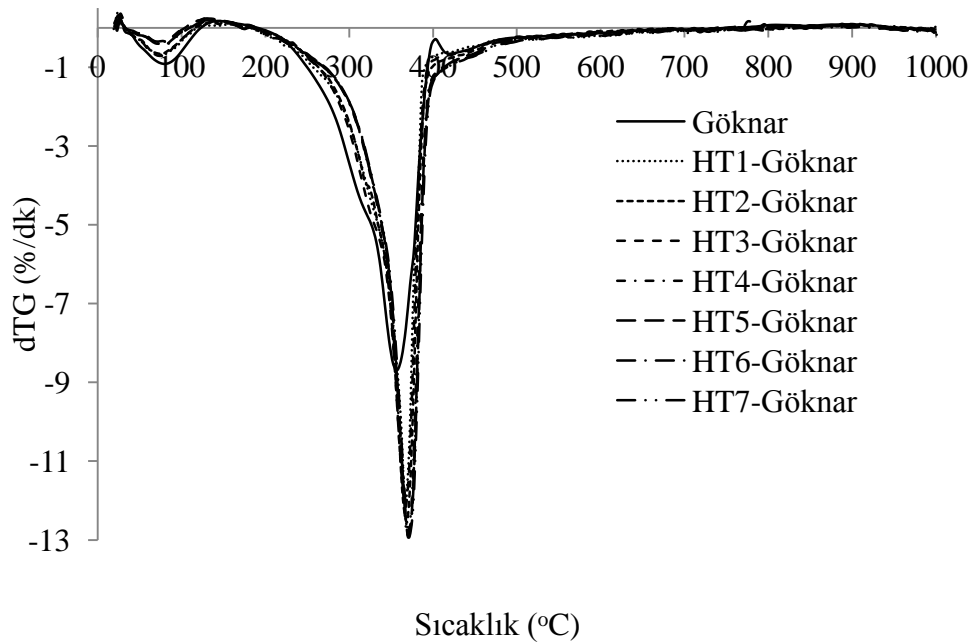
Gök nar ağacı talaşı ve göknar ağacı talaşına farklı koşullarda uygulanan hidrotermal ön işlemler sonucu elde edilen HT 1-Gök nar, HT 2-Gök nar, HT 3-Gök nar, HT 4-Gök nar, HT 5-Gök nar, HT 6-Gök nar ve HT 7-Gök nar örneklerinin termogravimetrik analizi sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 6.25 ve dTG eğriler ise Şekil 6.26'da verilmiştir. Yüzeye tutunmuş suyun buharlaşmasından kaynaklanan birinci bölge yaklaşık 25 °C'de başlamakta ve yaklaşık 103 °C'de sona ermektedir. Bu bölgedeki ağırlık kaybı hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinde, göknar ağacı talaşı numunesine göre daha azdır. dTG eğrisinde de en solda görülen pik, yüzeye tutunmuş nemin kütle kaybını gösteren bölgeye aittir. Bu pikin şiddeti de göknar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile azalmaktadır. Gök nar ağacı talaşı için bu bölgede gerçekleşen kütle kaybı yaklaşık %7 civarında iken, HT 5-Gök nar numunesi için %6, HT 6-Gök nar numunesi için % 5 ve HT 7-Gök nar numunesi için %4,5 civarındadır. Bu sonuçlar nem tayin cihazı ile elde edilen nem miktarı sonuçları ve FTIR analizi ile elde edilen adsorplanmış suya gösteren –OH gruplarına ait olan piki gösteren sonuçlar ile de uyum içerisindedir.



Şekil 6.26. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin karşılaştırmalı TG eğrileri.

Hidrotermal ön işlem uygulanması ile göknar ağacı talaşı yapısında bulunan hemiselüloz, selüloz ve lignin oranı da değişmiştir. Sıcaklık ve katı/su oranı arttıkça hemiselüloz ve selülozun termal bozunmasına ait olan ve yaklaşık 300°C'de görülen karakteristik pikin şiddetinin azaldığı görülmüştür.

Hidrotermal ön işlemde süre arttıkça (HT 6-Göknar ve HT 7-Göknar numunesinde süre 10 dk'dır), biyokütle bünyesindeki hemiselüloz ve selülozla birlikte lignin de bozunmaya başlamıştır. TG eğrisinde aktif piroliz bölgesi olarak adlandırılan ve en fazla kütle kaybının yaşandığı ikinci bölge yaklaşık 208-400 °C sıcaklık aralığında gözlenmektedir. Bu bölgede göknar ağacı talaşı kütlelerinin yaklaşık % 65'ini kaybetmektedir. Hidrotermal ön işlem uygulanmış örneklerde bazı uçucuların bünyeden uzaklaşması ile ısıl dayanımı azalmıştır (Hu vd., 2018) ve bu bölge yaklaşık 170-180 °C sıcaklıkta başlamaktadır ve HT 5-Göknar, HT 6-Göknar ve HT 7-Göknar örnekleri kütlelerinin yaklaşık % 64'ünü bu bölgede kaybetmişlerdir.



Şekil 6.27. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin karşılaştırmalı dTG eğrileri.

Göknar ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının termogramlarının karakteristik özellikleri Çizelge 6.35'de verilmiştir. Göknar ağacı

talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile biyokütlenin aktif piroliz bölgesi daha düşük sıcaklıklarda başlamakta ve daha yüksek sıcaklıklarda sonlanmaktadır.

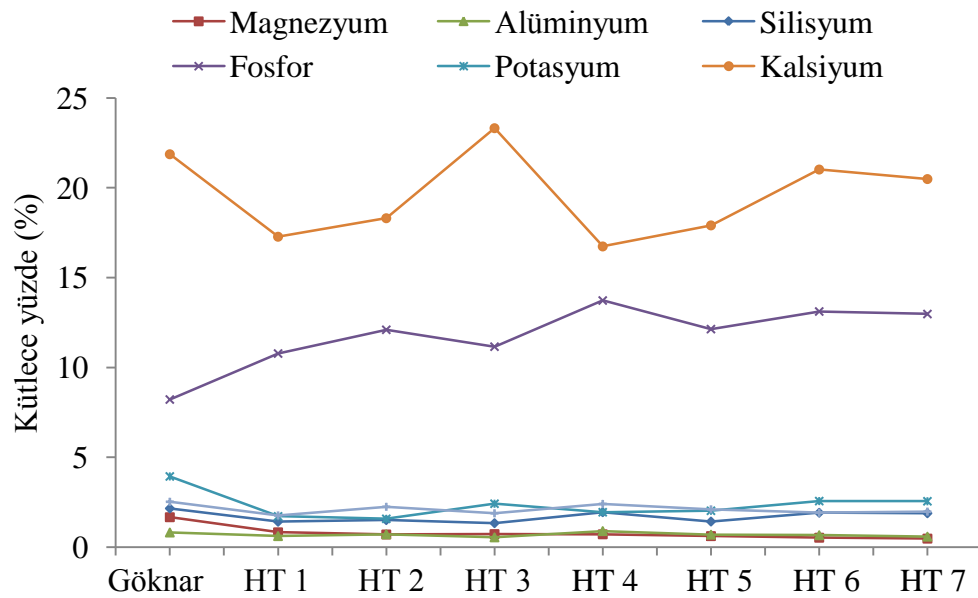
Çizelge 6.35. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri.

Biyokütle	Özellik				
	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)	W _{max} (%/dk)	Kütle kaybı (%)
Göknar ağacı talaşı	209	400	360	-8,3	62,58
HT 1-Göknar	177	394	364	-12,17	68,16
HT 2-Göknar	179	397	364	-11,74	71,26
HT 3-Göknar	180	400	366	-12,14	73,89
HT 4-Göknar	182	395	365	-11,75	73,50
HT 5-Göknar	190	382	361	-12,54	72,41
HT 6-Göknar	182	391	363	-11,95	72,38
HT 7-Göknar	180	399	365	-11,83	70,59

Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının XRF sonuçları Çizelge 6.36'da ve Şekil 6.27'de verilmiştir. Biyokütleyle hidrotermal ön işlem uygulandığında, içerdiği kül oranını doğrudan etkileyen inorganik bileşenlerin azaldığı görülmektedir. Bu inorganikler içerisinde sudaki çözünürlüğü diğer inorganik bileşenlerle kıyaslandığında daha yüksek olan magnezyum (60g/100g H₂O) ve potasyum (34g/100g H₂O) daha yüksek oranda giderilmiştir. Hidrotermal ön işlem inorganiklerin biyokütleden uzaklaştırılması için uygun bir yöntemdir fakat sabit sıcaklık ve sabit katı/su oranında süre ve basıncın artırılması biyokütlenin içerdiği inorganik bileşen miktarını dikkate değer bir şekilde değiştirmemiştir.

Çizelge 6.36. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin XRF sonuçları.

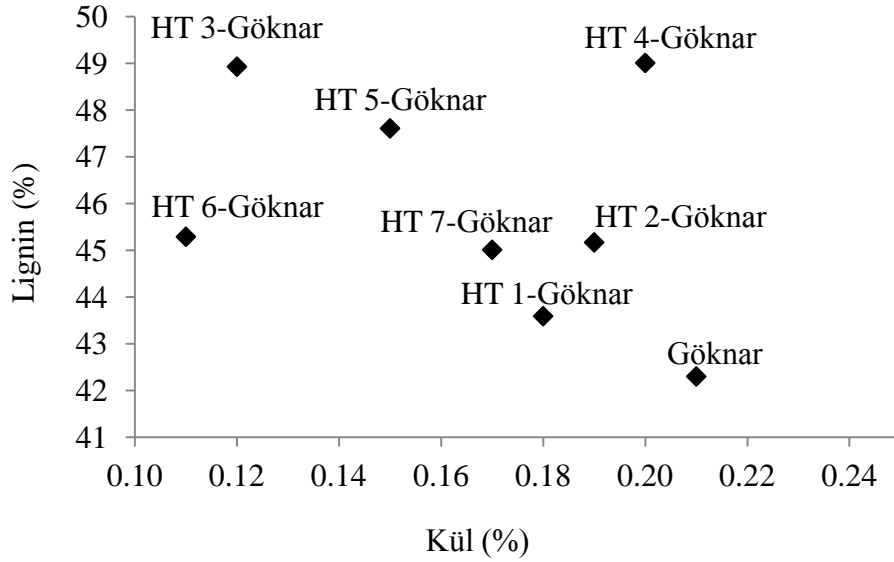
Element (%)	HT1- Göknar	HT2- Göknar	HT3- Göknar	HT4- Göknar	HT5- Göknar	HT6- Göknar	HT7- Göknar
Oksijen	63,27	60,80	56,17	58,14	60,12	58,17	57,95
Magnezyum	0,83	0,71	0,73	0,72	0,62	0,53	0,48
Alüminyum	0,62	0,72	0,55	0,90	0,70	0,67	0,59
Silisyum	1,42	1,51	1,34	1,95	1,43	1,92	1,89
Fosfor	10,78	12,10	11,16	13,73	12,14	13,12	12,98
Potasyum	1,72	1,58	2,42	1,95	2,03	2,57	2,56
Kalsiyum	17,28	18,31	23,32	16,74	17,91	21,02	20,49
Demir	1,77	2,25	1,89	2,41	2,11	1,92	1,98



Şekil 6.28. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin XRF sonuçları.

Fenolik bileşenlerin lignin türevi olması sebebiyle tez kapsamındaki çalışmalarda ön işlem şartlarının seçilmesi için en önemli hedef lignin oranının artırılması ve bununla birlikte biyokütle içindeki kül oranının azaltılmasıdır. Şekil 6.28'de göknar ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı

örneklerinin kül-lignin ilişkileri verilmiştir. 190 °C sıcaklık, 1/5 katı/su oranı, 5 dk ön işlem süresi, 5 bar basınçta ön işlem uygulanan HT 3-Gök nar örneğinden en yüksek lignin ve en düşük kül içeriği sağlanmıştır. Bu sebeple diğer biyokütlelere uygulanacak hidrotermal ön işlem şartlarına da 190 °C, 1/5 katı/su oranı, 5 dk, 5 bar olarak karar verilmiştir.



Şekil 6.29. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin kül-lignin ilişkisi.

6.2.5. Hidrotermal ön işlem uygulanan çam ağacı talaşının karakterizasyon sonuçları

Çam ağacı talaşı ve çam ağacı talaşına 190 °C sıcaklık, 1/5 katı/su oranı, 5 dk ve 5 bar şartlarında hidrotermal ön işlem uygulanması ile elde edilen HT-Çam örneklerine ait gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 6.37’de verilmiştir.

Hidrotermal ön işlem sonucu, çam ağacı talaşı örneğinin gerçek yoğunluk değerinde 1,393 g/cm³’ten 1,362 g/cm³’e kayda değer olmayan bir azalma gözlenmiştir. Yığın yoğunluklar karşılaştırıldığında ise, hidrotermal ön işlem ile biyokütlenin gözenekliliğinin artması ile yığın yoğunluk 0,401 g/cm³’ten 0,352 g/cm³’e azalmıştır.

Çizelge 6.38’de çam ağacı talaşı ve HT-Çam örneklerine ait kısa analiz (nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içeriği) ve bileşen analizi (ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin ve selüloz içeriği) sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.37. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.

Biyokütle	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Yığın yoğunluk (g/cm ³)
Çam ağacı talaşı	1,393	0,401
HT-Çam	1,362	0,352

Çam ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile içerdiği nem ve kül oranı azalmakta, uçucu bileşen oranı ise artmaktadır. Bileşen analizi sonuçlarına göre ise, hidrotermal ön işlem ile hemiselüloz oranı azalmakta, selüloz oranında kayda değer bir değişim olmamakla birlikte lignin oranı da artmaktadır.

Çam ağacı talaşı ve HT-Çam örneklerine ait elementel analiz sonuçları ve elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplanan H/C, O/C, molar gösterim ve ısı değeri sonuçları Çizelge 6.39'da yer almaktadır.

Hidrotermal ön işlem, çam ağacı talaşının sahip olduğu karbon oranını arttırırken, oksijen oranını azaltmaktadır. Buna bağlı olarak da ısı değeri 16,55 MJ/kg'dan 18,31 MJ/kg değerine yükselmiştir.

Çizelge 6.38. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının ön analiz sonuçları.

Analiz	Çam ağacı talaşı	HT-Çam
<i>Kısa Analiz</i>		
Nem	6,32	5,92
Kül	0,72	0,31
Uçucu Madde	81,96	82,93
Sabit Karbon	11,00	10,84
<i>Bileşen Analizi</i>		
Ekstraktif Madde	11,30	12,94
Hemiselüloz	23,42	20,34
Lignin	39,30	41,35
Selüloz	25,26	25,34

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

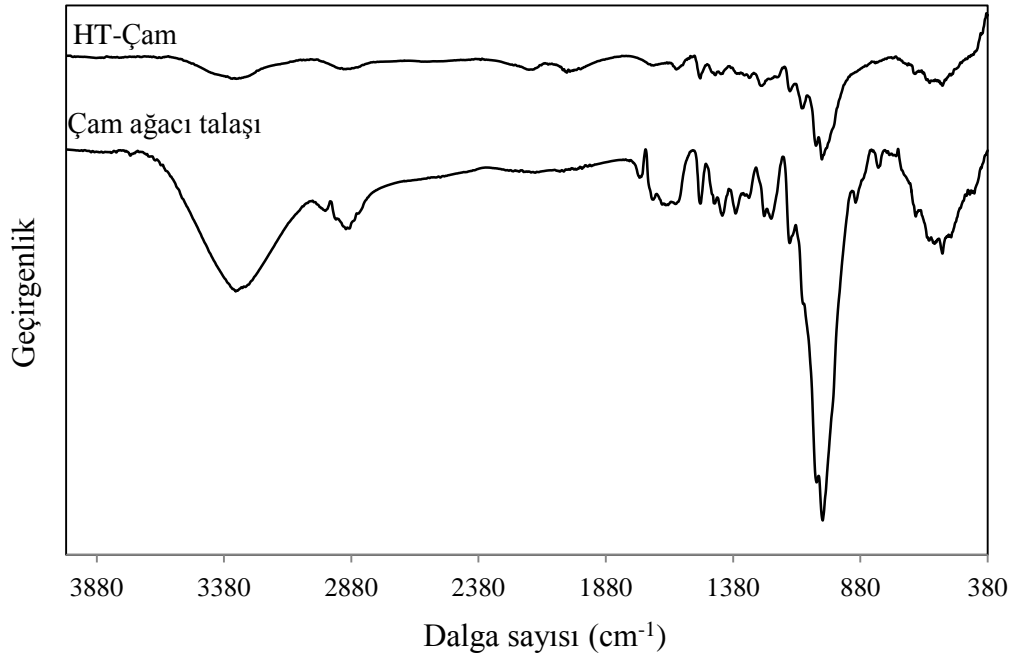
** Selüloz miktarı (%) = 100 – (% Ekstraktif + % Hemiselüloz + % Lignin + % Kül)

Çizelge 6.39. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısıl değerleri.

	Çam ağacı talaşı	HT-Çam
Karbon (%)	46,60	49,01
Hidrojen (%)	6,38	6,71
Azot (%)	0,34	0,22
Oksijen* (%)	46,68	44,06
H/C	1,64	1,64
O/C	0,75	0,67
Molar Gösterim	$CH_{1,64}N_{0,006}O_{0,75}$	$CH_{1,64}N_{0,004}O_{0,67}$
Isıl Değer (MJ/kg)	16,55	18,31

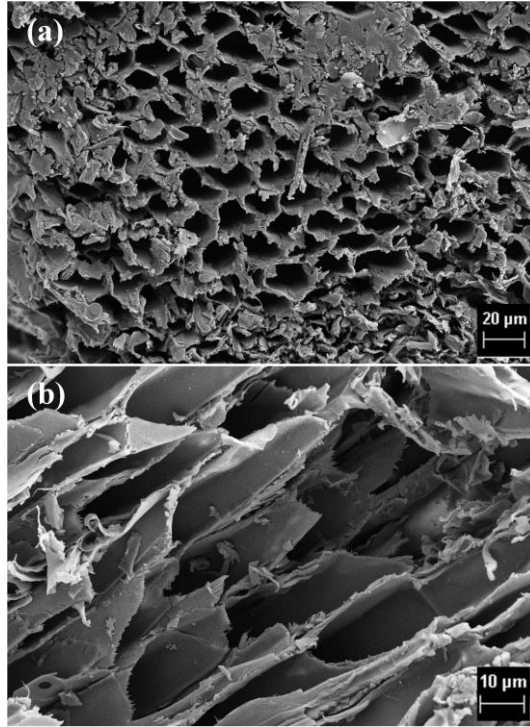
*Farktan

Çam ağacı talaşı ve HT-Çam örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 6.30'da verilmiştir. 3356 cm^{-1} civarında gözlenen ve $-\text{OH}$ grubuna ait olan pik çam ağacı talaşı örneğinde daha yüksek şiddete sahiptir. Ayrıca 2856 cm^{-1} de yer alan metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine ait olan pik şiddetinin ön işlem ile azaldığı görülmektedir. Karbonil grupları (C=O), 1742 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır (Özbay vd., 2018). Metil, metilen ve karbonil gruplarına ait pikler çam ağacı talaşında belirgin olarak gözlenirken HT-Çam örneğinde bu piklerin şiddeti oldukça azalmıştır. 1241 cm^{-1} bölgesinde ve 1036 cm^{-1} bölgesinde görülen en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir. Selüloz ve hemiselüloz yapısında bulunan C-O bağlarının hidrotermal ön işlem ile hidroliz olması sonucunda FTIR spektrumundaki bu bağlara ait olan piklerin şiddetleri azalmıştır.



Şekil 6.30. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı örneklerinin FTIR spektrumları.

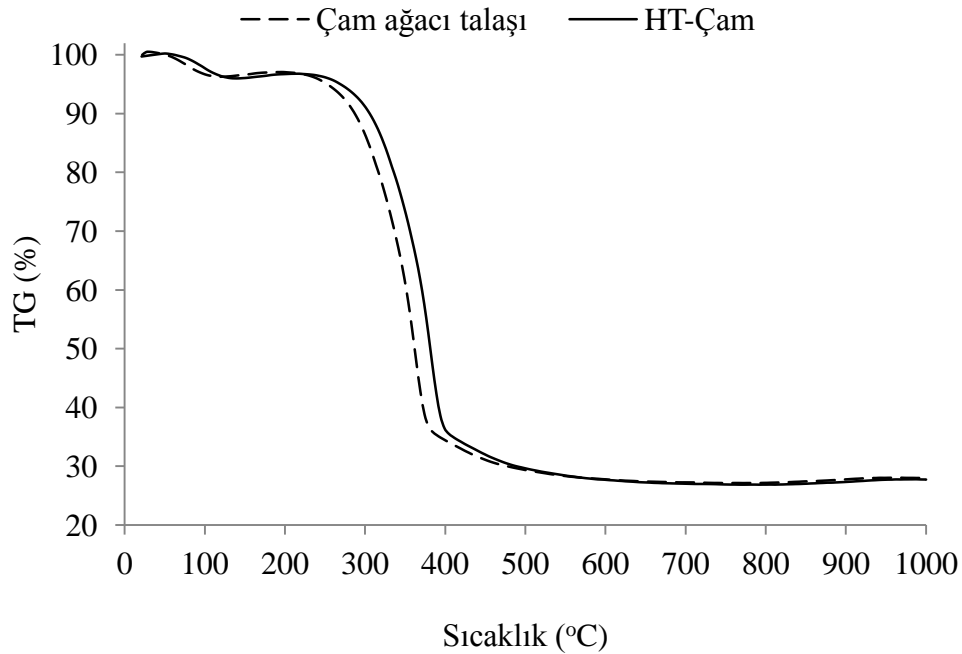
HT-Çam örneğine ait 500x ve 1000x büyütmelerde alınan SEM görüntüleri Şekil 6.31’de verilmiştir. Hidrotermal ön işlem sonucunda çam ağacı talaşında açılan gözenekler kafes şeklindedir.



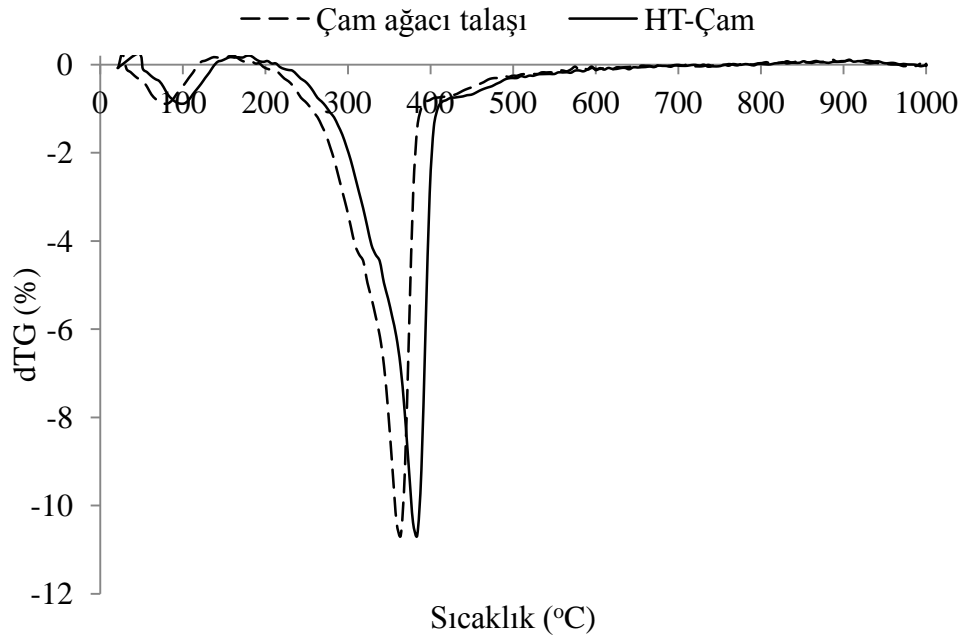
Şekil 6.31. HT-Çam örneğinin SEM görüntüsü (a) 500x (b) 1000x.

Şekil 6.32 ve Şekil 6.33’de çam ağacı talaşı ve HT-Çam örneklerinin sırası ile TG ve dTG eğrileri verilmiştir. Hidrotermal ön işlem sonucunda hemiselüloz ve selülozun ısıl bozunmasına ait olan ve yaklaşık 335 °C’de görülen karakteristik pikin şiddetinin aynı kaldığı fakat bozunmanın daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmüştür. Buna göre, çam ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulandığında aktif piroliz bölgesinde biyokütlenin ısıl dayanımını arttığı sonucuna varılabilir. Fakat yaklaşık 500 °C’den sonra pasif piroliz bölgesinin devam ettiği yani biyokütle bünyesindeki ligninin bozunduğu sıcaklık aralığında hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı ile çam ağacı talaşının kütle kayıp hızları birbirine eşittir.

Çam ağacı talaşı ve HT-Çam örneklerinin aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri Çizelge 6.40’da verilmiştir. Çam ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile T_i , T_f ve T_{max} değerleri daha yüksek sıcaklıklara doğru kayarken, W_{max} ve toplam kütle kaybı değerlerinde çok büyük değişiklikler gözlenmemiştir. HT-Çam örneğinin aktif piroliz bölgesindeki toplam kütle kaybı değeri ise %61,28 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.32. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının TG eğrileri.



Şekil 6.33. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının dTG eğrileri.

Çizelge 6.40. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri.

Özellik	Biyokütle	
	Çam ağacı talaşı	HT-Çam
T_i (°C)	210	248
T_f (°C)	395	404
T_{max} (°C)	363	384
W_{max} (%/dk)	-10,67	-12,34
Kütle kaybı (%)	62,08	61,28

Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşına ait XRF sonuçları Çizelge 6.41’de verilmiştir. Piroliz işlemi sonucunda kül miktarını doğrudan etkileyen inorganik bileşenlerin hidrotermal ön işlem sonucunda azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 6.41. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının XRF sonuçları.

Element	Çam ağacı talaşı	HT-Çam
Oksijen	56,17	54,16
Magnezyum	0,88	0,71
Alüminyum	1,22	0,99
Silisyum	1,79	1,45
Fosfor	7,45	10,1
Potasyum	5,46	3,97
Kalsiyum	22,55	24,89
Demir	2,49	0,94

6.2.6. Hidrotermal ön işlem uygulanan fındık kabuğunun karakterizasyon sonuçları

Fındık kabuğu ve optimum şartlarda hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneklerine ait gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 6.42’de verilmiştir. Hidrotermal ön işlem sonucu, fındık kabuğu örneğinin gerçek yoğunluğu 1,360 g/cm³’ten 1,392 g/cm³’e kayda değer olmayan bir artış göstermiştir. Yığın yoğunluklar karşılaştırıldığında ise, hidrotermal ön işlem ile fındık kabuğunun gözenekliliğinin artmış ve yığın yoğunluk 0,989 g/cm³’ten 0,379 g/cm³’e azalmıştır.

Çizelge 6.42. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.

Biyokütle	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Yığın yoğunluk(g/cm ³)
Fındık kabuğu	1,360	0,989
HT-Fındık	1,392	0,379

Çizelge 6.43’de fındık kabuğu ve HT-Fındık örneklerine ait kısa analiz ve bileşen analizi sonuçları verilmiştir. Fındık kabuğuna hidrotermal ön işlem uygulanması ile içerdiği kül oranı kütlece %1,46’dan %0,41’e azalmakta, uçucu bileşen oranı ise kütlece %72,78’den %80,15’e artmaktadır. Bununla birlikte içerdiği sabit karbon oranı da azalan hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneği piroliz yöntemiyle değerli kimyasallar elde edilebilmesi için daha uygun bir biyokütle haline

gelmiştir. Bileşen analizi sonuçlarına göre ise, hidrotermal ön işlem ile hemiselüloz oranı kütlece %23,82'den %19,21'e azalmakta, selüloz oranında ve lignin oranında ise artış gözlenmektedir. Lignin oranı kütlece %47,98 olarak hesaplanan HT-Fındık örneği, biyokütleden fenolik hidrokarbonlarca zengin değerli kimyasalların üretilebilmesi için uygun bir hammaddedir.

Fındık kabuğu ve HT-Fındık örneklerine ait elementel analiz, H/C, O/C, molar gösterim ve ısıl değer sonuçları Çizelge 6.44'de verilmiştir. Hidrotermal ön işlem, fındık kabuğunun içerdiği karbon oranını kütlece %49,81'den %51,26'ya arttırırken, oksijen oranında kayda değer bir değişime yol açmamıştır. Buna bağlı olarak da ısıl değer 18,03 MJ/kg'dan 18,74 MJ/kg değerine yükselmiştir.

Çizelge 6.43. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun ön analiz sonuçları.

Analiz	Fındık kabuğu	HT-Fındık
<i>Kısa Analiz</i>		
Nem	6,41	7,02
Kül	1,46	0,41
Uçucu Madde	72,78	80,15
Sabit Karbon	19,35	12,42
<i>Bileşen Analizi</i>		
Ekstraktif Madde	14,56	14,58
Hemiselüloz	23,82	19,21
Lignin	45,42	47,98
Selüloz	14,74	17,82

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

** Selüloz miktarı (%) = 100 – (% Ekstraktif + % Hemiselüloz + % Lignin + % Kül)

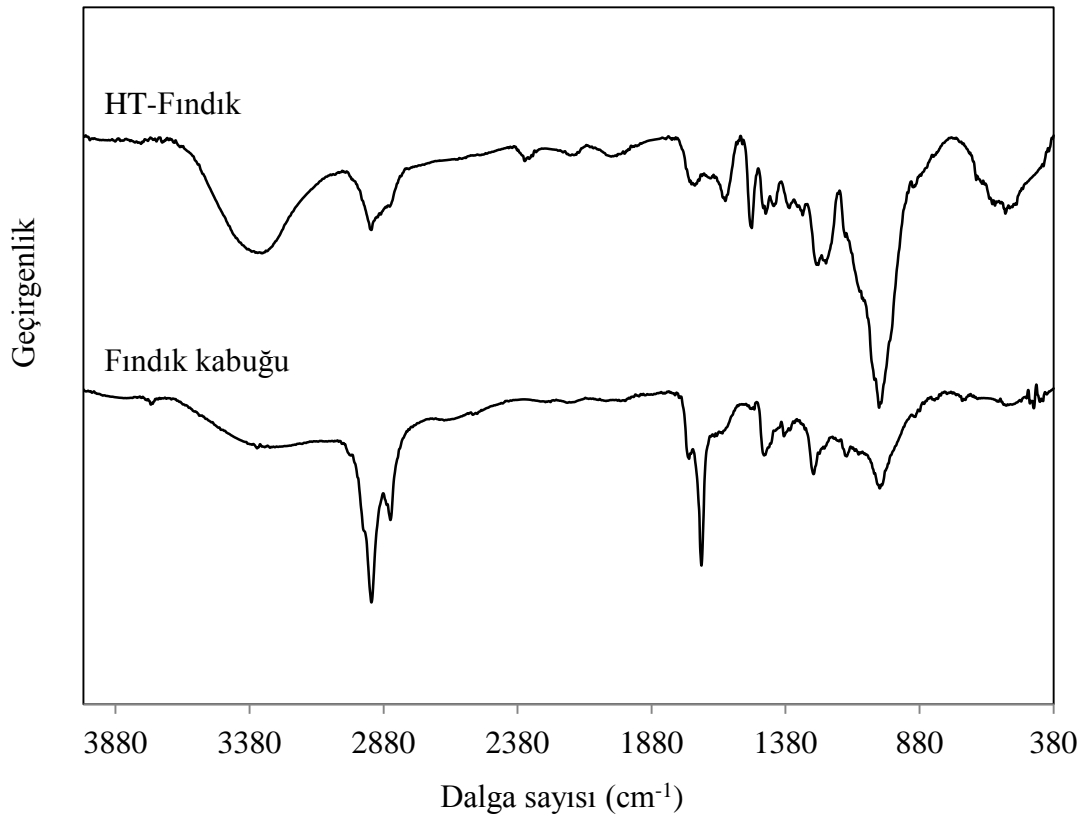
Fındık kabuğu ve HT-Fındık örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 6.34'te verilmiştir. 3350 cm⁻¹'de gözlenen ve hidroksil grubunu ifade eden geniş pik HT-Fındık örneğine göre nem içeriği düşük olan fındık kabuğu örneğinin FTIR spektrumunda daha düşük şiddete sahiptir. 2924-2856 cm⁻¹'de yer alan ve bölge metil, metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine ait olan pik ise hidrotermal ön işlem sonucu elde edilen örneklere ait spektrumlarında daha düşük şiddettedir. 1241 cm⁻¹

ve 1036 cm^{-1} bölgesinde bulunan alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait pikler fındık kabuğunda da mevcut iken, HT-Fındık örneğinde bu pikler daha belirgindir.

Çizelge 6.44. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri.

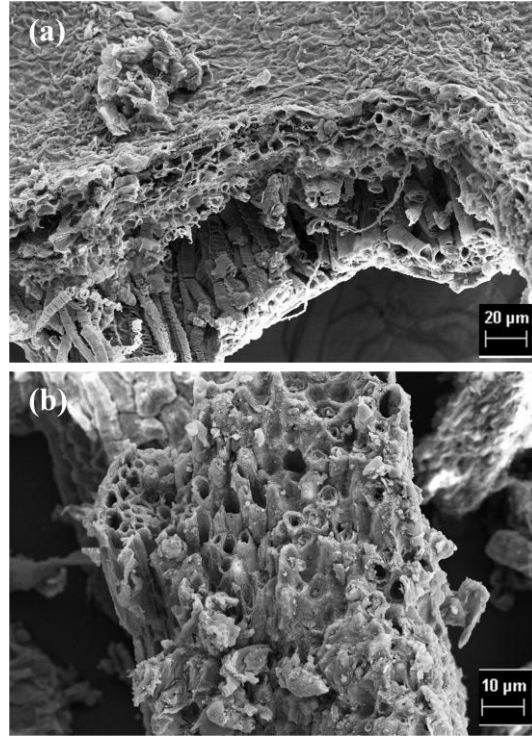
	Fındık kabuğu	HT-Fındık
Karbon (%)	49,81	51,26
Hidrojen (%)	6,24	6,23
Azot (%)	0,62	0,47
Oksijen* (%)	43,33	42,04
H/C	1,50	1,45
O/C	0,65	0,61
Molar Gösterim	$\text{CH}_{1,50}\text{N}_{0,011}\text{O}_{0,65}$	$\text{CH}_{1,45}\text{N}_{0,008}\text{O}_{0,61}$
Isıl Değer (MJ/kg)	18,03	18,74

*Farktan



Şekil 6.34. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneklerinin FTIR spektrumları.

Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneğinin 500x ve 1000x büyütmelerde alınan SEM görüntüleri Şekil 6.35 (a) ve Şekil 6.35 (b)'de verilmiştir. Hidrotermal ön işlem ile yapıdaki hemiselüloz ve selülozun kısmen yapıdan uzaklaştığı, lignin duvarlarının açığa çıktığı ve gözenekliliğin arttığı görülmektedir.

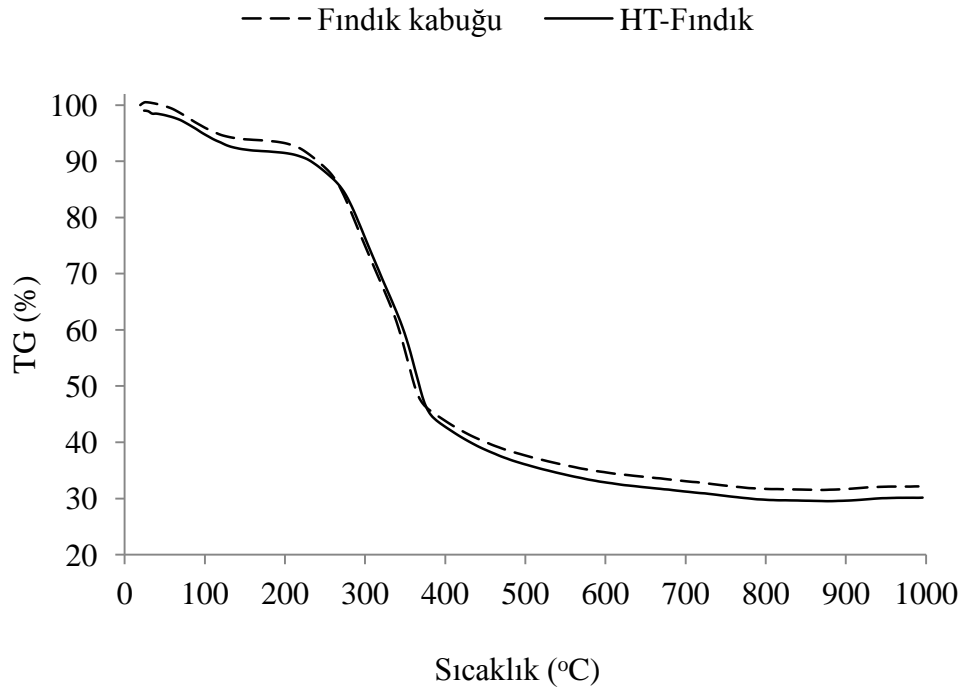


Şekil 6.35. HT-Fındık örneğinin SEM görüntüleri (a) 500x (b) 1000x.

Şekil 6.36 ve Şekil 6.37'de fındık kabuğu ve HT-Fındık örneklerinin sırası ile TG ve dTG eğrileri verilmiştir. Hidrotermal ön işlem sonucunda elde edilen ısı bozunma eğrisi, fındık kabuğuna ait ısı bozunma eğrisi ile karşılaştırıldığında ısı bozunma davranışında çok belirgin bir fark olmadığı fakat bozunma sıcaklık aralığının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Hemiselüloz ve selülozun ısı bozunmasına ait olan ve yaklaşık 295 °C ve 350 °C'de görülen karakteristik piklerin de şiddetleri aynı kalmıştır ancak bozunma daha yüksek sıcaklıklarda başlamış ve bitmiştir. Buna göre, fındık kabuğuna hidrotermal ön işlem uygulandığında aktif piroliz bölgesinde biyokütlenin ısı dayanımını arttığı sonucuna varılabilir.

Yaklaşık 380 °C'den sonra pasif piroliz bölgesinin devam ettiği yani biyokütle bünyesindeki ligninin bozunduğu sıcaklık aralığında hidrotermal ön işlem uygulanan

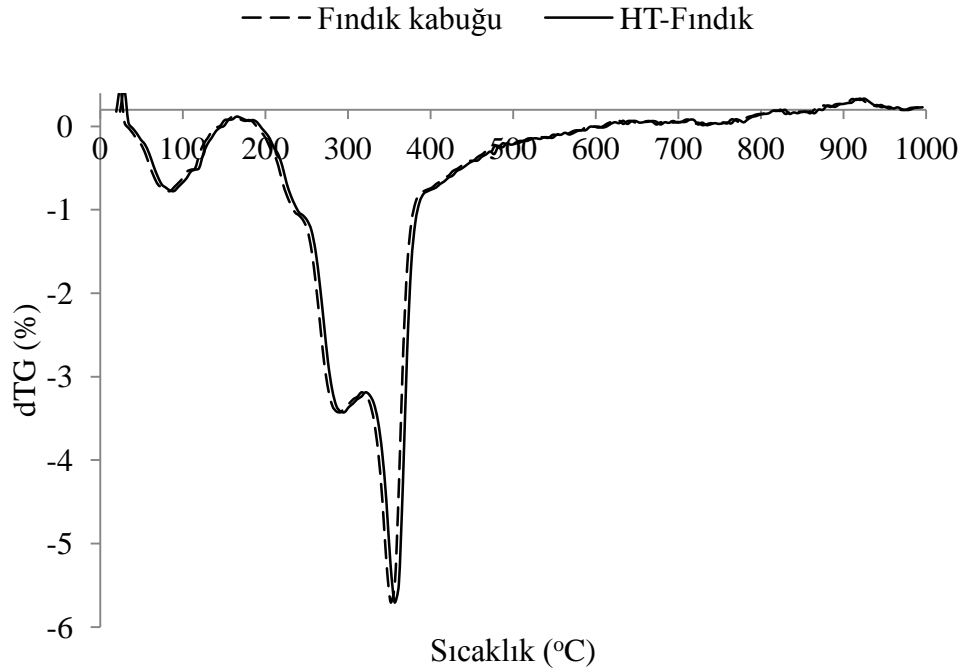
findık kabuğunun kütle kayıp hızı, findık kabuğunun kütle kayıp hızından daha yüksektir. Fındık kabuğu ve HT-Fındık örneklerinin aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri Çizelge 6.45’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Fındık kabuğu aktif piroliz bölgesinde kütle kaybetmeye 210 °C’de başlarken HT-Fındık örneği ısıl bozunmaya 212 °C’de başlamıştır. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneği 351 °C’de en yüksek kütle kayıp hızı olan -5,44 %/dk değerine ulaşmıştır. Fındık kabuğu örneği ise daha düşük bir sıcaklık değeri olan 346 °C’de daha en yüksek kütle kayıp hızı olan -5,90 %/dk değerinde bozunmaya devam etmiştir. Fındık kabuğuna hidrotermal ön işlem uygulanması ile biyokütle örneğinin ısıl dayanımı ve aktif piroliz bölgesinde bozulan hemiselüloz ve selülozun bozunması ile gözlemlenen toplam kütle kaybı değeri artmıştır.



Şekil 6.36. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun TG eğrileri.

Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğuna ait XRF sonuçları Çizelge 6.46’da verilmiştir. Biyokütlenin inorganik bileşen içeriğini gösteren XRF analiz sonuçlarına göre, fındık kabuğunun sahip olduğu en yüksek inorganik bileşen olan kalsiyum hidrotermal ön işlem uygulanması ile kütlece %35,27’den

%20,82'ye azalmıştır. Piroliz işlemi sonucunda kül miktarını doğrudan etkileyen toplam inorganik bileşen oranı da hidrotermal ön işlem sonucunda azalmaktadır.



Şekil 6.37. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun dTG eğrileri.

Çizelge 6.45. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun aktif piroliz bölgesindeki karakteristik özellikleri.

Özellik	Biyokütle	
	Fındık kabuğu	HT-Fındık
T_i (°C)	210	212
T_f (°C)	370	386
T_{max} (°C)	346	351
W_{max} (%/dk)	-5,90	-5,44
Kütle kaybı (%)	45,83	47,41

Çizelge 6.46. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun XRF sonuçları.

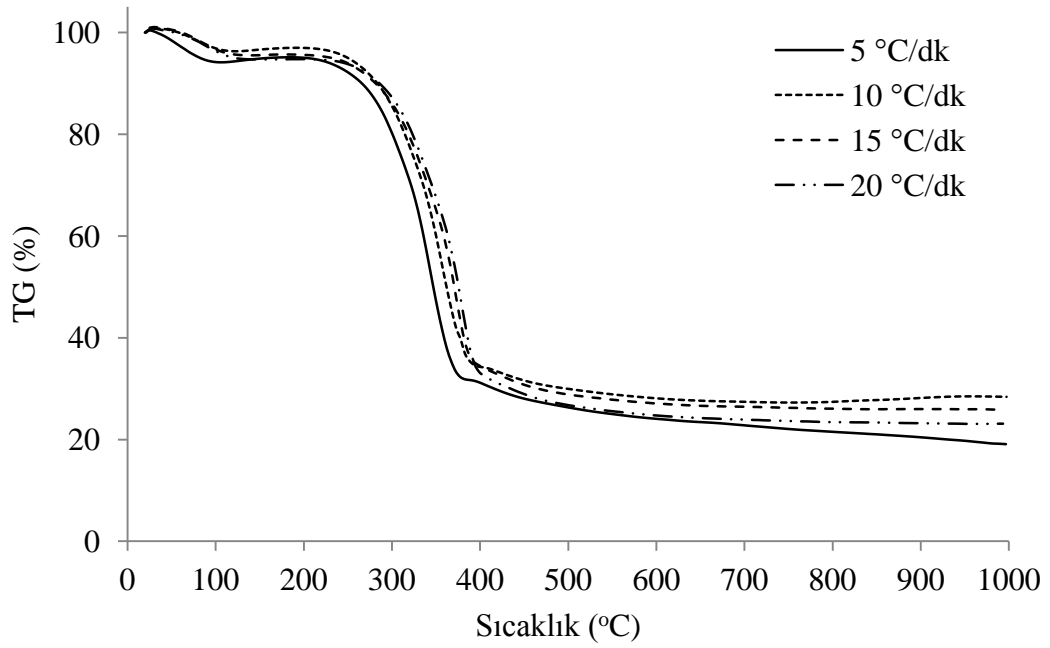
Element	Fındık kabuğu	HT-Fındık
Oksijen	27,73	30,28
Magnezyum	0,85	0,42
Alüminyum	0,51	0,31
Silisyum	1,02	0,85
Fosfor	4,62	7,15
Potasyum	22,95	17,25
Kalsiyum	35,27	20,82
Demir	2,92	0,74

6.3. Biyokütlelerin ve Ön İşlem Uygulanan Biyokütlelerin Piroliz Reaksiyonları için Yapılan Kinetik Analizler

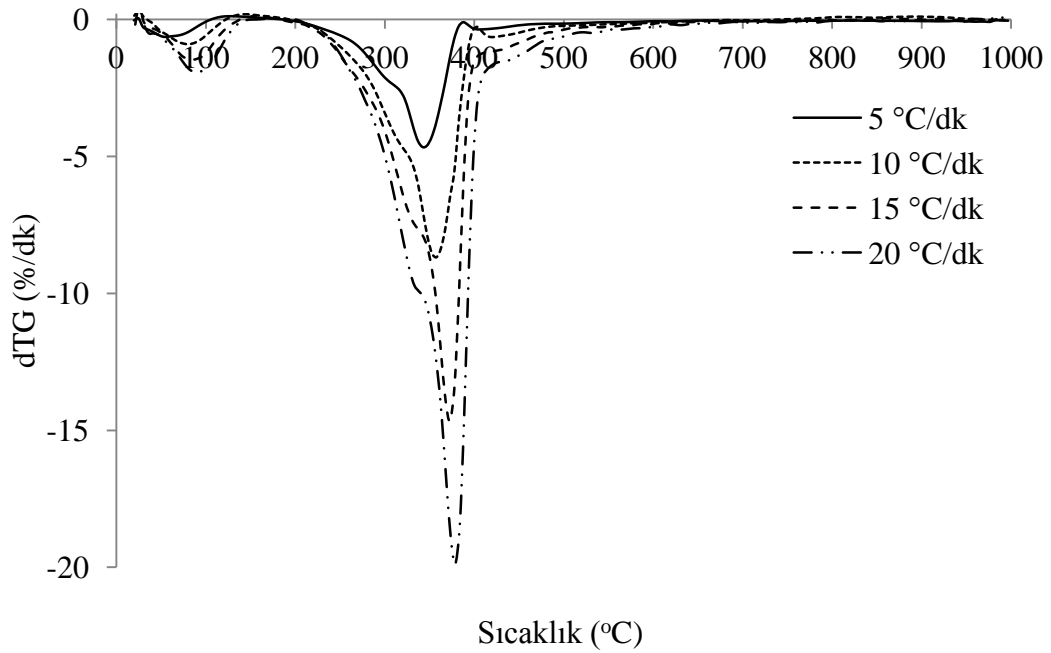
Termogravimetrik analiz cihazında maddenin fiziksel özelliklerinden olan ağırlığındaki değişim, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmektedir. Maddenin ağırlığındaki değişim, özellikle yüksek sıcaklıklarda, hidroliz ve/veya parçalanma tepkimeleriyle maddenin kimyasal yapısını oluşturan bağların kopması ile gerçekleşmektedir. Kimyasal bağlardaki kopma sonucu maddenin yapısında yer alan uçucu bileşenler örnekten ayrılmakta, bu sırada da maddenin ağırlığında azalma meydana gelmektedir (Uzun ve Yaman, 2017). Tez kapsamında yapılan termogravimetrik analiz deneyleri, izotermal olmayan koşullarda, atmosferik basınçta, 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında 20 mL/dk akış hızındaki azot atmosferi kullanılarak, 25-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

6.3.1. Gökmar ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler

Gökmar ağacı talaşına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 6.38 ve Şekil 6.39'da, bu eğrilerden yararlanılarak belirlenen karakteristik özellikleri ise Çizelge 6.47'de verilmiştir.



Şekil 6.38. Göknar ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.



Şekil 6.39. Göknar ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.

Göknar ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki ısıl bozunma davranışlarına göre, ısıtma hızı arttıkça karakteristik sıcaklıkları da artmıştır. Bu durum farklı ısıtma hızlarındaki ısı transferi etkisi ve geciken bozunmanın, ısıl bozunma kinetiğini

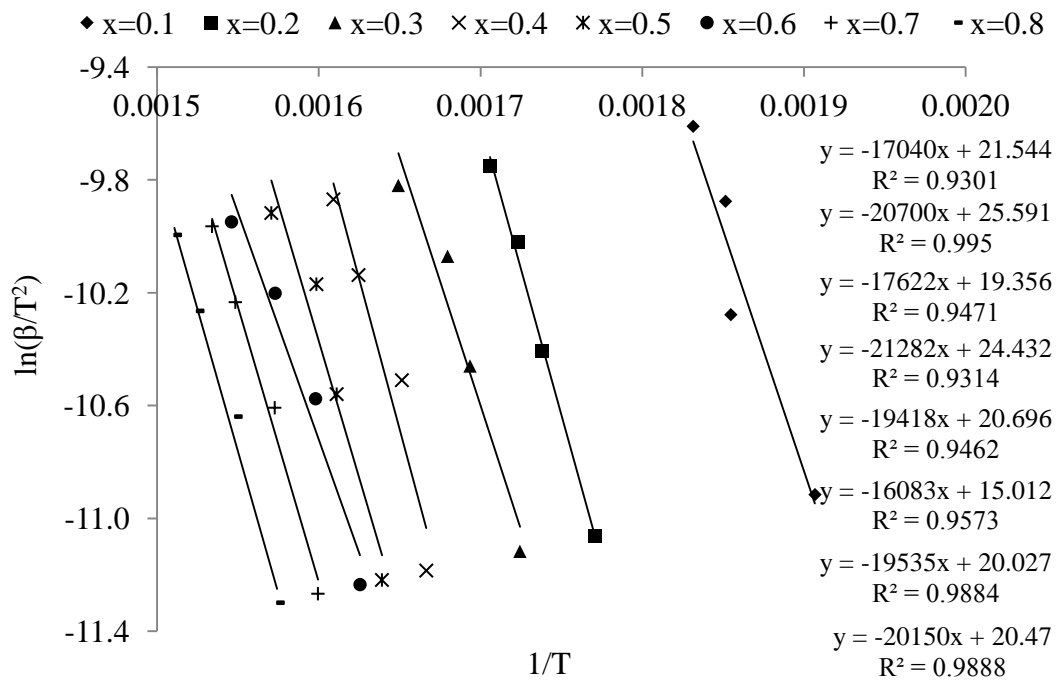
etkilemesi ile açıklanabilir (Açıklalın, 2011). Isıtma hızı arttıkça sürecin tamamlanma süresi azalmaktadır ve uçuculaşma sürecinin etkileşime girme isteği azalarak maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık, yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır (Lapuerta, vd., 2004).

Çizelge 6.47. Gökmar ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.

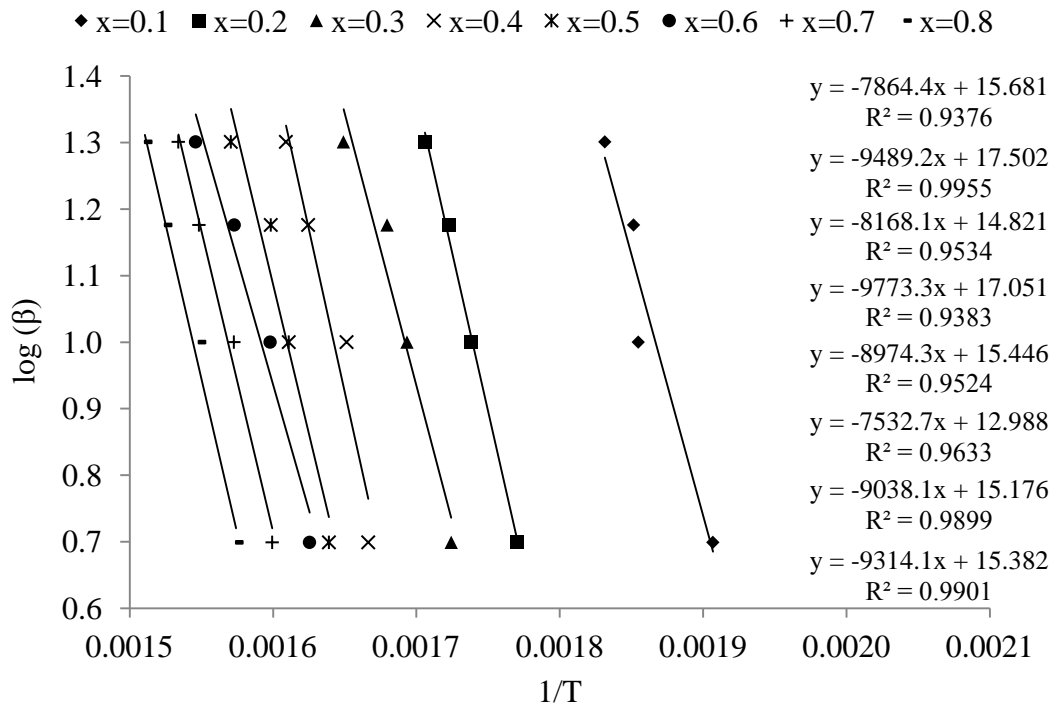
Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	207	209	212	228
T_f (°C)	382	400	406	408
T_{max} (°C)	336	360	367	373
W_{max} (%/dk)	-4,45	-8,30	-14,67	19,89
Kütle kaybı (%)	63,10	62,58	62,82	62,49

Gökmar ağacı talaşına KAS ve OFW metotlarına göre uygulanan kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında 0,1'den 0,8'e kadar değişen dönüşüm değerlerinde oluşturulan $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği ve $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ grafiği sırasıyla Şekil 6.40 ve Şekil 6.41'de, hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise Çizelge 6.48'de verilmiştir. Dönüşümün 0,1'in altında ve 0,8'in üstünde olduğu değerlerde korelasyon değerinin düşük olması sebebiyle piroliz reaksiyonları bu dönüşüm değerleri arasında değerlendirilmiştir (Damartzis, vd., 2011). KAS ve OFW metotları kullanılarak hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırası ile 157,79 kJ/mol ve 159,53 kJ/mol olarak bulunmuştur. KAS ve OFW metotlarındaki varsayımların farklı olmasına rağmen, hesaplanan bu değerlerin birbirine yakın çıkmış olması metotların güvenilirliğini göstermektedir (Ceylan ve Topçu, 2014). KAS ve OFW metotlarının her birinde dönüşüm değerine karşılık hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri dönüşüm 0,1'den 0,4'e çıkarken artmaktadır. KAS metoduyla 0,1 dönüşüm sırasında gerekli olan aktivasyon enerjisi 141,67 kJ/mol iken, 0,4 dönüşüm sırasında gerekli olan aktivasyon enerjisi 176,93 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi değerlerinin dönüşüm karşısındaki davranışı OFW metodunda da aynı olup, 0,1 dönüşüm sırasında gerekli olan aktivasyon enerjisi 143,07 kJ/mol iken, 0,4 dönüşüm sırasında gerekli olan aktivasyon enerjisi 177,80 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonlar boyunca dönüşüm devam ettikçe reaksiyon mekanizmasının değişiyor olması bu farklılığa neden

olmaktadır. Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonu başlatmak için gerekli olan en az enerji miktarı olarak tanımlandığı için aktivasyon enerjisinin yüksek olması, reaksiyonların daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir (Gai, vd., 2013). Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, biyokütlelerin piroliz reaksiyonlarında hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri mısır koçanı için 129 kJ/mol (Gai, vd.,2013), yabancı enginar atığı için 224,1 kJ/mol (Damartzis, vd., 2013), portakal atığı için 120 kJ/mol (Lopez-Velazquez, vd., 2013) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ile göknar ağacı talaşının piroliz reaksiyonları için hesaplanan aktivasyon enerjisi sonuçları karşılaştırıldığında, literatürle benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

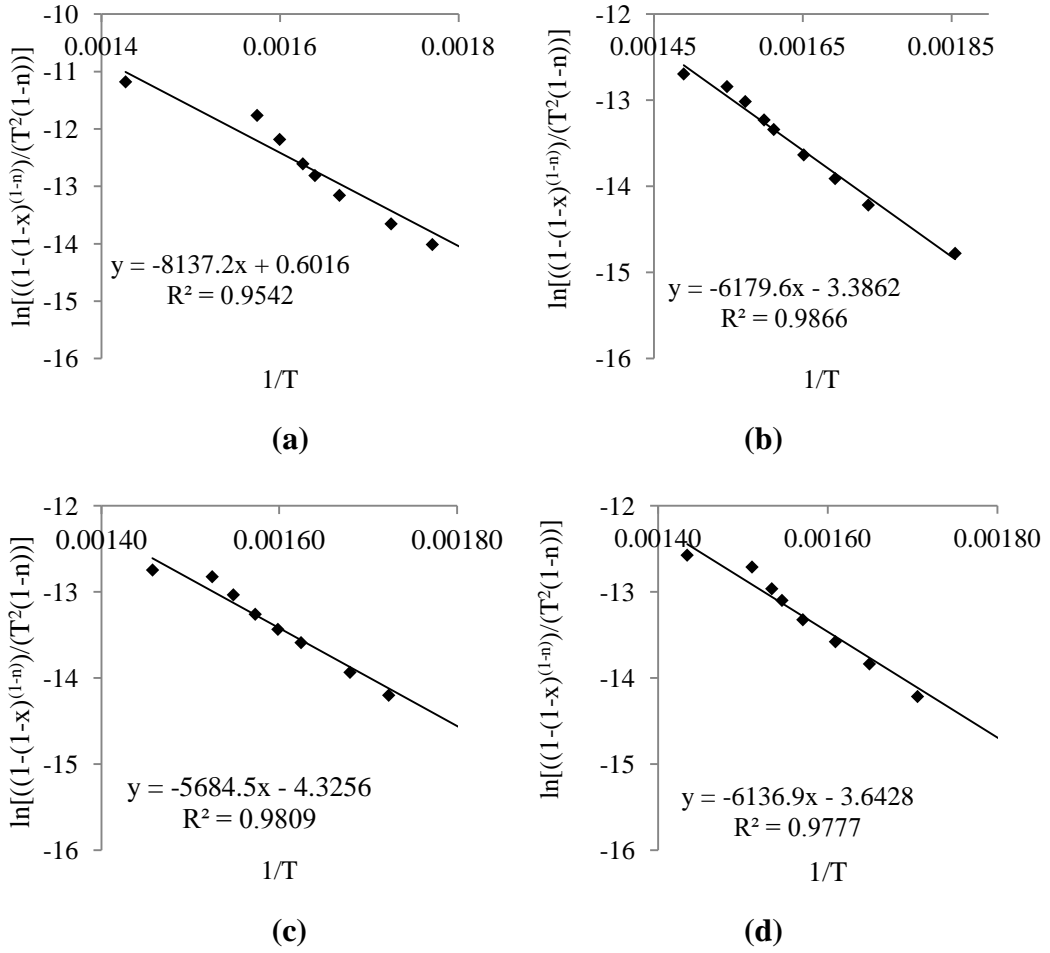


Şekil 6.40. Göknar ağacı talaşına uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.



Şekil 6.41. Gök nar ağacı talaşına uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.

Gök nar ağacı talaşının ısıl bozunma sürecindeki reaksiyon derecesi CR metoduna göre hesaplanmıştır. CR metodu için 5, 10, 15 ve 20 °C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında çizilen $1/T - \ln\left[\frac{1 - (1 - x)^{(1-n)}}{T^2(1 - n)}\right]$ grafikleri Şekil 6.42’de verilmiştir. CR metoduna göre hesaplanan pre-eksponansiyel faktör ve R^2 değerleri ise Çizelge 6.48’de verilmiştir. Gök nar ağacı talaşının piroliz reaksiyonlarında ortalama reaksiyon derecesi 0,8 olarak hesaplanmıştır. Pre-eksponansiyel faktör değeri ise dönüşüm ve ısıtma hızına bağlı olarak $8,6 \times 10^6$ ile 2×10^8 dk^{-1} değerleri arasında değişmektedir.



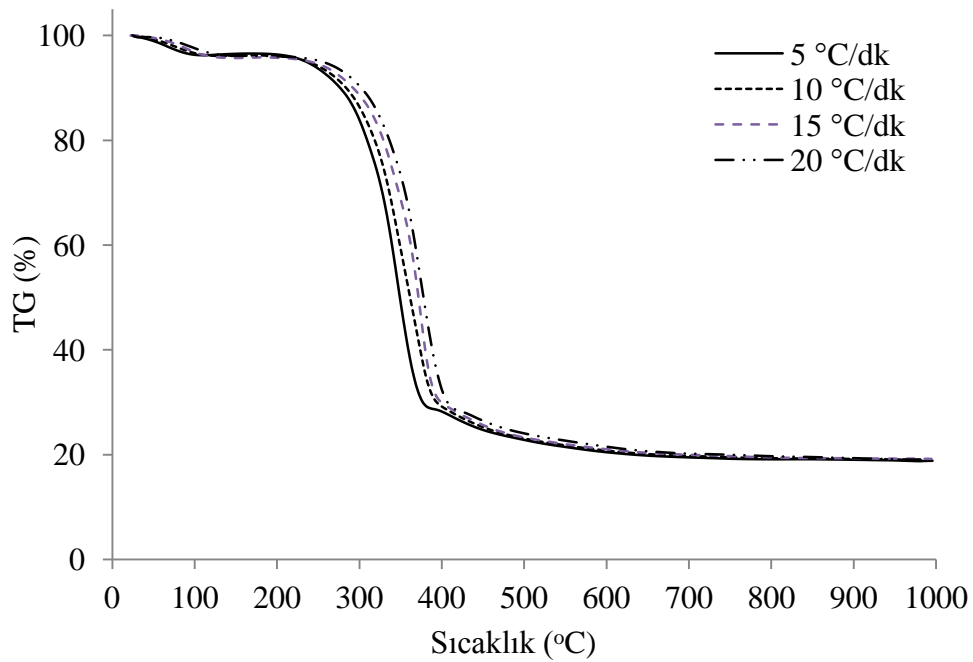
Şekil 6.42. Göknar ağacı talaşına uygulanan CR metodu için (a) 5 °C/dk, (b) 10 °C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[(1 - (1 - x)^{(1-n)})/(T^2(1 - n))]$ grafikleri.

Çizelge 6.48. Gök nar ağacı talaşının piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri.

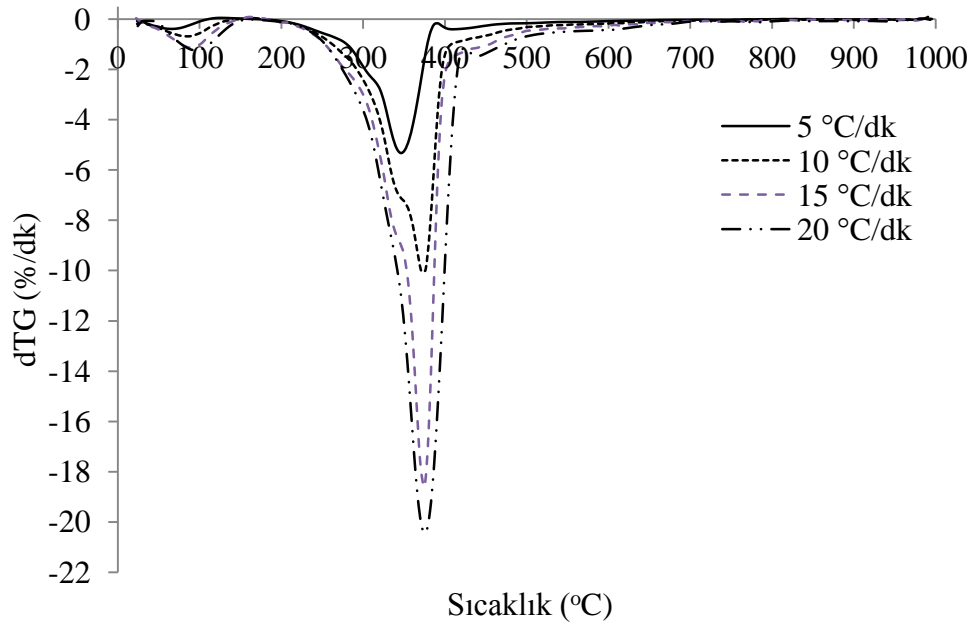
	$\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$				$\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$				$\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$				$\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$			
	KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW	
x	Ea	A	Ea	A	Ea	A	Ea	A	Ea	A	Ea	A	Ea	A	Ea	A
	(kJ/mol)	(dk ⁻¹)	(kJ/mol)	(dk ⁻¹)	(kJ/mol)	(dk ⁻¹)	(kJ/mol)	(dk ⁻¹)	(kJ/mol)	(dk ⁻¹)	(kJ/mol)	(dk ⁻¹)	(kJ/mol)	(dk ⁻¹)	(kJ/mol)	(dk ⁻¹)
0,1	141,67	1,6E+08	143,07	1,6E+08	141,67	5,8E+06	143,07	5,8E+06	141,67	3,4E+06	143,07	3,4E+06	141,67	8,9E+06	143,07	9,0E+06
0,2	172,10	1,9E+08	172,63	1,9E+08	172,09	7,0E+06	172,63	7,0E+06	172,10	4,1E+06	172,63	4,1E+06	172,10	1,1E+07	172,63	1,1E+07
0,3	146,50	1,6E+08	148,59	1,6E+08	146,50	6,0E+06	148,59	6,0E+06	146,50	3,5E+06	148,59	3,5E+06	146,50	9,2E+06	148,59	9,4E+06
0,4	176,93	1,9E+08	177,80	2,0E+08	176,93	7,2E+06	177,80	7,2E+06	176,93	4,2E+06	177,80	4,2E+06	176,93	1,1E+07	177,80	1,1E+07
0,5	161,44	1,8E+08	163,26	1,8E+08	161,44	6,6E+06	163,26	6,6E+06	161,44	3,9E+06	163,26	3,9E+06	161,44	1,0E+07	163,26	1,0E+07
0,6	133,71	1,5E+08	137,03	1,5E+08	133,71	5,4E+06	137,03	5,6E+06	133,71	3,2E+06	137,03	3,3E+06	133,71	8,4E+06	137,03	8,6E+06
0,7	162,41	1,8E+08	164,42	1,8E+08	162,41	6,6E+06	164,42	6,7E+06	162,41	3,9E+06	164,42	3,9E+06	162,41	1,0E+07	164,42	1,0E+07
0,8	167,52	1,8E+08	169,44	1,9E+08	167,52	6,8E+06	169,44	6,9E+06	167,52	4,0E+06	169,44	4,0E+06	167,52	1,1E+07	169,44	1,1E+07

6.3.1.1. Asit ile ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler

Göknar ağacı talaşına 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanması sonucu elde edilen 1M-Göknar örneğine uygulanan termogravimetrik analiz eğrileri ve ısıl bozunmaya ait karakteristik özellikler sırası ile Şekil 6.43, Şekil 6.44 ve Çizelge 6.49’da verilmiştir. 1M-Göknar örneğinde, ısıtma hızı arttıkça ısıl bozunmanın başlama sıcaklığı yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Piklerin yüksek sıcaklıklara doğru kayması daha önce de belirtildiği gibi (Williams ve Besler, 1995; İslam vd., 2015; Açıklan, 2011) farklı ısıtma hızlarındaki ısı transferi hızının farklı olması ve bu ısıtma hızlarının ısıl bozunma kinetiğini etkilemesine dayanmaktadır. Bu durumda reaksiyon bölgeleri de yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymıştır ve pik yükseklikleri de ısıtma hızı arttıkça artmıştır (İslam, vd., 2015).



Şekil 6.43. 1M-Göknar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

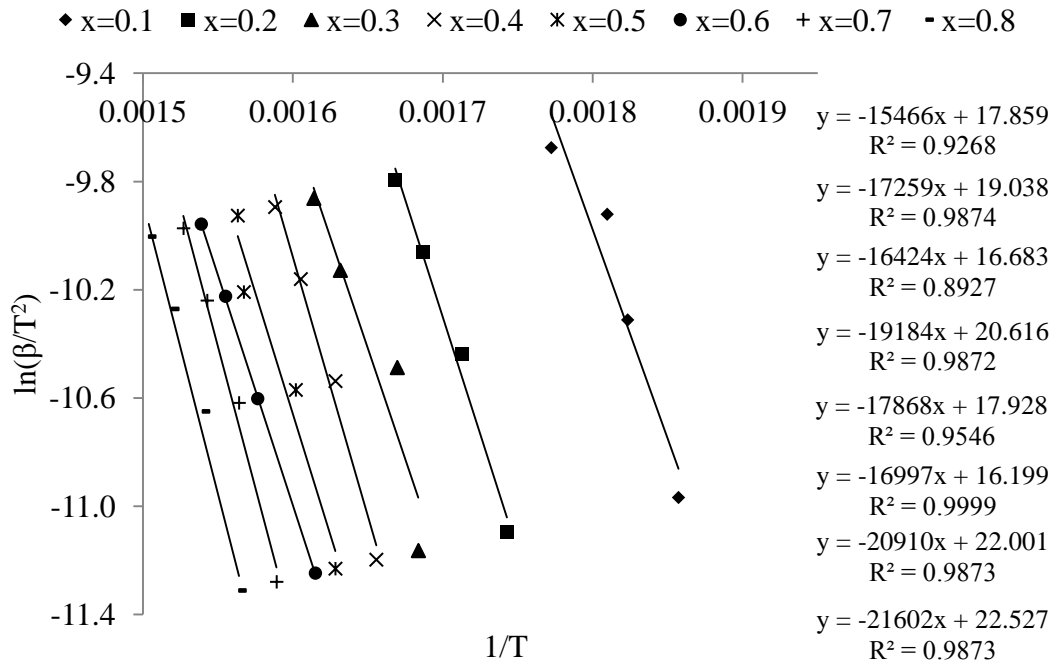


Şekil 6.44. 1M-Göknar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.

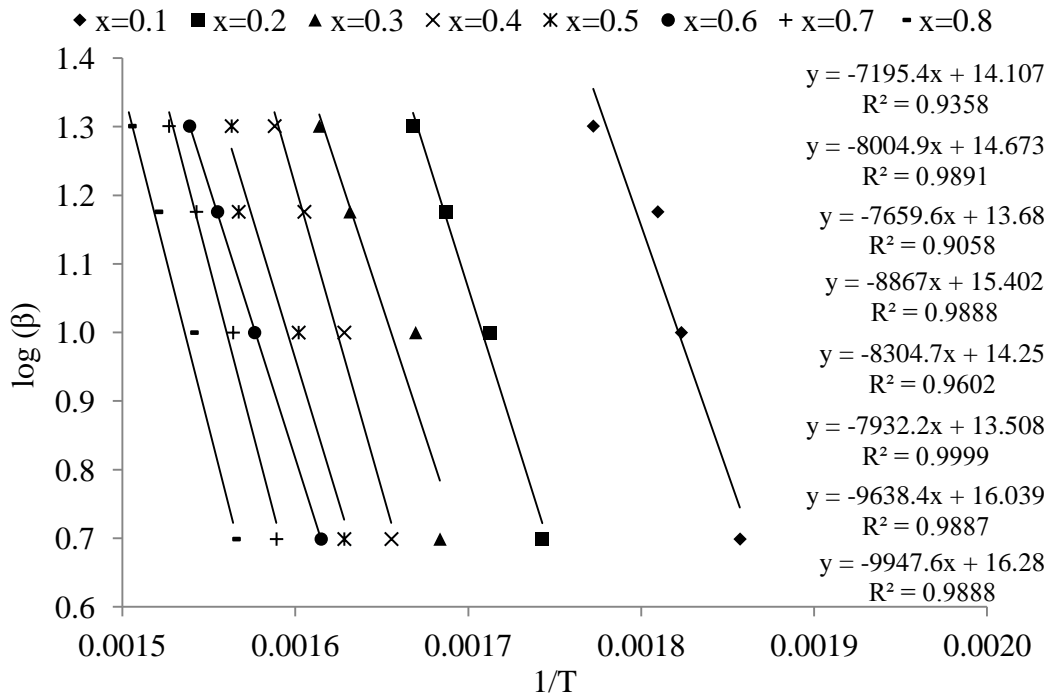
Çizelge 6.49. 1M-Göknar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	205	214	215	221
T_f (°C)	400	408	418	422
T_{max} (°C)	346	357	370	371
W_{max} (%/dk)	-5,32	-12,13	-18,57	-20,43
Kütle kaybı (%)	68,16	43,20	67,66	67,53

1M-Göknar örneğine KAS ve OFW metotlarına göre uygulanan kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında 0,1'den 0,8'e kadar değişen dönüşüm değerlerinde oluşturulan $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği ve $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ grafiği sırasıyla Şekil 6.45 ve Şekil 6.46'da verilmiştir. 1M-Göknar örneğinin ısıl bozunma sürecindeki reaksiyon derecesi CR metoduna göre hesaplanmıştır. CR metodu için 5, 10, 15 ve 20 °C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında çizilen $1/T - \ln\left[\frac{1 - (1 - x)^{(1-n)}}{T^2(1 - n)}\right]$ grafikleri Şekil 6.47'de verilmiştir.

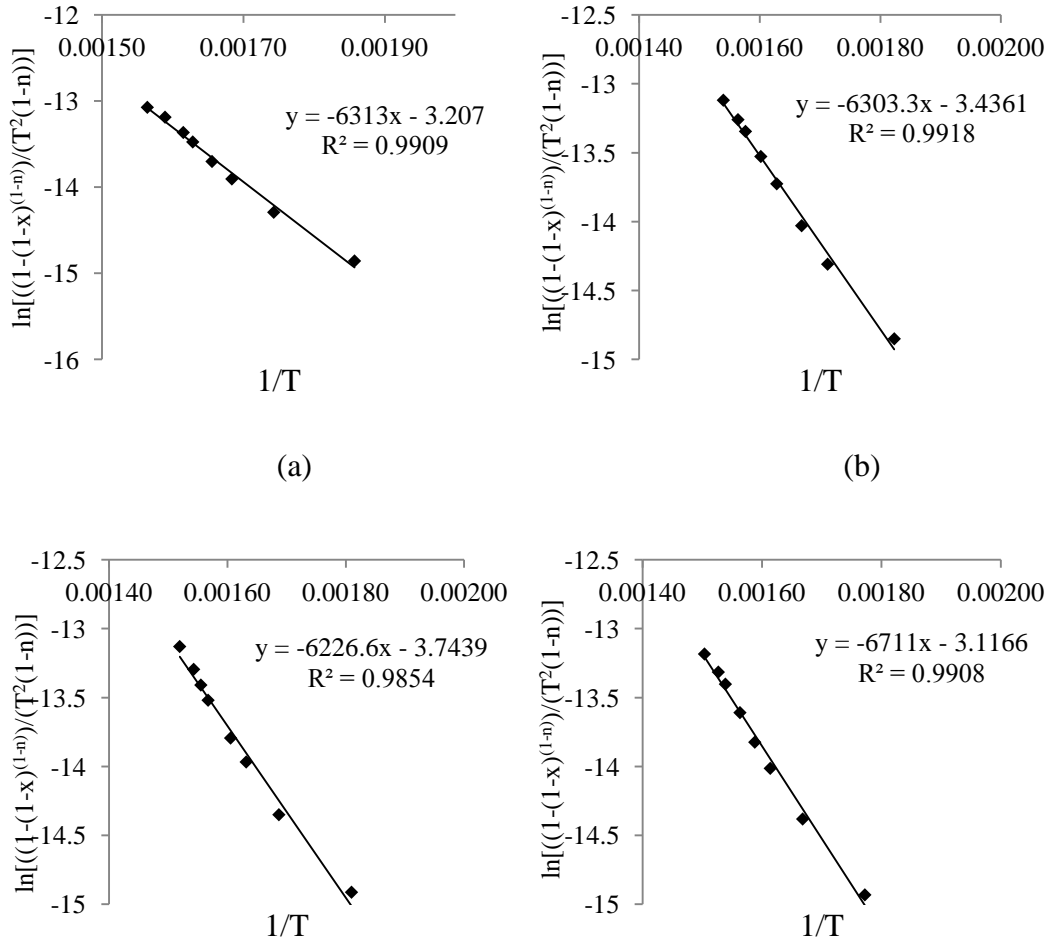


Şekil 6.45. 1M-Göknar örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.



Şekil 6.46. 1M-Göknar örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.

KAS, OFW ve CR metodlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi, pre-eksponansiyel faktör ve R^2 değerleri ise Çizelge 6.50'de verilmiştir. 1M-Göknar örneğinin piroliz reaksiyonları için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri KAS metodu için 151,42 kJ/mol ve OFW metodu için 153,61 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. CR metoduna göre hesaplanan ortalama reaksiyon derecesi ise 0,9 olarak bulunmuştur. Göknar ağacı talaşının piroliz reaksiyonları için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile kıyaslandığında asit ile ön işlem uygulanması ile reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan enerji ihtiyacı artmıştır. Göknar ağacı talaşının içeriğinde bulunan ve asitle ön işlem uygulanması ile yapıdan ayrılan inorganik bileşenler biyokütlenin pirolitik karakterini etkileyen önemli içeriklerdir (Yiin, vd., 2018).



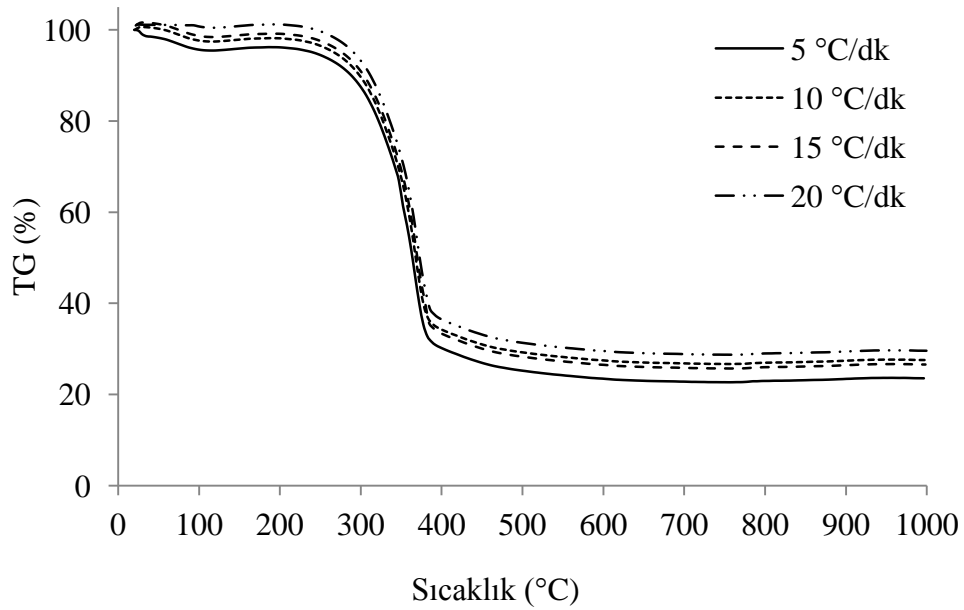
Şekil 6.47. 1M-Göknar örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5 °C/dk, (b) 10 °C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[(1 - (1 - x)^{(1-n)})/(T^2(1 - n))]$ grafikleri.

Çizelge 6.50. 1M-Göknar örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi, ve pre-eksponansiyel faktör değerleri.

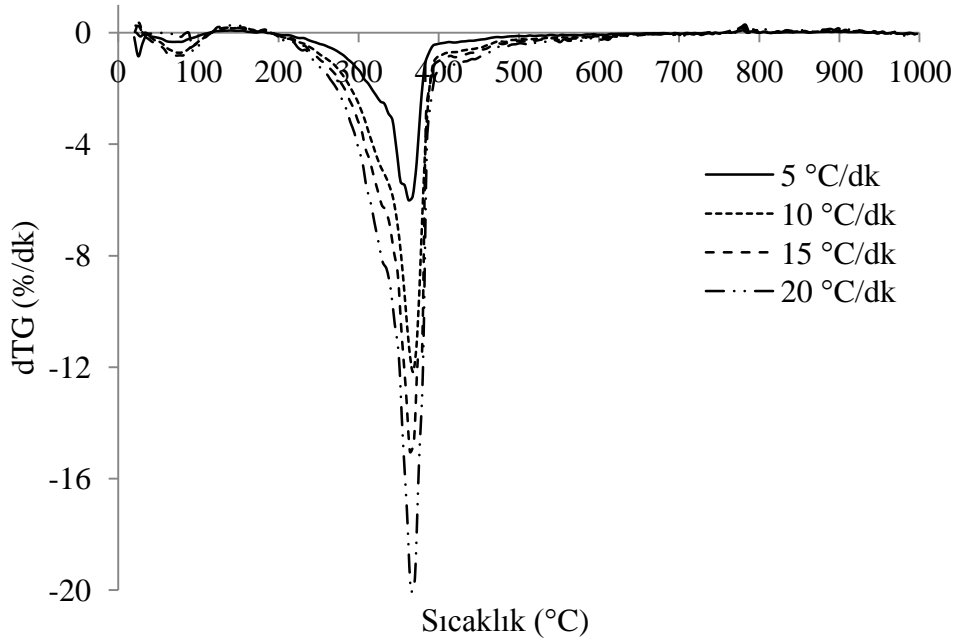
	$\beta= 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$				$\beta= 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$				$\beta= 15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$				$\beta= 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$			
	KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW	
x	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)
0,1	128,58	3,1E+06	130,90	3,2E+06	128,58	5,0E+06	130,90	5,1E+06	128,58	5,5E+06	130,90	5,6E+06	128,58	1,4E+07	130,90	1,4E+07
0,2	143,49	3,5E+06	145,63	3,5E+06	143,49	5,6E+06	145,63	5,6E+06	143,49	6,1E+06	145,63	6,2E+06	143,49	1,5E+07	145,63	1,6E+07
0,3	136,54	3,3E+06	139,34	3,4E+06	136,54	5,3E+06	139,34	5,4E+06	136,54	5,8E+06	139,34	5,9E+06	136,54	1,5E+07	139,34	1,5E+07
0,4	159,49	3,9E+06	161,31	3,9E+06	159,49	6,2E+06	161,31	6,2E+06	159,49	6,8E+06	161,31	6,9E+06	159,49	1,7E+07	161,31	1,7E+07
0,5	148,55	3,6E+06	151,08	3,7E+06	148,55	5,8E+06	151,08	5,8E+06	148,55	6,3E+06	151,08	6,4E+06	148,55	1,6E+07	151,08	1,6E+07
0,6	141,31	3,4E+06	144,30	3,5E+06	141,31	5,5E+06	144,30	5,6E+06	141,31	6,0E+06	144,30	6,2E+06	141,31	1,5E+07	144,30	1,5E+07
0,7	173,84	4,2E+06	175,34	4,3E+06	173,84	6,7E+06	175,34	6,8E+06	173,84	7,4E+06	175,34	7,5E+06	173,84	1,9E+07	175,34	1,9E+07
0,8	179,59	4,4E+06	180,97	4,4E+06	179,59	7,0E+06	180,97	7,0E+06	179,59	7,7E+06	180,97	7,7E+06	179,59	1,9E+07	180,97	1,9E+07

6.3.1.2. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler

Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşına farklı ısıtma hızlarında uygulanan termogravimetrik analiz sonuçlarına göre çizilen TG ve dTG eğrileri sırası ile Şekil 6.48, Şekil 6.49'da ve bu sonuçlardan belirlenen piroliz bölgesinin karakteristik özellikleri Çizelge 6.51'de verilmiştir. Isıtma hızı arttıkça ısıl bozunma sürecinin genel davranışında çok büyük değişiklikler olmadan, karakteristik sıcaklık değerleri daha yüksek değerlere doğru kaymıştır. Bu durum düşük ısıtma hızlarında biyokütlenin ısıtılması ile parçacığın iç kısmına kadar daha homojen bir sıcaklık profili elde edilmesi ve yüksek ısıtma hızlarında ısı transfer veriminin azalması ile açıklanmaktadır (Ceylan ve Topçu, 2014).



Şekil 6.48. HT-Göknar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

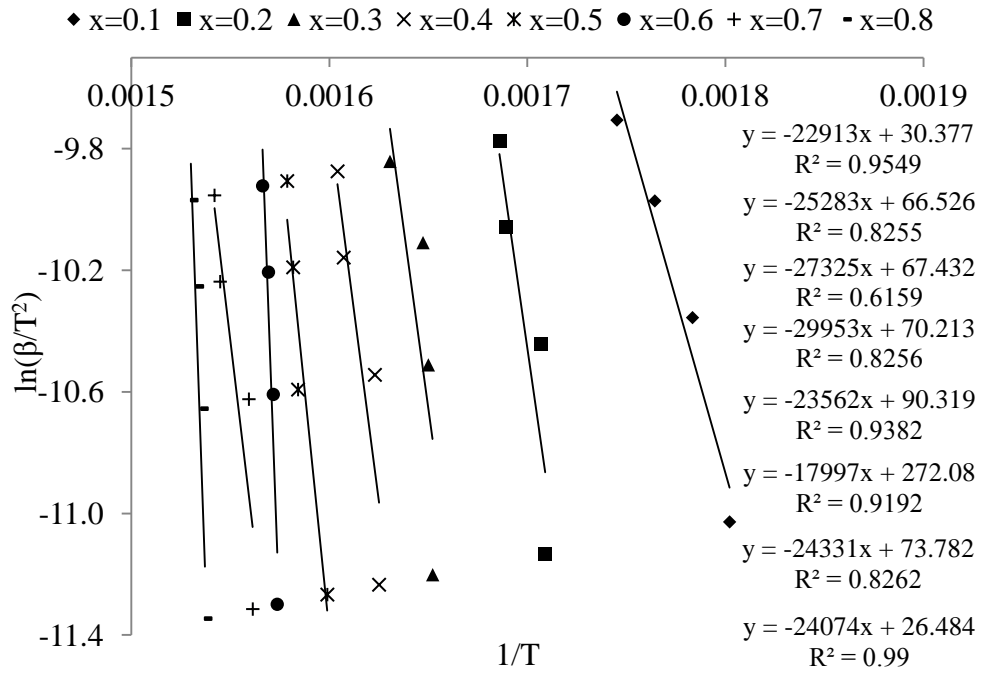


Şekil 6.49. HT-Göknar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.

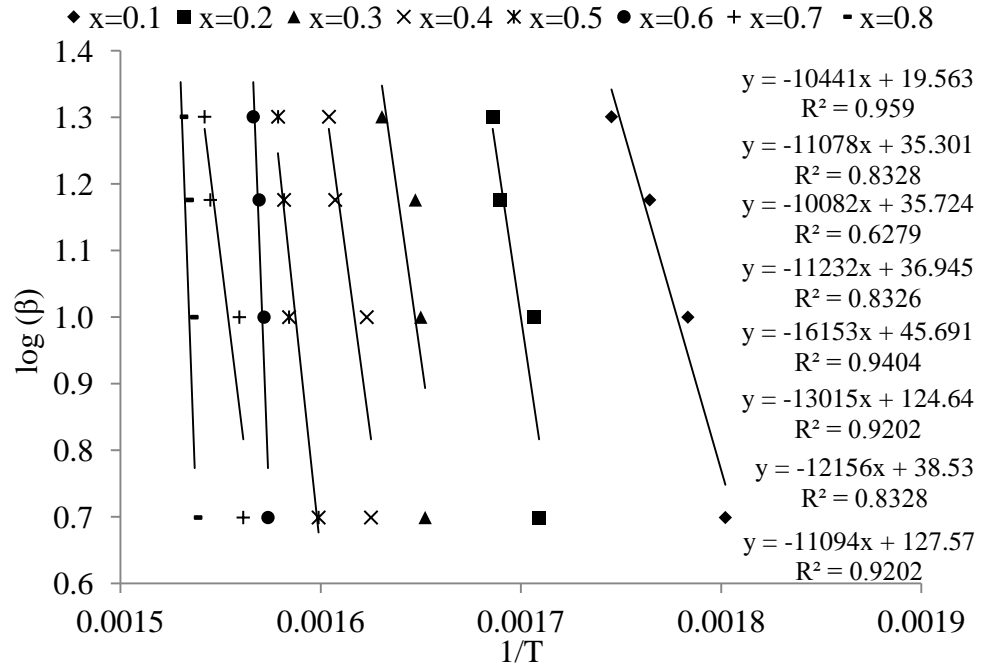
Çizelge 6.51. HT-Göknar örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	195	201	210	224
T_f (°C)	403	412	425	432
T_{max} (°C)	357	363	359	360
W_{max} (%/dk)	-5,47	-11,32	-12,81	-17,08
Kütle kaybı (%)	66,17	64,86	67,73	65,78

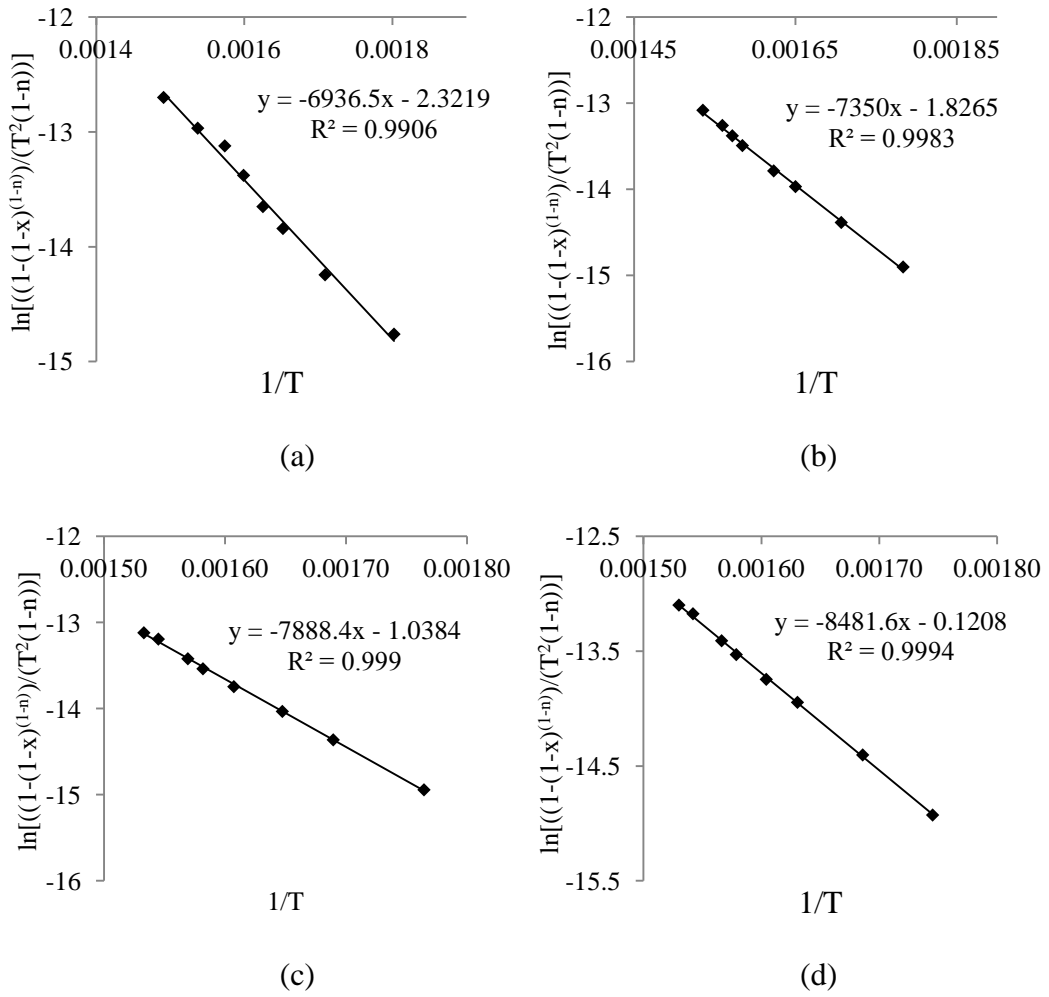
HT-Göknar örneğine KAS ve OFW metotlarına göre uygulanan kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında 0,1'den 0,8'e kadar değişen dönüşüm değerlerinde oluşturulan $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği ve $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ grafiği sırasıyla Şekil 6.50 ve Şekil 6.51'de verilmiştir. Isıl bozunma sürecindeki reaksiyon derecesini hesaplamakta kullanılan CR metodu için 5, 10, 15 ve 20 °C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında çizilen $1/T - \ln\left[\frac{1 - (1 - x)^{(1-n)}}{T^2(1 - n)}\right]$ grafikleri Şekil 6.52'de verilmiştir.



Şekil 6.50. HT-Göknar örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.



Şekil 6.51. HT-Göknar örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.



Şekil 6.52. HT-Göknar örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5 °C/dk, (b) 10 °C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln\left[\frac{1 - (1 - x)^{(1-n)}}{T^2(1 - n)}\right]$ grafikleri.

KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi, pre-eksponansiyel faktör ve R^2 değerleri ise Çizelge 6.52’de verilmiştir. Dönüşüm değeri 0,1’den 0,4’e kadar arttıkça aktivasyon enerjisi değeri de artmıştır ve KAS metodu ile 249,02 kJ/mol, OFW metodu ile 204,33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Dönüşüm değerlerine göre aktivasyon enerjisinin değişmesi, o dönüşüm değerinde gerçekleşen reaksiyonların reaksiyon hızını etkilemesi ile açıklanmaktadır (Ceylan ve Topçu, 2014). HT-Göknar örneğinin piroliz reaksiyonları için ortalama aktivasyon enerjisi değerleri KAS ve OFW metotlarına göre sırası ile 203,10 kJ/mol ve 216,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Değerlerin birbirine yakın olarak bulunması metotların güvenilirliğini

göstermektedir. CR metoduna göre hesaplanan reaksiyon derecesi 0,2 ve pre-eksponansiyel faktör değerleri ise $3,6 \times 10^6$ - $3,2 \times 10^8$ dk⁻¹ aralığında hesaplanmıştır.

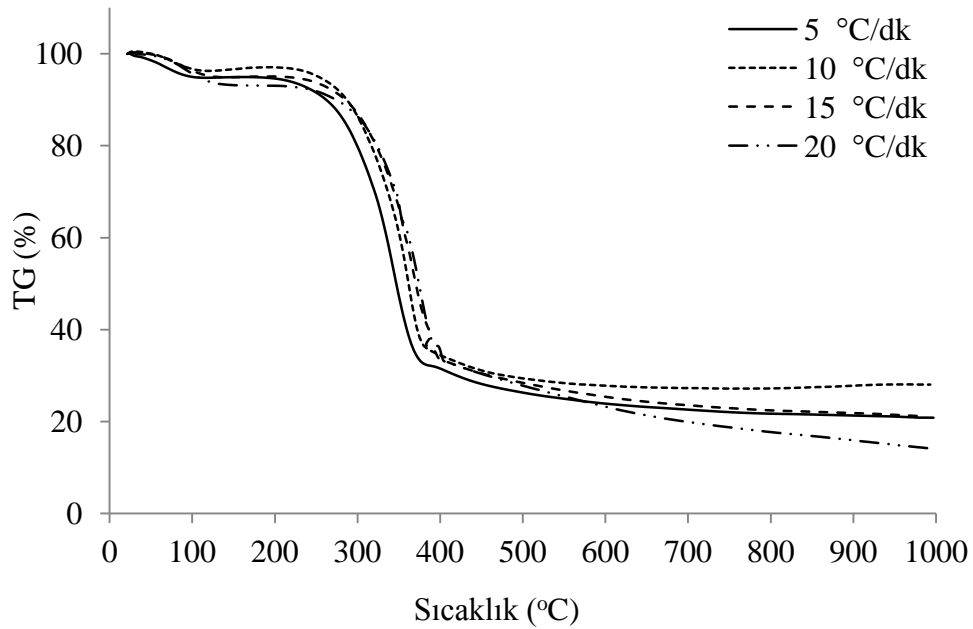
Göknar ağacı talaşı ve HT-Göknar örneklerinin piroliz reaksiyonları için yapılan kinetik analizler sonrası hesaplanan kinetik parametre değerleri karşılaştırılırsa, biyokütleyle hidrotermal ön işlem uygulanması ile reaksiyon derecesi azalmış ve aktivasyon enerjisi değeri artmıştır. Reaksiyonlar sırasında moleküllerin birbiri ile etkileşiminin bir ölçütü olan reaksiyon derecesi azaldıkça, ortamda serbest bulunan uçucu bileşenlerin birbiri ile etkileşime girme ihtimali de azalmakta ve buna bağlı olarak reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan enerji ihtiyacı da artmaktadır (Acartürk, 2009; Fung, 1990).

Çizelge 6.52. HT -Göknar örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri.

	$\beta= 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$				$\beta= 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$				$\beta= 15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$				$\beta= 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$			
	KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW	
x	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)
0,1	190,49	2,1E+08	189,94	2,1E+08	190,49	7,8E+06	189,94	7,7E+06	190,49	4,5E+06	189,94	4,5E+06	190,49	1,2E+07	189,94	1,2E+07
0,2	210,20	2,3E+08	201,53	2,2E+08	210,20	8,6E+06	201,53	8,2E+06	210,20	5,0E+06	201,53	4,8E+06	210,20	1,3E+07	201,53	1,3E+07
0,3	227,18	2,5E+08	183,41	2,0E+08	227,18	9,2E+06	183,41	7,5E+06	227,18	5,4E+06	183,41	4,4E+06	227,18	1,4E+07	183,41	1,2E+07
0,4	249,02	2,7E+08	204,33	2,2E+08	249,02	1,0E+07	204,33	8,3E+06	249,02	5,9E+06	204,33	4,9E+06	249,02	1,6E+07	204,33	1,3E+07
0,5	195,89	2,2E+08	293,86	3,2E+08	195,89	8,0E+06	293,86	1,2E+07	195,89	4,7E+06	293,86	7,0E+06	195,89	1,2E+07	293,86	1,9E+07
0,6	149,62	1,6E+08	236,77	2,6E+08	149,62	6,1E+06	236,77	9,6E+06	149,62	3,6E+06	236,77	5,6E+06	149,62	9,4E+06	236,77	1,5E+07
0,7	202,28	2,2E+08	221,14	2,4E+08	202,28	8,2E+06	221,14	9,0E+06	202,28	4,8E+06	221,14	5,3E+06	202,28	1,3E+07	221,14	1,4E+07
0,8	200,15	2,2E+08	201,82	2,2E+08	200,15	8,1E+06	201,82	8,2E+06	200,15	4,8E+06	201,82	4,8E+06	200,15	1,3E+07	201,82	1,3E+07

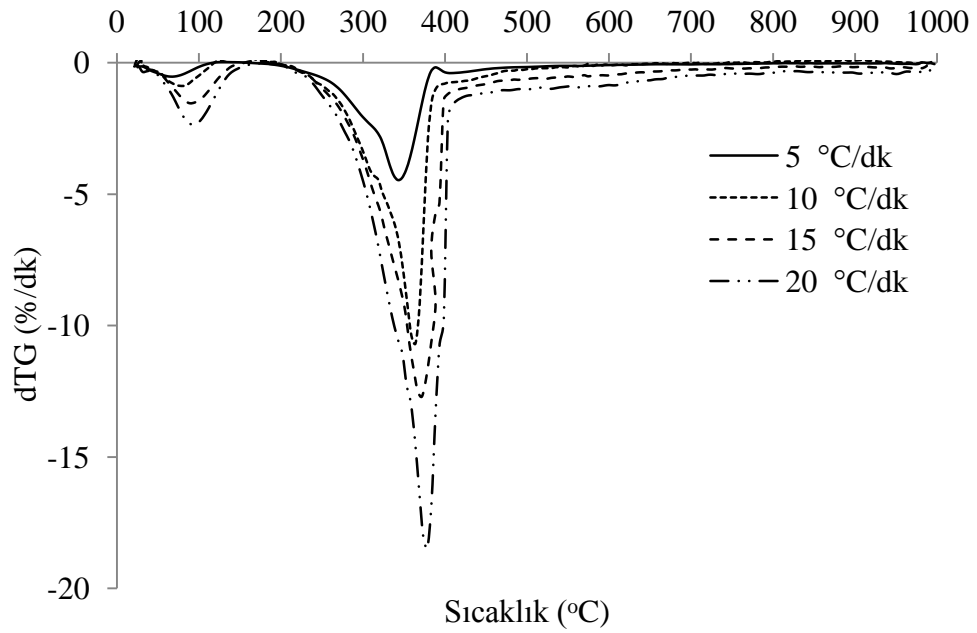
6.3.2. Çam ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler

Şekil 6.53 ve Şekil 6.54'de çam ağacı talaşına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG ve dTG eğrileri verilmiştir. Isıl bozunma bölgesine ait karakteristik özellikler ise Çizelge 6.53'de verilmiştir. Isıtma hızına göre elde edilen karakteristik özellikler incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça, aktif piroliz bölgesinin başladığı ve sonlandığı sıcaklıkların daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. En fazla kütle kaybının yaşandığı sıcaklık ve en yüksek kütle kaybı değeri de ısıtma hızı arttıkça artmaktadır. Kim vd. (2013) yaptıkları çalışmada ısıl bozunma hızının ısıtma hızı ile artıyor olmasını, itici kuvvet olan ısıtma hızının daha yüksek olmasıyla birlikte anlık ısı enerjisinin daha yüksek olması ile açıklamaktadırlar.



Şekil 6.53. Çam ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

Çam ağacı talaşına KAS ve OFW metotlarına göre uygulanan kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında 0,1'den 0,8'e kadar değişen dönüşüm değerlerinde oluşturulan $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği ve $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ grafiği sırasıyla Şekil 6.55 ve Şekil 6.56'da verilmiştir.

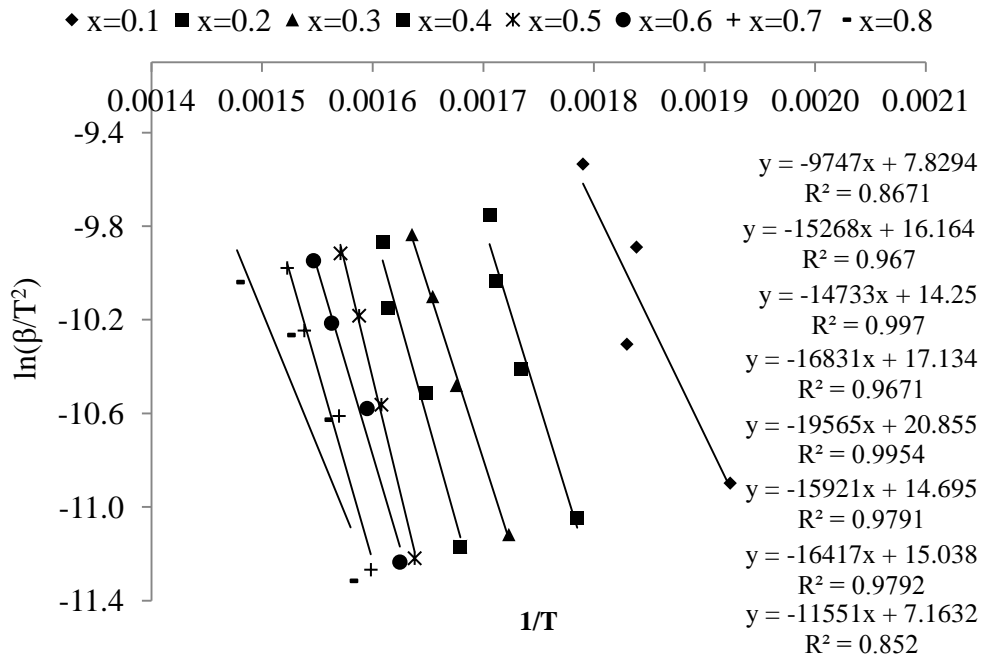


Şekil 6.54. Çam ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.

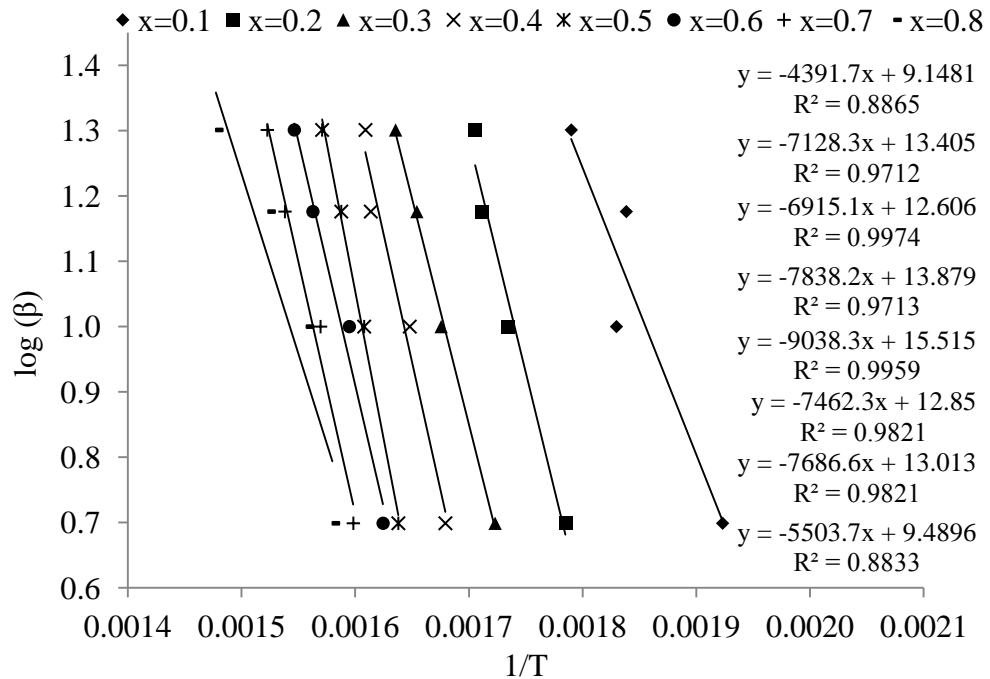
Çizelge 6.53. Çam ağacı talaşının farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	175	182	183	222
T_f (°C)	790	793	798	807
T_{max} (°C)	337	356	366	378
W_{max} (%/dk)	-4,28	-10,71	-12,51	-18,47
Kütle kaybı (%)	78,17	71,98	78,82	85,67

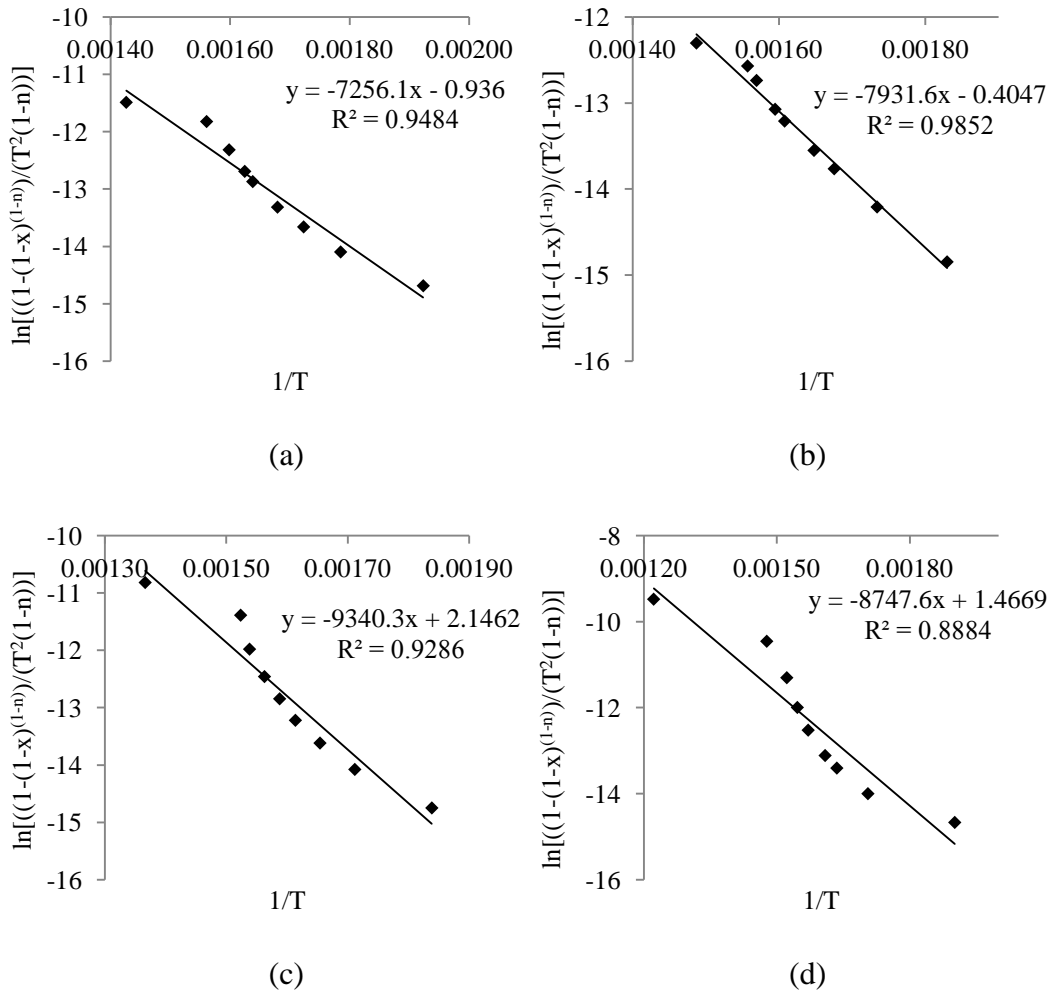
Dönüşüm değerlerinin 0,1'in altında olduğu ve 0,8'in üzerinde olduğu reaksiyonlar için korelasyon katsayısı düşük olduğundan dolayı kinetik parametreler hesaplanırken sadece 0,1-0,8 dönüşüm aralığındaki değerler dikkate alınmıştır. Çam ağacı talaşının ısıl bozunma sürecindeki pre-eksponansiyel faktör ve reaksiyon derecesi değerleri ise CR metoduna göre hesaplanmıştır. CR metodu için farklı ısıtma hızlarında çizilen $1/T - \ln[(1 - (1 - x)^{(1-n)})/(T^2(1 - n))]$ grafikleri Şekil 6.57'de verilmiştir.



Şekil 6.55. Çam ağacı talaşına uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.



Şekil 6.56. Çam ağacı talaşına uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.



Şekil 6.57. Çam ağacı talaşına uygulanan CR metodu için (a) 5°C/dk, (b) 10°C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[(1 - (1 - x)^{(1-n)}) / (T^2(1 - n))]$ grafikleri.

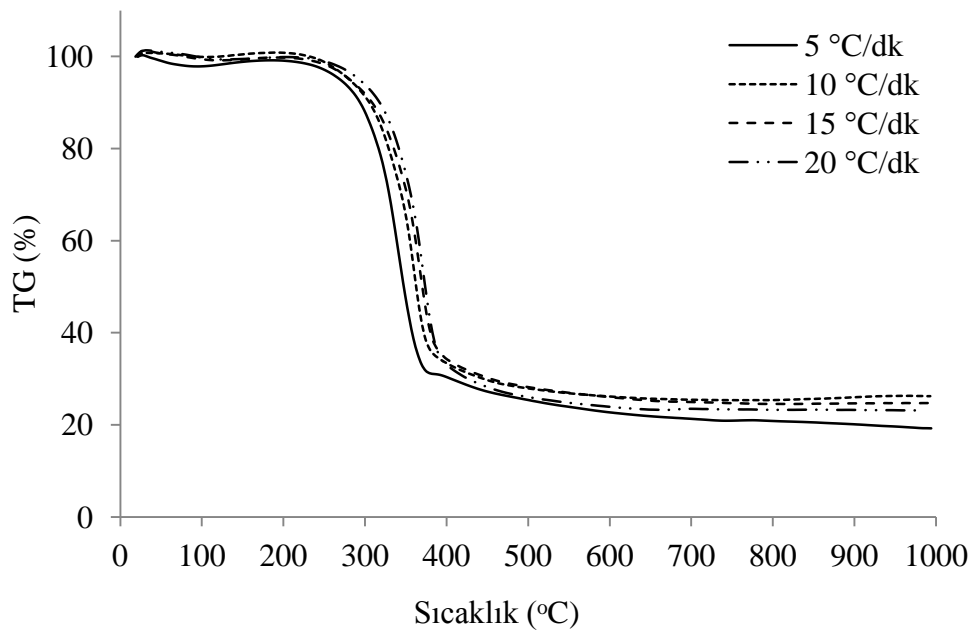
Çam ağacı talaşının piroliz reaksiyonlarına ait kinetik parametre değerleri Çizelge 6.54'de verilmiştir. Çam ağacı talaşının ısıl bozunması için gerekli olan aktivasyon enerjisi dönüşüm arttıkça artmaya devam etmektedir ve dönüşüm değeri 0,5 olduğunda en yüksek değerine ulaşmaktadır. Dönüşüm değıştikçe aktivasyon enerjisinin değışiyor olması piroliz reaksiyonları boyunca gerçekleşen reaksiyonların mekanizma ve reaksiyon derecelerinin değışmesi ile açıklanmaktadır (Damartzis vd., 2011). Çam ağacı talaşının piroliz reaksiyonları için ortalama reaksiyon derecesi 1,9 olarak hesaplanmıştır ve pre-eksponansiyel faktör değeri ise $1,9 \times 10^7$ ve $2,5 \times 10^9$ (dk^{-1}) değeri arasında değışmektedir.

Çizelge 6.54. Çam ağacı talaşının piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri.

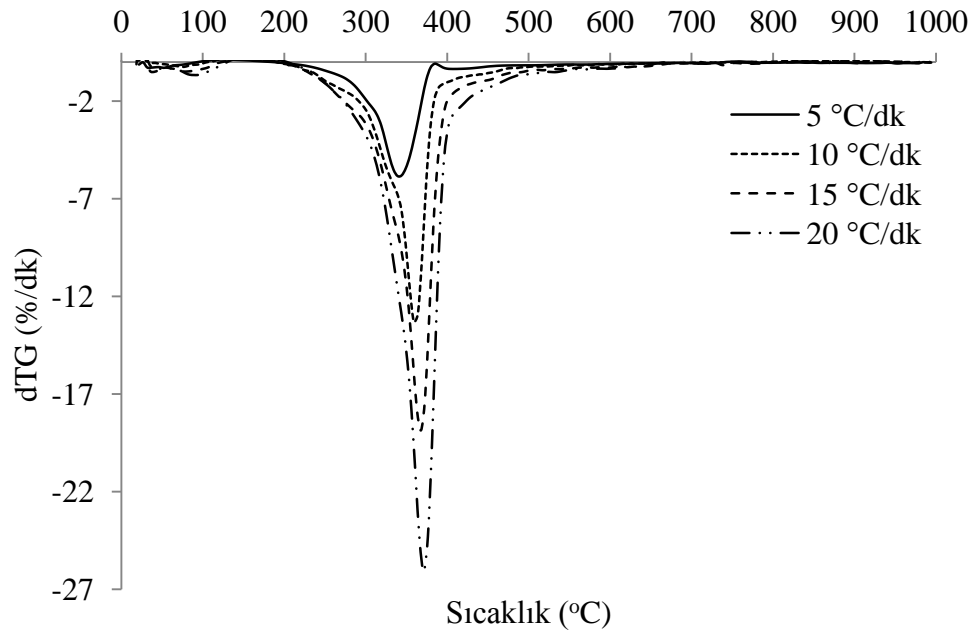
x	$\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/dk}$				$\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C/dk}$				$\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/dk}$				$\beta = 20 \text{ } ^\circ\text{C/dk}$			
	KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW	
	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)
0,1	81,03	1,9E+7	79,89	1,9E+7	81,03	6,5E+7	79,89	6,4E+7	81,03	1,3E+9	79,89	1,2E+9	81,03	8,5E+8	79,89	8,3E+8
0,2	126,93	3,0E+7	129,68	3,1E+7	126,93	1,0E+8	129,68	1,0E+8	126,93	2,0E+9	129,68	2,0E+9	126,93	1,3E+9	129,68	1,4E+9
0,3	122,49	2,9E+7	125,80	3,0E+7	122,49	9,8E+7	125,80	1,0E+8	122,49	1,9E+9	125,80	1,9E+9	122,49	1,3E+9	125,80	1,3E+9
0,4	139,93	3,3E+7	142,59	3,4E+7	139,93	1,1E+8	142,59	1,1E+8	139,93	2,2E+9	142,59	2,2E+9	139,93	1,5E+9	142,59	1,5E+9
0,5	162,66	3,8E+7	164,43	3,9E+7	162,66	1,3E+8	164,43	1,3E+8	162,66	2,5E+9	164,43	2,5E+9	162,66	1,7E+9	164,43	1,7E+9
0,6	132,36	3,1E+7	135,75	3,2E+7	132,36	1,1E+8	135,75	1,1E+8	132,36	2,0E+9	135,75	2,1E+9	132,36	1,4E+9	135,75	1,4E+9
0,7	136,49	3,2E+7	139,83	3,3E+7	136,49	1,1E+8	139,83	1,1E+8	136,49	2,1E+9	139,83	2,2E+9	136,49	1,4E+9	139,83	1,5E+9
0,8	96,03	2,3E+7	100,12	2,4E+7	96,03	7,7E+7	100,12	8,0E+7	96,03	1,5E+9	100,12	1,5E+9	96,03	1,0E+9	100,12	1,0E+9

6.3.2.1. Asit ile ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler

Şekil 6.58 ve Şekil 6.59’da 1M-Çam örneğine ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG ve dTG eğrileri verilmiştir. Isıl bozunma bölgesine ait karakteristik özellikler ise Çizelge 6.55’de verilmiştir. Isıtma hızının artması karakteristik özelliklerin daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olurken, toplam kütle kaybında çok önemli değişiklikler gözlenmemiştir. 5 °C/dk ısıtma hızında toplam kütle kaybı 212-403 °C sıcaklık aralığında %68,92 iken 20 °C/dk ısıtma hızında toplam kütle kaybı 235-416 °C sıcaklık aralığında %68,60 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak ısıtma hızının değişmesi oluşan uçucu bileşen oranı üzerinde etkili bir parametre olmadığı belirlenmiştir (Ceylan ve Topçu, 2014).



Şekil 6.58. 1M-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

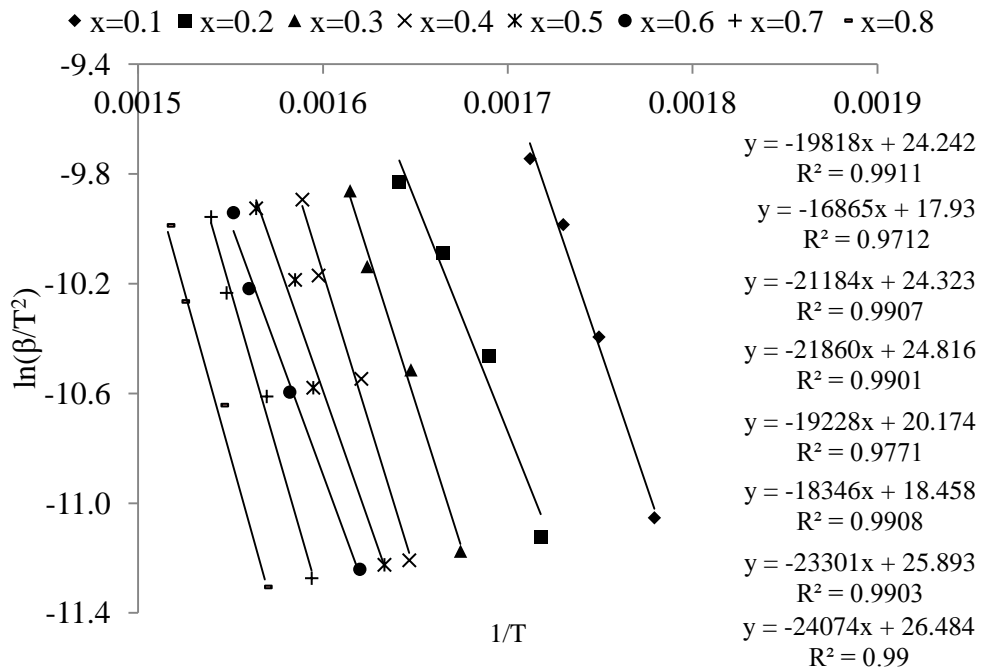


Şekil 6.59. 1M-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.

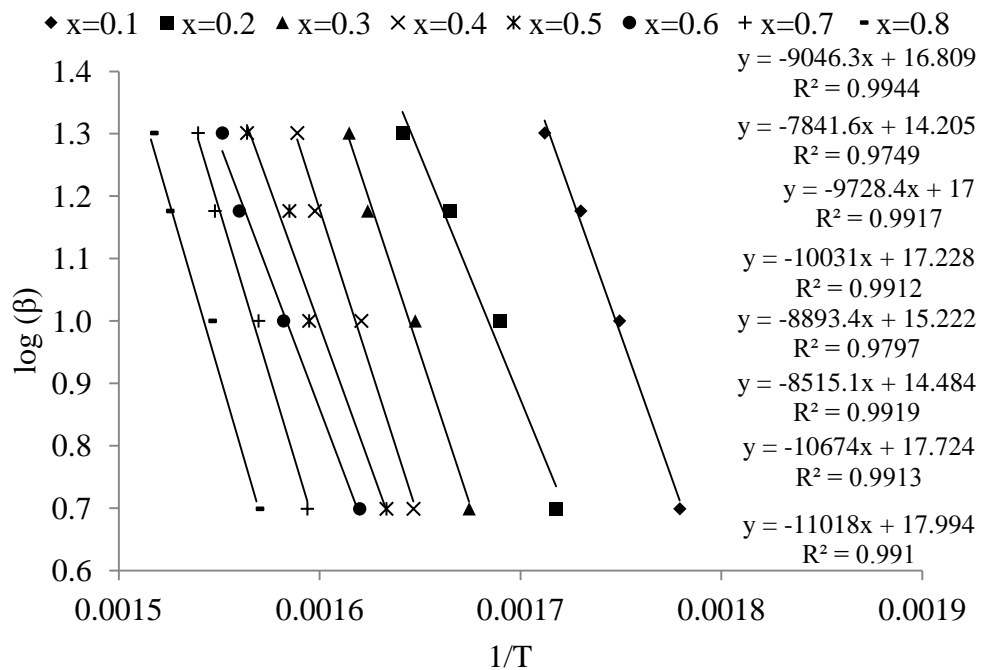
Çizelge 6.55. 1M-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	212	217	229	235
T_f (°C)	403	409	412	416
T_{max} (°C)	339	358	356	371
W_{max} (%/dk)	-5,80	-13,29	-17,80	-26,08
Kütle kaybı (%)	68,92	73,80	66,42	68,60

1M-Çam örneğine KAS ve OFW metotlarına göre uygulanan kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında korelasyon katsayısı değerinin yüksek olduğu 0,1'den 0,8'e kadar değişen dönüşüm değerlerinde oluşturulan $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği ve $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ grafiği sırasıyla Şekil 6.60 ve Şekil 6.61'de verilmiştir.

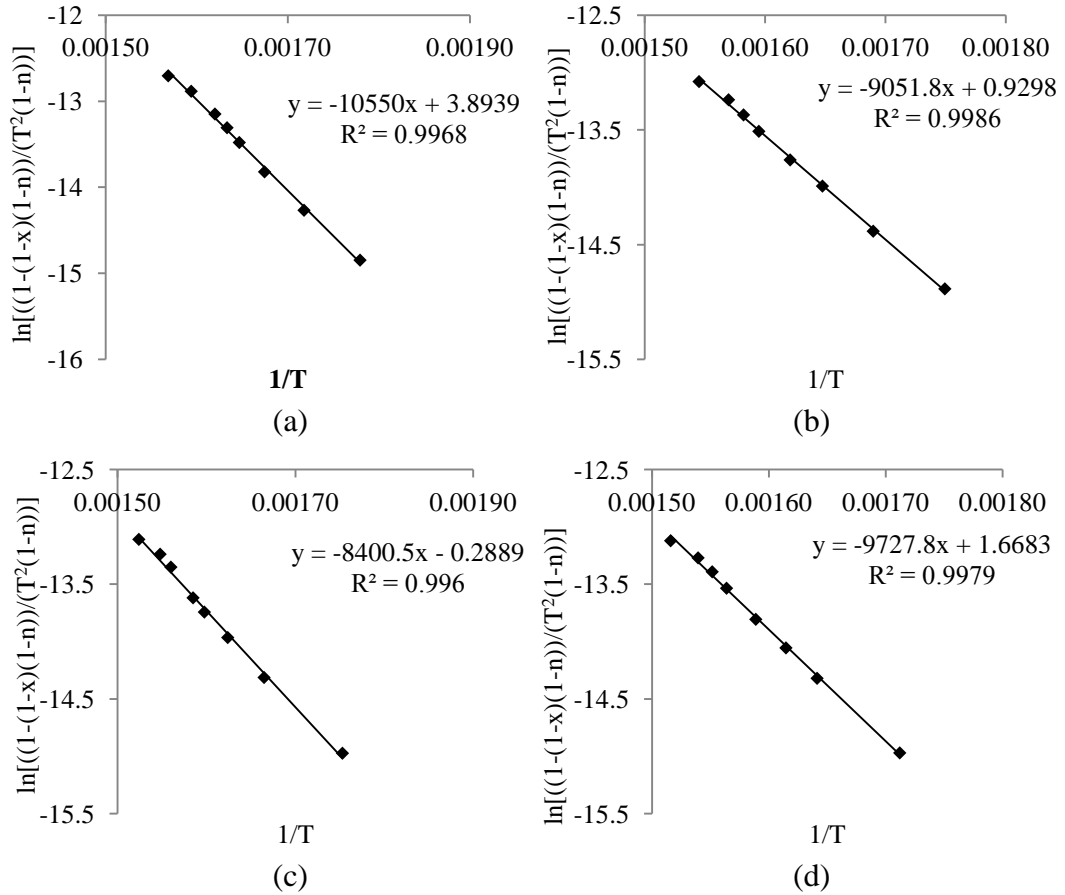


Şekil 6.60. 1M-Çam örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.



Şekil 6.61. 1M-Çam örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.

1M-Çam örneğinin ısıl bozunma sürecindeki pre-eksponansiyel faktör ve reaksiyon derecesi değerlerini CR metoduna göre hesaplamak için farklı ısıtma hızlarında çizilen $1/T - \ln[(1 - (1 - x)^{(1-n)})/(T^2(1 - n))]$ grafikleri Şekil 6.62’de verilmiştir. KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi, pre-eksponansiyel faktör ve R^2 değerleri ise Çizelge 6.56’da verilmiştir. 1M-Çam örneğinin piroliz reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli olan ortalama aktivasyon enerjisi KAS metodundan 171,14 kJ/mol ve OFW metodundan 172,25 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. CR metoduna göre hesaplanan ortalama reaksiyon derecesi 0,1 ve pre-eksponansiyel faktör ise $1,9 \times 10^8 - 5,9 \times 10^9$ değerleri arasında bulunmuştur. Asidik ön işlem uygulanmasıyla azalan reaksiyon derecesi piroliz reaksiyonları için gerekli olan aktivasyon enerjisinin artmasına sebep olmuştur (Yiın vd., 2018).



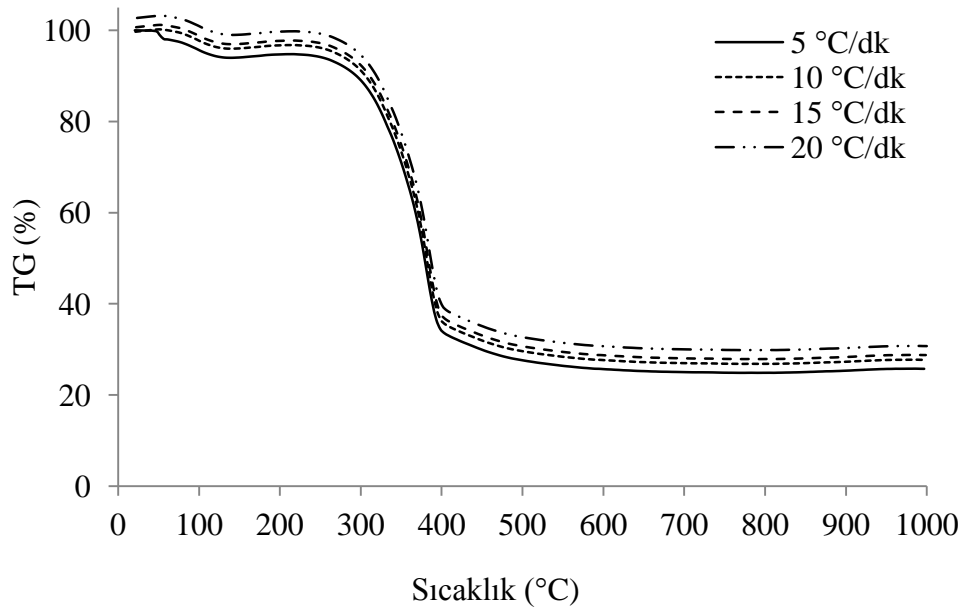
Şekil 6.62. 1M-Çam örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5°C/dk, (b) 10°C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[(1 - (1 - x)^{(1-n)})/(T^2(1 - n))]$ grafikleri.

Çizelge 6.56. 1M-Çam örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-ekspansiyel faktör değerleri.

x	$\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/dk$				$\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}/dk$				$\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}/dk$				$\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}/dk$			
	KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW	
	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)
0,1	164,76	4,9E+09	164,57	4,9E+9	164,76	5,0E+08	164,57	5,0E+8	164,76	2,2E+08	164,57	2,1E+09	164,76	1,0E+9	164,57	2,1E+9
0,2	140,21	4,1E+09	142,65	4,2E+9	140,21	4,3E+08	142,65	4,3E+8	140,21	1,9E+08	142,65	1,8E+09	140,21	1,6E+9	142,65	1,8E+9
0,3	176,12	5,2E+09	176,98	5,2E+9	176,12	5,4E+08	176,98	5,4E+8	176,12	2,4E+08	176,98	2,2E+09	176,12	1,6E+9	176,98	2,3E+9
0,4	181,74	5,4E+09	182,49	5,4E+9	181,74	5,5E+08	182,49	5,6E+8	181,74	2,5E+08	182,49	2,3E+09	181,74	1,8E+9	182,49	2,3E+9
0,5	159,86	4,7E+09	161,79	4,8E+9	159,86	4,9E+08	161,79	4,9E+8	159,86	2,2E+08	161,79	2,0E+09	159,86	2,1E+9	161,79	2,1E+9
0,6	152,52	4,5E+09	154,91	4,6E+9	152,52	4,6E+08	154,91	4,7E+8	152,52	2,1E+08	154,91	1,9E+09	152,52	1,7E+9	154,91	2,0E+9
0,7	193,72	5,7E+09	194,18	5,7E+9	193,72	5,9E+08	194,18	5,9E+8	193,72	2,6E+08	194,18	2,5E+09	193,72	1,7E+9	194,18	2,5E+9
0,8	200,15	5,9E+09	200,44	5,9E+9	200,15	6,1E+08	200,44	6,1E+8	200,15	2,7E+08	200,44	2,6E+09	200,15	1,2E+9	200,44	2,6E+9

6.3.2.2. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı için yapılan kinetik analizler

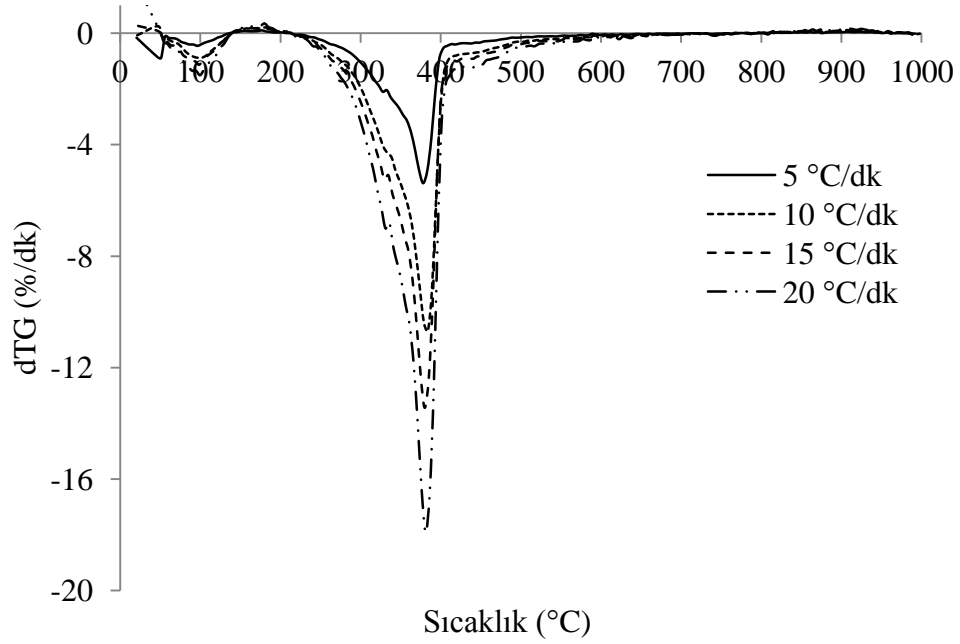
HT-Çam örneğine ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 6.63 ve Şekil 6.64'de ve bu eğrilerden belirlenen ısıl bozunma bölgesine ait karakteristik özellikler ise Çizelge 6.57'de verilmiştir. Isıtma hızının artırılması ile daha yüksek sıcaklıklara kayan T_i , T_{max} ve T_f değerlerinin yanı sıra reaksiyonlar sonucunda elde edilen uçucu bileşenlerin oranı değişmediği için toplam kütle kaybı değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 6.63. HT-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

HT-Çam örneğine KAS ve OFW metodlarına göre uygulanan kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında 0,1'den 0,8'e kadar değişen dönüşüm değerlerinde oluşturulan $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği ve $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ grafiği sırasıyla Şekil 6.65 ve Şekil 6.66'da verilmiştir. HT-Çam örneğinin ısıl bozunma sürecindeki pre-eksponansiyel faktör ve reaksiyon derecesi değerleri ise CR metoduna göre hesaplanmıştır. CR metodu için 5, 10, 15 ve 20 °C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında çizilen $1/T - \ln\left[\frac{1 - (1 - x)^{(1-n)}}{T^2(1 - n)}\right]$ grafikleri Şekil 6.67'de verilmiştir.

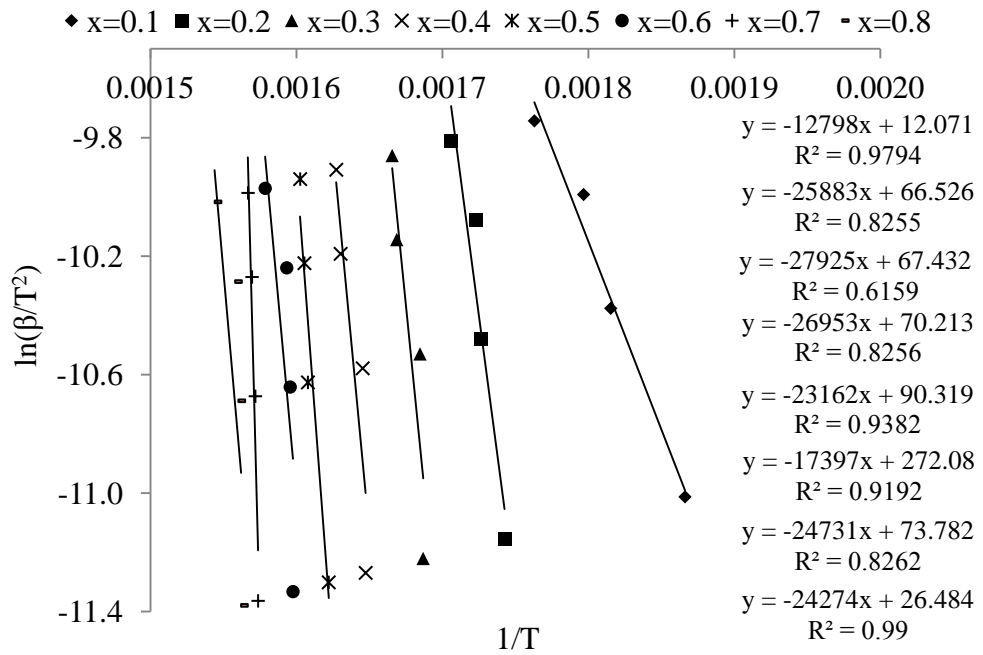
KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri ise Çizelge 6.58’de verilmiştir.



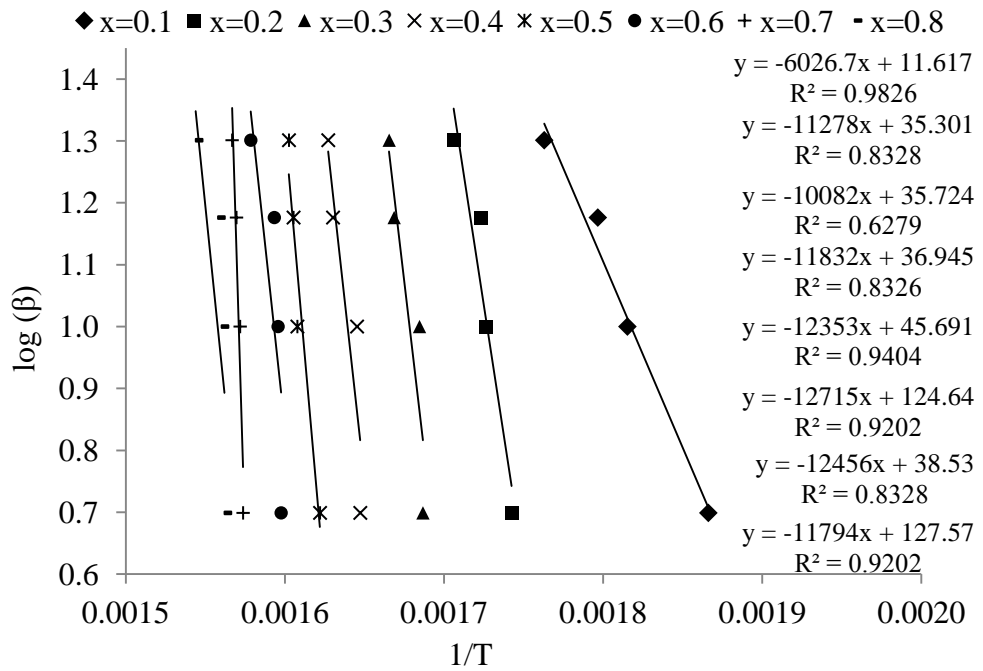
Şekil 6.64. HT-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.

Çizelge 6.57. HT-Çam örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.

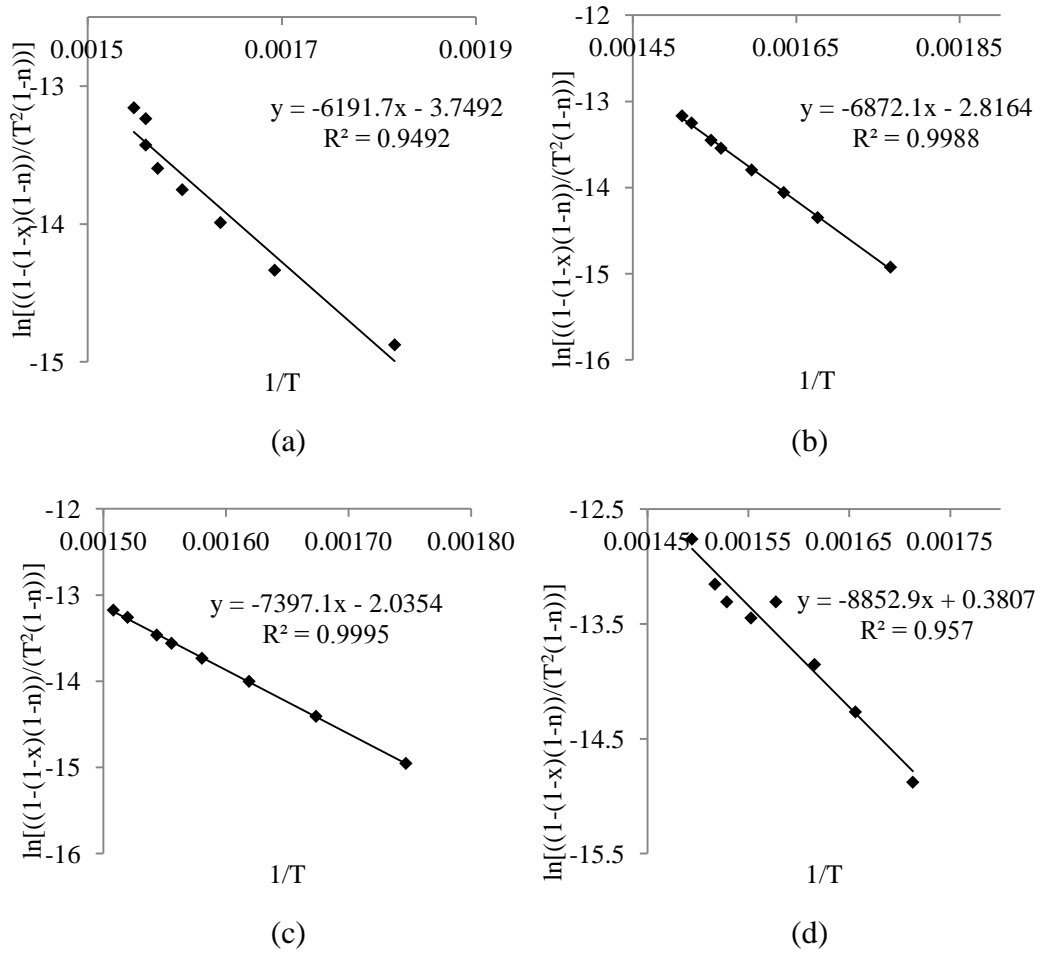
Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	230	248	259	260
T_f (°C)	399	404	407	419
T_{max} (°C)	373	384	374	381
W_{max} (%/dk)	-4,92	-12,34	-12,30	-17,93
Kütle kaybı (%)	60,19	61,28	60,74	61,58



Şekil 6.65. HT-Çam örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.



Şekil 6.66. HT-Çam örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.



Şekil 6.67. HT-Çam örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5 °C/dk, (b) 10 °C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln\left[\frac{1-(1-x)^{(1-n)}}{T^2(1-n)}\right]$ grafikleri.

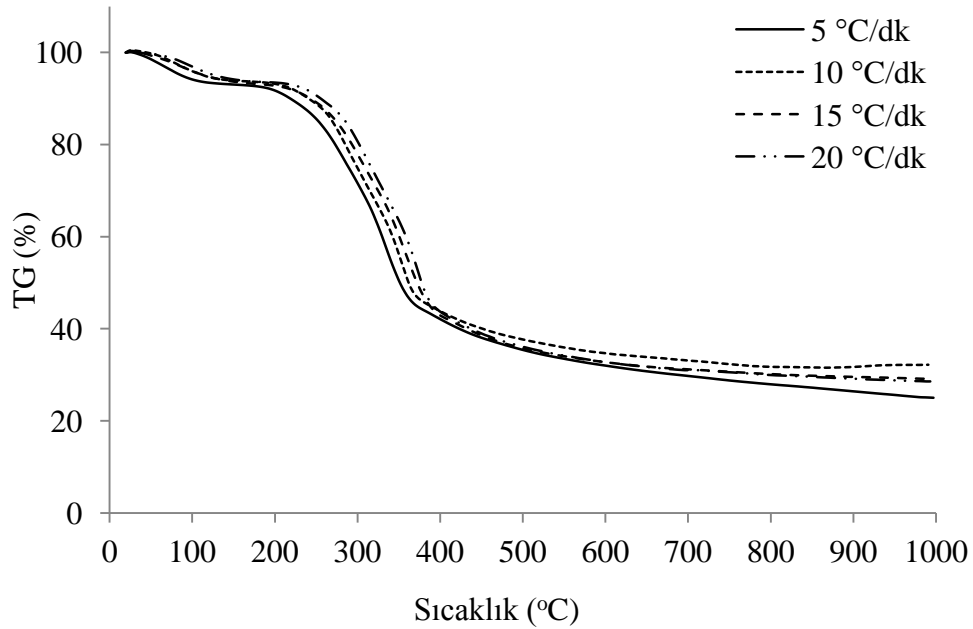
KAS ve OFW metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjilerinin her bir dönüşüm değerinde değişiyor olması biyokütlenin farklı karmaşık yapılar ve bu yapılarında farklı ısıl bozunma karakteristiklerine sahip olması ile açıklanabilir. Dönüşüm değerinin 0,1 ve 0,2 olduğu zamanlarda elde edilen en düşük aktivasyon enerjisi değeri hemiselülozun uçuculaşması sürecinde zayıf bağlarının kırılması ile elde edilmektedir. Zayıf bağlar kırıldıktan sonra düz zincir yapısındaki bağların kırılmaya başlaması ile reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi artmaktadır (Ma, vd., 2015; Zhang, vd., 2016). KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi, reaksiyon derecesi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri sırası ile 190,31 kJ/mol, 201,33 kJ/mol, 0,2 ve $2,5 \times 10^6$ - $2,5 \times 10^8$ dk⁻¹ aralığında bulunmuştur.

Çizelge 6.58. HT-Çam örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-ekspansiyel faktör değerleri.

x	$\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$			
	KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW	
	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)
0,1	106,40	1,2E+08	109,64	1,2E+08	106,40	4,3E+06	109,64	4,5E+06	106,40	2,5E+06	109,64	2,6E+06	106,40	6,7E+06	109,64	6,9E+06
0,2	215,19	2,4E+08	205,17	2,3E+08	215,19	8,8E+06	205,17	8,4E+06	215,19	5,1E+06	205,17	4,9E+06	215,19	1,4E+07	205,17	1,3E+07
0,3	232,16	2,5E+08	183,41	2,0E+08	232,16	9,4E+06	183,41	7,5E+06	232,16	5,5E+06	183,41	4,4E+06	232,16	1,5E+07	183,41	1,2E+07
0,4	224,08	2,5E+08	215,25	2,4E+08	224,08	9,1E+06	215,25	8,8E+06	224,08	5,3E+06	215,25	5,1E+06	224,08	1,4E+07	215,25	1,4E+07
0,5	192,56	2,1E+08	224,73	2,5E+08	192,56	7,8E+06	224,73	9,1E+06	192,56	4,6E+06	224,73	5,4E+06	192,56	1,2E+07	224,73	1,4E+07
0,6	144,63	1,6E+08	231,31	2,5E+08	144,63	5,9E+06	231,31	9,4E+06	144,63	3,5E+06	231,31	5,5E+06	144,63	9,1E+06	231,31	1,5E+07
0,7	205,61	2,3E+08	226,60	2,5E+08	205,61	8,4E+06	226,60	9,2E+06	205,61	4,9E+06	226,60	5,4E+06	205,61	1,3E+07	226,60	1,4E+07
0,8	201,81	2,2E+08	214,56	2,4E+08	201,81	8,2E+06	214,56	8,7E+06	201,81	4,8E+06	214,56	5,1E+06	201,81	1,3E+07	214,56	1,4E+07

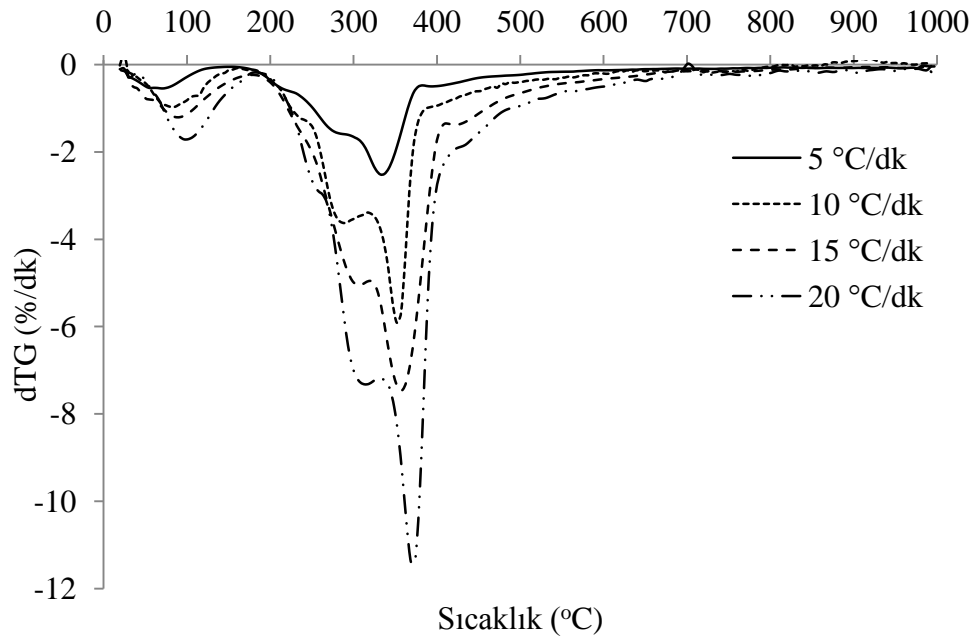
6.3.3. Fındık kabuğu için yapılan kinetik analizler

Fındık kabuğunun farklı ısıtma hızlarında 25 °C'den 1000 °C'ye kadar ısıtılması ile elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 6.68 ve Şekil 6.69'da ve ısıl bozunma eğrisine ait karakteristik özellikleri ise Çizelge 6.59'da verilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan diğer biyoküteller gibi fındık kabuğunun ısıl bozunma davranışı da ısıtma hızı arttıkça değişmemiştir fakat bu süreç daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. Piroлиз reaksiyonları süresince gerçekleşen toplam kütle kaybı ısıtma hızının artması ile kayda değer bir şekilde değişmemekle birlikte 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk ve 20 °C/dk ısıtma hızları için sırası ile %44,04, %45,83, %46,17 ve %48,48 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.68. Fındık kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

Fındık kabuğuna KAS ve OFW metotlarına göre uygulanan kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında 0,1'den 0,8'e kadar değişen dönüşüm değerlerinde oluşturulan $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği ve $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ grafiği sırasıyla Şekil 6.70 ve Şekil 6.71'de verilmiştir. 0,1'den daha düşük ve 0,8'den daha yüksek dönüşüm değerlerinde korelasyon değeri düşük olduğu için hesaplamalar dönüşümün 0,1-0,8 olduğu aralıkta yapılmıştır.

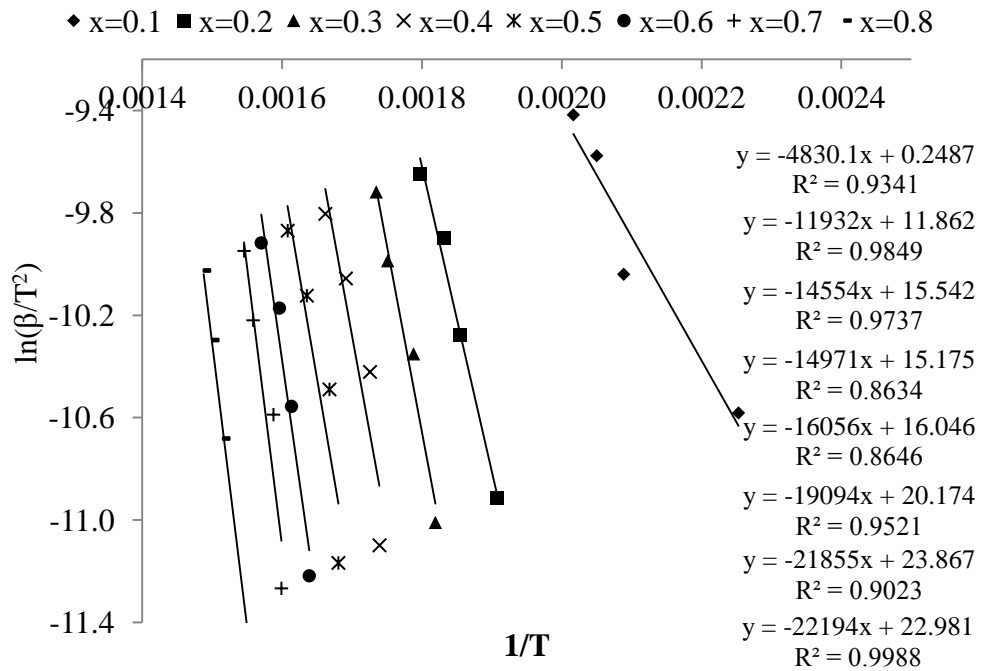


Şekil 6.69. Fındık kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.

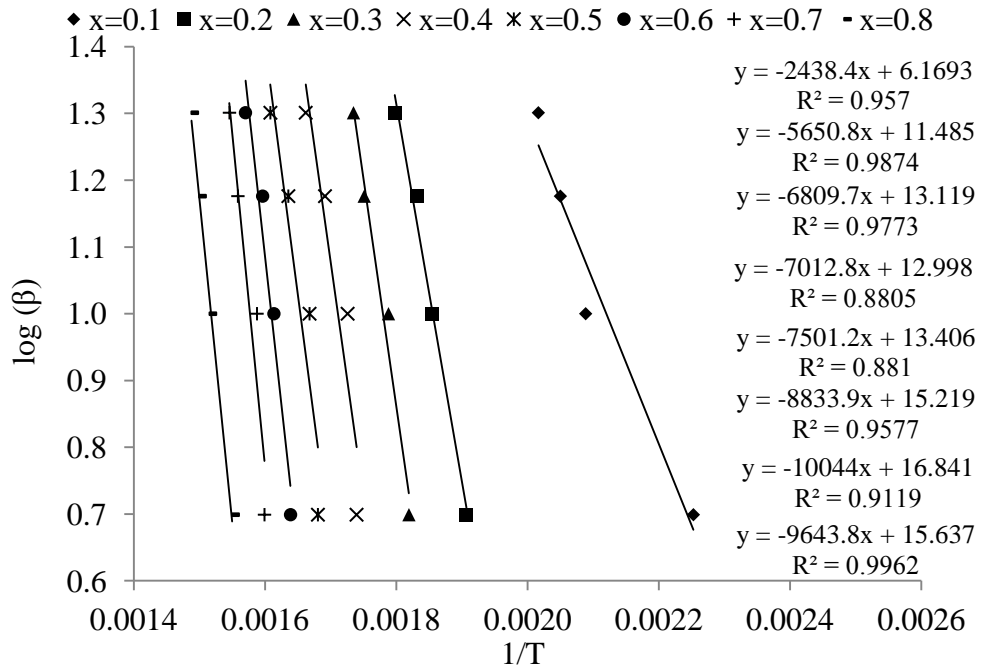
Çizelge 6.59. Fındık kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	202	210	214	221
T_f (°C)	359	370	381	390
T_{max} (°C)	332	346	358	369
W_{max} (%/dk)	-2,51	-5,90	-7,45	-11,40
Kütle kaybı (%)	44,04	45,83	46,17	48,48

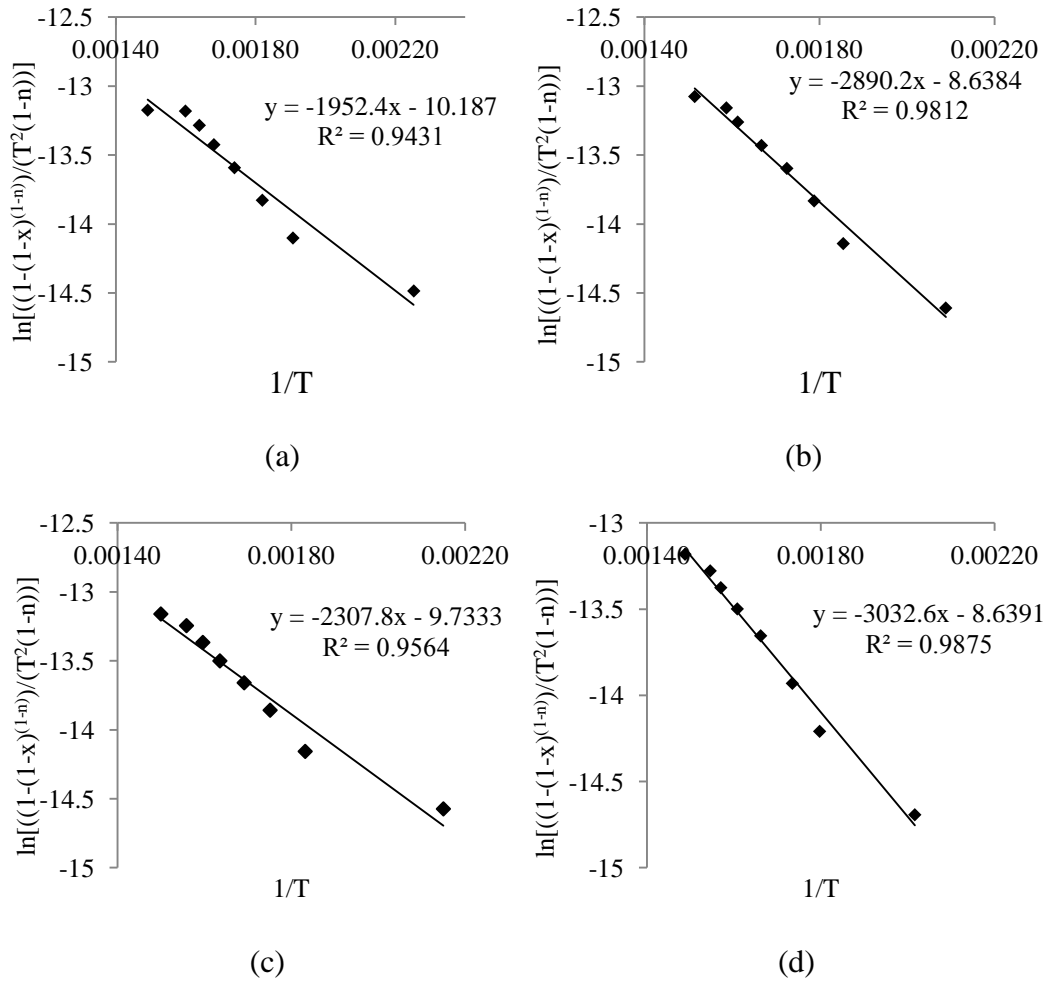
Fındık kabuğunun ısıl bozunma sürecindeki reaksiyon derecesi CR metoduna göre hesaplanmıştır. CR metodu için 5, 10, 15 ve 20 °C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında çizilen $1/T - \ln[(1 - (1 - x)^{(1-n)})/(T^2(1 - n))]$ grafikleri Şekil 6.72’de verilmiştir. KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri ise Çizelge 6.60’da verilmiştir.



Şekil 6.70. Fındık kabuğu örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.



Şekil 6.71. Fındık kabuğu örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.



Şekil 6.72. Fındık kabuğu örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5°C/dk, (b) 10°C/dk, (c) 15°C/dk ve (d) 20°C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln\left[\frac{(1-(1-x)^{(1-n)})}{T^2(1-n)}\right]$ grafikleri.

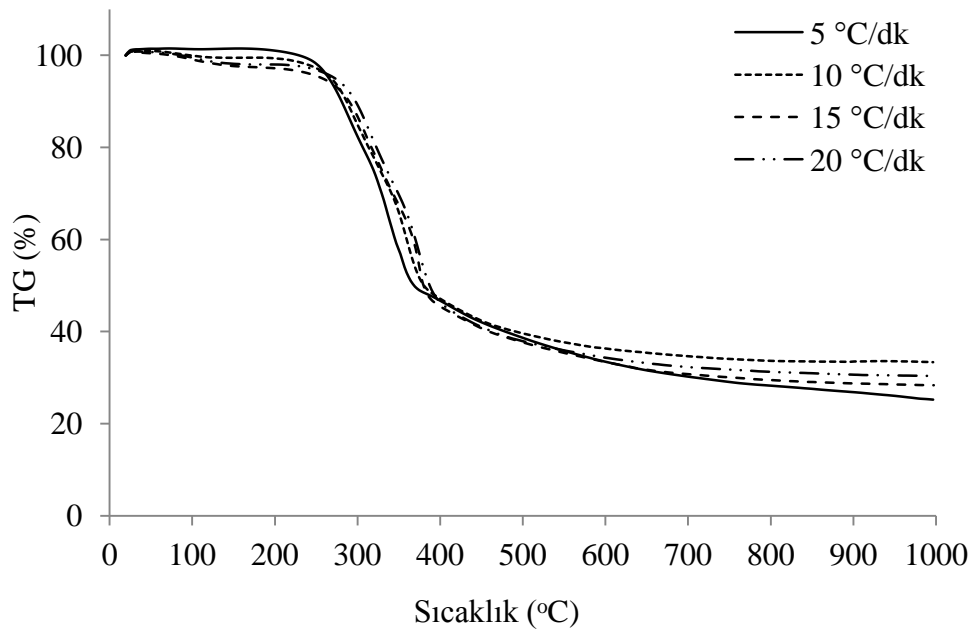
Fındık kabuğu örneğinin piroliz reaksiyonları için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri KAS ve OFW metotlarına göre sırası ile 157,78 kJ/mol ve 159,53 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hesaplanan değerlerin birbirine yakın çıkması, metotların güvenilirliğini ve uygulanabilirliğini doğrulamaktadır. Dönüşüm değerlerine karşılık aktivasyon enerjisi değerleri incelendiğinde dönüşüm 0,2-0,6 aralığında değişirken aktivasyon enerjisi bu aralıkta çok fazla değişmemektedir. Dönüşümün 0,6 değerinden sonra ise aktivasyon enerjisinde hızlı bir artış görülmüştür. Bu sonuç selüloz ve hemiselülozun depolimerizasyon reaksiyonlarının bu aralıkta tamamlandığını ve lignin bozunma reaksiyonlarının başladığını göstermektedir (Tran, vd., 2013; Zheng, vd., 2012). Fındık kabuğunun piroliz reaksiyonları için CR metodundan hesaplanan reaksiyon derecesi 0,4 olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.60. Fındık kabuğunun piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve ve pre-ekspansiyonel faktör değerleri.

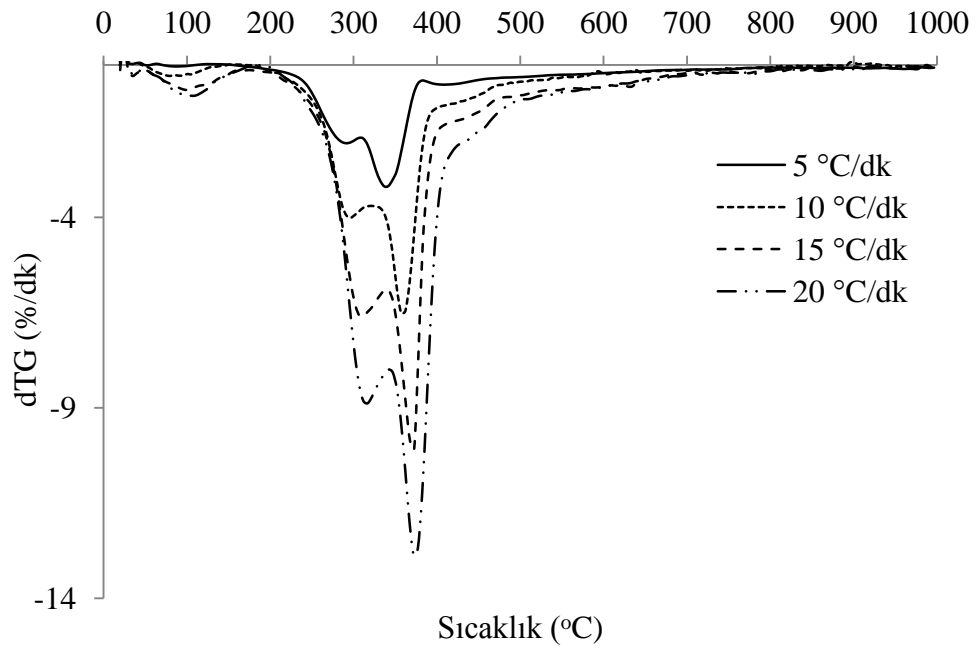
x	$\beta= 5\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta= 10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta= 15\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta= 20\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$			
	KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW	
	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)
0,1	141,67	3,2E+03	143,07	3,2E+03	141,67	3,0E+04	143,07	3,0E+04	141,67	1,5E+04	143,07	1,5E+04	141,67	6,0E+04	143,07	6,1E+04
0,2	172,10	3,9E+03	172,63	3,9E+03	172,09	3,7E+04	172,63	3,7E+04	172,10	1,8E+04	172,63	1,8E+04	172,10	7,3E+04	172,63	7,4E+04
0,3	146,50	3,3E+03	148,59	3,4E+03	146,50	3,1E+04	148,59	3,2E+04	146,50	1,6E+04	148,59	1,6E+04	146,50	6,2E+04	148,59	6,3E+04
0,4	176,93	4,0E+03	177,80	4,0E+03	176,93	3,8E+04	177,80	3,8E+04	176,93	1,9E+04	177,80	1,9E+04	176,93	7,5E+04	177,80	7,6E+04
0,5	161,44	3,7E+03	163,26	3,7E+03	161,44	3,4E+04	163,26	3,5E+04	161,44	1,7E+04	163,26	1,7E+04	161,44	6,9E+04	163,26	7,0E+04
0,6	133,71	3,0E+03	137,03	3,1E+03	133,71	2,8E+04	137,03	2,9E+04	133,71	1,4E+04	137,03	1,5E+04	133,71	5,7E+04	137,03	5,8E+04
0,7	162,41	3,7E+03	164,42	3,7E+03	162,41	3,5E+04	164,42	3,5E+04	162,41	1,7E+04	164,42	1,8E+04	162,41	6,9E+04	164,42	7,0E+04
0,8	167,52	3,8E+03	169,44	3,8E+03	167,52	3,6E+04	169,44	3,6E+04	167,52	1,8E+04	169,44	1,8E+04	167,52	7,1E+04	169,44	7,2E+04

6.3.3.1. Asit ile ön işlem uygulanmış fındık kabuğu için yapılan kinetik analizler

Fındık kabuğuna 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanması sonucu elde edilen 1M-Fındık kabuğu örneğine uygulanan termogravimetrik analiz eğrileri ve ısıl bozunmaya ait karakteristik özellikler Şekil 6.73, Şekil 6.74 ve Çizelge 6.61’de verilmiştir. Isıl bozunma sürecinde ısıtma hızı arttıkça 1M-Fındık örneğinin bozunma davranışı değişmezken, karakteristik özellikleri yüksek sıcaklık değerlerine doğru kaymaktadır. Bu durumda aynı kütle kaybını elde edebilmek için daha yüksek piroliz sıcaklığına ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Literatürde gerçekleştirilen bambu (Chen vd., 2014), kurutulmuş atık çamur (Liu vd., 2015), *phlomis bovei* biyokütlesi (Yahiaou vd., 2015) ve yağ üretimi tesisinden temin edilen atık biyokütlenin farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz deneylerinde de (Chen vd., 2015a) ısıl histerisis ya da ısıl gecikme olarak adlandırılan sıcaklık kaymaları belirlenmiştir.



Şekil 6.73. 1M-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

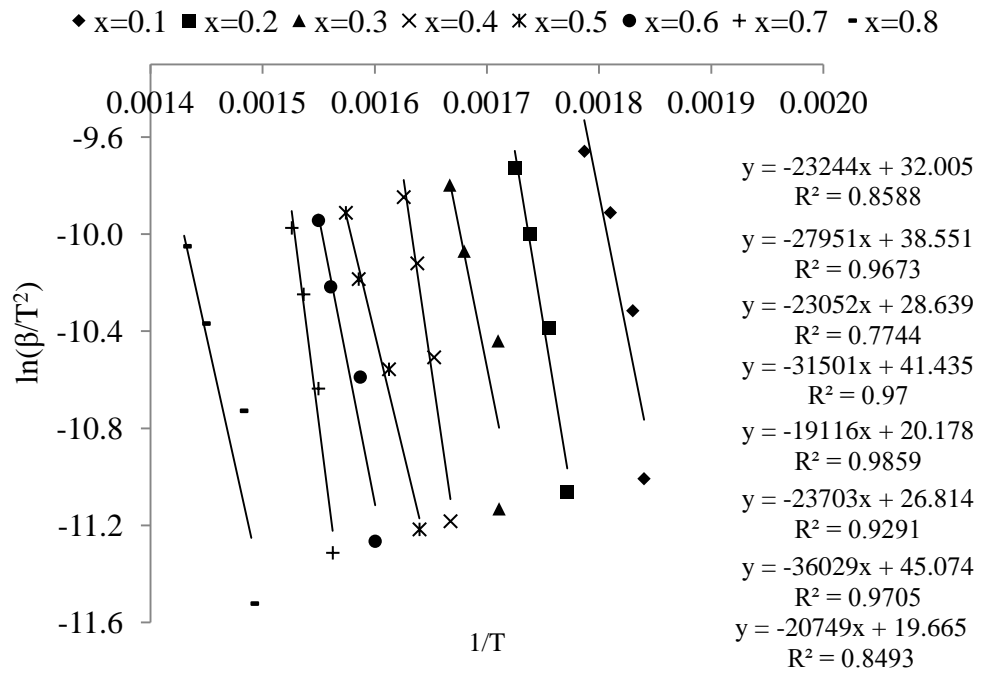


Şekil 6.74. 1M-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.

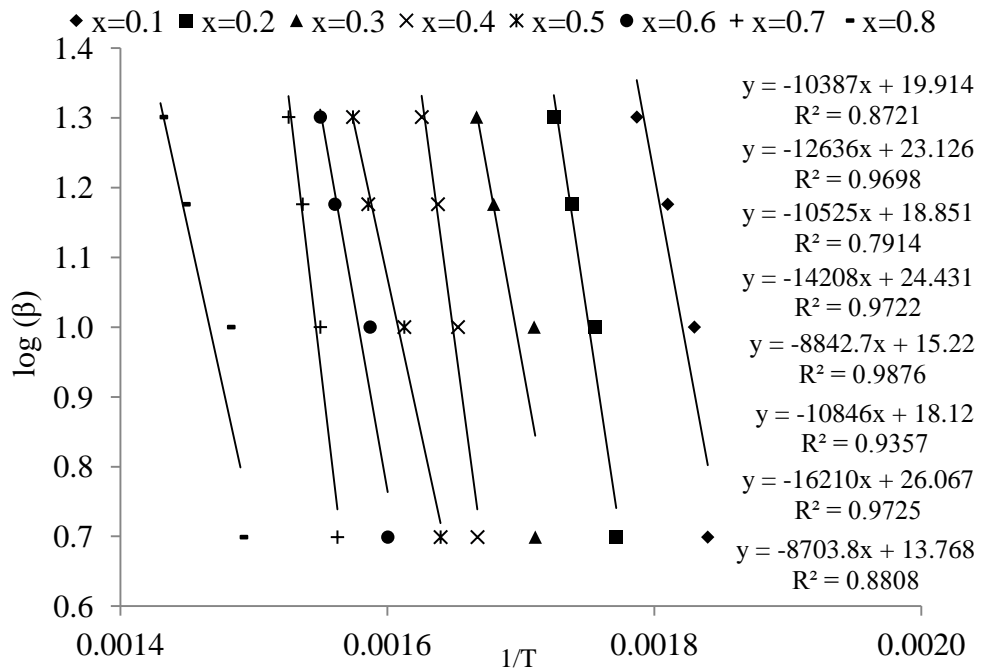
Çizelge 6.61. 1M-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	203	226	235	240
T_f (°C)	371	382	392	403
T_{max} (°C)	336	356	373	372
W_{max} (%/dk)	-3,17	-6,50	-10,07	-12,86
Kütle kaybı (%)	50,63	48,40	49,85	51,29

1M-Fındık örneğine KAS ve OFW metotlarına göre uygulanan kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında 0,1'den 0,8'e kadar değişen dönüşüm değerlerinde oluşturulan $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği ve $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ grafiği sırasıyla Şekil 6.75 ve Şekil 6.76'da verilmiştir.



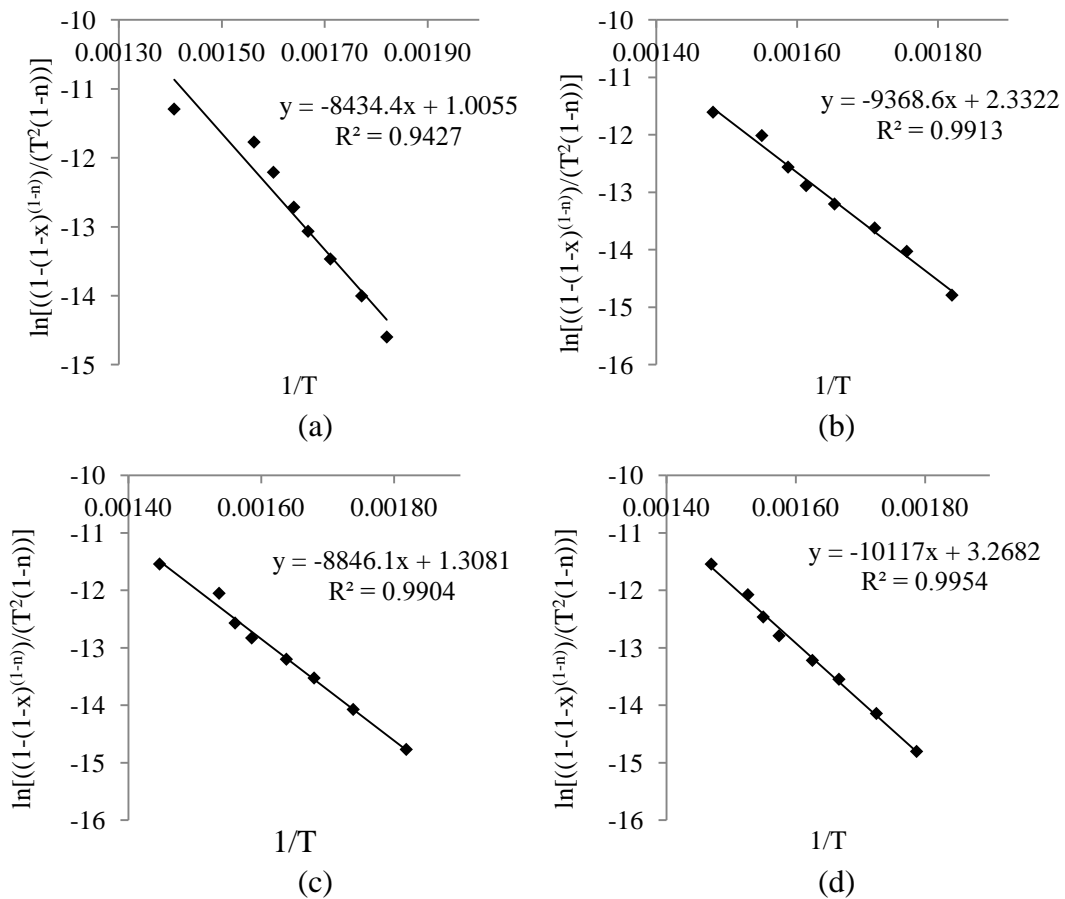
Şekil 6.75. 1M-Fındık örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.



Şekil 6.76. 1M-Fındık örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.

1M-Fındık örneğinin ısı bozunma sürecindeki reaksiyon derecesi CR metoduna göre hesaplanmıştır. CR metodu için 5, 10, 15 ve 20 °C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında çizilen $1/T - \ln[(1 - (1 - x)^{(1-n)})/(T^2(1 - n))]$ grafikleri Şekil 6.77’de verilmiştir. KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri ise Çizelge 6.62’de verilmiştir.

1M-Fındık örneğinin KAS ve OFW metotlarına göre piroliz reaksiyonları için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri sırası ile 213,40 kJ/mol ve 210,02 kJ/mol ve CR metodundan hesaplanan reaksiyon derecesi 0,1 olarak bulunmuştur. KAS ve OFW metotlarından elde edilen aktivasyon enerjileri kullanılarak farklı dönüşüm değerlerindeki pre-eksponansiyel faktör değerleri ise $2,7 \times 10^8$ ile $1,9 \times 10^{10}$ (dk^{-1}) aralığında değişmektedir.



Şekil 6.77. 1M-Fındık örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5 °C/dk, (b) 10 °C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln[(1 - (1 - x)^{(1-n)})/(T^2(1 - n))]$ grafikleri.

Dönüşüm değerinin 0,3 ve 0,4 olduğu sıcaklık aralığında 1M-Fındık örneği yapısında bulunan selüloz polimerizasyon derecesi azalarak ve molekülündeki zincir uzunluğu da kısalarak Broido-Shafizadeh kinetik modeline göre aktif selüloza dönüşmektedir (Broido ve Nelson, 1975). Bu dönüşüm sırasında gerekli olan ortalama aktivasyon enerjisi KAS metodundan 226,77 kJ/mol ve OFW metodundan ise 224,98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Düşük molekül ağırlıklı aktif selülozun bozunması için gerekli olan aktivasyon enerjisi önceki basamaklara göre daha az enerjiye gereksinim duymaktadır (Ma vd., 2015). Dönüşümün 0,5 olduğu bu basamakta gerekli olan aktivasyon enerjisi KAS metoduna göre 158,93 kJ/mol OFW metoduna göre ise 160,87 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

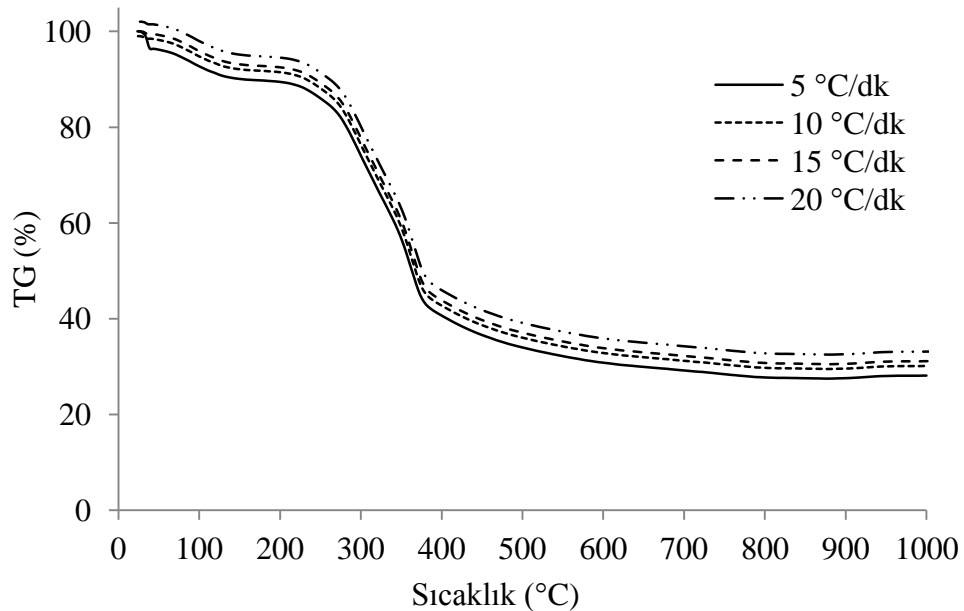
Dönüşümün 0,6'nin üzerine çıktığı sıcaklıklarda polimer zincirlerinin çapraz bağlanması ve polikondenzasyon reaksiyonları ile karbonca zengin yapılar oluşmaya başlamaktadır (Balogun, vd., 2014). Bu karbonizasyon aşaması da dönüşümün 0,7 olduğu sıcaklıkta aktivasyon enerjisi değerinin artmasına neden olmuştur (Zhang vd., 2016).

Çizelge 6.62. 1M-Fındık örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri.

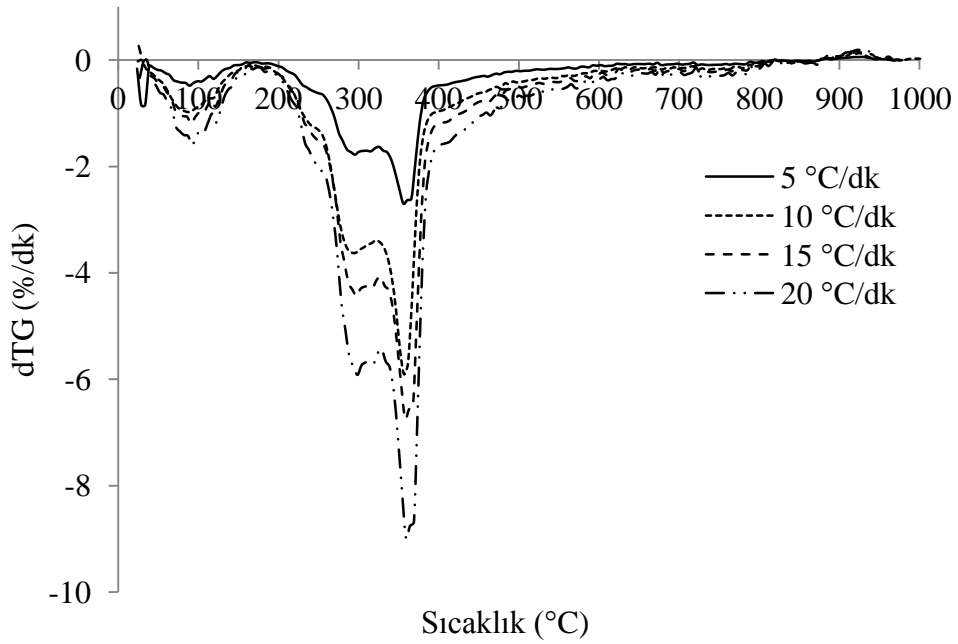
x	$\beta= 5\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta= 10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta= 15\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta= 20\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$			
	KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW	
	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)
0,1	193,25	3,3E+8	188,96	3,3E+8	193,25	2,4E+9	188,96	2,3E+9	193,25	1,3E+9	188,96	1,3E+9	193,25	1,2E+10	188,96	1,2E+10
0,2	232,38	4,0E+8	229,88	4,0E+8	232,38	2,9E+9	229,88	2,8E+9	232,38	1,6E+9	229,88	1,6E+9	232,38	1,5E+10	229,88	1,5E+10
0,3	191,65	3,3E+8	191,47	3,3E+8	191,65	2,4E+9	191,47	2,4E+9	191,65	1,3E+9	191,47	1,3E+9	191,65	1,2E+10	191,47	1,2E+10
0,4	261,89	4,5E+8	258,48	4,5E+8	261,89	3,2E+9	258,48	3,2E+9	261,89	1,7E+9	258,48	1,8E+9	261,89	1,7E+10	258,48	1,6E+10
0,5	158,93	2,7E+8	160,87	2,8E+8	158,93	2,0E+9	160,87	2,0E+9	158,93	1,1E+9	160,87	1,1E+9	158,93	1,0E+10	160,87	1,0E+10
0,6	197,06	3,4E+8	197,31	3,4E+8	197,06	2,4E+9	197,31	2,4E+9	197,06	1,3E+9	197,31	1,4E+9	197,06	1,2E+10	197,31	1,2E+10
0,7	299,54	5,2E+8	294,90	5,1E+8	299,54	3,7E+9	294,90	3,7E+9	299,54	2,0E+9	294,90	2,0E+9	299,54	1,9E+10	294,90	1,9E+10
0,8	172,50	3,0E+8	158,34	2,7E+8	172,50	2,1E+9	158,34	2,0E+9	172,50	1,2E+9	158,34	1,1E+9	172,50	1,1E+10	158,34	1,0E+10

6.3.3.2. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu için yapılan kinetik analizler

Fındık kabuğuna hidrotermal ön işlem uygulanması sonucu elde edilen HT-Fındık örneğine uygulanan termogravimetrik analiz eğrileri ve ısıl bozunmaya ait karakteristik özellikler Şekil 6.78, Şekil 6.79 ve Çizelge 6.63’de verilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan diğer tüm biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinde olduğu gibi piroliz reaksiyonları sırasında ısıtma hızı arttıkça ısıl histerisis sebebi ile HT-Fındık örneğinin de karakteristik sıcaklık değerleri daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. Isıtma hızı biyokütlenin pirolizini iki yönden etkilemektedir: (1) ısıtma hızının artmasıyla, örneklerin aynı piroliz sıcaklığına ulaşması için gerekli olan zaman kısalmış fakat bu durumda her bir sıcaklık aralığında oluşacak uçucu bileşenlerin oluşabilmesi için gerekli olan alıkonma süresi yetersizdir. Bu sebeple de bozunma sürecinin gerçekleşmesi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç doğar (Hu, vd., 2015; Chen, vd., 2015b). (2) Bununla birlikte, ısıtma hızındaki artış, biyokütle parçacıklarının yüzeyi ve iç kısmı arasında daha büyük bir sıcaklık farkı oluşmasına sebep olmaktadır ve itici kuvvet olan sıcaklık farkının daha yüksek olması toplam uçuculaşma sürecini kolaylaştırmaktadır (Chen, vd., 2015a).



Şekil 6.78. HT-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

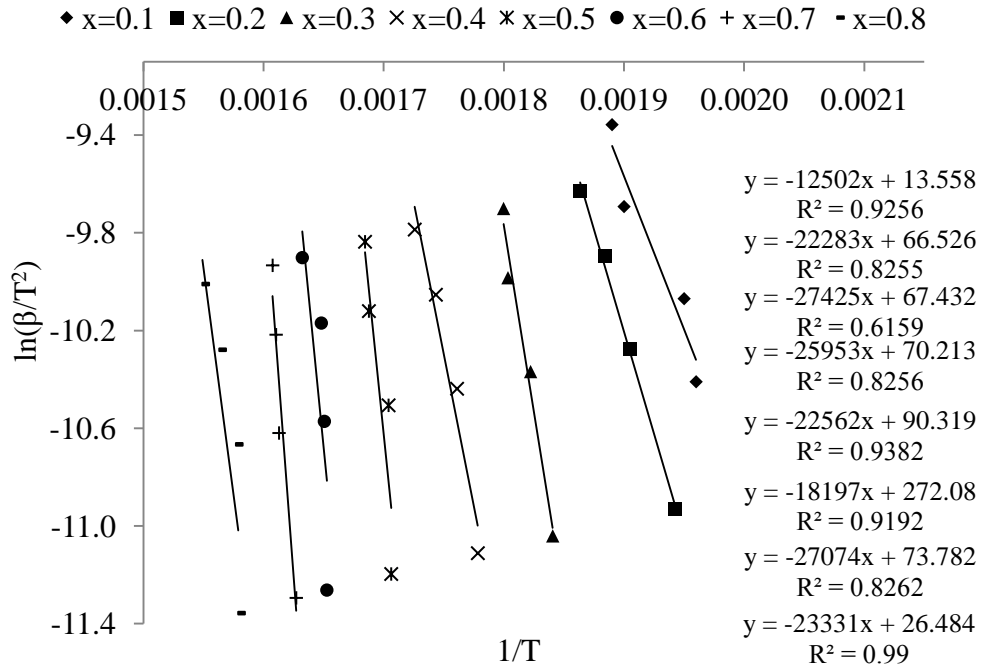


Şekil 6.79. HT-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.

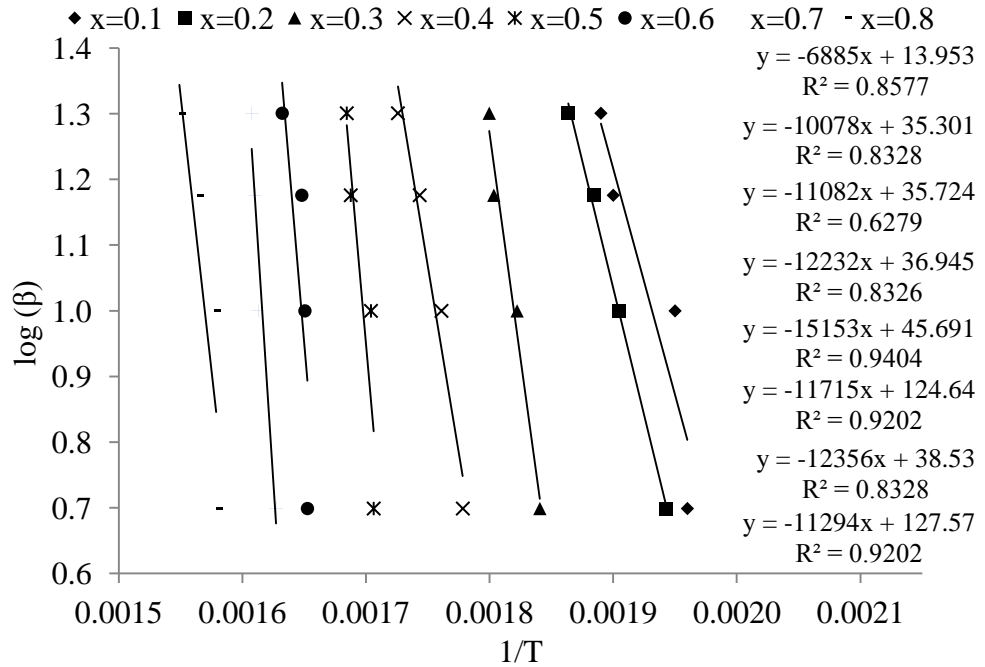
Çizelge 6.63. HT-Fındık örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	207	212	220	228
T_f (°C)	370	386	390	401
T_{max} (°C)	355	351	352	353
W_{max} (%/dk)	-2,69	-5,44	-6,56	-8,07
Kütle kaybı (%)	43,24	47,41	47,18	47,55

HT-Fındık örneğine KAS ve OFW metotlarına göre uygulanan kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında 0,1'den 0,8'e kadar değişen dönüşüm değerlerinde oluşturulan $1/T$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ grafiği ve $1/T$ 'ye karşılık $\log(\beta)$ grafiği sırasıyla Şekil 6.80 ve Şekil 6.81'de verilmiştir.

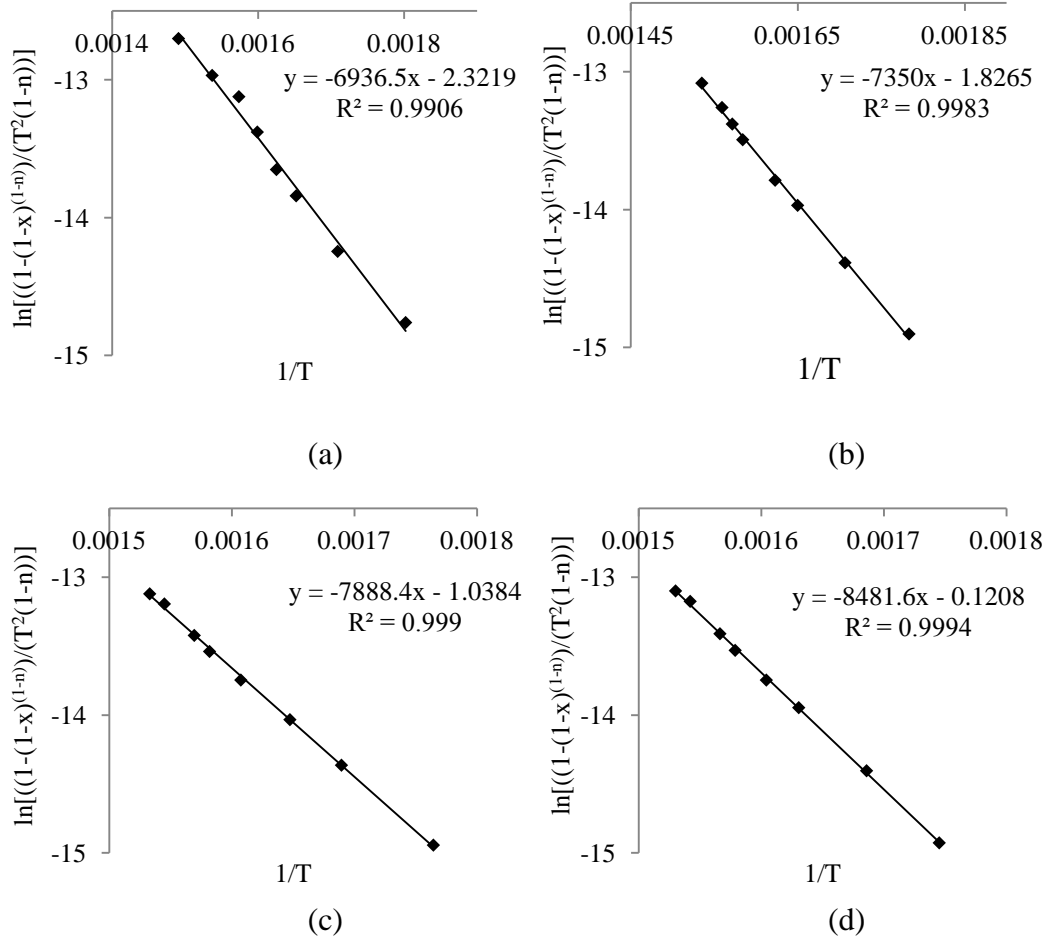


Şekil 6.80. HT-Fındık örneğine uygulanan KAS metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği.



Şekil 6.81. HT-Fındık örneğine uygulanan OFW metodu için farklı dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \log(\beta)$ grafiği.

HT-Fındık örneğinin ısı bozunma sürecindeki reaksiyon derecesi CR metoduna göre hesaplanmıştır. CR metodu için 5, 10, 15 ve 20 °C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında çizilen $1/T - \ln\left[\frac{1 - (1 - x)^{(1-n)}}{T^2(1 - n)}\right]$ grafikleri Şekil 6.82’de verilmiştir. KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri ise Çizelge 6.64’te verilmiştir.



Şekil 6.82. HT-Fındık örneğine uygulanan CR metodu için (a) 5°C/dk, (b) 10°C/dk, (c) 15°C/dk ve (d) 20 °C/dk hızlarında çizilen $1/T - \ln\left[\frac{1 - (1 - x)^{(1-n)}}{T^2(1 - n)}\right]$ grafikleri.

Çizelge 6.64. HT-Fındık örneğinin piroliz reaksiyonları için KAS, OFW ve CR metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-ekspansiyonel faktör değerleri.

x	$\beta= 5\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta= 10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta= 15\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$				$\beta= 20\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$			
	KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW		KAS		OFW	
	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)
0,1	103,94	1,1E+08	125,25	1,4E+08	103,94	4,2E+06	125,25	5,1E+06	103,94	2,5E+06	125,25	3,0E+06	103,94	6,5E+06	125,25	7,9E+06
0,2	185,26	2,0E+08	183,34	2,0E+08	185,26	7,5E+06	183,34	7,5E+06	185,26	4,4E+06	183,34	4,4E+06	185,26	1,2E+07	183,34	1,2E+07
0,3	228,01	2,5E+08	201,61	2,2E+08	228,01	9,3E+06	201,61	8,2E+06	228,01	5,4E+06	201,61	4,8E+06	228,01	1,4E+07	201,61	1,3E+07
0,4	215,77	2,4E+08	222,53	2,4E+08	215,77	8,8E+06	222,53	9,1E+06	215,77	5,1E+06	222,53	5,3E+06	215,77	1,4E+07	222,53	1,4E+07
0,5	187,58	2,1E+08	275,67	3,0E+08	187,58	7,6E+06	275,67	1,1E+07	187,58	4,5E+06	275,67	6,6E+06	187,58	1,2E+07	275,67	1,7E+07
0,6	151,29	1,7E+08	213,12	2,3E+08	151,29	6,2E+06	213,12	8,7E+06	151,29	3,6E+06	213,12	5,1E+06	151,29	9,5E+06	213,12	1,3E+07
0,7	225,09	2,5E+08	224,78	2,5E+08	225,09	9,2E+06	224,78	9,1E+06	225,09	5,4E+06	224,78	5,4E+06	225,09	1,4E+07	224,78	1,4E+07
0,8	193,97	2,1E+08	205,46	2,3E+08	193,97	7,9E+06	205,46	8,4E+06	193,97	4,6E+06	205,46	4,9E+06	193,97	1,2E+07	205,46	1,3E+07

HT-Fındık örneğinin KAS ve OFW metotlarına göre piroliz reaksiyonları için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri sırası ile 186,36 kJ/mol ve 206,47 kJ/mol ve CR metodundan hesaplanan reaksiyon derecesi 0,2 olarak bulunmuştur. KAS ve OFW metotlarından elde edilen aktivasyon enerjileri kullanılarak farklı dönüşüm değerlerindeki pre-eksponansiyel faktör değerleri ise $2,5 \times 10^6$ ile $3,0 \times 10^8$ (dk^{-1}) aralığında değişmektedir.

HT-Fındık örneğinin piroliz reaksiyonları için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi, fındık kabuğunun ortalama aktivasyon enerjisi değerinden yüksektir. Bu sonuçlar fındık kabuğu örneğinin HT-Fındık örneğine göre daha kolay uçuculaştığını ve reaksiyon hızının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Fındık kabuğuna uygulanan hidrotermal süreç sırasında bazı uçucu bileşenler biyokütleden ayrılmış ancak kapalı kap reaktör kullanıldığı için bu bileşenlerin büyük bir kısmı HT-Fındık örneği üzerinde tekrar yoğunlaşmıştır. Yüksek viskoziteli bu hidrokarbonlar örneğin uçuculaşması reaksiyonlarının aktivasyon enerjisinin artmasına neden olmuştur. Elde edilen sonuçların karanj meyvesinin (Islam vd., 2015) ve çam ağacı atığının (Yan vd., 2012) hidrotermal ön işlem ile iyileştirilmesi ve pirolizi üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

6.4. Biyokütle ve Ön İşlem Uygulanmış Biyokütle Örneklerinin Kinetik Analizlerinin Karşılaştırmalı Sonuçları

Biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinin kinetik analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.65'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. KAS ve OFW metotları türetilirken farklı varsayımlar kabul edilmesine rağmen bu metotlardan elde edilen aktivasyon enerjisi sonuçlarının birbirine yakın olması metotların güvenilirliğini ve uygulanabilirliğini göstermektedir.

Aktivasyon enerjisi, pre-eksponansiyel faktör ve reaksiyon derecesi değerlerinin biyokütlelere ön işlem uygulanması ile değişiyor olması, biyokütle yapısındaki değişikliğin gerçekleşen reaksiyon hızlarını değiştirmesi ile açıklanmaktadır (Ceylan ve Topçu, 2014).

Gökmar ağacı talaşına 1M asit ile ön işlem uygulandığında reaksiyon ortamındaki molekül sayısına bağlı olarak belirli bir hacimdeki moleküllerin birbiri ile

çarpışma sayısı olarak tanımlanan pre-eksponansiyel faktör değeri azalmıştır. Buna bağlı olarak da göknar ağacı talaşına asitle ön işlem uygulanması sonucu aktivasyon enerjisi değeri azalmıştır. Gökmar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile hem pre-eksponansiyel faktör hem de reaksiyon derecesi değerleri azalmış ve buna bağlı olarak moleküllerin birbiri ile karşılaşp reaksiyona girme isteği azalmıştır. Bu sebeple piroliz reaksiyonları için gerekli olan aktivasyon enerjisi değeri de artmıştır (Gai, vd., 2013).

Gökmar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanmasıyla benzer bir şekilde çam ağacı talaşı ve fındık kabuğuna da ön işlem uygulanması ile moleküllerin birbiri ile etkileşiminin ölçüsü olan reaksiyon derecesi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri azalmış, buna bağlı olarak da piroliz reaksiyonlarının gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan aktivasyon enerjisi değerleri artmıştır (Acartürk, 2009).

Çizelge 6.65. Biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinin kinetik analizlerinin karşılaştırmalı sonuçları.

	Ea (kJ/mol)		A (dk ⁻¹)	n
	KAS	OFW	CR	CR
Gökmar ağacı talaşı	157,79	159,33	8,6×10 ⁶ -2,0×10 ⁸	0,8
1M-Gökmar	151,42	153,61	3,1×10 ⁶ -1,9×10 ⁸	0,9
HT-Gökmar	203,10	216,60	3,6×10 ⁶ -3,2×10 ⁸	0,2
Çam ağacı talaşı	124,74	127,26	1,9×10 ⁷ -2,5×10 ⁹	1,9
1M-Çam	171,14	172,25	1,9×10 ⁸ -5,9×10 ⁹	0,1
HT-Çam	190,31	201,33	2,5×10 ⁶ -2,5×10 ⁸	0,2
Fındık kabuğu	157,78	159,53	3,1×10 ³ -7,6×10 ⁴	0,4
1M-Fındık	213,40	210,02	2,7×10 ⁸ -1,9×10 ¹⁰	0,1
HT-Fındık	186,36	206,47	2,5×10 ⁶ -3,0×10 ⁸	0,2

Piroliz süreci boyunca gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar Çizelge 6.66'da özetlenmiştir. Düşük dönüşüm değerlerinde (<0,2) öncelikle zayıf bağlar kırılmaktadır ve bu dönüşüm aralığında aktivasyon enerjisi değeri de düşüktür. Dönüşüm 0,2-0,6 aralığında iken düz zincir yapısındaki bağlar kırılmaya başlar ve reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi artar. Dönüşüm değeri 0,6'dan daha

yüksek olduğunda ligninin bozunması ve karbonca zengin yapıların oluşmaya başlaması reaksiyonları gerçekleşir.

Çizelge 6.66. Dönüşüm değerlerine karşılık gerçekleşmesi muhtemel olan reaksiyonlar.

Dönüşüm	Ea (kJ/mol)	Muhtemel Reaksiyonlar
0,1-0,2	Düşük	Hemiselülozun uçuculaşması süresince zayıf bağların kırılması.
0,2-0,3	Yüksek	Düz zincir yapısındaki bağların kırılmaya başlaması
0,3-0,4	Yüksek	Selülozun polimerizasyon derecesinin azalması, zincir uzunluğunun kısalması ve aktif selüloza dönüşmesi.
0,5	Düşük	Aktif selülozun bozunması.
0,6	Yüksek	Ligninin bozunmaya başlaması.
0,7-0,8	Yüksek	Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması ve polikondenzasyon reaksiyonları ile karbonca zengin yapıların oluşmaya başlaması.

6.5. Modifiye Edilmiş ZSM-5 Katalizörün Karakterizasyon Sonuçları

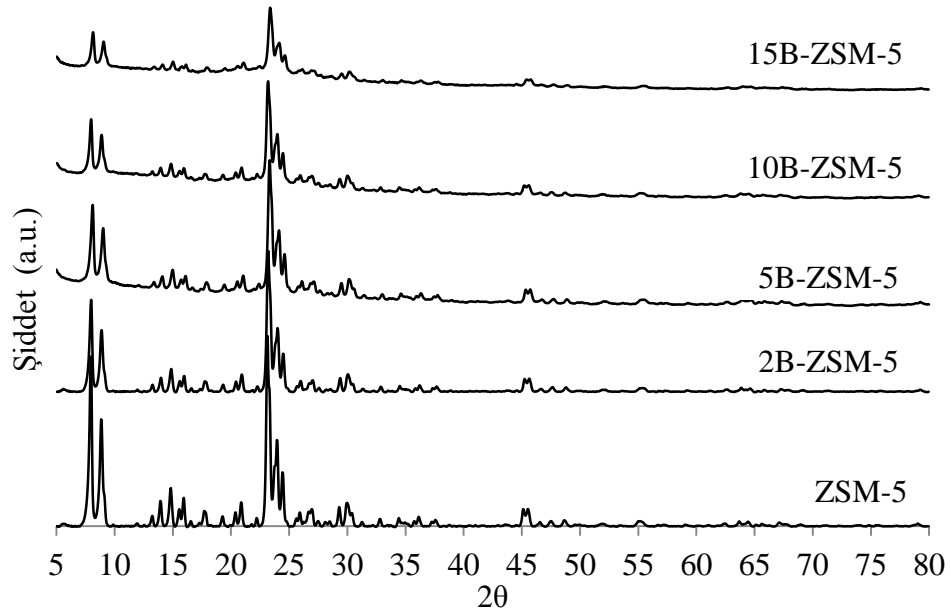
ZSM-5 ve modifiye edilmiş ZSM-5 katalizöre uygulanan XRD, SEM ve BET analiz sonuçları bu bölüm altında ayrıntılı olarak verilmiştir.

6.5.1. Modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörün XRD analiz sonuçları

Hazırlanan ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 katalizörlerin XRD kırınım desenleri Şekil 6.83'de verilmiştir. ZSM-5 zeolite ait 98-020-1183 referans numaralı kart incelendiğinde, ZSM-5 zeolit karakteristik piklerinin 2θ 'nın $7,98^\circ$, $8,88^\circ$, $23,16^\circ$, $24,00^\circ$ ve $30,01^\circ$ değerlerinde bulunduğu görülmektedir. Şekil 6.85 incelendiğinde ticari olarak satın alınan NH_4 -ZSM-5 katalizör kalsine edildiğinde elde edilen ZSM-5 katalizörün tüm bu karakteristik piklere sahip olduğu ve tipik bir MFI zeolit kristal yapısında olduğu görülmektedir (Gayubo vd., 2004). Kuru emdirme metodu ile bor emdirilerek elde edilen 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve

15B-ZSM-5 katalizörlerinin de bu karakteristik piklere sahip olduğu fakat bor miktarı arttıkça, bu piklerin şiddetlerinin azaldığı ve ZSM-5'in kristal yapısının az miktarda bozulduğu görülmektedir (Zhou, vd., 2014).

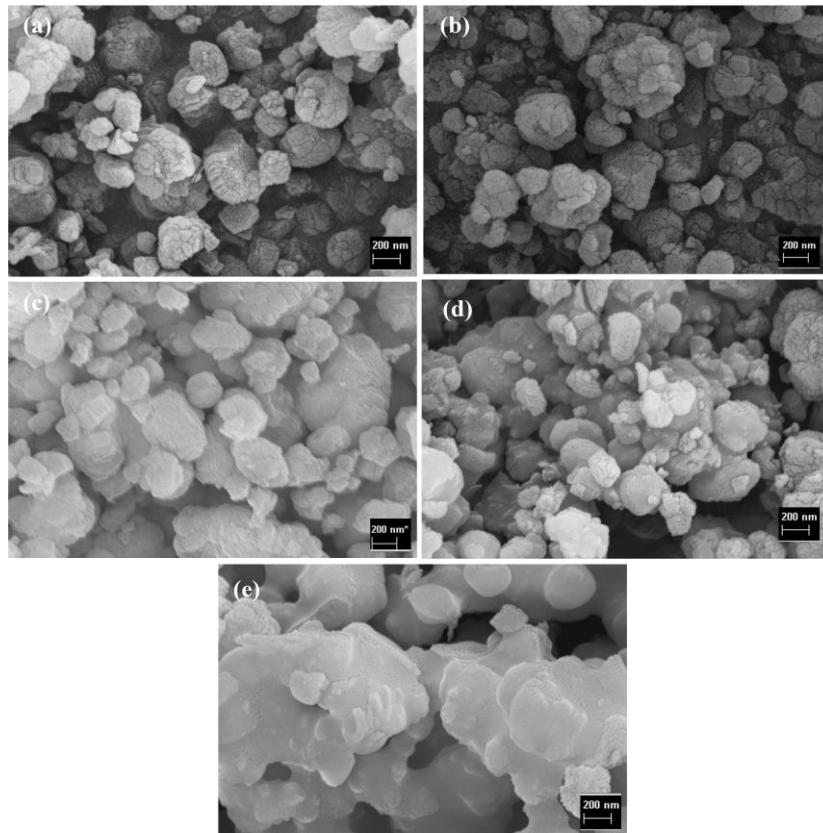
Zeolitlerin modifikasyonu literatürde oldukça geniş uygulama alanı bulmaktadır ve bir zeolit modifiye edildiğinde kristal yapısının zarar görmemesi neredeyse imkansızdır (Xue, vd., 2016). Fakat buna rağmen, bor ile modifiye edilmiş katalizörlerde $7,98^\circ$ ve $23,16^\circ$ 'de MFI tip zeolitlerin karakteristik piki olan pikler yer aldığı için, ZSM-5 zeolitin iskelet yapısı korunmuştur. XRD kırınım desenine göre, bor ile modifiye edilmiş zeolitlerde bor oksite ait kristal fazlar görülmemektedir. Bu durum, bor oksit yapısının ZSM-5'in kanalları içinde iyi dağıldığını ve dış yüzeyinde tutunmuş olabileceğini göstermektedir (Breen, vd., 2007; Zhang, vd., 2011). Özellikle $7,98^\circ$ (011) ve $8,8^\circ$ (020)'da bulunan iki pikin şiddetinin yüklenen bor miktarı arttıkça azalıyor olması, borun kanallar içerisine penetre olduğunu doğrulamaktadır (Breen, vd., 2007; Sayed ve Vadrine, 1986). Düşük açılardaki XRD pik şiddetinin azalması ZSM-5'in La, Bi ve Mo ile modifiye edildiğinde de görülen bir sonuçtur (Dumitriu, 2009; Zhang, vd., 2009; Li, vd., 2006).



Şekil 6.83. ZSM-5 ve modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerinin XRD kırınım desenleri.

6.5.2. Modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörün SEM analiz sonuçları

Katalizörlerin morfolojik özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen SEM analizinden elde edilen görüntüler ZSM-5 katalizör ve modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörler için Şekil 6.84’de verilmiştir. ZSM-5 kristallerinin yapısı küreseldir ve bu küresel yapı 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5 ve 10B-ZSM-5 örneklerinde de kendisini korumuştur. SEM analizi sırasında kürelerin çap ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Alınan ölçümlerin ortalamaları alındığında, ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5 ve 10B-ZSM-5 için ortalama çaplar sırası ile 970,36 nm, 740,36 nm, 664,90 nm ve 492,43 nm olarak hesaplanmıştır. 15B-ZSM-5 örneğinde ise ZSM-5 kristallerinin yapısı, çapları ölçülemeyecek derecede bozulmuştur. Elde edilen SEM görüntülerinden yüklenen bor miktarı arttıkça, yüzey pürüzlülüğünün de arttığı görülmektedir. Bu durum bor parçacıklarının ZSM-5 zeolit yüzeyinde yığılarak birikmesi ile açıklanabilir (Xue vd., 2016). XRD analiz sonuçlarına göre bor, kanallar içinde ve ZSM-5 yüzeyinde dağılmış durumdadır. SEM analizi ile de borun yüzeyde biriktiği görüşü desteklenmektedir.



Şekil 6.84. (a) ZSM-5 (b) 2B-ZSM-5 (c) 5B-ZSM-5 (d) 10B-ZSM-5 (e) 15B-ZSM-5 katalizörlerin SEM görüntüleri.

6.5.3. Modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörün BET analiz sonuçları

Çizelge 6.67’de ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 katalizörlere uygulanan azot adsorpsiyonu (BET) analizinden elde edilen veriler ile belirlenen BET yüzey alanı (m^2/g), gözenek boyutu (nm), mikro gözenek hacmi (cm^3/g) ve mezo/makro gözenek hacmi (cm^3/g) değerleri verilmiştir. ZSM-5’in BET yüzey alanı ve gözenek hacmi, zeolit in bor ile modifiye edilmesiyle azalmıştır. Borun gözenekler içine penetre olması XRD sonuçlarından elde edilmiştir ve BET sonuçlarına göre de gözenek hacminin azalmasının sebebi borun gözenekler içinde birikmesidir. 15B-ZSM-5 örneğinde yüzey alanının ZSM-5’e göre $420,8 m^2/g$ ’dan $10,1 m^2/g$ değerine kadar azalması, katalizörün kristalliğinin de büyük oranda bozulduğunu göstermektedir. Bununla birlikte ortalama gözenek boyutu modifikasyonlar ile her zaman azalmayabilir. 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 örnekleri kendi arasında kıyaslandığında, mezogözenekliliğin azalması ile gözenek boyutunun da azaldığı görülmüştür (Xue, vd., 2016).

Çizelge 6.67. ZSM-5 ve modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerin BET analiz sonuçları.

Katalizör	BET yüzey alanı ^a (m^2/g)	Gözenek boyutu ^b (nm)	V_{mikro}^c (cm^3/g)	$V_{mezo/makro}^d$ (cm^3/g)
ZSM-5	420,8	3,46	0,130	0,112
2B-ZSM-5	263,4	5,15	0,102	0,066
5B-ZSM-5	216,1	4,85	0,085	0,041
10B-ZSM-5	145,0	4,17	0,055	0,023
15B-ZSM-5	10,1	36,10	0,003	0,002

^a Çok nokta BET yüzey alanı.

^b Azot adsorpsiyonu verilerinden BJH metodu ile hesaplanmıştır.

^c V-t grafik verilerinden hesaplanmıştır.

^d $P/P_0 = 0,99$ olduğu anda toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacmi çıkarılarak hesaplanmıştır.

S_{BET} : BET yüzey alanı, (m^2/g)

V_{mikro} : Mikrogözenek hacmi, (cm^3/g)

$V_{mezo/makro}$: Mezo/makro gözenek hacmi, (cm^3/g)

6.5.4. Modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörün ICP-OES analiz sonuçları

ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 katalizörlere yüklenen bor miktarının tayin edilebilmesi için uygulanan ICP-OES analiz sonuçları

Çizelge 6.68’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, düşük yükleme değerlerinde ZSM-5’e borun başarı ile yüklendiğini göstermektedir. Çizelgeden görüldüğü üzere, deneysel olarak yüklenmiş bor değeri teorik olarak yüklenmek istenen bor değerinden daha düşüktür. Özellikle yüksek bor emdirmelerde daha fazla olan aradaki fark, hem borun sudaki çözünürlüğünün az olmasından hem de kuru emdirme metodu sırasında kullanılan beher, büret ve diğer laboratuvar ekipmanlarında borik asit kaybı olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bor yüklenmiş olan ZSM-5’in kalsinasyonu sırasında sıvılaştıran bor cam reaktör çeperlerine yapışmış ve zeolitin gözenekleri içerisine iyi bir şekilde nüfuz edememiştir (Yaman, vd., 2018).

Çizelge 6.68. ZSM-5 ve modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları.

Katalizör	Teorik bor (%)	Deneysel bor (%)
2B-ZSM-5	2	1,85
5B-ZSM-5	5	4,87
10B-ZSM-5	10	5,75
15B-ZSM-5	15	6,42

6.6. Py-GC/MS Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

Gök nar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı, fındık kabuğu ve hammaddelere ön işlem uygulanması ile elde edilen biyokütlelerin katalitik olmayan şartlarda ve katalizör varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS deneylerinden elde edilen kromatogram NIST kütüphanesi kullanılarak çözümlenmiş ve bozunma ürünleri belirlenmiştir. Elde edilen bozunma ürünleri aldehitler, azotlu bileşikler, alkoller, asitler, fenolik bileşikler, aromatikler, alifatikler, ketonlar, furanlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), oksijenli fenoller ve tanımlanmayan diğer bileşikler olmak üzere sınıflandırılmış ve sonuçlar bu bölüm altında detaylı olarak incelenmiştir.

6.6.1. Katalitik olmayan şartlarda gerçekleştirilen Py-GC/MS deney sonuçları

Hammaddelerin ve ön işlem uygulanmış hammaddeler kullanılarak katalitik olmayan şartlarda gerçekleştirilen Py-GC/MS deneylerinden elde edilen sonuçlar bu bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

6.6.1.1. Gök nar ağacı talaşı ve ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşının Py-GC/MS sonuçları

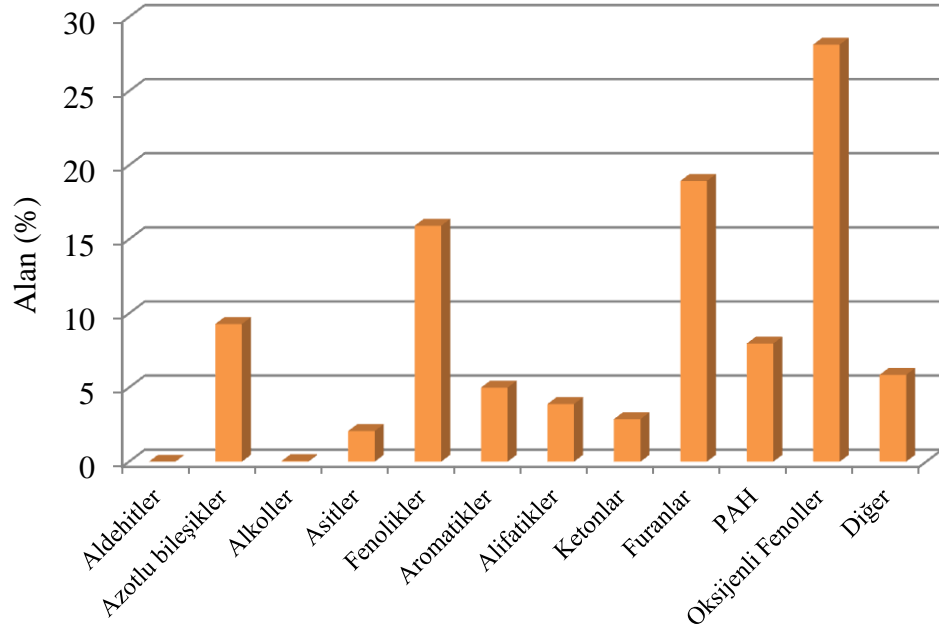
Selüloz, β -D-glikopiranoz gruplarının birbirine glikozit bağlar ile bağlanması sonucu oluşan bir homopolisakkarittir. Hemiselüloz ise selülozun piroliz mekanizması ile benzer bir mekanizmada ısıl bozulan amorf bir polisakkarittir. Selüloz ve hemiselülozun piroliz yöntemi ile bozunması iki yarışmalı (competitive) reaksiyon grubu ile gerçekleşir: Depolimerizasyon sonucu levoglukosan ve türevleri oluşurken, halka kırılması reaksiyonları ile hafif aldehitler, ketonlar, alkoller, furan ve türevleri oluşmaktadır (Piskorz, vd., 1988; Alen, vd., 1996).

Lignin, hidroksil ve metoksi-bağlı fenil-propan birimlerinin düzensiz olarak birbirine bağlanması ile oluşan üç boyutlu, karmaşık yapılı ve heterojen bir polimerdir. Ligninin piroliz reaksiyonları sonucu bozunması ile ana ürün olarak fenolik bileşenler ve türevleri elde edilir. Bu ürün ligninin ana birimleri olan syringol, kateşol, guayakol, sinapil alkol ve koniferil alkol birimlerinden oluşmaktadır (Scholze, vd., 2001).

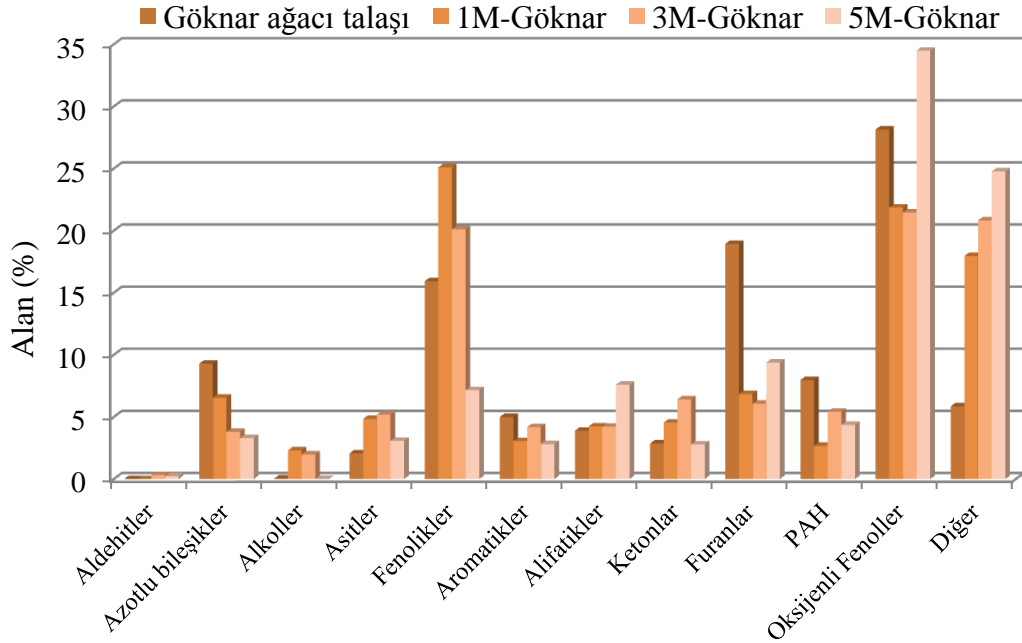
Py-GC/MS yöntemiyle piroliz reaksiyonları süresince oluşan uçucu bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilmektedir (Scholze, vd., 2001). Gök nar ağacı talaşının hammadde olarak kullanıldığı Py-GC/MS deneyinden elde edilen sonuç Şekil 6.85'de verilmiştir. Gök nar ağacı talaşının bozunma ürünleri hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasıyla elde edilmiş bileşiklerdir. Bozunma ürünleri içerisinde en çok oksijenli fenoller, furanlar ve fenolik bileşikler yer almaktadır.

1M-Gök nar, 3M-Gök nar ve 5M-Gök nar örneklerinin Py-GC/MS sonuçları gök nar ağacı talaşının Py-GC/MS sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6.86'da verilmiştir. Daha önceki karakterizasyon çalışmalarında en yüksek lignin oranı 1M-Gök nar örneğinden elde edilmiş ve buna bağlı olarak da en yüksek fenolik türevleri oranının 1M-Gök nar örneğinden elde edileceği ön görülmüştür. Elde edilen Py-GC/MS sonuçlarına göre en yüksek fenolik bileşik oranı 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanan gök nar ağacı talaşında elde edilmiştir. Kısa ve bileşen analizi yapıldığında 3M ve 5 M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanması ile biyokütle yapısındaki lignin oranının azaldığı daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. Fenolik bileşenler, ligninin parçalanma ürünleri

olduğu için, asit derişimi arttıkça ligninin de hidroliz olmasıyla birlikte elde edilen fenolik bileşiklerin oranı da azalmıştır.

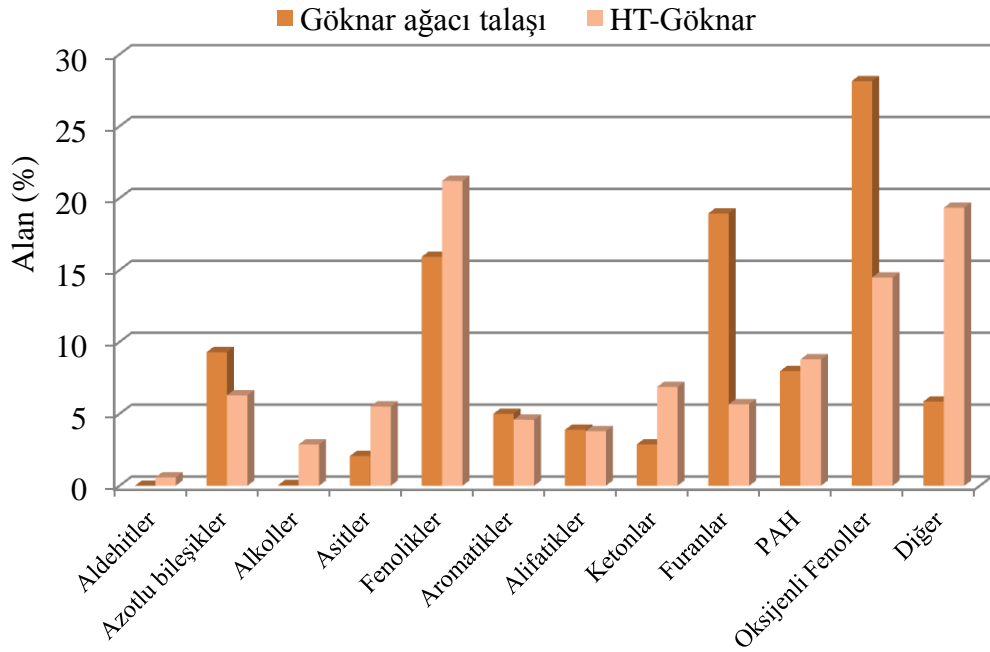


Şekil 6.85. Göknar ağacı talaşının Py-GC/MS sonuçları.



Şekil 6.86. Göknar ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.

Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşına ait Py-GC/MS sonucu göknar ağacı talaşı ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6.87’de verilmiştir. Göknar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile piroliz ürünleri içerisindeki oksijenli fenolik bileşenlerin oranı azalırken, fenolik bileşiklerin oranı %15,92’den %21,2’ye yükselmiştir. Fenol türevi bileşenler ligninin ana birimlerinden biri olan guayakol grupları içeren bileşiklerin demetoksilasyonu ile elde edilmektedir (Shen, vd., 2010).



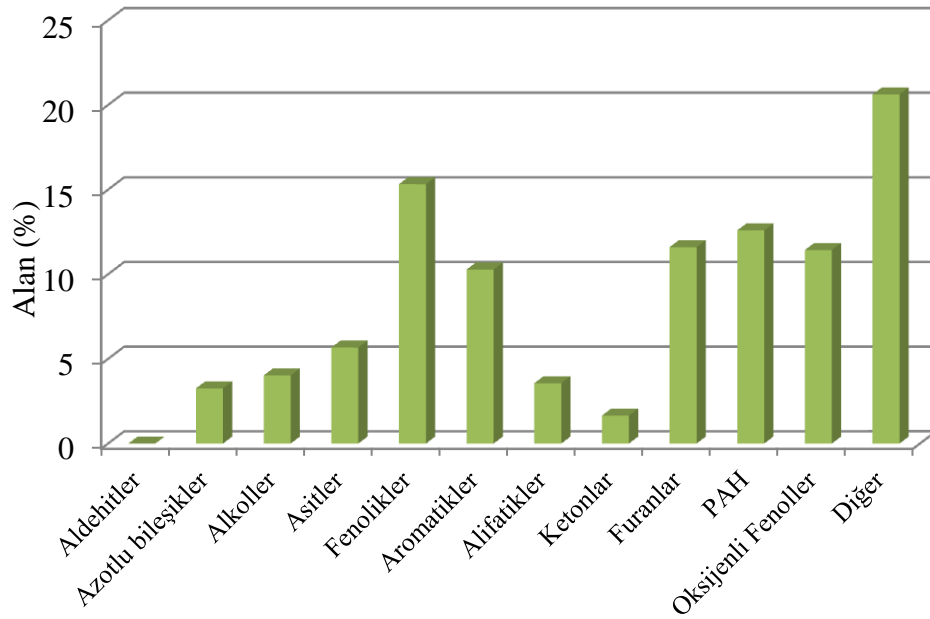
Şekil 6.87. Göknar ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşı örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.

6.6.1.2. Çam ağacı talaşı ve ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının Py-GC/MS sonuçları

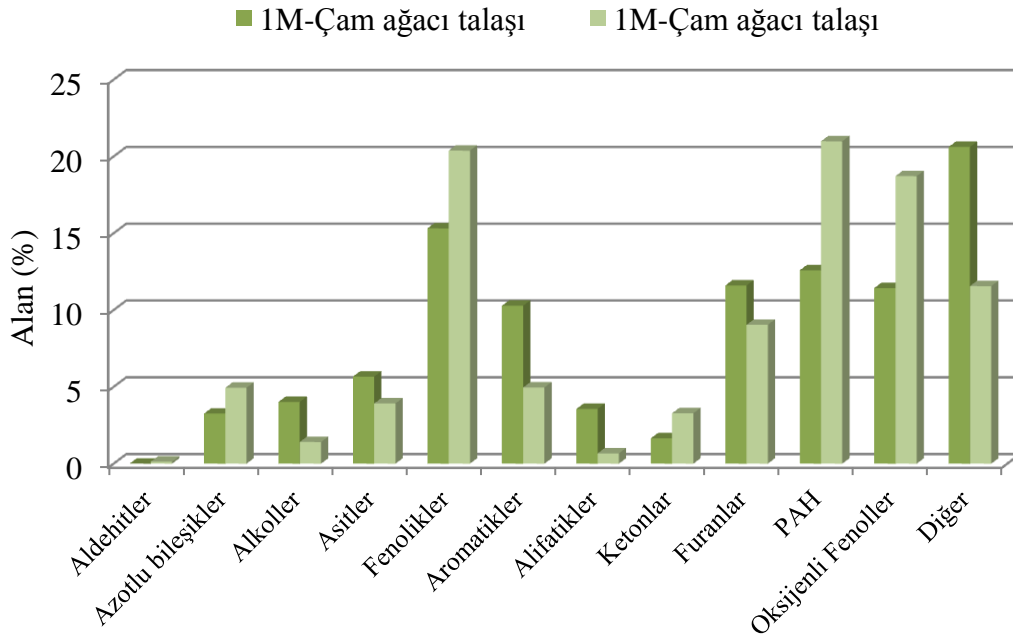
Çam ağacı talaşına uygulanan Py-GC/MS deneyinden elde edilen sonuç Şekil 6.88’de verilmiştir. Elde edilen bozunma ürünleri %15,32 fenolik bileşenler, %10,28 aromatik bileşenler ve %11,60 furan türevleri içermektedir.

Şekil 6.89’da çam ağacı talaşı ve 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı örneklerine ait Py-GC/MS sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Biyokütlele asit ile ön işlem uygulanarak biyokütlenin içerdiği kütlece lignin oranı artırılmış ve lignin bozunma ürünleri olan fenolik bileşenlerin de bozunma ürünleri içerisinde artacağı tahmin edilmiştir. Çam ağacı talaşına asitle ön işlem uygulanması

sonucunda piroliz ürünleri içerisindeki azotlu bileşikler ve oksijenli fenolik bileşikler azalırken, fenolik bileşiklerin oranı % 15,32'den % 20,38'e yükselmiştir.

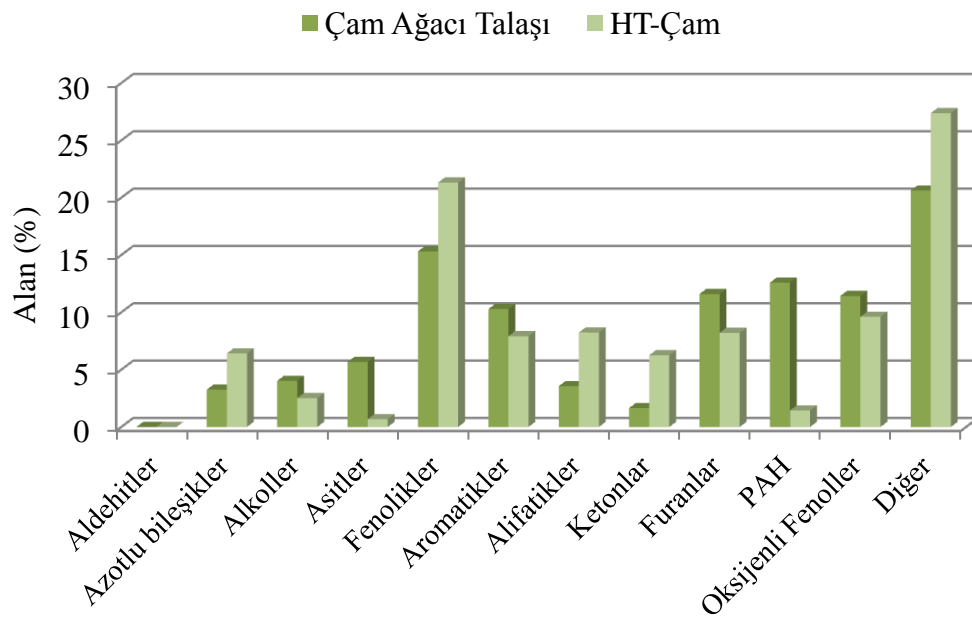


Şekil 6.88. Çam ağacı talaşının Py-GC/MS sonuçları.



Şekil 6.89. Çam ağacı talaşı ve asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.

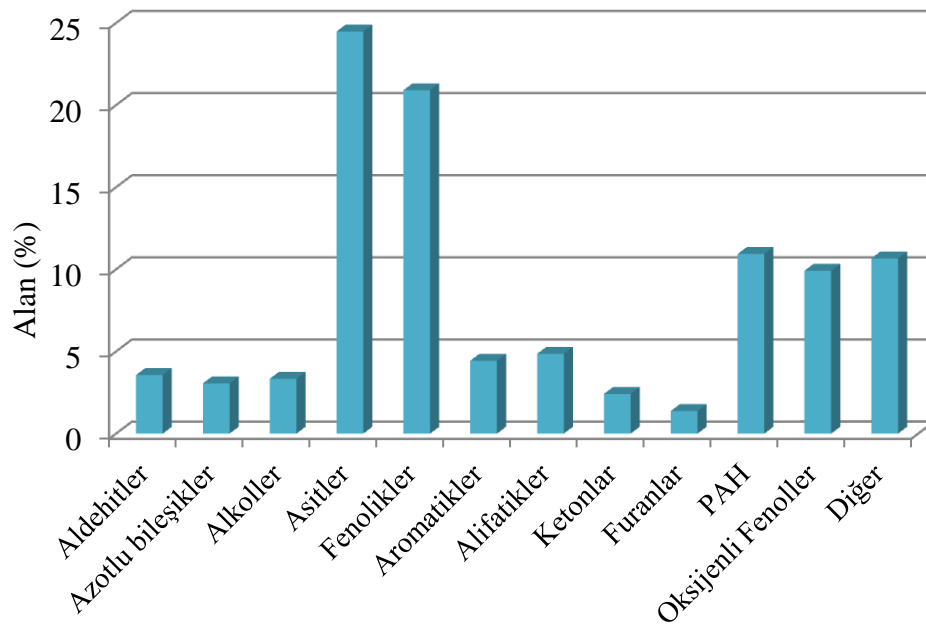
Hidrotermal ön işlemin, çam ağacı talaşının piroliz ürünleri üzerine etkisinin incelenmesi için gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen kromatogramlardan türetilen Py-GC/MS sonuçları Şekil 6.90'da verilmiştir. Çam ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile biyokütlenin içerdiği lignin oranının arttığı ve buna bağlı olarak da fenolik bileşen oranının artacağı önceki bölümlerde gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları ile öngörülmüştür. Çam ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile piroliz ürünleri içerisindeki oksijenli fenolik bileşenlerin oranı azalırken, fenolik bileşiklerin oranı %15,32'den %21,32'ye yükselmiştir. Gökmar ağacı talaşının bozunma ürünleri içerisindeki asit oranı %5,67 olarak belirlenirken, HT-Gökmar örneğindeki asit oranı %0,68 olarak belirlenmiştir. Özellikle hemiselülozun başlıca bozunma ürünlerinden biri olan asetik asitten oluşan asitlerin azalmasının, hemiselülozun hidrotermal ön işlem sırasında uzaklaştırılması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen bu sonuç literatürde kayın kerestesi (Stephanidis vd., 2011) ve kağıt fabrikası atığının (Shen vd., 2010) biyokütle olarak kullanılması ile yapılan benzer çalışmalar ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.90. Çam ağacı talaşı ve hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşı örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.

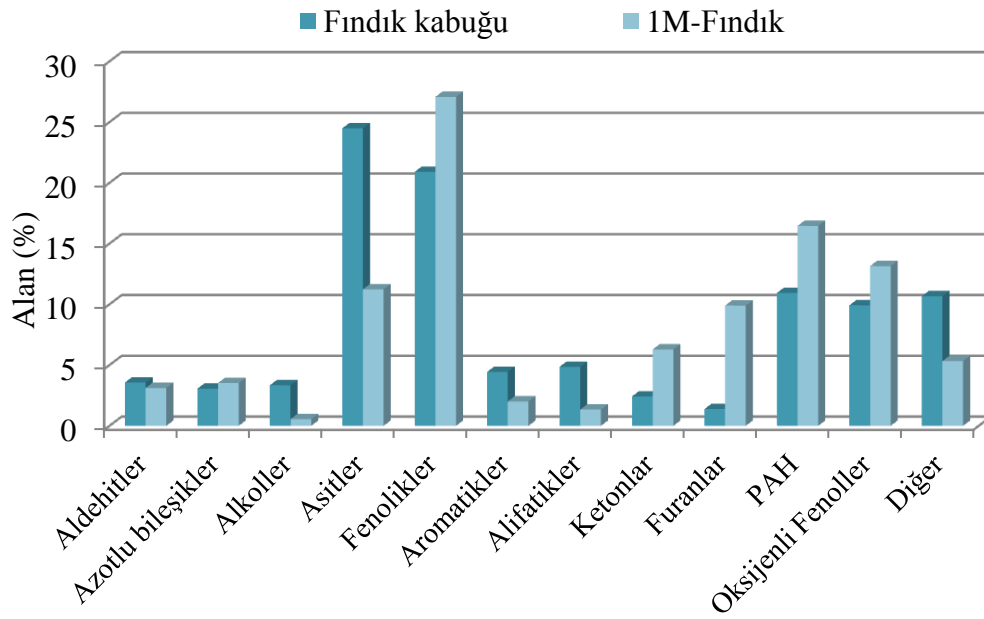
6.6.1.3. Fındık kabuğu ve ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun Py-GC/MS sonuçları

Fındık kabuğuna Py-GC/MS sisteminde uygulanan piroliz işleminden elde edilen sonuçlar Şekil 6.91’de verilmiştir. Fındık kabuğunun yapısından bulunan yağ asitleri sebebiyle, bozunma ürününde %24,49 olarak oldukça yüksek bir oranda asit içeriği belirlenmiştir. Diğer biyokütlelere göre daha yüksek lignin oranına sahip olan fındık kabuğunun bozunma ürünleri içerisinde fenolik hidrokarbonlar gibi lignin türevi olan bileşikler, daha fazla elde edilmiştir.



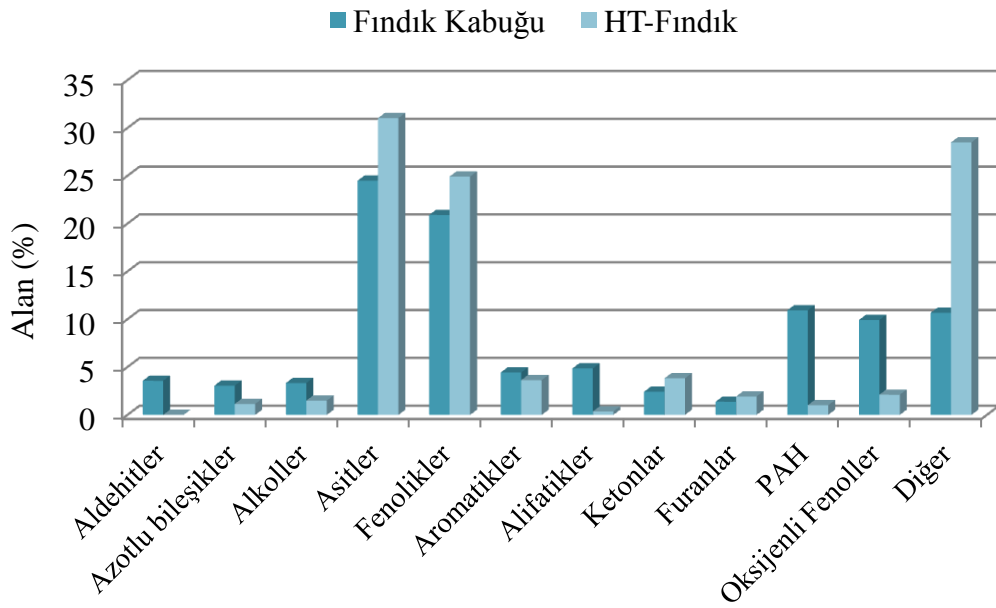
Şekil 6.91. Fındık kabuğunun Py-GC/MS sonuçları.

Şekil 6.92’de fındık kabuğu ve 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneklerine ait Py-GC/MS sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Fındık kabuğunun bozunma ürününde oldukça yüksek bir oran olan %24,49 olarak belirlenen asit içeriği, asit ile hidroliz sonucunda %11,24’e düşmüştür. Fındık kabuğuna asitle ön işlem uygulanması sonucunda piroliz ürünleri içerisindeki fenolik bileşiklerin oranı % 20,91’den % 27,08’e yükselmiştir.



Şekil 6.92. Fındık kabuğu ve asitle ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.

Şekil 6.93’de fındık kabuğu ve HT-Fındık örneklerine ait Py-GC/MS sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Fındık kabuğuna hidrotermal ön işlem uygulanması sonucunda piroliz ürünleri içerisindeki fenolik bileşiklerin ve keton türevlerinin oranı sırası ile %24,93 ve %3,83’e yükselirken, piroliz ürünleri içerisindeki istenmeyen ürün olan PAH %10,64’den %1,01’e azalmıştır. Fındık kabuğunun bozunma ürünleri içerisinde %24,49 olarak belirlenen asit içeriği, hidrotermal ön işlem sonucunda daha da yükselerek %31,04’e artmıştır. Uçucu bileşenler içerisindeki asidik bileşenler istenmeyen ürünlerdir ve sıvı ürünü korozif hale getirirler. Sıvı ürünün değerli kimyasal ya da yakıt olarak değerlendirilmesi sırasında kullanılacak ekipmanların alüminyum, yumuşak çelik ve pirinç gibi bazı metallere üretilmesini de kısıtlamaktadır (Darmstadt, vd., 2004).



Şekil 6.93. Fındık kabuğu ve hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğu örneklerinin Py-GC/MS sonuçları.

6.6.2. Katalizör varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS deney sonuçları

Piroliz sıvı ürününün içerdiği oksijenli gruplar ve asidik bileşikler sıvı ürün kalitesini düşürmekte; taşınması, depolanması ve kullanımında bazı kısıtlamalara neden olmaktadır. Bu çalışmada, elde edilen uçucu bileşenlerin iyileştirilmesi için ZSM-5 katalizör ve farklı oranlarda bor yüklenmiş ZSM-5 katalizör kullanılmıştır.

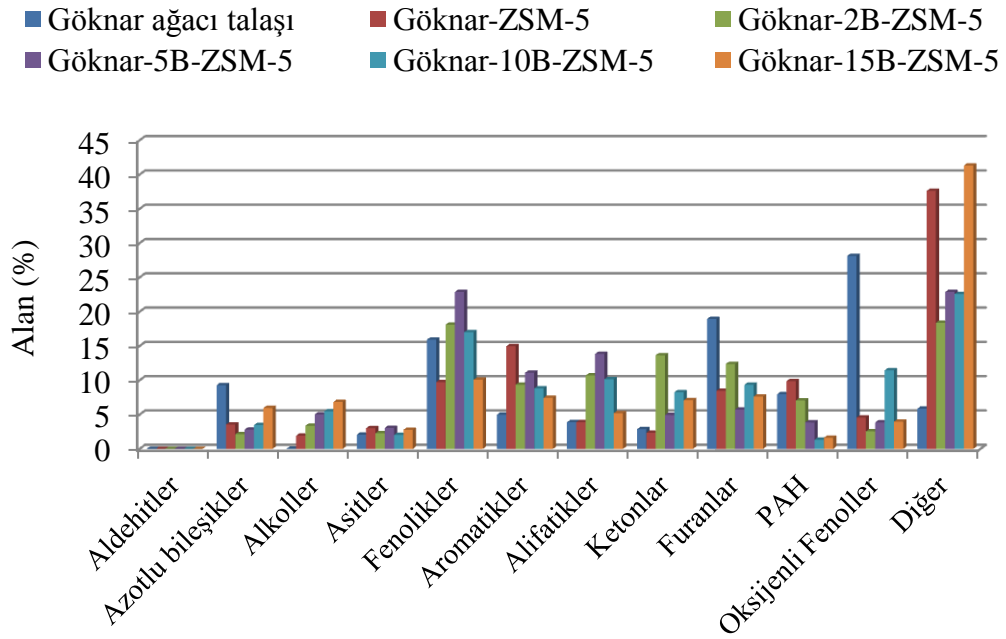
Göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı, fındık kabuğu ve ön işlem uygulanmış hammaddelerin ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10-B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS deneylerinden elde edilen sonuçlar bu bölüm altında detaylı olarak incelenmiştir.

6.6.2.1. Göknar ağacı talaşı ve ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının katalizör varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS sonuçları

Göknar ağacı talaşının ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 ile birlikte katalitik pirolizinden elde edilen kromotogramların NIST kütüphanesi kullanılarak çözümlenmesi ile elde edilen grafik Şekil 6.94'de verilmiştir.

Elde edilen iyon kromatogramlarına ve alan değerlerine bakıldığında katalizör kullanıldıktan sonra piroliz buharlarının toplam verimi azalmış ve “diğer” olarak gruplandırılan tanımlanamayan bileşenlerin oranı artmıştır. Bu sonuç Py-GC/MS tekniği ile biyokütlenin pirolizi reaksiyonlarında mezogözenekli katalizör (Adam, vd., 2005), Al-MCM-41 ve SBA-15 kullanılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile uyum içerisinde (Qiang, vd., 2009).

Gökmar ağacı talaşının ZSM-5 varlığında yapılan katalitik pirolizi sonucunda elde edilen fenolik bileşiklerin oranı azalmıştır. Bor yüklenmiş ZSM-5 katalizör ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinde ise, %2 ve %5 bor yüklendiğinde daha yüksek fenolik hidrokarbon verimi elde edilmiştir. Literatürde ZSM-5'in bor ile modifiye edildiği çalışmalarda, bor miktarı kütlece %3'e kadar artırıldığında katalizörün asitliğinin azaldığı belirtilmiştir (Zhou vd., 2014). Katalizörün asitliğinin azalması elde edilen uçucu bileşenlerin içerisindeki hafif fenolik bileşiklerin artmasını sağlamıştır. ZSM-5'e yüklenen bor miktarı arttıkça aromatik ve fenolik bileşiklerin azaldığı görülmüştür. Kinata vd. (2013), katalitik piroliz deneylerinde katalizör olarak bor tuzu kullanmışlar ve borun ısıl bozunma reaksiyonlarını gazlaştırma reaksiyonlarına doğru kaydırarak elde edilen gaz üründe CO ve CO₂ elde ettiklerini bu sebeple de fenoliklerin ve hidrokarbonların veriminin azaldığını belirtmişlerdir. Gökmar ağacı talaşının katalitik olmayan pirolizi ile elde edilen ürünler içerisindeki fenoliklerin oranı %15,92 iken, katalitik pirolizde katalizör olarak ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 kullanılması ile elde edilen fenolik bileşenlerin oranı sırasıyla %9,74, %18,1, %22,88, %17,01 ve %10,08 olarak bulunmuştur. Piroliz ürünleri içerisindeki azotlu bileşen ve PAH oranı azalırken, istenmeyen ürünlerden olan asit oranında çok önemli bir değişim olmamıştır.



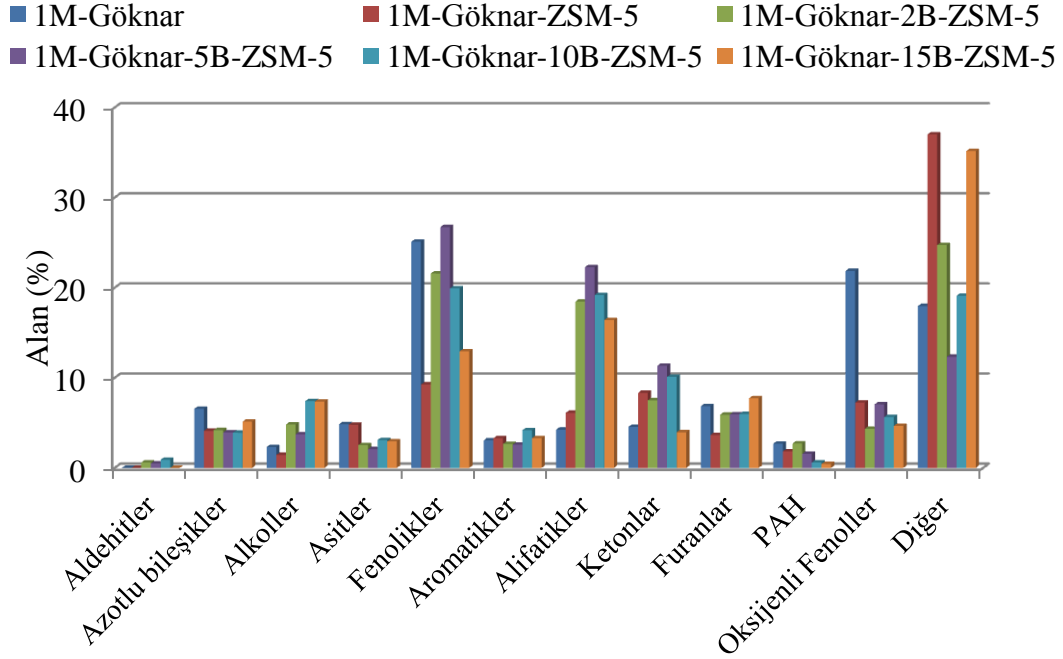
Şekil 6.94. Göknar ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.

Asit ile ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 ile birlikte katalitik pirolizinden elde edilen kromotogramların değerlendirilmesi ile elde edilen sonuçlar 6.95’de verilmiştir.

“Diğer” olarak gruplandırılan ve iyon kromatogramında belirlenemeyen bileşiklerin katalitik olmayan deneylerde yüksek çıkmasının nedeni ağır ve alıkonma süresi yüksek olan bileşenlerin kolondan çıkmayıp dedektörde belirlenememesinden kaynaklanmaktadır. ZSM-5 katalizör kullanılması ile hafif fenolik bileşiklerin üretimi artmış ve böylece tanımlanamayan bileşenlerin oranı azaltılmıştır fakat ZSM-5’e bor yüklenmesi ile piroliz reaksiyonları gazlaştırma reaksiyonlarına doğru kaymıştır ve hafif olup tanımlanamayan bileşenlerden dolayı “diğer” grubundaki bileşiklerin oranı tekrar artmıştır (Yaman, vd., 2018).

Benzen türevi aromatik hidrokarbonlar guayakolun deoksijenasyonu ya da fenolün dehidroksilasyonu reaksiyonları ile elde edilmektedir (Zhao vd., 2014). 10B-ZSM-5’in katalizör olarak kullanıldığı piroliz deneylerinde fenolik bileşenler bu reaksiyonlara göre aromatik hidrokarbonlara dönüşmüş ve uçucu bileşenler içerisindeki fenolik bileşenlerin oranı azalırken, aromatik hidrokarbonların oranı artmıştır. Hidrokarbonlar sıvı ürünün ısıl değerini artırdığı için, elde edilen uçucu bileşenlerin

içerisinde istenen ürünlerdir. Uçucu ürün içerisindeki PAH ise zehirli ve kansere sebep olabilen bir grup olduğu için istenmeyen ürünlerdendir. 1M-Gök nar örneğinin pirolizinin katalitik ortamda gerçekleştirilmesi ile uçucu bileşenler içerisindeki PAH oranı %2,68'den %0,30 değerlerine kadar azaltılmıştır.

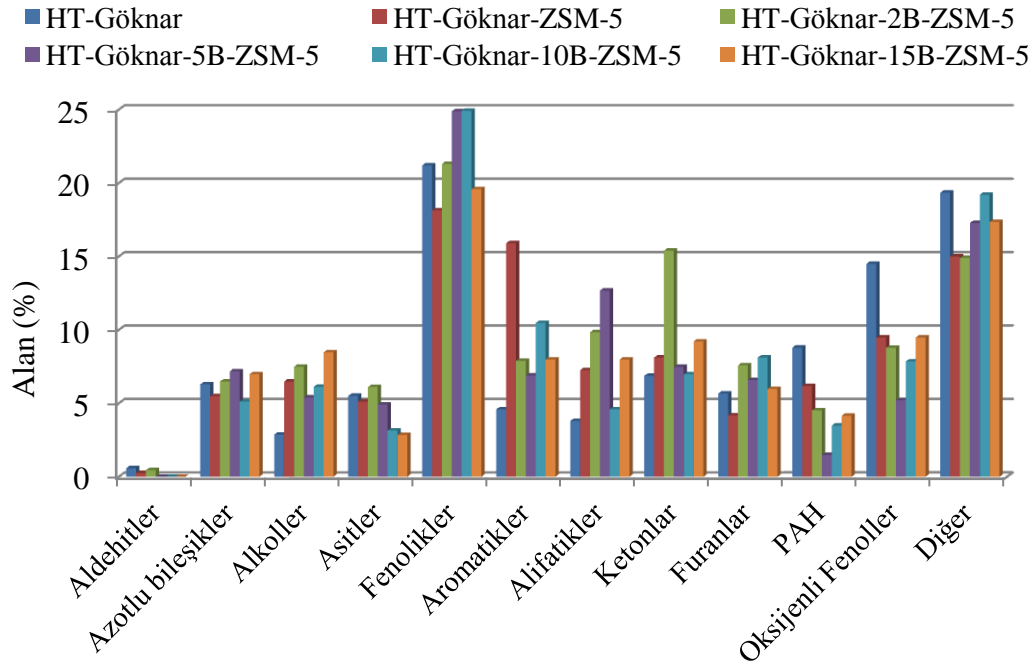


Şekil 6.95. Asitle ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.

HT-Gök nar örneğinin ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 ile birlikte katalitik pirolizinden elde edilen sonuçlar Şekil 6.96'da verilmiştir. Hidrotermal ön işlem uygulanmış gök nar ağacı talaşının 10B-ZSM-5 katalizörü ile katalitik pirolizinden en yüksek verimle fenolik bileşen oranı %24,92 olarak belirlenmiştir. Emdirilen bor yüzdesi arttıkça genellikle PAH içeriği azalmış ve en düşük PAH oranı %1,48 olarak 5B-ZSM-5 kullanıldığında elde edilmiştir.

Asidik mikrogözenekli ZSM-5 katalizörü lignini aromatik hidrokarbonlara aşağıdaki sıra ile dönüştürmektedir: Lignin oligomerleri → alkoksi fenoller → fenoller → aromatik hidrokarbonlar. Literatürdeki çalışmalarda düşük Si/Al oranına sahip ve yüksek asidite özelliği olan ZSM-5 katalizörlerin fenollerin dönüşümünde daha etkin olduğu bulunmuştur (Iliopoulou vd., 2012). Tez çalışmasında Si/Al oranı 80 olan katalizör seçilmesine rağmen asidik özellikli olan ZSM-5, uçucu bileşenler içerisindeki

fenollerin aromatik hidrokarbonlara dönüşmesine sebep olmuştur. Katalizörün asitliğinin azaltılması için ZSM-5 bor ile modifiye edilmiş ve elde edilen fenoliklerin oranı artırılırken, bu fenollerin aromatik bileşiklere dönüşümü engellenmiştir.



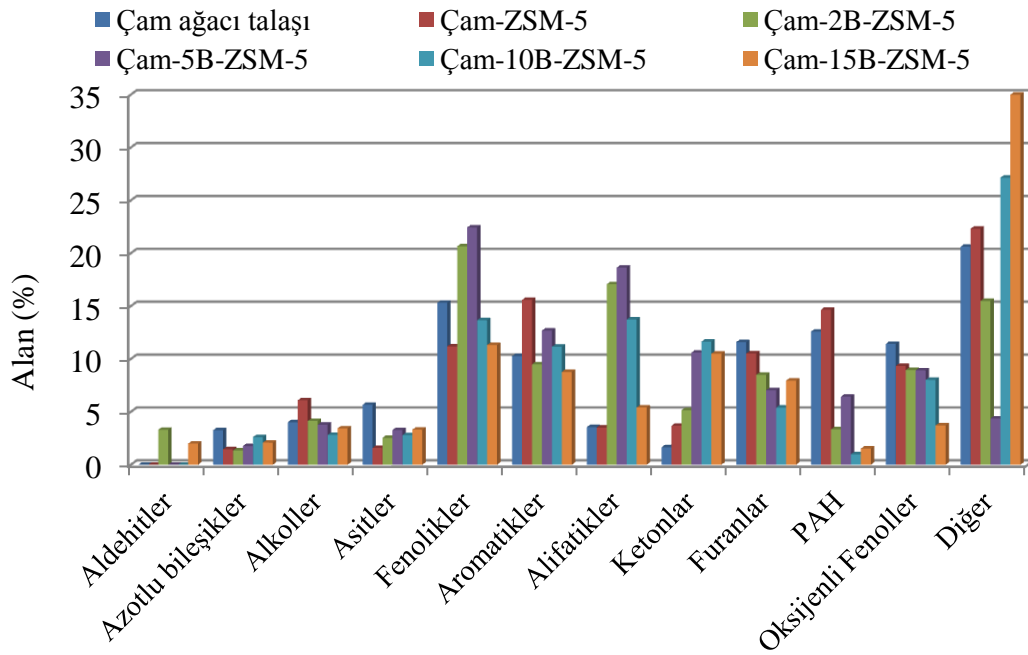
Şekil 6.96. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.

6.6.2.2. Cam ağacı talaşı ve ön işlem uygulanmış cam ağacı talaşının katalizör varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS sonuçları

Çam ağacı talaşının ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 ile birlikte katalitik pirolizinden elde edilen sonuçlar Şekil 6.97’de verilmiştir. ZSM-5 katalizöre yüklenen bor miktarı arttıkça reaksiyonların gazlaştırma reaksiyonlarına kayması sebebiyle uçucu ürünler içerisinde tanımlanamayan ürünlerin oranı artmıştır. Piroliz ürünleri içerisinde en yüksek alkol oranı ZSM-5 katalizör kullanıldığında %6,1 olarak belirlenmiştir. İstenmeyen ürünler olan PAH 10B-ZSM-5 katalizör kullanılarak gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinden %0,99 olarak ve asit oranı ise ZSM-5 katalizör kullanılarak gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinden %1,59 olarak bulunmuştur. ZSM-5 katalizöre yüklenen bor miktarı arttıkça uçucu bileşenlerin içerisindeki furan oranı da azalmıştır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen en önemli furan bileşiği levoglukosandır ve bu bileşik katalizör varlığında halka açılması

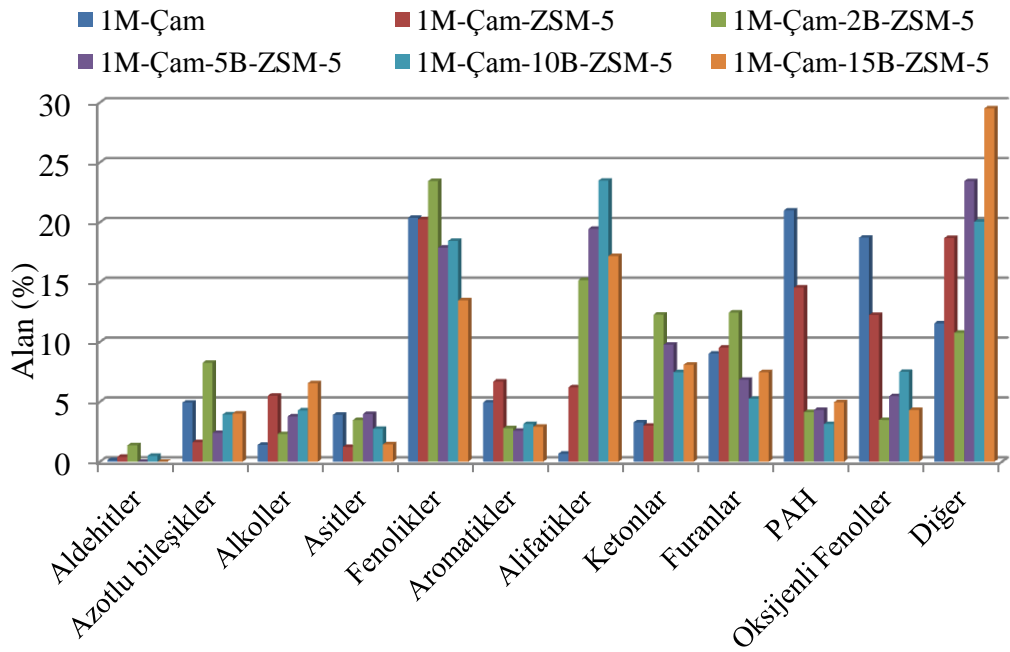
reaksiyonuna göre çeşitli hafif bileşiklerin elde edilmesine sebep olur (Qiang, vd., 2009).

1M-Çam örneğinin katalitik piroliz deneylerine göre (Şekil 6.98), piroliz ürünleri içerisinde en yüksek alkol oranı 10B-ZSM-5 katalizör kullanıldığında %6,85 olarak belirlenmiştir. İstenmeyen ürünler olan PAH ve asit oranı 10B-ZSM-5 ve ZSM-5 katalizör kullanılarak gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinden sırası ile %3,15 ve %1,24 olarak bulunmuştur.



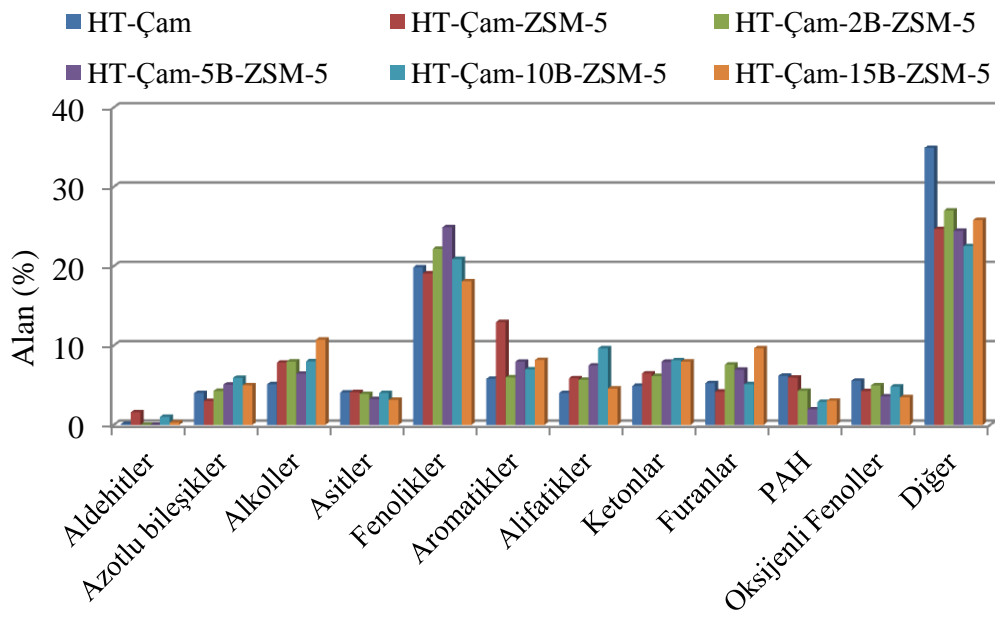
Şekil 6.97. Çam ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.

ZSM-5'in bor ile modifiye edilmesi sırasında yüklenen bor, ZSM-5'in asit sitelerini maskeleyerek asitliğini düşürmüştür ve buna bağlı olarak kriting ve aromatikleştirme reaksiyonlarının aktiviteleri azaltılmıştır. To ve Resasco (2014), fenolik bileşiklerin katalizörün asit sitelerinde absorplandığını ve multifenil türlerinin bu asit sitelerinde yoğunlaşması ile su üreterek elde edildiğini ileri sürmüştür. Aromatik hidrokarbonların ise fenolik bileşiklerin doğrudan deoksijenasyonu ile değil, asit sitelerindeki multifenil türlerinin parçalanması ile elde edildiğini belirtmişlerdir. 1M-Göknar örneğinin pirolizinden elde edilen sonuçlar önerilen mekanizma ile uyum içerisindedir. Yüklenen bor, ZSM-5'in asit sitelerini maskeleymiş, buna bağlı olarak da aromatik hidrokarbon verimi azalmıştır.



Şekil 6.98. Asitle ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.

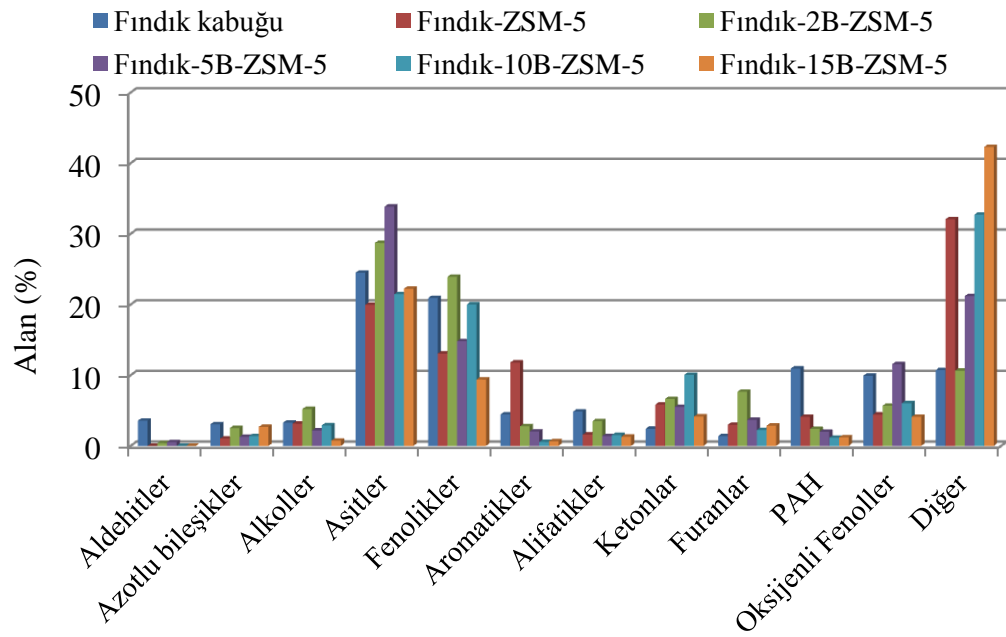
Şekil 6.99'a göre, hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının katalitik pirolizinde ZSM-5 üzerine emdirilen bor miktarı arttıkça, piroliz ürünleri içerisindeki azotlu bileşen yüzdesi de genellikle artmaktadır. En yüksek alkol verimi ise, 15B-ZSM-5 katalizör varlığında %10,34 olarak bulunmuştur. ZSM-5 katalizör ile gerçekleştirilen katalitik piroliz sonucu, katalitik olmayan piroliz sonucu ile karşılaştırıldığında, piroliz ürünleri içerisindeki aromatik bileşen veriminin %5,8'den %12,95'e çıktığı görülmüştür, fakat ZSM-5 üzerine bor yüklendiğinde bu verim düşmektedir. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının katalitik pirolizi çalışmasında en yüksek fenolik bileşen verimi 5B ZSM-5 kullanıldığında %24,9 olarak belirlenmiştir.



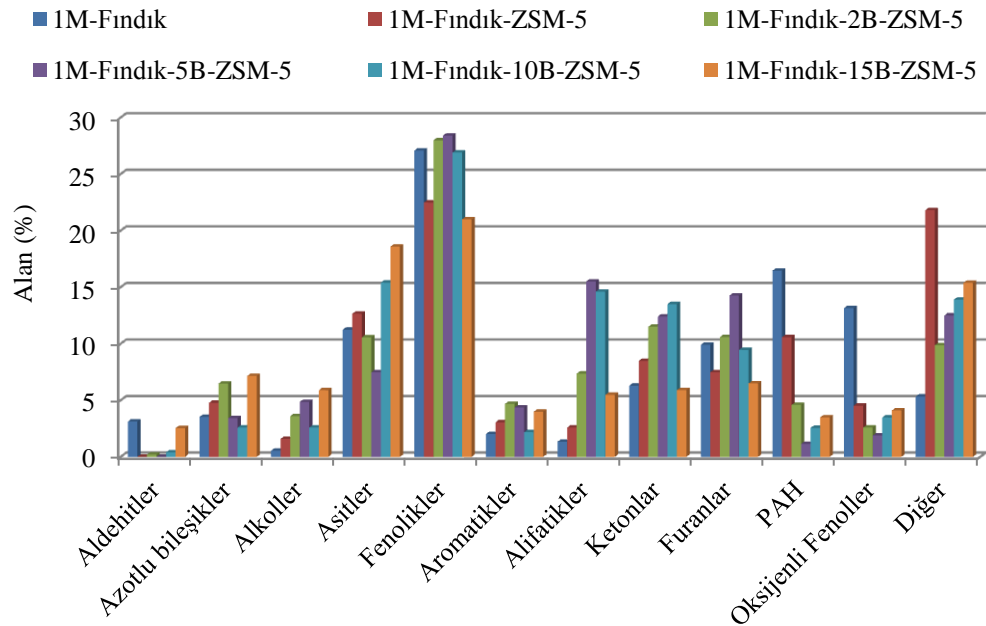
Şekil 6.99. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.

6.6.2.3. Fındık kabuğu ve ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun katalizör varlığında gerçekleştirilen Py-GC/MS sonuçları

Fındık kabuğunun ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 ile birlikte katalitik pirolizinden elde edilen sonuçlar Şekil 6.100'de verilmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek fenolik bileşen oranı %23,91 olmak üzere 2B-ZSM-5 kullanılan piroliz deneyinden elde edilmiştir. PAH oranının en düşük olduğu piroliz ürünü ise 10B-ZSM-5'in katalizör olarak kullanıldığı deneyden elde edilmiş ve %1,15 olarak belirlenmiştir. Şekil 6.101'de verilen, 1M-Fındık örneğinin katalitik piroliz sonuçlarına göre, ZSM-5 katalizör kullanılması ile piroliz ürünleri içerisindeki fenolik bileşenlerin oranı azalmış fakat ZSM-5 katalizöre bor emdirilmesi ile en yüksek fenolik bileşen oranı 5B-ZSM-5 katalizör kullanıldığında %28,4 olarak bulunmuştur.



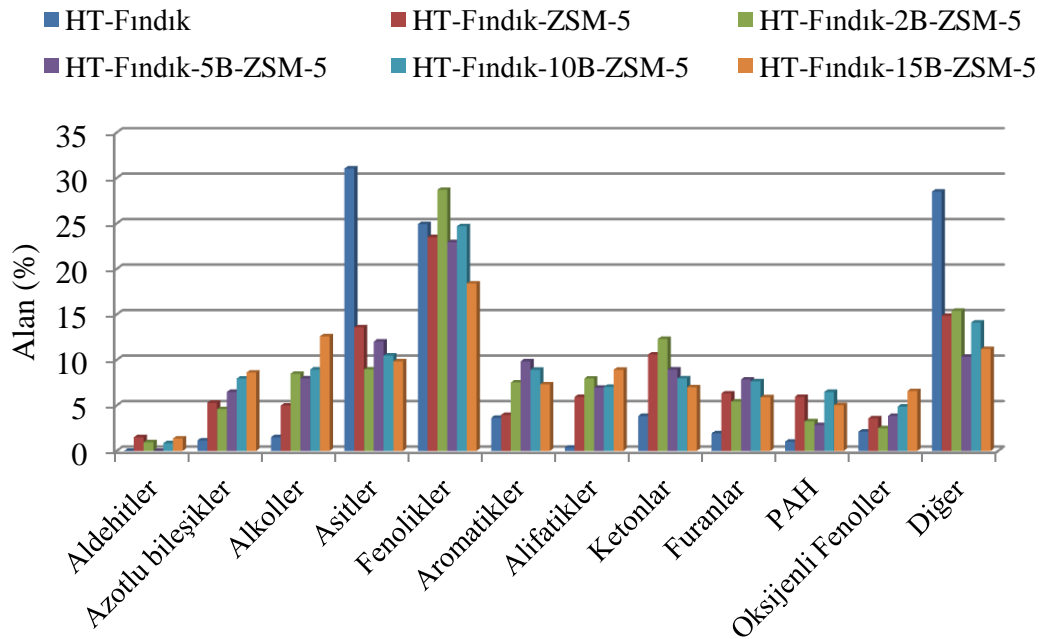
Şekil 6.100. Fındık kabuğunun katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.



Şekil 6.101. Asitle işlem uygulanmış fındık kabuğunun katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.

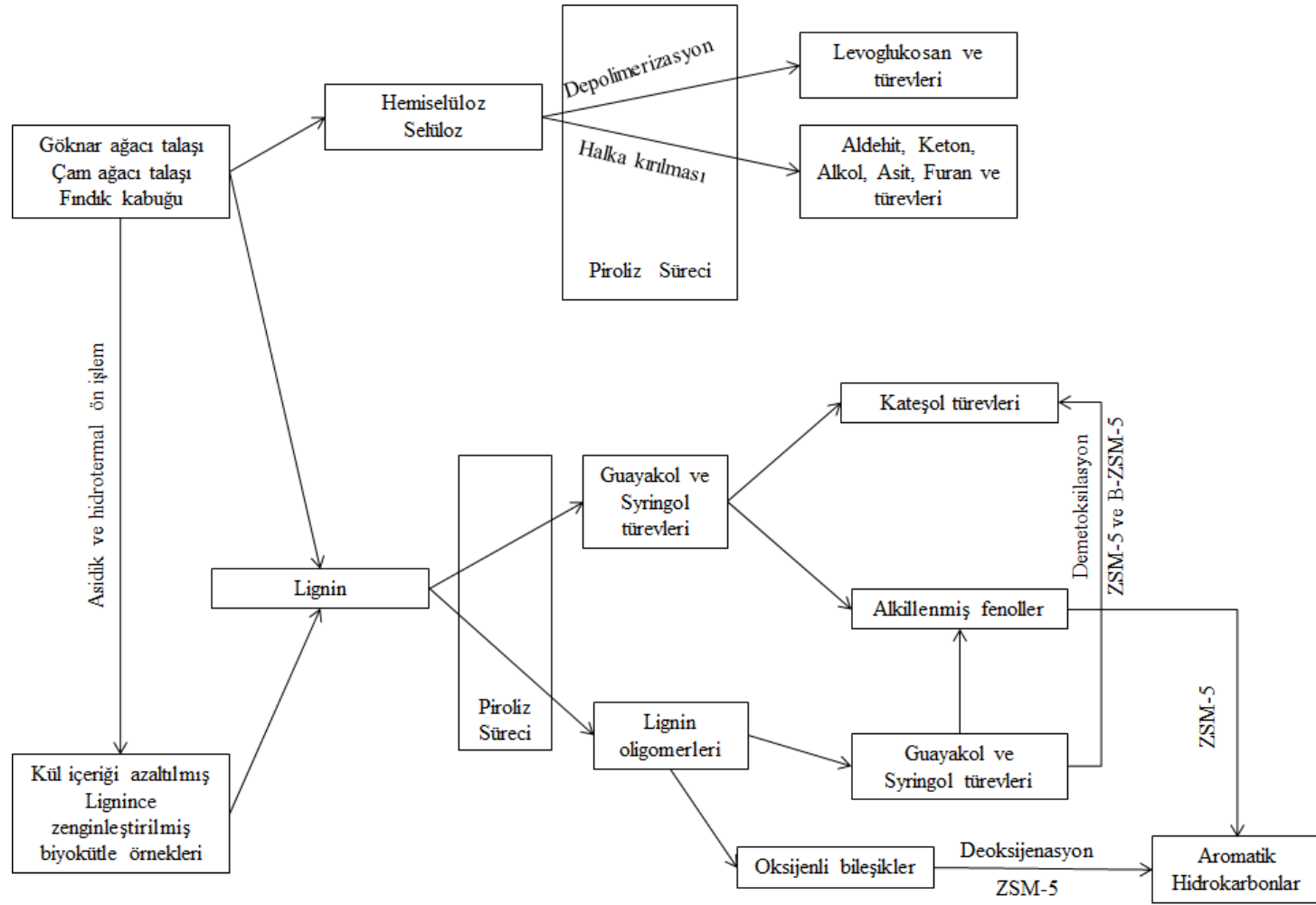
Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun Py-GC/MS grafiği incelendiğinde (Şekil 6.102), piroliz ürünleri içerisindeki azotlu bileşenler ve alkollerin, ZSM-5 katalizöre emdirilen bor miktarı arttıkça, genellikle arttığı görülmektedir.

İstenmeyen ürünler olan PAH ve asidik bileşenlerin katalitik piroliz uygulaması ile azaltılmıştır. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun katalitik pirolizi çalışmasında en yüksek fenolik bileşen verimi ise, 2B ZSM-5 kullanıldığında %28,7 olarak belirlenmiştir. Seçicilik sonuçlarının literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Heo, vd., 2011; Zhang, vd., 2009).

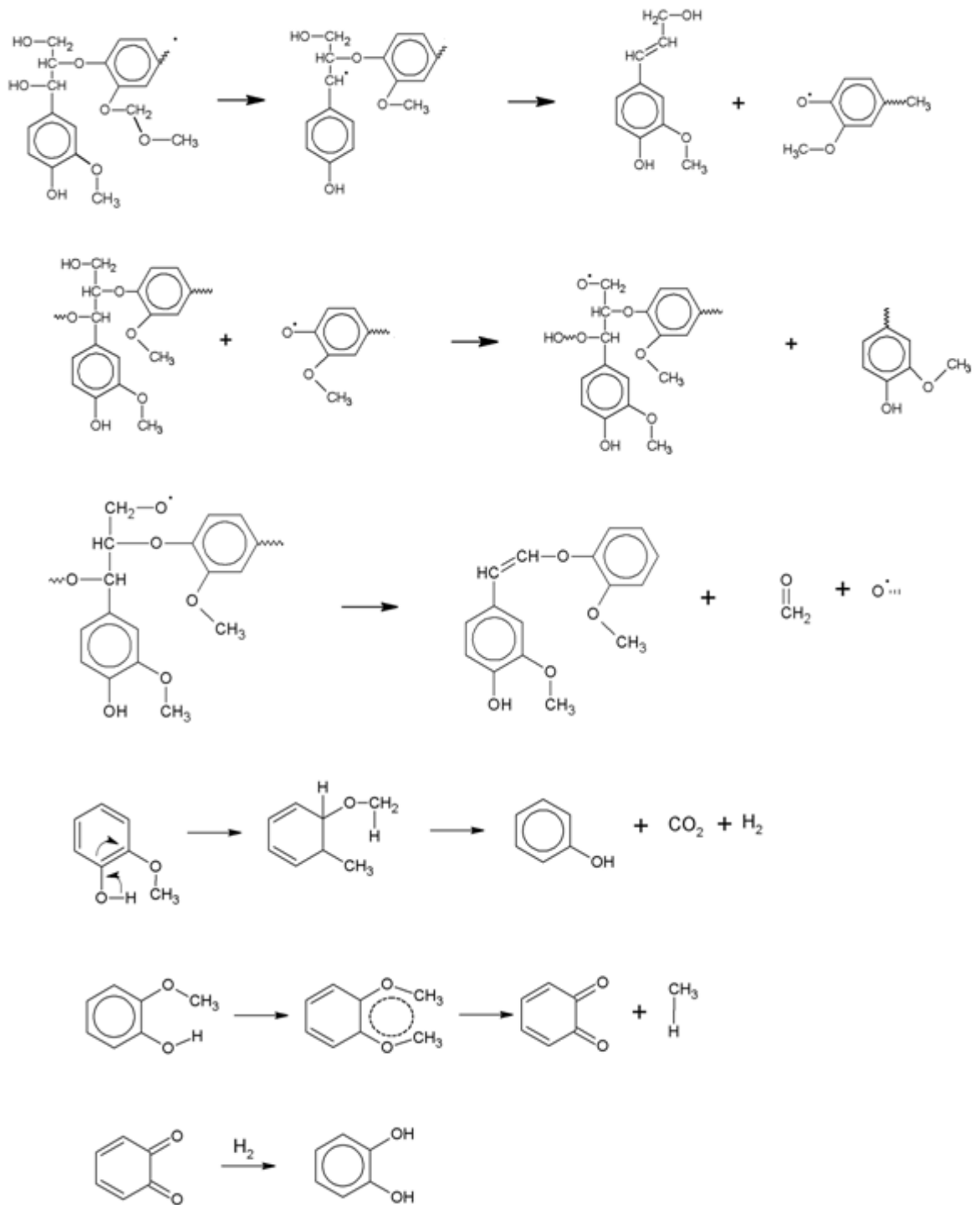


Şekil 6.102. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS sonuçları.

Biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütlelerin katalizörsüz ve katalizör varlığında gerçekleştirilen piroliz reaksiyonlarından elde edilen sonuçlar ile çıkarılan reaksiyon şeması Şekil 6.103'de, ligninin ve guayakolün piroliz mekanizması ise Şekil 6.104'de özetlenmiştir.



Şekil 6.103. Biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinin piroliz reaksiyonlarının şematik olarak gösterimi.



Şekil 6.104. Lignin ve guayakolün piroliz mekanizması (Amen-Chen ,vd., 2001; Evans, vd., 1986; Klein, vd., 1983).

7. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmalardan elde edilen genel sonuçlar bu bölüm altında verilmiştir. Biyokütlelerin karakterizasyonu için öncelikle ön analiz (nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon) ve bileşen analizleri (selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde) yapılmıştır. Seçilen biyokütlelerden göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı ve fındık kabuğunun içerdiği uçucu madde miktarları kütlece sırasıyla %80,74, %81,96 ve %72,78 olarak belirlenmiştir. Uçucu bileşence zengin bu biyokütleler piroliz süreci ile değerli kimyasallar elde edilebilmesi için uygundur.

Tez çalışmasının amacı fenolik hidrokarbonlarca zengin değerli kimyasalların üretilmesidir. Fenolik hidrokarbonlar ligninin pirolizi ile elde edilen kimyasallardır. Göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı ve fındık kabuğunun içerdiği lignin oranları kütlece sırasıyla %42,30, %39,3 ve %45,42 olarak belirlenmiştir. Biyokütlelerin içerdiği yüksek lignin oranı, yapılan çalışmanın amacına uygundur.

Biyokütlelerin içerdikleri azot, karbon, hidrojen ve oksijen oranlarını belirlemek amacıyla elementel analiz gerçekleştirilmiş ve biyokütlelerin sahip olduğu ısıl değerler göknar ağacı talaşı, çam ağacı talaşı ve fındık kabuğu için sırasıyla 14,76 MJ/kg, 16,93 MJ/kg ve 18,21 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Biyokütlelerin ısıl bozunma davranışlarını incelemek amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) tekniği kullanılmıştır. Buna göre kullanılan biyokütleler, hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunma sıcaklıkları aralığındaki karakteristik pikleri vermişlerdir. Ligninin bozunduğu pasif piroliz bölgesinde en fazla kütle kaybı, en yüksek lignin oranına sahip olan fındık kabuğunda gözlenmiştir.

Fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi yapılmış, biyokütlelerden alınan spektrumlarda karbonil, eter, ester, alkol ve benzen türevlerine ait pikler görülmüştür. Asitle ön işlem sonucunda hemiselüloz, selüloz ve ligninin sahip olduğu C-O bağlarının hidroliz olması sonucunda bu bağlara ait bölgedeki pik şiddetlerinde azalma görülmüştür.

Yüzey morfolojisinin belirlenebilmesi için ise SEM tekniği kullanılarak yüzey görüntüleri alınmıştır. Biyokütleler kompleks ve çok tabakalı lifli yapıya sahiplerken, 1M ve 3M derişimdeki H₂SO₄ ile ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının içerdiği

hemiselüloz ve selülozun hidroliz olması sebebiyle kafesi lignin yapıları gözlenmiştir. 5M H₂SO₄ ile ön işlem uygulandığında ise ligninin kafesi yapılarının da hidroliz olarak bozunmaya başladığı SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.

Farklı derişimlerde asitle ön işlem uygulanan göknar ağacı talaşının karakterizasyon sonuçlarına göre fenolik hidrokarbonların piroliz yöntemi ile üretilebilmesi için en uygun asit derişimi 1M H₂SO₄ olarak seçilmiştir. Seçilen asit derişimi diğer biyoküteller olan çam ağacı talaşı ve fındık kabuğu örneklerine de aynı prosedür izlenerek uygulanmıştır. Elde edilen biyokütle örneklerine ön analiz (nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon) ve bileşen analizleri (selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde) yapılmıştır. 1M-Çam örneğinin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri sırası ile %3,07, %0,08, %85,21 ve %11,64 olarak belirlenmiştir. 1M-Fındık örneğinin ise nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri sırası ile %4,52, %0,03, %79,17 ve %16,28 olarak belirlenmiştir.

Asit ile ön işlemin biyokütlenin içerdiği inorganik madde miktarına etkisinin belirlenmesi için hammaddeler, 1M-Göknar, 3M-Göknar, 5M-Göknar, 1M-Çam ve 1M-Fındık örneklerine XRF analizleri uygulanmıştır. Asitle ön işlem uygulanması sonucu göknar ağacı talaşı içerisindeki istenmeyen inorganik bileşenlerin, asit derişimi arttıkça yapıdan daha fazla ayrıldığı XRF sonuçlarından görülmektedir. Bu sonuç, asit derişimi arttıkça azalan kül miktarı ile de uyumaktadır. 1M-Çam ve 1M-Fındık kabuğu örnekleri için de piroliz işlemi sonucunda kül miktarını doğrudan etkileyen inorganik bileşenler asitle ön işlem uygulanması sonucunda azalmıştır.

TG analizinden elde edilen termogramlar incelendiğinde, göknar ağacı talaşına ön işlem uygulanması için kullanılan asit derişimi arttıkça, yaklaşık 320 °C'de görülen ve hemiselüloz/selülozun bozunmasının karakteristik piki olan omuz şeklindeki pikin şiddeti azalmakta ve 5 M asit kullanılan çalışmada bu pike rastlanmamaktadır.

Göknar ağacı talaşının ısı değeri 14,58 MJ/kg olarak hesaplanırken, 1M-Göknar örneğinin sahip olduğu ısı değeri, tüm örnekler arasındaki en yüksek değer olan 18,59 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Asit ile ön işlem uygulanması sonucu biyokütellerin gerçek yoğunluğunda kayda değer bir değişim olmazken, yığın yoğunlukları azalmıştır.

SEM görüntüleri ile de desteklenen bulguya göre, asit ile ön işlem uygulanması sonucunda biyokütlerin gözenekliliği artmıştır.

Fındık kabuğuna ve çam ağacı talaşına asitle ön işlem uygulanması ile yapıdaki hemiselüloz ve selülozun bir kısmının hidroliz olduğu bileşen analizi ve FTIR analizi sonuçları ile tartışılmıştır. dTG eğrisinde ise 300 °C civarında görülen ve hemiselüloz/selülozun bozunmasının karakteristik piki olan omuz şeklindeki pikin şiddetinin azalması, yapıdaki hemiselüloz ve selülozun bir kısmının hidroliz olduğunu da doğrulamaktadır.

Gök nar ağacı talaşına farklı parametrelerde uygulanan hidrotermal ön işlem deneylerine göre, optimum parametrelerin düşük kül oranı (%0,12) ve yüksek lignin oranı (%48,93) sağlayan 190 °C sıcaklıkta, 1/5 katı/su oranı, 5 bar ve 5 dk olduğuna karar verilmiştir. Hidrotermal ön işlem uygulanmış gök nar ağacı örneklerinin gerçek yoğunluk, yığın yoğunluk ölçümlerinden ve çekilen SEM görüntülerinden, hidrotermal ön işlem ile biyokütlerin gözenekliliğinin arttığı belirlenmiştir. Katı/su oranı sabit tutulduğunda, sıcaklık 170 °C'den 190 °C'ye çıkarıldığında karbon oranı artmakta ve ısıl değer 17,17 MJ/kg'dan 18,14 Mj/kg'a yükselmektedir. En yüksek ısıl değer ise 190 °C sıcaklıkta, 1/10 Katı/su oranı kullanılarak, 5 dk ve 5 bar basınçta 19,23 MJ/kg olarak bulunmuştur.

Asit ile ön işlem uygulandığında gözenekliliğin kanallar şeklinde oluştuğu, hidrotermal ön işlemde ise gözeneklerin kafes şeklinde açıldığı belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça gözenekliliğin daha fazla arttığı, sıcaklıkla birlikte katı/su oranının da artmasıyla birlikte lignin kafesi yapılarının bozulmaya başladığı gözlenmiştir.

Ön işlem uygulanmış biyokütlerin karakterizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra, hammaddeler ve ön işlem uygulanmış biyokütlerin piroliz reaksiyonları için kinetik parametreleri hesaplamak amacı ile farklı ısıtma hızlarında TG analizleri uygulanmıştır. Buna göre ısıtma hızı arttıkça ısıl bozunma bölgesindeki karakteristik sıcaklıklar artmış, piroliz sürecinin tamamlanma süresi azalmıştır. Aynı zamanda reaksiyon bölgeleri de yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymıştır ve pik yükseklikleri de ısıtma hızı arttıkça artmıştır. Bu durum ayrıca düşük ısıtma hızlarında biyokütlerin

ısıtılması ile parçacığın iç kısmına kadar daha homojen bir sıcaklık profili elde edilmesi ve yüksek ısıtma hızlarında ısı transfer veriminin azalması ile açıklanmaktadır.

KAS ve OFW olmak üzere 2 ayrı metotla hesaplanan aktivasyon enerjilerinin sayısal değerleri birbiri ile uyum içerisindedir. KAS ve OFW metotlarındaki varsayımların farklı olmasına rağmen, hesaplanan bu değerlerin birbirine yakın çıkmış olması metotların güvenilirliğini göstermektedir.

Gökmar ağacı talaşına asit ile ön işlem uygulanması sonucu aktivasyon enerjisi düşerken, çam ağacı talaşı ve fındık kabuğuna asitle ön işlem uygulanması sonucu aktivasyon enerjilerinde artış gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin yüksek olması, reaksiyonların daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Piroliz reaksiyonları boyunca dönüşüm devam ettikçe reaksiyon mekanizmasının değişiyor olması bu hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin de birbirinden farklı olmasına neden olmaktadır.

Gökmar ağacı talaşı ve HT-Gökmar örneklerinin piroliz süreci için hesaplanan kinetik parametre değerleri karşılaştırıldığında, hidrotermal ön işlem uygulanması ile reaksiyon derecesinin azaldığı ve aktivasyon enerjisi değerinin arttığı görülmüştür.

Fındık kabuğunun piroliz sürecindeki dönüşüm değerlerine karşılık aktivasyon enerjisi değerleri incelendiğinde dönüşümün 0,6'dan yüksek olduğu değerlerde aktivasyon enerjisinde hızlı bir artış görülmüştür. Bu sonuç selüloz ve hemiselülozun depolimerizasyon reaksiyonlarının bu aralıkta tamamlandığını ve lignin bozunma reaksiyonlarının başladığını göstermektedir.

HT-Fındık örneğinin piroliz reaksiyonları için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi, fındık kabuğunun ortalama aktivasyon enerjisi değerinden yüksektir. Bu sonuçlar fındık kabuğu örneğinin HT-Fındık örneğine göre daha kolay uçuculaştığını ve reaksiyon hızının daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Biyokütle ve ön işlem uygulanmış biyokütle örneklerinin piroliz sürecindeki kinetik analiz sonuçlarına göre; düşük dönüşüm değerlerinde (<0,2) öncelikle zayıf bağların kırıldığı ve bu dönüşüm aralığında aktivasyon enerjisi değerinin de düşük olduğu belirlenmiştir. Dönüşüm 0,2-0,6 aralığında iken düz zincir yapısındaki bağlar kırılmaya başlamış ve reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi

artmıştır. Dönüşüm değeri 0,6'dan daha yüksek olduğunda ise ligninin bozunması ve karbonca zengin yapıların oluşmaya başlaması reaksiyonları gerçekleşmektedir.

Kinetik analizler tamamlandıktan sonra katalitik piroliz deneylerinde kullanılacak olan ZSM-5 ve bor yüklenmiş ZSM-5 katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Ticari olarak satın alınan NH_4 -ZSM-5 kalsine edildiğinde elde edilen ZSM-5'in XRD sonuçlarına göre katalizörün tipik bir MFI zeolit kristal yapısında olduğu görülmüştür. 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5, 10B-ZSM-5 ve 15B-ZSM-5 katalizörlerinin de bu karakteristik piklere sahip olduğu fakat bor miktarı arttıkça, bu piklerin şiddetlerinin azaldığı ve ZSM-5'in kristal yapısının az miktarda bozulduğu belirlenmiştir.

Bor ile modifiye edilmiş zeolitlerde bor oksite ait kristal fazlar görülmemektedir. Bu durum, bor oksit yapısının ZSM-5'in kanalları içinde iyi dağıldığını ve dış yüzeyinde tutunmuş olabileceğini göstermektedir. Özellikle $7,98^\circ$ (011) ve $8,8^\circ$ (020)'da bulunan iki pikin şiddetinin yüklenen bor miktarı arttıkça azalıyor olması, borun kanallar içerisine penetre olduğunu doğrulamaktadır.

SEM analizi sırasında zeolit taneciklerinin çapları da ölçülmüştür. ZSM-5, 2B-ZSM-5, 5B-ZSM-5 ve 10B-ZSM-5 için ortalama çaplar sırası ile 970,36 nm, 740,36 nm, 664,90 nm ve 492,43 nm olarak hesaplanmıştır. 15B-ZSM-5 örneğinde ise ZSM-5 kristallerinin yapısı, çapları ölçülemeyecek derecede bozulmuştur. Elde edilen SEM görüntülerinden yüklenen bor miktarı arttıkça, yüzey pürüzlülüğünün de arttığı görülmüştür.

ZSM-5'in BET yüzey alanı ve gözenek hacmi, zeolitin bor ile modifiye edilmesiyle azalmıştır. Borun gözenekler içine penetre olması XRD sonuçlarından elde edilmiştir ve BET sonuçlarına göre de gözenek hacminin azalmasının sebebi borun gözenekler içinde birikmesidir.

ICP-OES analiz sonuçları, düşük yükleme değerlerinde ZSM-5'e borun başarı ile yüklendiğini göstermektedir. Fakat deneysel olarak yüklenmiş bor değeri teorik olarak yüklenmek istenen bor değerinden daha düşüktür. Özellikle yüksek bor yüklemelerinde daha fazla olan aradaki fark, deneysel çalışmadaki kayıplardan ve

katalizörün kalsinasyonu sırasında sıvılaştıran borun cam reaktör çeperlerine yapışarak zeolitin gözenekleri içerisine iyi bir şekilde nüfuz edememesinden kaynaklanmaktadır.

Gökmar ağacı talaşı ve asit ile ön işlem uygulanmış gökmar ağacı talaşı örneklerine uygulanan Py-GC/MS deneylerine göre en yüksek fenolik bileşik oranı 1M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanan gökmar ağacı talaşında elde edilmiştir. Kısa ve bileşen analizi yapıldığında 3M ve 5M H₂SO₄ ile ön işlem uygulanması ile biyokütle yapısındaki lignin oranının azaldığı daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. Fenolik bileşenler, ligninin parçalanma ürünleri olduğu için, asit derişimi arttıkça ligninin de hidroliz olmasıyla birlikte elde edilen fenolik bileşiklerin oranı da azalmıştır.

Gökmar ağacı talaşına hidrotermal ön işlem uygulanması ile piroliz ürünleri içerisindeki oksijenli fenolik bileşenlerin oranı azalırken, fenolik bileşiklerin oranı artmıştır. Fenol türevi bileşenler ligninin ana birimlerinden biri olan guayakol grupları içeren bileşiklerin demetoksilasyonu ile elde edilmektedir.

Gökmar ağacı talaşının bozunma ürünleri içerisindeki asit oranı %5,67 olarak belirlenirken, HT-Gökmar örneğindeki asit oranı %0,68 olarak belirlenmiştir. Özellikle hemiselülozun başlıca bozunma ürünlerinden biri olan asetik asitten oluşan asitlerin azalması, hemiselülozun hidrotermal ön işlem sırasında uzaklaştırılması ile ilişkilidir.

Diğer biyokütlelere göre daha yüksek lignin oranına sahip olan fındık kabuğunun bozunma ürünleri içerisinde fenolik hidrokarbonlar gibi lignin türevi olan bileşikler, daha fazla elde edilmiştir.

Fındık kabuğunun bozunma ürününde oldukça yüksek bir oran olan %24,49 olarak belirlenen asit içeriği, asit ile hidroliz sonucunda %11,24'e düşmüştür fakat, hidrotermal ön işlem sonucunda daha da yükselerek %31,04'e artmıştır.

Elde edilen iyon kromatogramları ve alan değerleri incelendiğinde katalitik piroliz deneylerinden elde edilen piroliz buharlarının toplam verimi azalmış ve "diğer" olarak gruplandırılan bileşenlerin oranı artmıştır. Buna ek olarak, ZSM-5'e bor yüklenmesi ile piroliz reaksiyonları gazlaştırma reaksiyonlarına doğru kaymıştır ve hafif olup tanımlanamayan bileşenlerden dolayı "diğer" grubundaki bileşiklerin oranı artmıştır.

Asidik mikrogözenekli ZSM-5 katalizörü lignini aromatik hidrokarbonlara aşağıdaki sıra ile dönüştürmektedir: Lignin oligomerleri → alkoksi fenoller → fenoller → aromatik hidrokarbonlar. Asidik özellikli olan ZSM-5, uçucu bileşenler içerisindeki fenollerin aromatik hidrokarbonlara dönüşmesine sebep olmuştur. ZSM-5'in bor ile modifiye edilmesi sırasında yüklenen bor, ZSM-5'in asit sitelerini maskeleyerek asitliğini düşürmüş ve buna bağlı olarak kraking ve aromatikleştirme reaksiyonlarının aktiviteleri azaltılmıştır. Böylece, fenolik hidrokarbonların oranı artırılırken, bu fenollerin aromatik bileşiklere dönüşümü engellenmiştir. Elde edilen genel sonuçlara göre, piroliz işleminden önce biyokütleyle basit ön işlemlerin uygulanması ve süreçte uygun katalizörlerin kullanılması piroliz sıvı ürünü içerisindeki istenen ürünün seçiciliğini artırmaktadır. Böylece sıvı ürünü saflaştırmak için gerekli olan ek maliyetler ve enerji miktarı da azaltılabilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aboulkas A., El Harfi K., El Bouadili A., Ben Chana M., Mokhlisse A. “Pyrolysis kinetics of polypropylene”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89: 203-209 (2007).
- Aboulkas, A., El Harfi, K., El Bouadili, A. “Thermal degradation behaviours of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms”, *Energy Conversion and Management*, 51: 1363-1369 (2010).
- Acartürk, F., “Reaksiyon kinetiği ve stabilite”, TEB Eczacılık Akademisi, *Modern Farmasötik Teknoloji*, (2009).
- Aboyade, A.O., Görgens, J.F., Carrier, M., Meyer, E.L., Knoetze, J.H., “Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues”, *Fuel Processing Technology*, 106: 310–320 (2013).
- Açıklın, K., “Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105: 145-150 (2011).
- Adam J., Blazso M., Meszaros E., Stocker M., Nilsen M.H., Bouzga A., Hustad J.E., Gronli M., Oye G., “Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts”, *Fuel*, 84(12): 1494-1502 (2005).
- Adam, J., Antonakou, E., Lappas, A., Stöcker, M., Nilsen, M. H., Bouzga, A., Øye, G. “In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1):93-101 (2006).
- Adıgüzel, A., “Lignoselülozik materyallerden biyoetanol üretimi için kullanılan ön-muamele ve hidroliz yöntemleri”, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 17: 381-397 (2013).
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., “Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review”, *Chemosphere*, 99:19–33 (2014).
- Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M., Murzin, D. Y. “Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: influence of the zeolite structure”, *Fuel*, 87(12), 2493-2501, (2008).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Akalın, M.K., Karagöz, S., “Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 61: 11-16 (2014).
- Akhtar, J., Amin, N.A.S., “A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass”, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 15: 1615–1624 (2011).
- Alén, R., Kuoppala, E., Oesch, P., “Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36(2): 137-148 (1996).
- Amen-Chen, C., Pakdel, H., Roy, C. “Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review”, *Bioresource Technology*, 79(3): 277-299 (2001).
- Anşin, R. “Tohumlu Bitkiler Gymnospermae (Açık tohumlular)”, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları*, Trabzon (1994),
- Armor, J. N. “A history of industrial catalysis”, *Catalysis Today*, 163(1): 3-9 (2011).
- ASTM, “Standart test method for bulk density of densified particulate biomass fuels”, *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, E 873-82 (1983).
- ASTM, “Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3”, *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standarts* Easton, M.D., USA, E-897-82 (1983).
- ASTM, “Standart test method for ash in wood”, *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standarts* Easton, M.D., USA, D-1102-84 (1983).
- ASTM, Standart test method for extractives in wood, In *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standarts* Easton, M.D., USA, D-1600-08 (1983).
- Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H., “Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: pyrolysis systems”, *Energy Conversion and Management*, 50: 3147–3157 (2009).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Bach, Q.V., Tran, K.Q., Khalil, R.A., Skreiberg, O., Seisenbaeva, G., “Comparative Assessment of Wet Torrefaction”, *Energy&Fuels*, 27:6743-6753 (2013).
- Bach, Q.V., Tran, K.Q., Khalil, R.A., Skreiberg, O., “Wet torrefaction of forest residues” *Energy Procedia*, 61: 1196-1199 (2014).
- Bach, Q.V., Tran, K.Q., Skreiberg, O., Trinh, T.T., “Effects of wet torrefaksiyon on pyrolysis of woody biomass fuels”, *Energy*, xxx-1-14 (2015).
- Bach, Q.V., Skreiberg, O., “Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaksiyon- Renewable and sustainable energy”, *Renewable and sustainable Energy Reviews*, 54: 665-677 (2016).
- Balogun, A.O., Lasode, O.A., McDonald, A.G., “Devolatilisation kinetics and pyrolytic analyses of Tectona grandis (teak)”, *Bioresource Technology*, 156: 57–62 (2014).
- Bayram, A., “Yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak pirina: üretimi, özellikleri, değerlendirilmesi”, *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, 106-112 (2001).
- Blaine, R.L., Kissinger, H.E., “Homer Kissinger and the Kissinger equation”, *Thermochimica Acta*, 540: 1-6 (2012),
- Breck D.W. “Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use”, *Wiley*, New York (1974).
- Breen, J. P., Burch, R., Kulkarni, M., McLaughlin, D., Collier, P. J., Golunski, S. E. “Improved selectivity in the toluene alkylation reaction through understanding and optimising the process variables”, *Applied Catalysis A: General*, 316(1):53-60 (2007).
- Bridgwater, A.V., “Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass”, *Catalysis Today*, 29:285-295 (1996).
- Bridgwater A.V., “Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51:3–22 (1999).
- Bridgwater A.V., “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”, *Biomass Bioenergy*, 38:68–94 (2012).
- Britt, P. F., Buchanan, A. C., Cooney, M. J., Martineau, D. R. “Flash vacuum pyrolysis of methoxy-substituted lignin model compounds”, *The Journal of Organic Chemistry*, 65(5):1376-1389 (2000).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Broido, A., Nelson, M. A. "Char yield on pyrolysis of cellulose", *Combustion and Flame*, 24: 263-268 (1975).
- Bru K., Blin J., Julbe A., Volle G., "Pyrolysis of metal impregnated biomass: an innovative catalytic way to produce gas fuel" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78: 291–300 (2007).
- Burhenne, L., Messmera, J., Aicher, T., Laborie, M.P., "The Effect of The Biomass Components Lignin, Cellulose And Hemicellulose on TGA and Fixed Bed Pyrolysis" *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis* 101: 177-184 (2013).
- Busca, G. "Heterogeneous Catalytic Materials", 1st Edition Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour, *Elsevier*, Poland (2014).
- Caballero J.A., Conesa J.A., Font R., Marcilla A., "Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42: 159–175 (1997).
- Carlson, T.R., Cheng, Y.T., Jae, J., Huber, G.W., "Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust", *Energy and Environmental Science* (4)1:145-161 (2011),
- Ceylan S., Topçu Y., "Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis", *Bioresource Technology*, 156: 182–188 (2014).
- Ceylan S., Topçu Y., Ceylan, Z., "Thermal behaviour and kinetics of alga *Polysiphonia elongata* biomass during pyrolysis", *Bioresource Technology*, 171: 193–198 (2014).
- Chang, S., Zhao, Z., Zheng, A., Li, X., Wang, X., Huang, Z., He, F., Li, H., "Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor", *Bioresources Technology*, 138: 321-328 (2013).
- Chen, N. Y., "Shape selective catalysis in industrial applications", *CRC press*, Netherland, (1996).
- Chen, D., Jianbin Z., Qisheng Z., "Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo", *Bioresource Technology* 169: 313-319 (2014).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Chen, J., Fan, X., Jiang, B., Mu, L., Yao, P., Yin, H., Song, X., "Pyrolysis of oil-plant wastes in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and products characterization", *Bioresource technology* 192: 592-602 (2015a).
- Chen, Z., Zhu Q., Wang X., Xiao B., Liu S., "Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using thermogravimetric analysis", *Energy Conversion and Management*, 105: 251–259 (2015b).
- Chen, N., Ren, J., Ye, Z., Xu, Q., Liu, J., Sun, S., "Kinetics of coffee industrial residue pyrolysis using distributed activation energy model and components separation of bio-oil by sequencing temperature-raising pyrolysis", *Bioresource Technology*, 221: 534–540 (2016).
- Chen, C., Miao, W., Zhou, C., Wu, H., "Thermogravimetric pyrolysis kinetics of bamboo waste via Asymmetric Double Sigmoidal (Asym2sig) function deconvolution", *Bioresource Technology*, 225: 48–57 (2017).
- Chiaromonti D., Bonini A., Fratini E., Tondi G., Gartner K., Bridgwater A.V., "Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines – Part 2: tests in diesel engines", *Biomass and Bioenergy*, 25:101–111 (2003).
- Collard F.X., Blin J. "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38: 594–608 (2014).
- Crayford A.P., Bowen P.J., Kay P.J., Laget H., "Comparison of gas-oil and bio-oil spray performance for use in a gas turbine", *Proceedings of the ASME Turbo Expo*, 1: 659–667 (2010).
- Damartzis, T., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Zabaniotou, A. "Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)", *Bioresource Technology*, 102: 6230–6238 (2011).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Darmstadt, H., Garcia-Perez, M., Adnot, A., Chaala, A., Kretschmer, D., Roy, C. “Corrosion of metals by bio-oil obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues: An X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy study”, *Energy & fuels*, 18(5): 1291-1301 (2004).
- Da-Silva, A. S. A., Teixeira, R. S. S., de Oliveira Moutta, R., Ferreira-Leitão, V. S., de Barros, R. D. R. O., Ferrara, M. A., da Silva Bon, E. P., “Sugarcane and woody biomass pretreatments for ethanol production”, Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass-Techniques, Applications and Commercialization, *InTech*, 1-6 (2013).
- De Jong, K. P. “Synthesis of solid catalysts”, *John Wiley & Sons*, Weinheim, 1-6 (2009).
- Demirbas A., “Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72: 215–219 (2004)
- Demirbas A., “The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis”, *Fuel Processing Technology*, 88: 591–597 (2007).
- Ding, Y., Ezekoye, O.A., Lu, S., Wang, C., Zhou, R., “Comparative pyrolysis behaviors and reaction mechanisms of hardwood and softwood”, *Energy Conversion and Management*, 132: 102–109 (2017).
- Dong, Q., Zhang, S., Zhang, L., Ding, K., Xiong, Y., “Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using Py-GC/MS”, *Bioresource Technology*, 185: 62-69 (2015).
- Dorrestijn, E., Laarhoven, L. J., Arends, I. W., Mulder, P., “The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54(1):153-192 (2000).
- Doyle, C.D., “Series approximations to the equations of thermogravimetric data”, *Nature* 207: 290–291 (1965).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Du Z., Mohr M., Ma X., Cheng Y., Lin X., Liu Y., Ruan, R. "Hydrothermal pretreatment of microalgae for production of pyrolytic bio-oil with a low nitrogen content", *Bioresource Technology*, 120: 13–18 (2012).
- Dumitriu, D., Bârjega, R., Frunza, L., Macovei, D., Hu, T., Xie, Y., Kaliaguine, S. "BiOx clusters occluded in a ZSM-5 matrix: preparation, characterization, and catalytic behavior in liquid-phase oxidation of hydrocarbons", *Journal of Catalysis*, 219(2): 337-351 (2003).
- Earnest, C.M., "Modern thermogravimetry", Analytical Chemistry, *ACS Publications*, Newyork (1984).
- Evans, R. J., Milne, T. A., 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).
- Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D., "Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62: 331–349 (2002).
- Freel B.A., Graham R.G., Huffman D.R., "Commercial aspects of rapid thermal processing (RTM)" Bio-oil production and utilization, *CPL Press*, Newbury, UK, 86–95 (1996).
- Gai, C., Dong, Y., Zhang, T., "The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions", *Bioresource Technology*, 127: 298–305 (2013).
- Garcia L., Salvador M.L., Arauzo J., Bilbao R., "Catalytic pyrolysis of biomass: influence of the catalyst pretreatment on gas yields", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58: 491–501 (2001).
- Garrote G., Dominguez H., Parajo J.C., "Hydrothermal processing of lignocellulosic materials", *Holz Roh Werkst*, 57: 191–202 (1999).
- Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Atutxa, A., Aguado, R., Bilbao, J., "Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(11): 2610-2618 (2004).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Gómez-Ordóñez, E., Jiménez-Escrig, A., & Rupérez, P., “Bioactivity of sulfated polysaccharides from the edible red seaweed *Mastocarpus stellatus*” *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 3(1): 29-40 (2014).
- Goyal H.B., Seal D., Saxena R.C., “Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 504–17 (2008).
- Stevens C.V., “Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels”, Chemicals and Power, *John Wiley and Sons*, Newyork (2011).
- Grierson S., Strezov V., Ellem G., Mcgregor R., Herbertson, J., “Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85:118–23 (2009).
- Gu, X., Ma, X., Li, L., Liu, C., Cheng, K., Li, Z., Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py–GC/MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102: 16–23 (2013).
- Guisnet, M., Gilson, J. P. “Zeolites for cleaner Technologies”, *World Scientific*, India, (2002).
- Gust S., “Combustion experiences of flash pyrolysis fuel in intermediate size boilers”, Developments in thermochemical biomass conversion, *Blackie Academic & Professional*, London, 481–488 (1997).
- Gündüz, T., “İnstrümental Analiz”, *Gazi Kitabevi*, Ankara (2007).
- Gündüz, Z.Y., “Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemiile Pestisitlerin Gaz Kromatografisinde Tayini” *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya ABD., Doktroa Tezi (2013).
- Hao Q.L., Wang C., Lu D.Q., Wang Y., Li D., Li G.J., “Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:8884–90(2010).
- Hao, N., Bezerra, T. L., Wu, Q., Ben, H., Sun, Q., Adhikari, S., Ragauskas, A. J., “Effect of autohydrolysis pretreatment on biomass structure and the resulting bio-oil from a pyrolysis process”, *Fuel*, 206: 494-503 (2017).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Harker, J.H., Backhurst, J.R. "Fuel and Energy 120", *Academic Press Inc.*, London (1981).
- Hassan, E.M., Steele, P.H., Ingram, L., "Characterization of fast pyrolysis bio-oils produced from pretreated pine wood", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 154: 3–13 (2009).
- Heo, H.S., Kim, S.G., Jeong, K.E., Jeon, J.K., Park, S.H., Kim, J.M., Kim, S.S., Park, Y.K., "Catalytic upgrading of oil fractions separated from food waste leachte", *Bioresource Technology*, 102: 3952-3957 (2011).
- Herreraa, M. Matuschek, G., "Fast identification of polymer additives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70: 35–42 (2003).
- Hoff, T. C., Gardner, D. W., Thilakaratne, R., Proano-Aviles, J., Brown, R. C., Tessonnier, J. P., "Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis", *Applied Catalysis A: General*, 529: 68-78 (2017).
- Hosoya T, Kawamoto H, Saka S., "Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80:118–25 (2007).
- Hossain M.K., Strezov V., Nelson P.F., "Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85: 442–446 (2009).
- Hossain M.K., Strezov V., Chan K.Y., Ziolkowski A., Nelson P.F., "Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar", *Journal of Environmental Management*, 92:223–228 (2011).
- Hossain A.K., Davies P.A., "Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines - a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21:165–89 (2013).
- Hu, Z., Chen, Z., Li, G., Chen, X., Hu, M., Laghari, M., Guo, D., "Characteristics and kinetic studies of Hydrilla verticillata pyrolysis via thermogravimetric analysis", *Bioresource Technology*, 194:364-372 (2015).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Hu, Y., Wang, S., Wang, Q., He, Z., Lin, X., Xu, S., Li, Y., “Effect of different pretreatments on the thermal degradation of seaweed biomass”, *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(2): 2271-2281 (2017).
- Hu, Q., Yang, H., Xu, H., Wu, Z., Lim, C. J., Bi, X. T., Chen, H., “Thermal behavior and reaction kinetics analysis of pyrolysis and subsequent in-situ gasification of torrefied biomass pellets”, *Energy Conversion and Management*, 161: 205-214 (2018).
- Huang, X., Cao, J.P., Zhao, X.Y., Wang, J.X., Fan, X., Zhao, Y.P., Wei, X.Y., “Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis”, *Fuel*, 169: 93–98 (2016).
- Idris, S.S., Rahman, N.A., Ismail, K., “Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA)”, *Bioresource Technology*, 123: 581–591 (2012).
- Iliopoulou, E. F., Antonakou, E. V., Karakoulia, S. A., Vasalos, I. A., Lappas, A. A., & Triantafyllidis, K. S., “Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, 134(1): 51-57 (2007).
- Iliopoulou, E.F., Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Delimitis, A., Lappas, A.A., Triantafyllidis, K.S., “Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite”, *Applied Catalysis B*, 127: 281-290 (2012).
- Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Hin T.Y.Y., “A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 5910–5923 (2012).
- Islam, M. A., Asif, M., Hameed, B. H. “Pyrolysis kinetics of raw and hydrothermally carbonized Karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls via thermogravimetric analysis”, *Bioresource Technology*, 179, 227-233 (2015).
- Jahirul M.I., Rasul M.G., Chowdhury A.A., Ashwath N., “Biofuels production through biomass pyrolysis – a technological review”, *Energies*, 5: 4952–5001 (2012).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Jeon, M.J., Jeon, J.K., Suh, D.J., Park, S.H., Sa, Y.J., Joo, S.H., Park, Y.K., “Catalytic pyrolysis of biomass components over mesoporous catalysts using Py-GC/MS”, *Catalysis Today*, 204: 170– 178 (2013).
- Kalia, S., Kaith, B. S., “Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology”, *Springer Science & Business Media*, Berlin (2011).
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T. J., “Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 1126-1140 (2016).
- Kambo, H.S., Dutta, A., “Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel”, *Energy Conversion and Management*, 105:748-755 (2015).
- Kawamoto, H., Horigoshi, S., Saka, S., “Effects of side-chain hydroxyl groups on pyrolytic b-ether cleavage of phenolic lignin model dimer”, *Journal of Wood Science*, 53: 268– 271 (2006).
- Kawamoto, H., Nakamura, T., Saka, S., “Pyrolytic cleavage mechanisms of lignin-ether linkages: a study on p-substituted dimers and trimers”, *Holzforschung*, 62: 50–56 (2008a).
- Kawamoto, H., Ryoritani, M., Saka, S., “Different pyrolytic cleavage mechanisms of b-ether bond depending on the side-chain structure of lignin dimers” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81: 88–94 (2008b)
- Khan, A. S., Man, Z., Bustam, M. A., Nasrullah, A., Ullah, Z., Sarwono, A. Muhammad, N., “Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids”, *Carbohydrate polymers*, 181: 208-214 (2018).
- Kim, S. S., Ly, H. V., Kim, J., Choi, J. H., & Woo, H. C., “Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of *Alga Sagarssum* sp. Biomass”, *Bioresource Technology*, 139: 242-248 (2013).
- Kinata, S. E., Loubar, K., Paraschiv, M., Bouslamti, A., Belloncle, C., Tazerout, M. “Slow pyrolysis of CCB-treated wood for energy recovery: Influence of chromium, copper and boron on pyrolysis process and optimization”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 210-217 (2013).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Klein, M. T., Virk, P. S., “Model pathways in lignin thermolysis. 1. Phenethyl phenyl ether”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 22(1): 35-45 (1983).
- Kobayashi, T., Kohn, B., Holmes, L., Faulkner, R., Davis, M., Maciel, G.E., “Molecular-level consequences of biomass pretreatment by dilute sulfuric acid at various temperatures”, *Energy Fuel*, 25: 1790–1797 (2011).
- Kumagai, S., Matsuno, R., Grause, G., Kameda, T., Yoshioko, T., “Enhancement of bio-oil production via pyrolysis of wood biomass by pretreatment with H₂SO₄” *Bioresource Technolgy*, 178: 76-82 (2015).
- Kuzhiyil, N., Dalluge, D., Bai, X., Kim, K.H., Brown, R.C., “Pyrolytic sugars from cellulosic biomass”, *ChemSusChem* 5: 2228–2236 (2012).
- Kwietniewska E, Tys J., “Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation”, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 34: 491–500 (2014).
- Laesecke, J., Ellis, N., Kirchen, P., “Production, analysis and combustion characterization of biomass fast pyrolysis oil–Biodiesel blends for use in diesel engines”, *Fuel*, 199: 346-357 (2017).
- Lange J.P., “Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics”, *Biofuels, Bioproducts and Biorifining*, 1: 39–48 (2007).
- Lee Y., Park J., Ryu C., Gang K.S, Yang W., Park Y.K, “ Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C”, *Bioresource Technolgy*, 148: 196–201 (2013).
- Lee, H. V., Hamid, S. B. A., Zain, S. K., “Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process”, *The Scientific World Journal*, 2014(6): 310-313 (2014).
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q. “Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas”, *Fuel Processing Tecnology.*, 85: 1201-1211 (2004).
- Liang, J., Morgan Jr, H. M., Liu, Y., Shi, A., Lei, H., Mao, H., Bu, Q., “Enhancement of bio-oil yield and selectivity and kinetic study of catalytic pyrolysis of rice straw over transition metal modified ZSM-5 catalyst”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128: 324-334 (2017).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Limayem A., Ricke S.C., “Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38: 449–467 (2012).
- Lin, Y., Zhang, C., Zhang, M., Zhang, J.,” Deoxygenation of Bio-oil during Pyrolysis of Biomass in the Presence of CaO in a Fluidized-Bed Reactor”, *Energy & Fuels*, 24(10): 5686-5695 (2010).
- Liu Q., Wang S.R., Zheng Y., Luo Z.Y., Cen K.F., “Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82: 170–177 (2008).
- Liu, G., Huijuan S., Jinhu W., "Thermogravimetric study and kinetic analysis of dried industrial sludge pyrolysis" *Waste Management*, 41: 128-133 (2015).
- Lopez-Velazquez, M.A., Santes, V., “Pyrolysis of orange waste: a thermokinetic study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99: 170–177 (2013).
- Lu, Q., Li, W. Z., Zhu, X. F., “Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils”, *Energy Conversion and Management*, 50(5): 1376-1383 (2009).
- Lu, Q., Tang, Z., Zhang, Y., Zhu, X. F., “Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with Pd/SBA-15 catalysts”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(6): 2573-2580 (2010a).
- Lu, Q., Zhang, Z.F., Dong, C.Q., Zhu, X.F., “Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Nano Metal Oxides: An Analytical Py-GC/MS Study”, *Energies*, 3: 1805-1820 (2010b).
- Lu, Q., Yang, X.C., Dong, C.Q., Zhang, Z.F., Zhang, X.M., Zhu, X.F., Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92:430–438 (2011a).
- Lu, Q., Dong, C.Q., Zhang, X. M., Tian, H. Y., Yang, Y. P., Zhu, X. F., “Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90: 204–212 (2011b).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Lu, Q., Zhang, Z. B., Yang, X. C., Dong, C. Q., Zhu, X. F., “Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K₃PO₄ to produce phenolic compounds: analytical Py-GC/MS study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 139-145 (2013).
- Lu, Q., Zhang, Z. B., Wang, X. Q., Dong, C. Q., Liu, Y. Q., “Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors using ordered mesoporous ZrO₂, TiO₂ and SiO₂”, *Energy Procedia*, 61: 1937-1941 (2014).
- Laesecke, J., Ellis, N., Kirchen, P., “Production, analysis and combustion characterization of biomass fast pyrolysis oil–Biodiesel blends for use in diesel engines”, *Fuel*, 199: 346-357 (2017).
- Lapuerta, M., Hernandez, J.J., Rodriguez, J., “Kinetics of devolatilization of forestry wastes from thermogravimetric analysis”, *Biomass and Bioenergy*, 27: 385-391 (2004).
- Lazdovica, K., Kampars, V., Liepina, L., Vilka, M., “Comparative study on thermal pyrolysis of buckwheat and wheatstraws by using TGA-FTIR and Py-GC/MS methods”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124: 1–15 (2017).
- Li, B., Li, S., Li, N., Chen, H., Zhang, W., Bao, X., Lin, B., “Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1): 244-253 (2006).
- Lopez-Velazquez, M.A., Santes, V., Balmaseda, J., Torres-Garcia, E., “Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99: 170-177(2013).
- Lv, G., Wu, S., Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97:11–18(2012).
- Ma, X. M., Lu, R., Miyakoshi, T., “Application of Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry in Lacquer Research: A Review”, *Polymers*, 6: 132-144 (2014).
- Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B., Zhang, Q., “Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods”, *Energy Conversion and Management*, 89: 251–259 (2015).
- Mackenzie, R.C., “Differential Thermal Analysis”, *Academic Press*, New York. (1970).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Madenoğlu, T.G., Yıldırım, E., Sağlam, M., Yüksel, M., Ballice, L. “Improvement in hydrogen production from hard-shell nut residues by catalytic hydrothermal gasification”, *The Journal of Supercritical Fluids* 95: 339–347 (2014).
- Maliutina, K., Tahmasebi, A., Yu, J., Saltykov, S. N., “Comparative study on flash pyrolysis characteristics of microalgal and lignocellulosic biomass in entrained-flow reactor”, *Energy Conversion and Management*, 151: 426-438 (2017).
- Martin-Lara, M.A., Blazquez, G., Ronda, A., Calero, M., “Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through nonisothermal thermogravimetry: Effect of heavy metals incorporated by biosorption”, *Renewable Energy*, 96: 613-624 (2016).
- Meier D., “New methods for chemical and physical characterization and round robin testing”, Fast pyrolysis of biomass: a handbook, *CPL Scientific Publishing Services Limited*, Newbury, 92–101 (1999).
- Mishra, R. K., Mohanty, K., “Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis”, *Bioresource Technolgy*, 251: 63-74 (2018).
- Misson, M., Haron, R., Kamaroddin, M. F. A., Amin, N. A. S. “Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis”, *Bioresource Technolgy*, 100(11): 2867-2873 (2009).
- Mohan D., Sarswat A., Ok Y.S., Pittman C.U., “Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review”, *Bioresource Technolgy*, 160:191–202 (2014).
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y .Y ., Holtzaple M., Ladisch M., “Features Of Promising Technologies For Pretreatment Of Lignocellulosic Biomass”, *Bioresource Technolgy*,, 96: 673–686 (2005).
- Motaung, T.E., Anandjiwala, R.D., “Effect of alkali and acid treatment on thermal degradation kinetics of sugar cane bagasse”, *Industrial Crops and Products*, 74: 472– 477 (2015).
- Mullen, C.A., Boateng, A.A., “Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources”, *Fuel Processing Technology*, 91: 1446–1458 (2010).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Mulligan C.J., Strezov L., Strezov V., “Thermal decomposition of wheat straw and mallee residue under pyrolysis conditions”, *Energy Fuels*, 24: 46–52 (2010).
- Murillo, J.D., Ware, E.A., Biernacki, J.J., “Characterization of milling effects on the physical and chemical nature of herbaceous biomass with comparison of fast pyrolysis product distributions using Py-GC/MS”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108: 234–247 (2014).
- Nakamura, T., Kawamoto, H., Saka, S., “Pyrolysis behavior of Japanese cedar wood lignin studied with various model dimers”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81: 173– 182 (2008).
- Narayan, R. Antal, M.J. “Thermal lag, fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(5): 1711–1721 (1996).
- Nikafshar, S., Zabihi, O., Hamidi, S., Moradi, Y., Barzegar, S., Ahmadi, M., Naebe, M. “A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA”, *RSC Advances*, 7(14): 8694-8701 (2017).
- Özbay, N., Yargıç, A. Ş., Şahin, R. Z. Y., Yaman, E. “Research on the Pyrolysis Characteristics of Tomato Waste With Fe–Al₂O₃ Catalyst”, In Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions, *Elsevier*, Newyork, 815-828 (2018).
- Pradhan, D., “Recovery of Value Added Fuels From Waste Polyolefins/ Bicycle Tyre and Tube”, Master of Technology (Research) in Chemical Engineering, *National Institute of Technology*, Rourkela (2011).
- Pu Y., Hu F., Huang F., Davison B.H., Ragauskas A.J., “Assessing the molecular structure basis for biomass recalcitrance during dilute acid and hydrothermal pretreatments”, *Biotechnology and Biofuels*, 6:15 (2013).
- Qiang, L., Wen-Zhi, L., Dong, Z., & Xi-Feng, Z., “Analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry (Py–GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(2): 131-138 (2009).
- Qu T.T., Guo W.J., Shen L.H., Xiao J., Zhao K., “Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50: 10424–10433 (2011).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Piskorz, J., Radlein, D. S. A., Scott, D. S., Czernik, S., “Liquid products from the fast pyrolysis of wood and cellulose”, In Research in thermochemical biomass conversion, *Springer*, Netherlands, 557-571 (1988).
- Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., “The path forward for biofuels and biomaterials”, *Science*, 311:484–489 (2006).
- Rezaei P.S., Shafaghat H., Daud W.M.A.W., “Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: a review”, *Applied Catalysis A-General*, 469:490–511 (2014).
- Richards G.N., “Chemistry of pyrolysis of polysaccharides and lignocellulosics”, Advances in thermochemical biomass conversion, *Blackie Academic & Professional*, London, 727–45 (1994).
- Ruiz H.A., Rodriguez-Jasso R.M., Fernandes B.D., Vicente A.A., Teixeira J.A., “Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: a review”, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 21: 35–51 (2013).
- Sait, H.H., Hussain, A. Salema, A.A., Ani, F.N., “Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis”, *Biosource Technology*, 118: 382-389 (2012).
- Saraçoğlu, N., “Yenilenebilir Çevre Dostu Enerji Kaynağı: Enerji Ormancılığı” *Elektrik Mühendisleri Dergisi*, 41(412): 39-41 (2002).
- Saraçoğlu, E., Uzun, B. B., Apaydın-Varol, E., “Upgrading of fast pyrolysis bio-oil over Fe modified ZSM-5 catalyst to enhance the formation of phenolic compounds”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(33): 21476-21486 (2017).
- Sayed, M. B., Védrine, J. C., “The effect of modification with boron on the catalytic activity and selectivity of HZSM-5: I. Impregnation with boric acid”, *Journal of Catalysis*, 101(1): 43-55 (1986).
- Scholze, B., Hanser, C., Meier, D., “Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58: 387-400 (2001).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Skoog, D.A., Leary, J.J., "Principles of Instrumental Analysis", *Saunders Collage Publishing*, USA, (1991).
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., "Enstrümantal Analiz İlkeleri", *Bilim Yayinevi*, Ankara, 798. (2007).
- Solantausta Y., Nylund N.O., Westerholm M., Koljonen T., Oasmaa A., "Wood pyrolysis oil as fuel in a diesel-power plant", *Bioresource Technolgy*, 46: 177–188 (1993).
- Shafizadeh, F., Furneaux, R. H., Stevenson, T. T., Cochran, T. G., "1, 5-Anhydro-4-deoxy-D-glycero-hex-1-en-3-ulose and other pyrolysis products of cellulose" *Carbohydrate Research*, 67(2): 433-447 (1978).
- Shen, D.K., Gu, S., "The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products", *Bioresource Technolgy*, 100: 6496–6504 (2009).
- Shen, D.K., Gu, S., Bridgwater, A.V., "Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87: 199–206 (2010).
- Sherman, J. D. "Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7): 3471-3478 (1999).
- Shuang-quan Z., Xiao-ming Y., Zhi- yuan Y., Ting-ting P., Ming- jian D., Tian-yu S. "Study of the co-pyrolysis behavior of sewage-sludge/rice-straw and the kinetics" *Procedia Earth and Planetary Science 1*, 661–666 (2009).
- Sinan, N., Unur, E., "Hydrothermal conversion of lignocellulosic biomass into high-value energy storage materials", *Journal of Energy Chemistry*, 26(4): 783-789 (2017).
- Slopiecka, K. Bartocci, P., Fantozzi, F., "Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis", *Applied Energy*, 97: 491-497 (2011).
- Sohni, S., Norulaini, N. N., Hashim, R., Khan, S. B., Fadhullah, W., Omar, A. M. "Physicochemical characterization of Malaysian crop and agro-industrial biomass residues as renewable energy resources", *Industrial Crops and Products*, 111: 642-650 (2018).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E.F., Michailof C.M., Pilavachi P.A., Lappas A.A., “A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105:143–50 (2014).
- Stephanidis S., Nitsos C., Kalogiannis K., Iliopoulou E.F., Lappas A.A., Triantafyllidis K.S., “Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: effect of hydrothermal pre-treatment of biomass”, *Catalysis Today*, 167:37–45 (2011).
- Stevens C.V., “Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels”, Chemicals and Power, *John Wiley and Sons*, Newyork, (2011).
- Strenziok R., Hansen U., Künster H., “Combustion of Bio-oil in a gas turbine”, Progress in thermochemical biomass conversion, *Blackwell Science*, Oxford, 1452–1458 (2001).
- Strezov V., Evans T.J., Hayman C., “Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal”, *Bioresource Technolgy*, 99: 8394–8399 (2008).
- Strezov V., Moghtaderi B., Lucas J.A., “Computational calorimetric investigation of the reactions during thermal conversion of wood biomass”, *Biomass Bioenergy*, 27: 459–465 (2004).
- Strezov V., Patterson M., Zymła V., Fisher K., Evans T.J., Nelson P.F., “Fundamental aspects of biomass carbonization”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79: 91–100 (2007).
- Strezov V., Evans T.J., “Thermal processing of paper sludge and characterisation of its pyrolysis products”, *Waste Management*, 29: 1644–1648 (2009).
- Sui, X.W, Wang, Z., Liao, B., Zhang, Y., Guo, Q.X., “Preparation of levoglucosenone through sulfuric acid promoted pyrolysis of bagasse at low temperature”, *Bioresource Technolgy*, 103: 466-469 (2012).
- Sun, Z., Xu, B., Rony, A. H., Toan, S., Chen, S., Gasem, K. A., Xiang, W., “Thermogravimetric and kinetics investigation of pine wood pyrolysis catalyzed with alkali-treated CaO/ZSM-5”, *Energy Conversion and Management*, 146: 182-194 (2017).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Sebestyén, Z., Barta-Rajnai, E., Bozi, J., Blazsó, M., Jakab, E., Miskolczi, N., Czégény, Z. S., “Thermo-catalytic pyrolysis of biomass and plastic mixtures using HZSM-5”, *Applied Energy*, 207: 114-122 (2017).
- Thakur, V. K., Thakur, M. K., Gupta, R. K., “Raw natural fiber-based polymer composites”, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(3): 256-271 (2014).
- Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Gupta, R.B., “Catalytic pyrolysis of biomass over H+ZSM-5 under hydrogen pressure”, *Energy Fuel*, 26: 5300–5306 (2012).
- To, A.T., Resasco, D.E., “Role of a Phenolic Pool in the Conversion of M-Cresol to Aromatics Over HY and HZSM-5 Zeolites” *Applied Catalysis A-General*, 487: 62-71 (2014).
- Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A., “Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies”, *Energy*, 36: 2328–2342 (2011).
- Uzun, B.B., “Pirinanın İki Kademeli Pirolyzi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2005).
- Uzun, B.B., Yaman, E., "Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and Juglans regia shell co-pyrolysis", *Waste Management & Research*, 32(10): 961-970 (2014).
- Uzun, B. B., Yaman, E., “Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis”, *Journal of the Energy Institute*, 90(6): 825-837 (2017).
- Üçgül, İ., Akgül, G., “Biyokütle Teknolojisi”, *Yekarum Dergi*, 1(1): 3-11 (2010).
- Vamvuka D., “Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes – an overview”, *International Journal of Energy Research*, 35:835–62 (2011).
- Vegas R., Kabel M., Schols H.A., Alonso J.L., Parajo J.C., “Hydrothermal processing of rice husks: effects of severity on product distribution”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83: 965–72 (2008).
- Wang, P., Zhan, S., Yu, H., Xue, X., Hong, N., “The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue)”, *Bioresource Technology*, 101(9): 3236-3241 (2010).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Wang S.R., Guo X.J., Wang K.G., Luo Z.Y., “Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91: 183–189 (2011)
- Wang, H., Srinivasan, R., Yu, F., Steele, P., Li, Q., Mitchell, B., Samala, A., “Effect of acid, steam explosion, and size reduction pretreatments on bio-oil production from sweetgum, switchgrass, and corn stover”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167: 285–297 (2012).
- Wang, N., Tahmasebi, A., Yu, J., Xu, J., Huang, F., Mamaeva, A. “A comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass”, *Bioresource Technology*, 190: 89-96 (2015).
- White J.E., Catallo W.J., Legendre B.L. “Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91: 1–33, (2011).
- Wildschut, J., Mahfud, F. H., Venderbosch, R. H., Heeres, H. J., “Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23): 10324-10334 (2009).
- Williams P.T., Besler S., “The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass”, *Renewable Energy*, 7: 233–250 (1996).
- Williams P.T. ve Brindle, A.J., “Aromatic chemicals from catalytic pyrolysis of scrap tyres”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67: 143-164 (2003).
- Xiang, Z., Liang, J., Morgan Jr, H. M., Liu, Y., Mao, H., & Bu, Q., “Thermal behavior and kinetic study for co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene over Cobalt modified ZSM-5 catalyst by thermogravimetric analysis”, *Bioresource Technology*, 247: 804-811 (2018).
- Xing, S., Yuan, H., Huhetaoli, Qi, Y., Lv, P., Yuan, Z., Chen, Y., “Characterization of the decomposition behaviors of catalytic pyrolysis of wood using copper and potassium over thermogravimetric and Py-GC/MS analysis”, *Energy*, 114: 634-646 (2016).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Xu Y., Ye T.Q., Qiu S.B., Ning S., Gong F.Y., Liu Y., “High efficient conversion of CO₂-rich bio-syngas to CO-rich bio-syngas using biomass char: a useful approach for production of bio-methanol from bio-oil”, *Bioresource Technology*, 102: 6239–6245 (2011).
- Xue, Y., Zhou, S., Bai, X., “Role of hydrogen transfer during catalytic coprolysis of lignin and tetralin over HZSM-5 and HY zeolite catalysts”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(8): 4237-4250 (2016).
- Yahiaoui, M., Hadoun, H., Toumert, I., Hassani, A. "Determination of kinetic parameters of *Phlomis bovei* de Noé using thermogravimetric analysis”, *Bioresource Technology*, 196: 441-447 (2015).
- Yaman, S., “Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks”, *Energy Conversion and Management*, 45: 651-671 (2004).
- Yaman, E., Yargic, A. S., Ozbay, N., Uzun, B. B., Kalogiannis, K. G., Stefanidis, S. D., Pachatouridou, E., Iliopoulou, E., Lappas, A. A., “Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapours: Effect of Catalyst Support and Metal Type on Phenolic Content of Bio-oil”, *Journal of Cleaner Production*, 185: 52-61 (2018).
- Yan, W., Islam, S., Coronella, C.J., Vásquez, V.R., “Pyrolysis kinetics of raw/hydrothermally carbonized lignocellulosic biomass”, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 31: 200–204 (2012).
- Yang H.P., Yan R., Chen H.P., Lee D.H., Liang D.T., Zheng C.G., “Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases”, *Fuel Processing Technology* 87: 935–942 (2006).
- Yang, W., Shimanouchi, T., Iwamura, M., Takahashi, Y., Mano, R., Takashima, K., Tanifuji, T., Kimura, Y., “Elevating the fuel properties of *Humulus lupulus*, *Plumeria alba* and *Calophyllum inophyllum* L. through wet torrefaksiyon”, *Fuel*, 146: 88-94 (2015).
- Yang, S. I., Wu, M. S., Hsu, T. C. “Experimental and numerical simulation study of oxycombustion of fast pyrolysis bio-oil from lignocellulosic biomass”, *Energy*, 126: 854-867 (2017).

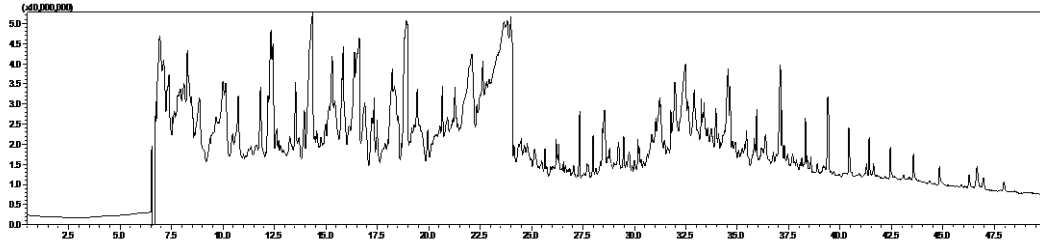
KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Yılmazer, M., “Doğal Sularda ve Atıksularda Endokrin Sistemini Bozabilecek Bazı Östrojenlerin Kalıntılarının Tayinleri İçin LC-UV ve GC-MS Yöntemlerinin Optimizasyonu,” *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD.*, Doktora Tezi, (2011).
- Yiin, C. L., Yusup, S., Quitain, A. T., Uemura, Y., Sasaki, M., Kida, T. “Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of low-transition-temperature mixtures pretreated oil palm empty fruit bunch for possible maximum yield of pyrolysis oil”, *Bioresource Technolgy*,, 255: 189-197 (2018).
- Yuan, H., Xing, s., Huhetaoli, Lu, T., Chen, Y., “Influences of copper on the pyrolysis process of demineralized wood dust through thermogravimetric and Py–GC/MS analysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112: 325–332 (2015a).
- Yuan, T., Tahmasebi, A., & Yu, J., “Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor”, *Bioresource Technolgy*, 175: 333-341 (2015b).
- Zakzeski, J., Bruijninx, P. C., Jongerius, A. L., Weckhuysen, B. M., “The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals”, *Chemical reviews*, 110(6): 3552-3599 (2010).
- Zhang, L., Gao, J., Hu, J., Li, W., Wang, J., “Lanthanum oxides-improved catalytic performance of ZSM-5 in toluene alkylation with methanol”, *Catalysis letters*, 130(3-4): 355-361 (2009).
- Zhang, Y., Zhou, Y., Huang, L., Xue, M., Zhang, S., “Sn-modified ZSM-5 as support for platinum catalyst in propane dehydrogenation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(13): 7896-7902 (2011).
- Zhang, L., Liu, R., Yin, R., & Mei, Y., “Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24: 66-72 (2013).
- Zhang, X., Long, J., Kong, W., Zhang, Q., Chen, L., Wang, T., Li, Y., “Catalytic upgrading of bio-oil over Ni-based catalysts supported on mixed oxides” *Energy & Fuels*, 28(4): 2562-2570 (2014a).

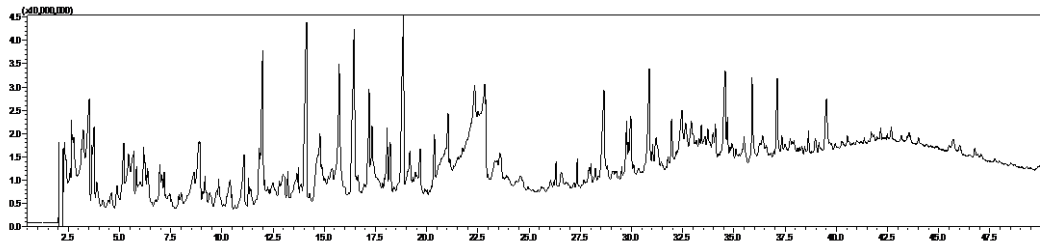
KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Zhang, Z. B., Lu, Q., Ye, X. N., Xiao, L. P., Dong, C. Q., Liu, Y. Q., “Selective production of phenolic-rich bio-oil from catalytic fast pyrolysis of biomass: Comparison of K_3PO_4 , K_2HPO_4 , and KH_2PO_4 ” *BioResources*, 9(3): 4050-4062 (2014b).
- Zhang, S., Dong, Q., Zhang, L., Xiong, Y., “Effects of water washing and torrefaction on the pyrolysis behavior and kinetics of rice husk through TGA and Py-GC/MS”, *Bioresource technology*, 199: 352-361. (2016).
- Zhao J., Xiuwen W., Hu J., Liu Q., Shen D., Xiao R., “Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS”, *Polymer Degradation and Stability*, 108: 133–138 (2014).
- Zheng, Y., Wang, F., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., Zheng, Z., Gu, J., “Study on aromatics production via the catalytic pyrolysis vapor upgrading of biomass using metal-loaded modified H-ZSM-5”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126: 169-179 (2017).
- Zhou, L. Wang, Y. Huang, Q. Cai, J., “Thermogravimetric characteristics and kinetics of plastic and biomass blends co-pyrolysis”, *Fuel Processing Technology*, 87: 963-969 (2006).
- Zhou, G., Li, J., Yu, Y., Li, X., Wang, Y., Wang, W., Komarneni, S. , “Optimizing the distribution of aromatic products from catalytic fast pyrolysis of cellulose by ZSM-5 modification with boron and co-feeding of low-density polyethylene”, *Applied Catalysis A: General*, 487: 45-53 (2014).
- Zhou, X., Li, W., Mabon, R., & Broadbelt, L. J. “A critical review on hemicellulose pyrolysis”, *Energy Technology*, 5(1): 52-79 (2017).
- Zhurinsh, A., Dobeles, G., Rizhikovs, J., Zandersons, J., Grigus, K., “Effect of pre-treatment conditions on the analytical pyrolysis products from birch wood lignocellulose”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103: 227-213 (2013).

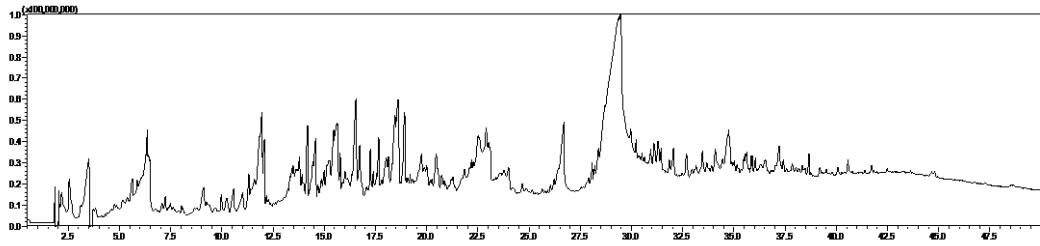
Ek-1: Py-GC/MS deneylerinden elde edilen kromatogramlar



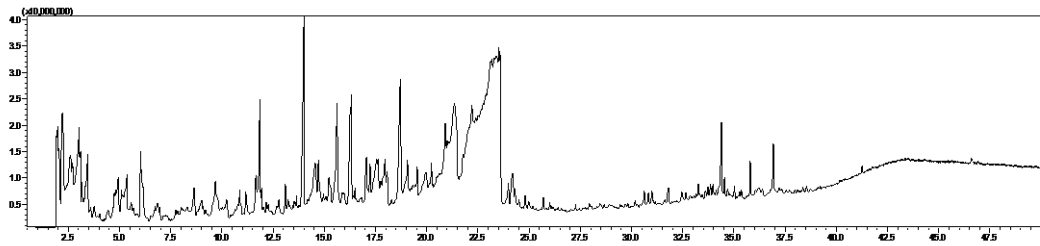
Ek-1.1. Göknar ağacı talaşının Py-GC/MS kromatogramı.



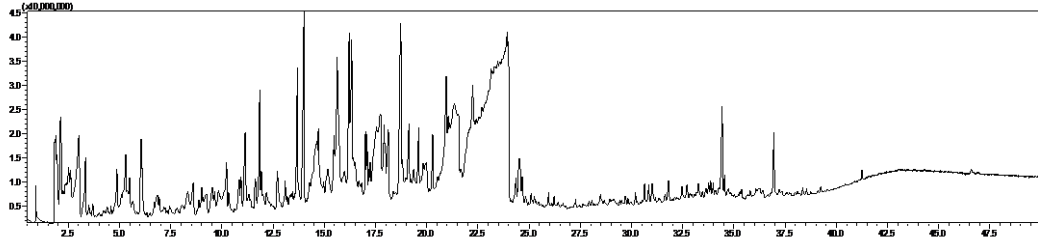
Ek-1.2. Çam ağacı talaşının Py-GC/MS kromatogramı.



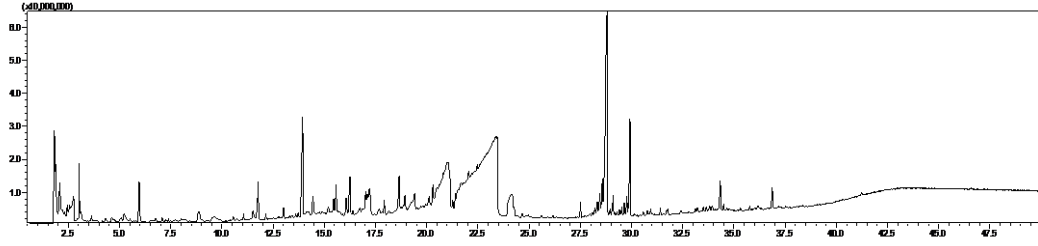
Ek-1.3. Fındık kabuğunun Py-GC/MS kromatogramı.



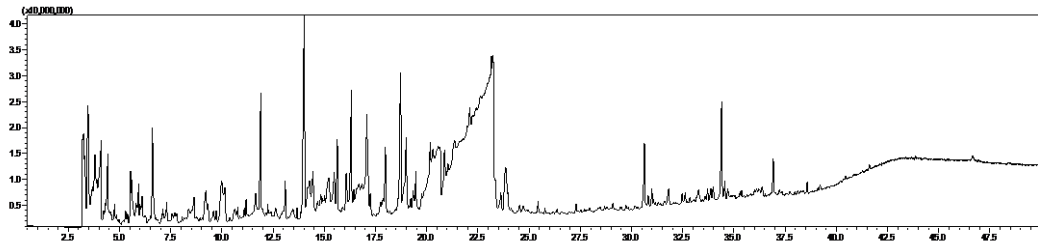
Ek-1.4. 1M-Göknar ağacı talaşının Py-GC/MS kromatogramı.



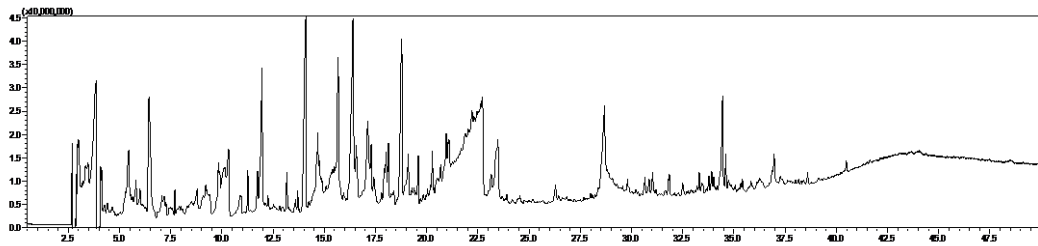
Ek-1.5. 3M-Göknar ağacı talaşının Py-GC/MS kromatogramı.



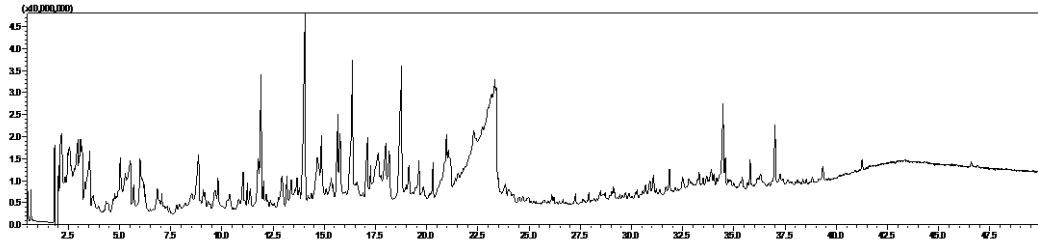
Ek-1.6. 5M-Göknar ağacı talaşının Py-GC/MS kromatogramı.



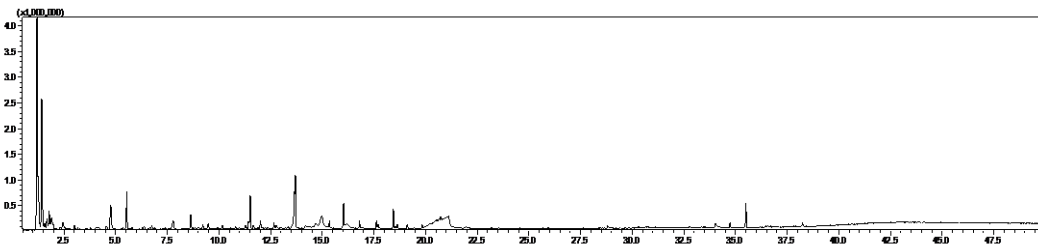
Ek-1.7. 1M-Çam ağacı talaşının Py-GC/MS kromatogramı.



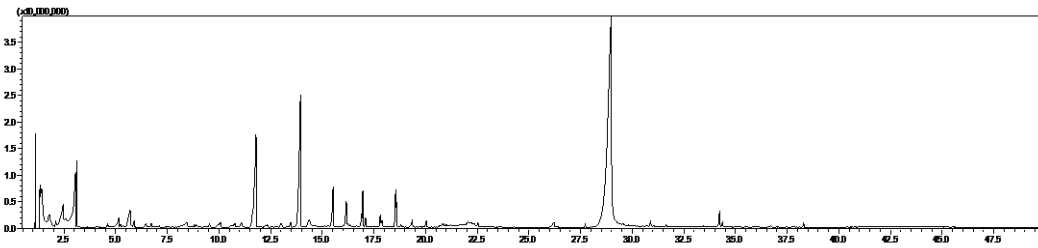
Ek-1.8. 1M-Fındık kabuğunun Py-GC/MS kromatogramı.



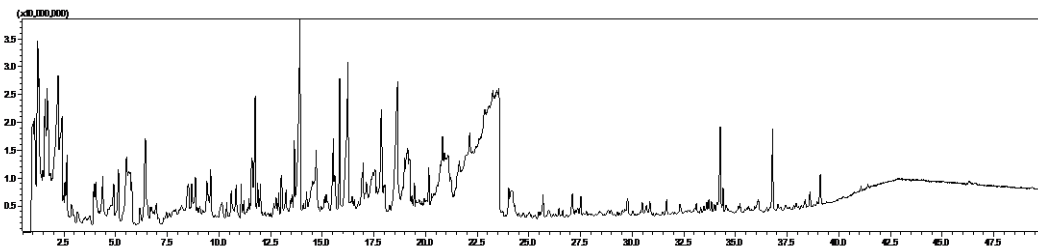
Ek-1.9. Hidrotermal ön işlem uygulanmış göknar ağacı talaşının Py-GC/MS kromatogramı.



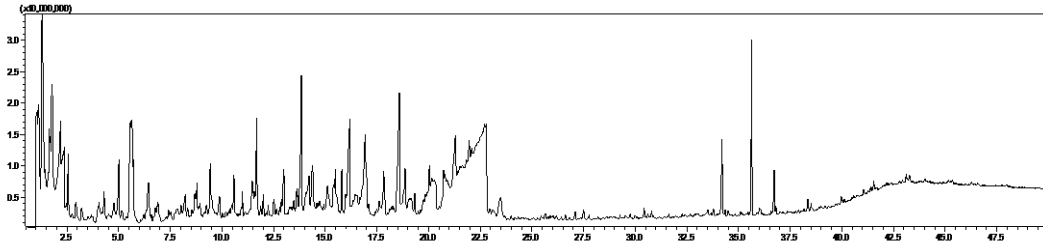
Ek-1.10. Hidrotermal ön işlem uygulanmış çam ağacı talaşının Py-GC/MS kromatogramı.



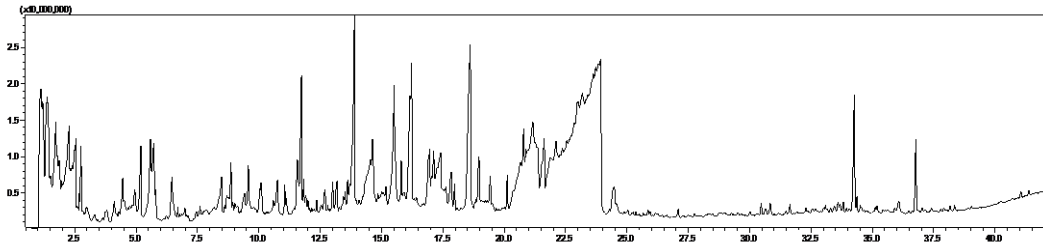
Ek-1.11. Hidrotermal ön işlem uygulanmış fındık kabuğunun Py-GC/MS kromatogramı.



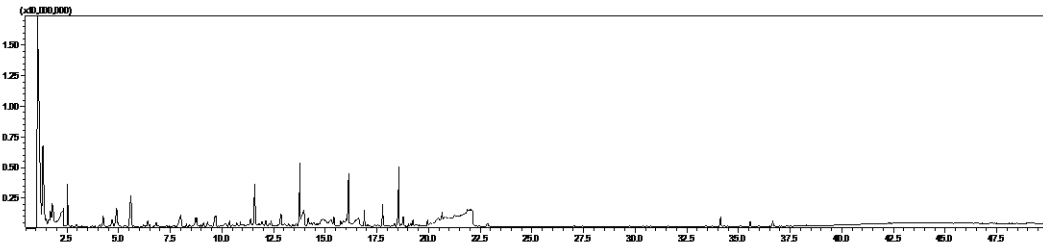
Ek-1.12. Göknar ağacı talaşının ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



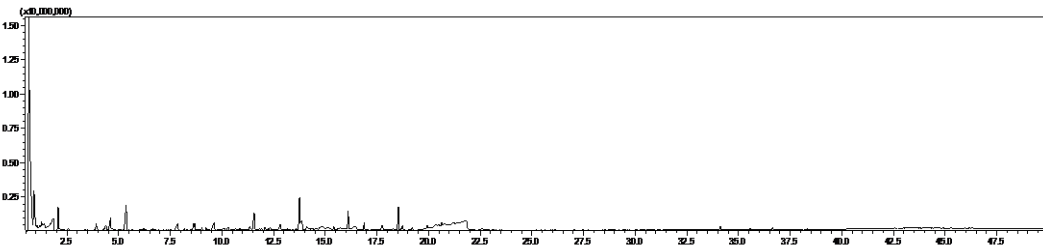
Ek-1.13. Göknar ağacı talaşının 2B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



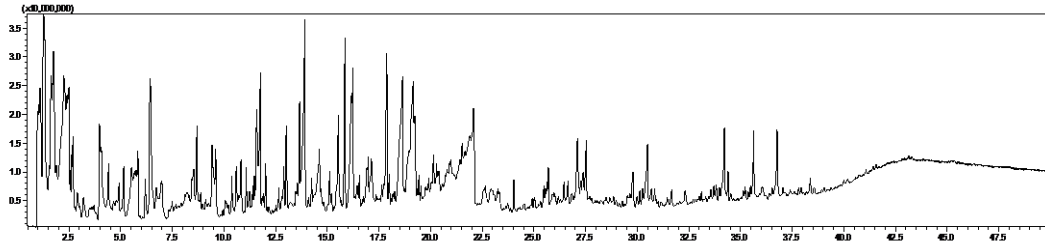
Ek-1.14. Göknar ağacı talaşının 5B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



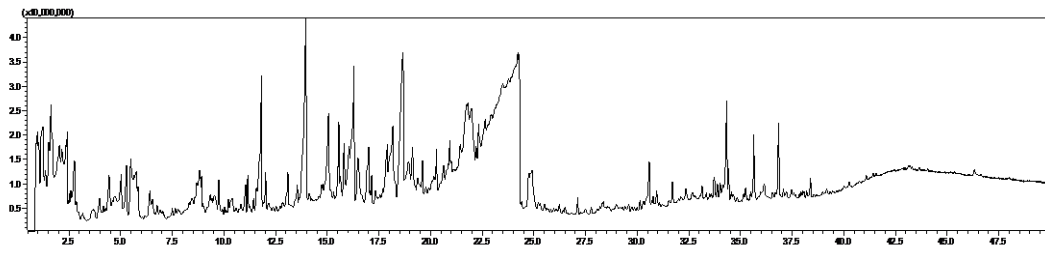
Ek-1.15. Göknar ağacı talaşının 10B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



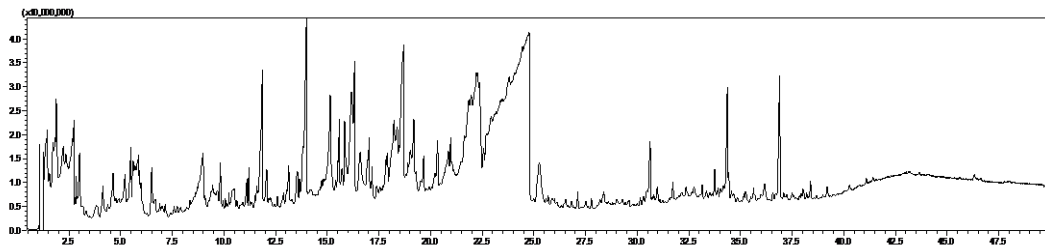
Ek-1.16. Göknar ağacı talaşının 15B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



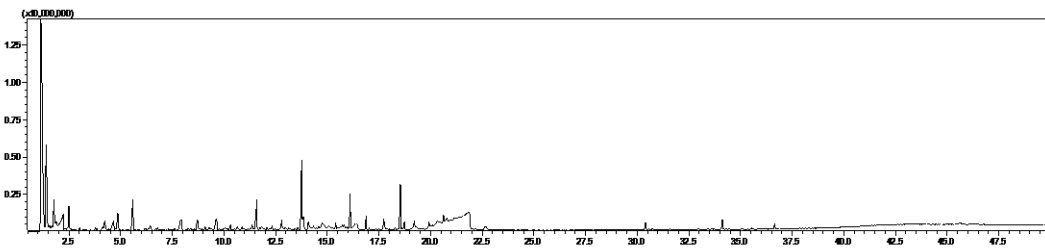
Ek-1.17. Çam ağacı talaşının ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



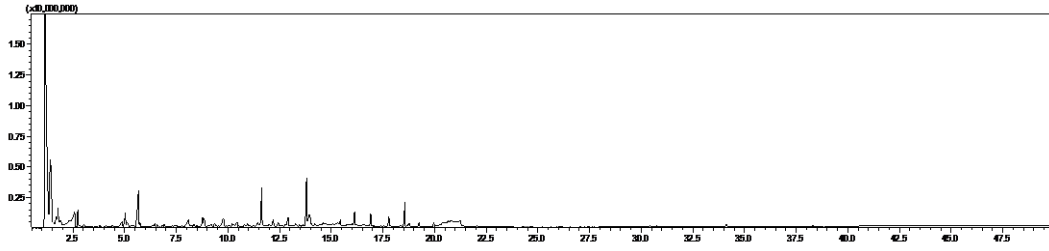
Ek-1.18. Çam ağacı talaşının 2B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



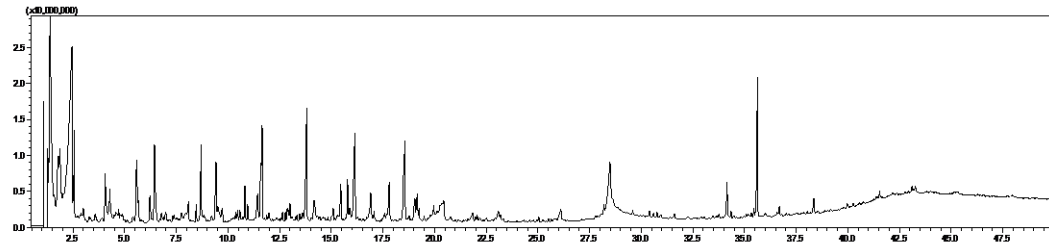
Ek-1.19. Çam ağacı talaşının 5B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



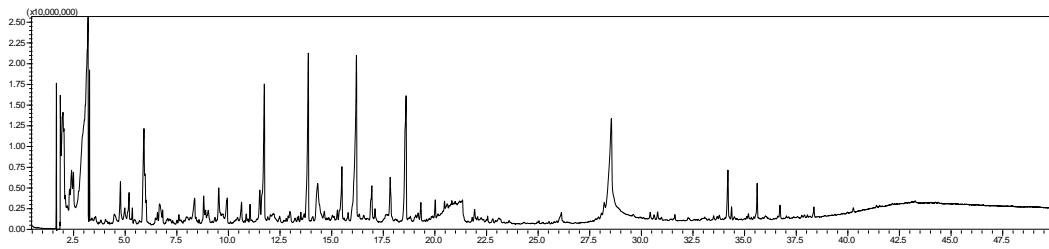
Ek-1.20. Çam ağacı talaşının 10B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



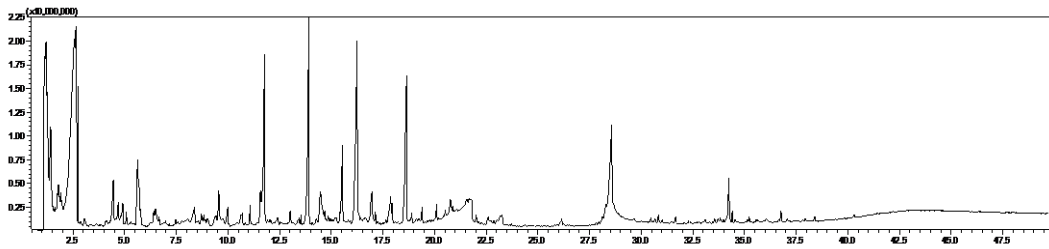
Ek-1.21. Çam ağacı talaşının 15B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



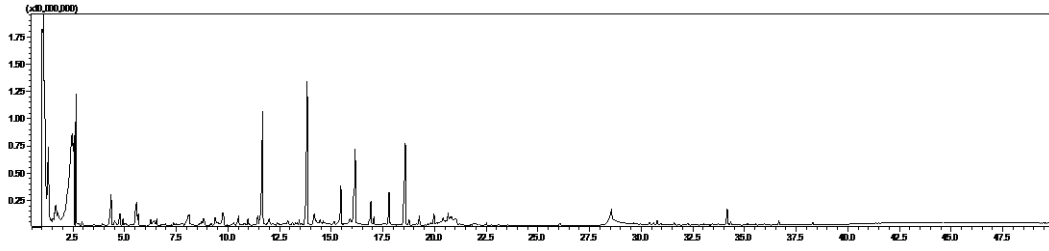
Ek-1.22. Fındık kabuğunun ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



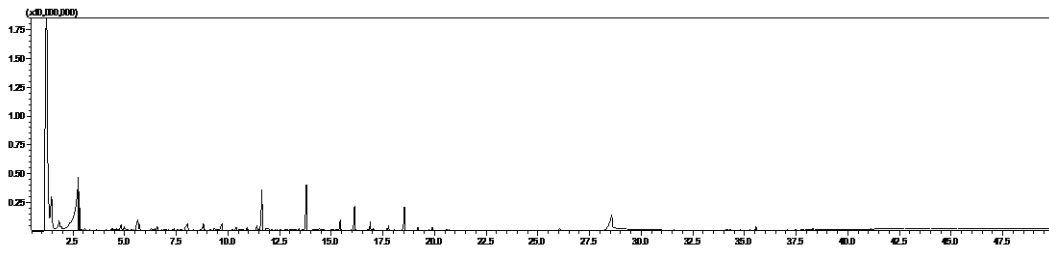
Ek-1.23. Fındık kabuğunun 2B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



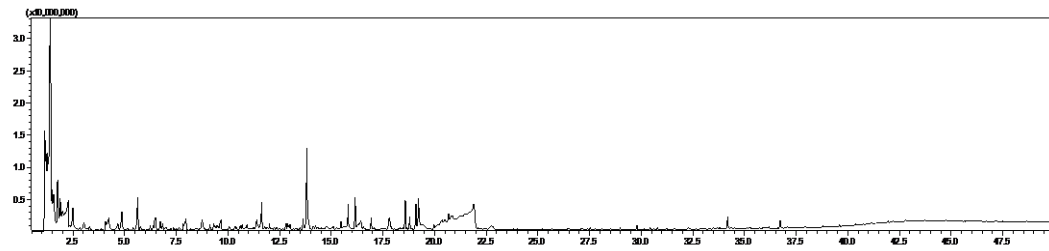
Ek-1.24. Fındık kabuğunun 5B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



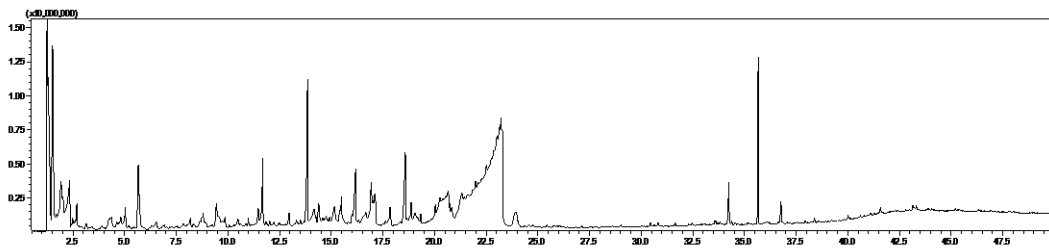
Ek-1.25. Fındık kabuğunun 10B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



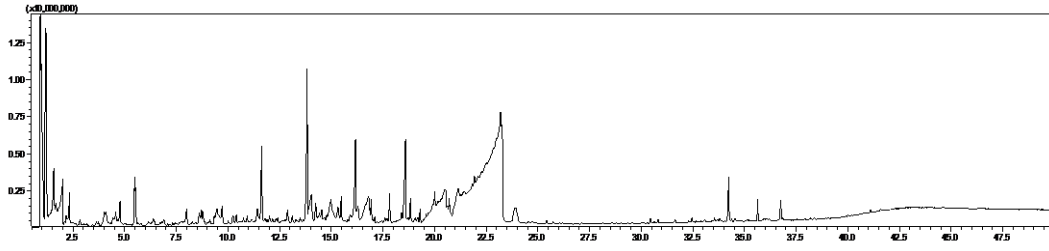
Ek-1.26. Fındık kabuğunun 15B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



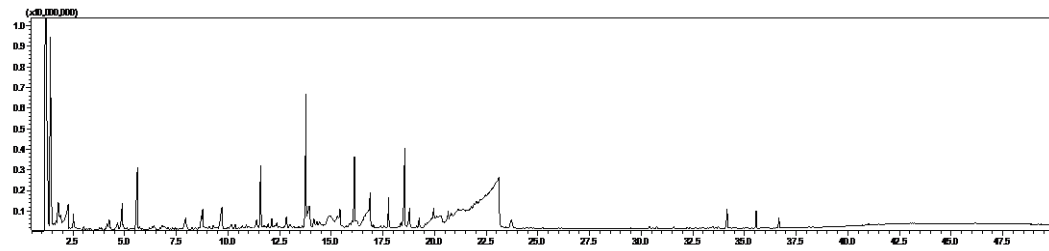
Ek-1.27. 1M-Gök nar ağacı talaşının ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



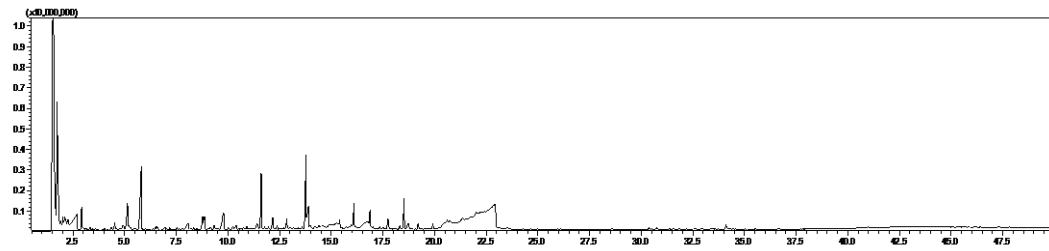
Ek-1.28. 1M-Gök nar ağacı talaşının 2B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



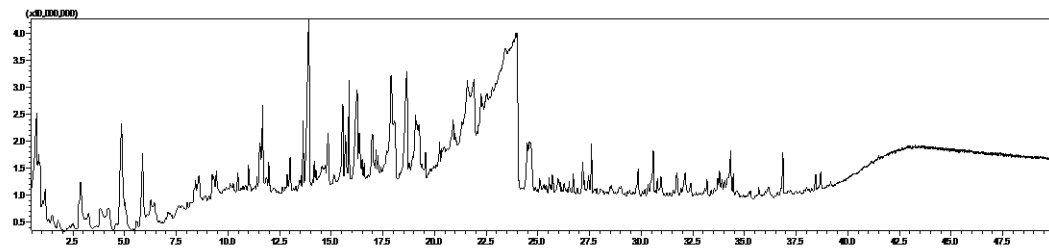
Ek-1.29. 1M-Göknar ağacı talaşının 5B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



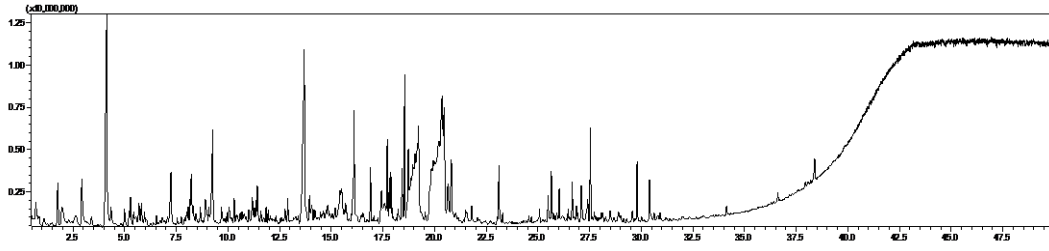
Ek-1.30. 1M-Göknar ağacı talaşının 10B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



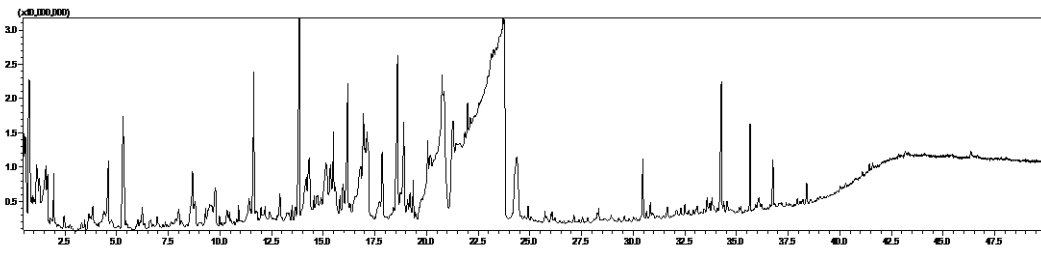
Ek-1.31. 1M-Göknar ağacı talaşının 15B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



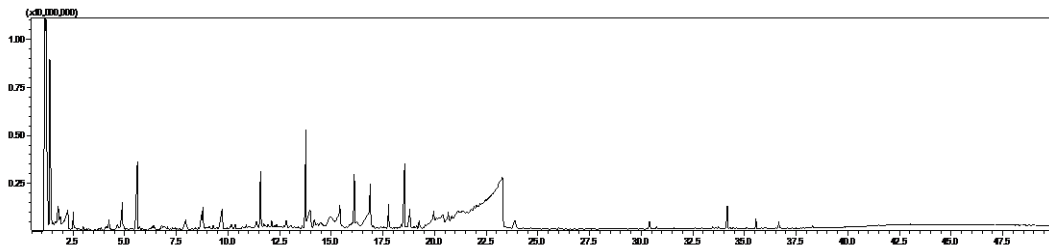
Ek-1.32. 1M-Çam ağacı talaşının ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



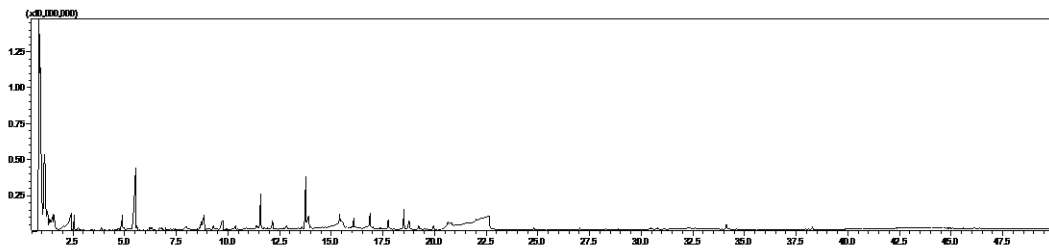
Ek-1.33. 1M-Çam ağacı talaşının 2B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



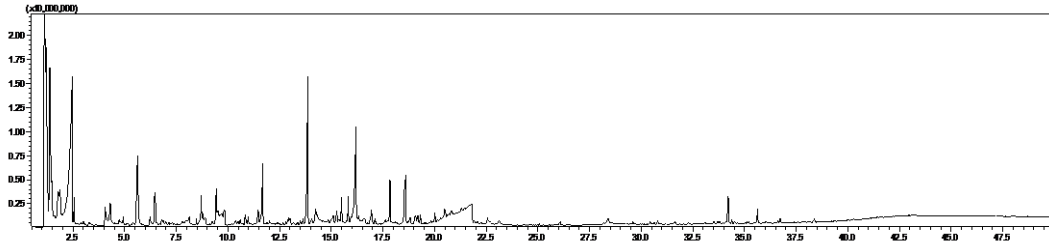
Ek-1.34. 1M-Çam ağacı talaşının 5B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



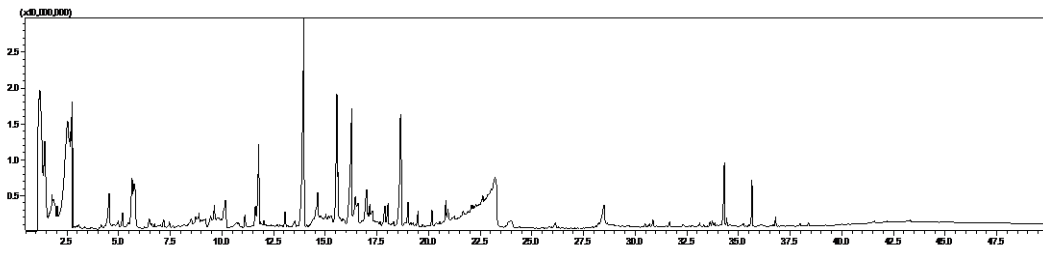
Ek-1.35. 1M-Çam ağacı talaşının 10B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



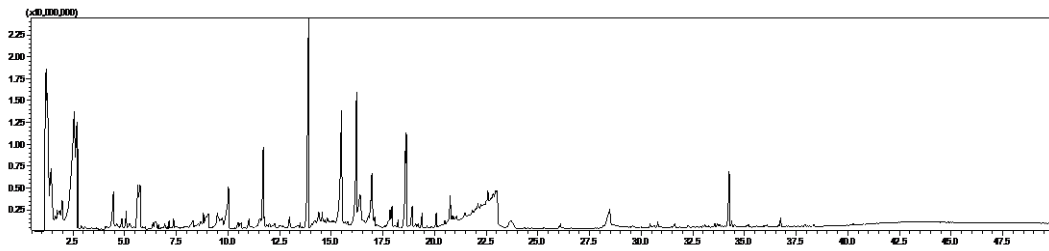
Ek-1.36. 1M-Çam ağacı talaşının 15B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



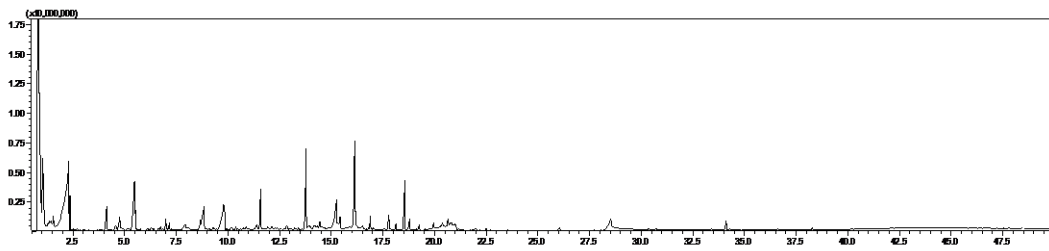
Ek-1.37. 1M-Fındık kabuğunun ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



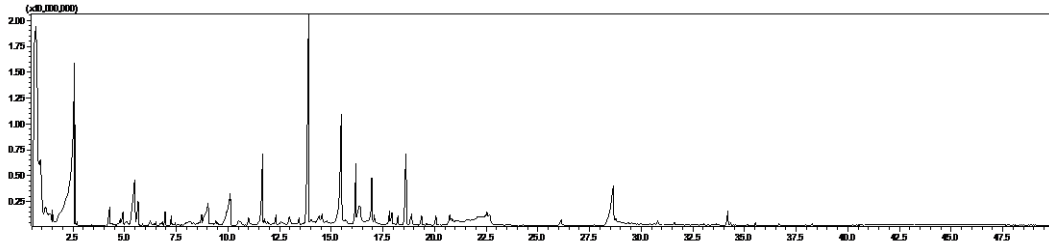
Ek-1.38. 1M-Fındık kabuğunun 2B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



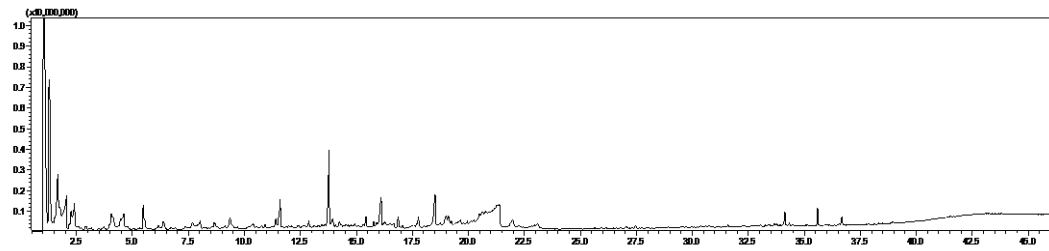
Ek-1.39. 1M-Fındık kabuğunun 5B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



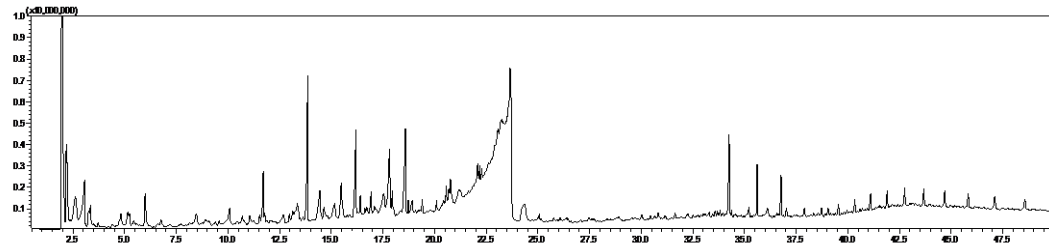
Ek-1.40. 1M-Fındık kabuğunun 10B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



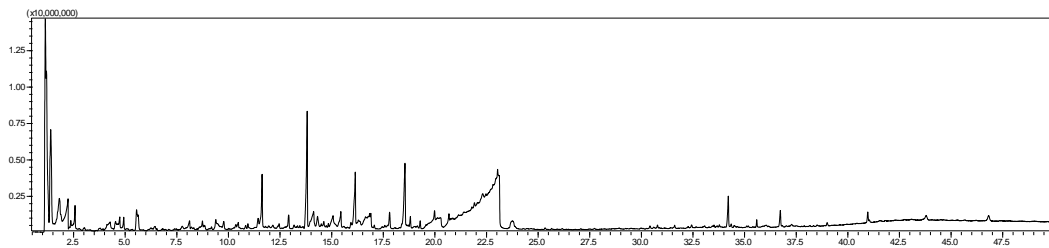
Ek-1.41. 1M-Fındık kabuğunun 15B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



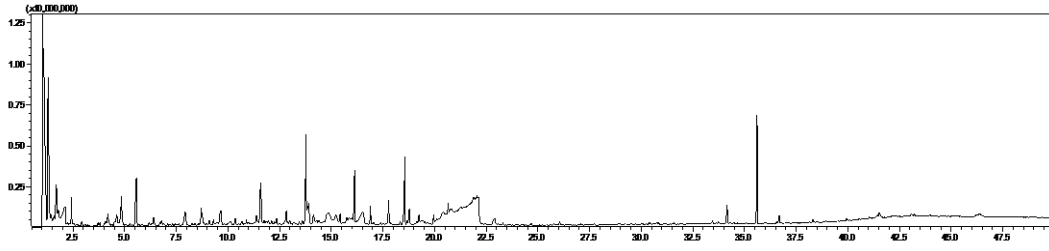
Ek-1.42. HT-Gökmar ağacı talaşının ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



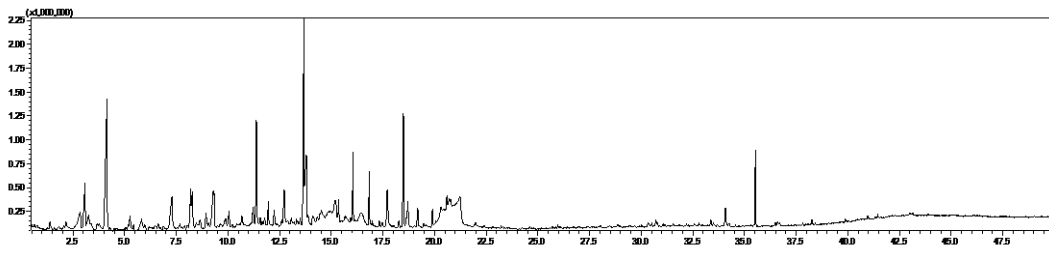
Ek-1.43. HT-Gökmar ağacı talaşının 2B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



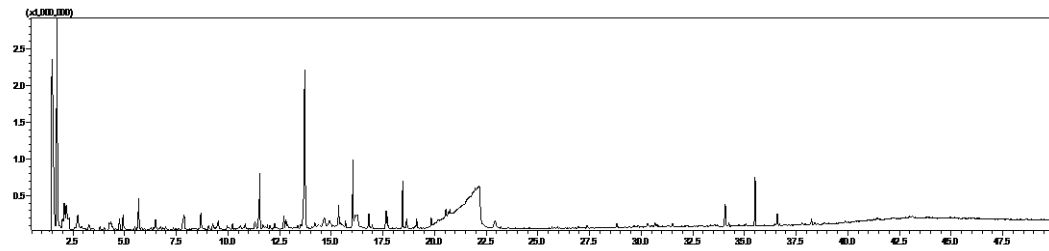
Ek-1.44. HT-Gökmar ağacı talaşının 5B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



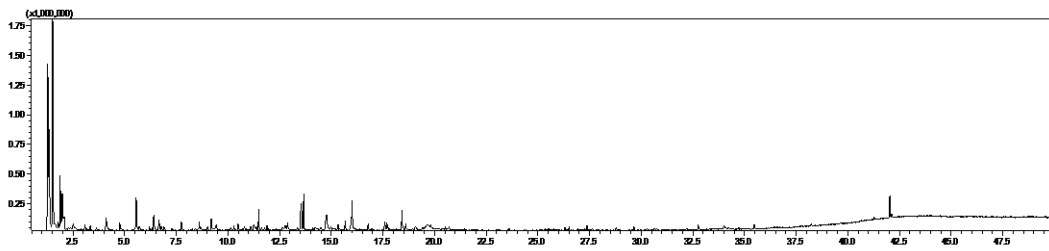
Ek-1.45. HT-Göknar ağacı talaşının 10B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



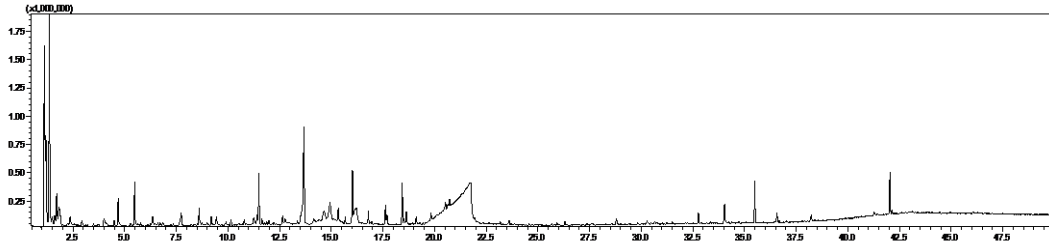
Ek-1.46. HT-Göknar ağacı talaşının 15B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



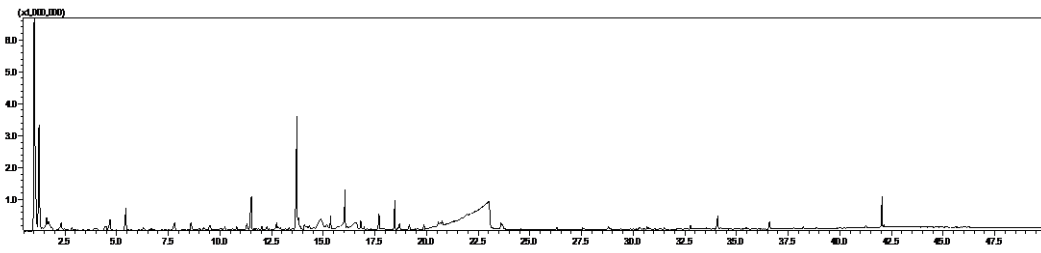
Ek-1.47. HT-Çam ağacı talaşının ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



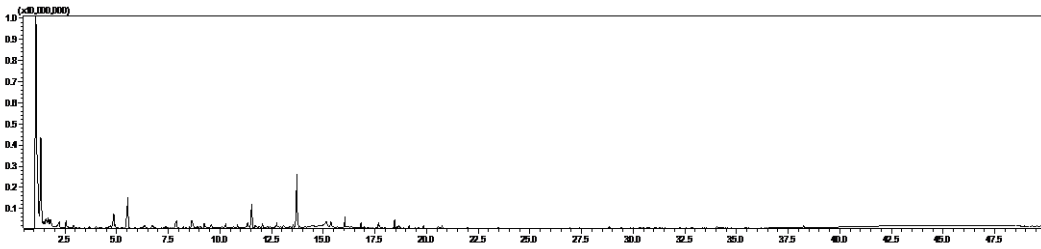
Ek-1.48. HT-Çam ağacı talaşının 2B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



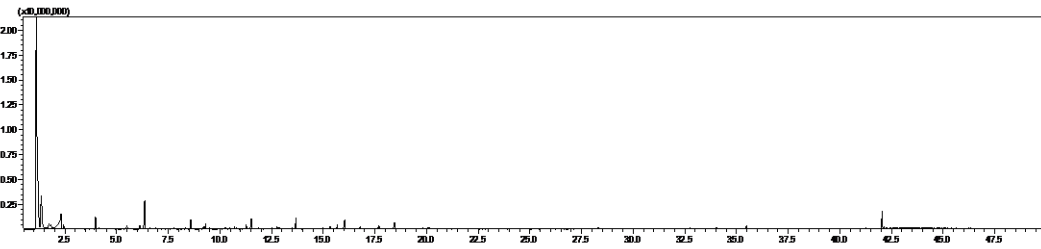
Ek-1.49. HT-Çam ağacı talaşının 5B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



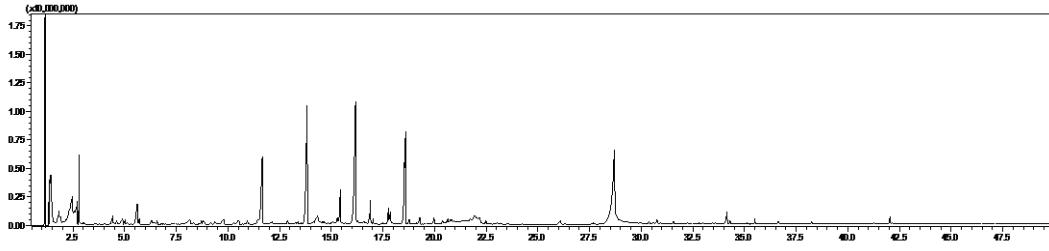
Ek-1.50. HT-Çam ağacı talaşının 10B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



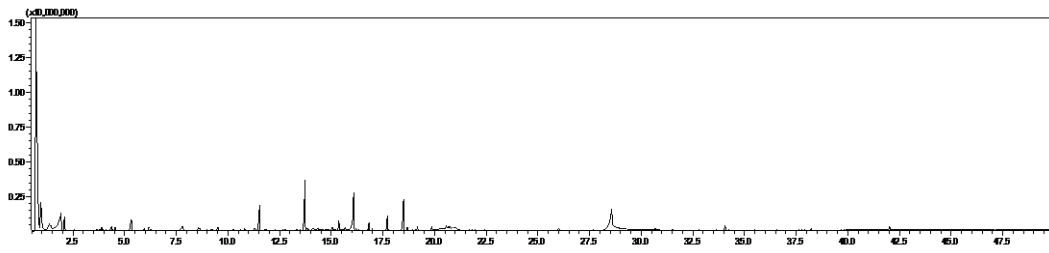
Ek-1.51. HT-Çam ağacı talaşının 15B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



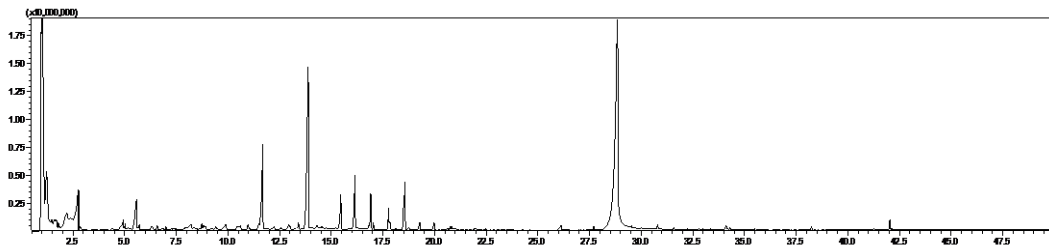
Ek-1.52. HT-Fındık kabuğunun ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



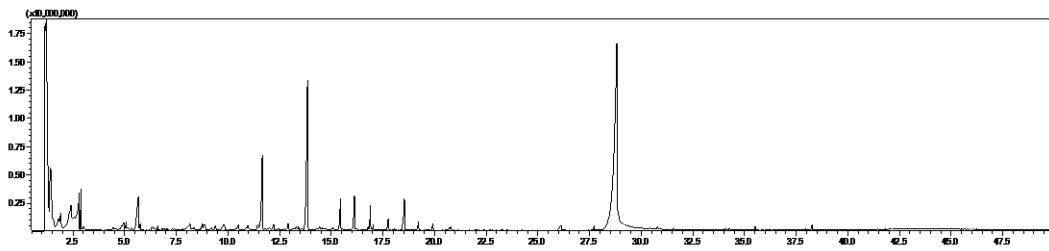
Ek-1.53. HT- Fındık kabuğunun 2B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



Ek-1.54. HT-Fındık kabuğunun 5B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



Ek-1.55. HT- Fındık kabuğunun 10B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.



Ek-1.56. HT- Fındık kabuğunun 15B-ZSM-5 ile pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramı.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Elif YAMAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir-1986

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Gazi Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi : Anadolu Üniversitesi- Kimya Mühendisliği ABD
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar :

- Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (2007-Laboratuvar Stajı)
- Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (2009-İşletme Stajı)

Projeler:

- Catalytic pyrolysis of biomass Biofuels Research Infrastructure for Sharing Knowledge BRISK Project Funded by the European Commission Seventh Framework Programme Centre for Research and Technology, (CERTH), Selanik, Yunanistan, Avrupa Birliği Projesi, Bursiyer, 01/10/2011-30/09/2015 (ULUSLARARASI).
- Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile Ceviz Kabuklarının Plastik Atıklarla Isıl Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP), Araştırmacı, 17/08/2012-17/07/2013 (ULUSAL).
- Kimyasal Banyo Depolama Tekniği ile II VI Grubu Yarıiletken İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP), Araştırmacı, 15/07/2016-15/07/2017 (ULUSAL).

- Lignoselülozik Biyokütlenin İyileştirilmesi için Ön İşlemlerin Geliştirilmesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP), Araştırmacı, 15/03/2017 (Devam Ediyor) (ULUSAL).
- Nanokompozit Hidrojellerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP), Araştırmacı, 01/08/2017 (Devam Ediyor) (ULUSAL).
- Biyokütle ve Biyo-char Katkılı Kömürlerin Farklı Koşullarda Yanma Kinetiğinin İncelenmesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP), Araştırmacı, 19/02/2018 (Devam Ediyor) (ULUSAL).

Çalıştığı Kurumlar:

- Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi-Kimya ve Süreç Müh. Bölümü-Arş. Gör. (2009-2012)
- Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi-Merkezi Araştırma Laboratuvarı-Uzman (2013-)

İletişim

Adres : İsmetpaşa Mh. Mazhar Bey Sk. Ihlamur Apt. No:1/5
BİLECİK

Tel : 0 530 370 86 37

E-Posta Adresi : elif.yaman@bilecik.edu.tr

Akademik Çalışmaları

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Yaman Elif, Yargıç Adife Şeyda, Özbay Nurgül, Uzun Başak Burcu, Kalogiannis Konstantinos G., Stefanidis Stylianos D., Pachatouridou Eleni, Iliopoulou Eleni F., Lappas Angelos A. (2018). Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapours: Effect of Catalyst Support and Metal Type on Phenolic Content of Bio-oil. Journal of Cleaner Production, 185, 52-61. Doi: doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.033 (Yayın No: 4193951).

2. Temel Sinan, Gökmen Fatma Özge, Yaman Elif, Nebi Murat (2018). Deposition and characterization of ZnSe nanocrystalline thin film. American Institute of Physics (AIP) Conference Proceedings, 1935(1), 150002, Doi: 10.1063/1.5026008 (Yayın No: 4188773)
3. Uzun Başak Burcu, Yaman Elif (2017). Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis. Journal of the Energy Institute, 90(6), 825-837., Doi: 10.1016/j.joei.2016.09.001 (Yayın No: 2875779)
4. Temel Sinan, Gökmen Fatma Özge, Yaman Elif (2017). Effects of Deposition Time on Structural and Morphological Properties of Synthesized ZnO Nanoflowers Without Using Complexing Agent. European Scientific Journal, 13(27), Doi: 10.19044/esj.2017.v13n27p28 (Yayın No: 3626223)
5. Temel Sinan, Gökmen Fatma Özge, Yaman Elif (2017). Short Time Synthesis Of Zno Nanorods Prepared By A Hybrid Deposition Technique: Effects Of Seed Layer. International Journal of Current Advanced Research, 6(7), 4646-4649., Doi: <http://dx.doi.org/10.24327/ijcar.2017.4649.0550> (Yayın No: 3577303)
6. Uzun Başak Burcu, Yaman Elif (2014). Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and Juglans regia shell co pyrolysis. Waste Management Research, 32(10), 961-970., Doi: 10.1177/0734242X14539722 (Yayın No: 2033966)

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler:

1. Gökmen Fatma Özge, Temel Sinan, Yaman Elif (2017). Synthesis and Characterization of Nanocomposite Hydrogels. 2nd International Conference on Applied Chemistry (ICAC-2) (Özet Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:3728898).
2. Temel Sinan, Gökmen Fatma Özge, Yaman Elif (2017). Deposition and Characterization of ZnS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition. 2nd International Conference on Applied Chemistry (ICAC-2) (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:3728853)

3. Temel Sinan, Gökmen Fatma Özge, Yaman Elif (2017). Synthesis of ZnO Nanorods via Sol-gel Assisted Chemical Bath Deposition Method. 13th Nanoscience and Nanotechnology Conference (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:3728951)
4. Gökmen Fatma Özge, Temel Sinan, Yaman Elif (2017). Synthesis and Characterization of AA-nano TiO₂ Nanocomposite Hydrogels. 13th Nanoscience and Nanotechnology Conference (Tam Metin Bildiri/Poster) (Yayın No:3728942)
5. Özbay Nurgül, Yaman Elif, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin (2017). Improving the Quality of Biomass for Renewable Solid Fuel. International Congress of Health and Environment (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:3626188)
6. Yaman Elif, Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin (2017). Production of Carbon Supported Catalyst From Renewable Biomass Resource. International Congress of Health and Environment (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:3626182)
7. Temel Sinan, Gökmen Fatma Özge, Yaman Elif (2017). Environmentalist Production of ZnSe Thin Films via Chemical Bath Deposition. International Congress of Health and Environment (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:3626193)
8. Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Yaman Elif, Özbay Nurgül (2017). Process optimization studies of Pr Red Hegxl dye biosorption onto daphne seed using factorial design. 12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:3607663)
9. Özbay Nurgül, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Yargıç Adife Şeyda, Yaman Elif, Pehlivan Eylem (2017). Application of factorial design to optimize the process variables for tomato waste pyrolysis. 12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (Tam Metin Bildiri/Poster) (Yayın No:3607657)
10. Yaman Elif, Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Başoğlu Melih (2017). Synthesis of cobalt loaded biochar from spruce sawdust as catalyst in the hydrothermal liquefaction process of peapod. 12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:3607677)

11. Temel Sinan, Gökmen Fatma Özge, Yaman Elif (2017). Production and Characterization of ZnX (X: O, S and Se) Semiconductor Thin Films by Chemical Bath Deposition Technique. 12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (Tam Metin Bildiri/Poster) (Yayın No:3607652)
12. Temel Sinan, Gökmen Fatma Özge, Yaman Elif, Nebi Murat (2017). Deposition and Characterization of ZnSe Nanocrystalline Thin Films. 33th International Physics Congress, Turkish Physical Society (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:3728981)
13. Yaman Elif, Uzun Başak Burcu, Kalogiannis Konstantinos, Stephanidis Stelios, Lappas Angelos (2016). Catalytic pyrolysis of pre treated walnut shell using metal loaded ZSM 5 catalyst. 2nd South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SEE-SDEWES) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:2875804)
14. Özbay Nurgül, Yaman Elif, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin (2016). Characterization of bio oil obtained from a food industry waste pyrolysis. International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEEES-8) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:2875793)
15. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Yaman Elif (2016). Production of upgraded bio oils by biomass catalytic pyrolysis using low cost food industry waste. 8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEEES-8) (Tam Metin Bildiri/Poster) (Yayın No:2875797)
16. Uzun Başak Burcu, Yaman Elif (2015). Thermogravimetric Pyrolysis of Walnut Shell an Assessment of Kinetic Modeling. International Conference Industrial Waste Wastewater Treatment Valorisation (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:2035289)
17. Uzun Başak Burcu, Yaman Elif (2014). Atık Lastiklerin Katalitik Pirolyzi Üzerine Bir İnceleme. 2nd International Symposium on Environment and Morality (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:2034928)
18. Yaman Elif, Uzun Başak Burcu (2013). Pyrolysis kinetics of scrap tyre rubber and juglans regia shell. 8thDubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:366426)

19. Uzun Başak Burcu, Yaman Elif (2013). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Juglans Regia Shell. The International Conference on Environmental Science and Technology (Tam Metin Bildiri/Poster) (Yayın No:366377)
20. Uzun Başak Burcu, Yaman Elif (2013). A Kinetic Study Thermal Degradation of PVC Polyvinyl Chloride With Juglans Regia Shell JS. 20th European Biomass Conference Exhibition From Research to Industry and Markets (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:366293)
21. Uzun Başak Burcu, Yaman Elif (2012). Catalytic Co Pyrolysis of Biomass and Tyres A Review. International Summer School of Calorimetry, Calorimetry and Thermal Analysis in Catalysis (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:366172)
22. Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Yargıç Adife Şeyda, Yaman Elif (2011). Renewable energy sources and policies in Turkey. The sixth International Advanced Technologies Symposium (Tam Metin Bildiri/Poster) (Yayın No:2333467)

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

1. Uzun Başak Burcu, Yaman Elif (2013). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Juglans Regia Shell. Selcuk University Natural and Applied Science (Kontrol No: 2034523)

Yazılan ulusal/uluslararası kitaplar veya kitaplardaki bölümler:

1. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Yaman Elif, Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions, Bölüm adı:(Alternative Fuels and Materials-Research on the pyrolysis characteristics of tomato waste with Fe-Al₂O₃ catalyst) (2018)., Academic Press, Editör:Ibrahim Dincer Can Ozgur Colpan Onder Kizilkan, Basım sayısı:1, Sayfa Sayısı 11116, ISBN:9780128137345, İngilizce (Bilimsel Kitap), (Yayın No: 3567848)

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. Özbay Nurgül, Yaman Elif, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin (2018). Domates Küspesinden Katalitik Piroliz Yöntemi ile Fenolik Hidrokarbonlarca Zengin Değerli Kimyasalların Üretilmesi. 2. Ulusal Karbon Konferansı (Tam Metin Bildiri/Poster) (Yayın No:4202963)
2. Yaman Elif, Uzun Başak Burcu (2015). Karbon Destekli Katalizörlerin Sentetik Yakıt Üretiminde Kullanımı 1.Ulusal Karbon Konferansı (Tam Metin Bildiri/Poster) (Yayın No:2035123)
3. Yaman Elif, Yamık Hasan (2011). Türkiye ve Dünya’da Hidrojen Enerjisinin Gelişimi. Anadolu Enerji Sempozyumu (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:365967)

Yabancı Dil Bilgisi

İngilizce: 80 (2017-YÖKDİL)