



**BİYOKÜTLE PİROLİTİK SIVISINDAN KARBONLU MALZEME
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU
Yüksek Lisans Tezi**

Azar ALİYEV

Eskişehir 2021

**BİYOKÜTLE PİROLİTİK SIVISINDAN KARBONLU MALZEME
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Azar ALİYEV

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Esin VAROL**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Haziran 2021**

TEŞEKKÜR

İlk olarak bu tez çalışmasının tamamlanmasında en az benim kadar emek harcayan, tez çalışmaları boyunca her bir süreci büyük bir dikkatle ve sabırla izleyerek değerlendiren, yön veren, gerek teorik gerekse de deneysel çalışmalar sırasında zengin tecrübesini ve bilgi birikimini benimle terüddütsüz paylaşan değerli hocam Sn. Doç. Dr. Esin Apaydın Varol'a teşekkür ederim.

Tez deneysel çalışmalarımda kullanılan ticari reçine örneklerinin temininde yardımcı olan Sibel Altınok'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez deneysel çalışmaları boyunca deneysel çalışmalarımızı birlikte aynı laboratuvarıda gerçekleştirdiğimiz laboratuvar arkadaşlarıma destek ve yardımlarından dolayı en samimi duygularıyla teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans eğitimim boyunca her daim yanımda olan maddi ve manevi desteklerini her zaman olduğu gibi benden esirgemeyen değerli aileme en içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

Azar Aliyev

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Azar ALİYEV

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KARBON Malzemeler.....	4
2.1 Klasik Karbon Malzemeler	5
2.1.1 Grafit.....	5
2.1.2 Elmas	6
2.1.3 Aktif Karbon	7
2.2 Yeni karbon malzemeler.....	8
2.2.1 Karbon fiber	8
2.2.2 Pirolitik karbon.....	9
2.2.3 Camsı karbon	9
2.3 Nano karbon malzemeler	11
2.3.1 Fulleren	11
2.3.2 Grafen	12
3. KARBON MALZEME ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER: BİYOKÜTLE VE REÇİNE	14
3.1 Biyokütlenin Ana Bileşenleri.....	16
3.1.1 Selüloz	17
3.1.2 Hemiselüloz.....	18
3.1.3 Lignin	19

3.2	Kayın Ağacı Talaşı	21
3.2.1	Kayın Ağacı Talaşı Özellikleri.....	21
3.3	Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri.....	23
3.3.1	Piroliz	25
3.3.2	Piroliz sıvı ürünü.....	27
3.4	Reçine	30
4.	ENSTRÜMENTAL KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.	32
4.1	Termogravimetrik Analiz (TGA)	32
4.2	X-Işını Difraktometresi (XRD)	32
4.3	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)	33
4.4	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	33
4.5	Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi	33
4.6	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	34
5.	LİTERATÜR Taraması	35
6.	DENEYSEL YÖNTEM.....	38
6.1	Biyokütle Pirolizi.....	38
6.2	Piroliz Sıvı Ürünü ve Ticari Reçine Karakterizasyonu	39
6.2.1	Elementel analizi.....	39
6.2.2	Termogravimetrik Analiz (TGA)	39
6.2.3	Fonksiyonel grup analizi (FT-IR).....	40
6.2.4	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC/MS)	40
6.3	Karbonizasyon.....	40
6.4	Karbonlu Malzemelerin Karakterizasyonu.....	42
6.4.4.	Fonksiyonel grup analizi (FT-IR).....	43
6.4.5.	Termogravimetrik analiz (TGA)	43
6.4.6.	X ışını difraktometresi (XRD)	43
6.4.7.	Hammaddelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	44

6.4.8. Yüzey alanı belirlenmesi	44
6.5. Biyokarbon üretimi ve karakterizasyonu	44
7. DENEYSEL SONUÇLAR	46
7.1. Kayın Ağacı Talaşı Pirolizi.....	46
7.2. Piroliz Sıvı Ürünü ve Ticari Reçine Örneklerinin Karakterizasyonu.....	46
7.2.1. Elemental analiz	47
7.2.2. FT-IR Spektroskopisi	47
7.2.3. Termogravimetrik analiz	51
7.2.4. Piroliz sıvı ürünü GC-MS analizi.....	53
7.3. Karbonizasyon ve Karbonlu Malzeme Karakterizasyonu	55
7.3.1. Karbonizasyon	55
7.3.2. Karbonlu malzemelerin yığın yoğunluk analizleri	58
7.3.3. Karbonlu malzemelerin elemental analizleri	59
7.3.4. Karbonlu malzemelerin FT-IR analizleri.....	60
7.3.5. Karbonlu malzemelerin XRD analizleri	65
7.3.6. Karbonlu malzemelerin yüzey alanı analizleri	67
7.3.7. Karbonlu malzemelerin TGA analizleri	68
7.3.8. Karbonlu malzemelerin SEM analizleri	72
7.4. Biyokarbon Malzemenin Karakterizasyonu.....	74
7.4.1. Biyokarbon malzemenin elementel analizi	74
7.4.2. Biyokarbon malzemenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	74
7.4.3. Biyokarbon malzemenin FT-IR spektrumu	75
7.4.4. Biyokarbon malzemenin XRD analizi.....	76
7.4.5. Biyokarbon malzemenin TGA analizi.....	76
7.4.6. SEM görüntüleri	77
8. GENEL SONUÇLAR.....	78
KAYNAKÇA.....	80

ÖZGEÇMİŞ



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Karbonun en yaygın allotropları.....	4
Şekil 2.2. Grafitin kristal yapısı.....	5
Şekil 2.3. Elmasın kristal yapısı	6
Şekil 2.4. Karbon faz diyagramı.....	7
Şekil 2.5. Grafenin allotropları	13
Şekil 3.1. Biyokütle kullanım döngüsü	14
Şekil 3.2. En fazla kullanılan biyokütle kaynakları.....	15
Şekil 3.3. Biyokütle ana bileşenleri.....	16
Şekil 3.4. Selülozun kimyasal yapısı	17
Şekil 3.5. Zincir içi ve zincirler arası hidrojen bağları	18
Şekil 3.6. Hemiselülozun ana bileşenleri.....	18
Şekil 3.7. Avrupa kayın ağacı ligninin molekülünün kısmi yapısı.....	20
Şekil 3.8. Kayın ağacı talaşı ısıtılma davranışı	23
Şekil 3.9. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yolları	24
Şekil 3.10. Termokimyasal süreç parametreleri.....	27
Şekil 6.1. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği.....	39
Şekil 6.2. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği.....	41
Şekil 7.1. Kayın ağacı talaşı piroliz ürün verimleri	46
Şekil 7.2. Piroliz sıvı ürünü FT-IR spektrumu	48
Şekil 7.3. K1, K2 ticari reçine örneklerinin FT-IR spektrumları.....	49

Şekil 7.4. Piroliz sıvı ürününün ısıl bozunma davranışı.	51
Şekil 7.5. a) K1 ve b) K2 örneklerinin ısıl bozunma davranışı.	52
Şekil 7.6. Piroliz sıvı ürünü GC-MS kromotogramı.....	53
Şekil 7.7. Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzeme verimleri.	56
Şekil 7.8. K1 ve K2 reçine örneklerinin karbonizasyon verimleri	57
Şekil 7.9. Farklı oranlarda karıştırılan piroliz sıvı ürünü ve reçine örneklerinin karbonizasyon verimleri.....	57
Şekil 7.10. Pirolitik sıvıdan elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları....	61
Şekil 7.11. K1 ticari reçinesinin farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları.	62
Şekil 7.12. K2 ticari reçinesinin farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları.	63
Şekil 7.13. Farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine örnekleri karışımının 500 °C karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları.	64
Şekil 7.14. Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda ve ticari reçinelerin 500 °C sıcaklıkta karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin XRD profilleri	65
Şekil 7.15. Farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine karışımların 500 °C’de karbonizasyonundan elde edilen ürünlerin XRD profilleri.....	67
Şekil 7.16. Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin ısıl bozunma davranışları.	69
Şekil 7.17. K1 ve K2 reçine örneklerinin 500 °C’de karbonizasyonundan elde edilen ürünlerin ısıl bozunma davranışları.....	70

Şekil 7.18. Farklı oranlarda karıştırılan K1, K2 ve piroliz sıvı ürününün 500°C’de karbonizasyonu ile elde edilen karbonlu malzemelerin ısıl bozunma davranışları.....	71
Şekil 7.19. Piroliz sıvı ürününün karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin SEM görüntüleri	73
Şekil 7.20. Biyokarbon malzeme azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	75
Şekil 7.21. Biyokarbon malzemenin FT-IR spektrumu.....	75
Şekil 7.22. Biyokarbon malzemenin XRD profili.	76
Şekil 7.23. Biyokarbon malzemenin ısıl bozunma davranışı	77
Şekil 7.24. Biyokarbon malzemenin SEM görüntüsü	77

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Ticari camsı karbonun özellikleri	10
Tablo 3.1. Bazı biyokütlelerin lignoselülozik içeriği	16
Tablo 3.2. Kayın ağacı talaşına uygulanan ön analiz sonuçları	21
Tablo 3.3. Kayın ağacı talaşının bileşen dağılımları	21
Tablo 3.4. Kayın ağacı talaşının elementel analiz ve ısı değeri sonuçları	22
Tablo 3.5. Kayın ağacı talaşının termal analizi sonuçları	23
Tablo 3.6. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün biyokimyasal süreçlere göre avantajları.....	25
Tablo 3.7. Piroliz sıvı ürünü özellikleri	28
Tablo 3.8. Odunsu biyokütleden elde edilen ham piroliz sıvı ürününün tipik özellikleri ve karakteristikleri	29
Tablo 3.9. Sıvı ürün özelliklerinin fosil kaynak ile karşılaştırılması	30
Tablo 6.1. Ticari reçine örnekleri.....	39
Tablo 6.2. Piroliz sıvı ürünü-ticari reçine karıştırma oranları.....	41
Tablo 7.1. Piroliz sıvı ürünü ve ticari reçinelerin elementel analiz sonuçları	47
Tablo 7.2. Piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine örneklerinin FT-IR analizi sonuçları	50
Tablo 7.3. Piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine örneklerinin ısı bozunma sonuçları	52
Tablo 7.4. Piroliz sıvı ürünü GC/MS sonuçları.....	54
Tablo 7.4. Piroliz sıvı ürünü GC/MS sonuçları.....	55
Tablo 7.5. Karbon malzeme verimleri	58

Tablo 7.6. Farklı sıcaklıklarda karbonizasyon sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin yığın ve gerçek yoğunlukları	59
Tablo 7.7. Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerin elementel analiz sonuçları.	59
Tablo 7.8. K1, K2 örneklerinin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerin elementel analiz sonuçları	60
Tablo 7.9. Farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve K1, K2 karışımlarının 500 °C karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin elementel analiz sonuçları	60
Tablo 7.10. Karbonlu malzemelerin BET yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları.	68
Tablo 7.11. Piroliz sıvı ürünü ve ticari reçinelerin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin TGA sonuçları ...	70
Tablo 7.12. Piroliz sıvı ürünü ve reçine örneklerinin farklı oranlarda karışımının karbonizasyonundan elde edilmiş karbonlu malzemelerin TGA sonuçları .	72
Tablo 7.13. Biyokarbon malzemenin yüzey özellikleri	74

KISALTMALAR DİZİNİ

BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
FT-IR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışını kırınımı
cPs	:Centi poise
ppm	:Milyarda bir
HHV	:Üst ısı değeri
CNT	:Karbon nanotüp
CF	:Karbon fiber
PAN	:Poliakrilonitril
T	:Sıcaklık
P	:Basınç
dTG	:Diferansiyel termogravimetri
TG	:Termogravimetri
BKM	:Biyokarbon malzeme
K1	:Reçine A
K2	:Reçine B
KM	:Karbonlu malzeme
EJ	: $1\text{EJ}=10^{18}$ Joule
Mtoe	:Milyon ton petrol eşdeğeri
XPS	: x-ışını Fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Karbon, çok yönlü bir malzeme olarak kurşun kalem, lastik, mürekkep, su arıtma, enerji depolama, çevresel iyileştirme ve hatta gelişmiş uzay mekikleri gibi hayatımızın neredeyse her yönünde karşımıza çıkmaktadır (İnagaki ve Kang, 2014). Bunun nedeni, kristal karbon (grafit ve elmas), polikristal karbon (poliakrilonitril bazlı karbon lifleri), yeni karbon (karbon fiber, camı karbon) ve amorf karbon (aktif karbon ve karbon siyahı) gibi karbon malzemelerinin farklı kristal yapıları nedeniyle özel alanlarda uygulanabilir olmasıdır (Hirsch, 2010; Kılıç, 2015).

Son yıllarda fulleren, karbon nanotüp ve grafen dahil olmak üzere nano yapıları karbon malzemeler, yüksek iletkenlik, mükemmel kimyasal kararlılık, kontrol edilebilir gözeneklilik, yüksek spesifik yüzey alanı ve yoğun elektroaktif bölgeler gibi olağanüstü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedir (Babu vd., 2010). Karbon malzemeler, enerji, çevre, toplu taşıma, havacılık gibi pek çok farklı alanlarda büyük öneme sahiptir. Örneğin, grafit en iyi enerji depolama kaynakları olarak kabul edilen ticari lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan anot malzemesidir. Klasik aktif karbonlardan nano yapıları karbonlara kadar çok sayıda karbon malzeme süper kapasitörlerin enerji yoğunluklarını artırmaları amacıyla elektrot malzemeleri olarak kullanılmaktadır (Zhang ve Zhao, 2009). Yeni karbonlardan biri olan camı karbon ise, biyouyumluluğu ve yüksek mekanik mukavemeti nedeniyle, kamera lenslerinin imalatı (cam kalıplama), katı hal pillerinin geliştirilmesi (elektrot malzemesi), aşırı yüksek basınç (P) ve sıcaklık (T) koşulları altında CaF_2 , CdS ve ZnS kaplamaları, platin veya kuvars kullanılarak üretilmiş motor parçaları, yüksek sıcaklık fırınlarının yedek parçaları ve laboratuvar krozelerinin üretiminde kullanılmaktadır (Stanley vd., 2008).

Pek çok farklı alanda kullanılmakta olan klasik ve yeni karbon malzemeler grafit ya da petrol kokundan türetildikleri için fosil kaynaklara bağımlıdır. Bu kaynakların rezervlerinin sınırlı olması, madencilik süreçleri sonucunda elde edildikleri için tehlikeli ve kirletici olması ve genellikle nanoyapılı karbonların çok zorlu koşullar altında yüksek maliyetlerle üretilmesi nedeniyle daha verimli, daha yeşil ve düşük maliyetli yöntemlerle sürdürülebilir alternatifler geliştirmek acil bir ihtiyaç haline gelmiştir (Özsin, 2017; Kim vd., 2009). Karbon malzemelerin üretilmesi süreçlerinde farklı içeriklere sahip reçineler de kullanılmaktadır. Bu durum karbon malzemelerin üretilmesini zaman zaman daha yüksek maliyetli hale getirebilmektedir. Bu reçinelerin kullanımının azaltılması veya

alternatif bir kaynak ile değiştirilmesi karbonlu malzemelerin üretilmesini daha cazip bir hale getirebilir (Gao vd., 2017).

Son zamanlarda doğal olarak bol miktarda bulunan biyokütle kaynakları pek çok alanda istenen özelliklere sahip gelişmiş karbon malzemeleri türetme konusunda büyük potansiyel sergilemektedir (Dutta vd., 2014). Yapılan alışmalar üstün özelliklere sahip gözenekli karbon ve nanokarbonlar dahil olmak üzere birçok karbon malzemesinin biyokütleden türetilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir (Shi vd., 2014).

Biyokütleden karbonlu malzeme üretilmesinde tarımsal kalıntılar, orman artıkları, arıtma çamuru organik fraksiyonu, karton atığı, kağıt hamuru atığı, mezbaa atığı, gıda atığı, belediye katı atığı ve diğer organik atıklar temiz ve yenilenebilir kaynak olarak kullanılmaktadır (Carpenter vd., 2014). Atık biyokütlenin pirolizi yöntemi ile piroliz sıvı ürünü veya sıvı ürün bazlı karbonlu malzemeler üretmek ve yenilenebilir enerji kaynaklarını desteklemek için büyük bir potansiyele sahiptir (Zhao vd., 2015).

Yenilenebilir alternatifler olarak, biyorafineriler ve biyokütleyi piroliz sıvı ürününe veya biyoyakıtlara dönüştürmek için modern termokimyasal teknolojiler kullanılabilir (Kumar ve Verma, 2021). Biyokütle pirolizi, kojenerasyonu, hidrotermal karbonizasyon, hidrotermal sıvılaştırma, ve katalitik gazlaştırma biyokütlenin dönüşümü için önde gelen termokimyasal teknolojilerdir (Rago vd., 2018). Biyokütle pirolizi, organik biyokütle matrisinin oksitleyici olmayan atmosferde, piroliz sıvı ürünü, katı ürün (biyokömür) ve gaz ürünlerinin elde edilmesiyle sonuçlanan ısıl bozunma olarak tanımlanır (Elliott vd., 2001). Isıtma hızına ve biyokütlenin reaktörde kalma süresine bağlı olarak biyokütle pirolizi, yavaş (geleneksel) piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz olmak üzere üç ana tipe ayrılabilir. Biyokütlenin piroliz ile yararlı ürünlere dönüştürülmesi ve böylelikle karbonlu malzemelerin yenilebilir kaynaklardan türetilmesi son yıllarda dikkat çeken konuların başında gelmektedir (Apaydın Varol, 2007).

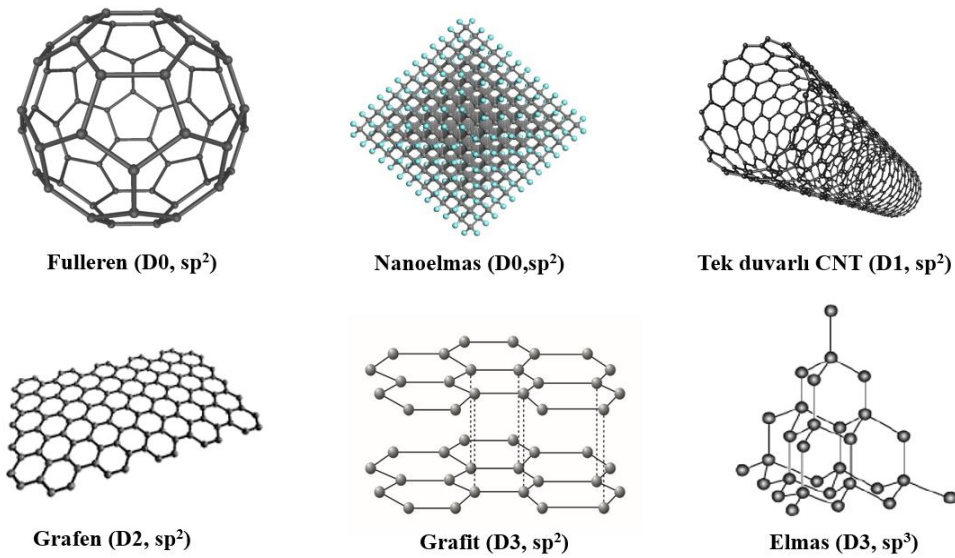
Bu tez çalışması kapsamında kayın ağacı talaşından yavaş piroliz yöntemi ile elde edilen piroliz sıvı ürününün karbonlu malzemelerin üretilmesinde alternatif kaynak olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Geleneksel hammadde kaynaklarına alternatif olarak yenilenebilir biyokütleden karbonlu malzemelerin üretilmesi ve mevcut üretim süreçlerine evredostu kaynakların kazandırılması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda biyokütle piroliz sıvı ürünü ile karbonlu malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan iki farklı ticari reçine rneği karşılaştırılmış ve kullanılabilirlik potansiyelleri değerlendirilmiştir. Biyokütle pirolitik sıvısı ve ticari reçine örnekleri farklı oranlarda

karıştırılmış ve karbonlu malzeme üretiminde piroliz sıvı ürününün kullanımının verim ve karbonlu malzeme özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, karbonizasyon sürecinde son sıcaklığın ürün verim ve kalitesine olan etkileri incelenmiştir. Karbonlu malzemeler XRD, FT-IR, TGA, SEM, elementel analiz gibi teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmada genel olarak biyokarbon olarak da adlandırılan biyokütle esaslı karbonlu malzeme üretim süreçlerinde fosil kaynak kullanımının azaltılması hedeflenmiştir.



2. KARBON MALZEMELER

Periyodik tablodaki altıncı element olan karbon, tüm yaşam formlarının temeli olan evrende, dünyada ve insan vücudunda en bol bulunan elementlerden birisidir. Diğer birçok element ve molekülü bağladığı gibi kendi atomları arasında da bağlar oluşturabilen bu element, çok yönlülüğü sayesinde bilim camiasında her zaman büyük ilgi görmüştür. Karbonun birçok önemli ve benzersiz özelliği, periyodik tablodaki konumuna bağlanabilir. Her karbon atomunun atomik konfigürasyonu $2s^2 2p^2$ olan dört değerlik elektronu vardır. Bu dört değerlik elektronu, çeşitli allotroplar veya farklı bağlanma konfigürasyonlarına sahip bileşikler oluşturmak için sp , sp^2 ve sp^3 hibridizasyonuna dahil olabilir. Örneğin, karbon, karbinde sp hibridizasyonunda üçlü bağlar, grafende sp^2 hibridizasyonunda çift bağlar ve elmasta sp^3 hibridizasyonunda tekli bağlar oluşturabilir. Karbonlu yapılar aynı zamanda konfigürasyonun boyutluluğuna göre de sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1) (Inagaki ve Kang, 2014). Elementel karbon bu ilginç özelliği sayesinde sıfır boyutlu nanoyapılardan başlayarak tüm boyutlarda var olma niteliğine sahiptir. Fullerenler, grafen kuantum noktaları, soğan benzeri karbon yapılar sıfır boyutlu allotroplara; karbon nanotüpler (CNT) tek boyutlu allotroplara; grafen ve türevleri iki boyutlu allotroplara; elmas, grafit ve sentetik karbon yapılar ise üç boyutlu allotroplara örnek gösterilebilir. (Haddon, 1993).



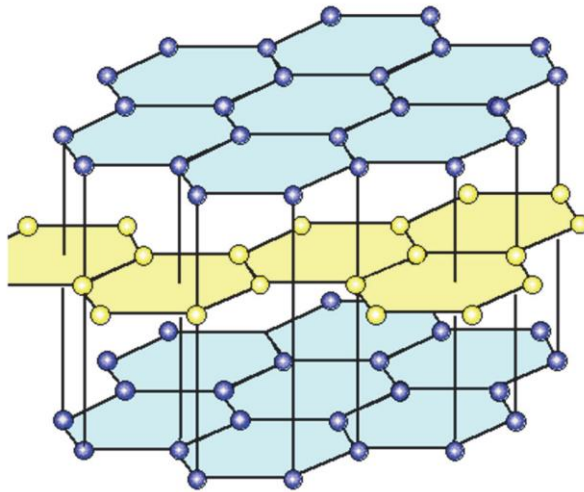
Şekil 2.1. Karbonun en yaygın allotropları (Inagaki ve Kang, 2011)

2.1 Klasik Karbon Malzemeler

En yaygın karbon allotropları, hem doğal hem de kristal allotroplar olan ancak farklı yapı ve özelliklere sahip elmas ve grafitir. Elmas, kübik yapı oluşturan tetrahedral sp^3 hibridize karbon atomlarından oluşurken, grafit ise yalnızca sp^2 bağları içerir ve katmanlı bir yapıya sahiptir. Her iki form da sertlik, termal iletkenlik veya elektriksel iletkenlik gibi benzersiz fiziksel özellikler göstermektedir.

2.1.1 Grafit

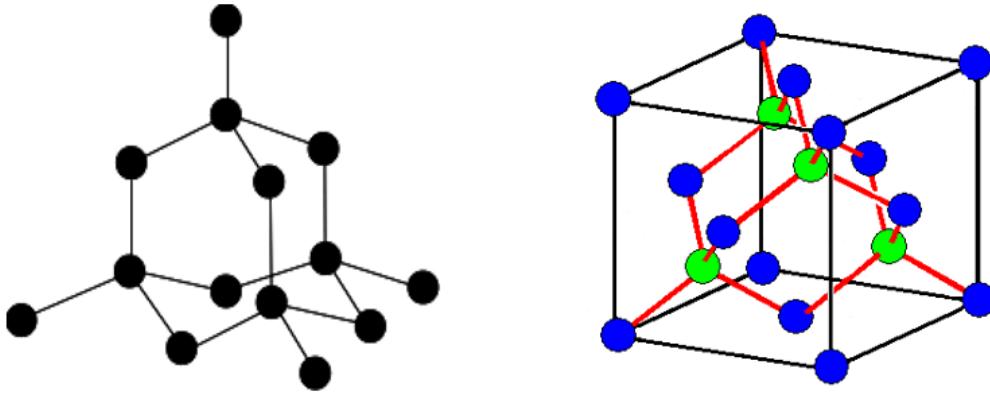
Grafit, sp^2 hibritlenmiş karbon atomlarına sahiptir, böylece her karbon, aynı düzlemdeki diğer üç karbona yönlendirilmiş üç kovalent bağa (σ bağları) sahiptir (Şekil 2.2). sp^2 hibridizasyonunda yer almayan dördüncü değerlik elektronu, π - π etkileşimi yoluyla delokalize olur ve bu da düzlem içi kovalent bağları oluşturur (Sengupta vd., 2011). Buna karşılık, grafitin tabakaları birbirine van der Waals kuvvetleriyle zayıf bir şekilde bağlanmıştır. Bu nedenle grafit, düzlem içi ve düzlem dışı yönler arasında çok farklı olan mekanik, elektriksel ve termal özelliklere sahip olup, anizotropik özelliğe sahiptir (Chung, 2002). Aynı tabakada düzlem içinde güçlü kovalent bağ nedeniyle grafitin elastik modülü yüksek, termal genleşme katsayısı ise düşüktür. Bu anizotropinin bir sonucu olarak, karbon tabakaları birbirine göre oldukça kolay kayabilme özelliğine sahiptir. Bu nedenle grafit iyi bir yağlayıcı ve kalem malzemesi olarak kullanılmaktadır (Li ve Zhong, 2011).



Şekil 2.2. Grafitin kristal yapısı (Inagaki ve Kang, 2014)

2.1.2 Elmas

Elmasın kristal düğüm noktalarında var olan karbon atomları sp^3 hibridizasyonuna sahiptir. Böylece her karbon atomu dört karbon atomuna doğru tetrahedral olarak yönlendirilmiş dört kovalent bağ (σ bağları) ile birbirine bağlıdır (Şekil 2.3) (Chen vd., 2020).

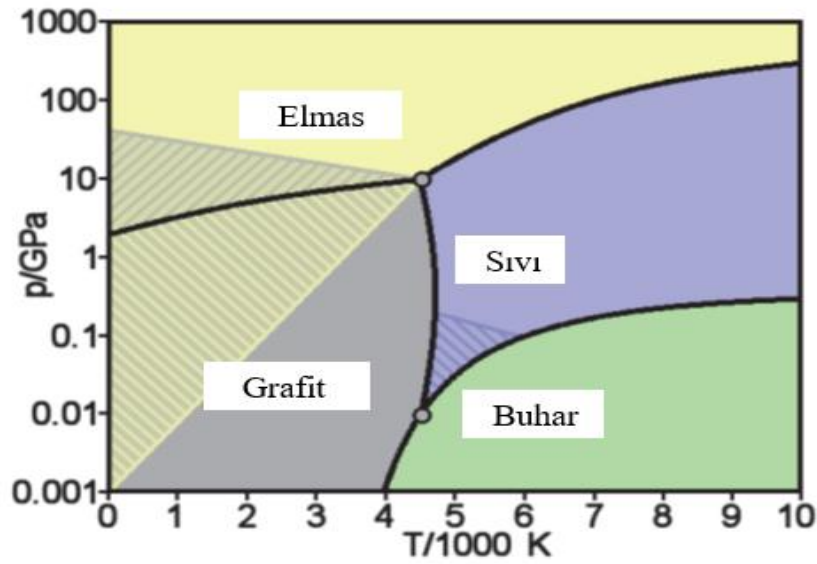


Şekil 2.3. Elmasın kristal yapısı (İnagaki ve Kang, 2014)

Elmasın kristal yapısında bulunan karbon atomlarının tüm değerlik elektronları kovalent bağların oluşumunda kullanıldığından, atomlarda serbest elektron yoktur. Bu durum elmasın, en güçlü elektrik yalıtkanlarından biri olmasının en büyük nedenidir. Öte yandan, hafif karbon atomları (kristal yapıdaki yeşil atomlar) tarafından oluşturulan fononlar (kafes titreşim dalgaları) nedeniyle elmasta fonon taşınması çok güçlüdür. Bu küçük dalgalar elmasta çok yüksek termal iletkenlik sağlar. Düşük elektriksel iletkenlik ve yüksek ısı iletkenlik kombinasyonu, elması oldukça benzersiz kılmaktadır. Elmasın bu özelliği, mikroelektronik soğutma gibi uygulamalar için oldukça caziptir. Ayrıca, kristal yapıdaki kovalent ağ nedeniyle, elmasın elastiklik modülü çok yüksektir (Shirafuji ve Sugino, 1996)

Grafit normal sıcaklıkta ve basınçta termodinamik olarak kararlılığını korurken, elmas aynı koşullarda yarı kararlı faz halindedir. Ancak oda sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, elmas grafitte dönüşme eğilimindedir. Bunun nedeni termal enerjinin elmastaki karbon atomlarının hareket etmesine izin vererek elmasın (yarı kararlı faz) grafitte (kararlı faz) dönüşmesine neden olmasıdır. Ayrıca, yüksek basınç uygulanmasıyla,

faz diyagramında gösterildiği gibi grafitin elmasa dönüştürülmesi de mümkündür (Şekil 2.4). Bu yöntem pahalı olsa da, uygulanabilir bir elmas yapım yöntemidir (Chung, 2002). Faz diagramından da görüldüğü gibi 0,01 ila 10 GPa arasında değişen basınçlarda ve 4500 K civarında bir sıcaklıkta grafit eriyerek karbon sıvısı haline gelir. 0,001 ile 0,01 GPa arasında değişen daha düşük basınçlarda ve 4000 ile 4500 K arasında değişen sıcaklıkta ise grafit süblimleşir ve karbon buharına dönüşür. Çok yüksek erime ve süblimleşme sıcaklıkları nedeniyle, karbon sıvısı ve karbon buharı alanında çok fazla araştırmalar yapılmamıştır (Wang vd., 2005, Grumbach ve Martin, 1996).



Şekil 2.4. Karbon faz diyagramı (Grumbach ve Martin, 1996)

2.1.3 Aktif Karbon

Aktif karbon, yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip mikrokristalin karbon şeklindedir. Aktif karbonun bu yapısı organik malzemeleri, kimyasal yapısı ve diğer polar olmayan bileşikleri seçici olarak sıvı veya gaz akışlarından adsorbe etmesine izin verir. Aktif karbon % 87 ila % 97 oran aralığında karbon içerirken, kullanım alanına ve türetildiği hammaddeye bağlı başka elementler de içerir (Jankowska vd., 1991). Aktif karbonun gözenek hacmi tipik olarak 0,20 – 0,60 cm³/g arasında değişirken yüzey alanı 800 ila 1500 m²/g arasında değişmektedir. Yüzeyinde 2 nm'den küçük gözenek çaplarına sahip mikro gözenekler de içermektedir (Béguin ve Frackowiak, 2009).

Aktif karbon üretim yöntemi genel olarak karbonizasyon basamağından ve ardından bitkisel kaynaklı karbonlu materyalin aktivasyonundan oluşmaktadır.

Karbonizasyon (piroliz), uçucu madde içeriğini en aza indirerek ve malzemenin karbon içeriğini artırarak, 400-800 °C'de gerçekleşen ısıl işlemdir. Karbonizasyon koşullarının ayarlanması, nihai ürünü önemli ölçüde etkileyebilir. Artan karbonizasyon sıcaklığı reaktiviteyi artırır, ancak aynı zamanda mevcut gözeneklerin hacmini azaltır. Bu azalmış gözenek hacmi, mekanik mukavemette bir artış sağlayan daha yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında malzemenin yoğunlaşmasındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, istenen karbonizasyon ürününe göre doğru işlem sıcaklığını seçmek büyük önem arz etmektedir.

Aktif karbonların çoğu mikro gözenekler (2 nm'den küçük), mezo gözenekler (2-50 nm) ve makro boyutta gözenekler (50 nm'den büyük) içerir. Bu nedenle çok çeşitli uygulamalara sahip adsorbanlar olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Aktif karbon, hem sıvı hem de gaz fazdan molekülleri adsorbe eder. Adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın gözenek boyutu dağılımına ve ayrıca adsorbat molekülünün geometrisine ve boyutuna bağlıdır. Gaz fazından adsorpsiyonda mikro gözenekli karbon kullanılırken, sıvı faz işlemlerinde mezogözenekli karbon uygulanır. Mezogözenekli aktif karbonların uygulamaları arasında içme suyu arıtma, atık su arıtma, tatlandırıcı renksizleştirme, gıda ve kimyasal işleme gibi farklı alanlar vardır. Mikro gözenekli karbonlar ise solvent geri kazanımı, benzin emisyon kontrolü, sigara filtreleri ve endüstriyel emisyon gazı arıtımı alanlarında kullanılmaktadır (Benaddi vd., 2000).

2.2 Yeni karbon malzemeler

Karbon malzemelerle ilgili önemli gelişmeler her üçü de klasik karbonlardan tamamen farklı olan PAN bazlı karbon fiber, pirolitik karbon ve camsı karbonun geliştirilmesiyle başlamıştır ve bu malzemeler yeni karbonlar olarak tanımlanmıştır.

2.2.1 Karbon fiber

Karbon fiberin (CF) Thomas Edison tarafından 1879'da ilk kez ampuller için filament olarak icat edildiğine inanılmaktadır. Ancak, yirminci yüzyılın ortalarında ticari olarak yüksek performanslı CF'ler üretilmeye başlanılmıştır. Onlarca yıllık gelişimden sonra, artık piyasada farklı güç ve modüllere sahip çeşitli CF'ler bulunmaktadır (Meier, 1995).

Karbon fiberler (CF'ler), yüksek özgül gerilme mukavemeti, yüksek modül ve olağanüstü aşınma direnci gibi özelliklerinden dolayı gelişmiş kompozit malzemeleri

güçlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. CF'ler, fiberin uzunluğuna bağlı olarak sürekli, uzun ve kısa olarak sınıflandırılabilir. CF ile güçlendirilmiş polimerler, olağanüstü mekanik özellikler ve düşük yoğunluk sergiler ve havacılık, ulaşım ve spor malzemeleri alanlarında yaygın olarak kullanılırlar (Wang vd., 2005).

Karbon fiber, ağırlıkça en az %90 karbon içeren liflerdir. Poliakrilonitril (PAN), selüloz, zift ve polivinilklorür gibi polimerik malzemelerden üretilirler. Bu hammaddeler, bir dizi ısıtma ve gerdirmiş işlemiyle karbon fibere dönüştürülür (Liu vd., 2015).

2.2.2 Pirolitik karbon

Pirolitik karbon, hidrokarbonların gaz fazında dehidrojenasyonu (veya pirolizi) ve ardından yüzey üzerinde biriktirilmesi yoluyla oluşturulabilen düzensiz nanokristal grafit malzemelerdir. Pirolitik karbon, kristalitlerin kaymış veya rastgele yönlendirilmiş bazal düzlemleri nedeniyle turbostratik karbon ailesine aittir.

Pirolitik karbonlar, propan, metan, asetilen gibi hidrokarbonun oksijen yokluğunda yaklaşık 1200-1400 °C'ye kadar ısıtılmasıyla hazırlanır. Hidrokarbon gazlar yüksek sıcaklıkta katı ürün oluşturmak üzere kovalent olarak bağlanabilen serbest karbon radikallerine parçalanır. İzotropik pirolitik karbon üretmek için akışkan yataklı reaktörler kullanılır (Stanley vd., 2008).

Pirolitik karbon, yüksek termal ve elektriksel iletkenliğin yanı sıra yüksek mekanik dayanıklılık, kimyasal direnç ve aşınma direnci özellikleri sergilemektedir. Pirolitik karbon malzemeler bu özelliklerinden dolayı, reaktörlerde ve roket nozüllerinde kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, pirolitik karbon biyolojik uyumluluğa sahip olduğundan biyomedikal alanda kalp kapakçıkları ve diğer protez biçimleri için kaplama malzemesi olarak araştırılmakta ve kullanılmaktadır (Kreupl vd., 2011).

2.2.3 Camsı karbon

Piroliz sırasında koklaşmaya (coking) maruz kalan yüksek saflıkta grafitleşmeyen karbon, camsı karbon olarak bilinir. 1970'lerin sonlarında üç boyutlu çapraz bağlı fenol-formaldehit(furan) reçineleri karbonize edilerek ve k sülfürik asitte aktivasyonu yapılarak camsı karbon elektrotlar elde edilmiştir. Camsı karbon, fulleren benzeri yapıların varlığından dolayı kapalı gözenekliliğe sahiptir, bu da onu çoğu gaz ve sıvı için geçirimsiz hale getirir, yani kimyasal olarak inerttir. Bununla birlikte oldukça iletken ve gaz

geçirmez malzeme özelliklerine sahiptir (Harris, 2004; Zhao vd., 2015). Camsı karbon yapısında kusurlar içerse de stabil mikro yapısı, çatlak yayılmasına karşı dirençlidir. Camsı karbonun yüksek termal iletkenlik özelliği ile entegre olan bu özellik, malzemenin yüksek termal şok direncini arttırmaktadır. Kullanım ve uygulama açısından ilginç olan camsı karbonun diğer genel özellikleri Tablo 2.1’de listelenmiştir.

Tablo 2.1. Ticari camsı karbonun özellikleri.

Özellik	Değer	Koşul	Kaynak
Young modülü	20-40 GPa	20 °C	(Garion, 2014)
Poisson’s oranı	0,15-0,17		(Fischbach, 1967)
Yoğunluk	1,3-1,55 g/cm ³	-	(Thrower, 1987)
Elektriksel direnç	10-50 $\mu\Omega\text{m}$	Oda sıcaklığı	(Thrower, 1987)
Termal genleşme katsayısı	$(2-3,4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	30 °C	(Jenkins vd., 1976)
Görünür gözeneklilik	0-12 %	-	(Thrower, 1987)

Camsı karbon cam ve seramik özellikleri ile grafit benzer ancak, bu malzeme grafitleşmeyen karbon esaslı malzemedir. Camsı karbonun en önemli özellikleri, kalıp malzemeleri için gerekli olan yüksek sıcaklık dayanımı, sertlik, düşük sürtünme, düşük ısı direnç, kimyasal uyarılara karşı direnç ve gazlara ve sıvılara karşı geçirimsizliktir (Cowlard ve Lewis, 1967).

En yaygın camsı karbon sentezi yöntemi, polimer (polimer türevli karbon) malzemelerin pirolizidir. Camsı karbon 3000 °C’ye kadar ulaşabilen sıcaklıklarda furfuril alkol, fenolik, fenolformaldehid ve benzeri polimerlerin pirolizinden üretilir. Öncelikle saf halde karbon formu elde etmek için polimer malzemeler 300 °C’e kadar ısıtılır. Sıcaklık arttıkça hammaddeler saf hidrojen ve diğer karbon olmayan bileşenleri kaybetmeye başlar. 1000 °C’ye kadar ısıtılmada, öncü malzemeler neredeyse tüm kenar (karbon olmayan bileşenler) bileşenlerden temizlenir. İşlem sonucunda, camsı karbon oluşumu için yapı taşlarını oluşturan saf karbon polimerler kalır. Son zamanlarda yüksek elastiklik özelliğe sahip camsı karbon üretmek için farklı yöntemler denenmiştir. Ancak, bu tür işlemler yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gerektirdiğinden henüz seri üretim için uygun değildir (Lentz vd., 2011).

Fitzer ve Schäfer, yaptıkları çalışmada camsı karbon üretmek amacıyla infrared spektroskopi (IR) kullanarak 130 °C’den başlayarak artan sıcaklıklarda furfuril alkolün piroliz mekanizmasını incelemişlerdir. Sonuç olarak 275 °C’ye kadar stabil kalan furan

halkasının 300 ila 400°C arasında tamamen deşredasyona uğradığı görölmüştür. Çalışmada belirtildiğı üzere 400°C’de furan halkalarının parçalanmasından meydana gelen kalıntılardan aromatik gruplar oluşmaya başlar. Sıcaklık 450°C'nin üzerine çıktığında, aromatik gruplar bir araya gelerek doymamış polimer ağı oluşturur. Hidrojen giderme fazı olarak adlandırılan 500 - 1200°C arasında, hidrojen atomları sistemden uzaklaştırılır ve doğrusal konjuge bağlantılar içeren aromatik yapılar oluşur. Son aşama, 1200°C’nin üzerindeki ısıl işlemle gerçekleştirilen tavlama dır. Bu aşamada, uniform olmayan beş ve yedi üyeli halkalar gibi yapısal kusurlar, sıcaklığın artmasıyla kademeli olarak yapıdan uzaklaştırılır (Fitzer ve Schäfer, 1970).

Biyouyumluluğı ve yüksek mekanik mukavemeti nedeniyle camsı karbon, kamera lenslerinin imalatı (cam kalıplama), katı hal pillerinin geliştirilmesi (elektrot malzemesi) ve aşırı yüksek basınç (P) ve sıcaklık (T) koşulları altında CaF₂, CdS ve ZnS kaplamaları (gemi kaplaması), platin veya kuvars kullanılarak üretilmiş motor parçaları, yüksek sıcaklık fırınlarının yedek parçaları ve laboratuvar potalarının imalatında kullanılmaktadır (Stanley vd., 2008). Camsı karbon esaslı yapıların büyük ölçekli üretimiyle ilişkili iki ana zorlukla karşılaşmaktadır (i) yüksek maliyet ve (ii) boyutsal küçölme. Camsı karbonun üretim maliyeti, yüksek işlem sıcaklıklar, pahalı hammaddeler ve reçinelerin şekillendirilmesi ve kalıplanması gibi üretim koşullarına bağılıdır. Boyutsal küçölme de kaçınılmazdır, çünkü yüksek saflıkta kullanılabilir özelliklere sahip ürün elde etmek için tüm olası karbon olmayan atomları malzemeden uzaklaştırmak gerekir ki, bu da genel bir kütle kaybına yol açar (Jenkins vd., 1976).

2.3 Nano karbon malzemeler

Elmas ve grafitin yanı sıra nano karbon olarak da bilinen grafen ve fulleren karbonun son zamanlarda oldukça dikkat çekici özelliklere sahip yeni formlarıdır (Hirsch, 2010).

2.3.1 Fulleren

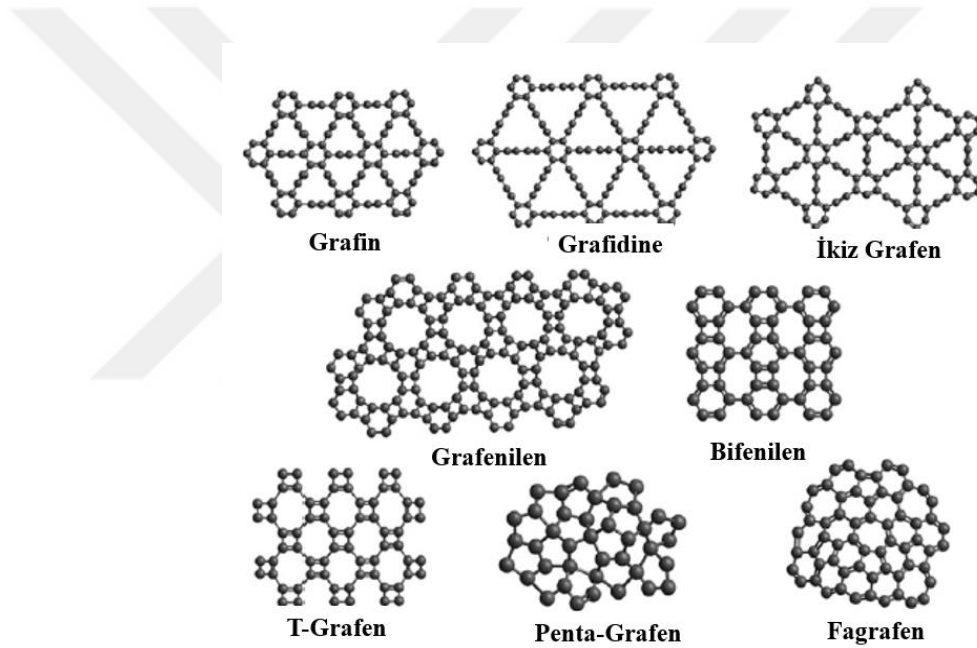
Fullerenler, 12 beşgen halka ve toplam karbon atomu sayısına bağılı olarak değışkenlik gösteren bir dizi altıgen şeklinde düzenlenmiş kapalı içi boş karbon kafeslerolarak düşününölebilir (Şekil 2.1) (Georgakilas vd., 2015). İlk kez 1985'te Kroto ve ark. tarafından sentezlenen fulleren C₆₀ molekülü olmuştur. “Buckminsterfullerene” olarak da adlandırılan C₆₀ molekülü, deneysel olarak kolay elde edilebilen ve en bol miktarda bulunan fulleren olarak altmış karbon atomundan oluşan basit ve oldukça

simetrik küresel ağırlı yapıya sahiptir. Başlangıçta, fullerenlerin sp^2 hibritlenmiş atomlara sahip olduğuna inanılsa da, daha sonra sp^2 ve sp^3 hibridizasyon hali arasında çok ilginç bir ara hibridizasyona sahip oldukları kanıtlanmıştır. Örneğin, C_{60} molekülünde C atomları $sp^{2.28}$ hibridizasyonuna sahiptir (Haddon, 1993). Ayrıca, C_{60} molekülü 7.1 Å dış çapı ve mükemmel stabilite sağlayan 12 beşgen ve 20 altıgen yüzlü kesik bir ikosahedron (futbol topu benzeri şekil) yapısına sahiptir (Kroto vd., 1985). Keşfedilmelerinden bu yana, fullerenler, sahip oldukları ilginç özellikler, teknoloji ve tıp alanında geniş uygulanabilirliği nedeniyle yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Diğer fullerenler gibi, C_{60} molekülü de polar çözücüler ve sulu çözeltelerde zayıf çözünürlüğe sahip olurken, toluen, karbon disülfür ve ksilenler gibi çeşitli organik çözücülerde yüksek çözünürlük sergilemektedirler. C_{60} molekülünün yapısal morfolojisi farklı reaksiyonların gerçekleştirilmesini kolaylaştırır. Bu özelliğinden dolayı fullerenler biyolojik sistemlerde ve kozmetikte antioksidan olarak kullanılmaktadır. Özellikle, hidrofilik özelliğe sahip fullerenler, insan immün yetmezlik virüsü (HIV) aktivitesini inhibe etme kapasitesine sahiptir (Friedman vd., 1993). Fullerenlerin diğer bir temel özelliği, çeşitli moleküler türlerle doping yapılmasına izin veren içi boş kafeslerin eylemsizliğiyle ilgilidir. Özellikle, alkalimetallerin yakalanması fullerenleri süperiletken kristallere dönüştürür. Ayrıca tıpta özellikle kanser hücrelerine uygulanan güçlü nanoilaçlarla lokalize tedavilerin yürütülmesi için ilaç taşınmasında umut vadetmektedir. Dahası, bu malzemelerin optik sınırlayıcı özellikleri onları koruyucu gözlük ve sensörlerin üretimi için uygun hale getirmektedir (Kim vd., 2011, Hartley vd., 2003).

2.3.2 Grafen

Grafen, tek atomlu altıgen yapıdan oluşan mono tabakanın kristal kafesinin içerisinde paketlenmiş sp^2 -hibridize karbonlardan oluşmaktadır (Şekil 2.5). Grafenin peteksi ağ yapısı, karbonun grafit, elmas ve fulleren gibi diğer önemli allotropların temel yapı taşı oluşturmaktadır. Yani grafen 3D grafit oluşturmak için istiflenebilme, 1D nanotüpler oluşturacak şekilde haddelenebilme 0D fullerenler oluşturmak için sarılabilme özelliğine sahiptir (Allen vd., 2010). Buna ek olarak son yıllarda yapılan çalışmalar grafenin yapısında olan C-C bağlarının konfügrasyonunun değiştirilmesiyle Şekil 2.5'te gösterildiği gibi grafen bazlı yeni allotropların sentezlenebileceğini göstermektedir (Zhang ve Jiang, 2019; Liu vd., 2012).

2004 yılında ilk kez Novoselov ve arkadaşları tarafından izole edilen ve en İnce malzeme olarak tanımlanan grafene olan büyük ilgi, onun yüksek mekanik, elektronik, elektrik ve termal, geniş yüzey alanı (2630 cm^2) gibi kompleks özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Randviir vd., 2014). Bununla birlikte, grafen yarı iletken ve optik şeffaf özelliğinin yanı sıra, kimyasal olarak inerttir ve beyaz ışık da dâhil olmak üzere tüm dalga boylarında ışığı absorbe etme kapasitesine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde grafen özellikle elektrik elektronik gibi alanlarda fotonik ve optoelektronik, spintronik, enerji depolama ve dönüştürme cihazları ve yüksek hassasiyetli sensörlerin üretilmesinde kullanılmaktadır (Ray, 2015).



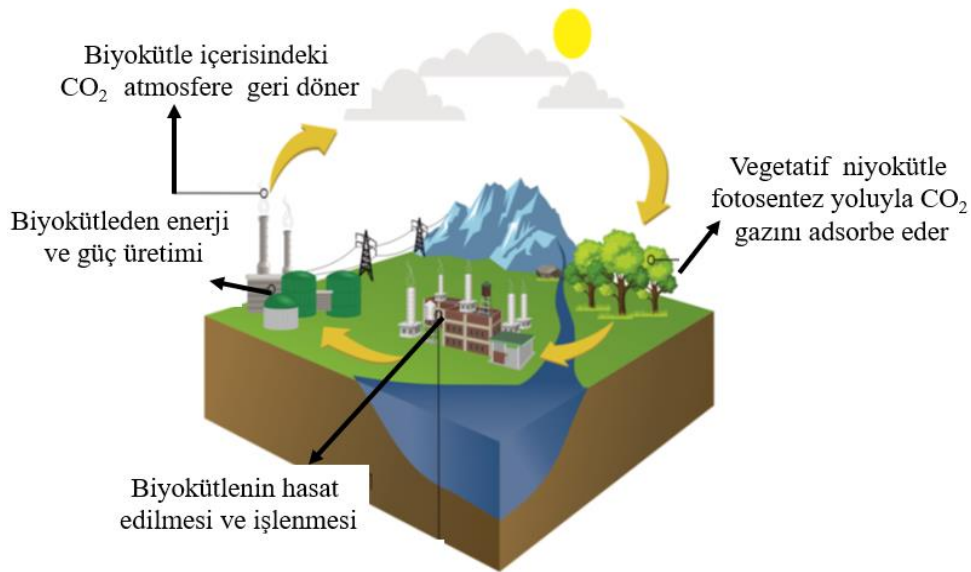
Şekil 2.5. Grafenin allotropları (Kaneko vd., 2017)

3. KARBON MALZEME ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER: BİYOKÜTLE VE REÇİNE

Günümüzde, petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil kaynaklı yakıtlar, dünya genelinde üretilen başlıca enerji kaynaklarının yaklaşık %80'nini oluşturmaktadır. Buna bağlı olarak, küresel ısınma, asit yağmuru, kentsel ve endüstriyel emisyonların artması nedeniyle beklenen çevresel zararlar sürdürülebilir bir şekilde güneş, rüzgar, biokütle vb. gibi çevreye dost enerji kaynaklarının kullanılmasını zorunlu kılmaktadır (Newel vd., 2019)

İklim değişikliğinin beraberinde getirdiği sorunlar ülkeleri daha yüksek taahhüt seviyelerine getirmiş ve bu doğrultuda sera gazı üretimini sınırlandırmak için 1988'de bilim camiası tarafından Uluslararası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) gibi organlar oluşturulmuştur. Atmosfere salınan sera gazları büyük oranda fosil yakıtların tüketiminden kaynaklanmaktadır. Bu da biyokütle gibi yenilenebilir enerjilerin önemi bir kez daha ortaya koymaktadır (Kaltschmitt, 2019).

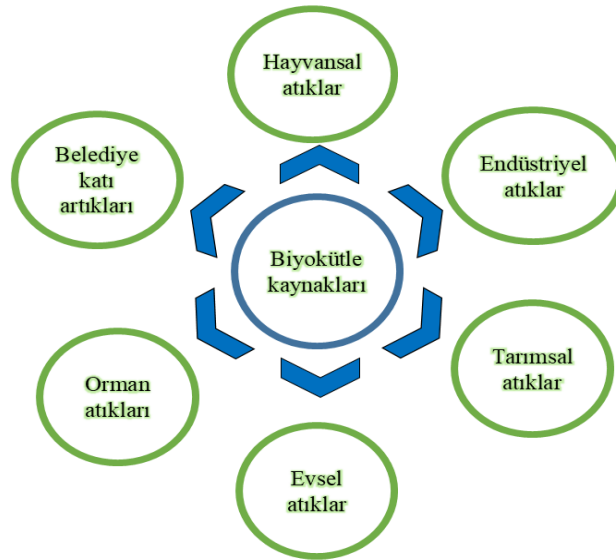
Biyokütleden yanma ve diğer kullanım süreçleri ile açığa çıkan karbondioksit, biyojenik kaynaklı olduğu için atmosferik karbondioksitte bir artışa yol açmamaktadır ve bu nedenle biyokütle çevre dostu yenilenebilir bir kaynak olarak tanımlanmaktadır (Şekil 3.1) (Kaltschmitt, 2019; Tkemaladze ve Makhashvili, 2016).



Şekil 3.1. Biyokütle kullanım döngüsü (Tursi, 2019)

Biyokütle genel olarak kendi kendini yüz yıldan kısa bir sürede yenileyebilen organik madde olarak tanımlanmaktadır. Jacobsson ve Johnson'a göre doğrudan veya dolaylı olarak fotosentez sürecinden türetilen her organik madde biyokütle olarak kabul edilir (Jacobsson ve Johnson, 2000). Bununla birlikte, daha genel olarak biyokütle, çalılar, ağaçlar, algler, organik mahsuller gibi bitki bazlı doğal olarak türetilmiş malzemelerin yanı sıra organik matristen oluşan tüm malzemelerin birleşimi olarak tanımlanabilir (McKendry, 2002). Şematik olarak en önemli biyokütle kaynakları Şekil 3.2'deki gibi gösterilebilir. Gezegenimiz, ormanlardan okyanuslara kadar farklı alanlarda bulunan büyük miktarda biyokütleyi depolamaktadır. Elde edilen bilgilere göre, dünyanın toplam biyokütle rezervlerinin 1.8 trilyon ton olduğunu tahmin edilmektedir. Enerji açısından bakıldığında, dünyadaki toplam biyokütle 33.000 EJ (1 EJ= 10^{18} Joule) potansiyel üretim kapasitesine sahiptir ki, bu da dünyadaki yıllık enerji tüketiminin 80 katından fazlasına karşılık gelmektedir (Tursi, 2019).

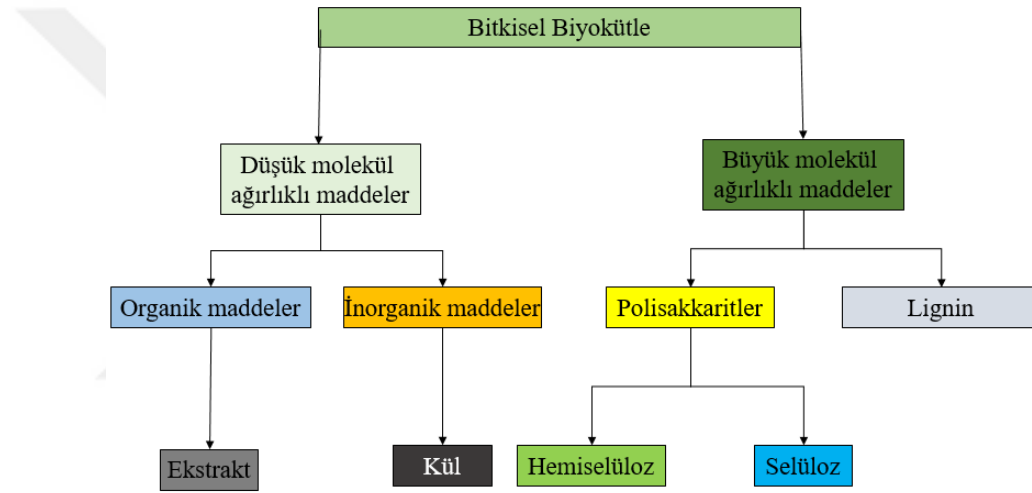
2019 raporlarına göre Amerika Birleşik Devletleri'nde biyokütle ülkenin enerji talebinin yaklaşık % 3'ünü karşılamaktadır, bu da yaklaşık 3.2 milyon TJ / yıl'a (70 Mtoe / yıl) karşılık gelmektedir. Avrupa, enerjisinin % 3.5'ini biyokütleden (yaklaşık 40 Mtoe / yıl) elde ederken, Finlandiya, İsveç ve Avusturya gibi bazı ülkeler için bu değer ortalamanın oldukça üzerindedir ve sırasıyla toplam enerjilerinin % 18'ini, % 17'sini ve % 13'ünü biyokütleden elde ettikleri bilinmektedir (Tursi, 2019).



Şekil 3.2. En fazla kullanılan biyokütle kaynakları (Tursi, 2019)

3.1 Biyokütlenin Ana Bileşenleri

Biyokütlenin kimyasal bileşimi kömür yağı, şist ve diğer bunun gibi yakıtların kimyasal bileşiminden çok farklıdır. Bitkinin karbonhidrat bazlı polimerlerinde büyük miktarlarda oksijen bulunması, bitki bazlı biyokütlenin pirolitik kimyasının diğer fosil kaynaklarından keskin bir şekilde farklı olmasına neden olmaktadır. Biyokütle, esasen oksijen içeren organik polimerlerden oluşan kompozit bir malzemedir. Bu tür biyokütle kaynaklarının yüksek molekül kütleli ana yapısal kimyasal bileşenleri, karbonhidrat polimerleri, oligomerler (% 65 - 75) ve lignindir (% 18 - 35). Şekil 3.3`de biyokütlenin ana bileşenleri gösterilmektedir (Mohan vd., 2006).



Şekil 3.3. Biyokütle ana bileşenleri (Mohan vd., 2006).

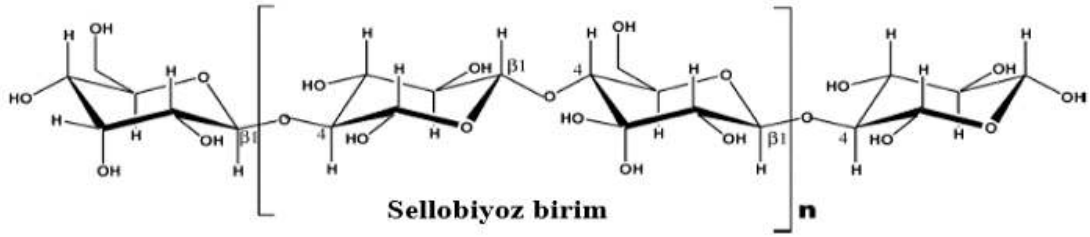
Biyokütlenin ana bileşenleri selüloz, hemiselüloz, lignindir. Bunların yanı sıra organik ekstraktifler ve inorganik mineraller de yapıda bulunmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin ağırlık yüzdesi, farklı biyokütle türlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bazı biyokütlelerin tipik lignoselülozik içerikleri Tablo 3.1`de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bazı biyokütlelerin lignoselülozik içeriği (Mohan, 2006)

Bitkisel materyal	Lignoselüloz içeriği (% ağırlıkça)		
	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Meyve	40	32	4,7
Pirinç samanı	27,2	34	14,2
Huş ağacı	25,7	40	15,7

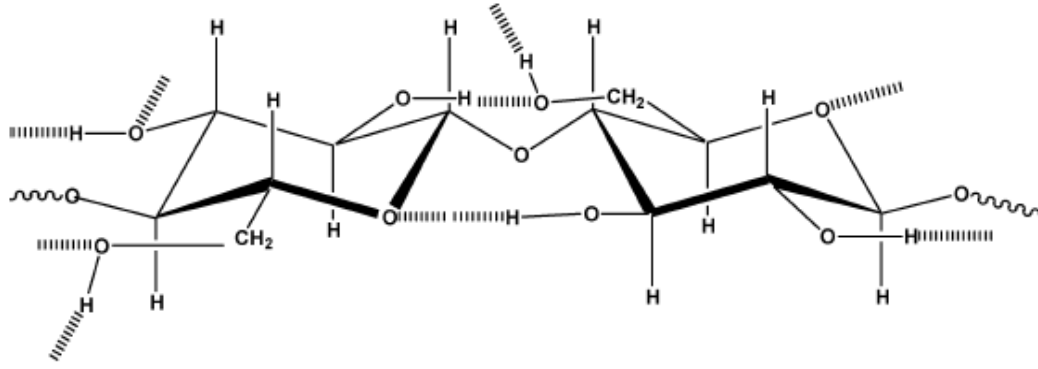
3.1.1 Selüloz

Selüloz lifleri odunsu malzemelerin mukavemetini sağlar ve ağırlıkça kuru odunun % 40-50'lik içeriğine karşılık gelir. Selüloz, C₁ yapısında β-(1-4) –D- glukopiranoz birimlerinin yüksek moleküler ağırlıklı (10⁶ veya daha fazla) doğrusal bir polimeridir (Şekil 3.4) (Elliot, 2001; Elliot, 2004).



Şekil 3.4. Selülozun kimyasal yapısı (Mohan, 2006)

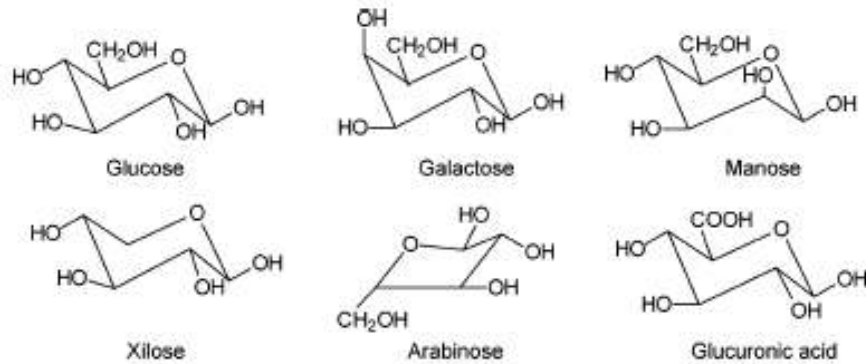
β bağlantılı glukopiranoz kalıntılarının tamamen ekvatorial yapısı, esnekliği en aza indirerek selülozun koltuksu yapısını stabilize etmektedir. Her bir glikoz monomerinden suyun uzaklaştırılmasıyla oluşan glikoz anhidrit, 5000-10000 glikoz birimi içeren uzun selüloz zincirleri şeklinde polimerize edilir. Selüloz polimerinin yapısında tekrarlayan temel birim, selobiyoz birimi adı verilen ve iki glikoz anhidritinden oluşan bir birimdir. Selüloz monomerleri, hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak uzun zincirler oluşturur (Şekil 3.5). Bu zincir grupları, çeşitli karmaşık lifler için temel yapı birimleri olan şerit benzeri mikro lifler tabakaları oluşturarak molekül boşluğunda bükülebilme özelliğine sahiptirler. Mikro lifler ise, ağaç eksenini boyunca uzanan kompozit boru biçimli yapılar oluşturur. Selüloz polimer yapısında su molekülleri içeren amorf bölgeler mevcuttur. Hızlı ısıtılması durumunda, su, selüloz moleküllerinin kimyasal dehidrasyonundan önce buhar patlaması benzeri bir süreçle selüloz polimer yapısının bozulmasına neden olur (Mohan vd., 2006).



Şekil 3.5. Zincir içi ve zincirler arası hidrojen bağları (Mohan vd., 2006) .

3.1.2 Hemiselüloz

Bitkisel bazlı biyokütlenin ikinci ana kimyasal bileşeni, aynı zamanda polioz olarak da bilinen hemiselülozdur. Çeşitli hemiselülozlar genellikle kuru odun kütlesinin %25-35'ini, yumuşak ağaçlarda %28'ini sert ağaçlarda ise %35'ini oluşturmaktadır. Hemiselüloz, galaktoz, glikoz, 4-O-metil glukuronik asit, ksiloz, arabinoz, ve galakturonik asit gibi çeşitli polimerize monosakkaritlerin bir karışımı olarak kabul edilebilir (Şekil 3.6. Hemiselülozlar, selüloza oranla daha düşük moleküler ağırlığa sahiptirler. Buna ek olarak, yinelenen sakarit monomerlerinin sayısı, selülozdaki sayıya (5000-10000) kıyasla çok daha azdır (150) (Rowell, 1984).



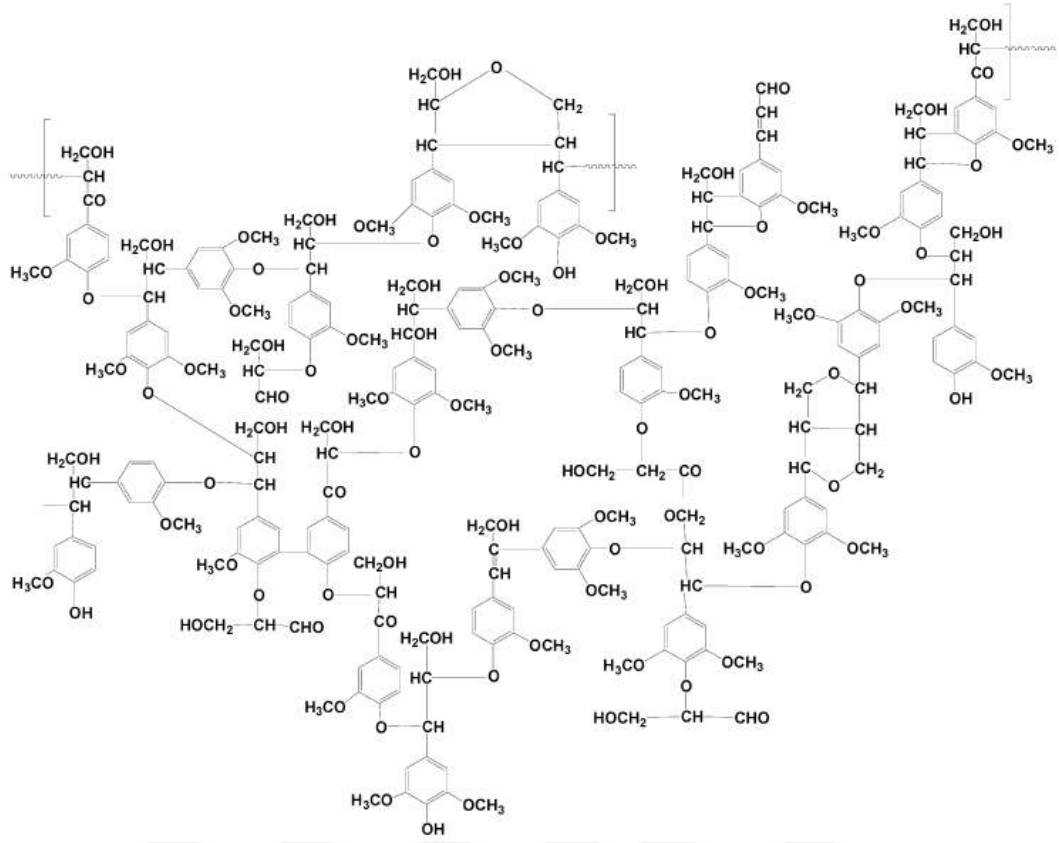
Şekil 3.6. Hemiselülozun ana bileşenleri (Rowell, 1984)

Selülozun yapısında sadece glikoz bulunurken, hemiselülozlar heteropolisakkarit yapısına sahiptir ve bazıları ana polimerik zincir boyunca sarkan "zincir dalları" olarak da adlandırılan kısa yan zincirler içerir. 200-260°C'lik sıcaklıklarda ayrışan hemiselülozlar, selüloza göre daha fazla uçucu, daha az katran verimliliğine sahiptir. Hemiselülozların pirolizi sırasında distilasyon sonucu asetik asit meydana gelir. Sert ağaç

hemiselülozları ksilanla zengin olurken glukoman içeriği oldukça azdır. Bunun aksine yumuşak ağaç hemiselülozları az miktarda ksilan içerirken, galaktoglukomannan açısından daha zengindir (Soltes ve Elder, 2018). Hemiselüloz ısı ayrışmasının başlangıç sıcaklığı, kristalin selülozdan daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Hemiselülozun ısı bozunmasında genel kütle kaybı 130-194 °C sıcaklık aralığında biyokütlenin yavaş pirolizi sırasında meydana gelir ve bu kütle kaybının çoğu 180 °C'nin üzerinde gerçekleşir (Runkel ve Witt, 1953).

3.1.3 Lignin

Odunsu biyokütlenin üçüncü ana bileşeni, yumuşak ağacın % 23-33'ünü, sert ağacın ise % 16-% 25'ini oluşturan lignindir. Lignin, kesin yapısı olmayan çapraz bağlardan oluşan amorf yapıya sahiptir. Ligninler lifli selülozik bileşenlerin aglomerasyonu için ana bağlayıcı görevi görürler. Bununla birlikte aynı zamanda selülozik liflerin hızlı mikrobiyal veya mantar oluşturma etkisine karşı da, bir kalkan sağlarlar. Lignin, çeşitli şekilde bağlanmış "hidroksi-", "metoksi-" ve fenilpropan birimlerinden oluşan üç boyutlu, oldukça dallı, polifenolik bir maddedir. Sert ve yumuşak odunsu biyokütlerde var olan ligninler farklı yapılara sahiptir. Ağırlıklı olarak yumuşak ağaçlarda bulunan "Guaiacyl" lignin, koniferil fenilpropan birimlerinin daha yüksek bir fraksiyonunun polimerizasyonundan kaynaklanır. Tipik olarak pek çok sert ağaçta bulunan "Guaiacyl-syringyl" lignin ise, hem konifer hem de sinapil fenilpropan birimlerinin bir kopolimeridir. Burada sinapil birimlerinin fraksiyonu, yumuşak ağaç ligninlerinde olduğundan daha yüksektir (McCarthy ve Islam, 2000). Lignin, radikal reaksiyonlar sonucu seçici olmayan rastgele yoğunlaşmalardan oluştuğundan, birimler arasında çok sayıda olası bağlantılara sahip amorf yapıdadır. Selüloz ve hemiselülozda bulunan asetal fonksiyonların aksine, lignin birimleri arasında eter bağları baskındır, ancak karbon-karbon bağları da mevcuttur. Selüloz liflerin yapışkan bağlarının kuvvetini artıran lignin ve polisakkaritler arasında da kovalent bağlanma mevcuttur. Şekil 3.7'de Avrupa kayın ağacından (*Fagus sylvatica*) elde edilen kayın ligninin polimer zincirinin bir parçası gösterilmektedir. Kayın lignini yaklaşık 100:70:7 oranında koniferil alkol, sinapil alkol ve p-kumaril alkolden türetilen birimler içermektedir (Fengel vd., 1983).



Şekil 3.7. Avrupa kayın ağacından (*Fagus sylvatica*) lignin molekülünün kısmi yapısı (Fengel vd., 1983)

Ligninin fiziksel ve kimyasal özellikleri, onları izole etmek için kullanılan ekstraksiyon veya izolasyon teknolojisine bağlı olarak farklılık göstermektedir. İzolasyon sırasında lignin modifiye edildiğinden ve kısmen bozunduğundan, bu lignin üzerindeki termal bozunma çalışmaları, orijinal biyokütlede mevcut olduğundan farklılık göstermektedir. Lignin, ayrışma sıcaklığı 280-500 °C arasında gerçekleşmektedir (Fengel vd., 1983). Lignin pirolizi sonucunda, eter ve C-C bağlarının bölünmesi yoluyla fenoller elde edilir. Ligninin ısıl bozunması selüloz veya hemiselülozlardan daha zordur. Bu nedenle lignin pirolizi, selülozun pirolizinden daha fazla katı ürün elde edilmesiyle sonuçlanır. Yavaş ısıtma hızlarında yapılan diferansiyel termal analiz (DTA) çalışmalarında, lignin için 290 °C'den 389 °C'ye uzanan geniş bir ekzoterm platosu gözlemlenir, ardından 420 °C'de zirve yapan ve 500 °C'nin ötesine çıkan ikinci bir ekzoterm pikleri gözlemlenir (Mohan vd., 2006).

3.2 Kayın Ağacı Talaşı

Kayın ağacı, Türkiye ormanlarda yaygın olan 4. ağaç türü olarak *Fagace* ailesine dâhil olup, bir orman ağacı türüdür. Hâlihazırda kayın ağacının endüstriyel alanlarda kullanılması sonucunda elde edilen talaşların kullanıldığı bir alan olmaması nedeniyle, kayın ağacı talaşı yenilenebilir biyokütle kaynağı olarak bilimsel çalışmalar için oldukça caziptir. Kayın ağacı talaşına uygulanan termokimyasal işlemler sonucunda katı, sıvı, gaz ürünler elde edilmekte ve çeşitli alanlarda kullanımı sağlanmaktadır.

3.2.1 Kayın Ağacı Talaşı Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan kayın ağacı talaşı özellikleri daha önce yapılan araştırmalarda belirlenmiştir. Kayın ağacı talaşının sırasıyla kül, nem, sabit karbon miktarı ve uçucu madde miktarı analizleri sonuçları Tablo 3.2’de verilmiştir (Şenacay, 2019; Saraçoğlu, 2016). Düşük kül içeriği seçilen hammaddenin piroliz için uygun olduğunu göstermektedir. Hammaddenin ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin, selüloz ve yağ değerleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Elde edilen verilere göre hammaddenin %7,9’u ekstraktif madde, % 25,6’sı hemiselüloz, %25,3’si lignin, % 41,1’u selüloz ve % 1,1’i yağdan oluşmaktadır (Saraçoğlu, 2016).

Tablo 3.2. Kayın ağacı talaşına uygulanan ön analiz sonuçları (Saraçoğlu, 2016).

Analiz	% Ağırlıkça	Yöntem
Nem	9,73	ASTM D 2016-74
Kül	0,51	ASTM D 1102-84
Uçucu Madde	75,6	ASTM E 872-82
Sabit Karbon	14,16	Farktan hesaplanmıştır.

Tablo 3.3. Kayın ağacı talaşının bileşen dağılımları (Saraçoğlu, 2016)

Bileşen	% Ağırlıkça	Yöntem
Ekstraktif Madde	25,6	TS 6812
Hemiselüloz	25,3	ASTM D 1106-96
Lignin	7,9	ASTM D 1107-96
Selüloz*	41,1	-
Yağ	1,1	TS-769

* 100-(% Ekst.+% Hemiselüloz+% Lignin)

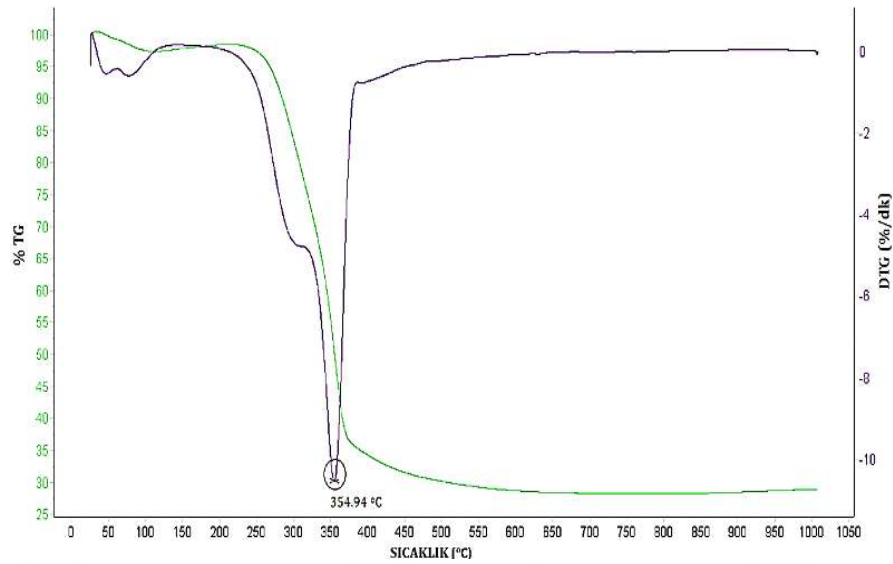
Kayın ağacı talaşının kuru ve külsüz temelde hesaplanmış elementel analiz sonuçları Tablo 3.4’de verilmiş olup, gösterimi $CH_{1,58}N_{0,03}O_{0,65}$, H/C oranı ise 1,58 olarak hesaplanmıştır. H/C değerinin lignoselülozik maddeler için gereken H/C değeri (1,4) civarındadır (Saraçoğlu, 2016).

Tablo 3.4. Kayın ağacı talaşının elementel analiz ve ısı değer sonuçları (Saraçoğlu, 2016)

Bileşen (% ağırlıkça) ³	Hammadde (%)
C	49,9
H	6,57
N	0,22
O*	43,31
H/C	1,58
O/C	0,65
Isıl Değer (MJ/kg)	18,55
Kalorimetre Bombası(Mj/kg)	18,01
Molar Gösterim	$CH_{1,58}N_{0,03}O_{0,65}$

*Farktan hesaplanmıştır

Kayın ağacı talaşı için ısı bozunma davranışı Saraçolu vd. (2017) tarafından incelenmiş olup, sonuçlar Şekil 3.8 ve Tablo 3.5’de özetlenmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde kayın ağacı talaşının maksimum bozunma sıcaklığının 355 °C’de gerçekleştiği görülmektedir. Sıcaklık 500-550 °C’ye ulaştığında kütle kaybının neredeyse sabitlendiği görülmüştür. İki aşamada gerçekleşen bozunma sonucunda toplam % 71’lik kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Kayın ağacı talaşının termal bozunma davranışı incelendiğinde yaklaşık 500 °C’de numunenin termal kararlılığa ulaştığı görülmüştür. Bu nedenle bu biyokütle örneğine uygulanacak piroliz işlemlerinde son sıcaklığın 500 °C civarında tutulması ile ısı bozunmasının tamamlanacağı görülmüştür (Saraçoğlu vd., 2017).



Şekil 3.8. Kayın ağacı talaşı ısı bozunma davranışı (Saraçoğlu vd., 2017).

Tablo 3.5. Kayın ağacı talaşının termal analizi sonuçları (Saraçoğlu vd., 2017)

Biyokütle	1. Aşama				2. Aşama		Toplam kütle kaybı (%)
	Hemiselüloz		Selüloz		Lignin		
	T (°C)	Kütle kaybı (%)	T (°C)	Kütle kaybı (%)	T (°C)	Kütle kaybı (%)	
Kayın ağacı talaşı	170-335	30,95	335-395	32,27	395-517	5,01	71,21

3.3 Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri

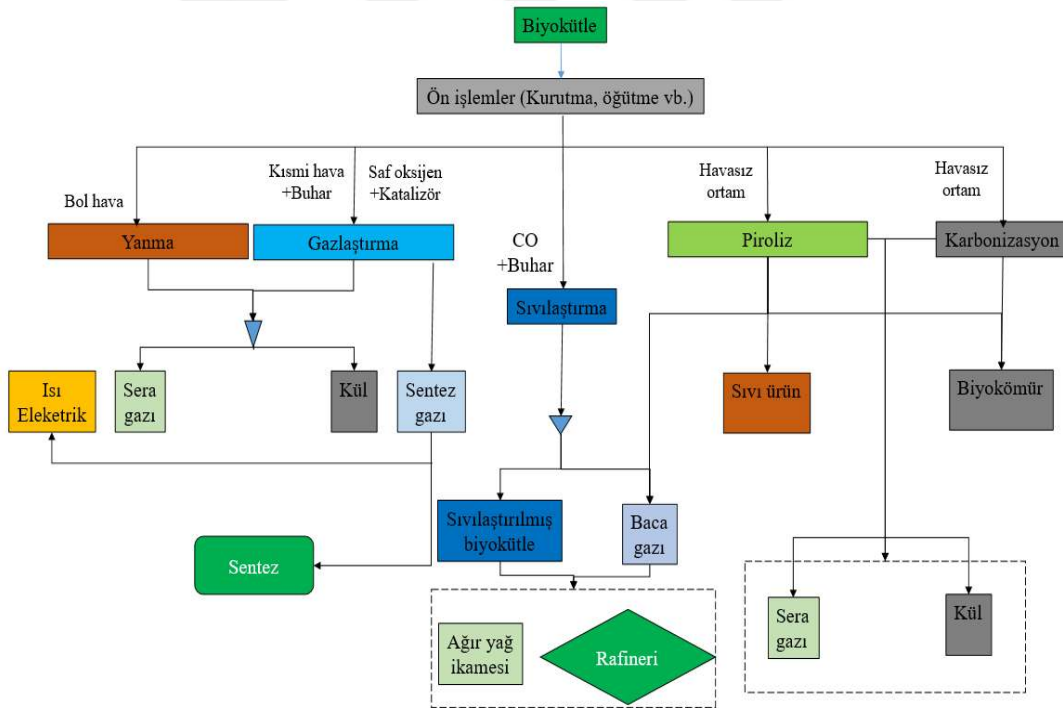
Biyokütleyi biyoürünlere dönüştürmenin farklı yöntemler var olsa da, bunlar biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm olmak üzere temel olarak iki kategori altında incelenmektedir.

Yaygın olarak uygulanan biyokimyasal dönüşüm teknolojilerine anaerobik dönüştürme ve fermentasyon süreçlerini örnek olarak göstermek mümkündür. Termokimyasal dönüşüm ise beş alt kategoriden oluşmaktadır:

- Karbonizasyon
- Sıvılaştırma
- Piroliz
- Gazlaştırma
- Yanma

Tüm termokimyasal dönüşümlerde ürün verimi ve bileşimi için hammadde, sıcaklık, ısıtma hızı ve proses süresi temel belirleyici faktörlerdir. Bu parametrelerin sürecin özellikleri üzerindeki etkisinin gösterimi Şekil 3.9’da verilmiştir (Apaydın-Varol, 2007; Basu, 2018).

Anaerobik dönüşüm gibi biyokimyasal dönüştürme süreçleri, göreceli düşük sıcaklıklarda organik materyallerin bozunması ve metan ile karbondioksit gibi stabil ürünlerin elde edildiği süreçlerdir (Apaydın Varol vd., 2014). Biyokimyasal dönüştürme süreçlerinde, biokütlenin yalnızca selüloz ve hemiselüloz kısımlarının dönüştürülmesi gerçekleşir ve genelde uzun zaman alır. Bunun aksine, termokimyasal dönüşüm teknolojileri normalde daha verimli ve esnek olarak kabul edilir (Liu vd., 2014). Termokimyasal dönüşüm ile biyokimyasal dönüşüm arasında ayrıntılı bir karşılaştırma Tablo 3.6’de gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yolları (Basu, 2018)

Tablo 3.6. *Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün biyokimyasal süreçlere göre avantajları (Verma vd 2012)*

Termokimyasal	Biyokimyasal
Hemen hemen tüm biyokütle hammaddelerine etkili bir şekilde uygulanabilir.	Sınırlı biyokütlelere uygulanır. Mikropların, enzimlerin ve / veya kimyasalların kullanımını içerir.
Yüksek verimliliğe sahiptir (birim zamanda üretim yüksektir).	Biyolojik dönüşüm nedeniyle verimlilik sınırlıdır. Verimliliğin artırılması için pahalı reaktörler gerekmektedir.
Ürünlerin fraksiyonel ayrımı ile çok sayıda yüksek değerli ürün eldesi mümkündür.	Normalde bir veya birkaç ürünle sınırlıdır. Ürün çeşitliliğinin artırılması için ek enzimler gereklidir.
Yüksek sıcaklık aralığında çalışır. Ortam sıcaklığından bağımsızdır.	Çoğunlukla ortam sıcaklığında gerçekleşir. Anaerobik çürütücülere ve güneş ışığına ihtiyaç duyar.
Atık / biyokütlenin çoğunlukla eksiksiz kullanımı söz konusudur.	Biyokütle çamuru gibi ikincil atıkların kullanılması mümkündür.

3.3.1 Piroliz

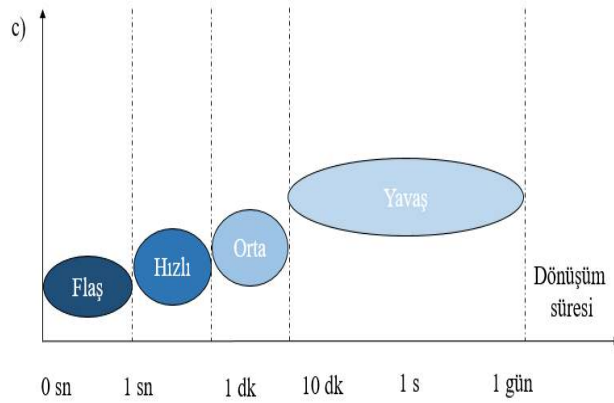
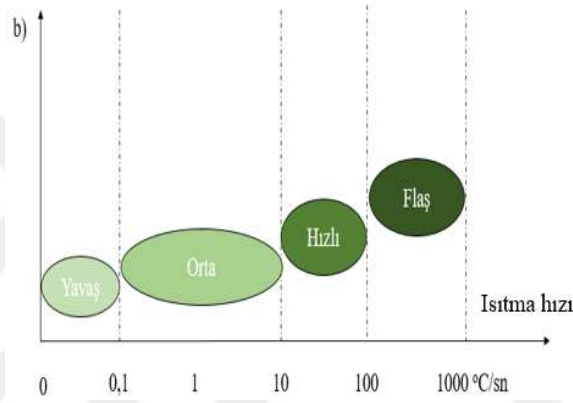
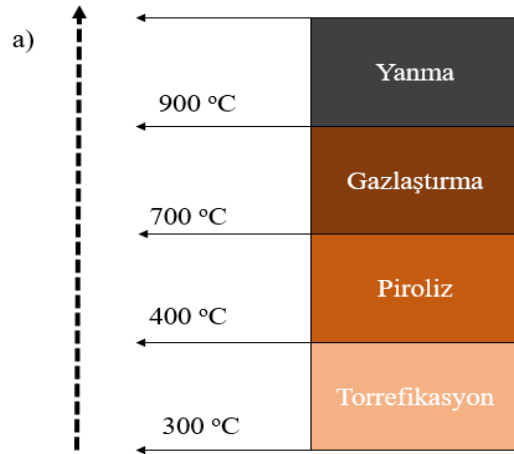
“Biyokütle pirolizi” terimi; atmosferik basınçta, oksijensiz ortamda, 400 ile 700 °C arasında sıcaklıkta biyokütleyi ısıtmanın neden olduğu ısıl ayrışma ve kimyasal değişimi ifade etmektedir. Biyokütle pirolizi sonucunda sıvı ürün (biyo-yağ), biyokömür ve yoğunlaşmayan gazlar gibi (CO, CO₂, vb.) ürünler elde edilir. Elde edilen ürünlerin oranları çalışma koşullarına, hammaddelere ve proses konfigürasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Gazlaştırma, yanma ve sıvılaştırma gibi diğer termokimyasal işlemlerden farklılık gösteren piroliz, oksijen veya su yokluğunda gerçekleştirilen tipik bir termokimyasal bozunma işlemidir. Genel olarak bakıldığında, karbonizasyon da pirolitik süreçlerden bir tanesidir, ancak "piroliz" kelimesi, biyokütleden sıvı ürünler üretmek için uygulanan termal ayrışma için daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Czernik ve Bridgwater 2004; Basu, 2018).

Şekil 3.10'dan da görülebileceği gibi piroliz işlemi esas olarak katı besleme stoğunun (biyokütlenin) reaktörde kalma süresine, diğer deyişle ısıtma hızına bağlı olarak iki gruba ayrılabilir:

- Yavaş piroliz
- Hızlı piroliz

Yavaş pirolizde hammadde 1 saatten birkaç güne kadar reaktörde kalış süresine sahiptir. Bu nedenle yavaş pirolizde ısıtma hızı 1 °C / dk gibi düşük değerlere sahiptir. Bunun aksine hızlı piroliz, genel olarak dakikada yüzlerce derece yüksek ısıtma hızına karşılık gelen çok kısa reaktörde kalış sürelerinde gerçekleştirilmektedir. Hem yavaş hem de hızlı pirolizde parçacık boyutu, hammadde parçacıkları içindeki gerçek ısıtma hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek ısıtma hızına ulaşmak için, biyokütlenin reaktöre beslemeden önce toz haline (2 mm'den küçük) getirilmesi gerekmektedir (Isahak vd., 2012). Yavaş piroliz, odun kömürü üretiminde binlerce yıldır uygulanan bir teknolojidir ve süreç sırasındaki düşük ısıtma hızı gaz ürünlerinin oluşumunu tetiklemektedir. Bu nedenle, yavaş piroliz yoluyla sıvı ürün (biyo-yag) üretimi genellikle hızlı pirolize oranla daha düşüktür.

Tüm termokimyasal dönüştürme teknikleri arasındaki belirgin avantajları nedeniyle son yıllarda en çok araştırılan ve uygulananı piroliz tekniğidir. Tepkime konfigürasyonun diğer süreçlerin çoğundan daha basit olması ve bu nedenle yatırım maliyetinin göreceli düşük olması avantajlardan ilki olarak sayılabilir. İkincisi, sıvı yakıt ve kimyasalların verimli bir şekilde üretilebilmesidir. Bir diğer avantajı işlem süresinin diğer dönüşümlerin çoğundan daha kısa olmasıdır. Son olarak, yanma ile karşılaştırıldığında, NO_x ve SO_x gibi istenmeyen gazların emisyonların daha az olması piroliz sürecinin avantajları arasında sayılabilir (Bridgwater, 2012 ; Carlson vd., 2008).



Şekil 3.10. Termokimyasal süreç parametreleri. a) Farklı termokimyasal süreçler için sıcaklık aralığı, b) Termokimyasal süreçlerde ısıtma hızları, c) Termokimyasal süreçlerde dönüşüm süreleri (Basu, 2018)

3.3.2 Piroliz sıvı ürünü

Piroliz sıvı ürünü, yüksek oranda oksijenli bileşiklerden oluşan koyu kahverengi, serbest akışlı organik sıvıdır. Piroliz sıvıları, biyokütlenin sıcaklığında gerçekleşen artışa bağlı olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninin hızlı bir şekilde aynı anda depolimerize

edilmesi ve parçalanmasıyla elde edilmektedir. Piroliz sıvı ürünü, farklı özelliklere sahip birçok bileşen içeren değerli bir ara üründür (Czernik ve Bridgwater, 2004). Piroliz sıvı ürünü ağırlıkça % 50'den fazla karbon içeriği ile yüksek ısıl değere sahiptir (Tablo 3.7).

Tablo 3.7. Piroliz sıvı ürünü özellikleri (Zhang ve Zhang, 2019)

Özellik	Piroliz sıvı ürünü
C (%)	58
O (%)	36
H (%)	6
S (ppm)	29
HHV	23
Viskozite (cPs)	59

Piroliz sıvı ürünlerinin kimyasal yapısına bakıldığında, su, formik asit, guaiakoller, katekoller, siringoller, vanilinler, pironlar, öjenol, furankarboksaldehitler, asetik asit ve diğer karboksilik asitlerin karmaşık bir karışımı olmakla birlikte; hidroksialdehit, hidroksiketon, şeker, karboksilik asit ve fenolik gruplar da dahil olmak üzere bir çok ana bileşen için ideal bir hammadde olduğu görülmektedir (Mohan vd., 2006). Piroliz sıvı ürününde bulunan oligomerik moleküller esas olarak ligninden ve aynı zamanda selülozdan türetilir. Bu sayede birkaç yüzden 5000'e kadar veya daha fazla moleküler ağırlıkları olan oligomerler elde edilebilir. Biyokütledeki serbest su, hızlı piroliz sırasında patlayarak buharlaşır ve biyokütle partiküllerini parçalayarak ısı transferine yardımcı olur. Bu sırada selüloz ve hemiselüloz dehidrasyona uğrayarak su kaybeder. Oligomerik türler buharlaştırılmazlar, ancak hızla ayrışma meydana geldiğinden basitçe aerosollere "parçalanırlar". Elde edilen sıvı ürünün içerdiği bileşenlerin moleküler kütle dağılımı, ısıtma hızına, kalma süresine, parçacık boyutuna, sıcaklığa ve kullanılan biyokütle türlerine bağlı olarak farklılık gösterebilir (Peacocke vd., 1994). Özetle odunsu biyokütleden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin özelliklerinin genel tanımı Tablo 3.8'de açıklandığı gibidir.

Tablo 3.8. Odunsu biyokütleden elde edilen ham piroliz sıvı ürününün tipik özellikleri ve karakteristikleri (Mohan vd., 2006).

Özellik adı	Karakteristik
Görünümü	Hammaddeye ve ısıtma hızına bağlı olarak siyah veya koyu yeşilden koyu kırmızı-kahverengine kadar değişen renk aralığına sahip olurlar.
Çözünürlük (Karışabilirlik)	Piroliz sıvıları suda çözünmez. Metanol, aseton vb. gibi polar çözücülerle karışabilir, ancak petrol türevi yakıtlarla karışmaz.
Yoğunluk	Piroliz sıvı ürününün yoğunluğu yaklaşık 1,2 kg/L'dir
Viskozite	Piroliz sıvı ürünlerinin viskozite değeri hammaddeye, su içeriğine, proses koşullarına bağlı olarak 25 cSt ile 1000 cSt arasında değişmektedir (40 ° C).
Distilasyon	100 °C veya daha fazla sıcaklıkta buhar fazında gerçekleşen ilk yoğunlaşmadan sonra tamamen buharlaşamaz, hızla reaksiyona girer, kimyasal olarak kararsızdır ve ısıtıldığında kararsızlık artar. Sıvının oda sıcaklığında veya altında saklanamsı tercih edilir.

Piroliz sıvısı, temel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi üç temel biyokütle yapı taşının depolimerizasyon ve parçalanma reaksiyonlarından türetilen farklı moleküllerden oluşmaktadır. Piroliz sıvısının %40-45'i düşük ısı değerine sahip bileşenlerden oluşurken, geriye kalan %60'luk bileşenler yüksek ısı değere sahiptir (Mohan vd., 2006). Fiziksel özelliklerine bakıldığında sıvı ürünün, etanol ve metanol ile karışabilme yeteneği olsa da hidrokarbonlarla karışmadığı görülmektedir. Sıvı ürün petrol esaslı ürünlere benzer bir şekilde depolanabilir, pompalanabilir, taşınabilir aynı zamanda ısı ve güç uygulamaları için doğrudan kazanlarda, gaz türbinlerinde ve yavaş ve orta hızlı dizel motorlarda yakılabilir (Czernik ve Bridgwater, 2004.). Mohan ve arkadaşları tarafından belirlenen biyokütle piroliz sıvı ürün özelliklerinin fosil kaynaklı sıvı yakıt ile karşılaştırılması Tablo 3.9'da verilmiştir.

Lignoselülozik biyokütleden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin verimliliği, hammaddenin bileşimine bağlı olarak ağırlıkça %60-95 aralığında değişmektedir. Odunsu piroliz sıvı ürünlerinin verimliliği ağırlıkça %72-80 aralığındadır ve hammaddenin selüloz ve lignin miktarına bağlıdır. Yüksek lignin içeriklerine sahip biyokütle ile daha düşük verimde sıvı ürün elde edilir. Selülozik biyokütleden daha yüksek verimde sıvı ürün elde edilmesine rağmen, sıvı ürünün enerji yoğunluğu lignindenden elde edilen sıvı üründen daha düşüktür (Ensyn, 2001).

Tablo 3.9. Sıvı ürün özelliklerinin fosil kaynak ile karşılaştırılması (Mohan vd., 2006)

Özellik	Değer	
	Piroliz sıvı ürünü	Fosil kaynak (heavy fuel oil)
Nem miktarı (%)	15-30	0,1
pH	2,5	-
Özgül ağırlık	1.2	0,94
C (%)	54-58	85
H (%)	5,5-7	11
N (%)	0-0.2	0,3
O (%)	35-40	1,0
Kil	0-0.2	0,1
Viskozite (cP) (500 °C)	40-100	180
Katı madde içeriği (%)	0,2-1	1

3.4 Reçine

Farklı reçinelerin hammadde olarak kullanıldığı dönüşüm teknikleriyle elde edilen kompozit malzemeler günümüzde pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksi, fenolformaldehid ve fenolik reçineler en fazla tercih edilenler arasında gelmektedir.

Epoksi reçine, termoset polimerik malzeme ailesinde yer almaktadır. Epoksi reçineler, havacılık sektöründe uçak kanatları, uçak gövdesi gibi parçaların üretiminde, jeneratör kapsüllerinde, inşaat malzemelerinde çok yönlü kullanılan hammaddelerdir (Bello vd., 2015). Otomotiv, havacılık uygulamaları, gemi yapımı, yel değirmeni kanat yapımında önemli rolü olan yapıştırıcılar esas olarak epoksi reçinelerden elde edilmektedir. Bu kadar farklı alanda kullanılabilmesi için, heksandiolün diglisidil eteri gibi düşük viskoziteli, kısa zincirli alifatiklerden aminofenolün triglisidil eteri veya metil dianilinin tetraglisidil eteri gibi oldukça çeşitli farklı çeşitte epoksi reçineleri mevcuttur. Epoksi reçine; yüksek mukavemet, yapışma, elektrik yalıtımı ile düşük toksisite, büzülme ve çeşitli işlemler ve uygulamalar için düşük maliyeti nedeniyle gelişmiş kompozit malzemelerin geliştirilmesinde kullanılan baskın bir matris malzemesi olmuştur. Reçineler, 1750 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir ve tüm yaygın takviyelerle uyumlu olmasının yanı sıra, alüminyum alaşımından daha üstün yorulma mukavemetine sahiptirler. Ancak, doğal kırılma, katmanlara ayrılma ve düşük kırılma tokluğu nedeniyle bazı uygulama alanları için yaygın kullanımı sınırlıdır (Sprenger, 2013).

Fenol-formaldehit reçineleri, kömüre benzer yapısal özelliklere sahiptir, ancak çok daha az mineral safsızlık içerir. Düşük kül içeriği nedeniyle, bu reçinelerden hazırlanan aktif karbonların, kömürden elde edilenlere kıyasla yüksek gözenekliliğe sahip olması söz konusudur. Genel olarak, adsorpsiyon işlemleri için hem yüksek yüzey alanına hem de gözenekliliğe sahip aktif karbonlar tercih edilmesi nedeniyle, fenol-formaldehit reçinelerinden gözenekli karbonların üretilmesinde araştırmalar hız kazanmıştır (Teng ve Wang, 2000).

Son zamanlarda, özellikle karbonlu malzemelerin üretiminde farklı reçine örnekleri kullanılmaktadır. Örneğin Lei ve ekibi 2013 yılında yaptığı bir çalışmada çift katmanlı kapasitörlerde kullanmak amacıyla fenolik reçine kullanarak aktif karbon ürettiklerini rapor etmişlerdir (Lei vd., 2013). Buna ek olarak Agrawal ve ekibi 2014 yılında Li-S piller için resorsinol-formaldehit reçinesine dayalı gözenekli karbon malzemeler kullandıklarını bildirmişlerdir (Agrawal vd., 2014). Bir başka çalışmada kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemleri kullanılarak fenol formaldehit reçinesinden gözenekli karbon malzemeler üretilbileceği saptanmıştır (Teng ve Wang, 2000).

Karbonlu malzemelerin üretiminde reçinelerin kullanılmasının temel nedeni yüksek saflıkta olması ve yüksek karbon içeriğine sahip olmasıdır. Bu tür kompleks malzemelerin kullanımı biyokütleyle oranla daha az miktarda hammaddeden daha fazla ürünün elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Reçine örneklerinin dezavantajı yüksek saflığı nedeniyle maliyetlerinin de yüksek olmasıdır. Bu nedenle karbonlu malzemelerin üretiminde reçinelerin yerini alabilecek ve onların kullanımını azaltacak yenilenebilir biyokütle kaynaklarına ihtiyaç giderek artmaktadır.

4. ENSTRÜMENTAL KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.

Biyokütleyle uygulanan ısı işlemler sonrasında elde edilen sıvı ürünü ve sıvı ürünün karbonizasyonu ile elde edilen ürünlerin incelenmesi amacıyla kullanılan enstrümental yöntemler Termogravimetrik Analiz (TGA), X-Işınları Difraktometresi (XRD), Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS), Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), gaz adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi olarak sıralanabilir (Apaydın Varol ve Pütün, 2012).

4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bir maddenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendiği teknikler genel olarak termal analiz yöntemleri olarak bilinmektedir. TGA örneklerin kütlelerinin sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak nasıl davranışlar sergilediğini belirlemek amacıyla kullanılan termal yöntemlerden birisidir. TGA analizleri sonucunda elde edilen deneysel sonuçları karakterize eden fonksiyonel eğrilere ısı bozunma eğrileri veya maddelerin termogram eğrileri denir. TGA analizleri sırasında maddelerin kütlelerinde oluşan değişiklikler sıcaklığın artmasıyla meydana gelen dehidrasyon sonucunda madde yapısının su kaybından ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması sonucu oluşmaktadır (Özsın vd., 2020).

TGA analizlerinin gerçekleştirilmesi için kullanılan cihazların konfigürasyonlarına bakıldığında, cihazın yüksek hassasiyetli bir teraziden, yüksek sıcaklıklara dayanabilen fırından, sıcaklık değişimini ve aynı zamanda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle değişimini otomatik olarak yüksek hassasiyetle kaydeden bir sensor sisteminden ve sistemin sıcaklığının kontrolünü sağlayan bir gaz sisteminden oluştuğu görülmektedir (Zhang vd., 2018).

4.2 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Maddelerin kristal yapılarında meydana gelen değişikliklerin belirlenmesi amacıyla kullanılan en yaygın karakterizasyon tekniklerinden biri XRD analizidir. XRD analizi, X-ışını adı verilen ultraviyole ışınlarından kuvvetli, ancak gamma ışınlarından daha zayıf enerji taşıyan ışın demeti kullanılarak gerçekleştirilen bir analiz yöntemidir. Analizin temel prensibi, kristal yapısı incelenen örnek üzerinde gönderilen X-ışınlarının örneğin kristal yapısından geçtikten sonra kırılması ve özel bir dedektör tarafından toplanmasına dayanmaktadır. Her bir örneğin kristal yapısı X-ışınlarını spesifik bir şekilde yani farklı

açılarda ve şiddette kırıkları için, örnekler XRD analiziyle yüksek hassasiyetle tayin edilebilmektedir (Klug ve Alexander, 1974).

4.3 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

Maddelerin yapısı hakkında detaylı ve ayrıntılı bilgi elde etmek için son zamanlarda sıkça kullanılan yöntemlerden olan kütle spektrometresi, yüksek hassasiyeti ve tarama hızı ile bilinmektedir. İki tekniğin kombinasyonu olan bu analiz özellikle uçucu bileşenlerin yapısal analizlerinin gerçekleştirilmesini de mümkün kılan duyarlı, seçici ve ayırım gücü yeterli olan bir tekniktir. Bu özelliği sayesinde özellikle piroliz sıvı ürünü içeriğinde bulunan bileşenlerin alifatik ve aromatik yapıların belirlenmesi için uygun bir tekniktir (Erdik vd., 1993)

4.4 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Piroliz ürünlerinin yapılarında bulunan fonksiyonel grupların analizlerini gerçekleştiren tekniklerden birisi de Fourier Transform İnfrared spektroskopisidir (FT-IR). İnfrared spektroskopisinin temeli madde yapısında bulunan fonksiyonel grupların kimyasal bağları tarafından infrared ışınlarının absorpslanması dayanmaktadır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Homonükleer bileşenler (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) dışında tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplayarak infrared spektrumu oluştururlar. FT-IR analiziyle sıvı, film ve toz malzemelerin infrared spektroskopileri alınabilmektedir. Katı malzemelerin örneklerinin hazırlanılmasında genel yöntem, KBr'nin 1/100 oranında toz halindeki örnek ile karıştırılması ve uygun basınç altında preslenmesidir. Örnek sıvı halde ise, iki aynı cinsten olan disk arasında ince bir film haline getirilerek analizin gerçekleştirilebilir (Smith, 1996).

4.5 Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Gaz adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi gözenek boyut dağılımının, yüzey alanlarının, tane boyutunun, belirlenmesi için sık kullanılan bir analiz yöntemidir. Analizin ana prensibi bir gazın (genellikle N_2) örnek yüzeyi tarafından adsorpsiyonuna dayanmaktadır (Ambroz vd., 2018). Analiz gerçekleştirilmesinden önce, daha önceden numune içerisinde bulunan veya adsorbe olan gazların numune gözeneklerinden uzaklaştırılması için degaz süreci uygulanır. Ardından vakum ortamında azotun numune

yüzeyi tarafından adsorpsiyonu gerçekleştir. Daha sonra adsorbe edilmiş azot ısı etkisiyle materyalden uzaklaştırılarak miktarı belirlenir.

Brauner-Emmet-Teller (BET) eşitliği gözenekli katıların yüzey alanın belirlenmesinde en çok tercih edilen yöntemdir. BET izotermi olarak adlandırılan teknikte adsorbe edilen gaz miktarı kısmi basıncın fonksiyonu olarak çizilmektedir (Bardestani vd., 2019).

4.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) karakterizasyon tekniği örneğin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. SEM analizinin prensibi özel elektron kaynağından farklı voltajlarda üretilen elektronların numune üzerine yönlendirilmesi ve bu elektronların numuneye temas ettikten sonra farklı bir enerjiyle saçılan ikincil elektronların özel bir dedektör tarafından toplanmasına dayanmaktadır. SEM örnek hücresi, görüntüleme sistemi ve optik kolon olmak üzere üç farklı bölmeden oluşmaktadır. Optik kolon elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, anot plakası, kondenser mercekleri, objektif merceği, apartürler ve bobinlerinden oluşmaktadır. Görüntü sistemi, elektron demetinin örnek yüzeyinden saçıldıktan sonraki farklı enerji ışınlarını toplayan dedektörlerden, sinyal çoğaltıcılardan ve örnek yüzeyinin topografik görüntüsünü ekrana yansıtan manyetik bobinlerden ibarettir. Ayrıca SEM cihazıyla örnek numunede elementlerin dağılımının belirlenmesi amacıyla Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) gerçekleştirilmesi de mümkündür. Elektron demetinin numunenin yüzeyine temas etmesiyle elastiki olmayan çarpışmalar sonucunda karakteristik X-ışınları da meydana gelir. Karakteristik ışınların, dalga boyu ve enerji dağılımlı gibi spesifik parametreleri değerlendirildiğinde, örneğin kimyasal bileşimi ve yapıda dağılımı hakkında bilgi vermektedir (Sharma vd., 2000).

5. LİTERATÜR TARAMASI

Bu çalışmada biyokütle pirolitik sıvı üretiminde piroliz koşullarının verim üzerine etkileri, karbonizasyon ve karbonlu malzeme üretimi/karakterizasyonu konularında araştırmaya yapılmış olup, literatür taraması sbu bölümde özetlenmiştir.

Biyokütle pirolizinden elde edilen ürün verimleri ve piroliz koşullarının sıvı ürün kompozisyonuna etkilerinin araştırılması çalışmanın ilk bölümünü oluşturmaktadır. Apaydın-Varol ve diğerleri tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada, atmosferik basınçta ve sabit yataklı reaktörde antep fıstığı kabuğunun 300, 400, 500, 550 °C sıcaklıklarda yavaş pirolizi gerçekleştirilmiş ve piroliz sıcaklığının ürün verimi ve bileşimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Rapor edilen bilgilere göre maksimum sıvı ürün verimi yaklaşık 500-550 °C'de %20,5 olarak bulunmuştur. Buna ek olarak, elde edilen tüm katı ürünler karakterize edilmiştir. Piroliz ürünleri için temel analizlerin yanı sıra kolon kromatografisi, FT-IR, GC/MS ve SEM gibi karakterizasyonları da gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak fıstık kabuklarının pirolizinden elde edilen yüksek değerli sıvı ve katı ürünlerin, geleneksel yakıtlarla benzerlikler gösterdiği saptanmıştır (Apaydin-Varol vd., 2007).

Zeng ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, kayın ağacı talaşının pirolizinde çalışma koşullarının ürün dağılımı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlar, ürün dağılımının sıcaklık ve ısıtma hızından güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermiştir. Çalışma doğrultusunda gaz ürünlerinin maksimum verimliliği için optimum süreç parametrelerinin 1200 °C sıcaklık, 50 °C/s ısıtma hızı, 0,85 bar basınç ve 12 mL/dak gaz akışı olduğu belirlenmiştir (Zeng vd., 2015).

Çalışmanın ikinci bölümünü piroliz sıvı ürünün ya da reçine örneklerinin karbonizasyonu ve karbonlu malzeme eldesi oluşturmaktadır.

Ko ve ekibi (2001) çalışmalarında fenol-formaldehit reçinelerinin ısıl davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada, fenol-formaldehit reçineler 230°C'de 32 saat boyunca ısıl işleme tabii tutulduktan sonra 300 ila 2400°C arasında karbonizasyon ve grafitizasyon uygulanmıştır. Deneysel verilere göre, polimer yapısının ısıl parçalanmasının ve yoğunlaşmasının 300°C'nin üzerinde gerçekleştiği saptanmıştır. Ayrıca, kürlenmiş fenolik reçinelerin kristal boyutunun sıcaklığın artmasıyla azaldığı, 600°C'nin üzerinde ise orijinal reçine yapılarının tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada ısıl işlemlerden sonra elde edilen kömürleşmiş ve grafitleştirilmiş reçinelerin, Raman spektroskopisi kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon

sonuçlarından 400°C'nin altında Raman spektrum analizinde karbon yapısının olmadığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, kömürleşmiş ve grafitleştirilmiş fenolik reçinelerin, bazal düzlemde bir dereceye kadar düzene sahip oldukları, fakat sıcaklığın artmasıyla camı veya amorf karbon malzeme yapılarına geçebilecekleri öngörülmüştür (Ko vd., 2001).

Pramanick ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada, üç piroliz parametresinin karbonlu malzemenin karakteristikleri üzerindeki etkisini incelemek için hammadde olarak SU-8 ticari reçinesini kullanmıştır. Piroliz sıcaklığı (600°C, 700°C, 800°C ve 900°C), ısıtma hızı (2,5°C/dk, 5°C/dk, 10°C/dk ve 20°C/dk) ve azot akış hızı (3 L/dk, 4,5 L/dk, 6 L/dk ve 7.5 L/dk) değişken parametreler olarak kabul edilmiştir. Sıcaklığın karbonlu malzeme üzerindeki etkisini incelemek için, sıcaklık artışı hızı ve azot akış hızı sırasıyla 5°C/dk ve 6 l ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık artış hızının ürünlerin karakteristik özellikleri üzerindeki etkisinin belirlemek için maksimum piroliz sıcaklığı ve azot akış hızı sırasıyla 900°C ve 6 L/dk'da sabit tutulmuştur. Azot akış hızının etkisinin belirlendiği çalışmalarda ise, maksimum piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı sırasıyla 900°C ve 5°C/dk olarak sabit tutulmuştur. 900°C maksimum piroliz sıcaklığı, 5°C/dk sıcaklık ısıtma hızı ve 3l/dk nitrojen akış hızı koşullarında polimer yapısının kalıcı olmadığı rapor edilmiştir. Elde edilen karbonlu malzemelerin kimyasal karakterizasyon için Raman spektroskopisi, EDX ve x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri gerçekleştirilmiştir (Pramanick vd., 2018)

Biyokütleden yüksek verimle karbon malzemelerin üretimi için yeni bir yöntem geliştiren Hu ve arkadaşları (2019) çalışmalarında farklı katkı malzemelerini kullanmışlardır. İki adımdan oluşan bu yöntemin ilk adımında biyokütlenin biyo-yağ ve biyokömüre pirolizi gerçekleştirilirken, ikinci adım elde edilen biyo-yağ ve biyokömürün 170-280 °C'de bir polimerizasyon ajanı yardımıyla polimerizasyonundan oluşmaktadır. Katkı malzemesi olan ksiloz, metanol, hidroksil aseton, vanilin, guaiakol, furan ve furfural alkol gibi kimyasallar arasından daha etkili polimerizasyon özelliğine sahip furfural seçilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre furfural biyo-yağ ve biyokömürün çapraz polimerizasyonunu etkin bir şekilde gerçekleştirerek, biyo-yağ ve biyokömürü birbirine bağlamış ve çapraz bağlantı yapıları oluşturmuştur. Rapor edilen sonuca bağlı olarak burada geliştirilen yöntemin, biyo-yağ ve biyokömür uygulamaları için alternatif bir uygulama sağladığı ve biyo-bazlı karbon malzemeler için yeni bir araştırma alanı açarak, yüksek verimli karbon malzemeleri üretilmesini mümkün kılacağını belirtmişlerdir (Hu vd., 2019).

Arnold ve ekibi 2018 yılında yavaş piroliz yöntemi kullanarak biyo-yagın biyo-karbona dönüşümü çalışmalarının sonuçlarını rapor etmişlerdir. İki farklı sıcaklığın (600 ve 900 °C) ve alıkonma süresinin (30 dakika ve 60 dakika) üretilen biyokütlenin morfolojisi, element bileşimi, termal kararlılığı, termal ve elektriksel iletkenliği üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Genel olarak, aynı sıcaklıkta kalış süresindeki farklılıkların numunelerin element bileşimi üzerinde herhangi bir önemli etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Buna karşın 900 °C'lik piroliz sıcaklıklarının, sentezlenen biyo-karbonun morfolojisi üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Elementel ve spektroskopik değerlendirme sonuçları, 900°C'de elde edilen ürünlerin 600°C'de üretilen örneklerle kıyasla daha yüksek oksijen ve hidrojen kaybına yol açtığı ve bunun sonucunda daha saf biyo-karbon formları ve daha iyi termal kararlılık özelliği gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca, piroliz sıcaklığının artmasıyla malzemenin elektrik iletkenliğinde azalma ve ısı iletkenliğinde artma olduğu saptanmıştır (Arnold vd., 2018).

6. DENEYSEL YÖNTEM

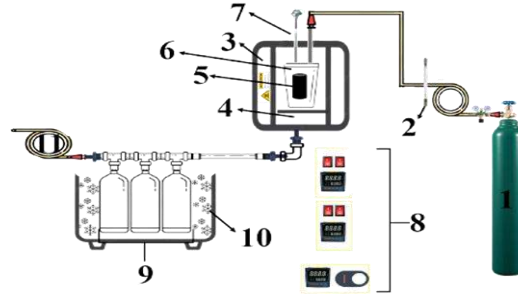
Bu bölümde tez çalışması boyunca uygulanan deneysel adımlar hakkında bilgiler verilmiştir. Piroliz süreci, elde edilen piroliz sıvı ürünlerin karakterizasyonu, karbonizasyon süreçleri ve karbonlu malzeme karakterizasyonunda kullanılan yöntemler anlatılmıştır.

6.1 Biyokütle Pirolizi

Karbonlu malzemelerin elde edilmesi için gerekli olan piroliz sıvı ürünü mobilya fabrikasından elde edilen kayın ağacı talaşının pirolizinden elde edilmiştir. Kayın ağacı talaşının piroliz koşulları Şekil 3.8 ve Tablo 3.5’de verilen ısıl bozunma davranışı sonuçlarına göre belirlenmiştir. Piroliz deneylerinde ortalama parçacık boyutlarına sahip hammaddeden 60 g tartılarak reaktörün içine konulmuştur. Piroliz süreci boyunca reaktörün sıcaklığı reaktörün içine fırının tepe kısmından geçirilerek reaktörün içerisinde yerleştirilen ısılıçift ile gözlemlenmiştir. Piroliz sıcaklığına (500 °C) 10 °C/dakika ısıtma hızıyla çıkılmıştır. İstenen piroliz sıcaklığı değerine ulaşıldıktan sonra deney sonlandırılmış ve reaktör soğumaya bırakılmıştır. İnert ortamın sağlanması amacıyla piroliz süreci boyunca, reaktöre 100 cm³/dk akış hızıyla N₂ gazı beslenmiştir. Hammaddenin pirolizinin gerçekleştirildiği sabit yataklı reaktörün şematik görüntüsü Şekil 6.1’de verilmiştir.

Piroliz sürecinin ardından yoğunlaştırma kaplarında biriken sıvı ürün su karışımı, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve oluşan su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise, susuzlaştırılmak amacıyla Na₂SO₄’den geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden arındırılmıştır. Piroliz sonrası kalan katı ürün, doğrudan tartılarak piroliz prosesinin verimliliği hesaplanmıştır. Buna ek olarak toplam kütle denkliğinden gaz ürünlerinin verimliliği de belirlenmiştir. Daha sonra piroliz süreci sonucunda elde edilen sıvı ürünler karakterizasyon işlemi için ayrılmıştır.

1. Azot Tüpü
2. Akış ölçer
3. Reaktör fırını
4. Reaktör
5. Örnek kabı
6. Reaktör
7. Isıl çift
8. Fırın kontrol ünitesi
9. Sıvı toplama kapları
10. Buz
11. Gaz çıkışı



Şekil 6.1. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği

6.2 Piroliz Sıvı Ürünü ve Ticari Reçine Karakterizasyonu

Karbonlu malzeme üretiminde kullanılacak olan piroliz sıvı ürünü ve katkı malzemeleri olarak kullanılan ticari reçine farklı instrümental teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu bölümde uygulanan analizler özetlenmiştir. Kullanılan reçine örnekleri Eskişehir Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren bir firmadan temin edilmiş olup özellikleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Ticari reçine örnekleri

Reçine örneği	Kısaltma adı	Yoğunluk (20 °C, g/cm ³)
Reçine A	K1	1.183
Reçine B	K2	1.074

6.2.1 Elementel analizi

Piroliz sıvı ürününün ve iki farklı reçine örneğinin C, H, N ve O içeriği miktarları ASTM D5373 standardına uygun olarak ölçümler yapabilen LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

6.2.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hammaddelerin pirolizinden elde edilen sıvı ürününün ısı davranışlarının değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen termal analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan SETARAM-LABSYS Evo cihazında gerçekleştirilmiştir. 10-15 mg arasında tartılarak alümina krozelere konulan örnekler cihazın numune bölümüne yerleştirilmiş ve

20 ml/dk azot akışı altında, 10°C/dk ısıtma hızında 25°C'den 1000°C'ye kadar ısıtılmıştır. Analiz sonucunda hammaddelerin termal davranışlarını gösteren termogravimetrik eğriler (TG) ve diferansiyel termogravimetrik eğriler (dTG) elde edilmiştir.

6.2.3 Fonksiyonel grup analizi (FT-IR)

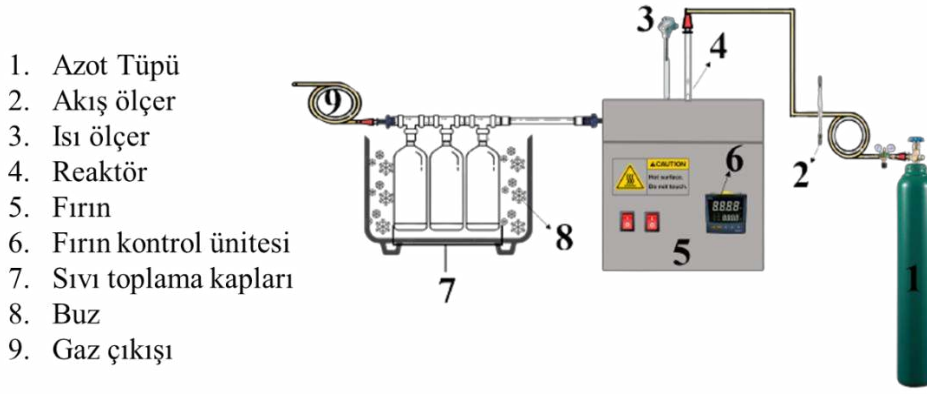
Piroliz sıvı ürünü, K1 ve K2 örneklerinin sahip olduğu fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Scientific-IS10 FT-IR cihazı kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında analizler gerçekleştirilmiştir.

6.2.4 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC/MS)

Piroliz sıvı ürünün GC-MS analizi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan HP 6890 Gaz Kromatografisi (GC) – 5973 Kütle Spektroskopisi (MS) ile 30m x 0.32mm x 0.25µm ölçümlerinde HP 5MS model kolon kullanılarak yapılmıştır. Diklorometan ile seyreltilerek hazırlanan örneklerden 1µL alınmıştır ve 40 °C' de 4 dakika fırın başlangıç sıcaklığı, ardından 3 °C/dk ısıtma hızıyla 270 °C kolon sıcaklığı uygulanarak analizler tamamlanmıştır. Kütüphane taraması için Wiley W9N11 kütüphanesinden yararlanılmıştır.

6.3 Karbonizasyon

Piroliz sıvı ürünün ve ticari reçine örneklerinin ayrı ayrı ve birlikte karbonizasyonu Şekil 6.2'de verilen sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör hacmi 350 cm³ olup, paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktörü çevreleyen ve asbest ile izole edilmiş 2000 W ısıtıcı rezistansına sahip fırın bulunmaktadır.



Şekil 6.2. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği (Sürükleyici gaz (N₂) ortamı)

Piroliz sıvı ürünlerinin karbonizasyonu 100 cm³/dakika hızı ile beslenen N₂ gazı ortamında 15 dakika bekleme süresiyle 300 °C, 400 °C, 500 °C ve 600 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kayın ağacı talaşının 500 °C’de pirolizinden elde edilen sıvı üründen 2 g tartılarak 10 °C/dakika ısıtma hızıyla son sıcaklığa kadar çıkarılmıştır. İstenen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra reaktör kapatılmış ve soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra kalan katı reaktörden alınarak tartılmış ve verimlilik hesaplanmıştır.

Karbonlu malzeme üretiminin verimliliğini arttırmak amacıyla hammaddenin pirolizinden alınan sıvı ürünü ticari reçinelerle karıştırılmıştır. Karıştırma oranları Tablo 6.2’de verilmiştir. Karıştırmadan önce belirtilen reçinelerin yalın bir şekilde sıvı ürünlerin karbonizasyon koşullarında 400 °C, 500 °C ve 600 °C ’de karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.2. Piroliz sıvı ürünü-ticari reçine karıştırma oranları

Örnek	(% ağırlıkça)		
	Piroliz sıvı ürünü	Reçine A (K1)	Reçine B (K2)
KM1	75	25	-
KM2	50	50	-
KM3	25	75	-
KM4	75	-	25
KM5	50	-	50
KM6	25	-	75

6.4 Karbonlu Malzemelerin Karakterizasyonu

Bu bölümde piroliz sıvı ürününün, katkı malzemesi olan reçinelerin ve farklı oranlarda hazırlanan katkılı örneklerin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen ürünlerin karakterizasyonları verilmiştir.

Karbonizasyon sonrasında karbonlu malzeme verimi, 6.1 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Verim(\%)} = \frac{a}{b} \times 100 \quad 6.1$$

a = Karbonizasyon sonucunda elde edilen karbonlu malzeme ağırlığı, (g)

b = Karbonizasyondan önce sıvı ürünün başlangıç ağırlığı, (g)

Karakterizasyon işlemlerinde kullanılan karbonlu malzeme reaktörden alındıktan sonra öğütülmüş ve 0,112 mm'den küçük parçacık boyutuna elenmiştir.

6.4.1. Yığın yoğunluk tayini

Elde edilmiş karbonlu malzemelerin yığın yoğunluğunu belirlenmesinde aşağıdaki adımlar izlenmiştir. İlk önce hacmi ve ağırlığı belli olan kaplara örnekler konularak tartılmıştır. Elde edilen değerler aşağıdaki eşitlikte yerine yazılarak yığın yoğunluk hesaplanmıştır.

$$\text{Yığın Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad 6.2$$

Burada;

g_1 = Boş kabın kütlesi, (g)

g_2 = Malzeme ve kabın toplam kütlesi, (g)

V = Malzemenin boşluklu hacmi, (cm³)

6.4.2. Gerçek yoğunluk analizi

Elde edilmiş ürünlerin gerçek yoğunluk değeri Helyum piknometresi ile belirlenmiştir (Quantachrome marka UltraFoam 1200e).

6.4.3. Elementel analiz

Karbon malzemelerin içerdiği karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O) ve azot (N) miktarları ASTM D5373 standardına uygun olarak ölçüm yapabilen LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

6.4.4. Fonksiyonel grup analizi (FT-IR)

Elde edilen karbonlu malzemelerin hangi fonksiyonel gruplara sahip olduklarını belirlemek için Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Scientific-Smart OMNI FT-IR cihazı kullanılmıştır. Toz halinde olan örneklerin analizi için, % 99 oranında KBr ve % 1 oranında örnek olmak üzere karışım hazırlanmış ve homojen bir şekilde karıştırılarak ince toz haline gelinceye kadar havanda öğütülmüştür. Daha sonra öğütülmüş tozlar belirli bir basınç altında pellet haline getirilmiştir. Hazırlanan pelletler, cihazın örnek haznesine yerleştirilmiş ve $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında analizler gerçekleştirilmiştir.

6.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Hammaddelerin pirolizinden elde edilen piroliz sıvı ürününün ısı davranışlarının değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen termal analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan SETARAM-LABSYS Evo cihazında gerçekleştirilmiştir. $10\pm0.5\text{ mg}$ arasında tartılan örnekler cihazın numune bölümüne yerleştirilmiş ve $20\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış ortamında, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 25°C 'den 1200°C 'ye kadar ısıtılmıştır.

6.4.6. X ışını difraktometresi (XRD)

Karbonlu malzemelerin kristal yapılarının incelenmesi için Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Rikagu Miniflex 600 W XRD cihazı kullanılmıştır. Karakterizasyon koşulları 40kV , $2^\circ-80^\circ 2\theta$ tarama aralığı ve tarama hızı $2^\circ/\text{dakika}$ olarak belirlenmiştir.

6.4.7. Hammaddelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Üretilen karbon malzemelerin yüzey yapısının gözlemlenmesi amacıyla numunelerin SEM karakterizasyonu Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan ZEISS Supra 40 VP model yüzey taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri alınmadan önce, örnekler karbon bant altlıklar üzerine yerleştirilmiş altın-paladyum ile kaplanmıştır ve farklı büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır.

6.4.8. Yüzey alanı belirlenmesi

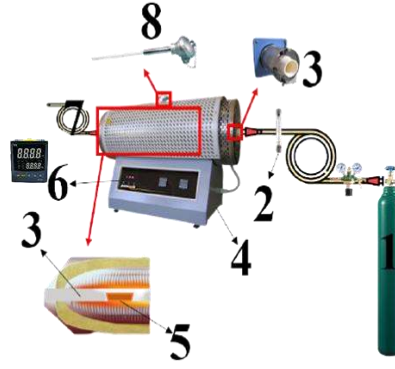
Üretilen karbonlu malzemelerin yüzey alanı, mikro, mezo ve makro gözenek dağılımları gibi yapısal karakterizasyonları, azot gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile belirlenmiştir. Bahsedilen yüzey ve yapısal analizleri, Quantachrome marka Autosorb cihazı ile yapılmıştır. 200 ± 5 mg olarak tartılan örnekler ilk aşamada gaz giderme işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınmıştır. Yüzey alanı hesaplamalarında, Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği kullanılmıştır. Ortalama gözenek boyutu ile toplam gözenek hacmi belirlenmiş, mikrogözenek alanı, mikrogözenek hacmi ve dış yüzey alanı ise t-plot yöntemiyle belirlenmiştir.

6.5. Biyokarbon üretimi ve karakterizasyonu

Biyokarbon malzeme üretimi için kayın ağacı talaşı piroliz sıvı ürününden 500 °C'de elde edilen karbonlu malzeme ikinci ısıtma işlemi uygulanmıştır. Karbonlu malzeme 1000 °C'de, 2 °C/dk ısıtma hızıyla, azot atmosferi altında 3 saat bekleme süresinde yeniden karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur (Şekil 6.3).

Üretilen biyokarbon malzemenin yapısal, kimyasal, termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FT-IR, TGA, XRD, BET ve elementel analizleri Bölüm 6.4'de karbonlu malzemelere uygulanan karakterizasyon yöntemleri ile tamamlanmıştır.

1. Azot Tüpü
2. Akış ölçer
3. Quartz Tüp
4. Fırın
5. Örnek kabı
6. Fırın kontrol ünitesi
7. Gaz çıkışı
8. Isı ölçer



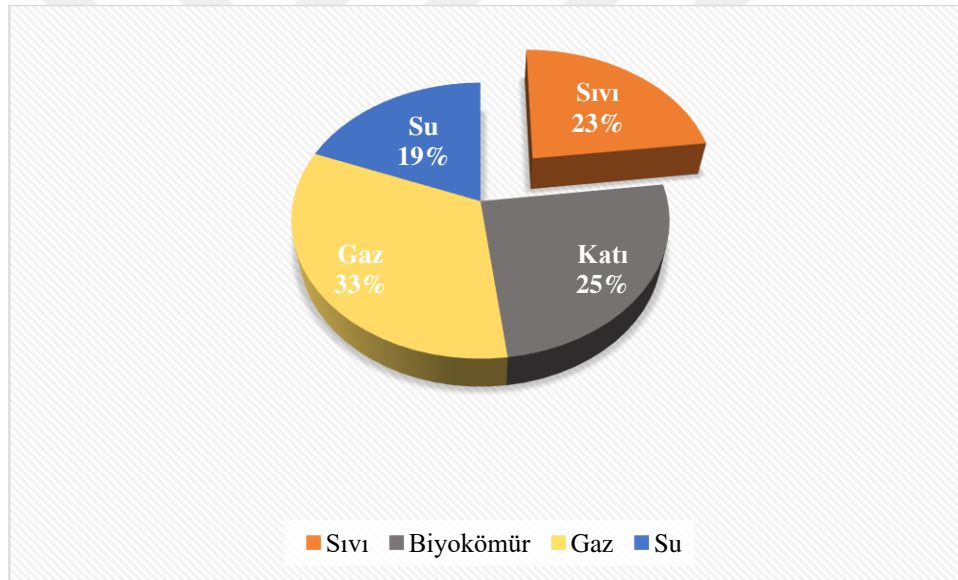
Şekil 6.3. Deney düzeneği [Sürükleyici gaz (N_2) ortamı]

7. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar yer almaktadır. Bu bağlamda sırasıyla kayın ağacı pirolizi, piroliz sıvı ürünlerinin, ticari reçinelerin karbonizasyonu, karbonlu malzemelerin ve biyokarbon malzemesinin karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

7.1. Kayın Ağacı Talaşı Pirolizi

Kayın aşağı talaşına uygulanan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı, katı ve gaz ürünler ile oluşan su miktarları hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 7.1’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi lignoselülozik hammaddenin 500°C’de yavaş pirolizinden sıvı ürün verimi yaklaşık % 23, katı ürün verimi ise % 25 olarak hesaplanmıştır. Buna ek olarak, gaz ürünler %33, su ise %19’luk verimle elde edilmiştir.



Şekil 7.1. Kayın ağacı talaşı piroliz ürün verimleri (piroliz sıcaklığı 500 °C, ısıtma hızı 10 °C/dk, N₂ akış hızı 100 cm³/dk)

7.2. Piroliz Sıvı Ürünü ve Ticari Reçine Örneklerinin Karakterizasyonu

Bu bölümde kayın ağacı talaşının 500 °C’de pirolizi sonucunda elde edilmiş sıvı ürünün ve K1, K2 reçine örneklerinin sırasıyla elementel, FT-IR, TGA, GC-MS analiz sonuçları verilmiştir

7.2.1. Elemental analiz

Piroliz sıvı ürünü ve reçine örneklerinin elemental analiz sonuçları Tablo 7.1’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde kayın ağacı talaşından elde edilen piroliz sıvı ürününün oksijen içeriğinin fazla olduğu, katkı maddelerinin ise daha düşük oranda oksijen içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın karbon içeriği piroliz sıvı ürününde %49,4 iken, K1 ve K2 katkı maddesinde sırasıyla %56,6 ve %68,9 olarak belirlenmiştir. Diğer elementlerin içerik yüzdeleri tabloda gösterilmiştir. Elde edilen sonuçların literatürle karşılaştırılması geleneksel piroliz yöntemi kullanarak deneylerini gerçekleştiren Arnold ve arkadaşlarının çalışmasında da geleneksel piroliz yöntemi ile elde edilen sıvı ürünün benzer oranda karbon ve oksijen içerdiği belirtilmiştir. Bir başka çalışmada ise, hızlı piroliz uygulandığında daha yüksek oksijen içeriğine sahip sıvı ürün elde edilmiştir (Arnold vd., 2018; Mos vd., 2013).

Tablo 7.1. Piroliz sıvı ürünü ve ticari reçinelerin elemental analiz sonuçları (alındığı gibi).

Bileşen (% ağırlıkça)	Piroliz sıvı ürünü	K1	K2
C	49,4	56,6	68,9
H	6,0	6,6	7,5
N	1,1	1,1	1,0
O*	43,5	35,8	22,6

* Farktan hesaplanmıştır.

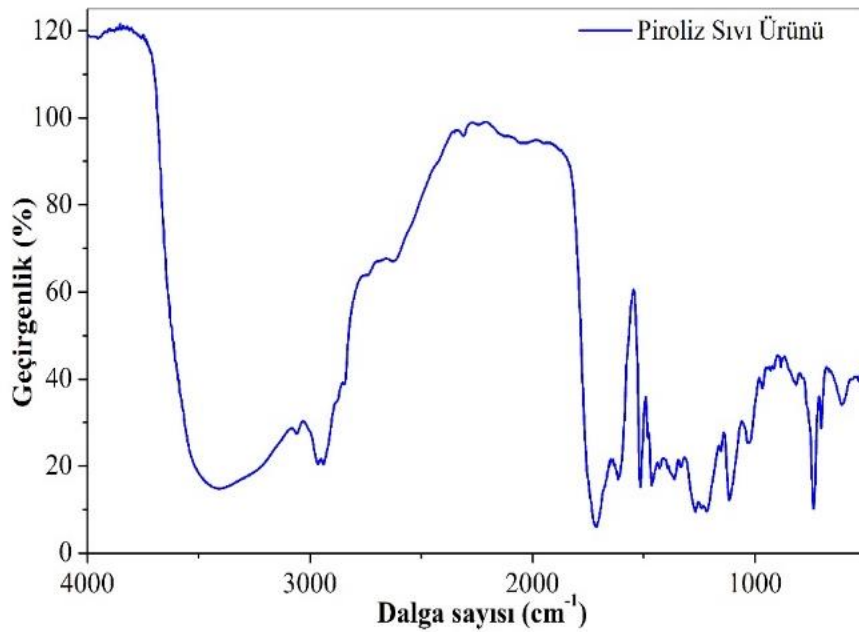
7.2.2. FT-IR Spektroskopisi

Piroliz sıvı ürününün ve K1, K2 örneklerinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla alınan FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 7.2 ve 7.3’ de verilmiştir. FT-IR analizi sonucu piroliz sıvı ürünü, K1 ve K2 katkı malzemelerinin FT-IR spektrumunda yer alan diğer fonksiyonel gruplar ve dalga sayısı aralıkları Tablo 7.2’de verilmiştir

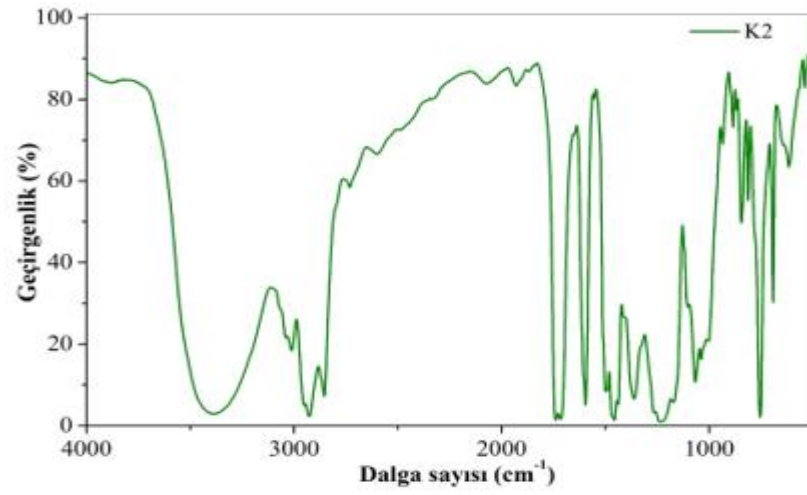
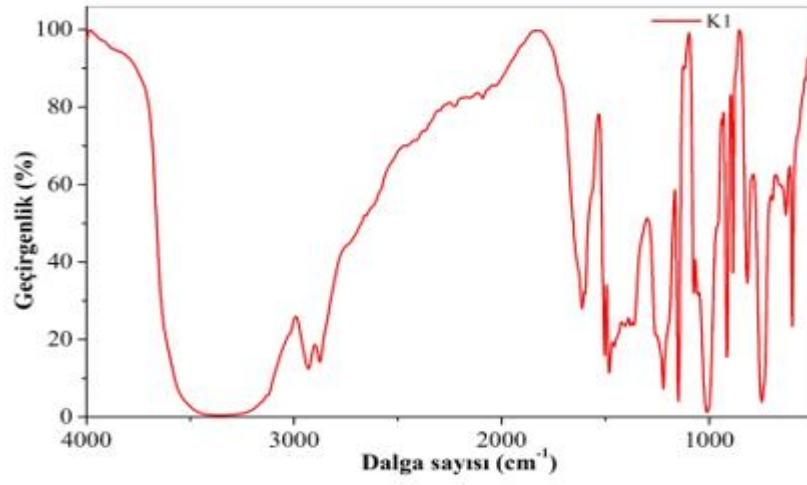
Şekil 7.2’de yer alan FT-IR spektrumu incelendiğinde $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında titreşim veren O-H bantları yapıda fenollerin ve alkollerin varlığını göstermektedir. Bununla birlikte $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ ’de yer alan simetrik ve asimetrik ve C-H titreşimlerine uygun gelen pikler sıvı ürün içerisinde alifatik yapıların varlığına işaret etmektedir. Buna ek olarak $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında beliren şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan C=O ve olefinik C=C titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Piroliz sıvı ürününün içerisinde bu denli fenolik yapının bulunması ve fenolliklerce

zengin olması piroliz sıvı ürününün karbonlu malzemeler üretiminde umut verici bir hammadde kaynağı olabileceğini göstermektedir (Apaydın-Varol, 2007).

FT-IR spektrumları incelendiğinde, K2 örneğinin $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülen ve alifatik grupları temsil eden piklerin piroliz sıvı ürünü ve K1 katkı malzemesine göre daha şiddetli olduğu görülmektedir (Şekil 7.3). Bununla birlikte K2 örneğine ait spektrumda $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında beliren ve aromatik yapıları temsil eden C=O ve olefinik C=C titreşimlerin K1 katkı malzemesine oranla daha şiddetli olduğu görülmektedir ve piroliz sıvı ürünü FT-IR spektrumuna benzerlik göstermektedir. K2 spektrumunda $3010-3050\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen titreşim bandı ise aromatik yapının varlığına işaret etmektedir (Mullen ve Boateng, 2008; Arnold, 2018).



Şekil 7.2. Piroliz sıvı ürünü FT-IR spektrumu



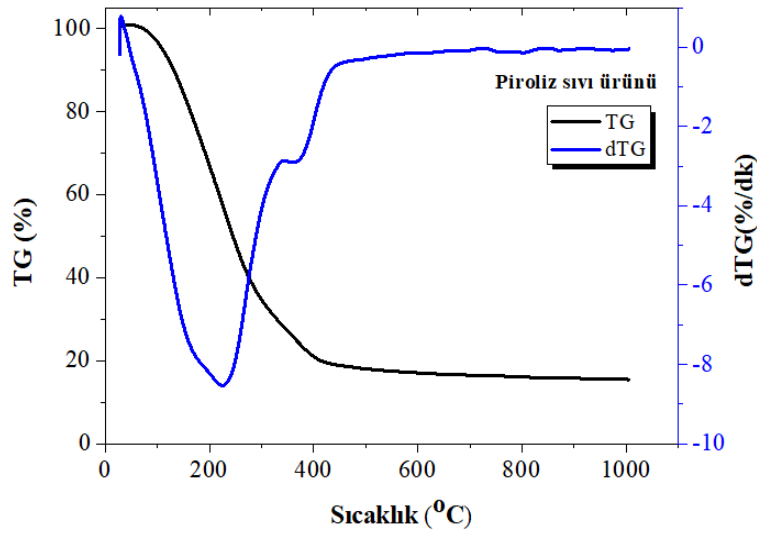
Şekil 7.3. K1, K2 ticari reçine örneklerinin FT-IR spektrumları.

Tablo 7.2. *Piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine örneklerinin FT-IR analizi sonuçları.*

Dalga sayısı (1/cm)	Fonksiyonel grup	Yapı ve gruplar	Piroliz sıvı ürünü	K1	K2
3600-3300	O-H esneme titreşimleri	Alkoller ve fenoller	3399	3356	3384
3300-3000	N-H esneme titreşimleri C-H esneme titreşimleri	Aminler Alken ve aromatikler	3059	3300	3040 3012
3000-2840	C-H esneme titreşimleri	Alifatik, olefinik yapılar	2963 2939 2847	2931 2876	2952 2927 2855
1810-1650	C=O esneme titreşimleri	Esterler Anhidritler Karboksilik asitler	1718 1678	-	1738 1715 1652
1650-1550	C=C esneme titreşimleri	Aromatik yapılar	1612 1638 1515	1613 1598	1596 1556
1490-1420	C-H bükülme titreşimleri	Alifatik yapılar	1481 1463 1428	1482 1457	1490 1457
1420-1330	O-H veya C-H bükülme titreşimleri	Hidroksil asit, fenol, olefinler ve metil	1409 1393 1364 1331	1405 1380 1364	1362
1300-1200	C-O gerilim titreşimleri	Doyurulmamış eterler	1267 1240 1216	1221	1234
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri	Aromatik yapılar	1154 1114	1148 1076	1172 1102 1068
1060-1000	C-O gerilim titreşimleri	Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	1034	1055 1010	1038
970-700	Düzlem dışı C-H eğilme titreşimleri	Aromatik yapılar	968 883 814 736 702	937 915 885 817 747	936 885 868 844 813 755

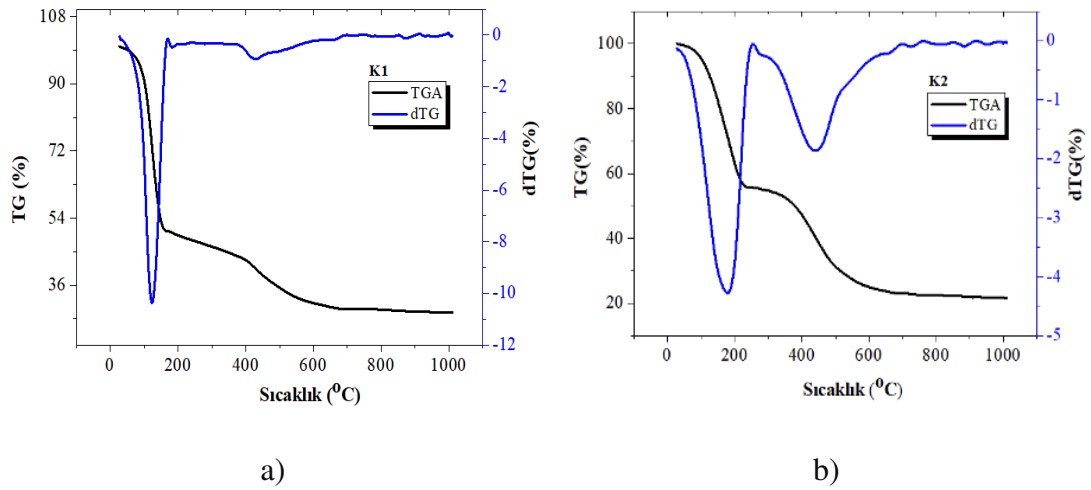
7.2.3. Termogravimetrik analiz

Elde edilen piroliz sıvı ürünü ile K1 ve K2 örneklerinin ısıl bozunma davranışlarını karakterize eden termal analiz eğrileri sırasıyla Şekil 7.4 ve 7.5'te verilmiştir. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklıkları ve toplam kütle kaybı sonuçları da Tablo 7.3'de verilmiştir. Şekil 7.4'te piroliz sıvı ürününün termal bozunma eğrilerinden de görüldüğü gibi yapıda ilk termal bozunmanın 58 °C'de gerçekleştiği görülmektedir. Bu piroliz sürecinden elde edilen sıvı ürünün içerisinde su ve diğer uçucu maddelerin olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca şekilde diferansiyel termal analiz eğrisine bakıldığında en fazla kütle kaybının 224 °C'de gerçekleştiği görülmektedir. Bununla birlikte piroliz sıvı ürününün 1000 °C'e kadar ısıtılması ile toplam kütle kaybının yaklaşık % 85'ni kaybetmesi sıvı ürünün içerisinde küçük moleküllü hidrokarbonların, su ve diğer uçucu ürünlerin miktarının fazla olduğunu göstermektedir (Apaydın Varol, 2007).



Şekil 7.4. Piroliz sıvı ürününün ısıl bozunma davranışı.

Şekil 7.5'te K1 ve K2 örneklerinin Tg ve dTG eğrileri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi her iki malzemenin termal bozunma eğrileri iki aşamada gerçekleşmiş olup, benzerlik göstermektedir.



Şekil 7.5. a) K1 ve b) K2 örneklerinin ısıl bozunma davranışı.

Her iki ticari reçinenin termal bozunma başlangıç sıcaklıklarının yaklaşık 85 °C olduğu görülmektedir. Diferansiyel termal analiz sonuçlarından kütle kaybının en fazla olduğu sıcaklık değerlerinin K1 ve K2 malzemeleri için sırasıyla 123 °C ve 178 °C olduğu anlaşılmaktadır.

Hem piroliz sıvı ürünü hem de katkı malzemeleri için elde edilen sonuçların literatürle karşılaştırılması sonucunda kayın ağacı talaşı pirolitik sıvısının ısıl bozunma davranışının biyokütle piroliz sıvı ürünleri ile benzerlik gösterdiği görülmüştür (Arnold vd., 2018; Zhang vd., 2010; Xiu vd., 2011).

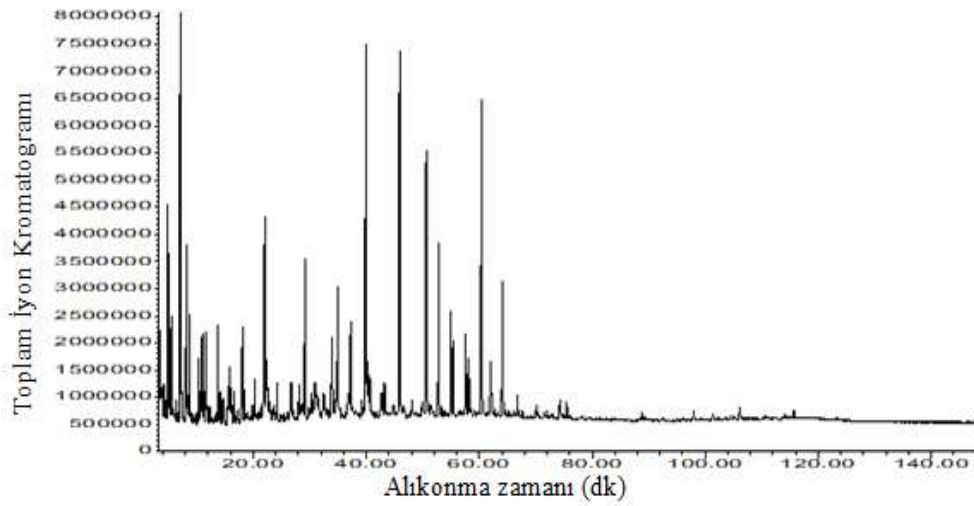
Tablo 7.3. Piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine örneklerinin ısıl bozunma sonuçları

	1.Aşama Sıcaklık (°C)			2.Aşama Sıcaklık (°C)			Kütle kaybı (%)
	T _b	T _m	T _s	T _b	T _m	T _s	
Piroliz sıvı ürünü	58	224	330	-	-	-	86
K1	65	122	166	382	431	593	71
K2	71	179	252	321	442	625	80

T_b, T_m, T_s: Sırasıyla bozunmanın başlangıç, maksimum ve son sıcaklıklarını temsil etmektedir.

7.2.4. Piroliz sıvı ürünü GC-MS analizi

Kayın ağacı talaşı piroliz sıvı ürününün bileşen dağılımlarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen GC-MS analizinden alınan kromatogram Şekil 7.6'da verilmiştir. Kütüphane taraması sonucunda GC-MS kromatogramında alıkonma sürelerine bağlı olarak belirlenen bileşikler detaylı olarak Tablo 7.4'de verilmiştir. Kayın ağacı talaşı pirolitik sıvısının kimyasal kompozisyonunun karbonil gruplar, fenoller, şekerler, karboksilik asitler, alkoller, furanlar, alifatik ve aromatik yapılardan oluştuğu görülmektedir. Lignoselülozik biyokütlenin piroliz sıvı ürünlerinde görülen fenolik bileşiklerin kayın ağacı talaşı pirolitik sıvısında da dikkat çekici oranda olduğu görülmektedir.



Şekil 7.6. Piroliz sıvı ürünü GC-MS kromatogramı.

Tablo 7.4. Piroлиз sıvı ürünü GC/MS sonuçları

Alıkonma Süresi (dakika)	Bileşik Adı (formülü)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Alan (%)
3,4	Asetik asit, hidroksi, metil ester (C ₃ H ₆ O ₃)	90	0,2
4,2	3- Penten- 2 – on, (E)- (C ₅ H ₈ O)	84	0,2
4,8	1-Hidroksi -2- bütanon- (C ₄ H ₈ O ₂)	88	1,4
5,0	3-Hidroksi-propanal(C ₃ H ₆ O ₂)	74	1,3
5,2	Bütandiol-(C ₄ H ₆ O ₂)	96	0,6
5,5	Siklopentanon-(C ₅ H ₈ O)	84	0,2
5,5	Propanoik asit-(C ₄ H ₆ O ₃)	102	0,6
6,9	1,6-Heptadienol-(C ₂ H ₁₂ O)	112	0,1
7,0	Furfural-(C ₅ H ₄ O ₂)	96	5,3
7,2	Pirazo,1,4-dimetil-(C ₅ H ₈ N ₂)	96	0,4
8,1	2-Furanmetanol-(C ₅ H ₆ O ₂)	98	2,5
8,5	1,2-Siklopentadiol,3-metil-(C ₆ H ₁₂ O ₆)	116	0,2
8,7	2-Propanon,1-(asetiloksi)-(C ₅ H ₈ O ₃)	116	1,1
10,3	2-Siklopenten-1-on, 2-metil -(C ₆ H ₈ O)	96	0,5
10,6	Etanon, 1-(2-furanil)-(C ₆ H ₆ O ₂)	110	0,2
10,9	2(5H)-furanon-(C ₄ H ₄ O ₂)	84	2,0
11,6	2-Hidroksi-2-siklopentan-1-one-(C ₄ H ₆ O ₂)	98	1,8
13,6	2-Furan karboksi aldehit, 5-metil-(C ₆ H ₆ O ₂)	110	1,5
13,9	4-(Hidroksimetil)-tetrahydro-piron-3-one-(C ₆ H ₁₀ O ₃)	130	0,4
14,1	Bütanon, 1-hidroksi-, asetat-(C ₆ H ₁₀ O ₃)	130	0,5
15,5	Fenol-(C ₆ H ₆ O)	94	1,0
15,9	4-hidroksi-5,6-dihidro-(2H)-piran – 2 – one – (C ₅ H ₆ O ₃)	114	1,3
16,1	2-Furanon,2,5-dihidro-3,5-dimetil-(C ₆ H ₈ O ₂)	112	0,5
16,5	Trans-2-metil-4-hekzen-3-ol-(C ₇ H ₁₄ O)	144	0,4
18,1	2-Siklopenten-1-on,2-hidroksi-3-metil-(C ₆ H ₈ O ₂)	112	3,4
18,4	2-siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-(C ₂ H ₁₀ O)	110	0,5
20,2	Fenol,3-metil-(C ₇ H ₈ O ₁₀)	118	0,8
22,0	Fenol,2-metoksi-(C ₇ H ₈ O ₂)	124	3,7
22,4	Anhidro-şeker-(C ₅ H ₈ O ₄)	132	2,0
24,2	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-2-hidroksi-(C ₇ H ₁₀ O ₂)	126	0,7

Tablo 7.5. Piroliz sıvı ürünü GC/MS sonuçları (devam)

Aıknonma Süresi (dakika)	Bileşik Adı (formülü)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Alan (%)
26,9	Fenol, 2,5-dimetil-(C ₈ H ₁₀ O)	122	1,3
28,0	2-(2-İzopropenil-5-metil-siklopentil)-asetikamid-(C ₁₁ H ₁₉ NO)	181	0,8
29,1	Kreozol-(C ₈ H ₁₀ O ₂)	138	2,4
30,9	1,2-Benzendiol-(C ₆ H ₆ O ₂)	110	1,3
32,4	2-Alil-2-metil-1,3-siklopentandion-(C ₉ H ₁₂ O ₂)	152	0,8
33,9	1,2-Benzendiol,3-metoksi-(C ₇ H ₈ O ₃)	140	2,5
34,3	4-İzopropil-5-metil-4-hekzen-1-al-(C ₉ H ₁₄ O ₂)	154	2,9
36,8	1,2-Benzendiol, 4-metil-(C ₇ H ₈ O ₂)	124	0,8
37,2	2-Metoksi-4-vinilfenol-(C ₉ H ₁₀ O ₂)	150	1,6
39,9	Fenol,2,6-dimetoksi-(C ₈ H ₁₀ O ₃)	154	9,9
40,3	2,4-Dimetoksi fenol-(C ₈ H ₁₀ O ₃)	154	0,6
40,6	Fenol,2-metoksi- 4-propenil-(C ₁₀ H ₁₄ O ₂)	166	0,5
42,7	Benzeldahit,4-hidroksi-3-metoksi-(C ₈ H ₈ O ₃)	152	0,9
45,9	3-Hidroksi-4-metoksi benzoik asit-(C ₈ H ₈ O ₄)	168	10,2
50,6	2,3,5-Trimetoksi tolüen-(C ₁₀ H ₁₄ O ₃)	182	4,9
52,8	1,4-Dimetoksi-2,3,6-trimetilbenzen-(C ₁₁ H ₁₆ O)	180	3,1
54,9	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-(C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	194	1,9
55,3	1-Etinil-1,2,3,4-tetrahidro-β- karbolin-(C ₁₃ H ₁₂ N ₂)	196	1,2
58,1	3H-4-nafto [3,4-b] piran-(C ₁₃ H ₁₀ O)	182	1,6
62,0	3-Asetil-1-metil-5-nitropiritl-2-one-(C ₈ H ₈ N ₂ O ₄)	196	1,7
64,1	N ¹ -(5-asetil-6H- tiyopiran-2-i)-NN-dimetil formamidin-(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₅)	210	3,0

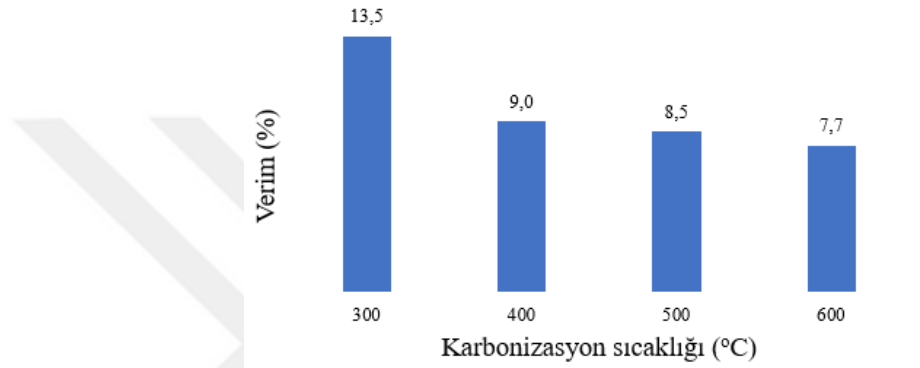
7.3. Karbonizasyon ve Karbonlu Malzeme Karakterizasyonu

Bu bölümde piroliz sıvı ürününün ve ticari reçinelerin birlikte ve ayrı ayrı karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin karakterizasyonları anlatılmıştır.

7.3.1. Karbonizasyon

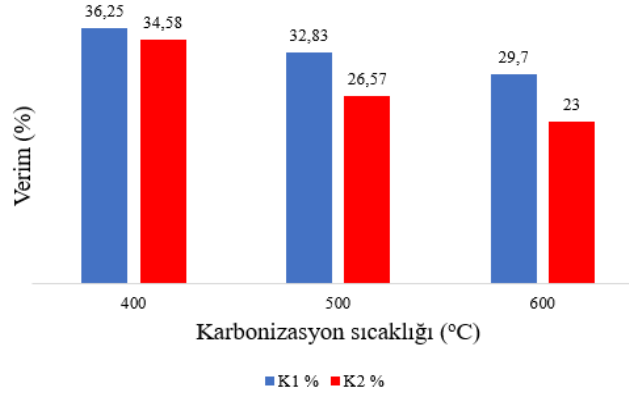
Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda (300, 400, 500 ve 600 °C) karbonizasyonu sonucu, elde edilen karbonlu malzemelerin karbonizasyon verimleri Şekil 7.7’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, artan karbonizasyon sıcaklığı ile karbonlu malzeme

veriminin azaldığı görülmektedir. Elde edilen değerlere bakıldığında 400 °C karbonizasyon sıcaklığında verim % 9 olurken, sıcaklığın 500 °C'ye çıkarılmasıyla bu değer %8.46'a düşmüştür. Sıcaklık 600 °C'ye çıkarıldığında ise karbonlu malzeme verimi % 7.7 değerine kadar azalmıştır. Bu ve diğer önemli çıktılar göz önünde bulundurulduğunda karbonlu malzeme üretimi için karbonizasyon sıcaklığının 500 °C olması uygun görülmüştür.



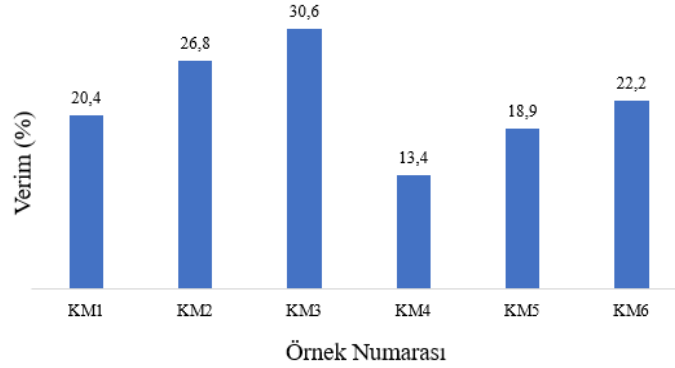
Şekil 7.7. *Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzeme verimleri.*

Ticari olarak temin edilen reçine örneklerinin 400, 500 ve 600 °C'de gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin verim yüzdeleri Şekil 7.8'de verilmiştir. K1 ve K2'nin karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin veriminin Şekil 7.7'de verilen piroliz sıvı ürün karbonizasyon veriminden yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, K1 reçine örneğinin karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzeme veriminin K2 reçine örneğine göre daha yüksek olduğu ve artan karbonizasyon sıcaklığı ile ürün veriminde azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 7.8. K1 ve K2 reçine örneklerinin karbonizasyon verimleri

Piroliz sıvı ürünü ile farklı oranlarda karıştırılan ticari reçinelerin (K1 ve K2) 500 °C sıcaklıkta karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin verimleri Şekil 7.9’da verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile karıştırma oranlarına göre hesaplanan teorik verimler karşılaştırıldığında, piroliz sıvı ürünü ile katkı malzemeleri karışımlarının sinerjik etki nedeniyle teorik verimden daha yüksek bir verim ile karbonlu malzeme elde edildiği görülmüştür. En yüksek verime %75 oranında K1 katkı malzemesi içeren KM3 örneği ile ulaşılmıştır. Karışım içindeki piroliz sıvı ürün oranı arttırıldığında karbonlu malzeme veriminin azaldığı görülmektedir.



Şekil 7.9. Farklı oranlarda karıştırılan piroliz sıvı ürünü ve reçine örneklerinin karbonizasyon verimleri

Karbonizasyon sürecinde piroliz sıvı ürünü ve reçine örnekleri arasında sinerjik etkinin olup olmadığını belirlemek için teorik verimleri ve gerçek verimleri hesaplanmıştır, sonuçlar Tablo 7.5’te verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi K1 reçine örneği ile piroliz sıvı ürününün farklı oranlarda karıştırılmasından elde edilen ürünlerin gerçek verimliliği teorik verimlilikten yüksek olmuştur. Ayrıca en yüksek sinerjik etkinin piroliz sıvı

ürününün %75 oranda eklenmesiyle elde edildiği ve piroliz sıvı ürünün içeriğinin azalmasıyla etkinin azaldığı görülmektedir. Bu da, kayın ağacı talaşından elde edilen piroliz sıvı ürününün karbonlu malzeme üretiminde reçine örneklerinin kullanımının azaltılması için iyi bir alternatif olduğunu kanıtlamaktadır. Bunun aksine K2 reçine örneğinin piroliz sıvı ürünüyle karışımında önemli bir etkileşim görülmemiştir.

Tablo 7.6. Karbon malzeme verimleri

Örnek	Teorik verim*	Gerçek verim**	Sinerjik etki***(%)
KM1	14,6	20,4	39,7
KM2	20,6	26,8	29,8
KM3	26,7	30,6	14,6
KM4	13	13,4	3
KM5	17,5	18,9	8
KM6	22	22,2	Yok

*Karışımların teorik verimleri

** Karışımların 500 °C’de deneysel olarak belirlenen verimleri

*** Gerçek verimin teorik verime göre değişimi

7.3.2. Karbonlu malzemelerin yığın yoğunluk analizleri

Tablo 7.6’da piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerin yığın ve gerçek yoğunluk analizi sonuçları verilmiştir. Isıl işlem sırasında, örneklerin yoğunlukları, gözenek oluşumu ve reçinenin kimyasal yapı değişikliği olmak üzere iki farklı nedenle değişmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, pirolizin erken safhasında, sıcaklığın 400 °C’den 500 °C’e yükselmesiyle örneğin gerçek yoğunluk değeri 1.2091’den 1.1735 g/cm³’e kadar azalmıştır. Ardından sıcaklığın 600 °C’ye yükselmesiyle yığın yoğunluk 1.1735’ten 1.1856 g/cm³’e kadar yükselmiştir. 600°C’nin altında yoğunluk kaybı ve malzemenin büzülme oranı baskın olduğundan gerçek yoğunlukta azalma gözlenmektedir (Jurkiewicz vd., 2018). Daha yüksek sıcaklıklarda, reçinenin sahip olduğu polimerik yapının karbona dönüşmesi nedeniyle, uçucu madde miktarı azalır ve az miktarda oluşan gazlar daha fazla gözenek oluşmasına neden olmadan, önceden var olan gözeneklerden geçerek yapıyı terk eder. Sıcaklığın artmasıyla yığın ve gerçek yoğunluğun artmasının nedeni bu durumdur (Ko vd., 2001).

Tablo 7.7. Farklı sıcaklıklarda karbonizasyon sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin yığın ve gerçek yoğunlukları

Ürün	Yığın Yoğunluk (g/cm ³)	Gerçek Yoğunluk (g/cm ³)
KM400	0.6198±0.0013	1.2091±0.0006
KM500	0.6216±0.0059	1.1735±0.0050
KM600	0.6312±0.0016	1.1856±0.0020

7.3.3. Karbonlu malzemelerin elemental analizleri

Piroliz sıvı ürününün, K1 ve K2'nin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonunda elde edilen karbonlu malzemelerin elemental analiz sonuçları sırasıyla Tablo 7.7 ve 7.8'de verilmiştir. Tablo 7.7'de karbonizasyon sıcaklığının 300 °C'den 600 °C'e kadar artmasıyla karbonlu malzemelerin C içeriğinin %71.1'den (KM300) %88.9'a (KM600) yükseldiği görülmektedir. Ayrıca, O içeriğinin de sıcaklığın artmasıyla %23.4'ten %8.7'ye kadar azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla oksijenin yanma süreçleri sonucunda yapıdan uzaklaşmasıdır. Buna karşın N içeriğinin sabit kaldığı görülmektedir. Bunun nedeni N içeren bileşiklerin bozunma sıcaklıklarının yüksek olması olarak açıklanabilir.

Tablo 7.8. Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerin elemental analiz sonuçları (alındığı gibi).

Bileşen (%ağırlıkça)	KM300	KM400	KM500	KM600
C	71,1	74,2	85,1	88,9
H	4,7	2,9	2,8	1,9
N	0,8	0,6	0,6	0,6
O*	23,4	22,3	11,5	8,6

*Farktan hesaplanmıştır.

Tablo 7.8'de K1 ve K2 örneklerinin 500 °C'de karbonizasyonu sonucu elde edilen K1-500 ve K2-500 karbonlu malzemelerinin elemental içerik yüzdeleri verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında elemental içeriklerin sıcaklığın artmasıyla pirolitik sıvı ile aynı davranışı sergilediği görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla yaklaşık aynı karbon içeriğine

sahip K1-400 ve K2-400 malzemelerinin C içeriği artarak sırasıyla %91,8 ve %90,1 değerlerine ulaşmıştır. Bununla birlikte sıcaklığın artmasıyla, H ve O içeriğinin yüksek sıcaklıkta yanma, gazlaşma ve parçalanma gibi süreçler sonucunda azaldığı gözlemlenirken, N içeriği sabit kalmıştır.

Tablo 7.9. K1, K2 örneklerinin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerin elementel analiz sonuçları (alındığı gibi)

Bileşen (%ağırlıkça)	K1-400	K1-500	K1-600	K2-400	K2-500	K2-600
C	79,42	86,9	91,80	79,53	88,3	90,12
H	4,94	3,5	1,94	4,63	3,8	2,45
N	0,8	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7
O*	14,84	8,9	5,66	15,24	7,2	6,73

*Farktan hesaplanmıştır.

Farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine karışımının 500 °C karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin elementel analiz sonuçları Tablo 7.9’da verilmiştir. Tablodaki değerler incelendiğinde %50 oranında piroliz sıvı ürünü ve %50 oranında reçineden oluşan karışımının karbonizasyonundan elde edilen malzemelerin en yüksek C içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 7.10. Farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve K1, K2 karışımlarının 500 °C karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin elementel analiz sonuçları (alındığı gibi)

Bileşen (%ağırlıkça)	KM1	KM2	KM3	KM4	KM5	KM6
C	85,7	86	84,75	83,8	85,28	84,53
H	2,93	3,38	3,38	3,03	3,6	3,71
N	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7
O*	10,77	10,02	11,17	12,57	10,42	11,06

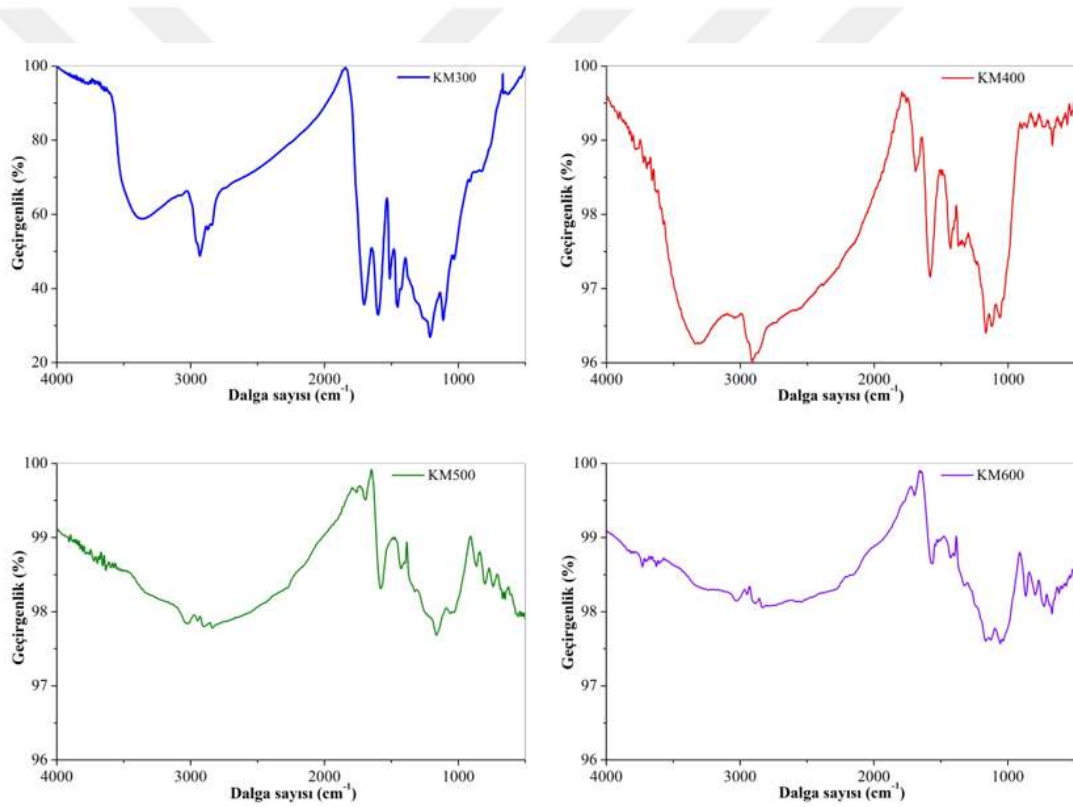
*Farktan hesaplanmıştır.

7.3.4. Karbonlu malzemelerin FT-IR analizleri

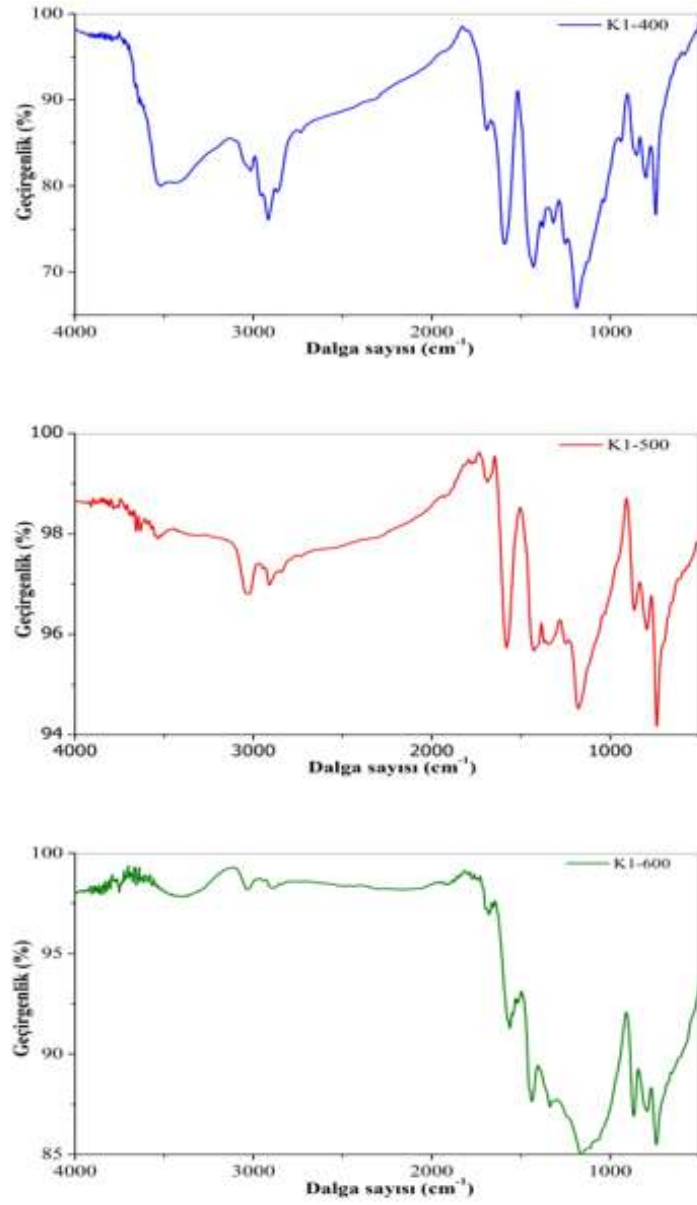
Piroliz sıvı ürününün ve katkı malzemelerinin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen FT-IR analiz sonuçları Şekil 7.10, 7.11 ve 7.12’de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi hem piroliz sıvı ürünü hem de ticari reçinelerin

farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları benzerlik göstermektedir.

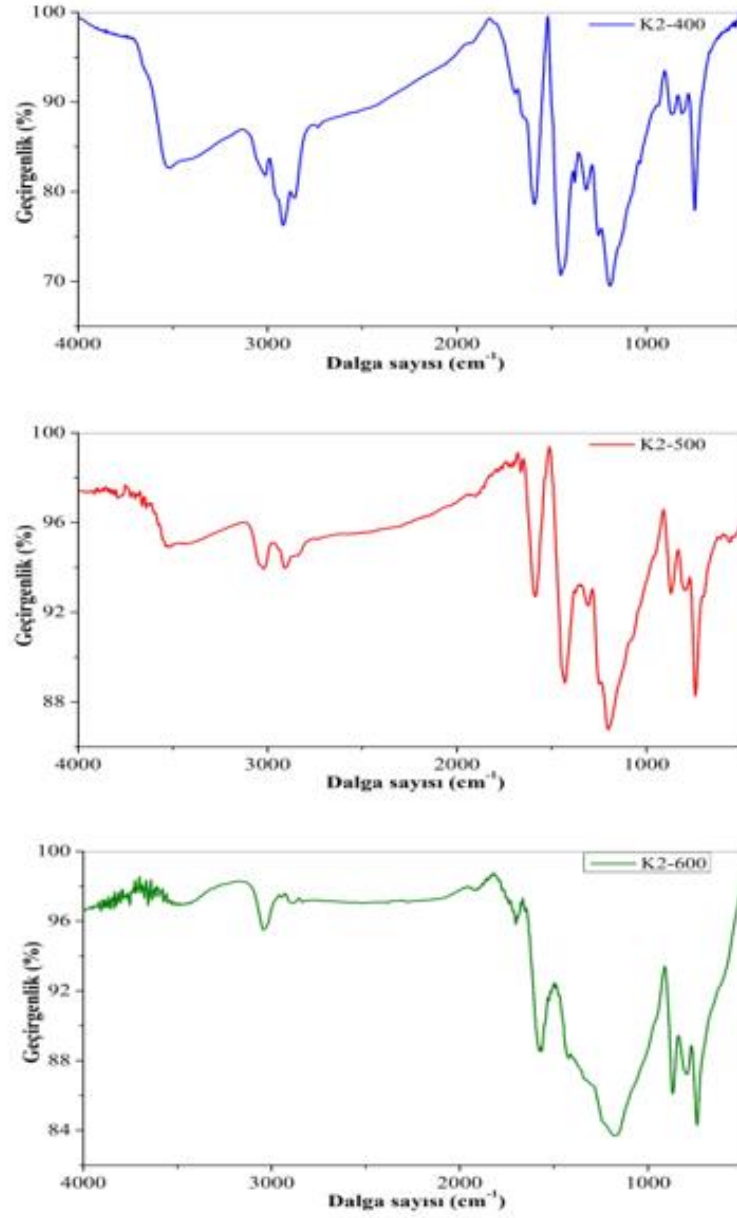
Genel olarak karbonlu malzemelerin FT-IR sonuçları incelendiğinde tüm malzemelerin spektrumunda $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında titreşim veren O-H bantları tüm malzemelerin yapısında tutulan nemin ve karbonizasyon sonrasında halen yapıda kalan fenollerin ve alkollerin varlığını göstermektedir. Ayrıca $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen ve simetrik ve asimetrik ve C-H titreşimlerini temsil eden pikler karbonlu malzemelerin yapısında alifatik grupların varlığının kanıtıdır. Bununla birlikte $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında aldehit ve keton yapıları temsil eden C=O ve olefinik C=C titreşimlerine rastlanmaktadır (Guizani vd.2017).



Şekil 7.10. Pirolitik sıvıdan elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları.



Şekil 7.11. K1 ticari reçinesinin farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları.

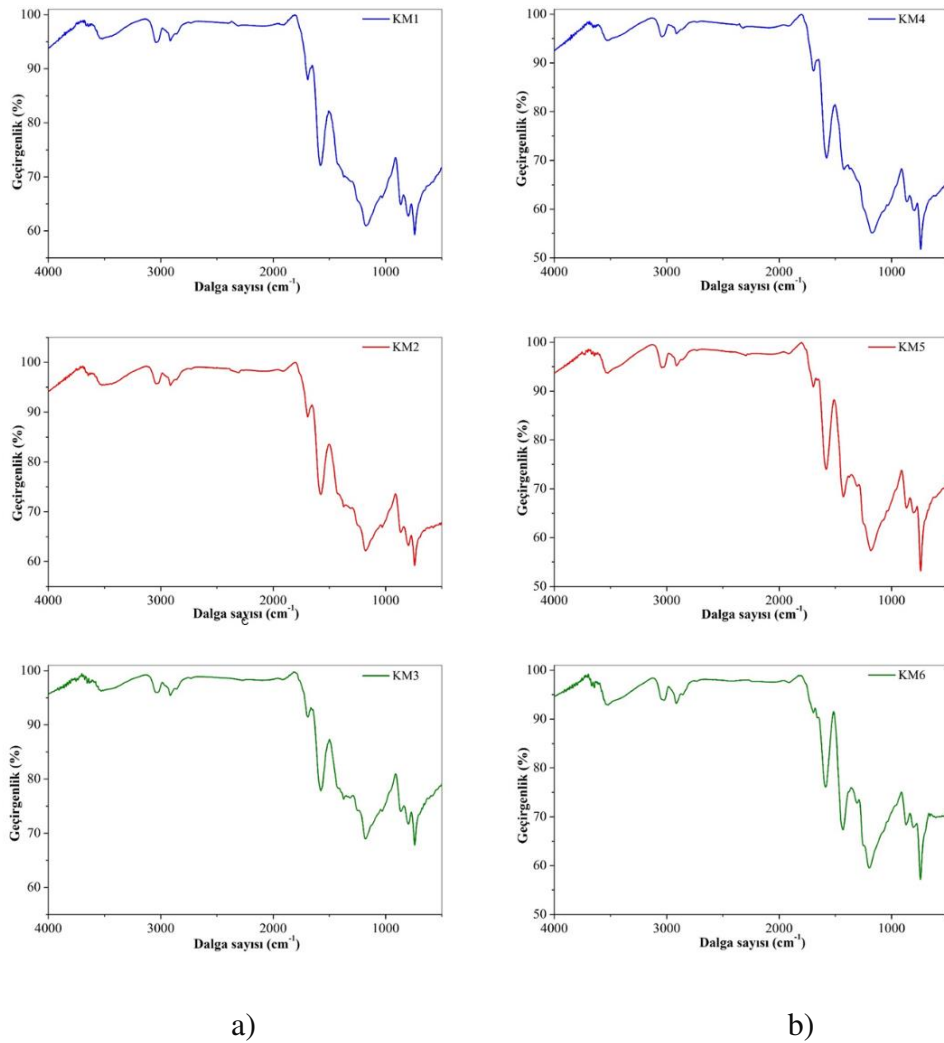


Şekil 7.12. K2 ticari reçinesinin farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları.

Şekil 7.10-7.12’de verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde sıcaklığın 300 °C’den 600 °C e çıkmasıyla elde edilen ürünlerin yapılarında 3600-3300 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen geniş bandın pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda elde edilen karbonlu malzemelerin yapılarında fenollerin ve alkollerin parçalanmasıdır (Apaydın-Varol, 2007).

Şekil 7.13 a ve b’de farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine karışımlarının 500 °C karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları verilmektedir.

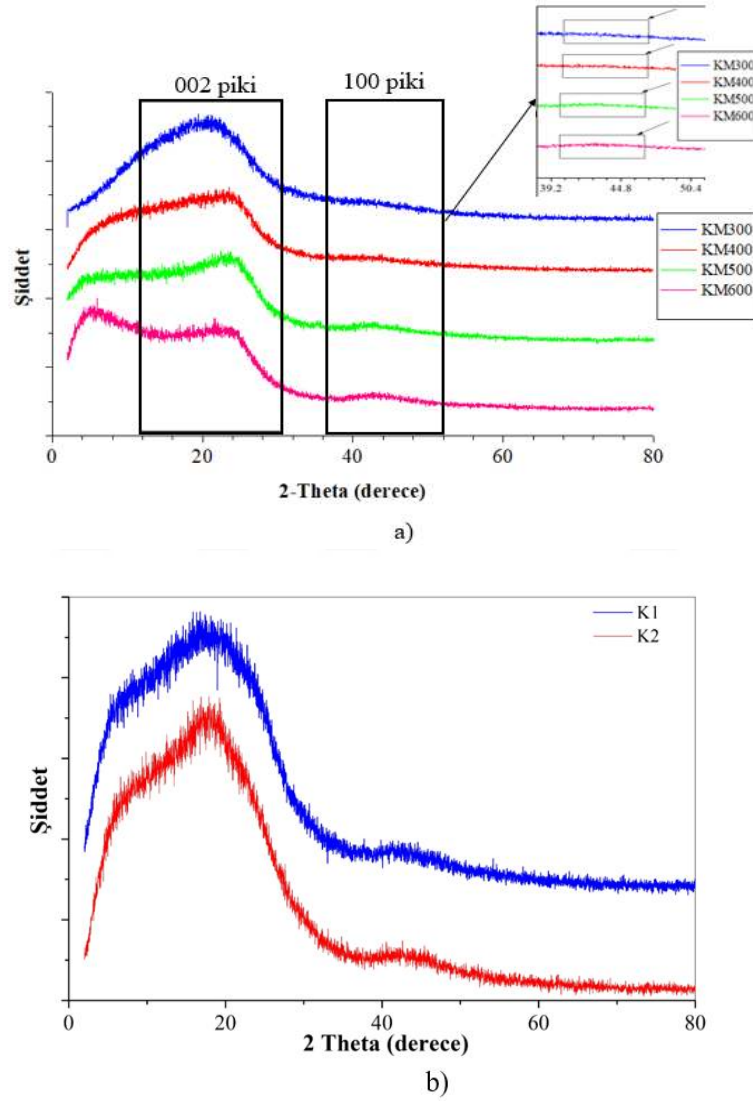
K1 ve K2 katkılı örneklerin karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumlarının bir birine çok yakın olduğu görülmektedir. Elde edilen ürünlerin içerdiği fonksiyonel gruplar yapıda karbon dışında oksijen ve hidrojen varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 7.13. Farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine örnekleri karışımının 500 °C karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin FT-IR spektrumları.

7.3.5. Karbonlu malzemelerin XRD analizleri

Piroliz sıvı ürününün, ticari reçinelerin ve farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine karışımlarının karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin XRD analizi sonuçları Şekil 7.14 ve Şekil 7.15’de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında tüm örneklerin amorf yapıya sahip karbonlu malzemelere uygun spektrumlar sergilediği görülmektedir.



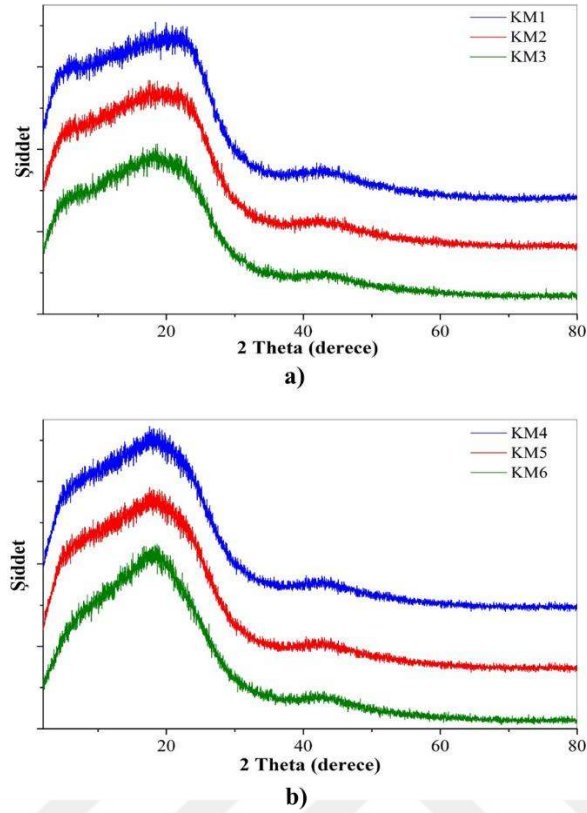
Şekil 7.14. a) Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen, b) Ticari reçinelerin 500 °C sıcaklıkta karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin XRD profilleri

XRD profillerinde yaklaşık 19° - 26°’de yayvan pikler ve sıcaklığın artmasıyla yaklaşık 44°’de zayıf pikler belirlenmiştir. Şekil 7.14’den görüldüğü üzere 300° C’de yapının amorf olduğunu gösteren ve (002) kırınımı oldukça geniş ve yayvan olan pik,

sıcaklığın 600° C'ye çıkmasıyla yapının bozulmasına neden olmuştur. Bu da sıcaklığın artmasıyla yapının amorf halden kristal yapıya yönelimini göstermektedir. Sıcaklığın 600° C'ye çıkmasıyla (100) kırınımında belirlen pikler de, bu durumu doğrulamaktadır. 44° civarında olan bu bandın görünümü, grafen benzeri katmanların birleşmesiyle daha yüksek çaplı kristalitlerin varlığını göstermektedir. Bu da, test edilen çalışma koşullarında önemli bir grafitleşme görülmemesine rağmen, artan sıcaklıkla daha düzenli bir malzemeye doğru yapısal değişiklikler olduğunu ortaya koymaktadır (Yu vd.2018)

Şekil 7.14 b'de verilen K1 ve K2 katkı maddelerinden elde edilen karbonlu ürünlerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde piklerin kendi aralarında benzer karakteristik özellikler sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte K2 katkı malzemesinin (002) kırınımında beliren piklerinin daha dar olduğu görülmektedir. Bu da K2 malzemesinin amorf yapısının K1'e oranla daha az olduğunu göstermektedir. Piroliz sıvı ürününün karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin XRD sonuçları ile kıyaslandığında, K1 ve K2 katkı maddelerinin 002 bölgesinde beliren piklerin daha dik olduğu görülmektedir. Bu durum katkı maddelerinin amorf yapısının daha az olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak 100 bölgesinde 44° civarında beliren, kristalik yapıyı karakterize eden piklerin karbonlu malzemelere göre daha şiddetli olması bu durumu desteklemektedir (Schlange vd., 2011; Arnold, 2018).

Piroliz sıvı ürünü ve katkı maddelerinin karışımının karbonizasyonundan elde edilen ürünlerin XRD sonuçları (Şekil 7.15) incelendiğinde, piklerin genel görünümüyle Şekil 7.14'de verilen XRD analiz sonuçları ile benzer olduğu görülmektedir. K2 katkılı örneklerin karbonizasyonundan elde edilen ürünlerin XRD profilinde görülen piklerin K1 katkılı örneklerin XRD profilinde görülen piklere oranla daha şiddetli ve daha dar olduğu saptanmıştır. K1 ve K2 maddelerinden elde edilen karbonlu malzemelerin profilleri Şekil 7.15'de verilen XRD pikleri ile uyumluluk göstermektedir. Ayrıca Şekil 7.15 b'de K2 oranının artmasıyla amorf yapının giderek azaldığı ve yapının kristallik faz içeriğinin arttığı piklerin şiddetinin artmasından ve yayılımının azalmasından anlaşılmaktadır.



Şekil 7.15. Farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve ticari reçine karışımların 500 °C’de karbonizasyonundan elde edilen ürünlerin XRD profilleri a) K1, b) K2 katkı örnekler.

7.3.6. Karbonlu malzemelerin yüzey alanı analizleri

Piroliz sıvı ürününün (KM400, KM500, KM600) , ticari reçinelerin (K1-400, K1-500, K1-600, K2-400, K2-500, K2-600) ve onların farklı oranlarda karışımının karbonizasyonu sonucunda elde edilen karbonlu malzemelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenen BET yüzey alanı sonuçları Tablo 7.10’da verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi sıvı ürünün 400 °C’de karbonizasyonundan elde edilen KM400 malzemesinin yüzey alanı oldukça düşük bir değerdeyken (1,45 m²/g), sıcaklığın 600 °C’ye çıkmasıyla yüzey alanı da kayda değer oranda artmıştır (199,7 m²/g). Buna ek olarak sıcaklığın artmasıyla elde edilen karbonlu malzemelerin yapısında mikro gözeneklerin de oluştuğu görülmektedir.

Benzer eğilim K1 ve K2 katkı maddelerinin karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerde de gözlemlenmiştir. Ayrıca, K2 ticari reçinesinin 600 °C’de karbonizasyonundan elde edilmiş K2-600 ürününün 254,4 m²/g ile en yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir.

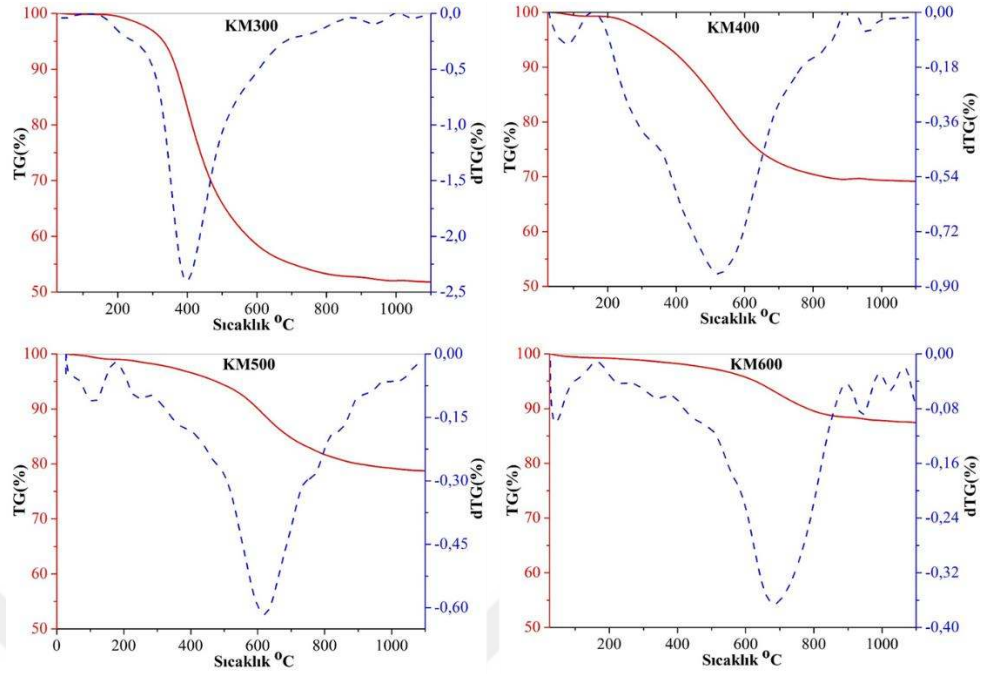
Farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve katkı maddelerinin karışımının karbonizasyonundan elde edilmiş karbonlu malzemelerin yüzey alanı analiz sonuçları incelendiğinde, karışım içerisinde K1 ve K2 katkı maddelerinin artmasının yüzey alanında bir azalmaya neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 7.11. Karbonlu malzemelerin BET yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları

Karbonlu Malzeme	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı (Å)
KM400	400	1,45	-
KM500	500	42,8	9,78
KM600	600	199,7	10,07
K1-400	400	0,76	-
K1-500	500	14,8	9,62
K1-600	600	189,0	9,92
K2-400	400	0,5	-
K2-500	500	20,0	9,47
K2-600	600	254,4	10,14
KM1	500	16,53	9,41
KM2	500	15,01	9,54
KM3	500	8,49	9,49
KM4	500	56,2	9,02
KM5	500	31,4	8,99
KM6	500	18,9	9,53

7.3.7. Karbonlu malzemelerin TGA analizleri

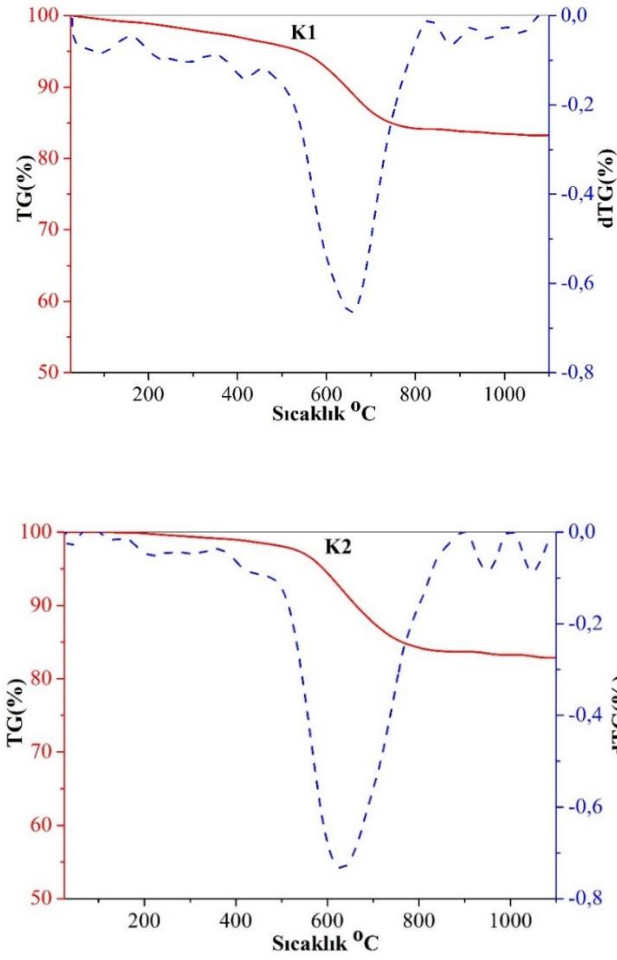
Piroliz sıvı ürününün 300, 400, 500 ve 600 °C’de, K1 ve K2 örneklerinin ise 500 °C’de karbonizasyonundan elde edilmiş karbonlu malzemelerin termal davranışları incelenmiş ve sonuçlar Şekil 7.16 ve 7.17’de verilmiştir. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklıkları ve toplam kütle kayıp sonuçları da Tablo 7.11’de verilmiştir. Şekil 7.16’da piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilmiş karbonlu malzemelerin termal bozunma eğrileri incelendiğinde yüksek sıcaklıkta elde edilen ürünlerin termal dayanıklılıklarının daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 7.16. Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin ısıl bozunma davranışları.

300 °C’de karbonizasyon sonucu üretilen KM300 karbonlu malzemenin toplam kütle kaybı %48 olurken maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 399 °C olarak belirlenmiştir. Buna karşın piroliz sıvı ürününün 600 °C’de karbonizasyonu sonucu elde edilen KM600 karbon malzemenin toplam kütle kaybı azalarak %12 olurken, en fazla kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 690 °C olmuştur. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon sırasında sıvı ürün içerisinde olan hafif ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması ve sıcaklığın artmasıyla yapının daha dayanıklı hale gelmesidir.

K1 ve K2 reçine örneklerinin 500 °C’de karbonizasyonundan elde edilen K1-500 ve K2-500 karbonlu malzemelerinin termal analizleri incelendiğinde her iki ürünün yaklaşık olarak benzer ısıl bozunma davranışı sergilediği görülmektedir (Şekil 7.17). Termal analiz sonucunda her iki ürün toplam kütlelerinin yaklaşık %17’sini kaybederken her iki numune için en fazla kütle kaybının yaşandığı sıcaklığın 635 °C olduğu görülmektedir.



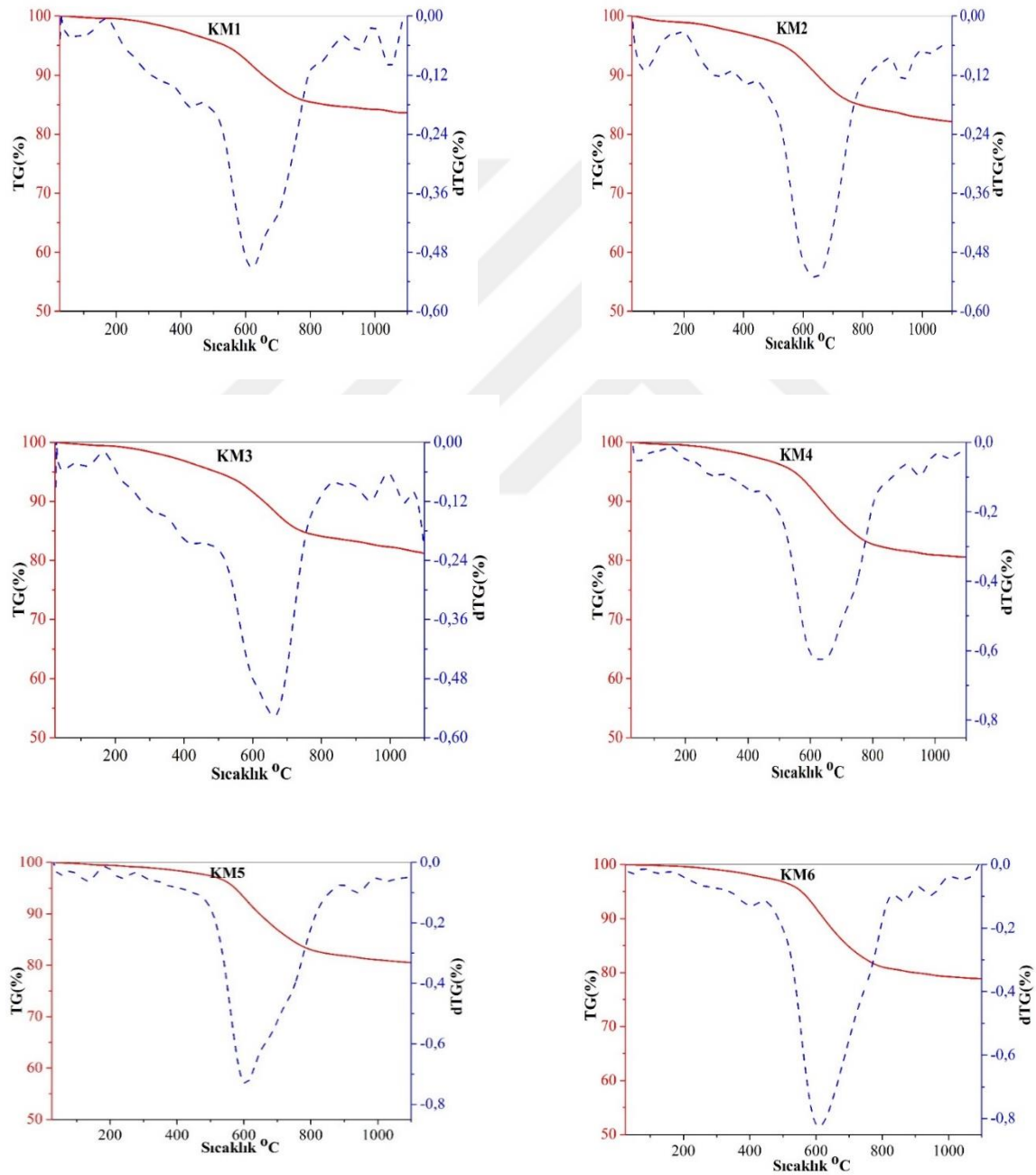
Şekil 7.17. K1 ve K2 reçine örneklerinin 500 °C'de karbonizasyonundan elde edilen ürünlerin ısı bozunma davranışları.

Tablo 7.12. Piroliz sıvı ürünü ve ticari reçinelerin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin TGA sonuçları

Örnek	1.Aşama Sıcaklık (°C)			2. Aşama Sıcaklık (°C)			Toplam kütle kaybı (%)
	T _b	T _m	T _s	T _b	T _m	T _s	
KM300	153	398	998	-	-	-	48
KM400	26	83	160	180	525	915	30
KM500	29	115	179	95	624	978	22
KM600	159	93	887	905	940	1087	12
K1-500	167	656	840	-	-	-	17
K2-500	161	631	905	-	-	-	17

T_b, T_m, T_s: Sırasıyla bozunmanın başlangıç, maksimum ve son sıcaklıklarını temsil etmektedir.

Şekil 7.18’de K1, K2 ticari reçineleri ve piroliz sıvı ürününün farklı oranlarda karışımlarının karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin termogravimetrik analiz sonuçları TG ve dTG eğrileri olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi farklı oranlarda ve farklı katkı maddelerinin eklenmesiyle elde edilen karbonlu malzemeler benzer ısıl bozunma davranışları sergilemiştir. Karbonlu malzemelerin termal analizi sonuçları detaylı olarak Tablo 7.12’de verilmiştir.



Şekil 7.18. Farklı oranlarda karıştırılan K1, K2 ve piroliz sıvı ürününün 500°C’de karbonizasyonu ile elde edilen karbonlu malzemelerin ısıl bozunma davranışları.

Şekil 7.18 ve Tablo 7.12’den görüldüğü gibi karışımda K1 katkı malzemesinin içeriğinin artmasıyla elde edilen karbonlu malzemenin maksimum kütle kaybının sıcaklığı 617 °C’den 660 °C’ye kadar artmıştır. Karışım içerisinde piroliz sıvı ürününün oranının %75’ten %25’e kadar azalmasıyla kütle kaybı %16’dan %22’e kadar arttığı saptanmıştır. K2 reçine örneği ve piroliz sıvı ürünün farklı oranlarda karışımdan elde edilen karbonlu malzemelerin ısıl bozunma davranışları incelendiğinde piroliz sıvı ürününün içeriğinin azalmasıyla maksimum bozunma sıcaklığının 637 °C’den 609 °C’ye kadar azaldığı görülmektedir. Toplam kütle kaybında önemli bir değişim olmaması piroliz sıvı ürünün karbonlu malzeme üretiminde ticari reçinelerle uyumlu iyi bir alternatif olacağını göstermektedir.

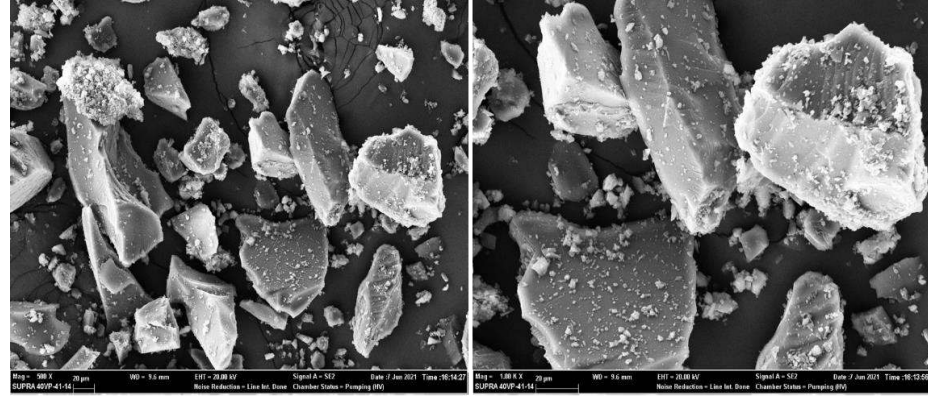
Tablo 7.13. *Piroliz sıvı ürünü ve reçine örneklerinin farklı oranlarda karışımının karbonizasyonundan elde edilmiş karbonlu malzemelerin TGA sonuçları*

Örnek	1.Bozunma Sıcaklığı (°C)			Toplam kütle kaybı (%)
	T _b	T _m	T _s	
KM1	169	617	998	16
KM2	183	640	97	18
KM3	175	660	999	22
KM4	151	637	1011	20
KM5	179	601	989	19
KM6	89	609	1005	20

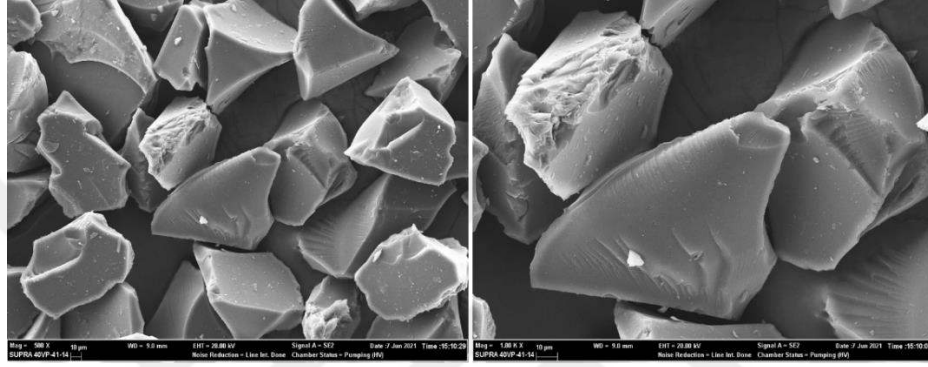
T_b, T_m, T_s: Sırasıyla bozunmanın başlangıç, maksimum ve son sıcaklıkları temsil etmektedir.

7.3.8. Karbonlu malzemelerin SEM analizleri

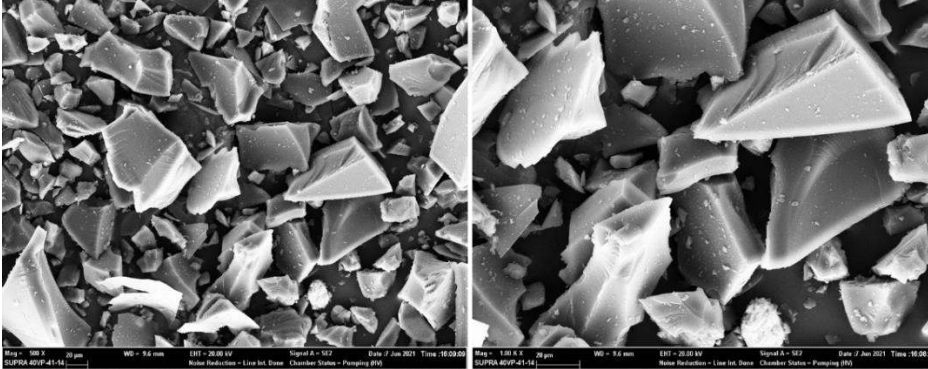
Piroliz sıvı ürününün farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 7.19’da verilmiştir. SEM görüntülerin incelenmesi sonucunda elde edilen malzemelerin heterojen parçacık boyut dağılımına sahip oldukları görülmektedir. 400 °C’de elde edilen karbonlu malzemeler, 300 °C’de elde edilen karbonlu malzemelere göre daha homojen parçacık boyut dağılımına sahiptir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla yüzeyde görülen pürüzlü yapı yerini düzlemsel bir yapıya bırakmıştır. Yüzeyde gözeneklerin görülmemesi, girintili-çıkıntılı bir yapı olmaması düşük yüzey alanını doğrulamaktadır.



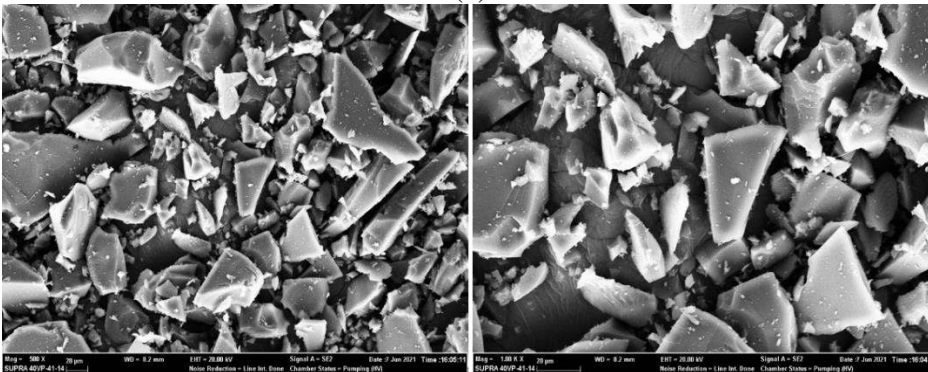
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 7.19. *Piroliz sıvı ürününün a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C, d) 600 °C' de karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemelerin SEM görüntüleri (500X ve 1000X)*

7.4. Biyokarbon Malzemenin Karakterizasyonu

Bu bölümde karbonlu malzemenin 1000 °C’de karbonizasyonu sonucunda elde edilmiş biyokarbon için karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

7.4.1. Biyokarbon malzemenin elementel analizi

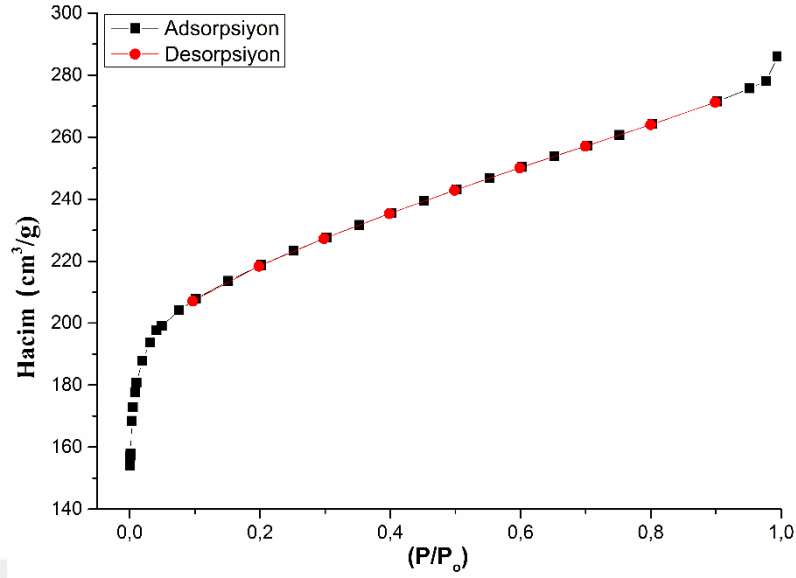
Piroliz sıvı ürününden elde edilen karbonlu malzemeye uygulanan ikinci ısıtma süreci sonrasında ağırlıkça % 91 C içeren biyokarbon malzeme elde edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla H ve N içeren bileşiklerin yapıdan ayrılması nedeniyle biyokarbonda eser miktarda azot ve hidrojen bulunduğu belirlenmiş olup, yaklaşık %8 oranında oksijen içeriğe sahip olduğu belirlenmiştir. Pramanick ve ekibi tarafından 2018 yılında yapılan SU-8 reçinesinden üretilen karbon malzemenin elementel analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür (Pramanick vd., 2018).

7.4.2. Biyokarbon malzemenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Biyokarbon malzemenin çok noktalı azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınmış olup, analiz sonuçlarından hesaplanan BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, mikrogözenek alanı sonuçları Tablo 7.13’te; adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ise Şekil 7.20’de verilmiştir. Biyokarbon malzemenin yüzey alanının karbonlu malzemelerin yüzey alanlarına (Tablo 7.10) oranla kayda değer bir artış gösterdiği saptanmıştır. Buna ek olarak, yüksek sıcaklıkta uygulanan ikinci karbonizasyon basamağı sonrasında elde edilen biyokarbon malzemede mikro gözenek yapısının oluştuğu görülmektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, her iki eğrinin çakıştığı ve histerisis oluşmadığı gözlenmiştir.

Tablo 7.14. *Biyokarbon malzemenin yüzey özellikleri*

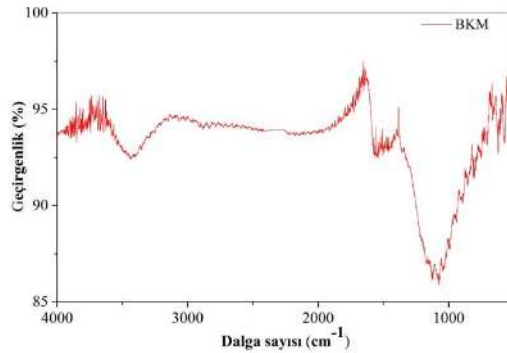
Örnek	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı (Å)	Total gözenek hacmi (cm ³ /g)	Mikro gözenek alanı (m ² /g)
Biyokarbon	1000	824,0	10,76	4,44x10 ⁻¹	579,6



Şekil 7.20. Biyokarbon malzeme azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

7.4.3. Biyokarbon malzemenin FT-IR spektrumu

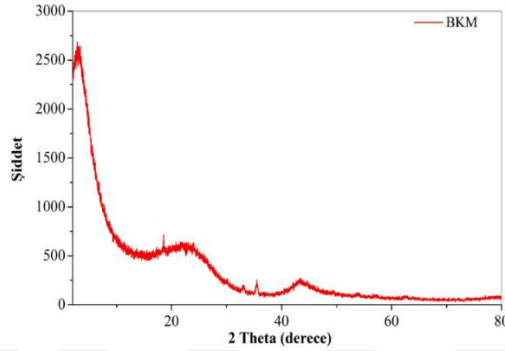
Şekil 7.21’de biyokarbon malzemenin FT-IR spektrumu verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ ve $2950-2840\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında var olan ve sırasıyla fenolik ve alifatik bileşenleri temsil eden piklerin şiddeti azalmıştır. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla yapıda var olan bu yapıların parçalanarak yapıdan uzaklaşmasıdır. Elementel analiz sonuçlarında da belirtildiği gibi biyokarbon yapısında bulunan karbon ve oksijenin varlığını gösteren C=O titreşim bandı FT-IR spektrumunda dikkat çekmektedir (Quosai vd., 2018). Elde edilen FT-IR spektrumları camsı karbon için rapor edilen FT-IR spektrumları ile karşılaştırıldığında sonuçların benzerlik gösterdiği görülmüştür (Mukhopadhyay ve Sharon, 1997).



Şekil 7.21. Biyokarbon malzemenin FT-IR spektrumu

7.4.4. Biyokarbon malzemenin XRD analizi

Şekil 7.22’de karbon malzemenin XRD profili verilmiştir. Karbonlu malzemelerin XRD sonuçları ile (Şekil 7.14 ve 7.15) biyokarbon malzemenin XRD profili karşılaştırıldığında, biyokarbon malzemesinin yapısında kristalliğin arttığını gösteren şiddetli ve sert pikler gözlemlenmektedir.

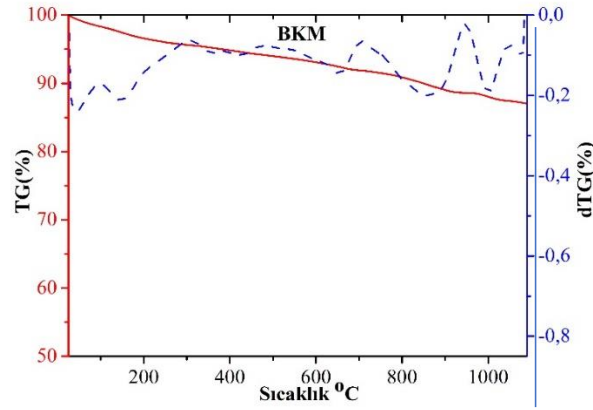


Şekil 7.22. Biyokarbon malzemenin XRD profili.

Araştırmalar sonucunda elde edilen XRD profilinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Olszówka-Myalska ve ekibi tarafından 2010 yılında ve Oleszek ve ekibi tarafından 2019 yılında yapılan çalışmalarda ürettikleri camsı karbon (karbonlu malzeme) XRD analizinde 26,8° ve 44,8°’de görülen kırınımaların karbonlu malzemelere özgü olduğu belirtilmiştir. Bu sonuçlar camsı karbon ya da karbon malzemelerde amorf fazın baskın oldupunu göstermektedir (Olszówka-Myalska vd., 2010; Oleszek vd., 2019).

7.4.5. Biyokarbon malzemenin TGA analizi

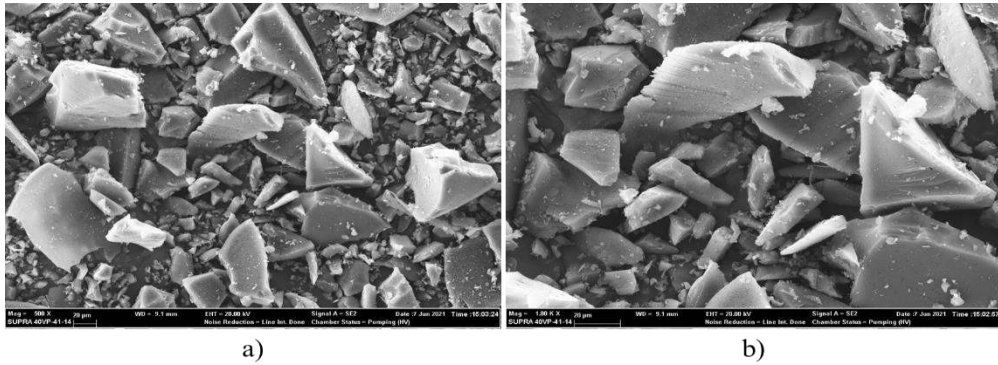
Biyokarbon malzemenin termal analiz eğrileri Şekil 7.23’te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın 1050 °C’ye çıkarılmasıyla karbonlu malzeme toplam kütlesinin %12’sini kaybetmiştir. Bu sonuca göre ikinci ısıtma işlemi (karbonizasyon) sonrasında kararlı karbon malzemenin elde edilebileceği görülmüştür. Bozunmanın ilk aşamasında 125 oC’ye kadar olan ısıtma sırasında yapıda nem olarak tutulan su uzaklaşmış olup, artan sıcaklıkla birlikte oksijenli bileşenlerin de uzaklaşmasıyla az miktarda kütle kaybı gerçekleşmiştir.



Şekil 7.23. Biyokarbon malzemenin ısıl bozunma davranışı

7.4.6. SEM görüntüleri

Biyokarbon malzemenin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için alınan SEM görüntüleri Şekil 7.24'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi biyokarbon malzeme heterojen parçacık boyut dağılımına sahiptir. Buna ek olarak biyokarbon malzemenin parçacık boyutunun karbonlu malzemelerin parçacık boyutundan büyük olduğu görülmektedir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla karbonlu malzemelerde parçacıkların birbirine difüze ederek büyük parçacıklar oluşturmamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.24. Biyokarbon malzemenin SEM görüntüsü a).500x b)1000x

8. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında lignoselülozik içeriğe sahip biyokütleden karbonlu malzemelerin üretilmesi ve geleneksel üretimde kullanılan ticari reçinelere alternatif yenilenebilir kaynak olan biyokütlenin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

İlk olarak sıvı ürün eldesi için mobilya fabrikasından temin edilen kayın ağacı talaşına piroliz işlemi uygulanmış ve ısıl bozunma davranışı incelenmiştir. Literatür taraması sonucu elde edilen TGA sonuçlarına dayanarak en uygun piroliz sıcaklığının 500 °C olduğu görülmüştür. Ardından biyokütle 500 °C de yavaş piroliz işlemine tabi tutulmuş ve karbonlu malzemelerin üretilmesinde kullanılacak olan piroliz sıvı ürünü elde edilmiştir. Kayın ağacı talaşının pirolizi sonucunda %23 sıvı ürün, %25 katı ürün elde edilmiştir. Farklı analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilen piroliz sıvı ürünün fenolik bileşenlerce zengin olduğu, yapısında ayrıca keton, aldehit, -oik asitler ve diğer hidrokarbonların bulunduğu GC-MS kromatogramı ve FT-IR spektroskopisi sonuçları ile desteklenmiştir.

Çalışmanın ikinci adımında piroliz sıvısı ile ticari olarak temin edilen reçinelerin 10 °C/dak ısıtma hızı ve 100 cm³/dak azot akışı ile farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. 300, 400, 500 ve 600°C piroliz sıvı ürünü karbonizasyon verimleri sırasıyla ağırlıkça %13,5, %9, %8,5, %7,7; K1 ve K2 ticari reçineleri için 400, 500, 600 °C'de bu değerler sırasıyla %36,25, %32,83, %29,7 ve %34,58, %26,57, %23 olarak hesaplanmıştır.

Ticari reçine ile birlikte biyokütle pirolitik sıvısının kullanılması sürdürülebilir karbonlu malzeme üretiminde çevre dostu katkı sağlaması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda hazırlanan sıvı ürün-ticari reçine karışımlarına uygulanacak olan karbonizasyon koşulunun belirlenmesi için, farklı sıcaklıklarda elde edilen karbonlu malzemelere karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Ürün özellikleri ve verim hesaplamalarına göre sıvı ürün-ticari reçine karışımlarına uygulanacak olan uygun karbonizasyon sıcaklığının 500 °C olduğu tespit edilmiştir. Farklı oranlarda piroliz sıvı ürünü ve K1, K2 katkı malzemeleri katkılı karışımlar hazırlanmış ve karbonizasyona tabii tutulmuştur. %25, %50, %75 oranlarında K1 ve K2 katkı maddesi içeren KM1, KM2, KM3, KM4, KM5, KM6 örneklerinin karbonizasyon verimleri sırasıyla %20,4, %26,8, %30,6, %13,4, %18,9, %22,2 olarak hesaplanmıştır. Karbonlu malzemelerin karakterizasyonu sonucunda, ağırlıkça % 80'den fazla elementel karbon içerdikleri, oksijenli grupların

yapıda yer aldığı ve amorf karaktere sahip oldukları görülmüştür. Artan karbonizasyon sıcaklığı ile ürünlerin ısı kararlılıklarının arttığı belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, piroliz sıvı ürününün karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonlu malzeme 1000 °C de 2 °C/dak ısıtma hızı, 3 saat bekleme süresi ve 100 cm³/dak azot akışıyla karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlem sonucunda elde edilen biyokarbon malzemesine uygulanan karakterisasyon analizleri sonuçlarına göre ağırlıkça %90'dan fazla karbon içerdiği, fonksiyonel grupların uzaklaştırıldığı ve ısıl dayanımının arttığı belirlenmiştir.

Karbonlu malzemelere uygulanan TGA, FT-IR, XRD, BET, SEM ve elemental analiz sonuçları, piroliz sıvı ürününden üretilen karbonlu malzemelerin alternatif kaynak olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak, çevre dostu ve yenilenebilir kaynak olan biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı ürününden göreceli düşük sıcaklıklarda uygulanan karbonizasyon ile fosil kaynaklardan üretilen karbon malzemelere alternatif ürünler elde edilebileceği belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

Agrawal, M., Choudhury, S., Gruber, K., Simon, F., Fischer, D., Albrecht, V., ... & Ionov, L. (2014). Porous carbon materials for Li–S batteries based on resorcinol–formaldehyde resin with inverse opal structure. *Journal of Power Sources*, 261, 363-370.

Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B. (2010). Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, 110(1), 132-145.

Ambroz, F., Macdonald, T. J., Martis, V., & Parkin, I. P. (2018). Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods*, 2(11), 1800173.

Apaydın Varol, E. (2007), “Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi”, Doktora Tezi, Kimya Muhendisliği Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir

Apaydın-Varol, E., & Pütün, A. E. (2012). Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 29-36.

Apaydin-Varol, E., Polat, S., & Putun, A. E. (2014). Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate-a TGA-FTIR study. *Thermal Science*, 18(3), 833-842.

Arnold, S., Rodriguez-Urbe, A., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2018). Slow pyrolysis of bio-oil and studies on chemical and physical properties of the resulting new bio-carbon. *Journal of cleaner production*, 172, 2748-2758

Babu, S. S., Möhwald, H., & Nakanishi, T. (2010). Recent progress in morphology control of supramolecular fullerene assemblies and its applications. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4021-4035.

Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.

Basu, P. (2018). Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory. Academic press.

Béguin, F., & Frackowiak, E. (Eds.). (2009). Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems. Crc Press.

Bello, S. A., Agunsoye, J. O., Hassan, S. B., Zebase Kana, M. G., & Raheem, I. A. (2015). Epoxy Resin Based Composites, Mechanical and Tribological Properties: A Review. *Tribology in Industry*, 37(4).

Benaddi, H., Bandosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., Rouzaud, J. N., Legras, D., & Béguin, F. (2000). Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 38(5), 669-674.

Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94.

Carlson, T. R., Vispute, T. P., & Huber, G. W. (2008). Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(5), 397-400.

Carpenter, D., Westover, T. L., Czernik, S., & Jablonski, W. (2014). Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemistry*, 16(2), 384-406.

Chen, Y., Xie, Y., Yan, X., Cohen, M. L., & Zhang, S. (2020). Topological carbon materials: A new perspective. *Physics Reports*.

Chung, D. D. L. (2002). Review graphite. *Journal of materials science*, 37(8), 1475-1489.

Cowlard, F. C., & Lewis, J. C. (1967). Vitreous carbon—A new form of carbon. *Journal of Materials Science*, 2(6), 507-512.

Czernik, S., & Bridgwater, A. V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & fuels*, 18(2), 590-598.

Dutta, S., Bhaumik, A., & Wu, K. C. W. (2014). Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications. *Energy & Environmental Science*, 7(11), 3574-3592.

Elliott, D. C. (2001). Issues in value-added products from biomass (No. PNNL-SA-33613). Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States).

Elliott, D. C. (2004). Biomass, chemicals from (No. PNNL-SA-36685). Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States).

Ensyn, B. O. C. D. D. (2001). The Conversion of Wood and Other Biomass to Bio-Oil. Wilmington, Delaware.

Erdik, E., Düüsmekkalender, F., & Özlö, Y. (1993). Catalyst Activity in the Copper (I) Catalyzed Grignard Coupling with Alkyl Halides Containing β - and γ -Oxygen Functionality. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 23(4), 551-558.

Fengel, D., Przyklenk, M., & Wegener, G. (1983). Hexafluoropropanol as valuable solvent for lignin in UV and IR spectroscopy.

Fischbach, D. B. (1967). Magnetic susceptibility of glassy carbon. *Carbon*, 5(6), 565-570.

Fitzer, E., & Schäfer, W. (1970). The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resins. *Carbon*, 8(3), 353-364.

Friedman, S. H., DeCamp, D. L., Sijbesma, R. P., Srdanov, G., Wudl, F., & Kenyon, G. L. (1993). Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification. *Journal of the American Chemical Society*, 115(15), 6506-6509.

Gao, Z., Zhang, Y., Song, N., & Li, X. (2017). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Materials Research Letters*, 5(2), 69-88.

Garion, C. (2014). Mechanical properties for reliability analysis of structures in glassy carbon. *World J. Mech.*, 4, 79-89.

Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., & Zboril, R. (2015). Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical reviews*, 115(11), 4744-4822.

Grumbach, M. P., & Martin, R. M. (1996). Phase diagram of carbon at high pressures and temperatures. *Physical review B*, 54(22), 15730.

Guizani, C., Jeguirim, M., Valin, S., Limousy, L., & Salvador, S. (2017). Biomass chars: The effects of pyrolysis conditions on their morphology, structure, chemical properties and reactivity. *Energies*, 10(6), 796.

Haddon, R. C. (1993). The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, 343(1667), 53-62.

Harris, P. J. F. (2004). Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine*, 84(29), 3159-3167.

Hartley, S. M., Sallavanti, R. A., & Sutter, B. (2003). U.S. Patent No. 6,637,877. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nature materials*, 9(11), 868-871.

Hu, X., Nango, K., Bao, L., Li, T., Hasan, M. M., & Li, C. Z. (2019). High yields of solid carbonaceous materials from biomass. *Green Chemistry*, 21(5), 1128-1140.)

Inagaki, M., & Kang, F. (2014). *Materials science and engineering of carbon: fundamentals*. Butterworth-Heinemann.

Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W., Yarmo, M. A., & Hin, T. Y. Y. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(8), 5910-5923.

Jacobsson, S., & Johnson, A. (2000). The diffusion of renewable energy technology: an analytical framework and key issues for research. *Energy policy*, 28(9), 625-640.

Jankowska, H., Swiatkowski, A., Świątkowski, A., & Choma, J. (1991). *Active carbon*. Ellis Horwood Limited.

Jenkins, G. M., Jenkins, A., & Kawamura, K. (1976). *Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char*. Cambridge University Press.

Jurkiewicz, K., Pawlyta, M., Zygałło, D., Chrobak, D., Duber, S., Wrzałik, R., ... & Burian, A. (2018). Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure–mechanical properties. *Journal of materials science*, 53(5), 3509-3523

Kaltschmitt, M. (2019). *Renewable Energy from Biomass: Introduction*. Springer New York.

Kaneko, S., Aono, M., Pruna, A., Can, M., Mele, P., Ertugrul, M., & Endo, T. 2017. Carbon Related Materials. Commemoration for Nobel Laureate Professor Suzuki Special Symposium.

Kılıç, M., *Biyokütle Esaslı Karbon Köpük Üretimi Ve Karakterizasyonu*, Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2015.

Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., ... & Hong, B. H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *nature*, 457(7230), 706-710.

Kim, Y., Cook, S., Tuladhar, S. M., Choulis, S. A., Nelson, J., Durrant, J. R., ... & Ree, M. (2011). A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. In *Materials For Sustainable Energy: A*

Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group (pp. 63-69).

Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials (p. 992).

Ko, T. H., Kuo, W. S., & Chang, Y. H. (2001). Microstructural changes of phenolic resin during pyrolysis. *Journal of applied polymer science*, 81(5), 1084-1089.

Kreupl, F. (2011). Carbon-based materials as key-enabler for “more than moore”. *MRS Online Proceedings Library*, 1303(1), 57-62.

Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C 60: buckminsterfullerene. *nature*, 318(6042), 162-163.

Kumar, A., & Verma, A. (2021). Optimal techno-economic sizing of a solar-biomass-battery hybrid system for off-setting dependency on diesel generators for microgrid facilities. *Journal of Energy Storage*, 36, 102251.

Lei, C., Amini, N., Markoulidis, F., Wilson, P., Tennison, S., & Lekakou, C. (2013). Activated carbon from phenolic resin with controlled mesoporosity for an electric double-layer capacitor (EDLC). *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19), 6037-6042.

Lentz, C. M., Samuel, B. A., Foley, H. C., Haque, M. A., & Li, T. (2010). Synthesis and characterization of glassy carbon nanowires. *Journal of Nanomaterials*, 41.

Li, B., & Zhong, W. H. (2011). Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *Journal of materials science*, 46(17), 5595-5614.

Liu, C., Wang, H., Karim, A. M., Sun, J., & Wang, Y. (2014). Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7594-7623.

Liu, Y., Wang, G., Huang, Q., Guo, L., & Chen, X. (2012). Structural and electronic properties of T graphene: a two-dimensional carbon allotrope with tetrarings. *Physical review letters*, 108(22), 225505.

Liu, Y., Zwingmann, B., & Schlaich, M. (2015). Carbon fiber reinforced polymer for cable structures—A review. *Polymers*, 7(10), 2078-2099.

McCarthy, J. L., & Islam, A. (2000). Lignin chemistry, technology, and utilization: a brief history.

McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, 83(1), 47-54.

Meier, U. (1995). Strengthening of structures using carbon fibre/epoxy composites. *Construction and building materials*, 9(6), 341-351.

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

Mos, M., Banks, S. W., Nowakowski, D. J., Robson, P. R. H., Bridgwater, A. V., & Donnison, I. S. (2013). Impact of *Miscanthus x giganteus* senescence times on fast pyrolysis bio-oil quality. *Bioresource technology*, 129, 335-342.

Mukhopadhyay, K., & Sharon, M. (1997). Glassy carbon from camphor—a natural source. *Materials chemistry and physics*, 49(2), 105-109.

Mullen, C. A., & Boateng, A. A. (2008). Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops. *Energy & fuels*, 22(3), 2104-2109.

Newell, R., Raimi, D., & Aldana, G. (2019). Global Energy Outlook 2019: The Next Generation of Energy. Resources for the Future, 8-19.

Oleszek, S., Grabda, M., Nwodo, A., Nakamura, T., & Buekens, A. (2019, March). A synthesis of vitreous carbon from bromine flame retarded high impact polystyrene. In *2019 Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET)* (pp. 1-4). IEEE.

Olszówka-Myalska, A., Myalski, J., & Botor-Probierz, A. (2010). Microstructural Characteristics of an AZ91 Matrix-Glassy Carbon Particle Composite. *Advanced Engineering Materials*, 12(7), 609-616.

Özsin, G. (2017). Farklı organik atıklardan zift esaslı karbon fiber üretimi ve karakterizasyonu. Doktora tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü

Özsin, G., Kılıç, M., Apaydin-Varol, E., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2020). A thermo-kinetic study on co-pyrolysis of oil shale and polyethylene terephthalate using TGA/FT-IR. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(11), 1888-1898

Peacocke, G. V. C., Russell, P. A., Jenkins, J. D., & Bridgwater, A. V. (1994). Physical properties of flash pyrolysis liquids. *Biomass and Bioenergy*, 7(1-6), 169-177.

Pramanick, B., Vazquez-Pinon, M., Torres-Castro, A., Martinez-Chapaa, S. O., & Madou, M. (2018). Effect of pyrolysis process parameters on electrical, physical, chemical and electro-chemical properties of SU-8-derived carbon structures fabricated using the C-MEMS process. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9669-9682

Quosai, P., Anstey, A., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2018). Characterization of biocarbon generated by high-and low-temperature pyrolysis of soy hulls and coffee chaff: For polymer composite applications. *Royal Society open science*, 5(8), 171970.

Rago, Y. P., Mohee, R., & Surroop, D. (2018). A review of thermochemical technologies for the conversion of waste biomass to biofuel and energy in developing countries. *The Nexus: Energy, Environment and Climate Change*, 127-143.

Randviir, E. P., Brownson, D. A., & Banks, C. E. (2014). A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9), 426-432.

Ray, S. (2015). Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials. William Andrew.

Rowell, R. (1984). The chemistry of solid wood. The chemistry of solid wood.

Runkel, R. O., & Witt, H. (1953). Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 11(12), 457-461.

Saraçoğlu, D.E., Kayın Ağacı Talaşının Hızlı Pirolizinden Elde Edilen Sıvı Ürünün Metal Yüklü Modifiye Zeolitlerle İyileştirilmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2016.

Saraçoğlu, E., Uzun, B. B., & Apaydın-Varol, E. (2017). *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.

Schlange, A., Dos Santos, A. R., Kunz, U., & Turek, T. (2011). Continuous preparation of carbon-nanotube-supported platinum catalysts in a flow reactor directly heated by electric current. *Beilstein journal of organic chemistry*, 7(1), 1412-1420.

Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., & Bhowmick, A. K. (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in polymer science*, 36(5), 638-670.

Sharma, R. K., Hajaligol, M. R., Martoglio Smith, P. A., Wooten, J. B., & Baliga, V. (2000). Characterization of char from pyrolysis of chlorogenic acid. *Energy & fuels*, 14(5), 1083-1093.

Shi, K., Yan, J., Lester, E., & Wu, T. (2014). Catalyst-free synthesis of multiwalled carbon nanotubes via microwave-induced processing of biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(39), 15012-15019.

Shirafuji, J., & Sugino, T. (1996). Electrical properties of diamond surfaces. *Diamond and related materials*, 5(6-8), 706-713.

Smith, B.C. (1996), *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*,

Soltes, E. J., & Elder, T. J. (2018). Pyrolysis. In *Organic chemicals from biomass* (pp. 63-99). CRC Press.

- Sprenger, S. (2013). Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(3), 1421-1428.
- Stanley, J., Klawitter, J., & More, R. (2008). Replacing joints with pyrolytic carbon. In *Joint replacement technology* (pp. 631-656). Woodhead Publishing.
- Şenacay, N. Piroliz Sıvı Ürününden Biyo-Zift Eldesi Ve Karakterizasyonu, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- Teng, H., & Wang, S. C. (2000). Preparation of porous carbons from phenol–formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon*, 38(6), 817-824.
- Thrower, P. A. (1987). Chemistry and physics of carbon: A series of advances. Volume 20.
- Tkemaladze, G.S., Makhashvili, K.A., 2016. Climate changes and photosynthesis. *Ann. Agrar. Sci.* 14(2), 119-126.
- Tursi, A. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962.
- Verma, M., Godbout, S., Brar, S. K., Solomatnikova, O., Lemay, S. P., & Larouche, J. P. (2012). Biofuels production from biomass by thermochemical conversion technologies. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012.
- Wang, X., Scandolo, S., & Car, R. (2005). Carbon phase diagram from ab initio molecular dynamics. *Physical review letters*, 95(18), 185701.
- Xiu, S., Rojanala, H. K., Shahbazi, A., Fini, E. H., & Wang, L. (2012). Pyrolysis and combustion characteristics of Bio-oil from swine manure. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 107(2), 823-829.
- Yu, J., Sun, L., Berruoco, C., Fidalgo, B., Paterson, N., & Millan, M. (2018). Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130, 127-134.
- Zeng, K., Gauthier, D., Li, R., & Flamant, G. (2015). Solar pyrolysis of beech wood: Effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition. *Energy*, 93, 1648-1657.
- Zhang, J., & Zhang, X. (2019). The thermochemical conversion of biomass into biofuels. In *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy* (pp. 327-368). Woodhead Publishing.
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.

Zhang, M., Chen, H. P., Gao, Y., Yang, H. P., Wang, X. H., & Zhang, S. H. (2010). Experimental study on bio-oil pyrolysis/gasification. *BioResources*, 5(1), 135-146.

Zhang, R. S., & Jiang, J. W. (2019). The art of designing carbon allotropes. *Frontiers of Physics*, 14(1), 1-17.

Zhang, Z., Zhu, M., & Zhang, D. (2018). A Thermogravimetric study of the characteristics of pyrolysis of cellulose isolated from selected biomass. *Applied Energy*, 220, 87-93.

Zhao, Z., Wang, E. F., Yan, H., Kono, Y., Wen, B., Bai, L., & Shen, G. (2015). Nanoarchitected materials composed of fullerene-like spheroids and disordered graphene layers with tunable mechanical properties. *Nature communications*, 6(1), 1-10.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Azar Aliyev
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı :
E-Posta :
Orcid :

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2013-2017, Bakü Devlet Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü -Lisans eğitimi.
- 2017-2018, Kimyacı: “Gilan Quba Canning Factory” LLC
- 2018-2021, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği anabilim dalı, Kimyasal Teknolojiler bilim dalı - Yüksek Lisans eğitimi.

Bilimsel Faaliyetleri:

Bildiri: 2021- 3rd Bioenergy Studies Symposium