

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

KARBON KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Adife Şeyda YARGIÇ

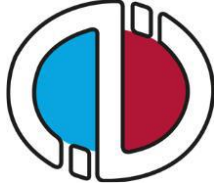
Doktora Tezi

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

BİLECİK, 2017

Ref. No: 10160337



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

KARBON KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

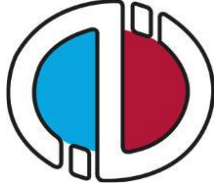
Adife Şeyda YARGIÇ

Doktora Tezi

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

BİLECİK, 2017



ANADOLU UNIVERSITY



**BİLECİK SEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF
CARBON FOAM**

**Adife Şeyda YARGIÇ
Doktoral Thesis**

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

BİLECİK, 2017



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 28/06/2017 tarih ve 33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/07/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Adife Şeyda YARGIÇ'ın, "Karbon Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

ÜYE

: Doç. Dr. Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ

ÜYE

: Doç. Dr. Murat ERDEM

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... tarih ve sayılı kararı.
İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam boyunca yardımını ve desteğini esirgemeyen, gereken tüm olanakları sağlayan, bilgi birikimlerini paylaşarak bana yol gösteren, çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY'a,

Çalışmalarım sırasında bilgi ve görüşlerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e ve Doç. Dr. Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ'a,

Karakterizasyon çalışmaları aşamasında desteklerini esirgemeyen Uzm. Dr. Özge GÖKMEN, Yrd. Doç. Dr. Sinan TEMEL, Yrd. Doç. Dr. Veli ŞİMŞEK'e, Yard. Doç. Dr. Murat KILIÇ'a, Arş. Gör. Emre SÖNMEZ'e,

Her konuda manevi desteğini esirgemeyen, en zor anlarımda hep yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN'e, Uzm. Elif YAMAN'a, Arş. Gör. Sahra DANDIL'a, Uzm. Gamze GÜNDÜZ MERİÇ'e ve Uzm. Derya ULUĞ'a,

Yaşamım boyunca her konuda bana güvenen ve destek veren aileme ve desteklerini esirgemeyen YARGIÇ ailesine,

Her zaman desteği ile yanımda olan değerli eşim Alper YARGIÇ'a ve hayatıma anlam kazandıran minik kızım Yağmur Gökçe YARGIÇ'a,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Adife Şeyda Yargıç

Temmuz,2017

ÖZET

Bu çalışmada, iki farklı yöntem kullanılarak biyokütleden karbon köpük üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde biyokütlenin solvolitik sıvılaştırılması, ikinci bölümünde ise biyoziftin yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe köpükleştirilmesi incelenmiştir. Solvolitik sıvılaştırma yönteminde, biyokütle:reaktif oranı (1:3 ve 1:5), reaktif türü (fenol ve fenol+katran karışımı) ve yüzey aktif madde miktarının etkisi incelenmiştir. Reaktif türü etkisinin incelenmesi amacıyla, farklı biyokütlelerin (ladın talaşı ve ceviz kabuğu) yavaş pirolizinden sıvı ürünler elde edilmiş ve solvolitik sıvılaştırma reaksiyonunda kullanılmıştır. İkinci yöntemde ise, sıvı ürünlerden vakumlu distilasyon yöntemiyle biyozift üretilerek yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe karbon köpük başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen köpüklerin yapısının potasyum hidroksit aktivasyonu ile değişimi araştırılmıştır. Üretilen karbon köpüklerin karakterizasyonu için elementel analiz, termogravimetrik analiz, x-ışını kırınım, azot sorpsiyon ve taramalı elektron mikroskopi gibi yöntemler kullanılmış, ayrıca basma dayanımı, yoğunluk ve ısı iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürde belirtilen zift esaslı ve reçine köpük esaslı karbon köpüklerin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Fosil yakıt türevli ziftlerden karbon köpük üretiminin yüksek basınç ve yüksek sıcaklık uygulamalarını gerektirdiği göz önüne alınırsa, biyokütlenin sıvılaştırılması ve pirolizi ile daha kolay ve daha ekonomik yöntemlerle ayarlanabilir yapısal özelliklere sahip karbon köpük elde edilebileceği öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle; Biyozift; Karbon Köpük; Piroliz; Solvoliz Sıvılaştırma.

ABSTRACT

In this study, carbon foam production from biomass was carried out using two different methods. In the first part of the study, solvolytic liquefaction of biomass was investigated, and in the second part, foaming of biopitch in a high temperature/pressure reactor was examined. In the solvolytic liquidation process, the effects of the biomass:solvent ratio (1:3 and 1:5), solvent type (phenol and phenol+tar mixture) and surfactant amount were studied. To investigate the solvent type effect, liquid products were obtained from slow pyrolysis of different biomass (spruce sawdust and walnut shell) and used in the solvolytic liquefaction reaction. In the second method, biopitch was produced from liquid products by vacuum distillation method and used as carbon foam precursor in high temperature/pressure reactor. Besides, the structures of the foams produced in the high temperature/pressure reactor were investigated by means of potassium hydroxide activation. Methods such as elemental analysis, thermogravimetric analysis, x-ray diffraction, nitrogen sorption and scanning electron microscopy were used for the characterization of carbon foams, compression strength, density and thermal conductivity measurements were also performed. The results were compared with those of the pitch-based and resin-based carbon foams specified in the literature. Given the fact that carbon foam production from fossil fuel-derived pitches requires high pressure and high temperature applications, it is predicted that carbon foam with adjustable structural properties can be obtained by means of liquefaction and pyrolysis of the biomass through easier and more economical methods.

Keywords: Biomass; Biopitch; Carbon Foam; Pyrolysis; Solvolysis Liquefaction.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY FORMU

TEŞEKKÜR

ÖZET

i

ABSTRACT

ii

İÇİNDEKİLER

iii

ŞEKİLLER DİZİNİ

vii

ÇİZELGELER DİZİNİ

xii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

xv

1. GİRİŞ

1

2. BİYOKÜTLE

4

2.1. Selüloz 5

2.2. Hemiselüloz 5

2.3. Lignin 6

2.4. İnorganik Mineraller 7

2.5. Organik Ekstraktifler 7

3. BİYOKÜTLENİN TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜMÜ

8

3.1. Piroliz 9

3.1.1. Pirolizi etkileyen parametreler 9

3.1.2. Birincil ve ikincil piroliz ürünleri 11

3.1.3. Katran ve zift 12

3.2. Solvoliz Sıvılaştırma Reaksiyonu 16

3.2.1. Biyokütlenin fenolleştirilmesi (phenolation) ve reçineleştirilmesi 19

4. KARBON VE KARBON KÖPÜK

28

4.1. Allotropi 29

4.2. Karbon Köpük..... 34

5. KARBON KÖPÜK ÜRETİMİ İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YAPILMIŞ

OLAN ÇALIŞMALAR

41

5.1. Petrol ve Kömür Katran Ziftlerinin Kullanıldığı Çalışmalar..... 43

5.2. Lignoselülozik Malzemelerin Kullanıldığı Çalışmalar 56

6. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN ANALİTİK YÖNTEMLER	65
6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	65
6.2. Elementel Analiz.....	66
6.3. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	66
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Analizi ve Enerji Saçınımlı X-Işınları (EDX) Tekniği ile Elementel Analiz	67
6.5. Nükleer Manyetik Rezonans (¹ H-NMR) Spektroskopisi	67
6.6. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC/MS)	68
6.7. X-ışını Kırınım Difraktometresi (XRD) ile Kristal Yapı Tayini	69
6.8. Helyum Gaz Piknometresi.....	69
6.9. Basma Dayanımı	70
6.10. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizi.....	70
7. MATERYAL VE METOTLAR	72
7.1. Hammadde Temini ve Karakterizasyonu	72
7.1.1. Boyut küçültme ve parçacık boyut analizi.....	72
7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini.....	72
7.1.3. Nem miktar tayini.....	73
7.1.4. Kül miktar tayini	73
7.1.5. Uçucu madde miktar tayini.....	73
7.1.6. Sabit karbon miktarı	74
7.1.7. Holoselüloz miktar tayini	74
7.1.8. Ekstraktif miktar tayini	74
7.1.9. Hemiselüloz miktar tayini.....	75
7.1.10. Lignin miktar tayini.....	75
7.1.11. Selüloz miktarı tayini.....	76
7.1.12. Termogravimetrik analiz.....	76
7.1.13. Elementel analiz	76
7.1.14. FT-IR analizi	77
7.2. Piroliz Deneyleri.....	77
7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu	78
7.3.1. ¹ H-NMR analizi	79
7.3.2. FT-IR analizi	79

7.3.3. Elementel analiz	79
7.3.4. GC/MS analizi.....	79
7.4. Biyokütlenin Solvolitik Sıvılaştırılması İle Karbon Köpük Üretimi	79
7.4.1. Biyokütlenin fenol kullanılarak solvolitik sıvılaştırılması	80
7.4.2. Biyokütlenin fenol ve katran karışımı kullanılarak solvolitik sıvılaştırılması.....	82
7.4.3. Biyokütlenin fenol ve katran kullanılarak solvolitik sıvılaştırılmasında yüzey aktif madde etkisi.....	84
7.5. Katrandan Biyozift Üretilmesi İle Karbon Köpük Üretimi	85
7.5.1. Biyozift üretimi.....	85
7.5.2. Yüksek basınç/sıcaklık reaktörü ile biyoziftten karbon köpük üretimi...	86
7.5.3. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen karbon köpüklerin kimyasal aktivasyonu	89
7.6. Karbon Köpüklerin Karakterizasyonu	91
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	93
8.1. Hammaddelerin Analiz Sonuçları.....	93
8.2. Piroliz Sonuçları.....	100
8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu	101
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR sonuçları.....	101
8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları.....	103
8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları.....	104
8.3.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin GC/MS Kromatogramları.....	105
8.4. Biyokütlenin Solvolitik Sıvılaştırılması ile Elde Edilen Köpüklerin Karakterizasyonu	106
8.4.1. TG ve DTG analizi.....	106
8.4.2. Elementel analiz	116
8.4.3. SEM analizi	118
8.4.4. XRD analizi	136
8.4.5. Azot sorpsiyon analizi	146
8.4.6. Basma dayanımı, yoğunluk ve porozite ölçümü.....	155
8.5. Solvolitik Sıvılaştırma Yöntemi ile Karbon Köpük Üretimi Mekanizma Analizi	159

8.6. Katrandan Üretilen Biyoziftin Karakterizasyonu	160
8.7. Yüksek Basınç/Sıcaklık Reaktörü ile Biyoziftten Üretilen Karbon Köpüklerin Karakterizasyonu	165
8.7.1. Elementel analiz	165
8.7.2. SEM analizi	166
8.7.3. XRD analizi	170
8.7.4. Azot sorpsiyon analizi	172
8.7.5. Basma dayanımı, yoğunluk ve porozite ölçümü.....	175
8.8. Yüksek Sıcaklık/Basınç Reaktöründe Karbon Köpük Üretimi Mekanizma Analizi	176
8.9. Isıl İletkenlik Ölçümü.....	178
9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	181
KAYNAKLAR	188
EK-1: a) Ladin talaşı ve b) ceviz kabuğu FT-IR spektrumları.	206
EK-2: a) Ladin talaşının ve b) ceviz kabuğunun 400 °C'deki katranlarının FT-IR spektrumları.	207
EK-3: Farklı biyokütlelerden elde edilen katranların GC/MS sonuçları. (L: ladin talaşı, C: ceviz kabuğu).	208
EK 4: a) Hegzagonal karbon (Lipson & Stokes, 1942), b) ortorombik grafit (Fayos, 1999) ve c) hegzagonal grafit (Hull, 1926) XRD desenleri.	212
EK-5: Biyoziftlerin FT-IR spektrumları (T=250 °C, P=50mbar, t=24 saat)	213
ÖZGEÇMİŞ	214

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Karbon köpük üretimi için temel akış diyagramı.	3
Şekil 2.1. Biyokütlenin temel bileşenleri.	4
Şekil 2.2. Selülozun kimyasal yapısı.	5
Şekil 2.3. Hemiselülozun kimyasal yapısı.	6
Şekil 2.4. Avrupa kayınından (<i>Fagus Sylvatica</i>) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı.	7
Şekil 3.1. Biyokütlenin sıvılaştırılması için gerçekleştirilen biyorafineri süreci.	8
Şekil 3.2. Biyoziftin temel fonksiyonel gruplarının gösterildiği model yapısı.	15
Şekil 3.3. Sıvılaştırılmış biyokütlenin uygulama alanları.	19
Şekil 3.4. Ligninin model bileşenlerinin fenolleştirilmesi.	20
Şekil 3.5. Novolak ve Resol türü reçinelerin üretimi.	21
Şekil 3.6. Fenol formaldehit kondenzasyon reaksiyonu ile novolak reçinesi üretimi. ...	22
Şekil 3.7. Fenol formaldehit kondenzasyon reaksiyonu ile resol reçinesi üretimi.	23
Şekil 3.8. Fenolik reçinelerdeki ağ yapısının oluşum şeması.	23
Şekil 3.9. a) gayakol, b) koniferil alkol ve c) vanilin kimyasal yapısı.	25
Şekil 3.10. Gayasil gliserol- gayasil eter (GG) parçalanma reaksiyonları ve gayakol ile fenol ve formaldehitin reaksiyonunun şeması.	26
Şekil 3.11. Hidroksimetil furfural kimyasal yapısı.	26
Şekil 4.1. Karbonun sekiz allotropu: a) elmas, b) grafit, c) lonsdaleite, d) C ₆₀ (buckminsterfullerene veya buckyball), e) C ₅₄₀ , c) C ₇₀ , g) Amorf karbon ve h) tek duvarlı karbon nanotüp veya buckytube.	30
Şekil 4.2. Bourrat'ın şeklinden uyarlanan karbon allotropları.	30
Şekil 4.3. Karbonun teorik faz diyagramı.	32
Şekil 4.4. İzotropik ve grafitize edilebilen karbonlar için Franklin modelleri: (a) grafitize edilemeyen (izotropik), (b) kısmen grafitize edilebilen, (c) grafitize edilen.	37
Şekil 4.5. Organik maddelerin karbonizasyon ve grafitizasyon süreçleri.	37
Şekil 4.6. Karbon köpük üretimi için şablon yöntemi şeması.	39
Şekil 5.1. (a) HNO ₃ ve (b) H ₂ SO ₄ ile modifiye edilen ziftlerden türetilen karbon köpüklerin SEM görüntüleri, (c) aktivasyondan önceki ve (d) sonraki karbon köpüklerin görüntüleri.	51

Şekil 5.2. CF0 ve CF1 serilerinin SEM görüntüleri.	53
Şekil 5.3. PMP ve AR başlangıç hammaddelerinden 500 °C’de farklı basınçlarda elde edilen köpüklerin SEM görüntüleri.	55
Şekil 5.4. a) Huş ağacından karbon köpük hazırlanmasında kullanılan yöntemin akış diyagramı; b) sıvılaştırılmış huş ağacı esslı reçine köpük; c) 400 °C’de karbonize edilen karbon köpük; d) 800 °C’de aktive edilen karbon köpük.	59
Şekil 6.1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde elde edilen izoterm çeşitleri.	71
Şekil 7.1. Yavaş piroliz deney düzeneği.	78
Şekil 7.2. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile karbon köpük üretimi akış diyagramı.	81
Şekil 7.3. Biyokütle:reaktif =1:3 için reçine köpük ve aktive karbon köpük görüntüleri.	83
Şekil 7.4. Biyokütle:reaktif =1:5 için reçine köpük ve aktive karbon köpük görüntüleri.	84
Şekil 7.5. Katrandan biyozift üretim akış diyagramı ve deney düzeneği.	86
Şekil 7.6. Yüksek sıcaklık/basınç reaktörü.	86
Şekil 7.7. Yüksek basınç/sıcaklık reaktörü ile biyoziftten karbon köpük üretimi akış diyagramı.	88
Şekil 7.8. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen a) yarı mamul ve b) karbonize karbon köpük görüntüleri.	89
Şekil 8.1. Ladin talaşının termogravimetrik analizi.	95
Şekil 8.2. Ceviz kabuğunun termogravimetrik analizi.	95
Şekil 8.3. Ladin talaşının SEM görüntüsü a) 500x, b) 1000x ve c) EDX sonucu.	98
Şekil 8.4. Ceviz kabuğunun SEM görüntüsü a) 2000x, b) 5000x ve c) EDX sonucu.	99
Şekil 8.5. Ladin talaşı için sıcaklığın ürün dağılımına olan etkisi.	100
Şekil 8.6. Ceviz kabuğu için sıcaklığın ürün dağılımına olan etkisi.	100
Şekil 8.7. 400 °C sıcaklıktaki katranların GC/MS kromatogramları: a) ladin talaşı ve b) ceviz kabuğu.	105
Şekil 8.8. B:F=1:3 için ladin talaşı reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (reaktif oranı etkisi).	107
Şekil 8.9. B:F=1:5 için ladin talaşı reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (reaktif oranı etkisi).	108

Şekil 8.10. B:F=1:3 için ceviz kabuğu reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (reaktif oranı etkisi).	108
Şekil 8.11. B:F=1:5 için ceviz kabuğu reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (reaktif oranı etkisi).	109
Şekil 8.12. Ladin talaşı reçine köpüğü için TG ve DTG eğrileri (B:R=1:3, katran etkisi).	111
Şekil 8.13. Ladin talaşı reçine köpüğü için TG ve DTG eğrileri (B:R=1:5, katran etkisi).	111
Şekil 8.14. Ceviz kabuğu reçine köpüğü için TG ve DTG eğrileri (B:R=1:3, katran etkisi).	112
Şekil 8.15. Ceviz kabuğu reçine köpüğü için TG ve DTG eğrileri (B:R=1:5, katran etkisi).	112
Şekil 8.16. B:R=1:3 için ladin talaşı reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (yüzey aktif madde etkisi).	114
Şekil 8.17. B:R=1:5 için ladin talaşı reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (yüzey aktif madde etkisi).	114
Şekil 8.18. B:R=1:3 için ceviz kabuğu reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (yüzey aktif madde etkisi).	115
Şekil 8.19. B:R=1:5 için ceviz kabuğu reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (yüzey aktif madde etkisi).	115
Şekil 8.20. Karbon köpük hücre yapısı.	118
Şekil 8.21. B:F=1:3 için ladin talaşından üretilen a) RL ve b) RL-A SEM görüntüleri.	120
Şekil 8.22. B:F=1:5 için ladin talaşından üretilen a) RL ve b) RL-A SEM görüntüleri.	121
Şekil 8.23. B:F=1:3 için ceviz kabuğundan üretilen a) RC ve b) RC-A SEM görüntüleri.	122
Şekil 8.24. B:F=1:5 için ceviz kabuğundan üretilen a) RC ve b) RC-A SEM görüntüleri.	123
Şekil 8.25. B:R=1:3 için ladin talaşından üretilen a) RLT ve b) RLT-A SEM görüntüleri (katran etkisi).	126

Şekil 8.26. B:R=1:5 için ladin talaşından üretilen a) RLT ve b) RLT-A SEM görüntüleri (katran etkisi).	127
Şekil 8.27. B:R=1:3 için ceviz kabuğundan üretilen a) RCT ve b) RCT-A SEM görüntüleri (katran etkisi).	128
Şekil 8.28. B:R=1:5 için ceviz kabuğundan üretilen a) RCT ve b) RCT-A SEM görüntüleri (katran etkisi).	129
Şekil 8.29. B:R=1:3 için ladin talaşından üretilen a) RLT-%25 ve b) RLT-%25-A SEM görüntüleri (yüzey aktif madde etkisi).	132
Şekil 8.30. B:R=1:5 için ladin talaşından üretilen a) RLT-%25 ve b) RLT-%25-A SEM görüntüleri (yüzey aktif madde etkisi).	133
Şekil 8.31. B:R=1:3 için ceviz kabuğundan üretilen a) RCT-%25 ve b) RCT-%25-A SEM görüntüleri (yüzey aktif madde etkisi).	134
Şekil 8.32. B:R=1:5 için ceviz kabuğundan üretilen a) RCT-%25 ve b) RCT-%25-A SEM görüntüleri (yüzey aktif madde etkisi).	135
Şekil 8.33. Ladin talaşı için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:F=1:3 ve b) B:F=1:5 (reaktif oranı etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).	138
Şekil 8.34. Ceviz kabuğu için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:F=1:3 ve b) B:F=1:5 (reaktif oranı etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).	139
Şekil 8.35. Ladin talaşı için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (katran etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).	141
Şekil 8.36. Ceviz kabuğu için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (katran etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).	142
Şekil 8.37. Ladin talaşı için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (yüzey aktif madde etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).	144
Şekil 8.38. Ceviz kabuğu için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (yüzey aktif madde etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).	146

Şekil 8.39. Karbon köpüklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri: a) B:F=1:3 ve b) B:F=1:5 (reaktif oranı etkisi).	148
Şekil 8.40. Karbon köpüklerin gözenek boyut dağılımı grafikleri (reaktif oranı etkisi).	149
Şekil 8.41. Karbon köpüklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (katran etkisi).	151
Şekil 8.42. Karbon köpüklerin gözenek boyut dağılımı grafikleri (katran etkisi).	152
Şekil 8.43. Karbon köpüklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri: a) R=1:3 ve b) B:R=1:5 (yüzey aktif madde etkisi).	153
Şekil 8.44. Karbon köpüklerin gözenek boyut dağılımı grafikleri (yüzey aktif madde etkisi).	154
Şekil 8.45. Karbon köpüklerin oluşum mekanizması.	159
Şekil 8.46. Azot ortamında L-P50-250°C-24h ziftinin TG/DTG eğrileri.	164
Şekil 8.47. Azot ortamında C-P50-250°C-24h ziftinin TG/DTG eğrileri.	165
Şekil 8.48. a) CF-L-10-450 ve b) CF-L-10-450-KOH köpüklerinin SEM görüntüleri.	167
Şekil 8.49. a) CF-C-10-450 ve b) CF-C-10-450-KOH köpüklerinin SEM görüntüleri.	168
Şekil 8.50. Karbon köpüğün karakter ize edilmesinde kullanılan terminoloji.	170
Şekil 8.51. Ladin talaşı ziftinden 450 °C’de üretilen köpüklerin x-ışını kırınım deseni (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).	171
Şekil 8.52. Ceviz kabuğu ziftinden 450 °C’de üretilen köpüklerin x-ışını kırınım deseni (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).	171
Şekil 8.53. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen karbon köpüklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri: a) aktive edilmeyen ve b) KOH ile aktive edilen.	173
Şekil 8.54. 450 °C’de üretilen karbon köpüklerin gözenek boyut dağılımı grafikleri: a) CF-L-10-450, b) CF-L-10-450 KOH, c) CF-C-10-450, d) CF-C-10-450-KOH... ..	174
Şekil 8.55. Yüksek sıcaklık/basınç reaktörü köpükleşme mekanizması.	177
Şekil 8.56. a) Grafit köpüğün SEM görüntüsü, b) eriyen zift içindeki kabarcıkların birleşmesi.	178

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Solvoliz reaksiyonunda etkili olan parametreler.....	18
Çizelge 4.1. EG, GNP ve grafenin yapısal karakterizasyonu.	33
Çizelge 5.1. Karbon köpüğün uygulama alanları.	42
Çizelge 5.2. Mezofaz ziftlerin özellikleri.	44
Çizelge 5.3. Farklı miktarda kil eklenmesiyle elde edilen karbon köpüklerin özellikleri.	45
Çizelge 5.4. Modifiye edilen ziflerin ve buhar aktivasyonundan önce ve sonra elde edilen karbon köpüklerin elementel analizleri.	51
Çizelge 5.5. Buhar aktivasyonundan önce ve sonra elde edilen karbon köpüklerin yapısal parametreleri.	52
Çizelge 5.6. Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen köpüklerin özellikleri. ...	64
Çizelge 8.1. Hammaddelerin elementel, kısa ve bileşen analizi sonuçları.	94
Çizelge 8.2. Hammaddelerin FT-IR sonuçları.	97
Çizelge 8.3. Katranların ¹ H-NMR sonuçları.	102
Çizelge 8.4. 400 °C’de elde edilen katranların FT-IR sonuçları ve fonksiyonel grupları.	103
Çizelge 8.5. 400 °C’de elde edilen katranların elementel analiz sonuçları ve ısı değerleri.	104
Çizelge 8.6. Reçine köpüklerin ısı bozunma parametreleri (reaktif oranı etkisi).	107
Çizelge 8.7. Katran kullanılarak üretilen reçine köpüklerin ısı bozunma parametreleri (katran etkisi).	110
Çizelge 8.8. Reçine köpüklerin ısı bozunma parametreleri (yüzey aktif madde etkisi).	113
Çizelge 8.9. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen ve aktive edilen köpüklerin elementel analizi (reaktif oranı etkisi).	116
Çizelge 8.10. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen ve aktive edilen köpüklerin elementel analizi (katran etkisi).	117
Çizelge 8.11. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen ve aktive edilen köpüklerin elementel analizi (yüzey aktif madde etkisi).....	117

Çizelge 8.12. Ladin talaşından üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (reaktif oranı etkisi).....	137
Çizelge 8.13. Ceviz kabuğundan üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (reaktif oranı etkisi).....	138
Çizelge 8.14. Ladin talaşından üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (katran etkisi).	140
Çizelge 8.15. Ceviz kabuğundan üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (katran etkisi).	143
Çizelge 8.16. Ladin talaşından üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (yüzey aktif madde etkisi).	143
Çizelge 8.17. Ceviz kabuğundan üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (yüzey aktif madde etkisi).	145
Çizelge 8.18. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri (reaktif oranı etkisi).....	147
Çizelge 8.19. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri (katran etkisi).	150
Çizelge 8.20. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile katran kullanılarak üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri (yüzey aktif madde etkisi).....	154
Çizelge 8.21. Karbon köpüklerin basma dayanım, yoğunluk ve porozite değerleri (reaktif oranı etkisi).	155
Çizelge 8.22. Literatürdeki karbon köpüklerin basma dayanımları.	156
Çizelge 8.23. Karbon köpüklerin basma dayanım, yoğunluk ve porozite değerleri (katran etkisi).	157
Çizelge 8.24. Karbon köpüklerin basma dayanım, yoğunluk ve porozite değerleri (yüzey aktif madde etkisi).	158
Çizelge 8.25. Biyozift özellikleri (T=250 °C, P=50mbar, t=24 saat).....	160
Çizelge 8.26. Literatürde yer alan farklı ziftlerin özellikleri.	162
Çizelge 8.27. Elde edilen biyoziftlerin yapısındaki fonksiyonel gruplar.	163
Çizelge 8.28. Biyoziftlerin ısıl bozunma parametreleri.	165
Çizelge 8.8.29. 450 °C'de ve 10 bar basınçta üretilen karbon köpüklerin elementel analizi.	166
Çizelge 8.30. Zift esaslı karbon köpüklerin XRD parametreleri.	172

Çizelge 8.8.31. 450 °C’de üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri.	174
Çizelge 8.8.32. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe elde edilen karbon köpüklerin basma dayanım, yoğunluk ve porozite değerleri (Zift üretim koşulu P50- 250°C-24h, parr reaktör koşulu 10bar-450°C).....	175
Çizelge 8.33. Literatürdeki karbon köpüklerin basma dayanımları.	176
Çizelge 8.34. Tez çalışmasında üretilen ve literatürde yer alan karbon köpüklerin ısı iletkenlik değerleri.	180



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

AI(%)	: Asetonda çözünmeyen kısım
C _R	: Kalan karbon yüzdesi (%)
d	: Kristal faz içinde bulunan atomik düzlemler arası uzaklık (nm)
D _p	: Parçacık boyutu (mm)
HHV	: Üst ısı değeri (MJ/kg)
H/C	: Hidrojen/karbon oranı
n	: sabit bir tam sayı (=1)
O/C	: Oksijen/karbon oranı
QI(%)	: Kinolinde çözünmeyen kısım
S _{BET}	: BET yüzey alanı (m ² /g)
SP	: Yumuşama noktası (°C)
T _D	: Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı (°C)
TI(%)	: Toluende çözünmeyen kısım
ΔT	: Sıcaklık farkı (°C)
V _{toplam}	: Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)
λ	: X-ışını dalga boyu (nm)
θ	: X-ışını demetinin giriş açısı (°)
2θ	: X-ışını demetinin yansıma açısı (°)

Kısaltmalar

ACM	: Gelişmiş karbonlu malzemeler
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BET	: Brunauer-Emmett-Teller yöntemi
CTP	: Kömür katran zifti
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi (density functional theory)
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTG	: Diferansiyel termogravimetrik analiz
EDX	: Enerji saçınımı x-ışını spektroskopisi

EG	: Genişletilmiş grafit
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GC/MS	: Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
GIC	: Grafit ara katmanlı bileşenler
GNP	: Grafit nanoplatelet
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
MBMS	: Moleküler demet kütle spektroskopisi
MP	: Mezofaz zift
NFG	: Doğal grafit pulları
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
PC	: Sıvılaştırılmış ceviz kabuğu
PF	: Fenol-formaldehit reçinesi
PL	: Sıvılaştırılmış ladin talaşı
PMP	: Petrol mezofaz zifti
RC	: Ceviz kabuğu reçine köpük
RC-A	: Ceviz kabuğu aktive köpük
RCT	: Ceviz kabuğu reçine köpük (katran katkılı)
RCT-A	: Ceviz kabuğu aktive köpük (katran katkılı)
RCT-%25	: Ceviz kabuğu reçine köpük (katran katkılı, yüzey aktif madde etkisi)
RCT-%25-A	: Ceviz kabuğu aktive köpük (katran katkılı, yüzey aktif madde etkisi)
RL	: Ladin talaşı reçine köpük
RL-A	: Ladin talaşı aktive köpük
RLT	: Ladin talaşı reçine köpük (katran katkılı)
RLT-A	: Ladin talaşı aktive köpük (katran katkılı)
RLT-%25	: Ladin talaşı reçine köpük (katran katkılı, yüzey aktif madde etkisi)
RLT-%25-A	: Ladin talaşı aktive köpük (katran katkılı, yüzey aktif madde etkisi)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
TT	: Termometrik titrasyon
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraksiyonu

- ^1H -NMR : Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
 ^{13}C -NMR : Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi



1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin hızla gelişmesi, yeni malzemelerin üretimini ve özelliklerinin geliştirilmesini sağlamıştır. Doğal ve endüstriyel grafit, pirolitik grafit, grafit/karbon köpükler, karbon fiberler, elmas, karbon nanotüp ve nanofiber, grafen ve karbon kompozitler elektronik aletlerin üretiminde ve ısıl yönetim uygulamalarında kullanılan karbonlu malzemelerdir (Tong, 2011). Ayrıca, metal alaşımlar, seramikler, polimerik ve kompozit malzemeler mekanik, ısıl, elektriksel, manyetik, optik ve kimyasal işlevler bakımından üstün nitelik ve yüksek performans sağlayan ileri malzemeler arasında yer almaktadır (Araujo, vd., 2005; Ekinci, 2006).

İleri malzemeler içerisinde en önemlilerinden biri karbonlu malzemelerdir. Son yıllarda ultra hafif gözenekli karbonlu malzemelerin hazırlanması dünya çapında ilgi çekmiştir. Karbon köpük; geniş dış yüzey alanı, düşük yoğunluk ($0,2-0,8 \text{ g/cm}^3$), yüksek mekanik basma dayanımı (20 MPa'a kadar), grafitik yapıya uygunluk, yüksek ısıl iletkenlik (180 W/m.K), gözenekli yapı, yüksek elektrik iletkenliği ($20-1250 \text{ S/cm}$), yüksek sıcaklıklara dayanıklılık (3273 K), düşük fiyat, kullanılacağı alana göre şekil alabilme ve açık hücre yapısı gibi avantajlı özelliklere sahip sünger benzeri bir malzemedir. Düşük yoğunluklu mikrohücreli karbon köpükler katalizör destekleri, sıvı veya gazların sıvılaştırılmasında adsorbanlar, gözenekli elektrotlar ve pil bileşenleri olarak kullanılmaktadır. Karbon köpüklerin yüksek yüzey alanlarına ve yapısal kararlılığa, düşük yoğunluğa ve iyi ısıl iletkenliğe sahip olması adsorpsiyon ile ayırma, kataliz reaksiyonu için altlık olarak kullanılma, yüksek sıcaklık ısı yalıtımı, ısı soğutan malzeme, elektromanyetik etkileşim kalkanı, titreşim sönümleme, gemi inşaatı için hafif yangına dayanıklı yapılar, elektrotlar ve katalizör destekleri gibi yaygın uygulama alanlarında değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır (Gao, vd., 2008; Hu ve Li, 2014; Jana, vd., 2014; Kyotani, 2000; Lin, vd., 2008; Sánchez-Martín, vd., 2013; Wu ve Zhao, 2011; Zhou, vd., 2010).

Karbon köpüğün yapısı ve özellikleri üzerinde başlangıç hammaddesinin yapısı ve köpükleşme işleminin etkisi ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç köpükleşme işleminde başlangıç malzemesi mezofaz zifti olduğunda, hücresel grafit bağ dokulu mikroyapılı karbon köpük elde edilmektedir. Bu yapı yüksek teknoloji karbon elyaflara benzer şekilde, izotropik, yüksek sertlikli ve yüksek ısıl iletkenlikli grafit köpüklerin eldesini sağlamaktadır. Bununla birlikte, zor sentez koşulları

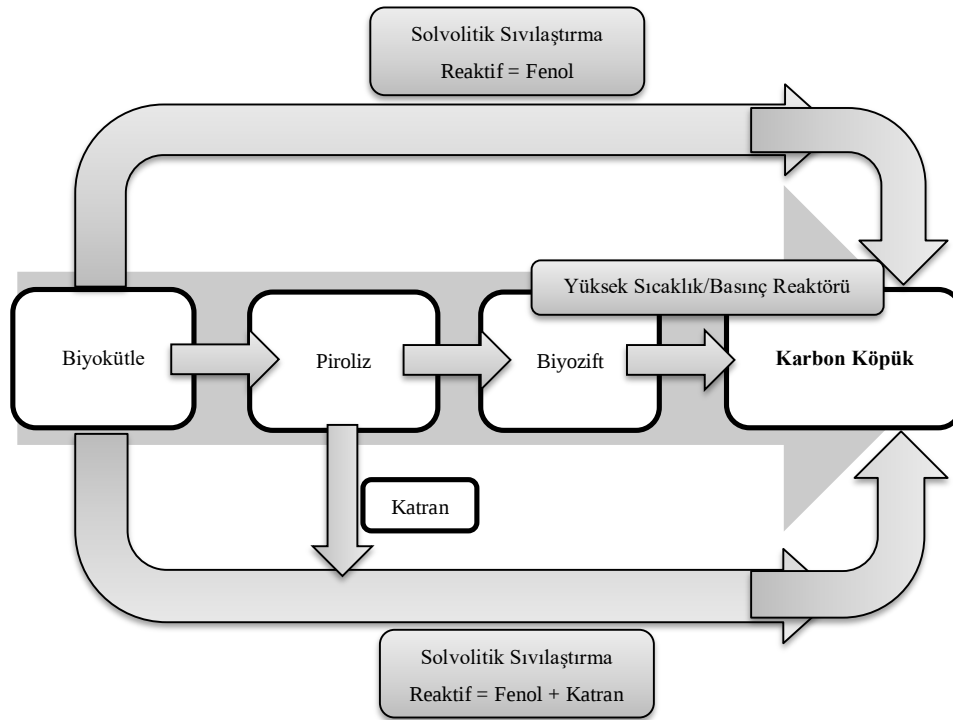
ve yüksek maliyet bu köpüklerin uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, pratik ve endüstriyel bakış açılarına göre düşük sıcaklık ve basıncı temel alan yeni sentez yöntemleri gerekmektedir. Günümüzde fosil kaynaklı hammaddelerden üretilen karbon malzemeler, fosil kaynakların tükenmeye başlaması ve daha ekonomik hammadde girdilerine doğru yönelebilmek amacıyla alternatif kaynaklardan üretilmeye çalışılmaktadır. Bu nedenle, yenilenebilir hammadde kaynaklarının bu amaç doğrultusunda kullanılabilmesi için çalışmalar hızla sürmektedir (Araujo, vd., 2005; Ekinci, 2006).

Tarım, ormanların temizlenmesi ve odun işleme endüstrileri gibi farklı kaynaklardan büyük miktarda biyokütle atığı oluşmaktadır. Isıl işlem, atıkların kimyasal olarak değerlendirilmesini sağlamakta ve kirleticilerin çevreye atılmasını azaltmaktadır. Buna göre, gazlaştırma veya piroliz ile atıkların ısıl işleme tabi tutulmaları en iyi iyileştirme yöntemlerinden biri olarak kabul edilmektedir.

Oksijensiz ortamda organik maddelerin yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucu katı (çar), sıvı (katran) ve gaz ürünler oluşmaktadır. Katı ürün sahip olduğu gözenekli yapısı ile etkili bir adsorban olmasının yanı sıra katı yakıt olarak da kullanılmaktadır. Sıvı ürün ise organik bileşiklerin kompleks bir karışımı olup, kimyasal ürünlerin ve petrol benzeri sentetik sıvı yakıtların üretiminde kullanılmaktadır. Yapısal özellikleri göz önüne alındığında, piroliz sıvı ürünü olan katran karbonlu malzemeler için başlangıç hammaddesi olarak değerlendirilebilmektedir. Biyokütlenin solvoliz işlemi ile sıvılaştırılması ise, asit varlığında veya asitsiz ortamda biyokütle ve organik sıvının orta sıcaklık değerlerinde reaksiyona girmesiyle, biyokütlenin düşük molekül ağırlıklı ürünlere depolimerize olmasını içeren termokimyasal bir işlemdir.

Yapılan literatür araştırması sonucunda, karbon köpük üretilmesi için yaygın bir şekilde kömür ve petrol türevli ziftlerin kullanıldığı saptanmıştır (Tsyntsarski, vd., 2012; Li, vd., 2007). Biyokütlenin sıvılaştırılması yöntemi ile karbon köpük üretilbildiği (Liu, vd., 2013; Wang, vd., 2012), son zamanlarda ise biyokütlenin yavaş piroliz ürünlerinden (Kılıç ve Pütün, 2013) köpük üretimi ile ilgili araştırmalar üzerinde odaklanıldığı belirlenmiştir. Tez kapsamında, karbon köpüğün mezofaz ziftten elde edilen karbon köpüklere alternatif olarak *biyokütle* ve *biyozift* kullanılarak geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır (Şekil 1.1). Bu amaçla, öncelikle biyokütle solvolitik sıvılaştırma

yöntemiyle sıvılaştırılmış, ardından köpükleştirme ve aktivasyon işlemleri gerçekleştirilerek karbon köpük sentezlenmiştir. İkinci aşamada, farklı biyokütlelerin yavaş pirolizinden üretilen ve karakterize edilerek içerdikleri aromatik fraksiyonlara göre optimum piroliz koşulları belirlenen katranlar polimerleştirme basamağında çözücü/reaktif olarak kullanılmıştır. Bu yöntemde reaktif oranı, reaktif türü ve yüzey aktif madde miktarının etkisi incelenmiştir. İkinci yöntemde, katranlardaki aromatik kısım vakumlu distilasyon yöntemi ile ayrılarak biyozift üretilmiştir. Biyoziftler kullanılarak yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe köpükleştirme işlemi gerçekleştirilmiş ve karbon köpük sentezlenmiştir. Bu işlem sonrasında, potasyum hidroksit kullanıldığında gerçekleştirilen aktivasyon işleminin üretilen köpüklerin yapısı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Solvoliz sıvılaştırma işleminde reaktif olarak kullanılabilmesi için yapısında fenolik bileşiklere ihtiyaç duyulması ve biyoziftin yumuşama noktasını etkilediği için aromatik fraksiyonu yüksek katranlar üretilmiştir. Yapılan çalışmanın özgün değeri; i) solvoliz reaksiyonunda reaktif olarak fenol ile birlikte katranın kullanılması, ii) biyokütle:reaktif oranı olarak 1:5 seçilmesi, iii) katran varlığında yüzey aktif madde miktarının değiştirilmesi, iv) yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen köpüklerin kimyasal aktivasyonunun malzeme yapısına etkisinin incelenmesidir.

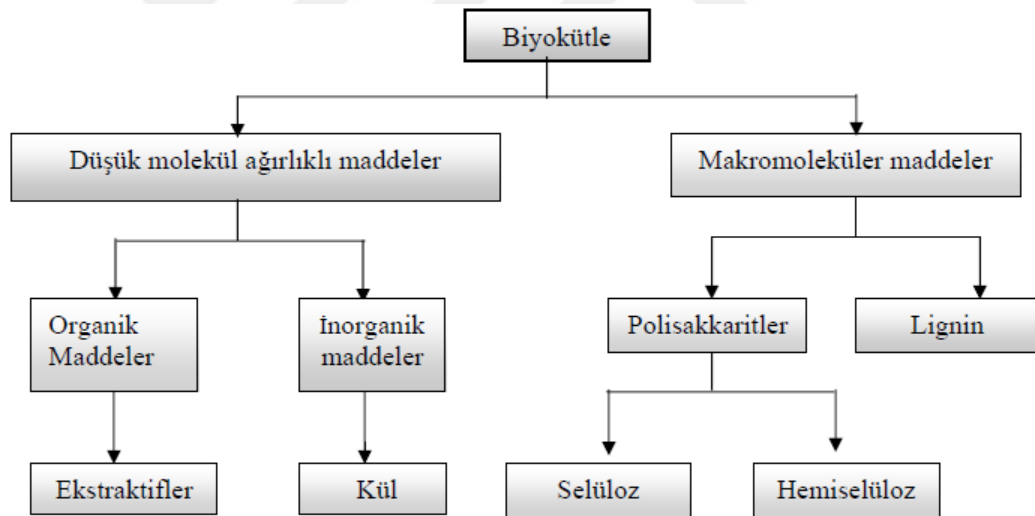


Şekil 1.1. Karbon köpük üretimi için temel akış diyagramı.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, dünya üzerinde bulunan ve yaşayabilen organik esaslı kaynaklar olup, güneş enerjisini fotosentez işlemi ile depolayabilen maddelerdir. Yüzyıllık periyottan daha kısa bir süreçte yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal atıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren bütün maddeler “biyokütle” olarak tanımlanmaktadır (Kanmaz, 2011).

Tarımsal biyokütle ve biyoatık hasat artıklarını, odun, gıda işleme atıklarını, hayvan gübresi ve algleri içermektedir. Hasat artıkları ve odun başlıca lignoselüloz içerirken, hayvan ve gıda işleme atıkları lipidler, protein ve genellikle az miktarda lignoselüloz (geviş getiren hayvan gübresi hariç) içermektedir. Lignoselülozik bileşikler organik bileşiklerin karbonhidrat grubuna aittir. Karbonhidrat hidroksi aldehytler, hidroksi ketonlar ve bunların türevleri olup, bitkileri oluşturan temel maddedir (Zhang, 2010 a).



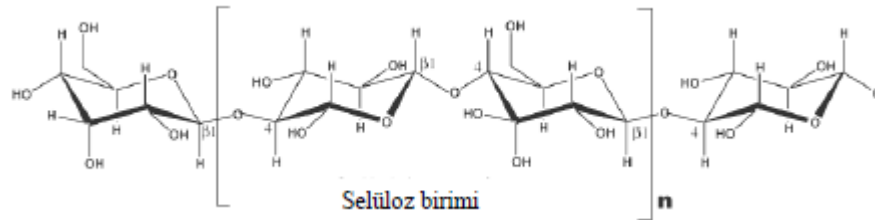
Şekil 2.1. Biyokütlenin temel bileşenleri (Keleş, 2009).

Bitki yapısında yüksek oranda oksijen içeren karbonhidrat polimerleri bulunmaktadır. Bu nedenle, biyokütlenin kimyasal bileşimi kömür ve petrolün kimyasal bileşimlerinden oldukça farklıdır. Biyokütle içerisinde yüksek mol kütlesine sahip esas yapısal kimyasal bileşenler karbonhidrat polimerleri, oligomerler (%65-75) ve lignindir (%18-35). Ayrıca, odun içerisinde çoğunlukla organik ekstraktiflerden ve inorganik maddelerden oluşan (%4-10) düşük mol kütlesine sahip maddeler de içermektedir.

Biyokütleyi esas oluşturan bileşenler; selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddelerdir. Şekil 2.1’de biyokütlenin temel bileşenleri gösterilmiştir (Keleş, 2009).

2.1. Selüloz

Selüloz, biyokütlenin ana bileşenlerinden biridir. Selüloz, hidroliz sonucunda sadece D-glikoz veren bir polisakkarit olup, molekül formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ve ortalama molekül ağırlığı 300000-500000 g/mol aralığındadır. Moleküler yapısı içindeki D-glikoz sayısının birkaç bin olduğu tahmin edilmektedir. Selüloz, β -(1-4)-D-glukopranoz birimlerinin yüksek molekül ağırlıklı (10^6 veya daha çok) lineer bir polimeridir. Selülozdaki D-glikoz birimleri Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, uzun zincirler halinde β kombinasyonunda birbirine bağlanmaktadır. Selüloz yapısı, aynı kenardaki komşu D-glikoz birimleri arasındaki hidrojen bağları ile kararlı hale gelmektedir (Keleş, 2009; Zhang, 2010 a). Suda çözünmeyen selüloz, çoğu karasal biyokütlenin iskelet yapısını ve hücre duvarı bileşenlerinin yaklaşık olarak %50’sini oluşturmaktadır. Selüloz fiberleri oduna dayanıklılık sağlarlar. Kuru odunun ağırlıkça %40-50’sini oluştururlar (Keleş, 2009).

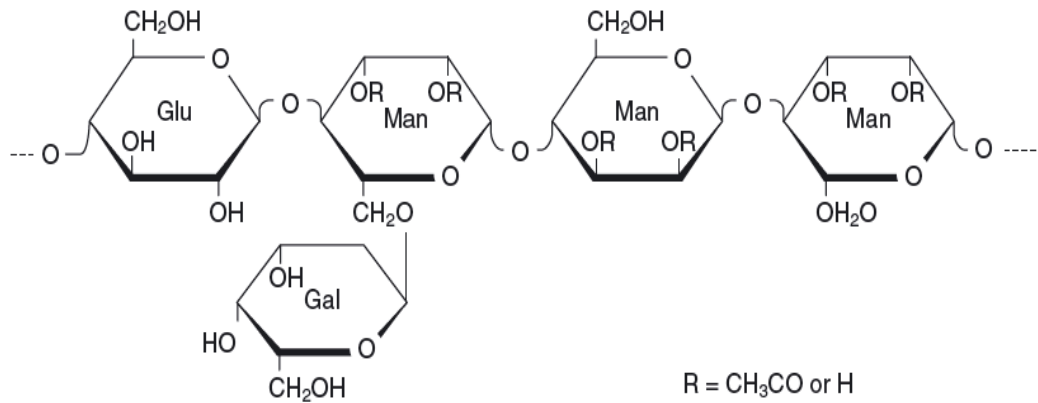


Şekil 2.2. Selülozun kimyasal yapısı (Keleş, 2009).

2.2. Hemiselüloz

İkinci esas odun kimyasal bileşeni “polyos” olarak da bilinen hemiselülozdur ve temel olarak 1,4- β -bağlantılı büyük şeker birimlerine sahip selüloz ile ilişkili olan heteropolisakkarittir. Genellikle hemiselüloz kuru odunun kütlece %25-35’ini oluşturmaktadır. Bu oran yumuşak odunda %28 iken sert odunda %35’lere çıkmaktadır. Hemiselüloz morfolojik olarak hem bitkinin hücre duvarındaki selüloz hem de odunlaşmış hücre duvarlarındaki lignin ile fazlasıyla ilişkilidir (Zhang, 2010 a). Hemiselüloz glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4-o-metil glukuronik asit ve

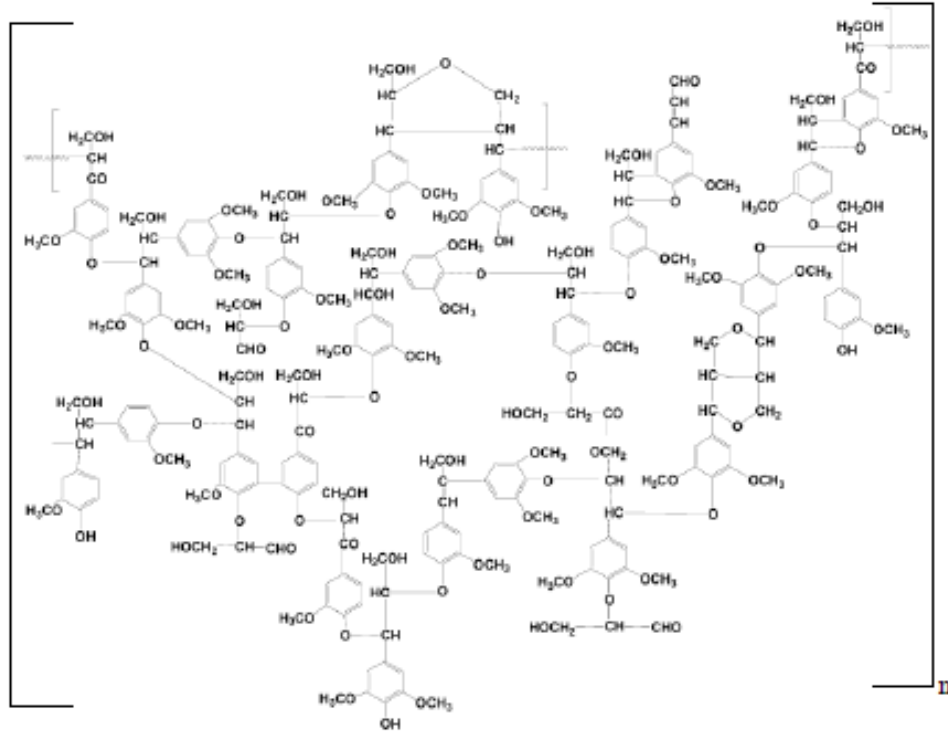
galakturonik asit gibi birkaç tane polimerleşmiş monosakkaritin bir karışımıdır. Ayrıca, ana polimer zincirine sahip bazı kısa yan zincirleri de içermekte olup, dallanmış bir yapıya sahiptir. Hemiselüloz selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir (Keleş, 2009). Selülozdan daha düşük polimerleşme derecesine sahip olup (100-200 birim), bazik ortamda büyük ölçüde çözünür ve de kolayca hidrolize olabilirler (Şekil 2.3) (Zhang, 2010 a).



Şekil 2.3. Hemiselülozun kimyasal yapısı (Zhang, 2010 a).

2.3. Lignin

Odunun üçüncü büyük bileşeni olan lignin, yumuşak odunun %23-33'ünü ve sert odunun %16-25'ini oluşturmaktadır. Ligninin kimyasal yapısı selüloz ve hemiselülozdan daha karmaşık olup, çapraz bağlı amorf bir reçinedir. Lignin daha rastgele biçimde birbirine bağlanmış bir aromatik bileşik ağına benzemektedir. Lignin üç boyutlu yüksek oranda dallanmış, hidroksi ve metoksi grubu eklenmiş fenil propan birimlerinin düzensiz bağlanmasından oluşan bir yapıdır. Ligninin yapısı kaynağına bağlı olarak değişmektedir. Avrupa kayınından elde edilen ligninin yapısı ise Şekil 2.4'de verilmektedir (Keleş, 2009). Lignin tipik olarak %60'dan daha fazla olmak üzere yüksek karbon içeriğine ve yaklaşık %30 oksijene sahiptir. Selülozdan daha az miktarda olmasına rağmen, doğal olarak oluşan kaynaklardaki mevcut yanabilir enerjinin yaklaşık yarısını lignin oluşturmaktadır. Ligninin ısıl bozunması kaynağına bağlı olarak 280 °C'nin üzerinde gerçekleşmektedir (Zhang, 2010 a).



Şekil 2.4. Avrupa kayınından (*Fagus Sylvatica*) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı (Keleş, 2009).

2.4. İnorganik Mineraller

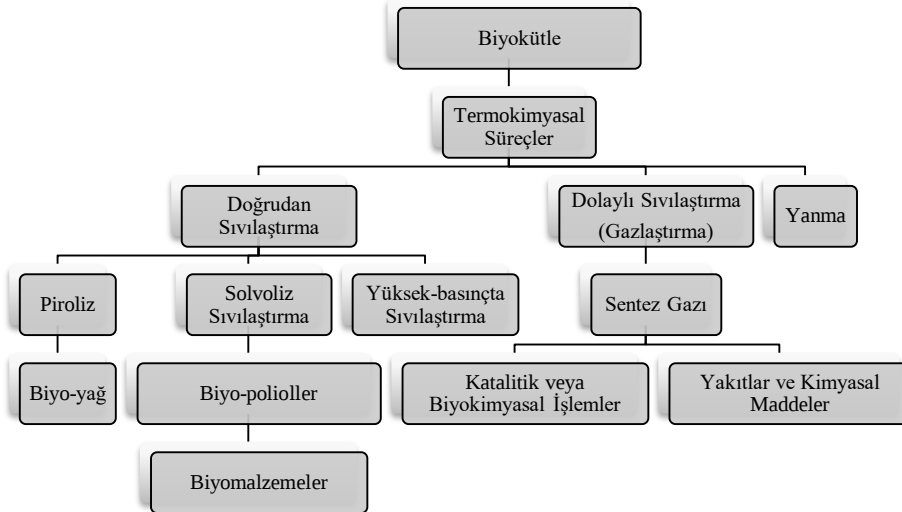
Biyokütle az miktarda (%1-10) mineral içermekte olup, bu mineraller piroliz işlemi sonucunda külde kalmaktadır. Mineral maddeler arasında potasyum, sodyum, fosfor, kalsiyum ve magnezyum yer almaktadır (Keleş, 2009).

2.5. Organik Ekstraktifler

Odun bileşenindeki organik ekstaktifler polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hegzan gibi) yardımıyla odundan ekstrakte edilirler. Bu organik ekstaktiflere yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, zamklar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar, glikositler ve saponinler örnek olarak verilebilmektedir (Keleş, 2009).

3. BİYOKÜTLENİN TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜMÜ

Kömür ve petrol gibi fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında; odun kalorifik değeri oldukça düşük olmasına rağmen, uygun enerji kaynağı sağlayabilen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Doğada bulunan tüm fosil yakıtlar (petrol, doğalgaz, kömür), toprak altında kalan ve milyonlarca yıl boyunca yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalan biyokütlenin termokimyasal dönüşüm işlemleri ile oluşmaktadır. *Termokimyasal dönüşüm*, biyokütlenin ısıtılması ve genellikle basınca maruz bırakılması ile gerçekleşen bir kimyasal iyileştirme işlemi olup, uzun zincirli organik bileşikler (katı biyokütle) sentez gazı ve petrol gibi kısa zincirli hidrokarbonlara dönüştürülmektedir. Termokimyasal dönüşüm gazlaştırma, yanma, doğrudan sıvılaştırma, hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz işlemlerini içeren çok kapsamlı bir terimdir. Piroliz, doğrudan sentez gazı ve sıvı yakıt üretmek için kurutulmuş biyokütlenin ısıtılması işlemidir. Hem gazlaştırma hem de piroliz işleminde hammadde olarak kurutulmuş biyokütleye ihtiyaç duyulmakta olup, işlem 600 °C'den daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Hidrotermal sıvılaştırma biyokütlenin doğrudan sıvılaştırma işlemi olup, su ve bazı katalizörler varlığında 400 °C'den daha düşük sıcaklıkta reaksiyona girerek biyokütlenin doğrudan sıvı yakıtı dönüştürülmesidir (Zhang, 2010 a). Biyokütlenin sıvılaştırılması için gerçekleştirilen biyorafineri kavramı Şekil 3.1 ile açıklanmaktadır (Alma, 2013).



Şekil 3.1. Biyokütlenin sıvılaştırılması için gerçekleştirilen biyorafineri süreci (Alma, 2013).

3.1. Piroliz

Biyokütleyle yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört temel termokimyasal işlem uygulanmaktadır. Katı, sıvı ve gaz ürün elde etmek amacıyla organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak bozundurulması işlemine “piroliz” denir. Bu bozundurma işlemi, katı açısından değerlendirildiğinde “karbonizasyon”, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise “piroliz” olarak adlandırılmaktadır. Biyokütleden, piroliz yöntemi ile motorin, fuel-oil ve türbin yakıtı alternatifi sıvı yakıtlar elde edilebilmektedir. Böylece bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstriyel atıklar enerji kaynağı olarak değerlendirilmekte, özellikle piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ham petrol eşdeğeri olması, biyokütlenin diğer kullanım alanları yanında bir üstünlük sağlamaktadır. Ayrıca piroliz sonucu elde edilen katran (biyo-oil, biyo-yakıt) kimyasal hammadde girdisi olarak da kullanım alanı bulabilmektedir (Angın ve Şensöz, 2006).

3.1.1. Pirolizi etkileyen parametreler

Piroliz ürün verimini etkileyen parametreler piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör, reaktör geometrisi ve reaksiyon süresi olarak sıralanmaktadır. Bunun yanında biyokütlenin organik-inorganik yapısı, nem içeriği, gözenekliliği, kül miktarı, uçucu bileşen miktarı, ısıl değeri, sabit karbon/uçucu madde oranı, selüloz/lignin oranı gibi özellikleri de piroliz ürün verimlerini etkilemektedir (Kanmaz, 2011).

Piroliz sıcaklığı arttığında sıvı ve gaz ürün miktarları artmakta, katı ürün miktarı azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise ikincil reaksiyonlar oluşmakta ve bunun sonucu gaz ürün miktarı artmaktadır. Isıtma hızı ne kadar fazla olursa biyokütleden elde edilen sıvı ürün ve gaz ürün miktarı da o kadar fazla olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ısıtma hızının ürün dağılımı ve bileşiminde oldukça önemli bir etkisi varken, yüksek sıcaklıklarda bu etki azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımı ve bileşimi benzer eğilimler göstermektedir (Apaydın-Varol, 2007; Kanmaz, 2011).

Bekleme süresi kısaltılırsa, sıvı ürün verimi de o oranda fazla olmaktadır. Piroliz buharlarının ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılması, gaz ürün oluşmasına neden olan ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engellemektedir. Aynı zamanda koklaşmayı da engelleyerek katı ve gaz ürün veriminin azalmasını ve sıvı ürün veriminin artmasını

sağlamaktadır. Uçucuların alıkonma süresi yükseldikçe, gaz ürün verimi artmaktadır. Bu artış birincil piroliz ürünlerinin parçalanma reaksiyonlarının oluşumu ile açıklanmaktadır (Kanmaz, 2011; Sarioğlu, 2007).

Sürükleyici gaz akış hızının yüksek olması piroliz buharlarının daha hızlı bir şekilde ikincil reaksiyonların gerçekleşmesine izin vermeden ortamdan uzaklaşmasını sağlar ve bunun sayesinde sıvı ürün verimi yüksek olur. Sürükleyici gaz akış hızı çok yüksek olduğunda, oluşan buharlar hızlı bir şekilde soğutma sistemine gönderilmekte ve soğutma sisteminde bu buharların tutularak yoğunlaşması zorlaşmaktadır (Kanmaz, 2011).

Yüksek basınçlar uçucu verimini düşürürken, düşük basınç uçucu verimini arttırmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç kraking reaksiyonlarını arttırmakta ve böylece uçucu hidrokarbon gazlarının artmasına neden olmaktadır. Düşük basınçlarda katran ve hafif yağların verimleri daha fazla olmaktadır (Kanmaz, 2011; Sarioğlu, 2007).

Biyokütlenin pirolizi; normal (statik), sürükleyici gaz (N_2 , He veya Ar), su buharı ve hidrojen (hidropiroliz) ortamlarında yapılmaktadır. Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına göre, sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin oluşmasını önlenmesi ve dolayısıyla kütle transferi sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır. İkincil tepkimelerin oluşumu, ya katı yüzeyinde tekrardan katı ürünün birikmesi şeklinde ya da ortamdan hızla uzaklaştırılamayan buharların (ürünlerin) çok düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşümü şeklinde olmaktadır (Kanmaz, 2011; Sarioğlu, 2007).

Piroliz işlemlerinde hammadde ve reaktör arasındaki ısı transferi parçacık boyutu düşük olduğu zaman daha etkili olduğu için, genellikle parçacık boyutu 2 mm'nin altında tercih edilmektedir (Kanmaz, 2011). Parçacık boyutunun artması, kütle transferi sınırlamasına neden olduğu için piroliz ile oluşan uçucuların gaz atmosferine geçiş yolunu uzatmaktadır. Bu nedenle, uçucular yüzey ile daha uzun süre temas etmekte ve i) uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma reaksiyonlarına girip, yeniden polimerize olmaları, ii) sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma reaksiyonlarına uğramaları gibi ikincil reaksiyonlar oluşmaktadır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürmekte, yüzeyde parçalanma reaksiyonları ise sıvı verimini azaltıp, gaz verimini arttırmaktadır (Uzun, 2005).

3.1.2. Birincil ve ikincil piroliz ürünleri

Piroliz işleminde atıklar hidrokarbon karışımına dönüştürülmekte, bu karışım yakıt veya kimya endüstrilerinde hammadde olarak kullanılmaktadır (Qiao, vd., 2005). Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin bileşimleri hammadde tipine ve reaksiyon koşullarına göre değişebilmektedir. Piroliz işleminden elde edilen birincil ürünler doğrudan kullanılabileceği gibi, ileri bir kimyasal işlemle daha yüksek değerli ve kaliteli yakıtı veya kimyasal ürünlere dönüştürülebilmektedir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, “katran” olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürün çoğunlukla, katran, piroliz sıvısı, biyo-yakıt veya tar olarak adlandırılmaktadır (Keçeci, 2006). Motor yakıtı, enerji üretimi, reçine ve kimyasalların üretimi biyo-yakıt kullanım alanları arasında sıralanabilmektedir. Katı ürün (çar), karbon ve hidrojenin yanı sıra az miktarda inorganik madde içermektedir. Katı ürün metalurjide (bakır, bronz, çelik, nikel ve elektromanganez üretiminde) ve kimya endüstrisinde (CS_2 , CO, Ca_2C , SiC, sodyum siyanat, aktif karbon, karbon siyahı, gübre ilacı üretimi) kullanım alanı bulmaktadır (Bernardo, vd., 2012; Kanmaz, 2011). Pirolizden elde edilen gaz ürün bileşiminde H_2 , CO_2 , CO, CH_4 , H_2O ile doymuş ve doymamış hidrokarbon bileşiklerinin buharları bulunmaktadır. Gaz ürün orta ısı değerli bir yakıt gazı olup; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilmekte ya da metanol ve benzin gibi daha yüksek değerli ürünlere fiziksel ve kimyasal olarak yükseltgenebilmektedir (Keçeci, 2006).

Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler benzin ve dizel gibi hidrokarbon yakıtlar, güç, amonyak ve hidrojen gibi değerli kimyasal maddelerdir. Saflaştırma teknolojisi, daha düşük oksijen içerikli hidrokarbonlar üretmek için hidrojenle arıtma teknolojilerinden, doğrudan aromatik veya yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtları üretmek için zeolit teknolojilerinden oluşmaktadır. Buradan elde edilecek benzin düşük kalitede benzin olup, bu benzin daha değerli ürünlerle karıştırılarak kullanılabilmektedir (Keçeci, 2006).

“Katranlar” yüzlerce farklı bileşikleri içermektedir (Milne, vd., 1998). Moleküler Demet Kütle Spektroskopisi (MBMS) ile katran kalitatif olarak analiz edilerek, birincil, ikincil ve üçüncül katran olmak üzere piroliz katranlarının sınıflandırılabilceği

önerilmiştir (Evans ve Milne, 1987 a; Evans ve Milne, 1987 b). Gaz fazı ısıl parçalanma reaksiyonları sonucunda dört temel ürün sınıfı tespit edilmiştir (Dufour, vd., 2007):

- a) Birincil ürünler: selüloz türevli ürünler (levoglukosan, hidroksiasetaldehit ve furfurallar); analog hemiselüloz türevli ürünler ve lignin türevli metoksifenoller.
- b) İkincil ürünler: fenolikler (bazik ortamda fenol ve formaldehitin polimerizasyonu ile elde edilir) ve olefinler.
- c) Alkil üçüncül ürünler: aromatiklerin metil türevleri (metil asenaftalen ve toluen).
- d) Yoğunlaşmış üçüncül ürünler: sübstitüent (benzen, inden, naftalen, asenaftalen, antrasen, fenantren, piren) içermeyen polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) serileri.

3.1.3. Katran ve zift

Basit yapılı ve düşük kaynama noktalı olmayan organik maddelerin çoğu, havasız ortamda ısıtıldığında gerçekleşen piroliz işlemi sonucunda koyu renkli, katran veya zift olarak adlandırılan genellikle viskoz sıvıları ürün olarak vermektedir. Bu terimler arasındaki farklılık tam olarak kesin değildir. Yan ürün normal sıcaklıklarda oldukça düşük viskoziteli bir sıvı ise “katran” olarak kabul edilmektedir. Eğer yan ürün çok viskoz, yarı katı veya katı kıvamındaysa “zift” olarak adlandırılmaktadır. Bu nedenle, preparatif organik kimyada katran veya zift distilasyon kalıntısı olarak kabul edilmektedir. Bitkisel/hayvani katı ve sıvı yağların distilasyonuna bazı ısıl bozunmalar eşlik etmektedir. Böylece küçük miktarlarda bitkisel-yag zifti, yün-gres zifti, stearin zifti gibi ürünler elde edilmektedir. Bileşimleri ve özellikleri zayıf bir şekilde tanımlanmış bu ürünler, düşük endüstriyel öneme sahip olup, çoğunlukla yakıt olarak yakılmaktadır (Betts, 2000).

Kimyasal proses endüstrilerinde, kömür katranı, odun katranı, yağlar, yağ asitleri veya sabit yağların distile edilmesi ile üretilen siyah veya koyu kahverengi kalıntı “zift” olarak tanımlanmaktadır. *Kömür katran zifti*, hidrokarbonların ve bunların türevlerinin yanısıra başlıca aromatik reçineli bileşikler içeren, çeşitli sertliğe sahip kırılğan bir maddedir. Kömür katran zifti, yol katranı olarak, su izolasyonlu çatılarda ve elektrot yapımında kullanılır. *Odun katranı zifti*, reçine asitleri içeren berrak ve parlak bir madde olup; plastiklerin ve yalıtım malzemelerinin üretiminden kullanılır. *Yağlar, yağ asitleri veya sabit yağlardan distilasyon yoluyla elde edilen zift*, genellikle polimerler ve ayrışma

ürünleri içeren yumuşak maddelerdir. Bu zift türü esas olarak verniklerde, boyalarda ve zemin kaplamasında kullanılır (Speight, 2014).

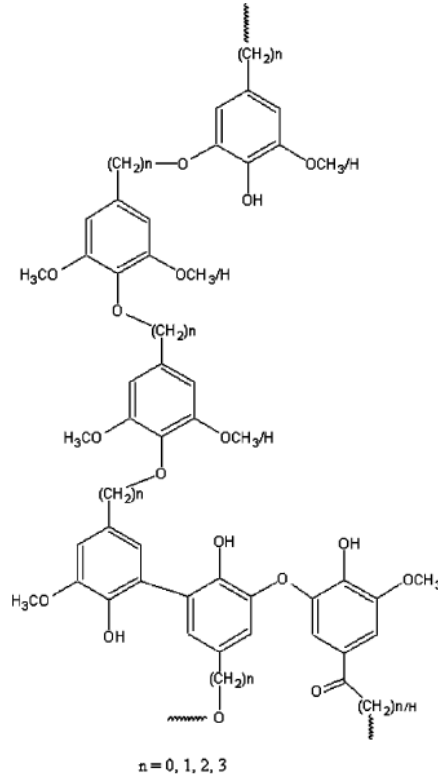
Kömür katranı, kömürün pirolizi sonucunda yayılan gazların yaklaşık oda sıcaklığına soğutulmasıyla elde edilen yoğunlaşma ürünüdür. Kömür katranı sudan daha yoğun siyah viskoz bir sıvı olup, yoğunlaşmış halkalı aromatik hidrokarbonların kompleks karışımından oluşmaktadır. Bu katran fenolik bileşikleri, aromatik azot bazlarını ve bunların alkil türevlerini, parafinik ve olefinik hidrokarbonları içerebilmektedir. Kömür katran zifti ise kömür katranının distilasyonundan elde edilen kalıntıdır, 30-180 °C yumuşama noktasına sahip siyah bir katıdır (Betts, 2000).

Ham petrolün işlenmesi sonucunda bitümen veya vakum kalıntıları ortaya çıkmaktadır. Asfalt, ham petrolün distilasyonundan elde edilen uçucu olmayan kalıntıdır. Ağırlıklı olarak C₂₅'den daha yüksek karbon numaralarına sahip hidrokarbonlardan oluşan asfalt, yüksek C/H oranına sahiptir. Petrol vakum kalıntıları, ham petrolün atmosferik distilasyonundan oluşan tortuların vakumlu distilasyonundan elde edilen kompleks bir kalıntıdır. Ağırlıklı olarak C₃₄'den daha yüksek karbon numaralarına sahip hidrokarbonları içermekte olup, kaynama noktası yaklaşık 495 °C'dir. Ancak, Ashland (Amerika Birleşik Devletleri) teknik açıdan bitümen olarak adlandırılması gereken malzemeyi petrol zifti olarak pazarlamaktadır (Betts, 2000).

Kayın, huş ağacı veya dişbudak ağacı gibi sert odunların pirolizi veya karbonizasyonu gerçekleştirildiğinde, gaz ve hafif sıvı ürünlere ek olarak ağırlıkça yaklaşık %10 verimle yan ürün olan katran oluşmaktadır. Temel olarak aldehitler ve fenollerin yoğunlaşma ürünü olan çözünür katranlar yakıt olarak yakılmaktadır. Kimyasal olarak, odun katranı en az 200 ayrı bileşen içeren kompleks bir karışımdır, bunlar arasında 2-metoksifenol, 2-metoksi-4-etilfenol, 5-metil-2-metoksifenol, 2,6-ksilenol, butirik asit, krotonik asit, 1-hidroksi-2-propanon, bütürolakton, 2-metil-3-hidroksi-4H-piran-4-on, 2-metil-2-propenal, metil etil keton, metil izopropil keton, metil furil keton ve 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on izole edilmektedir (Betts, 2000). Yan ürün olan katran fenollerin karışımını içermektedir. Fenollerin bazıları değerli kimyasallar içermesine rağmen, içeriği çok sınırlı olduğu için ayrılmaları ve saflaştırılmaları oldukça zor ve karmaşıktır. Bu nedenle, katran temel bileşenleri fenoller olduğu için karbon kaynağı olarak uygulanabilmektedir (Qiao, vd., 2005).

Kömür (charcoal) üretimi için gerçekleştirilen okalıptüsün yavaş piroliz işleminde, kömürün yanı sıra hafif gazlar ve pirolitik sıvı elde edilmektedir. Fırınlarda oluşturulan buharların (yaklaşık 600 kg/1 ton kömür) yıkanması ve yoğunlaştırılmasıyla katran elde edilmektedir. Dekantasyon sonrasında, pirolitik sıvı odun sirkesi (%77) ve odun katranı (%33) olmak üzere iki faza ayrılmaktadır. Odun katranı temel olarak fenoller, asitler, aldehitler ve ketonları içeren kompleks bir karışımdır (Araújo, vd., 2005). Odun katranı fenil, gayasil ve siringil türevleri gibi ince kimyasalların ayrılması için fraksiyonlanmaktadır. Odun katran distilasyonunun katı kalıntısı (damıtma koşullarına bağlı olarak yaklaşık %50) “odun katran zifti” veya “biyozift” olarak adlandırılıp, polimerik malzemeler için başlangıç hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Araújo, vd., 2005; Prauchner, vd., 2001a).

Biyoziftin elementel analiz ile incelenmesi sonucunda, aromatik yapıya ve yüksek oksijen içeriğine (%24) sahip olduğu, O/C ve H/C oranlarının sırasıyla yaklaşık olarak 0,25 ve 1,10 olduğu belirlenmiştir (Araújo, 1999). Biyoziftin yapısının hem kömür katran zifti ($O/C=0,6 \cdot 10^{-3}$ ve $H/C=8,0 \cdot 10^{-3}$) hem de petrol ziftinden ($O/C=0,8 \cdot 10^{-3}$ ve $H/C=4,0 \cdot 10^{-3}$) farklı olduğu bulunmuştur (Bermejo, vd., 1997). Biyoziftin oligomer yapısını oluşturan kimyasal birimleri temel olarak fenil, gayasil, siringil ve türevleridir. Bu yapı hemen hemen aynı kimyasal grupları içermesi ile ligninin yapısına benzemektedir. Ancak, lignin normal olarak termoset davranış gösterirken, biyozift termoplastik davranış göstermektedir. Lignin üç boyutlu ve oldukça dallanmış bir polimer olarak tanımlanmakta olup, poliüretan sentezinde doğal bir “poliol” (birden çok hidroksil grubu içeren alkol) olarak kullanılmaktadır. Amorf bir polimer olan lignin ısıtıldığında, amorf veya kauçuk durumuna geçerek fiziksel özellikleri değişmektedir. Bu durumun gerçekleştiği sıcaklık camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak adlandırılmakta olup, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) tekniği kullanılarak belirlenmektedir. Ligninin camsı geçiş sıcaklığı uygulanan ön işlemlere göre 90-180 °C aralığında değişirken, biyoziftinki 25-50 °C aralığında değişmektedir (Glasser, 1999). Biyoziftin yapısındaki temel fonksiyonel grupların basitleştirilmiş bir modeli Şekil 3.2’de verilmiştir. Kompleks yapısı göz önüne alındığında, biyoziftin formülünün belirlenmesinin imkansız olduğu düşünülmektedir (Araújo, vd., 2005).



Şekil 3.2. Biyoziftin temel fonksiyonel gruplarının gösterildiği model yapısı (Araújo, vd., 2005).

Çeşitli uygulamalar için uygun spesifik özelliklere sahip olan gelişmiş karbonlu malzemeler (advanced carbonaceous materials-ACM), kimyasal içerik bakımından temel olarak karbon elementinden oluşmaktadır. Dünyada yapılan çalışmalar ACM başlangıç hammaddesi olarak büyük bir potansiyele sahip olan fosil ziftler (kömür katranı ve petrol ziftleri) üzerinde yoğunlaşmaktadır. Zift kullanılarak ACM üretimi ekonomik ve teknolojik bakış açıları dikkate alındığında oldukça önemlidir. Bunun nedeni ise, bol ve ucuz hammaddelerden çok sayıda uygulamada kullanılabilecek malzemelerin elde edilmesinin mümkün olmasıdır (Gill, 1994; Jones, 1994; Prauchner, vd., 2001 a). Ancak, ACM başlangıç hammaddesi olarak odun katranı ziftinin şimdiye kadar çok fazla çalışılmadığı belirlenmiştir. Brezilya’da gerçekleştirilen çalışmalarda, okaliptüsün yavaş pirolizi ile kömür üretimi sonucunda açığa çıkan pirolitik yağ kullanılmaktadır (Prauchner, vd., 2001 a).

Son zamanlarda, ileri karbonlu malzemeler (Prauchner, vd., 2001a; Prauchner, vd., 2005 a; Prauchner, vd., 2005 b) ve fenolik reçineler (Assis ve Pasa, 1998) elde etmek üzere biyozift içindeki bazı polimerik malzemeler sentezlenmektedir. Biyozift ayrıca poliüretan elastomerler içindeki poliol olarak, kompozit ve kaplama olarak da

kullanılmaktadır. Biyoziftler yenilenebilir poliol kaynağı olarak kullanılabilirdiği için, esnek poliüretan köpüklerin özellikleri üzerine biyoziftin etkisini araştırmak amacıyla okaliptüs kömür üretimi işleminde elde edilen katranların distilasyon kalıntısı olan ziftlerden yararlanılmaktadır (Araújo, vd., 2005).

Karbonlu malzemeler için potansiyel bir başlangıç hammaddesi hazırlanmasında, okaliptüs ziftinin ön işlem ve karbonizasyon özellikleri araştırılmıştır (Prauchner, vd., 2001 a; Prauchner, vd., 2005 a; Prauchner, vd., 2005 b). Yapılan çalışmalarda, okaliptüsün 500 °C'deki pirolizinden okaliptüs katranı üretilmiştir. Ardından 8 saatlik vakumlu distilasyon (distilasyon son sıcaklığı: 180 °C, 30-38 mmHg) sonucunda yaklaşık %50 verimle ham odun katran zifti olarak okaliptüs katran zifti elde edilmiştir. Daha sonra, karbon başlangıç hammaddesinin geliştirilmesi amacıyla zift 250 °C'deki ısı işlem ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemi ziftin yumuşama noktasını 76 °C'den 134 °C'ye iyileştirmiş ve molekül ağırlığını 2000'den 6000'e yükseltmiştir. Modifiye edilen zift karbon fiber üretiminde kullanıldığında, yaklaşık %20 verimle katrandan karbon fiber üretildiği ve genel amaçlı karbon fiberler ile karşılaştırıldığında daha düşük mekanik özelliklere (çekme dayanımı: 130 MPa; çekme modülü: 14 GPa) sahip oldukları gözlenmiştir (Prauchner, vd., 2005 b). Küçük molekül ağırlıklı bazı bileşikler etkili bir şekilde polimerleşemediği ve bunun sonucunda karbon verimi düşük olduğu için bu süreç çok verimli gözükmemektedir. Ayrıca, modifiye edilen zift uygulama için uygun olmayan çok geniş molekül ağırlığı dağılımı göstermiştir. Genellikle, ticari olarak fenolik reçinenin imalatında fenolün formaldehit ile polimerizasyonundan yararlanılmaktadır. Fenolik reçine amorf karbon, karbon fiber, aktif karbon fiber, karbon film ve bağlayıcı gibi birçok karbon malzeme için önemli bir başlangıç hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan daha rekabetçi karbon başlangıç hammaddesinin geliştirilmesi için, benzer süreçlerle biyokütle katranının biyokütle reçinesine dönüştürülmesinde biyokütle katranındaki bileşenlerin göz önüne alınması gerekmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan yüksek karbon verimli ve yüksek performanslı karbon malzemelerin geliştirilmesi için basit ve pratik süreçler geliştirilmesi gerekmektedir (Qiao, vd., 2005).

3.2. Solvoliz Sıvılaştırma Reaksiyonu

Son yıllarda, kimyasallar ve biyo-yakıtlar için hammadde olarak biyokütle kullanımı biyokimyasal (metan ve alkol fermantasyonu gibi) ve termokimyasal dönüşüm

teknolojileri ve süreçleri ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler arasında termal sıvılaştırma işlemi düşük molekül ağırlıklı sıvı, gaz yakıt ve katı elde etmek için en umut verici yöntemdir. Termal sıvılaştırma dönüşüm yöntemleri arasında, piroliz ve solvoliz işlemleri biyokütlenin daha yararlı kimyasallara ve yakıtlara dönüşümünü temel almaktadır. Bugüne kadar yüzlerce farklı biyokütle kullanılarak piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, pirolizin yüksek çalışma sıcaklığı (673-1273 K) katranın yapısındaki hidrokarbonlar ve aromatikler arasında çapraz bağlanma reaksiyonuna neden olabilmekte, böylece yapının bozunmasını zorlaştırmaktadır. Solvoliz işlemi ise birçok avantaja sahiptir, örneğin i) çözücünün varlığı ürünün konsantrasyonunu seyrelterek çapraz bağlı reaksiyonları ve ters reaksiyonları önler, ii) piroliz ve gazlaştırma ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklık (daha az enerji tüketimi) gerektirir (Fan, vd., 2011; Lin, vd., 2004; Liu ve Zhang, 2008).

Petrol kaynakları giderek azalmaya başlarken, odunun sıvılaştırılması odun kullanımının yeni bir alanı olarak yaygınlaşmaktadır. Termal dönüşüm prosedürleri, odunun verimli bir şekilde sıvılaştırılmasını sağlamakta, ancak yüksek sıcaklık ve yüksek basınç uygulamalarını gerektirmektedir (Rustamov, vd., 1998). Odun ve selülozun hidrolizi ve sakkarifikasyonu süperkritik akışkan koşullarında gerçekleştirilmektedir (Lee ve Ohkita, 2003; Yamazaki, vd., 2006). Organik çözücüler varlığında odunun sıvılaştırılması yöntemi daha kolay olup düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanmaktadır (Xie ve Shi, 2010).

Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri içerisinde doğrudan sıvılaştırma prosesinin bir kolu olan solvoliz sıvılaştırma işlemi kullanılarak biyomalzemeler elde edilmektedir. Solvoliz sıvılaştırma reaksiyonları için kullanılan hammaddeler odun, küspe, ağaç kabuğu, orman atıkları, tarımsal atıklar ve bambu olarak sıralanabilmektedir. Biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, lignin ve hemiselüloz çok sayıda hidroksil grubu içermektedir. Hidroksil grupları sayesinde sıvılaştırılmış biokütlenin biyopolimerlere dönüşümü gerçekleşmektedir (Alma, 2013).

Solvoliz sıvılaştırma işleminde ilk olarak, biyokütle solvolitik reaksiyona göre termokimyasal olarak biyo-poliollere dönüşmektedir. Daha sonra biyo-polioller kullanışlı, çevreci malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlarda kullanılan çözücü, katalizör, ısıtma, süre ve basınç parametreleri Çizelge 3.1'de sıralanmıştır. Farklı çözücüler kullanılarak biyokütlenin solvolizi ile ilgili çeşitli

araştırmalar yapılmıştır. Yan vd., (1999) sıcaklık, reaksiyon süresi, hidrojen basıncı ve çözücü türünün palmye ağacı talaşının sıvılaştırılması üzerindeki etkisini araştırmış, talaşın moleküler yapısının yok edilmesine çözücünün katkıda bulunduğunu tespit etmişlerdir. Yip vd. (2009), fenol, etilen glikol ve etilen karbonat gibi çeşitli çözücüler kullanarak bambunun sıvılaştırma işlemini gerçekleştirmiştir. Liu ve Zhang (2008), tarafından 523-723 K sıcaklık aralığında çeşitli çözücülerin (su, aseton ve etanol) varlığında çam ağacının sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Kunaver vd. (2010), gliserol ve dietilen glikol kullanarak farklı türdeki güney Avrupa sert ve yumuşak ağaçlarının sıvılaştırılmasını araştırmıştır. Yamada ve Ono (2001), hidroklorik asit varlığında etilen glikol kullanarak selülozun sıvılaştırılması üzerine çalışmışlardır. Elde edilen ürünlerin, bazı fonksiyonel polimerlerin ve kimyasal ürünlerin ham maddesi olarak kullanılabildiği belirlenmiştir (Fan, vd., 2011). Karagoz vd. su varlığında düşük sıcaklık (<553 K) sıvılaştırma işlemini gerçekleştirmiş; katalizör, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi işlem koşullarının etkisini incelemişlerdir (Karagoz, vd., 2004 a; Karagoz, vd., 2004 b; Karagoz, vd., 2005). Bir başka çalışmada, beyaz huş ağacı ve filtre posasının termal sıvılaştırılması su ve metanol buharının varlığında 2 MPa basınçta akışlı reaktörde incelenmiştir (Jakab, vd., 1997). Cemek ve Kucuk (2001), süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile sığırkuyruğu (*verbascum*) sapının sıvılaştırılmasını incelemiş, elde edilen sıvı ürünü benzen ve etil eter çözünür fraksiyonlarına ayırmışlardır. Sıvılaştırılmış biyokütlenin uygulama alanları Şekil 3.3'de verilmiştir. Buna göre sıvılaştırılmış biyokütle poliüretan köpük, fenolik reçine, yapıştırıcı ve karbon fiber gibi çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Alma, 2013).

Çizelge 3.1. Solvoliz reaksiyonunda etkili olan parametreler (Alma, 2013).

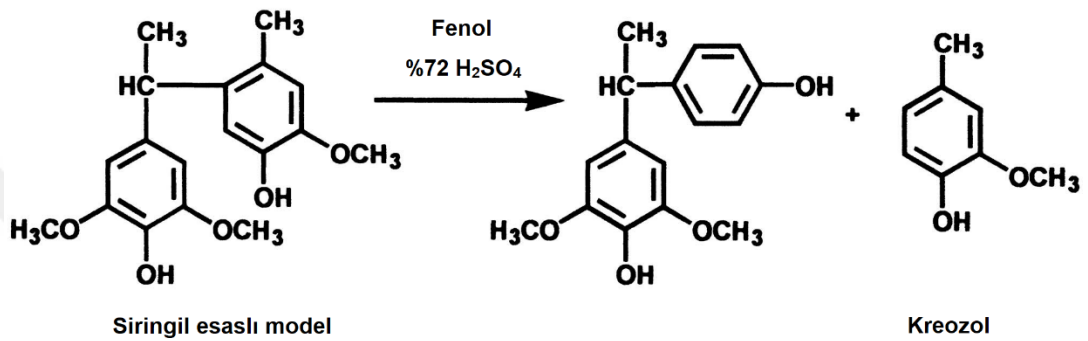
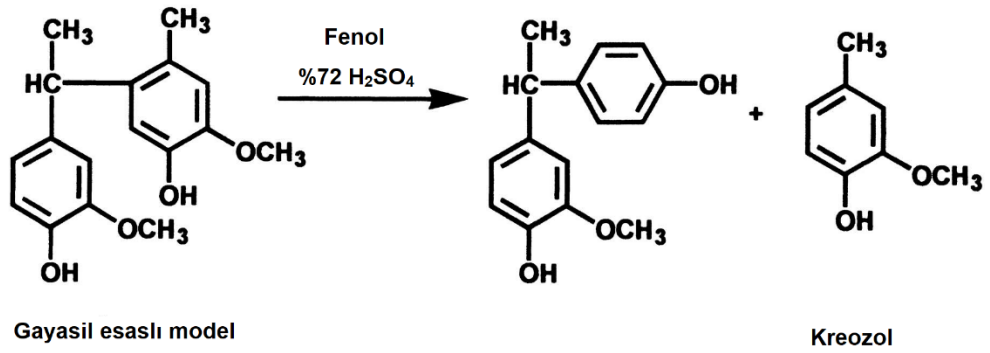
Çözücüler	Katalizörler	Isıtma	Süre-Basınç
Gliserol	Sülfürik asit	80-150 °C (katalizörlü)	60-150 dk.
Etilen glikol	Hidroklorik asit	240-270 °C (katalizörsüz)	Atmosferik basınç
Polietilen glikol (PEG)	Oksalik asit		
Fenol	Fosforik asit		
Dioksan	NaOH		
Etanol	MgSO ₄		
Aseton			



Şekil 3.3. Sıvılaştırılmış biyokütlenin uygulama alanları (Alma, 2013).

3.2.1. Biyokütlenin fenolleştirilmesi (phenolation) ve reçineleştirilmesi

Biyokütlenin sıvılaştırılması iki tipik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir: *i)* düşük sıcaklıkta (120-180 °C) asit katalizörlü sıvılaştırma ve *ii)* yüksek sıcaklıkta (250 °C) katalizörsüz sıvılaştırma (Alma, vd., 1995 a; Alma, vd., 1998; Lee, vd., 2000 a; Lin, vd., 1994; Pu ve Shiraishi, 1993 a; Pu ve Shiraishi, 1993 b; Pu ve Shiraishi, 1993 c). Sıvılaştırılmış odunun novolak ve resol-türü fenolik reçinelere uygulanması (Alma, vd., 1995 b; Alma, vd., 1996 b; Lee , vd., 2000 b; Lee , vd., 2002 a; Lee, vd., 2002 b; Ono, vd., 1996) ve model bileşenler kullanılarak odunu temsil eden bileşenlerin (selüloz ve lignin gibi) sıvılaşma mekanizmasının incelenmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Lin, vd., 1997 a; Lin, vd., 1997 b; Yamada, vd., 1996). Ligninin model bileşenlerinin fenolleştirilme reaksiyonu Şekil 3.4’de gösterilmiştir (Matsushita, vd., 2007). Ancak, bu yöntemlerde odunun yeterince sıvılaştırılabilmesi için 30-180 dakika gibi oldukça uzun bir reaksiyon süresi gerekmektedir (Lee ve Ohkita, 2003).

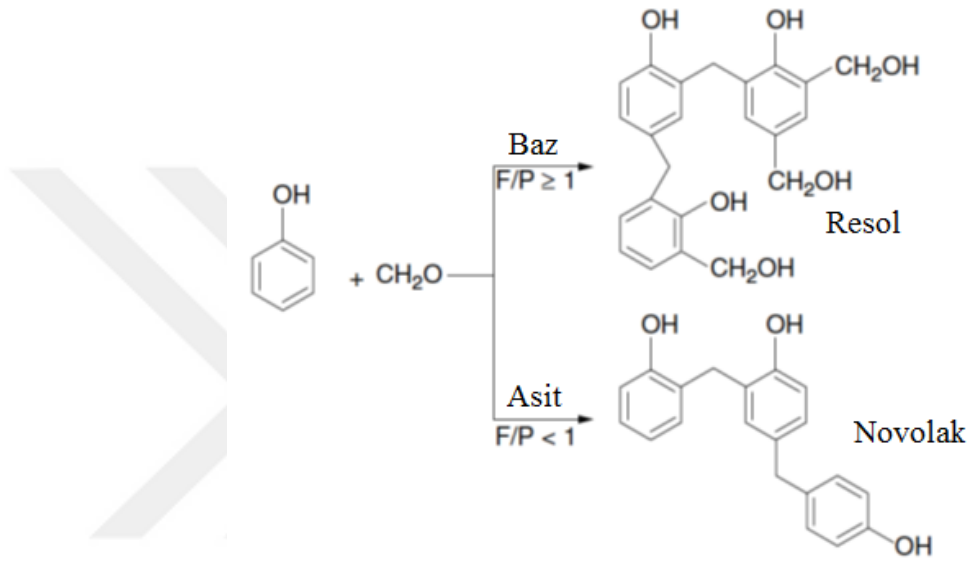


Şekil 3.4. Ligninin model bileşenlerinin fenolleştirilmesi (Matsushita, vd., 2007).

Sıvılaştırma işlemi için uygun organik çözücüler fenoller, polihidrik alkoller, siklik karbonatlar vb. olarak sıralanabilirken, asit katalizörü varlığında fenol kullanımı bu çözücülerden en yaygın olanıdır. Nükleofil olarak, fenol odunun yapısındaki kovalent bağları parçalayabilir, böylece odun bileşenlerini moleküler düzeyde bozundurabilir. Reaktif olarak, hidroksibenzen yapısına sahip ürünler elde etmek için fenol küçük degradatif moleküller ile reaksiyona girebilir. Çözücü olarak, fenol fenollü ürünleri çözer ve küçük aktif moleküller arasındaki polikondenzasyonu azaltır veya durdurur (Lin, vd., 1997 a). Asidik koşullar altında, kovalent bağ parçalanması daha kolaydır ve bu nedenle, fenol genellikle odunun sıvılaştırılmasında sülfürik asit, hidroklorik asit, hatta organik asit vb. ile birlikte kullanılmaktadır. Buna rağmen, sıvılaştırma reaktifi olarak fenolün reaksiyon sıcaklığı 150 °C veya daha yüksek olup, reaksiyon sona erdikten sonra fenollü ürünler oldukça zor ayrılabilir. Bu nedenle, sadece fenol formaldehit reçineleri, epoksi reçineleri, poliüretan reçineler vb. doğrudan hazırlanmalıdır. Diğer organik çözücülerin sıvılaştırma sıcaklıkları da fenolün sıcaklığına yakındır. Örneğin, polihidrik alkol için sıcaklık yaklaşık 150 °C ve siklik karbonat için 120-150 °C aralığındadır. 150 °C ile oda sıcaklığı arasında, büyük bir uçurum vardır ve sıcaklık ne kadar yüksek ise o kadar çok

enerji tüketilir. Bu nedenle, düşük sıcaklık için yüksek güç sahibi sıvılaştırma reaktifi incelenmeli ve geliştirilmelidir (Xie ve Shi, 2010).

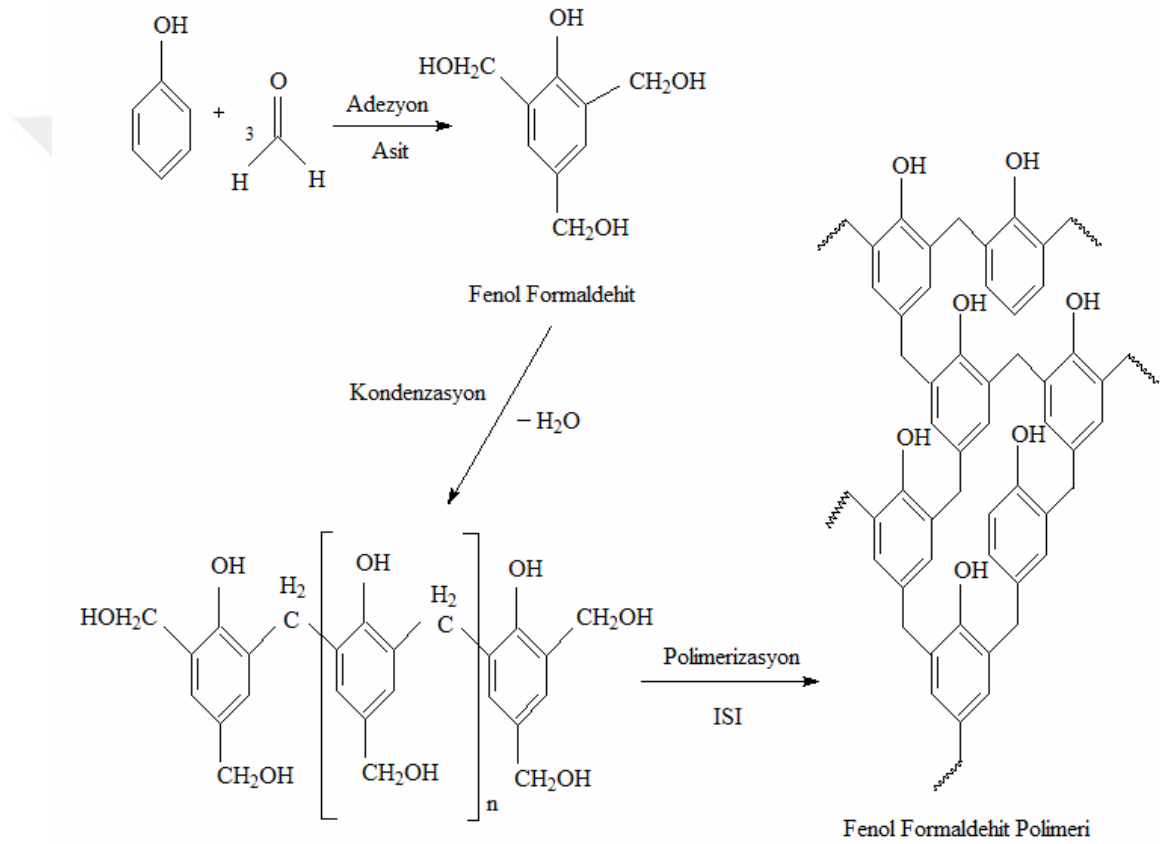
Fenolik polimerler, formaldehit ile fenolün polimerizasyonu sonucunda elde edilirler. Polikondenzasyon reaksiyonu asit yada baz kullanılarak hızlandırılabilir (Thomas, vd., 2011). Sentetik reçineler reaksiyona giren fenol ile formaldehit oranlarına, asidik veya bazik katalizör ortamında polimerleşmelerine göre ikiye ayrılmaktadır (Şekil 3.5).



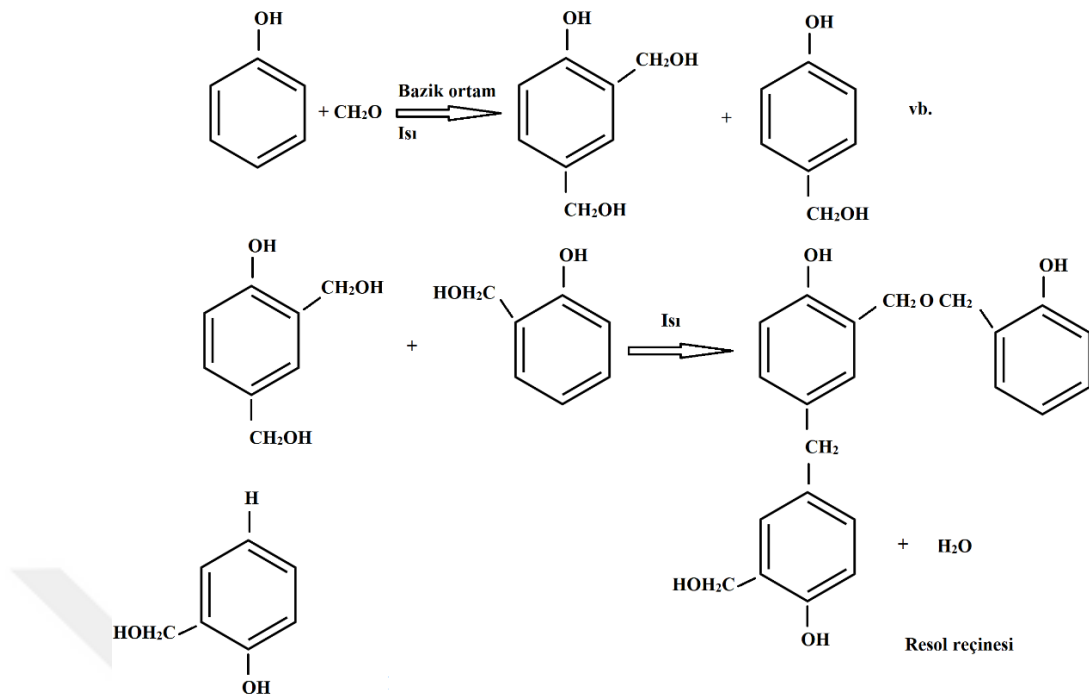
Şekil 3.5. Novolak ve Resol türü reçinelerin üretimi (Alma, 2013).

Fenol ile formaldehitin asidik ortamda formaldehit/fenol oranı <1 olacak şekilde kondenzasyon reaksiyonuna girmesi sonucunda organik alkali çözücülerde çözünen *Novolak reçinesi* elde edilmektedir. Bazik ortamda formaldehit/fenol oranının >1 (1,5-2 civarında) olması durumunda fenol ve formaldehitin kondense edilmesi sonucunda ise *Resol reçinesi* üretilmektedir. Fenol ve formaldehit çözeltileri bu oranda karıştırıldıklarında reaksiyonun gerçekleşmesi için NaOH eklenerek pH değeri yükseltilmektedir. Reaksiyon hızı yükselen pH değeri ile artarken kondenzasyon reaksiyonu üç aşamada tamamlanmaktadır (Şekil 3.6). Fenol halkasının reaksiyon eşitliği hidroksil varlığından dolayı bozulmakta, o- veya p- karbon atomlarının reaksiyon yeteneği artmaktadır. Bu nedenle, öncelikle karbon atomlarında metilol fenol oluşumları başlamaktadır (Çavuş, 2008). Reaksiyon sonucunda, tek çekirdekli metilolfenoller, çeşitli iki çekirdekli ve çok çekirdekli bileşiklerin karışımından oluşan resol önpolimerleri (resol

fenolikleri) oluşmaktadır. Diğer ürünler o- ve p- konumlarında yer değiştirme ve halkalar arası (metilene karşı eter) bir tür köprü içermektedir. Formaldehitin fenole oranı tipik olarak 1,2:1'dir (Thomas, vd., 2011). Bu şekilde oluşan metilol fenoller, su ayrılması ile eter (Şekil 3.6), su ve formaldehit ayrışması ile metilen köprüleri (Şekil 3.7) oluşturarak kondense olurlar. Kondenzasyon reaksiyonu çözeltinin nötrleşmesi ve soğutulması ile durdurulur, ara ürün suda çözünebilir durumdadır. Oluşan bu ürüne resol denilmektedir (Çavuş, 2008; Kane ve Mowrer, 1998).

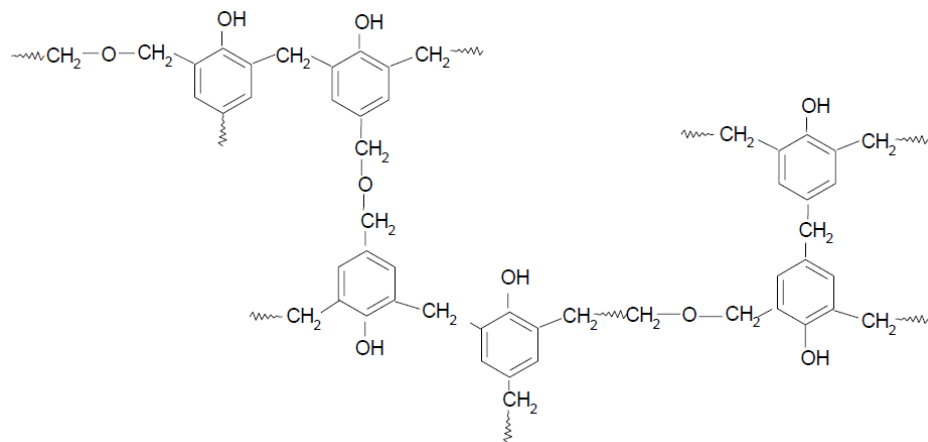


Şekil 3.6. Fenol formaldehit kondenzasyon reaksiyonu ile novolak reçinesi üretimi (Çavuş, 2008).



Şekil 3.7. Fenol formaldehit kondenzasyon reaksiyonu ile resol reçinesi üretimi (Kane ve Mowrer, 1998).

Krezoller (o-, m- ve p-), p-bütilfenol, resorsinol ve bisfenol A gibi yer değiştiren fenoller özel uygulamalarda değerlendirilebilmektedir. Asetaldehit, gliksal, 2-furaldehid gibi diğer aldehitler de kullanılmaktadır. Resolün bileşimi ve molekül ağırlığı monomerlerin oranına, pH, sıcaklık ve diğer reaksiyon koşullarına bağlıdır. Çapraz bağlanma için sıcaklığın 180 °C kadar yüksek bir değerde olması gerekmektedir. Katılma işlemi sırasında, Şekil 3.8’de gösterilen ağ yapısının elde edilmesi için benzer halkaları arasında metilen ve eter köprüleri oluşmaktadır (Thomas, vd., 2011).



Şekil 3.8. Fenolik reçinelerdeki ağ yapısının oluşum şeması (Thomas, vd., 2011).

Fenol varlığında odunun sıvılaştırılması ve termoset (ısı ile sertleşen) malzeme üretimi için kullanılması gelecek vaat eden bir tekniktir. Petrol esaslı ürünlere alternatif olarak biyokütleden yararlanılması için fenol ve bir asit katalizörü kullanılarak odunun sıvılaştırılması yeni bir yöntem olarak incelenmektedir. Lignoselülozik biyokütle esas olarak 60-180 °C'lik reaksiyon sıcaklık aralığında çeşitli asit katalizörler varlığında fenolleştirilmektedir. Karbonhidrat ve lignin içeriği hidroliz (hydrolysis), bozunma (degradation) ve ayrışma (decomposition) reaksiyonları ile küçük parçalara veya mono moleküler bileşiklere dönüştürüldükten sonra ara ürünler oluşturmak için fenol ile reaksiyona girmektedir (Alma, 2013).

Sıvılaştırılmış odun reçinesinin akış sıcaklığı ve görünür erime-viskozitesi gibi ısı akış özellikleri geleneksel novolak-reçinesinden daha aşağı derecededir. Sıvılaştırılmış odun ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sıvılaştırma işleminden sonra kalan reaksiyona girmemiş serbest fenolün kullanımı için etkili bir yoldur. Böylece, mekanik özellikler ve ısı akış özellikleri temel sıvılaştırılmış odundan daha gelişmiş olmaktadır. Novolak ve resol türü fenol-formaldehit reçinelerinin oluşumu için fenol kullanılarak sıvılaştırılmış ürünler formaldehit ile kolayca reaksiyona girebilmektedir. Formaldehit esaslı yapıştırıcılar düşük maliyet, iyi yapışma kuvveti ve böcekten korunma gibi önemli özelliklere sahiptir. Bu yapıştırıcılar daha çok ahşap kompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır (Alma, 2013).

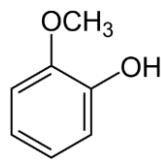
Formaldehit serbest fenolün yanı sıra reaktif bölgeye sahip sıvılaştırılmış odun bileşenleri ile de reaksiyona girmektedir. Sıvılaştırma reaksiyonundan geriye kalan serbest fenolün neredeyse tamamı formaldehit ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek reçineye dönüştürülmektedir. Novolak reçineleri lineer yapıları içinde reaktif metilol gruplar içermediğinden dolayı ısıtıldığında diğer novolak molekülleri ile yoğunlaşamazlar, sadece eriyebilirler. Buna rağmen, formaldehit ilave edilip, yüksek sıcaklığa ısıtıldığında, eritilmiş fenol-formaldehit (PF) reçinesi kondenzasyon reaksiyonuna girerek reçineleştirme işlemi tamamlanmaktadır. Fenol-formaldehit novolak reçineleri sahip oldukları orta seviyedeki alev-, ark-, kimyasal-, yüksek sıcaklık-direnci yanı sıra iyi elektriksel özellikleri nedeniyle mühendislik plastikleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Alma, 2013).

Fenol ile odunun sıvılaştırılması üzerine pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Odun sıvılaştırılması sırasında ligninin reaksiyon mekanizmasını göstermek için ligninin

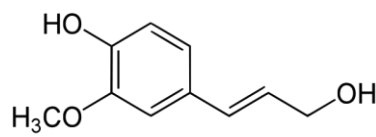
bir model bileşiği kullanılmıştır (Lin, vd., 2001). Buna rağmen, odunun bileşimi ve karmaşık yapısı nedeniyle fenol varlığında odunun sıvılaştırılma mekanizması hakkında kapsamlı bir bilgi henüz yayınlanamamıştır. Odunun üç ana bileşeni olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin güçlü ağ yapısı ve selülozun bazı bölgelerinin kristal yapısı, zorlu reaksiyon koşullarında dahi odunu sıvılaştırmaya karşı son derece dirençli hale getirmektedir. Bu nedenle, odun kalıntısı içeriği (sıvılaştırmadan sonra kalan odun kalıntısı miktarı) genellikle sıvılaştırma reaksiyonunun derecesinin bir değerlendirmesi olarak kullanılmaktadır (Pan, vd., 2007).

Asit katalizörler varlığında fenolik reçinelerin sentezi

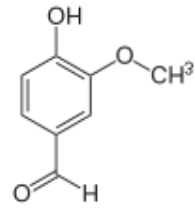
Asit katalizörler varlığında novolak tipi reçinelerin sentezinde sülfürik, hidroklorik, fosforik ve oksalik v.b. asitler kullanılmaktadır. Modifiye edilmemiş odunun orta sıcaklıklardaki fenolleştirilme reaksiyonu için en etkili katalizör sülfürik asittir. Güçlü bir asit katalizör kullanıldığında üretilen sıvılaştırılmış odun zayıf bir asit katalizör kullanılarak üretilenden daha fazla kombine fenol ve daha az odun artığı içerebilmektedir. Asidik bir katalizör varlığında odun bileşenlerinin fenolleştirilmesi, birbiri ile yarışan onlarca hatta yüzlerce farklı reaksiyon ile sonuçlanmaktadır. Fenol varlığında ligninin ayrılmasından dolayı gayakol, koniferil alkol, vanilin (Şekil 3.9) gibi çeşitli fenolik bileşikler oluşmaktadır (Alma, 2013).



a)

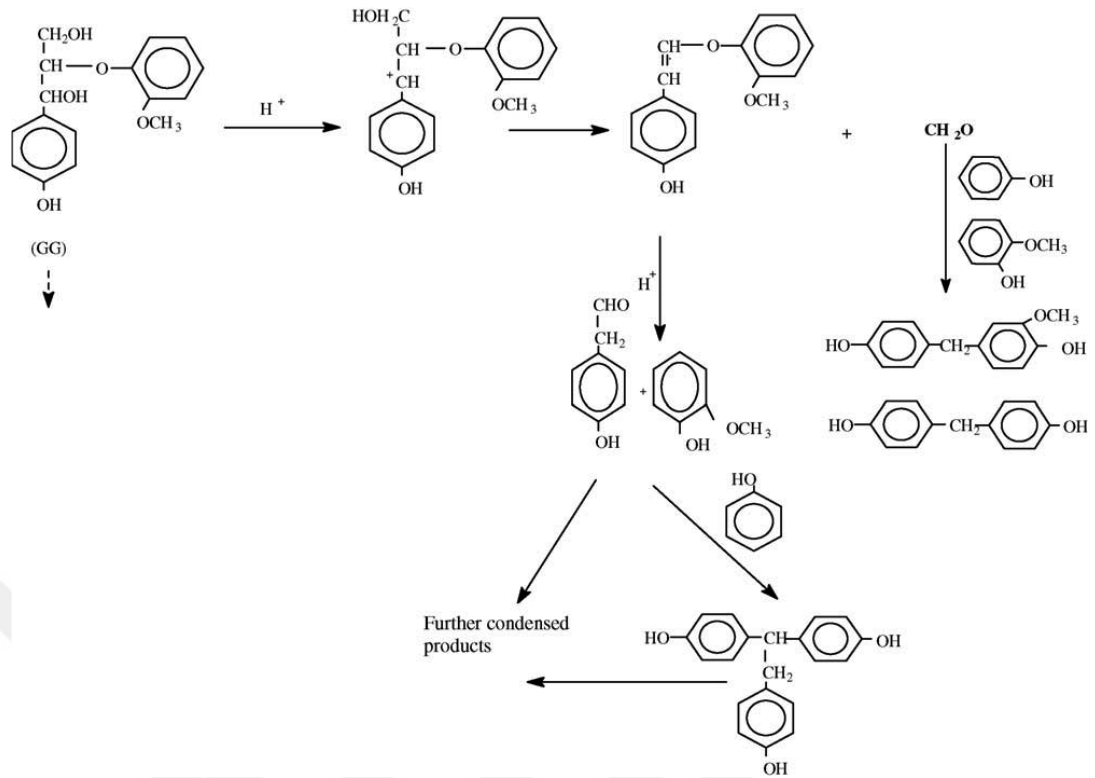


b)



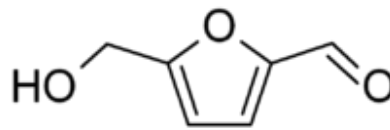
c)

Şekil 3.9. a) gayakol, b) koniferil alkol ve c) vanilin kimyasal yapısı (Anonim, 2014 a; Anonim, 2014 b; Anonim, 2014 c).



Şekil 3.10. Gayasil gliserol- gayasil eter (GG) parçalanma reaksiyonları ve gayakol ile fenol ve formaldehitin reaksiyonunun şeması (Alma, 2013).

Ayrıca, fenol ve bir inorganik asit varlığında selüloz ve hemiselüloz transglikozilasyon reaksiyonuna girerek yüksek verimde hidroksimetil furfural bileşiği (Şekil 3.11) oluştururlar. Bu şekilde oluşturulan furfuralın, fenol ve formaldehit ile metilen köprüleri vasıtasıyla yoğunlaştığı bulunmuştur (Alma, 2013).



Şekil 3.11. Hidroksimetil furfural kimyasal yapısı (Anonim, 2014d).

Odunun fenol ile sıvılaştırılmasında katalizör olarak sülfürik asit kullanıldığında, sıvılaştırılmış ürünler uygun mekanik özelliklerde ürünlerin yapılması için matris reçinesi haline gelmektedir. Katalizör olarak hidroklorik asit kullanılması oldukça avantajlıdır. Bunun nedeni ise, hidroklorik asidin sıvılaştırma sonrasında buharlaştırma ile uzaklaştırılabilmesi, ekonomik olması ve reaksiyonu hızlandırmasıdır. Fenolleştirilmiş

odun hazırlanmasında özellikle oksalik asit gibi zayıf bir asit katalizör olarak kullanılırsa, son ürünün elde edilebilmesi için sıvılaştırmadan sonra fazla miktarda serbest fenol uzaklaştırılması gerekmektedir. Zayıf asitler varlığında elde edilen sıvılaşma oranı benzer koşullar altında sülfürik asit kullanıldığında elde edilenden her zaman daha düşüktür. Daha uzun reaksiyon süresinin gerekliliği zayıf asitlerin ticari uygulamaları için olumsuz bir özelliktir (Alma, 2013).

Alkali katalizörler varlığında fenolik reçinelerin sentezi

Bazik veya metalik tuzlar düşük biyokütle artışı veren etkili katalizörler olmalarına rağmen, yüksek miktarda kombine fenol elde etmek için etkili değildirler. Fenol içinde biyokütlenin sıvılaştırılması için 250 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta sodyum hidroksitin en etkili bazik katalizör olduğu bulunmuştur (Alma, 2013).

4. KARBON VE KARBON KÖPÜK

Kömür formundaki karbon uzun zamandan beri bilinmektedir. Karbonlu malzemeler 6000 yıldan fazla süredir metal oksitlerin indirgenmesi için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, 1779 yılında Scheele saf karbondan oluşan grafiti keşfetmiştir. On yıl sonra Lavoisier karbonun kimyasal element ailesine ait olduğunu, buna ek olarak karbonun diğer allotropik formu olan elması tespit etmiştir (Scharff, 1998). “Eski karbon formları” olarak bilinen bütün bu yapılar termodinamik kontrol altında doğal veya yapay olarak oluşturulabilmektedir. Hegzagonal (altıgen) grafit ortam basıncında en kararlı olan karbon allotropudur. Amorf yapıdaki karbonlar 3000 °C civarındaki sıcaklıklarda genellikle kristal yapılı grafit malzemelere dönüştürülmektedir. Rombohedral (eşkenardörtgen) kristal yapıdaki hegzagonal olandan daha az karardır (Scharff, 1998).

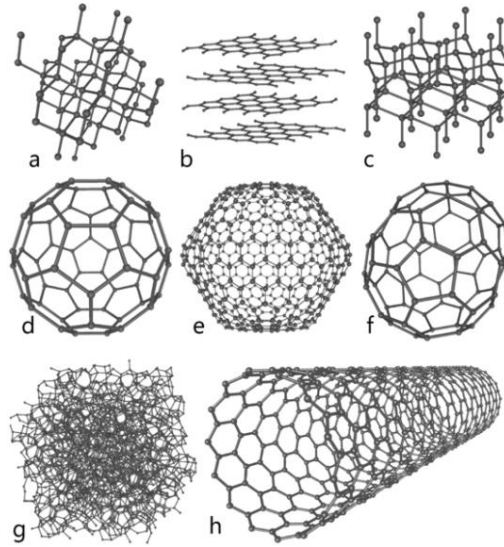
“Eski karbon formlarının” aksine fulleren, nanotüpler, karbon benzeri bir boyutlu yapılar (karbolitler) gibi “yeni karbon formları” sıcak bir karbon plazmadan (3000-8000 K) başlanarak kinetik kontrol altında üretilmektedir. Bu tür plazmalar çeşitli basınçlar altında soy gazlar varlığında diğer bileşenler arasında kapalı kafesli yapıların üretilmesini sağlamaktadır (Scharff, 1998).

İleri teknoloji karbonlu malzemeler (ACM) özel mikroyapıları, eşsiz özellikleri ve çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle dünya çapında büyük ilgi görmektedir. Katalizör olarak baz veya asit kullanılarak fenollerin ve aldehitlerin çeşitli kombinasyonlarından elde edilen fenolik reçine; amorf karbonlar, karbon fiberler, gözenekli karbonlar, karbon nanotüpler ve karbon membranlar gibi ACM’lerin üretimi için başlangıç hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Daha rekabetçi karbon malzemelerin geliştirilmesi amacıyla, karbon malzemelerin yenilenebilir kaynaklardan geliştirilmesinin dikkate alınması gereklidir. Yenilenebilir kaynaklardan üretim yöntemlerinden biri, atık maddelerinin enerjiye dönüştürülmesidir. Son zamanlarda, yapılan çalışmalar kömür üretiminde okalıptüs ağacının pirolizinin yan ürünü olarak üretilen okalıptüs katran zifti üzerinde odaklanmıştır. Bu malzeme ACM’nin başlangıç hammaddesi olma potansiyeline sahiptir (Quan, vd., 2010).

4.1. Allotropi

Allotropi, kristal katı haldeki elementin atomlarının birbirinden değişik olarak düzenlenmesi ile ilgili bir kavramdır. Elementel karbon ile oluşturulan kimyasal yapıların çeşitliliği nedeniyle, alotropi kavramı bazen sınırlı olabilmektedir. Aslında, elementel karbon değişik formlarda ve karışık yapılar halinde oluşmaktadır. Bu nedenle, karbon allotropların ve karbonun diğer formlarının hibritleşme derecesine göre sınıflandırılması uygundur (Heimann, vd., 1997). Önerilen sınıflandırmaya göre; elmas, grafit ve poliasetilen (polien) olmak üzere üç temel karbon allotropu vardır. Karbon atomlarının bu elementel formlarının her birinde sırasıyla sp^3 , sp^2 ve sp hibritleşmesi vardır (Cataldo, 2004).

Karbon farklı katı hal fazları sergilediği için çalışmalarda kullanılabilecek oldukça ilginç bir malzemedir. Atomik ağ içindeki çeşitli hibritleşme (sp^3 , sp^2 gibi) türleri, karbonun amorf fazların yanı sıra kristal yapıya sahip olmasını sağlamaktadır. Elmas, grafit ve fulleren (C_{60}) karbonun kristal formlarıdır (Şekil 4.1). Elmas yapısında, atomlar tetrahedral (sp^3) bağları oluşturmak için birbirleriyle köprü oluştururken, grafit $C=C$ sp^2 bağlarını (düzlem içinde) içeren düzlemsel (planar) yapıya sahiptir. Grafitteki düzlem dışı karbon atomları van der Waals kuvveti ile bağlanmaktadır. Fulleren içinde karbon atomları sp^2 ve sp^3 hibritleşmiş durumlarda bağlanmaktadır. Amorf allotroplar farklı sp_x bağlarına sahip ağ yapısına sahiptirler. Amorf karbon (a-C) ağı içinde hidrojen birleşmesi büyük ölçüde kimyasal ortamı ve malzemenin özelliklerini değiştirmektedir. H derişimi düşük olduğunda, amorf karbon filmleri elmas benzeri davranış göstermektedir. H içeriğindeki artış ağ içinde polimer benzeri yapının artmasına neden olmaktadır (Ghosh, vd., 2004). Fullerenler, karbon nanotüpler ve ilgili yapılar; bu moleküllerde gözlenen eğimli yüzeyler tarafından düzlemsellikten sapılması nedeniyle bu sınıflandırmaya göre karbonun ara formları olarak kabul edilmektedir. Ara formlarda karbon hibritleşmesi saf sp^2 olmayıp, sp^2 ve sp^3 arasındaki bir ara değerdedir (Cataldo, 2004). Şekil 4.2’de Bourrat’ın şeklinden uyarlanan karbon allotropları gösterilmektedir. Şekil 4.2’de gösterildiği gibi, endüstrilerde kullanılan karbon malzemelerinin %90’ı grafitik olup, altıgen düzlemlerde sp^2 karbonu içermektedir. Altıgen düzlemlerin birkaç nanometreden yüzlerce nanometreye kadar olan yüksekliği ile istiflenmesi sonucu grafitik karbon gruplarının temel yapısı oluşur (Mochida, vd., 2006).



Şekil 4.1. Karbonun sekiz allotropu: a) elmas, b) grafit, c) lonsdaleite, d) C_{60} (buckminsterfullerene veya buckyball), e) C_{540} , c) C_{70} , g) Amorf karbon ve h) tek duvarlı karbon nanotüp veya buckytube (Anonim, 2013 a).

Bağlanma Hibritleşmesi	Allotroplar	Türetilmiş Formlar
 sp^3	 Kübik Elmas	 Elmas Benzeri Karbon
 sp^2	 Altıgen Grafit	Poli-Kristal Grafit Karbon Siyahı Koklar ve Aktif Karbonlar Piro Karbonlar
 $sp^{2+\epsilon}$ Tekrar hibritleşme	 Fulleren	 Bucky Soğanlar (iç içe geçmiş fullerenerler) Toroidal (halka şekilli) Yapılar Asetilen siyahları Nanotüpler
 sp^1	 Karbin	

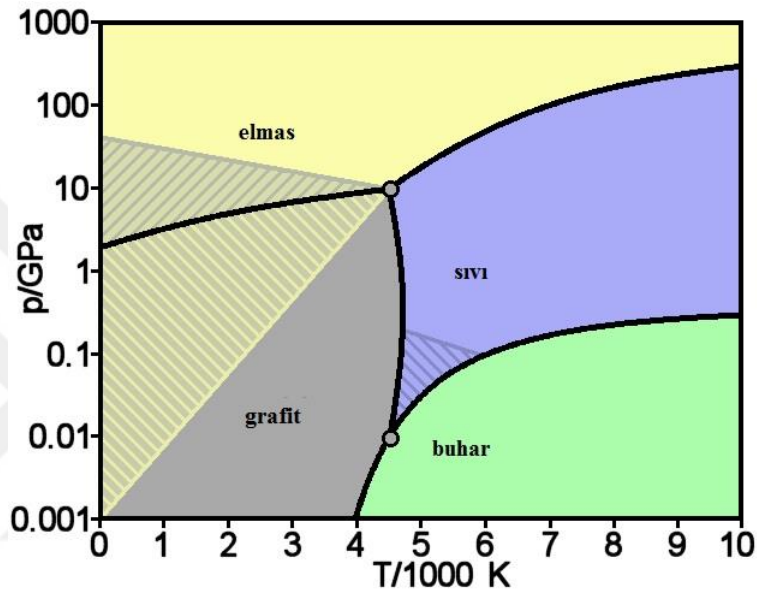
Şekil 4.2. Bourrat'ın şeklinden uyarlanan karbon allotropları (Mochida, vd., 2006).

$H-(C\equiv C)_n-H$ gibi asetilenik zincirler sp hibritleşmiş karbon atomlarının ardına sıralanması ile oluşmaktadır. Eğer zincir kısa ve hidrojen atomları veya diğer gruplar ile sonlandırılırsa polien zinciri olarak adlandırılmaktadır. Böyle bir durumda, hemen hemen lineer bir karbon zinciri oluşmasına rağmen bazı durumlarda lineerlikten sapmalar deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bununla beraber, polien zinciri bir halka içinde kapanırsa, saf sp hibritleşmiş karbon tarafından bağlanan siklopolien zinciri elde edilmektedir. Doğrusallıktan bozulma yüksek hibritleşme derecesine neden olduğu için, karbon atomları sp ve sp^2 arasındaki bir ara hibritleşme seviyesinde olurlar. Karbin (metilidin) katı elementel karbonun ideal formu yerine geçmekte olup, sonsuz olarak düşünülebilecek kadar çok uzun karbon zincirlerinin sp hibritleşmesi ile üretilmektedir. Polimer kimyasına göre; polienler sentezlenen ve temelde çözelti veya buhar fazı içinde gözlenen sp hibritleşmiş karbon atomlarının oligomerik formlarıdır. Karbin de sp hibritleşmiş karbon atomlarından üretilen yüksek bir polimer olmasına rağmen, deneysel olarak hiçbir zaman saf formda üretilmemektedir. Bazı çalışmalarda karbin yerine karbinoid yapıları elde edilmiştir. Karbin ve karbinoid arasındaki ayrım Heimann (Heimann, vd., 1999) tarafından açıklanmıştır. Bu ayrım ideal ve gerçek sp -karbon katısı arasındaki farkı göstermek için yararlıdır. Literatürde gerçekte karbinoid yapılarının sentezi gerçekleşmesine rağmen, karbin sentezinin yapıldığının belirtilmesi kafa karıştırıcıdır (Heimann, vd., 1999). Karbinoid yapıları temel olarak karbin zincirlerinden veya polien zincirlerinden üretilmekte, karışık karbon formlarının karbonlu malzeme içine gömülmesi ile ilgili olmakta veya bazı metal iyonları ile kararlı hale getirilmektedir (Cataldo, 2004).

Farklı hibritleşme türlerindeki karbon atomları aynı katı içinde eş zamanlı olarak meydana geldiğinde, karışık karbon formlarından bahsedilebilmektedir. Karışık karbon formu örnekleri daha önce bahsedilen karbinoid yapılarıdır. Burada sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarını birlikte tespit etmek mümkündür. Karışık karbon formlarının diğer örnekleri elmas benzeri karbon ve amorf karbon olarak bilinmektedir (Cataldo, 2004).

1967'den önce denge karbon faz diyagramının (Şekil 4.3) gaz ve sıvı fazların yanı sıra elmas ve grafit olmak üzere iki katı formdan oluştuğuna inanılmaktaydı. 1967 yılında göktaşları içinde elmasın ikinci formu (lonsdaleite) veya altıgen elmasın olduğu gözlenmiştir. Bu formların farklı türleri ve karışımlarının amorf karbonları son yirmi

yılda yoğun ilgi odağı olmuştur. 1985 yılında fullerenlerin keşfi karbon allotroplarının çalışmaları için yeni bir dönem başlatmıştır (Adler ve Pine, 2009). 2004 yılında tek tabakalı grafenin keşfi bu iki boyutlu karbon nanomalzemenin özellikleri ve uygulamaları üzerinde çok sayıda araştırmaya ilham kaynağı olmuştur. Mekanik, kimyasal, sıvı faz ultrasonik ve lazer olmak üzere çeşitli eksfoliasyon yöntemleri grafitten grafen elde edilmesinde kullanılmaktadır (Qian, vd., 2012).



Şekil 4.3. Karbonun teorik faz diyagramı (Anonim, 2013 b).

Yeni iki boyutlu karbon malzemesi olan grafen, sp^2 -hibritleşmesi gerçekleşmiş karbon atomlarının mükemmel altıgen ağını içermektedir. Mekanik eksfoliasyon (pul pul dökülme) yöntemi ile grafitten grafen ekstre edilmiştir (Novoselov, vd., 2004). Grafen diğer karbonlu nanomalzemelere göre yüksek özgül yüzey alanı ($\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$), ultra ince kalınlığı, yüksek yapısal esnekliği ve kimyasal stabilitesi gibi, sahip olduğu benzersiz özellikleri nedeniyle bilim dünyasında çok büyük ilgi görmektedir. Bu benzersiz özellikler lityum iyon pilleri, süperkapasitörler, nanokompozitler, sensörler, hidrojen depolama ve doğrudan metanol yakıt hücresi gibi çeşitli uygulamalarda potansiyel kullanım için grafeni çekici bir malzeme yapmaktadır (Tang, vd., 2013). Grafen benzersiz elektriksel ve mekaniksel özellikleri nedeniyle nanoelektronik, biyomoleküller için sensör, transistör, güneş pilleri ve katalizörler gibi çeşitli alanlardaki uygulamalar için ilgi uyandıran yeni iki boyutlu bir makromoleküldür (Mou, vd., 2011).

Doğal grafit pulları (NFG-natural graphite flakes), üç boyutlu atomik olarak düz yığılmış malzemelerin oluşması için altıgen dizilişli karbon atomlarını içeren katmanlı düzlemleri kapsayan, polikristal karbon formlarıdır. Kovalent bağlar aynı düzlemdeki karbon atomlarını ardışık katmanlar arasındaki van der Waals kuvvetleri ile birbirine bağlamaktadır. Oldukça zayıf van der Waals kuvvetleri nedeniyle, genişletilmiş grafit (EG-expanded graphite), grafit nanoplatelet (GNP-graphite nanoplatelet: ikili, üçlü veya çok tabakalı grafen) ve grafen oluşturmak için küçük atomlar, iyonlar ve moleküllerin tabakalar arasına girmesi oldukça kolaydır. Bu üç malzemenin özellikleri Çizelge 4.1’de yer almaktadır (Sadasivuni, vd., 2013).

Çizelge 4.1. EG, GNP ve grafenin yapısal karakterizasyonu (Sadasivuni, vd., 2013).

Malzeme	Kalınlık	Yüzey alanı (m²/g)	O/C oranı	Elektrik iletkenliği (S/m)
EG	0,50 mm	~15-90	<0,006	<5,98±0,11 x 10 ⁴
GNP	2-150 nm	15-2630	0,006	5,98±0,11 x 10 ⁴
Grafen	0,34 nm	~2630	0,188	1,28±0,04 x 10 ²

Grafit ara katmanlı bileşenler (GIC-graphite intercalation compounds) araya giren atomlar, iyonlar ve moleküller içermektedir. Doğal grafit pulları ile kıyaslandığında, düzlemsel aralıklarında artış olan grafit ara katmanlı bileşenler “nanokompozitler” olarak nitelendirilmektedir. Bir grafit ara katmanlı bileşen türü olan “genişletilmiş grafit”, doğal grafit pullarından kimyasal veya ısı genleşme yolu ile üretilmektedir. Güçlü asitler kullanılarak kimyasal veya elektrokimyasal genleşme gerçekleştirildiğinde, genişleyebilen grafitin atomik örgü içindeki düzlemler arası boşluk (d-spacing) değerinin 0,335 nm’den ~0,789 nm’ye yükseldiği bulunmuştur. Kimyasal olarak üretilen genişletilmiş grafitin ortalama gözenek çapı, yüzey alanı ve gözenek hacminin sırasıyla ~2 mm, 30-40 m²/g ve ~4-8 mL/g olduğu gözlenmiştir. Grafit ara katmanlı bileşenlerin hızlı ısıtılmasıyla katmanlar arası boşluğu fazla olan, oldukça gözenekli termal olarak genişleyen grafit üretilmektedir (Sadasivuni, vd., 2013).

Çok katmanlı grafit eksfoliasyona uğradığında (pul pul döküldüğünde), geniş alanlı ince katmanlar üretilmektedir. Elde edilen grafit nanokatmanların (nanosheet)/pulların (platelet) düşük derişimlerde dahi, kompozit malzemeler içinde

güçlü, çok yönlü ve ekonomik dolgular olarak bilinen önemli özellikleri kanıtlanmıştır. Nanopulların kalınlığı, çapı ve yüzey alanı araya ekleme (intercalation), oksidasyon, ısı muamele, mikrodalga ışınlaması, ultrasonik muamele gibi çeşitli tekniklerle ayarlanabilmektedir. Grafit, genişletilmiş grafit ve/veya grafit nanopulların çok ince nanopullara eksfoliasyonu, diğer bir deyişle tek grafen tabakasına ayrılması oldukça önemli bir alandır. Grafen nanotabakaların üretimi ilk olarak 1970'lerde bildirilmesine rağmen, doğal grafitten (mikro boyutta) tek katmanlı grafen tabakalarının (nano boyutta) izolasyonu için mikromekanik bölünme (micromechanical cleavage-Scotch Tape yöntemi) 2004 yılına kadar bildirilmemiştir. Grafen 0,142 nm karbon-karbon (c-c) bağ uzunluğu ile iki boyutlu (2-D) tek atom kalınlığındaki grafit tabakasıdır. 130 GPa dayanıma, 1 TPa elastisite modülüne (Young modülü), ~5000 W/(mK) ısı iletkenliğe ve 6000 S/cm'ye kadar elektriksel iletkenliğe sahiptir. Grafenin üstün elektrik iletkenliği onun gelişmiş oksijen/karbon oranının (O/C) ispatıdır (Çizelge 4.1). Diğer modern nanodolgular ile kıyaslandığında, grafenin son derece yüksek yüzey alanına, üstün gaz sızdırmazlığına ve benzersiz fonksiyonel özelliklere sahip olduğu bulunmuştur (Sadasivuni, vd., 2013).

4.2. Karbon Köpük

Köpük, sıvı ya da katı içindeki gaz kabarcıklarının yakalanmasıyla şekillendirilen bir maddedir. Genellikle köpük kelimesi düşük yoğunluğa sahip gözenekli materyalleri tanımlamada kullanılmaktadır. 20. yüzyılın başlarından itibaren çeşitli yöntemlerle üretilen katı köpükler pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır (Sertakar, 2008). Karbon köpük sahip olduğu geniş dış yüzey alanı, düşük yoğunluk, yüksek mekanik dayanım, grafitik yapıya uygunluk, yüksek ısı iletkenlik, düşük ısı genleşme, gözenekli yapı, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, düşük fiyat, kullanılacağı alana göre şekil alabilme, açık hücre yapısı, geniş bir aralıkta asit, baz ve organik çözücülere karşı kimyasal inertlik göstermeleri gibi özellikleriyle eşsiz bir malzeme haline gelip yeni nesil bir teknolojik malzeme olmuştur (Baran, 2008).

Karbon köpük, ilk olarak 1960'ların sonunda ağsı amorf karbon olarak geliştirilmiştir. Organik polimer köpüğün basit bir ısı işlem ile karbonizasyonu sonucunda karbon köpük hazırlanmıştır (Ford, 1964). Daha sonra, başlangıç hammaddesi değiştirilerek karbon köpüğün yapısı ve özelliklerinin kontrol edilebileceği bildirilmiştir (Googin, vd., 1967). Bu ilk keşifleri takip eden yıllarda, elektrotlar ve yüksek

sıcaklıklarda (2773 K'e kadar) yalıtım malzemesi olarak kullanılma gibi çeşitli uygulama alanları geliştirilmiştir. Ağsı amorf karbon, endüstride kullanılan metalik ve seramik köpüklerin çoğunun hazırlanması için şablon olarak kullanılmaktadır. 1970'li yıllarda, alternatif başlangıç hammaddelerinden karbon köpük üretimi üzerine odaklanılmıştır. Örneğin, doğal gözenekli bir başlangıç hammaddesi olan meşe ağacı kabuğundan karbon köpük üretilmiştir (Klett, 1975). Özelliklerin değiştirilmesi ve maliyetin azaltılması için çeşitli işlemler ve başlangıç hammaddeleri kullanılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Bükülgen poliüretan köpüklerden amorf karbon köpüklerin oluşumu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Jana, vd., 2014; Vinton ve Franklin, 1977).

2007 yılında yüksek sıcaklık ve basınçta kömür katranı esaslı mezofaz ziftten grafitik köpük sentezi gerçekleştirilmiştir (Wang, vd., 2007). Bunun yanı sıra, farklı sıcaklık ve basınç koşullarında ısıtılma işlemi kullanılarak bitümlü kömürden grafitik gözenekli köpük üretilmiştir (Calvo, vd., 2005). Ayrıca, şablon yöntemleri kullanılarak ağsı grafitik köpükler hazırlanmıştır (Chen, vd., 2007; Jana, vd., 2014; Yadav, vd., 2011).

Karbon köpükler ligamentlerin birbirine bağlandığı bir ağdan oluşan sert, gözenekli malzemelerdir. Karbon köpüklerin içerdiği katı dikmeler (struts) boşluk içinde düzenlenerek, nispeten izotropik hücrelerin oluştuğu çokyüzlü (polihedral) hücresel boşlukları oluşturmaktadır (Manocha, vd., 2010). Köpükler, gözenek yapıları esas alınarak açık hücreli ve kapalı hücreli olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadırlar. Açık hücreli köpüklerde, gözenekler birbirleriyle bağıntılı olup, bu hücrelerde gaz giriş çıkışı olmaktadır. Kapalı hücreli köpükler ise gözeneklerinin birbirleriyle hiçbir bağıntısı olmayan ve bir gaz taneciğinin bile giriş-çıkış yapamadığı tür köpükler olarak tanımlanmaktadırlar. Genellikle kapalı hücreli köpükler, açık hücreli köpüklere göre daha yüksek dayanıma sahiptirler (Baran, 2008; Sertakar, 2008).

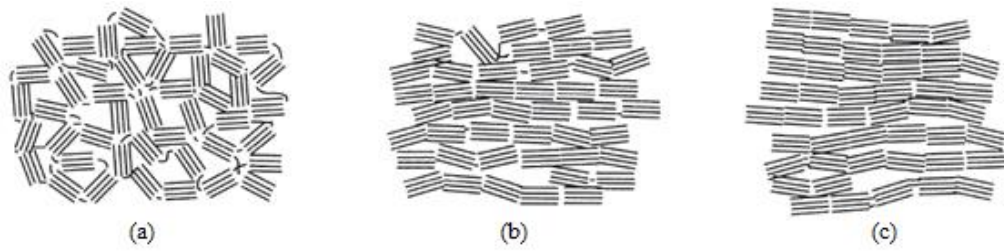
Hızlı adsorpsiyon kinetiği için, karbonlu malzemelerde açık mikrogözeneklerin sayısının fazla olması gerekmektedir. Aktif karbon fiberler genellikle fazla sayıda açık mikrogözeneklere sahip olup, ince fibröz parçacıklar nedeniyle makro ve mezogözenekler oluşmamaktadır. Genel olarak, karbon köpük birbirine çok yakın olmayan gözenekler içeren birbirine bağlı açık hücre yapısı ile karakterize edilmektedir. Tipik olarak, gözeneklerin %90'ından fazlası açıktır (Wang, vd., 2012).

Karbon köpükler, hazırlanmaları sırasında kullanılan başlangıç hammaddesi ve ısıtılma işlemi gibi parametrelere göre grafitik karbon köpükler ve grafitik olmayan karbon

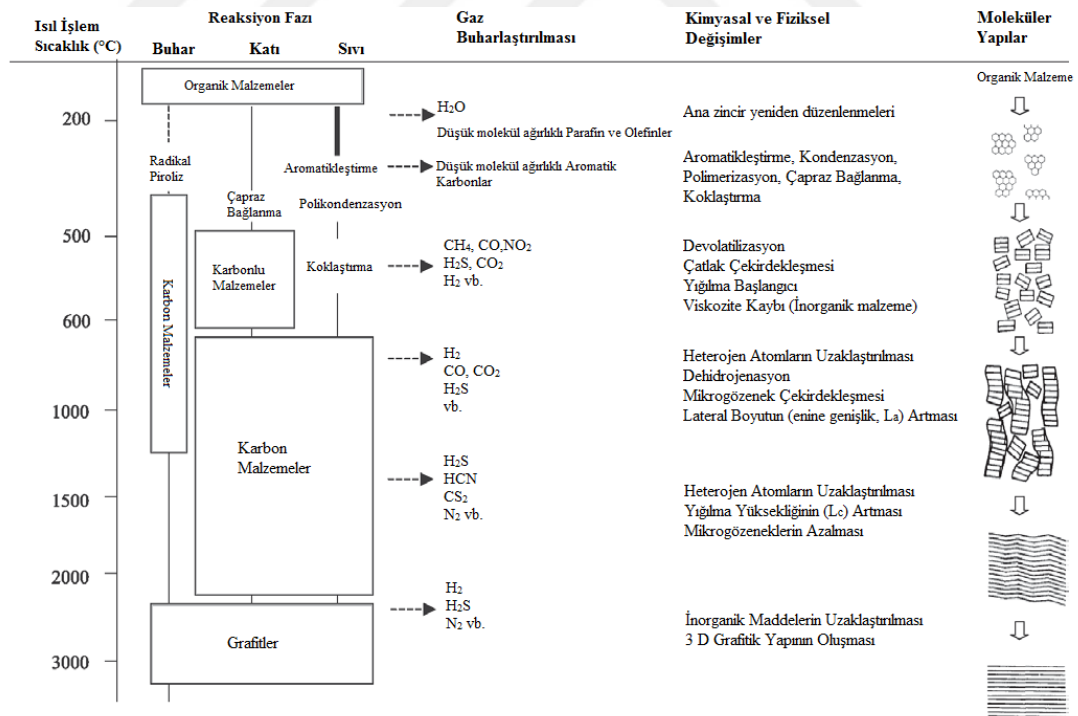
köpükler olmak üzere iki çeşittir. Grafitik köpükler kömür, kömür katran zifti ve petrol ziftinin köpükleşmesinin ardından karbonizasyon ve grafitizasyon ısıtma işlemlerinin uygulanması ile hazırlanmaktadır (Jana, vd., 2014). Öte yandan, grafitik olmayan (amorf) karbon köpükler sentetik polimerlerden, sakaroz veya tanin gibi doğal ürünlerden veya oksijenli başlangıç hammaddelerinden sentezlenmekte olup, yüksek miktarda piroliz karbon kalıntısı oluşmaktadır (Narasimman ve Prabhakaran, 2012). Genellikle termoset polimer köpüklerden türetilen grafitik olmayan köpükler, düşük ısı ve elektriksel iletkenlik göstermektedirler. Bu tür grafitik olmayan köpüklerin başlangıç hammaddeleri formaldehit ile çapraz bağlanmış fenol veya resorsinol, poliüretan, furfural reçine, polivinil klorür olarak sıralanmaktadır (Googin, vd., 1967). Polimer köpüklerden türetilen termoset reçinenin pirolizinden, RVC (reticulated vitreous carbon foam) olarak bilinen ağırsı amorf karbon köpükler elde edilmektedir. RVC yüksek boşluk hacimli (%97'ye kadar), düşük yoğunluklu ve sert yapılı cam benzeri karbondan oluşmaktadır (Manocha, vd., 2010). Doğal kaynaklardan üretilen köpükler ucuz olup, kolay hazırlanmaktadır. Ancak, tipik olarak 100-200 W/m.K ısıtma iletkenliğe sahip olan grafitik köpüklerden daha düşük ısıtma iletkenliğe (<0,2 W/m.K) sahip olurlar (Jana, vd., 2014).

Karbon biliminin ilgilendiği katı karbonlar genellikle karbonizasyon olarak bilinen piroliz süreçlerinden elde edilen organik başlangıç hammaddeleri ile oluşturulmaktadır (Sertakar, 2008). Grafitizasyon işlemi ise, termodinamik olarak kararsız olan grafitik olmayan karbonun termal işlemlerle grafitik yapıya dönüştürüldüğü katı hal dönüşümüdür. Grafit yapısında bulunan atomların dizilişleri daha düzgün olduğundan elektrik ve ısıtma iletkenlikleri daha yüksektir. Karbon elementi grafitize olma bakımından grafitize olan karbon ve olmayan karbon olarak ikiye ayrılır (Baran, 2008). Grafitize edilemeyen karbonlar; odun ve fındikkabuğu gibi maddelerden üretilmektedir. Isıtma işlem sırasında sıcaklık arttıkça sadece küçük moleküller yapıdan ayrılmakta, makro moleküller grafitize edilemeyen karbonların yapısı ise değişmemekte ve aynı zamanda daha fazla çapraz bağ yapısı oluşmaktadır. Grafitize edilebilen karbonlar, daha düzenli bir yapıya sahiptir. Bu da grafitik tabakaların birbiri üzerinde kaymasında daha az enerji ihtiyacına yol açmaktadır. Daha düzensiz yapılar ise grafitik tabakaların oluşturulmasında yüksek enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Diğer yandan, yapının daha düzensiz kısımları alifatik özellikteyken düzenli kısımları ise aromatik bileşiklere sahiptir. Grafitize edilebilen karbonlar, sıvı faza ısıtma işlem sırasında geçebilmektedir. Moleküller

büyüyelebilmekte ve büyük aromatik moleküller oluşturulabilmektedir. Böylece birbirleriyle aynı hizada sıralanarak grafitik yapıyı oluşturabilmektedirler (Işıksal, 2009). Grafitize edilebilen karbonlar anizotropik karbonlar olarak tanımlanırken, grafitize edilemeyen karbonlar izotropik olarak adlandırılmaktadırlar. Şekil 4.4’de izotropik ve grafitize edilebilen karbonlar için Franklin Modelleri, Şekil 4.5’de organik maddelerin karbonizasyon ve grafitizasyon süreçleri gösterilmektedir (Mochida, vd., 2006).



Şekil 4.4. İzotropik ve grafitize edilebilen karbonlar için Franklin modelleri: (a) grafitize edilemeyen (izotropik), (b) kısmen grafitize edilebilen, (c) grafitize edilen (Mochida, vd., 2006).



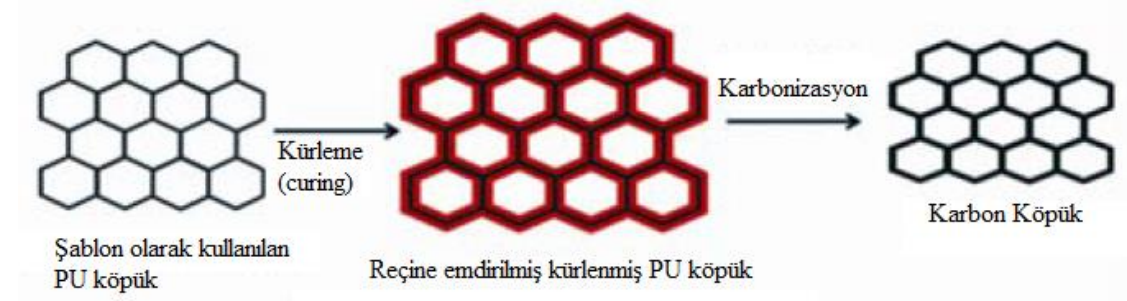
Şekil 4.5. Organik maddelerin karbonizasyon ve grafitizasyon süreçleri (Mochida, vd., 2006).

İzotropik karbonlar, az katlı dizin oluşturmak amacıyla az sayıda, gelişigüzel düzenlenmiş ince tabakalardan oluşmuştur. İzotropik karbonlar, ağaçtaki lignin maddesi veya selüloz gibi polimerik maddelerden elde edilmiştir. Anizotropik karbonlar, esasen paralel olarak yerleşmiş grafitik yapıyı oluşturmak amacıyla ısıtma işlemi boyunca katlarını arttırdığı düşünülen tabakalara sahiptir. Anizotropik karbonlar, naftalin, petrol zifti, kömür katranı zifti gibi aromatik hidrokarbonlardan türetilen mezofaz ziftten elde edilmiştir (Baran, 2008). Yüksek dayanıma sahip karbon köpük elde edebilmek için, köpüklenme başlangıç hammaddesinin izotropik yapıda olması gerekmektedir. Diğer yandan yüksek ısı/elektrik iletkenliği için, anizotropik zift kullanmak gerekmektedir (Işıksal, 2009).

Karbon köpük hazırlanması ile ilgili olarak çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir (Liu, vd., 2007; Xue, vd., 2008). Son yıllarda, kolloid ve yüzey kimyası, mikrodalga teknolojisi ve süperkritik teknoloji karbon köpük sentezine uygulanmaktadır (Brun, vd., 2012; Gross ve Nowak, 2010). Kalıp yöntemi (template method) düzenli morfoloji ve düzgün gözenek yapısına sahip karbon köpüklerin hazırlanması için etkili bir yoldur. Ancak, kalıplar daha önceden hazırlanmalıdır (genellikle çok basamaklı bir işlemdir), işlem sırasında bazen pahalı yüzey aktif maddelere ihtiyaç duyulmaktadır, çok basamaklı işlem zaman almakta ve her basamağın dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir (Li, vd., 2014; An, vd., 2012).

Karbon köpük hazırlama işlemi yineleme (replica), geçici şablon (sacrificial template) ve doğrudan köpüklenme yöntemi (direct foaming method) olmak üzere üç ana yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Karbon köpük üretimi için şablon yönteminin şeması Şekil 4.6'da verilmiştir. Komşu hücreleri kopararak ayıran köpük tabakalarına sahip olan, sürekli hava geçişi ile dikmelerin ağını (networks of struts) kapsayan bir yapı ile sonuçlanan açık hücreli polimer köpükler karbon köpükler için başlangıç hammaddesi ya da şablon olarak kullanılabilir. Başlangıçtaki köpüğün hücre boyut dağılımı, elde edilen karbon köpüğün hücre boyut dağılımını belirleyen önemli bir faktördür. Yapılan çalışmalarda, RVC hücre yapısının başlangıçtaki köpük ile hemen hemen aynı olduğu gösterilmiştir (Franklin, vd., 1978; Vinton ve Franklin, 1977). Kullanılan emdirilmiş reçineler genellikle fenolik reçineler, epoksi reçineler ve furfural alkoldür. Furfural alkol emdirilmiş poliüretan köpüklerin karbonizasyon oranı fenolik ve epoksi reçineler ile

muamele edilen köpüklere oranla daha yüksektir. Ancak, fenolik reçinenin karbon verimi diğer reçinelerden daha yüksek bulunmuştur (Manocha, vd., 2010).



Şekil 4.6. Karbon köpük üretimi için şablon yöntemi şeması (Manocha, vd., 2010).

Stabilizasyon işlemi ziftten karbon köpük üretiminde çok önemli bir aşamadır. Stabilizasyon işlemi sırasında difüzyon yoluyla oksijen iç kesimlere doğru ilerlerken homojen bir yapı sağlamak gerekmektedir. Son yapıda uniform olmayan materyal özellikleri ve bazı kusurlar olmaktadır. Bu olay kısa süreli veya çok büyük boyuttaki yapıların stabilizasyon işlemlerinde meydana gelmektedir. Uzun süreli stabilizasyon işleminde ise, yapı tamamen oksijen ile difüze olabilmekte ve homojen bir yapı meydana gelmektedir. Stabilizasyon işlemi, ziftin erime sıcaklığının 283–313 K üzerinde gerçekleşmektedir. Bu sıcaklığın aşılması durumunda oksitlenmiş tabaka kalınlaşarak köpüğün bozulmasına yol açmaktadır. Sıcaklığın istenen seviyenin altında olması durumunda ise oksidasyon yetersiz kalmakta, bu nedenle karbonizasyon sırasında köpük yeniden eriyerek yapısındaki gözenekler kapanabilmektedir. Stabilizasyon işlemi genel olarak 8-24 saat arası bir sürede, saf oksijen ya da hava ile gerçekleştirilerek köpük ağırlığının %5-10 artmasıyla son bulur. Stabilize edilmiş köpük oda sıcaklığına soğutulularak karbonizasyon işlemine hazır hale getirilmiş olur. Bütün karbon köpük üretim işlemlerinde stabilizasyon uygulamak gerekli değildir (Baran, 2008; Sertakar, 2008).

Köpükleşmede yapılan karbonizasyon, köpüğün ısıtma işlemi sırasında dağılmasını önlemek için sistemden inert bir gaz (helyum, argon, azot gazı) geçirilerek karbon köpüğün 1173-1573 K'e kadar ısıtılması işlemidir. Karbonizasyon işlemi karbon köpüğün içindeki safsızlıkları uzaklaştırarak daha sağlam bir yapı ve daha iyi fiziksel özellikler kazanmasını sağlamak için yapılır (Baran, 2008). Oldukça karmaşık bir yapıya

sahip olan karbonizasyon işlemi; izomerizasyon, dehidrojenerasyon ve yoğunlaşma gibi kimyasal olayları içermektedir (Sertakar, 2008). Karbonizasyon işlemi sırasında karbon köpüğün termal gerilimlere maruz kalmasını önlemek için, son sıcaklık değerinde en az bir saat sabit beklenmelidir. Ayrıca ısıtma ve soğutma işlemi yavaş bir şekilde yapılmalıdır. Isıtma ve soğutma hızı 1-5 K/dakika arasında tercih edilebilir (Baran, 2008).

Grafitizasyon işlemi, termodinamik olarak kararsız olan grafitik olmayan karbonun termal işlemlerle grafitik yapıya dönüştürüldüğü katı hal dönüşümüdür. Grafitizasyon derecesi ısı uygulama sıcaklığına ve uygulanan basınçta atomların tekrar düzenlenme zamanına bağlıdır. Karbonizasyon aşamasında elde edilen karbon köpükler 2273–3273 K'e kadar ısıtılarak grafitize olması sağlanır. Grafit yapısında olan karbon köpüğü atomlarının dizilişleri daha düzgün olduğundan elektrik ve ısı iletkenlikleri daha yüksektir. Isıtma esnasında köpük içerisinde kalan az miktardaki hidrojenden arındırılmış olur. Basıncı sağlamak için karbonizasyon aşamasında kullanılan inert gaz kullanılabilmektedir (Baran, 2008; Sertakar, 2008).

5. KARBON KÖPÜK ÜRETİMİ İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

Malzemelerin köpükleşmesi, çoğu geleneksel katıların (polimer, metal ve seramik) teknolojik kullanımını ve uygulamalarını büyük ölçüde arttırmıştır. Köpük malzemelerin özellikleri gözenek ağındaki oran, şekil ve boyut dağılımını belirleyen temel malzeme ve imalat yöntemine bağlı olarak geniş bir aralıkta değiştirilebilmektedir. Son zamanlarda yüksek sıcaklık yalıtımı, yakıt hücresi elektrotları, ısı değiştiriciler, fren diskleri, motor parçaları, kemik cerrahisi malzemeleri gibi sayısız ısı, mekaniksel ve elektriksel uygulamalar için karbon ve grafit köpüklerin mükemmel olduğu belirtilmiştir (Prauchner, vd., 2005 a). Çizelge 5.1’de karbon köpüğün uygulama alanları verilmiştir (Işıksal, 2009). İlk karbon köpükler, ısı ile sertleşen (thermoset) polimer köpüğün pirolizi ile elde edilmiştir. Bu köpükler benzer hücre boyutlarına ve iyi mekaniksel özelliklere sahip olarak üretilmiştir. Buna rağmen, karbon malzemelerin grafitleştirilemeyen yapısı dezavantaj oluşturmıştır. Bu sorun yüksek derecede grafitize olan ve ısı ile sertleşen polimerik başlangıç hammaddelerinin kullanılması ile çözülmüştür. 1990 yılından sonra, petrol türevli, kömür türevli ve mezofaz ziftler gibi termoplastik özelliğe sahip, grafitleştirilebilen başlangıç hammaddelerinden karbon köpükler üretilmiştir. Mezofaz ziftlerin yüksek kok verimi, düşük yumuşama noktası ve yüksek akışkanlığı gibi çekici özellikleri bulunmaktadır. Bu nedenle, yüksek performanslı karbonlu malzemelerin üretimi için mezofaz zift uygun başlangıç hammaddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Mezofaz ziftten köpük üretimi için geleneksel köpük oluşum süreçlerinde üfleme yönteminden veya basınç boşaltılmasından yararlanılmaktadır. Bu üretim yöntemleri, endüstride yaygın olmasına rağmen birçok dezavantaja sahiptir. Bu dezavantajlar: i) üretilen gözeneklerin hacim kontrolünün mükemmel olmaması, ii) gözeneklerin şekil ve dağılımının yönetilmesinin zor olmasıdır. Bu katılar için yeni ve alternatif ekonomik yöntemler geliştirilmektedir. Böylece, karbon köpüklerin yapıları kontrol edilebilmekte ve bu malzemeler için istenen son özellikler tasarlanabilmektedir (Prieto, vd., 2012). Bu bağlamda kendiliğinden köpükleşme (self foaming) süreci önerilmiştir. Buna göre, sentetik mezofaz ziftten karbon köpük üretimi için çoğaltma (replication) tekniğinden yararlanılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem metalik köpüklerin üretiminde yaygın olarak kabul görmüştür (Li, vd., 2011 a; Prieto, vd., 2012).

Çizelge 5.1. Karbon köpüğün uygulama alanları (Işıksal, 2009).

Uzay teknolojisi	•Anten sistemlerinde •Kompozit malzemelerde •Hafif aynalarda •Optik araçlarda •Roket başlıklarında •Termal korunma sistemlerinde •Roket motorlarında
Otomotiv	•Tamponlarda (darbe koruyucu malzeme) •Fren disklerinde •Katalitik konvertörlerde •Radyatörlerde •Pistonlarda •Motor parçalarında
Enerji	•Pil elektrotları •Yakıt hücrelerinde
Ticari	•Aşındırıcı malzemelerde (zımpara) •Ses yalıtım sistemlerinde •Sıcaklık yalıtım malzemesinde •Yanmaya dirençli malzemelerde •Filtrelerde •Güvenlik duvarlarında
Tıp	•Kemik yapımında •Diş dolgu malzemelerinde
Askeri	•Hafif zırh yapımında •Isı değiştiricilerde •Isı alıcılarda •Radar önleyici malzemelerde •Yüksek sıcaklık mermilerinde •Hassas mühimmatlarda
Gemi yapımında	•Yapısal yalıtım panelleri •Gemi duvarlarında

Bugüne kadar karbon köpük üretiminde kömür (Stiller, vd., 2002), kömür katranı ve petrol zifti (Bonzom, vd., 1981), sentetik mezofaz zift (Kearns, 1999), pirolizlenebilir

organik bileşikler (Reznek ve Massey, 2002), zeytin çekirdeği, poliimid, nişasta ve ısı ile sertleşen polimerler gibi başlangıç hammaddeleri kullanılmıştır. Ancak, karbon köpük üretiminde en yaygın kullanılan yöntem polimerik köpüklerin karbonizasyonudur. Kullanılan polimerik köpükler arasında fenol formaldehit, rezorsinol formaldehit, poliüretan (Vinton ve Franklin, 1977), furfural reçine, poliviniliden klorür (PVC) (Raley, vd., 1976) ve poliakrilonitril (Simandl ve Brown, 1994) bulunmaktadır (Wang, vd., 2012).

5.1. Petrol ve Kömür Katran Ziftlerinin Kullanıldığı Çalışmalar

Yüksek yoğunluklu izotropik grafit, yüksek modüllü ve ultra yüksek modüllü karbon elyaflar ve karbon elyaf takviyeli karbon kompozitler gibi çeşitli yüksek performanslı karbon ürünler için başlangıç hammaddesi olarak mezofaz zift kullanılmaktadır. Bilindiği gibi mezofaz ziftler kömür katran zifti, petrol artıkları ve saf aromatik bileşiklerden Lewis asitleri kullanılarak hazırlanabilmektedir. $AlCl_3$, aromatik hidrokarbonlardan spinable (spin yapabilen) mezofaz zifti hazırlanmasında en yaygın kullanılan katalizörlerden biridir. Farklı aromatik hidrokarbonlar ile $AlCl_3$ yardımıyla oluşturulan sentetik ziftler üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Mochida, vd., 1975; Mochida, vd., 1977 a; Mochida, vd., 1977 b). Bununla birlikte, yapılan çalışmalarda $AlCl_3$ 'ün büyük bir kısmının elde edilen zift içinde tutulduğu ve tamamen uzaklaştırılmasının zor olduğu bulunmuştur (Rey Boero ve Wargon, 1981 a; Rey Boero ve Wargon, 1981 b; Fernandez, vd., 1999). Başka bir çalışmada, $AlCl_3$ 'ün asit kullanılarak ziftten uzaklaştırılabilmesine rağmen, zift içinde katı kirletici olarak önemli seviyede (100 ppm üzerinde) kalma eğiliminde olduğu, bu durumun elde edilen karbon elyafın kalitesini bozduğu sonucuna ulaşılmıştır (Mochida, vd., 1990). Bu konudaki çalışmaların çoğu, hem kalan katalizörün etkisinin minimum seviyeye getirilmesi hem de katalizörün üründen uzaklaştırılması üzerinde odaklanmıştır. Reaksiyon sırasında katalizörün dönüşümü ve kimyasal durumu mezofaz zift uygulamalarında önemli olmasına rağmen neredeyse hiç çalışılmamıştır. İşlem sırasında farklı katalizörlerin kimyasal durumunun iyi olarak anlaşılması katalizörün uzaklaştırılmasında veya daha kullanışlı maddelere dönüştürülmesinde yardımcı olabilmektedir (Zhang, vd., 2013).

Başlangıç hammaddesi olarak kömür türevli ziftler kullanıldığında, etkili bir köpükleşme işlemini sağlayan viskozite ve plastik özelliklerinin ayarlanması için köpükleşme işleminden önce genellikle bir ön iyileştirme gerekmektedir. Bu tür ön

işlemler genellikle zift içindeki polimerizasyon ve polikondenzasyon reaksiyonlarını içermektedir. Köpükleşen başlangıç hammaddesinin vizkozite ve anizotropi derecesinin kontrol edilmesinde hava üfleme ve termokimyasal muamele yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tsytarski, vd., 2012).

Yapılan bir çalışmada, kömür katranı esaslı mezofaz zift ile montmorillonit kili karıştırılıp ısıtılmasına tabi tutularak yüksek dayanımlı ve oldukça düşük ısı iletkenliğe sahip yeni bir karbon köpük hazırlanmıştır. Na-montmorillonit üretilmesi için kil-montmorillonit alkilamin ile muamele edilmiş, daha sonra kömür katranı esaslı mezofaz zift (CTP) ile Na-montmorillonit kili karıştırılarak 400-450 °C’de azot gazı altında 2-6 saat piroliz edilmiştir. Elde edilen son mezofaz ziftlerinin özellikleri Çizelge 5.2’de gösterilmektedir. CTP0, CTP2, CTP5 ve CTP10 ifadeleri sırasıyla %0, %2, %5 ve %10 kil eklenmiş CTP malzemelerini temsil etmektedir. Köpük hazırlanması işleminde, elde edilen mezofaz zift <0,1 mm çapında granüller halinde pulverize edilmiş ve kalıp içine beslenmiştir. Kalıp yüksek sıcaklık ve basınçlı bölme (chamber) içine yerleştirilmiştir. Yüksek basınç ve sıcaklıklı bölme 0,01 MPa altına boşaltılmış, bölme içindeki hava azot ile yer değiştirilmiştir. Sıcaklık 500 °C’ye yükseldiğinde basınç 8 MPa’a ulaşmış ve 1-4 saat boyunca bu koşullarda bekletilmiştir. Son olarak bölme kapatılmış ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Karbonizasyon işlemi azot akışı altında 2 °C/dk’lık ısıtma hızında 1200 °C’de gerçekleştirilmiş ve bu sıcaklıkta 3 saat beklenilmiştir. CTP0, CTP2, CTP5 ve CTP10’dan türetilen karbon köpükleri sırasıyla CTF0, CTF2, CTF5 ve CTF10 olarak adlandırılmıştır (Wang, vd., 2006).

Çizelge 5.2. Mezofaz ziftlerin özellikleri (Wang, vd., 2006).

Zift Adı	Kil (%)	Karbon verimi (%)	Yumuşama sıcaklığı (°C)	Kininde çözünmeyen (%)	Mezofaz içeriği (%)
CTP0	0	95,0	275	45	95
CTP2	2	90,5	290	67	93
CTP5	5	90,3	300	69	88
CTP10	10	82,5	330	68	87

Elde edilen köpüklerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için basınç testi, ısıl iletkenlik ölçümü, karbonun mikroyapısının gözlenmesi için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.3’de karbon köpüklerin özellikleri verilmiştir. SEM görüntülerine göre, kil-montmorillonit eklenmesiyle köpüğün hücre duvarları üzerinde daha az mikroçatlakların olduğu belirlenmiştir. X-ışınları analizine göre kil eklenmesi ile mezofaz ziftinin kristal boşluğu 3,52 Å’dan 3,47 Å’a düşmüştür. Isıl işlem sırasında yoğun paketlenmiş yapı ile köpüğün büzülmesi (çekmesi) azalmış ve daha az mikroçatlak oluşumu gerçekleşmiştir. Sonuç olarak, mikroçatlakların azaltılması ile mekanik özellikler geliştirilmiş ve tabakalı kil karbon köpüğün ısıl iletkenliğinin azalmasına yardımcı olmuştur. Eklenen kil miktarı ağırlıkça %2, %5 ve %10 olmak üzere arttıkça, basınç dayanımları 6,1 MPa’dan sırasıyla 10,2 MPa, 12 MPa ve 12,8 MPa’a artmıştır. Kilin yüksek ısı yalıtımı ve tabakalı yapısı nedeniyle, karbon köpüğün iki boyutlu turbostratik yapısı oluşmuş ve karbon köpüğün ısıl iletkenliği 2 W/m.K’den 0,25 W/m.K’e düşmüştür (Wang, vd., 2006).

Çizelge 5.3. Farklı miktarda kil eklenmesiyle elde edilen karbon köpüklerin özellikleri (Wang, vd., 2006).

Köpük	CTF0	CTF2	CTF5	CTF10
Kil (%)	0	2	5	10
Yoğunluk (g/cm³)	0,727	0,73	0,61	0,71
Gözeneklilik (%)	75	63	57	45
Açık gözeneklilik (%)	94,05	93,91	93,52	75,04
Isıl iletkenlik (W/m.K)	2	0,5	0,36	0,25

Başka bir çalışmada, ticari kömür katran ziftinin H₂SO₄ ve HNO₃ ile termo-oksidasyon işleminin (köpükleşme işlemi öncesi plastik özelliklerin ayarlanması için yapılır) ardından elde edilen başlangıç hammaddeleri kullanılarak anizotropik yapı ve yüksek mekanik dayanımlı karbon köpükler üretilmiştir. Köpükleşme başlangıç hammaddelerinin ön işlemlerinde uygulanan modifikasyon işlemine göre; öncelikle zift 120 °C’ye ısıtılarak erime koşulları sağlanmıştır. Daha sonra istenilen yumuşama noktasına sahip ürün elde edilene kadar, modifikasyon ajanı (mineral asit) sürekli karıştırma yapılarak yavaşça eklenmiştir. H₂SO₄ ile muamele edilen zift, reaktantın uzaklaştırılması için sıcak distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra modifiye edilen örnekler

DTG verilerine göre belirlenen 350 °C'ye atmosferik basınçta ısıtılmıştır. Köpükleşme işlemi paslanmaz basınçlı kap içinde, ziftin azot ortamında 580 °C'ye ısıtılması, basıncın 1 MPa'a kadar yükseltilmesi ve sonra boşaltılması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen “yarı mamul” köpük dayanımının arttırılması ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması için azot atmosferinde 1000 °C'de kalsine edilmiştir. Elde edilen köpükler monolitik küpler (2cmx2cmx2cm) oluşturmak üzere kesilmiş, yoğunluk ölçümü (densitometry) ve ultrasonik ölçümlerde kullanılmıştır. Köpük örnekleri sırasıyla önce 1000 °C'de ve sonra 2000 °C'de argon atmosferinde ısıtılma tabi tutulmuştur. Başlangıç hammaddesi özellikleri ve elde edilen köpüğün yapısı arasındaki ilişkiyi belirlemek için yapılan araştırmalar, zift başlangıç hammaddesi bileşimi ve yumuşama noktasının köpükleşme işlemini, köpük yapısını, köpüğün mekaniksel dayanımını ve yoğunluğunu belirgin bir şekilde etkilediğini göstermiştir. Modifiye edilmiş ziftlerin bileşimi ve özellikleri; stabilizasyon işlemi olmaksızın, köpükleşme işlemi sırasında oldukça düşük basınç ve hızlı ısıtma hızlarında köpük elde edilmesini sağlamıştır (Tsintsarski, vd., 2010).

Bitümlü kömür, kömür N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücü ekstraktları ve kömür katran zifti (kinolinde çözünmeyen, Quinoline Insoluble, QI, içeriği ağırlıkça % 12,8), QI içermeyen kömür katran zifti, A240 petrol zifti ve hidrojenlenmiş kömür NMP çözücü ekstraktları (kömür esaslı SynPitch) gibi ekonomik başlangıç hammaddeleri kullanılarak bir dizi karbon köpük geliştirilmiştir. Bu çalışmada, ham kömür örnekleri ön işlem yapılmadan doğrudan köpükleştirilmiştir. Ancak, zift esaslı köpükleşme başlangıç hammaddeleri için, köpükleşmenin gereksinimini karşılayacak termoplastik özelliklerin ayarlanması amacıyla ısıtılma işlemi gerekmektedir. Zift başlangıç hammaddelerinin köpükleşme performansının uygun hale getirilmesi için; kömür katran zifti, kömür esaslı SynPitch ve A240 petrol ziftine azot atmosferinde 200-400 °C arasında otoklavda ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Köpükleşme işlemi basınçlı kap içinde köpükleşme başlangıç hammaddelerinin azot atmosferinde 3,5 MPa basınca ve 500 °C'ye kadar ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yarı mamul köpükler dayanımının arttırılması ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması için inert atmosferde 1000 °C'de kalsine edilmişlerdir. Karbon köpükler izotropik ve anizotropik mikroyapıya sahip olup, yığın yoğunlukları 0,32-0,67 g/cm³ ve basınç dayanımları 2,5-18,7 MPa aralığında elde edilmiştir. Köpüklerin özellikleri incelendiğinde, köpükleşme başlangıç hammaddelerinin akışkanlığı ve dilatasyonunun (hacim değişimi, genişleme) köpükleşme performansı ve

köpük yapısını önemli ölçüde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır. Karbon köpüğün mekaniksel dayanımının köpük hücre yapısının yanı sıra köpükleşme başlangıç hammaddelerinin akışkanlığı ve anizotropik alan boyutu ile ilgili olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, karbon köpük matrisindeki mikro ve mezogözenek yapısı gaz adsorpsiyonu yöntemi ile araştırılmış, bunun karbon köpük dayanımını etkilediği ve köpükleşme başlangıç hammaddesinin akışkanlığı ile ilgili olduğu bulunmuştur. Ham kömür ve kömür çözücü ekstraktlarının uygun köpükleşme başlangıç hammaddeleri olduğu bulunmuştur. Bunlardan elde edilen güçlü ve hemen hemen izotropik karbon köpükler enerji absorpsiyon uygulamaları için iyi bir aday olmaktadır. Petrol zifti, kömür katran zifti ve kömür bazlı SynPitch esas olarak anizotropik karbon köpük oluşturmaktadır. Zift özellikleri ısıl önışlemler ve anizotropik alan yapısı (anisotropik domain size) kontrol edilerek ayarlanabilmektedir (Chen, vd., 2006).

Asfalttaki polisiklik aromatik hidrokarbonların grafen içine katılması ve düzenli olarak dizilmesi üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Tipik bir grafen sentezinde, asfalt toluen içinde ultrasonikasyon yardımı ile eritilmiştir. Daha sonra, asfalt-toluen çözeltisi içine vermikülit eklenmiş ve ses dalgalarıyla karıştırılmıştır. Bundan sonra, vermikülit parçacıkları filtrasyon ile çözeltiden ayrılmış ve etüvde kurutulmuştur. Asfalt adsorplanmış vermikülit bir seramik tekne içine yerleştirilmiş ve Ar akışında 700 °C’de sertleştirilmiştir. Karbonizasyondan sonra, elde edilen malzeme ağırlıkça %10 HCl ve %10 HF ile karıştırılarak yıkanmış, süzölmüş ve kurutulmuştur. Vermikülit ve melaminin su içine eklenmesi ve refluks edilmesiyle melamin adsorplanmış vermikülit elde edilmiştir. Bundan sonra, süspansiyon oda sıcaklığına soğutulmuş, süzölmüş ve kurutulmuştur. Hazırlanan malzemeler taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak karakterize edilmiştir. Çok tabakalı yapısı ile genişletilmiş vermikülit, yüzeyi ve boşlukları arasına asfaltın moleküllerinin adsorplanması için kullanılmıştır. Düzenli olarak dizilmiş asfalt moleküllerinin karbonizasyonu ile 8-10 grafen tabakasına sahip ve onlarca mikron genişliğinde grafen katmanları elde edilmiştir. Grafen tabakalarının oluşumu sadece asfaltın moleküllerinin vermikülit tabakaları tarafından adsorplanmasına bağlı olarak düzenli dizilmesine değil, aynı zamanda Fe içerikli vermikülit yüzeyleri tarafından katalizlenen asfaltın moleküllerinin eklenmesine bağlıdır. Vermikülit üzerinde

melaminin önabsorpsiyonu ile asfalttan azot eklenmiş grafen karbon nanotüp hibriti üretilmiştir. Li-iyon piller için anot olarak, yaygın bir şekilde kullanılan indirgenmiş grafen oksitlerle karşılaştırıldığında elde edilen grafen malzemelerinin kapasitelerde ve performans hızında artış sergilediği gözlenmiştir; asfalttan türetilen grafen malzemelerinin uygun bir kalitede olduğu belirlenmiştir (Xu, vd., 2013).

Yapılan bir çalışmada, yüksek ısı iletkenlikli mezofaz zift ve zift florür karışımları kullanılarak köpükleşme, karbonizasyon ve grafitizasyon işlemleri ile karbon köpükler elde edilmiştir. Mitsubishi naftalen esaslı sentetik mezofaz zift (MP, yumuşama noktası: 556 K) ve zift florür (florün karbona oranı:0,33) karbon köpük başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır. MP ve zift florür karışımı basınçlı kap içinde 733 K'e kadar ısıtılmıştır. İşlem süresince azot gazı atmosferinde basınç 3 MPa'da tutulmuştur. Tüm köpük örnekleri 20 K/saat hızla ısıtılmış, 1573 K'de 2 saat boyunca bekletilerek karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 10 K/dk ısıtma hızında 2873 K'e ısıtılıp 30 dakika bekletilerek grafitizasyon gerçekleştirilmiştir. Mezofaz zift içine zift florür eklenmesi, hazırlanan karbon köpüklerin özgül ısı iletkenliklerini önemli ölçüde arttırmıştır. 2873 K'deki grafitizasyondan sonra, ham maddedeki zift florür içeriği %3 olduğunda, karbon köpüklerin özgül ısı iletkenlikleri 82'den 155,4 (W/m.K)/(g/cm³)'e yükselmiştir (Li, vd., 2010).

Köpükleşme, karbonizasyon ve grafitizasyon süreçleri kullanılarak mezofaz ziftten karbon köpükler hazırlanmıştır. Bunun için Mitsubishi naftalen esaslı sentetik zift hammadde olarak kullanılmıştır. Karbon köpüklerin köpükleşmesi otoklav içinde gerçekleştirilmiştir. Otoklavın basıncı 523 K'de 3 MPa'a çıkarılmıştır. Tüm örnekler 1573 K'de 2 saat karbonize edilmiş, daha sonra 2873 K'de 30 dk bekletilerek grafitize edilmiştir. Isıl işlem sırasında mezofaz ziftin fiziksel ve kimyasal özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, termogravimetri, kütle spektroskopisi, reometri ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar sıcaklık arttıkça, ziftten salınan gazların köpükleşme sırasında erimiş zift içinde çözüldüğünü, doyurulduğunu, çekirdeklediğini ve büyüdüğünü göstermiştir. Daha sonra, elde edilen kabarcıklar eriyen ziftin yüzey gerilimi nedeniyle komşu kabarcıklar ile birleşmiştir. Bu birleşme ziftin aromatik düzlemlerinin düzenli olarak ve bağ (ligament) eksenine paralel olarak düzenlenmesi için bir kayma gerilimi üretmiştir. 733 K üzerindeki sıcaklıkta zift yarı-kok olmaya başladığında, kabarcıkların büyümesi durmuştur. Eriyen ziftin

viskozitesi ve yüzey gerilimi kabarcıkların büyümesini etkileyen önemli faktörlerdir. Diğer bir deyişle, elde edilen karbon köpüklerin istenilen mikroyapısı ancak köpükleşme sırasında eriyen ziftin viskozitesi ve yüzey geriliminin kontrolü ile elde edilebilmektedir. 1073 K'deki karbonizasyondan ve 2873 K'deki grafitizasyondan sonra, köpük içindeki aromatik düzlemler yüksek derecede düzenlenmiş grafitik yapılara dönüşmüştür (Li, vd., 2011 a).

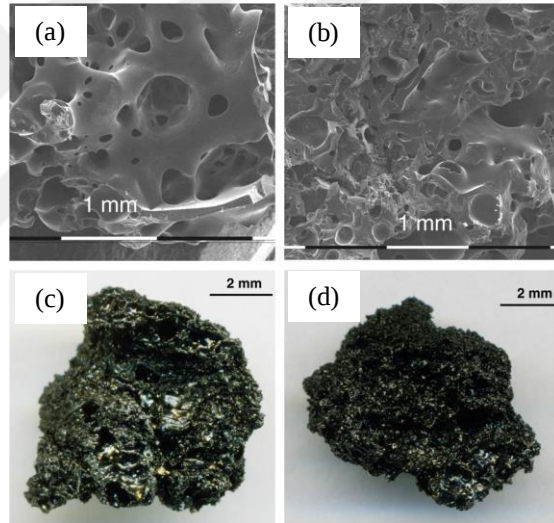
Tek boyutlu silika olmayan şablon (iğne uçlu nano boyutlu MgO) ile kömür katran ziftinin karbonizasyonundan gözenekli karbonlar türetilmiştir. Karbon başlangıç hammaddesi olarak ticari kömür katran zifti (coal tar pitch-CTP, yumuşama noktası 90 °C) seçilmiştir. İğne uçlu nano boyutlu Mg(OH)₂ yüzey aktif madde aracılı çözelti prosedürü ile sentezlenmiştir (Qiu, vd., 2003). CTP tetrahidrofur (THF) içinde çözülmüş ve süzgeç kağıdı ile süzme işlemi uygulanarak THF'de çözünemeyen fraksiyon uzaklaştırılmıştır. Mg(OH)₂ etanol içinde 1 saat boyunca ultrasonik karıştırma ile dağılmış, daha sonra THF çözücüsü içindeki CTP içine eklenmiş ve güçlü bir manyetik karıştırıcı ile 30 dk karıştırılmıştır. CTP/Mg(OH)₂ ağırlıkça oranı 4,5/5,5, 4/6 ve 3,5/6,5'tir. Elde edilen karışım vakum altında 95 °C'de kurutulmuş, havada 270 °C'de 12 saat stabilize edilmiş ve daha sonra argon akışı altında 950 °C'ye kadar ısıtılıp 1 saat beklenmiştir. Bunun dışında, hava stabilizasyonu yapılmayan karışım (CTP/Mg(OH)₂ ağırlıkça oranı 3,5/6,5) argon akışında sırasıyla 750 °C ve 950 °C'de 1 saat ısıtılmıştır. Elde edilen ürünler MgO'ı çözmek için 2 mol/L'lik sülfürik asit içine daldırılmış ve daha sonra distile su ile yıkanmıştır. Hava ile stabilize edilen son karbon örnekler 4,5/5,5, 4/6 ve 3,5/6,5'lik CTP/Mg(OH)₂ ağırlık oranına bağlı olarak CTPMC-O-1, 2 ve 3 olarak gösterilmiştir. Hava stabilizasyonu yapılmayan örnekler 750 ve 950 °C karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak CTPMC-R-1 ve CTPMC-R-2 ile gösterilmiştir. Örnekler 77 K'de azot adsorpsiyonu, TG, TEM ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Süper kapasitörler için elektrokimyasal performansları 6 M KOH sulu çözeltisi içinde değerlendirilmiştir. Hazırlanan gözenekli karbonların silindirik mezogözenek geometrisi ile 3,7-6,5 nm boyutlarında çok sayıda mezogözenekçe sahip olduğu bulunmuştur. Hava stabilizasyon işlemi ile örnekler yüzey alanlarının neredeyse %50'sine katkıda bulunan mikrogözeneklere sahip olmuştur. Hava stabilizasyonu vasıtasıyla düşük sıcaklıkta CTP pirolizi ile daha fazla mikrogözenek elde edilmiş, yüksek MgO içerikli gözenekli karbon 864 m²/g'lık yüksek yüzey alanına sahip olarak üretilmiştir. Hava stabilizasyonunun

grafitik mikrokristallerin dizilişinin düzenlenmesi üzerinde negatif etki gösterdiği bulunmuştur. Süper kapasitör elektrot malzemesi için, gözenekli karbon yüksek kapasite ve mükemmel güç performansı (30 A/g'lık akım yoğunluğunda 100 F/g (Farad /gram)) göstermiştir (Zhang, vd., 2012).

Başka bir çalışmada, inorganik asitler (H_2SO_4 ve HNO_3) kullanılarak kömür katran ziftinin termo-oksidasyon işleminin ardından karbon köpükler buhar ile aktive edilmiş, daha sonra stabilizasyon basamağı olmaksızın düşük basınçta köpükleşme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ticari kömür katran zifti başlangıç hammaddesi (P) olarak kullanılmış ve başlangıçta 120 °C'de derişik mineral asitlerle (%98 H_2SO_4 veya %68 HNO_3) kimyasal modifikasyona tabi tutulmuştur. Bu modifikasyonun amacı, ziftin plastik özelliklerinin ayarlanması ve böylece köpükleşme işleminin düşük basınçta gerçekleşmesinin sağlanmasıdır. Erime koşullarının sağlanması için kömür katran zifti 120 °C'ye kadar ısıtılmış ve katı ürün elde edilene kadar sürekli karıştırılarak asit yavaşça eklenmiştir. Örnekler daha sonra sıcak distile su ile yıkanarak reaktantların fazlası uzaklaştırılmıştır. Modifiye edilen ziftler sülfürik ve nitrik asit ile gerçekleştirilen işlemlere göre sırasıyla PS ve PN olarak adlandırılmıştır. Karbon köpük üretiminde, köpükleşme işlemi seramik kap içinde ziftin N_2 atmosferinde 600 °C'ye kadar ısıtılması ve 30 dk beklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon köpükler sülfürik ve nitrik asit işlemlerine göre sırasıyla CF'nin ardından S ve N harfleri ile etiketlenmiştir. Elde edilen “yarı mamul” köpükler uçucuların uzaklaştırılması için N_2 atmosferinde 800 °C'de piroliz edilmiş ve daha sonra aynı sıcaklıkta 60 dk boyunca buhar ile aktive edilmiştir. Aktif karbon köpükler “-A” ile gösterilmiştir. Elde edilen karbon köpüğün kimyasal kompozisyonunu (Çizelge 5.4), morfolojisini (Şekil 5.1), yapısını ve reaktivitesini önemli ölçüde değiştirdiği için zift başlangıç hammaddesinin kimyasal modifikasyonunun seçimi dikkatli bir şekilde yapılmalıdır (Tsytarski, vd., 2012).

Çizelge 5.4. Modifiye edilen ziflerin ve buhar aktivasyonundan önce ve sonra elde edilen karbon köpüklerin elementel analizleri (Tsintsarski, vd., 2012).

Örnek	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	C/H
P	90,6	5,3	0,9	0,5	2,7	1,42
PS	83,9	4,2	0,8	2,6	8,5	1,66
PN	83,7	4,4	2,1	0,4	9,4	1,59
CFS	97,6	0,6	0,6	0,8	0,4	13,55
CFN	90,6	1,6	2,5	0,7	4,6	4,72
CFS-A	96,8	0,5	0,9	1,2	0,6	16,13
CFN-A	95,1	0,7	1,2	0,5	2,5	11,32



Şekil 5.1. (a) HNO_3 ve (b) H_2SO_4 ile modifiye edilen ziftlerden türetilen karbon köpüklerin SEM görüntüleri, (c) aktivasyondan önceki ve (d) sonraki karbon köpüklerin görüntüleri (Tsintsarski, vd., 2012).

Aktif karbon köpüklerin karakterizasyonu, bu malzemelerin son yapısının zift başlangıç hammaddesinin kimyasal bileşimine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Bu da başlangıç ziftinin bileşimini değiştirmek için kullanılan inorganik asitler ile termo-oksidasyon ön işlem koşullarına bağlıdır. Her iki durumda da aynı türde açık hücre yapılarına sahip karbon köpükler elde edilmesine rağmen, bunlar çok farklı özellikler göstermiştir. Başlangıç termo-oksidatif işlemde nitrik asit kullanıldığında, karbon köpük buhar aktivasyon işlemi büyük bir ölçüde ilerlemiştir. Bu örneğin

gözeneklilik parametreleri sülfürik asit kullanıldığında elde edilenlerinkinden iki kat daha yüksektir. Bu durum köpükleşme basamağı esnasındaki H_2SO_4 katalitik etkisine bağlanmıştır. XRD sonuçlarına göre, bu etki oldukça düzenli yapıda yoğun karbon köpüklerin oluşumuna neden olmuştur. Buna karşılık, başlangıç termo-oksidatif işleminde nitrik asit kullanıldığında karbon köpüğün yoğunlaştırılması (densification) gerçekleşmemiştir. Elde edilen malzeme orta sıcaklıklarda bozulan kararsız yüzey grupları içermiş, bunun yanı sıra mikrogözeneklilik başlamış (Çizelge 5.5) ve ileride uygulanan buhar aktivasyonu sırasında bu gözeneklilik artmıştır. Karbon köpüklerin yüksek mekanik ve kimyasal direnci ile birlikte bu gözenekli özellikleri, atık su iyileştirmesinde katalizör desteği olarak uygulanmaları gibi karbon köpüklerin kullanımında yeni bakış açılarını ortaya çıkarmaktadır (Tsyntsarski, vd., 2012).

Çizelge 5.5. Buhar aktivasyonundan önce ve sonra elde edilen karbon köpüklerin yapısal parametreleri (Tsyntsarski, vd., 2012).

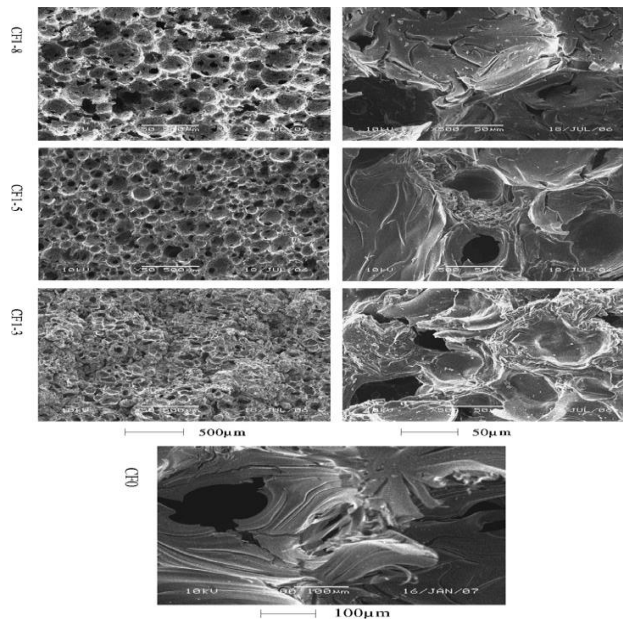
Örnek	S_{BET} (m^2/g)	V_{TOPLAM}^a (cm^3/g)	V_{mikro}^b (cm^3/g)	V_{mezo}^b (cm^3/g)
CFN	22	0,020	0,011	0,010
CFS	12	0,014	0,012	0,030
CFN-A	933	0,398	0,389	0,282
CFS-A	375	0,192	0,167	0,097

^a $p/p_0 \sim 0,99$ iken hesaplanmıştır.

^b N_2 adsorpsiyon izotermine uygulanan t-plot yönteminden hesaplanmıştır.

1990'lı yıllarda, ısı yönetim uygulamaları için ideal malzemeler olarak kabul edilen ve 180 W/m.K'e kadar yüksek ısıl iletkenliği olan mezofaz zift türevli karbon köpükler üretilmiştir. Bununla birlikte, karbon köpükler içindeki çatlaklar düşük basınç dayanımına neden olabilmekte, bu da karbon köpüklerin uygulamalarını kısıtlamaktadır. Mitsubishi naftalen esaslı sentetik mezofaz zift, ziftin pirojenasyonu (kuru distilasyon) sırasında daha fazla gaz üretilmesini sağlayan yaklaşık %21,9 toluende çözünen kısma sahiptir. Bunun sonucu olarak karbonizasyondan sonra karbon köpükler içinde daha fazla çatlaklar oluşabilmektedir. Bu nedenle, ziftin pirojenasyonu sırasında salınan gazlarının miktarının azaltılması oldukça önemlidir. Ham ziftin çözücü ekstraksiyonu salınan gazların azaltılması için iyi bir yöntem olabilmektedir. Daha sonra, mezofaz ziftin toluen

ekstraksiyonu, köpükleşme, karbonizasyon ve grafitizasyon işlemleri sonrasında yüksek basınç dayanımlı ve iyi ısıl iletkenlikli karbon köpükler hazırlanmıştır. Karbon köpük hazırlanmasında 556 K yumuşama sıcaklığına sahip Mitsubishi AR naftalen esaslı sentetik zift (MP0) ham madde olarak kullanılmıştır. MP0 farklı zamanlarda toluen ile ekstrakte edilmiş, daha sonra kurutulmuş ve toluende farklı çözünen kısımları ile MP1 elde edilmiştir. Köpükleşme işlemi, azot atmosferinde 3 MPa basınçta köpükleşme başlangıç hammaddesinin 523 K'e kadar basınçlı bir kap içinde ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Köpükleşme basamağı, azot atmosferinde 523 K'e ısıtma, köpükleşme basıncının uygulanması, 733 K'e ısıtma ve burada 2 saat bekletme, son olarak oda sıcaklığına soğutma işlemlerini içermektedir. Elde edilen köpükler inert atmosferde 1573 K'de karbonize edilmiş ve son sıcaklıkta 2 saat boyunca beklenmiştir. Karbonize edilen köpükler 2873 K'de grafitleştirilmiş ve 30 dakika beklenmiştir. MP1 serisinden hazırlanan karbonize edilmiş ve grafitize edilmiş köpükler CF1-x ve GF1-x olarak adlandırılmıştır. Burada x MP1 içindeki toluende çözünen kısmın yüzdesini ifade etmektedir. MP0'dan hazırlanan karbonize edilmiş köpükler CF0 olarak adlandırılmıştır. Şekil 5.2'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, saf mezofaz ziftten elde edilen karbon köpüklere kıyasla toluen ile ekstrakte edilmiş mezofaz ziftten elde edilenlerde daha kısa çatlaklar olduğu bulunmuştur. Karbon köpüklerin morfoloji, basınç dayanımı ve ısıl iletkenliği gibi özellikleri incelenmiştir (Li, vd., 2007).

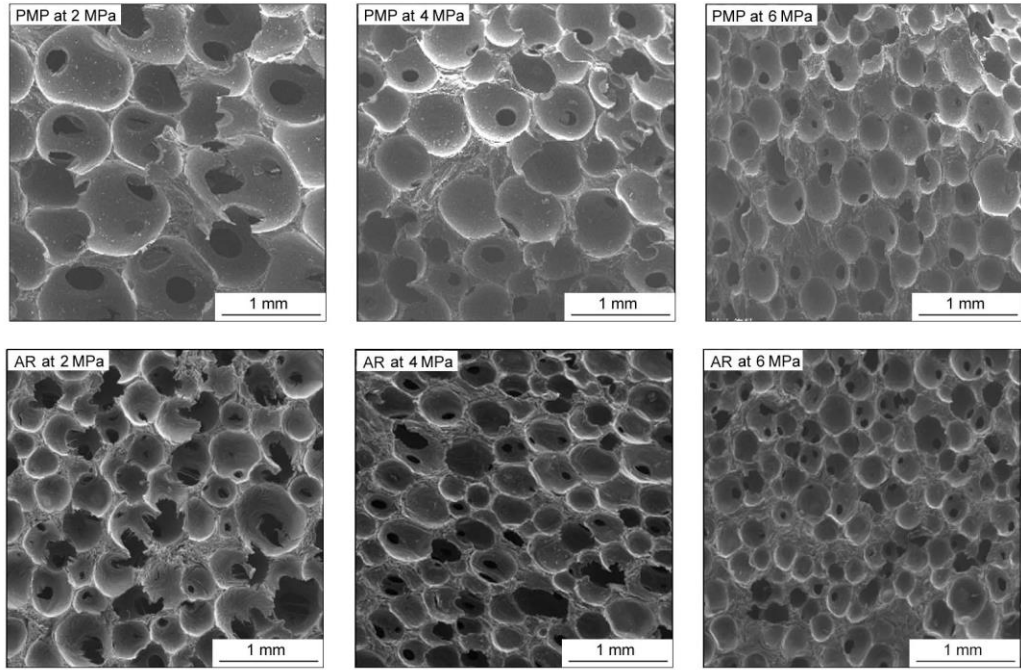


Şekil 5.2. CF0 ve CF1 serilerinin SEM görüntüleri (Li, vd., 2007).

Bitümlü kömür ve farklı bor başlangıç hammaddeleri (bor oksit, bor karbür ve piridin-boran kompleksi) kullanılarak oksidasyona karşı dirençli karbon köpükler üretilmiştir. Salınan uçucu madde köpükleşme maddesi olarak davranmış, bu salınım ile türetilen basınç altında kontrollü karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 2400 °C’de gerçekleştirilen grafitizasyon işlemi ile köpükler içindeki düzenli grafitik yapıların artması sağlamıştır. Yüksek bor yüklemelerinde gerçekleştirilen grafitizasyon işlemi ile doğal grafit içinde bulunan kristalit parametrelerine yakın değerler elde edilmiştir. Bununla birlikte, Raman spektroskopisi, grafitik tabakaların içinde bozuklukların olduğunu ortaya çıkarmıştır. Yüksek bor yüklemelerinde (>%2,5) bor kümeleri, bor karbür ve BC_2O yapıları da gözlenmiştir. XPS ve XRD analizlerinden anlaşılabileceği gibi, yerdeğiştiren bor yerine diğer bor fazlarının (B kümeleri, bor karbür ve BC_2O) bulunması bu bozukluklara neden olmuştur. Köpüklerdeki bor formlarının köpüklerin oksidasyon davranışları üzerinde iki zıt etkisi olduğu bulunmuştur. Düşük bor karbür yüklemeleri ile elde edilen köpüklerde, yer değiştiren bor varlığı nedeniyle oksidasyon işleminde katalitik etki gözlenmiştir. Bu nedenle, bu köpükler yükleme yapılmamış köpüklere göre daha düşük oksidasyon sıcaklıkları göstermiştir. Diğer köpükler oksidasyona karşı daha dayanıklı olarak elde edilmiş, oksidasyon sıcaklığında ve oksidasyon testlerinden sonra kalan kalıntı miktarında artış gözlenmiştir. Yer değiştiren borun, grafitik yapılardaki düzenliliği geliştirmesi ile oksidasyon direnci sağlanmıştır. B-yüklenmiş grafitik köpüklerin gösterdiği yüksek direncin diğer nedeni ise, oksidasyon koşullarında bütün bor formlarının B_2O_3 tabakası oluşturması olarak belirtilmiştir (Rodriguez ve Garcia, 2012).

Başka bir çalışmada, kömür katran zifti, petrol mezofaz zifti (PMP) ve AR ziftinden karbon köpük üretilmiştir. Başlangıç hammaddelerinin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir. Köpük yapısı, ortalama gözenek çapı ve gözenek çapı dağılımı taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Yüksek miktarda kinolinde çözünmeyen (QI) fraksiyonları içermesi nedeniyle, ön işlem gerçekleştirilmeden kömür katran ziftinden kullanışlı karbon köpük elde edilemeyeceği belirtilmiştir. PMP ve AR ziftlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, homojen gözenek dağılımları, açık ve birbirine bağlı gözenekler ile küresel hücrelerin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 5.3). Basıncın artmasıyla, her iki köpüğün de gözenek boyutu ve açık hücre oranı azalmıştır. AR ziftinden hazırlanan karbon köpükler diğer ziftlerden elde

edilenler ile karşılaştırıldığında daha küçük ortalama gözenek çapı (212 μm), daha ince hücre duvarları, daha dar gözenek çapı dağılımı (180-300 μm) ve daha yüksek açık hücre oranları göstermiştir. Düşük molekül ağırlığı, dar molekül ağırlık dağılımı ve düşük QI içeğine sahip başlangıç hammaddelerinin karbon köpük hazırlanması için daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Min, vd., 2007).



Şekil 5.3. PMP ve AR başlangıç hammaddelerinden 500 °C’de farklı basınçlarda elde edilen köpüklerin SEM görüntüleri (Min, vd., 2007).

Metalik köpüklerin üretiminde yaygın olarak kullanılan replikasyon tekniği ile mezofaz zift türevli açık gözenekli karbon köpüklerin üretimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Mezofaz zift yıkayarak arıtılabilen NaCl parçacıkları içinde süzölmüştür. Birbirine bağlı gözenekli yapısı ile mezofaz ziftten elde edilen malzeme, oksidasyon işlemi ile stabilize edilmiş ve daha sonra karbonizasyon ve grafitizasyon işlemleri uygulanmıştır. Replikasyon işlemi gözenek boyutunun homojen olmasını, gözeneklerin hacim fraksiyonu ve şekillerinin değişken olmasını sağlamıştır. Metallerdekine benzer olarak karbon köpük üretiminde seçilen NaCl parçacıklarının şekli, boyutu ve boyut dağılımı korunmuştur. Elde edilen köpüklerin yüksek derecede grafitizasyona uğradığı belirlenmiştir (Prieto, vd., 2012).

5.2. Lignoselülozik Malzemelerin Kullanıldığı Çalışmalar

Fenol-formaldehit, rezorsinol formaldehit, poliimidler ve poliarilasetilen gibi polimer başlangıç hammaddeleri karbon köpük üretiminde kullanılan petrol esaslı malzemelerdir. Petrol hızla tükendiği için, tarımsal kaynaklı yenilenebilir moleküllerin aranması daha iyi bir seçenek olacaktır. Tanen (mazı tozu), sakkaroz ve zeytin çekirdeği gibi doğal organik moleküller karbon köpük üretiminde kullanılmıştır. Çeşitli uygulamalar için sakkarozdan mikro ve mezogözenekli karbon hazırlanması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Sakkarozdan düşük yoğunluklu karbon köpüklerin hazırlanma süreci üzerine yapılan çalışmada, asidik sulu sakkaroz çözeltisinin ısıtılmasıyla elde edilen reçinenin köpürdüğü belirtilmiş ve $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de açık kalıp içinde katı organik köpük elde edilmiştir (Prabhakaran, vd., 2007). Katı organik köpük daha sonra karbonize edilerek karbon köpük elde edilmiştir. Başka bir çalışmada, yukarıda bahsedilen işlemin benzeri kullanılarak karbon ve alümina kaplanmış karbon üretilmiştir (Jana ve Ganesan, 2009; Jana ve Ganesan, 2011). İşlemin avantajı, katı organik köpüğün karbonizasyonunun $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta dehidrasyon (kurutma) ile gerçekleşmesidir. Bu sıcaklıkta atmosferik oksijenle karbonun oksidasyonu ihmal edilebilir düzeydedir (Prabhakaran, vd., 2007). Bu nedenle, amorf karbon köpüklerin hazırlanmasında kullanılan diğer yöntemlerden farklı olarak, mevcut heteroatomların çoğu düşük sıcaklıkta hava atmosferinde uzaklaştırılabilmektedir. Bununla birlikte, köpikleşme ve sulu sakkaroz reçinesini katı organik köpük içine yerleştirmek daha uzun süre (~ 48 saat) gerektirmektedir. Buna ek olarak, yüzey üzerinde nispeten kalın yapılandırılmamış kabarık üst tabaka oluşmakta ve bu deşarj edilmektedir. Bu nedenle karbon köpük verimi sınırlanmaktadır (Narasimman ve Prabhakaran, 2012).

Karbonhidratlar karbon köpük üretiminde uygun karbon başlangıç hammadresi olarak kullanılabilmektedir. Karbonun hidratları olarak bilinen karbonhidratlar ($\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$), kolayca dehidrasyona uğrayarak karbon üretilir. Selülozik ve lignoselülozik malzemelerden karbon köpük hazırlanması ile ilgili az sayıda yayın olmasına rağmen, lignoselülozik başlangıç hammaddelerinin kullanımı düşük maliyetleri nedeniyle ilgi çekici bir alternatif olmaktadır (Wang, vd., 2012). Başka bir çalışmada, zeytin çekirdeğinin pirolizinde parçacıkların şişmesi ve bunun sonunda karbon köpük oluşumu için gereken deneysel koşullar üzerinde çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, basınçlı reaktör ısıtmalı kum banyosu içerisine yerleştirilerek piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$,

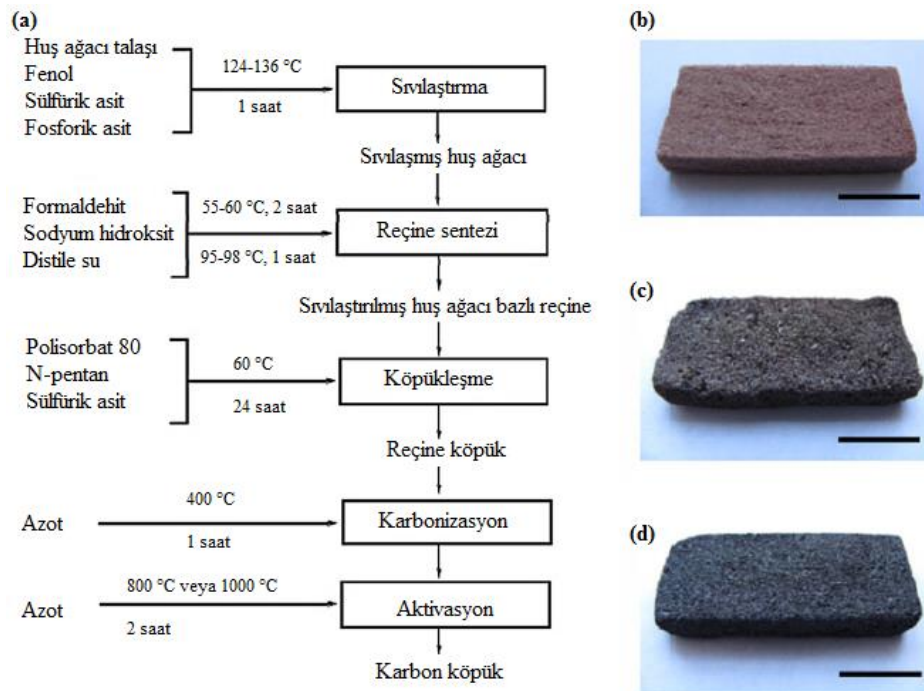
$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$, hava+ H_2O , $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$, N_2 , N_2+NaCl çözeltisi olmak üzere farklı çalışma ortamlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Basınç değerleri 0,1/0,5/1,0 MPa, sıcaklık ise 150/220/500 °C olmak üzere ayarlanmıştır. Başlangıç hammaddesinin yumuşaması ve biyopolimerlerin parçalanmasıyla birlikte “eriyik” adı verilen ara ürün oluşmuştur. Sıcaklığın hızlı yükseltilmesi ara ürünün viskozitesini azaltmış ve uçucu maddelere parçalanmasını kolaylaştırmıştır. Ara ürünün genişlemesiyle şişen parçacıklardan köpük üretilmiştir. Malzeme buhar ortamında 1 MPa basınçta en fazla genişlemiş, karbon köpük mezo ve makrogözeneklerin varlığı nedeniyle 0,2-0,3 g/cm³’lük düşük yoğunluğa sahip olarak elde edilmiştir (Rios, vd., 2006).

Katı organik köpük üretiminde, üfleme ajanı olarak alüminyum nitrat kullanılarak erimiş sakkarozun ısı köpükleşmesi (thermo-foaming), ardından dehidrasyonu ve karbonizasyonu gerçekleştirilerek düşük yoğunluklu karbon köpükler hazırlanmıştır. Alüminyum nitrat erimiş sakkaroz içindeki gaz kabarcıklarının oluşumuna ve stabilizasyonuna yardım etmekte, köpüklerin daha hızlı oluşmasını sağlamaktadır. Erimiş sakkarozdan karbon köpük hazırlanma sürecinde, sakkaroz ve çeşitli derişimlerdeki alüminyum nitrat bilyalı değirmen ile 2 saat süreyle iyice karıştırılmıştır. Sakkarozun zirkonyum dioksit topuna oranı ağırlıkça 1:4’tür. Kullanılan alüminyum nitrat derişimleri sakkarozun ağırlıkça %0,5-4’ü aralığındadır. Koyu kahverengi homojen eriyikler oluşturmak için, karışımlar mantolu ısıtıcı üzerindeki cam reaksiyon kabında 160 °C’de 15 dk ısıtılmıştır. Reaksiyon kabındaki bileşenler erime sırasında mekanik olarak karıştırılmıştır. Eriyikler cam tepsiler içine transfer edilmiş, köpükleşme ve katı organik köpüklerin oluşumu için etüvde 150 °C’de ısıtılmıştır. Katı organik köpükler 8x6x5 cm boyutunda dikdörtgenler halinde kesilmiştir. Köpük parçaları kül fırını içinde hava atmosferinde 250 °C’de 20 saat ısıtılmıştır. Daha sonra köpük parçaları inert atmosferde fırında 900 °C’de 2 saat ısıtılmıştır. Örnekler çıkarılana kadar inert atmosfer kullanılarak fırın oda sıcaklığına soğutulmuştur. İnert atmosfer oluşturulmasında argon gazı kullanılmıştır. Köpük parçalarının ısı işlem öncesi ve sonrasındaki boyutları ölçülerek hacim küçülmesi hesaplanmıştır. Köpük parçalarının ağırlıkları ve boyutları kullanılarak yoğunlukları belirlenmiştir. Alüminyum nitratın ısı bozunması ile oluşan NO_x gazları ve sakkarozun hidroksil grupları arasındaki asit katalizörlü yoğunlaşma reaksiyonu ile üretilen su buharına bağılı olarak erimiş sakkaroz içinde gaz kabarcıkları üretilmiştir. Alüminyum iyonları ile hidroksil iyonlarının koordinasyonu birleşme ve kopmaya karşı

kabarcıkları stabilize etmiştir. Böylece sakkarozun yoğunlaşma ürünlerinin çapraz bağlanması yoluyla yüksek eriyik viskozite elde edilmiştir. Köpük hacmi, köpükleşme süresi ve zaman ayarı alüminyum nitrat derişimlerine bağlıdır. Katı organik köpükler dehidrasyon ve karbonizsyon sırasında neredeyse izotropik çekmeye (büzülmeye) uğramıştır. Katı organik köpüklerin pirolizi ile elde edilen karbon turbostratik grafit yapısına sahiptir. Üretilen köpükler birbirine bağlı hemen hemen küresel hücreli yapıya sahip olup, hücreler dairesel veya oval pencereler ile birbirine bağlanmıştır. Alüminyum nitrat derişimi arttıkça köpük yoğunluğu, hücre boyutu ve hücre pencere boyutu azalmıştır. Ağırlıkça %0,5-4 aralığındaki alüminyum nitrat derişimlerinde hazırlanan karbon köpükler 0,085-0,053 g/cm³ aralığında yoğunluğa ve 1,55-0,83 mm aralığında ortalama hücre boyutuna sahiptir. Alüminyum nitrattan üretilen alümina (ağırlıkça ~%0,17-1,34) daha çok hücre duvarları, ligamentler ve desteklerin (strut) yüzeyinde yoğunlaşmaktadır (Narasimman ve Prabhakaran, 2012).

Sıvılaştırma, reçineleştirme (resinifikasyon), köpükleştirme, karbonizasyon ve aktivasyon basamakları gerçekleştirilerek huş ağacı talaşından karbon köpük hazırlanmıştır. Huş ağacı talaşı, fenol, sülfürik asit (%98'lik) ve fosforik asit (%85'lik) mekanik karıştırıcı, termometre ve yoğunlaştırıcı ile donatılmış dört boyunlu bir cam reaktöre eklenmiştir. Karışım reflüks altında 124-136 °C'de 1 saat ısıtılmıştır. Reaksiyon bittiğinde, metanol sıvılaştırılmış ürüne eklenmiştir. Karışım süzölmüş, pH nötr olacak şekilde ayarlanmış ve elde edilen çökeleğin uzaklaştırılması için yeniden süzölmüştür. Süzöntü metanolün uzaklaştırılması için vakumlu distilasyonla konsantre edilmiş ve sıvılaştırılmış huş ağacı elde edilmiştir. Reçine köpük hazırlanması için formaldehit (%37'lik), sodyum hidroksit ve distile su elde edilen sıvılaştırılmış huş ağacına eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Karışım 55-60 °C'de 2 saat reaksiyona girmiş ve daha sonra 95-98 °C'de 1 saat boyunca ısıtılarak reflaks edilmiştir. Ürün soğutulmuş ve pH nötr olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışımındaki su vakumlu distilasyon ile uzaklaştırılmış ve uygun viskozitede bir reçine elde edilmiştir. Polisorbit 80 ve n-pentan reçineye eklenmiş ve homojen bir karışım elde etmek için karıştırılmıştır. Sülfürik asit (%98'lik) karışım içine eklenmiş ve daha sonra karışım üstü açık kare plastik bir kutuya (6x6x6 cm) dökölmüştür. Karışım köpükleşmiş ve 24 saat boyunca 60 °C'de ısıtılarak katılaştırılmıştır. Böylece sıvılaştırılmış huş ağacı esaslı reçine köpük elde edilmiştir. Karbon köpük hazırlanması işleminde, hazırlanan reçine köpük küçük parçalar

(6x2x0,5 cm) halinde kesilmiş, azot atmosferinde 400 °C’de 1 saat karbonize edilmiş ve daha sonra azot akışı altında 800 veya 1000 °C’ye ısıtılarak 1 saat boyunca aktive edilmiştir. Karbon köpük hazırlanmasında uygulanan detaylı akış diyagramı Şekil 5.4a’da gösterilmiştir. Sıvılaştırılmış huş ağacı esaslı reçine köpük, karbonize edilmiş köpük ve 800 °C’de aktive edilen karbon köpük Şekil 5.4(b-d)’de gösterilmiştir. Hazırlanan köpük TG ve DTG, XRD, SEM ve 77 K’de azot adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Karbonizasyon veya kullanılan aktivasyon sıcaklığına bağlı olarak 534 m²/g (1000 °C’de) 555 m²/g (800 °C’de) özgül yüzey alanı ve 100-200 µm hücre boyutları ile katı grafitize olmamış hafif karbon köpükler elde edilmiştir. Ara sıvılaştırılmış huş ağacı esaslı reçine köpük sıvılaştırılmış odundan üstün ve fenolik reçineden daha aşağı ısı kararlılık sergilemiş; 285,7 ve 412,9 °C olmak üzere iki basamakta hızlıca bozunmuştur. Daha sonra 800 °C üzerinde azot akışı ile gerçekleştirilen karbon köpük aktivasyonu gözenek yapısını ve hücre boyutunun homojen olmasını önemli ölçüde geliştirmiştir. Köpüklerin matrisi çok sayıda mikrogözenekler içermiş ve aktivasyon sıcaklığı yükseldikçe mikroyapı daha düzenli olmaya, hücre daha küçük ve daha düzgün olmaya, malzemenin yüzeyi daha pürüzsüz olmaya başlamıştır (Wang, vd., 2012).



Şekil 5.4. a) Huş ağacından karbon köpük hazırlanmasında kullanılan yöntemin akış diyagramı; b) sıvılaştırılmış huş ağacı esslı reçine köpük; c) 400 °C’de karbonize edilen karbon köpük; d) 800 °C’de aktive edilen karbon köpük (Wang, vd., 2012).

Karaçam talaşına sıvılaştırma, reçineleştirme, köpükleşme, karbonizasyon ve KOH aktivasyonu uygulanarak çift durumlu (bimodal) mikro-mezogözenek dağılımlı karbon köpük hazırlanmıştır. Karaçamın fenol ile sıvılaştırılması yukarıdaki çalışmada verilen yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Wang, vd., 2012). Sıvılaştırılmış karaçam esaslı reçine köpük ağırlıkça %3 KOH sulu çözelti içine daldırılmış ve 2 saat boyunca riflaks edilmiş, 105 °C’de 5 saat kurutulmuş ve 400 °C’de 1 saat karbonize edilmiştir. Karbonize edilen köpük (CF) azot atmosferinde (500, 600, 700 ve 800 °C) 2 saat aktive edilmiştir. Elde edilen örnek AF-t ile gösterilmiş, buradaki t aktivasyon sıcaklığını temsil etmiştir. Morfoloji, gözenek yapısı ve kristal mikroyapı taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu, azot adsorpsiyon analizi ve x-ışını toz kırınımı ile karakterize edilmiştir. Karbon köpük başlangıç hammaddesi için bitişik komşu hücreler ile bir bal peteği yapısı gözlenmiştir. KOH aktivasyonundan sonra, başlangıç hammaddesinin hücre duvarı daralmış ve kırılmıştır. Bu durum iyi bağlanmış 3D ağının oluşumuna ve 2,1 ve 3,9 nm çapındaki bimodal gözenekler içeren bağ (ligament) gözenek yapısının (yüzey alanı 554-1918 m²/g) dağılımına yol açmıştır. Elde edilen karbon köpük gaz fazındaki uçucu organik bileşiklerin gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. 700 °C’de hazırlanan gözenekli karbon köpük, 3D ağ ve bimodal gözenek yapısına sahip ticari aktif karbon fiberden daha yüksek gaz fazında toluen giderimi sergilemiştir (Liu, vd., 2013).

Fosil yakıtlardan türetilen ziftler yerine biyokütlenin piroliz ürünü olan katrandan türetilen biyozift kullanılarak daha ekonomik ve kolay bir yolla karbon köpük üretilmiştir. Piroliz sonucu aromatik içeriği yüksek katran elde etmek için endüstriyel ve orman atığı olmak üzere altı tane biyokütle (sarıçam ağacı, meşe ağacı, fındık kabuğu, badem kabuğu, sarıçam ağacı talaşı, çam kozalağı) kullanılmıştır. Katran üretimi için ham maddelerin piroliz deneyleri sabit yataklı Heinze reaktöründe 100 mL/dk’lık azot (N₂) akışı altında 10 °C/dk’lık ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Uygun sıcaklığın belirlenmesi için, deneyler 300-700 °C aralığında değişen farklı reaksiyon sıcaklıkları kullanılarak yapılmıştır. Katran verimleri ürünlerin gravimetrik olarak tartılmasıyla belirlenmiştir. Katranların aromatik hidrokarbon içerikleri ¹H-NMR analizi kullanılarak belirlenmiştir. Biyokütle örneklerinin pirolizinden elde edilen katranlar alifatik ve aromatik hidrokarbon karışımları içermektedir. Karbon köpük üretimi için mezofaz biyozift başlangıç hammaddeleri hazırlanmasında aromatik hidrokarbon fraksiyonlarının katrandan ayrılması gerekmektedir. Genellikle, fosil ziftler 350-450 °C sıcaklık aralığında ve 50

mbar vakum basıncında üretilirken; yüksek oksijen içeriğine sahip biyo-katran için 150-250 °C aralığına ve 100-700 mbar vakum basıncı aralığında 1-8 saat boyunca çalışılmıştır. Verimler ziftin ilk ağırlığı ve distilasyondan sonra kalan ağırlık arasındaki farktan hesaplanmıştır. Vakum basıncının düşmesiyle biyozift örneklerinin yumuşama noktası artmış ve 83-203 °C aralığında bulunmuştur. Vakum basıncının azaltılmasıyla katrandan alifatik hidrokarbonların uzaklaşmasıyla aromatik hidrokarbon içeriğince zengin zift üretilmiştir. Bununla birlikte vakum basıncı düştükçe katrandaki alifatik hidrokarbonların uzaklaşmasına bağlı olarak zift verimi de azalmıştır. Helyum piknometresi ile bulunan yoğunlukların 1,32-1,41 g/cm³ aralığında olduğu belirtilmiştir (Kılıç ve Pütün, 2013).

Başka bir çalışmada, okaliptüs odun piroliz sıvısından elde edilen biyozift kullanılarak karbon elektrot imalatı için yenilenebilir bir bağlayıcı üretilmiştir. Elektrotlardaki fosil ziftler yerine geçecek biyozift, biyo-yag distilasyonu ile üretilmiştir. Çalışmada kullanılan okaliptüs odun biyo-yagı sürekli bir retort içinde yavaş piroliz gerçekleştirilerek elde edilmiştir (Rocha, vd., 2002). Önceden yapılan çalışmalar biyo-yagın suda çözünmediğini ve dekantasyon ile asidik sulu fazın önceden ayrıldığını belirtmektedir. Böylece yoğunluğu 1,163 g/cm³, üst ısı değeri 21,3 MJ/kg (5100 kcal/kg), 40 °C'deki viskozitesi 43,5 cP, 25 °C'deki pH'ı 2,75 ve nemi %15 olan biyo-yag elde edilmiştir (Rezende, vd., 1994). Rocha vd. (2002), biyozift üretimi sırasında sıcaklık, ısıtma hızı ve basıncı kontrol etmişlerdir. Sıcaklık 250-270 °C aralığında, ısıtma hızları 2-5 °C/dk aralığında uygulanmış ve basınç 0,1 MPa, 0,07 MPa ve 0,05 MPa olacak şekilde uygulanmıştır. Sistem son sıcaklığa ulaştığında, biyozift oda sıcaklığına boşaltılmış ve yüksek sıcaklıkta bekletilmemiştir. Biyozift kalıntı fraksiyonudur, siyahtır ve oda sıcaklığında katıdır. Distile edilen fraksiyon sulu faz ve hafif yağları içermektedir. Bu malzemenin karakterizasyonu için yumuşama noktası, özgül ağırlığı, kül içeriği, kinolinde çözünmeyen, toluende çözünmeyen ve asetonda çözünmeyen kısımlar, üst ısı değeri ve elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Biyo-yagın düşük sıcaklığa dayanması dikkat çekicidir. Örneğin, kömür katran ve petrol ziftleri açık kaplar içinde genellikle 360 °C'de üretilmektedir. Bu sıcaklık biyo-yaglar için oldukça yüksektir ve olabilecek en yüksek sıcaklık 270 °C olarak saptanmıştır. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığı zaman, biyo-yag hızlıca reaksiyona girerek termofiks karbonlu malzemeyi oluşturmaktadır. Bu yüksek reaktivitenin biyo-yag içindeki yüksek oksijen içeriğinden (ağırlıkça %20 civarında)

kaynaklandığı bilinmektedir. Biyozift ve çar karıştırılmış ve önceden fırınlanmış elektrotları vermek üzere termik olarak modifiye edilmiştir. Biyozift ve son elektrotların fizikokimyasal ve mekanik özellikleri ölçülmüş, kömür katranı ve petrol malzemelerinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Benzer uygulamaları olmasına rağmen, biyomalzemelerin minerallerden yapısal ve kimyasal olarak farklı olduğu belirtilmiştir. Biyozift içindeki oksijen içeriği ağırlıkça %20 civarında olup, mineral ziftlerde ağırlıkça %2'den fazla değildir. Elektrot malzemelerinin karakterizasyonu için elektrik direnci, Young modülü, Conradson testi, kopma dayanımı, yoğunluk, gözeneklilik ölçülmüş ve ön analizi (kül içeriği) gerçekleştirilmiştir. Biyozift örneklerinin yumuşama noktaları (SP) 56-108 °C aralığında bulunmuştur. SP değerlerindeki artış ısıtma işleminde gerçekleşen polimerizasyon (yoğuşma reaksiyonu) ile su ve bazı uçucu organiklerin buharlaşması sonucunda oluşmaktadır. Kullanılan biyokütledeki kül miktarı az olduğu için biyozift içindeki kül miktarı da oldukça düşük çıkmıştır. Ağırlıkça %0,3-1 derişimindeki odunun mineral maddesi neredeyse yok denecek kadar az bulunmuştur. Conradson testi ile ölçülen karbon kalıntısı miktarı biyoziftler için ağırlıkça %50'nin altında belirlenmiştir. Kömür katran ziftlerinde bu değer ağırlıkça %50'nin üzerinde olmasına ve ağırlıkça ~%90 elementel karbon içermesine rağmen, elementel karbon miktarı biyoziftlerde ağırlıkça %70 değerindedir. Biyoziftlerin kinolinde son derece çözünür olduğu belirtilmiş, kinolinde çözünmeyen (QI) kısmın ağırlıkça %1'den daha düşük olduğu bulunmuştur. Fosil ziftlerdeki QI'ler taşınan kok parçacıklarından geldiği zaman "birincil" ve ısıtma sırasında üretilen karbonlu mezofazdan geldikleri zaman "ikincil" olarak sınıflandırılmaktadır. Biyoziftlerin mezofaz üretmesi mümkün değildir, bu nedenle odun karbonizasyon işlemi sırasında bazı çar parçacıkları taşınarak biyoziftlerin QI yapısını oluşturmaktadır. Biyoziftlerdeki toluende çözünmeyen (TI) kısım kömür katranı ve petrol ziftleri ile kıyaslanabilmektedir. En yüksek TI değeri ağırlıkça %48 olarak bulunmuştur. Genel olarak polimerizasyon derecesi ile ilişkili olan asetonda çözünmeyen (AI) kısım, biyozift için oldukça yüksek (ağırlıkça %56) bulunmuştur. Yüksek AI değerine sahip ziftin SP değerinin de en yüksek olduğu belirlenmiştir. Daha şiddetli ısıl işlemin daha fazla yoğuşma reaksiyonuna neden olacağı, molekül ağırlığını, polimerizasyon derecesini ve SP değerini yükselteceği belirtilmiştir. Biyoziftlerin elementel bileşimi incelendiğinde, ağırlıkça %70 karbon ve %20'den daha fazla oksijen içerdiği tespit edilmiştir. Fosil hammaddelerinde bulunan ağırlıkça %90

karbon içeriğine göre, bu malzemelerin karbon içeriğinin düşük olmasının yüksek oksijenli yapısından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Biyoziftler için H/C oranı tipik olarak 0,9 olarak belirlenmiştir. Biyoziftler için ortalama üst ısı değeri 30,1 MJ/kg ve özgül ağırlık 1,24-1,26 aralığında bulunmuştur. Bu değerler kömür katran zifti örneği için 37,5 MJ/kg ve 1,32 olarak verilmiştir. HPLC verileri biyozift moleküler bileşiklerinin daha çok polar (%80-86) olduğunu ve FT-IR analizi SP yükseldikçe alifatik hidrojen içeriğinin azaldığını göstermiştir. DTG analizi düşük SP değerine sahip örneklerde daha fazla ağırlık kaybı olduğunu göstermiştir. Buna göre daha ağır koşullar altında elde edilen örnekler için yüksek derecede yoğunlaşma gerçekleştiği belirtilmiştir (Rocha, vd., 2002).

ZnCl₂ üzerinde fruktozun karbonizasyonu 2207 m²/g olmak üzere yüksek yüzey alanlarına (S_{BET}) sahip asit ile muamele edilmiş mezogözenekli karbon köpükler sentezlenmiştir. Karbon köpükler sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Oksitleyici asit (HNO₃) ile muamele etme işlemi köpüklerin morfolojisini bozmasına rağmen, malzemenin yüzeyindeki oksit kısımların çoğalmasına neden olmuştur. Bu oksit kısımlar Pb(II) iyonlarına bağlayıcı olarak davranmaktadır. Karbon köpüklerin yapısı çoğunlukla mezogözenekli olmakla birlikte, bazı mikrogözenekli yapıların varlığı tespit edilmiş olup, ZnCl₂'nin fruktoza oranının artmasıyla ortalama gözenek çapları artmıştır. Asit konsantrasyonu ve sıcaklıktaki artışın karbon köpüklerin gözenek yapıları üzerinde oldukça yıkıcı olduğu belirlenmiştir. Ancak IR spektroskopisi ile oksitlenmiş yüzeylerin karakterizasyonu ve sıfır yük noktası (pH_{pzc}) ölçümüne göre, asit konsantrasyonu ve sıcaklık ile asidik yüzey kısımlarının sayısının arttığı tespit edilmiştir (Burke, vd., 2013).

Sukamışının kolay, ekonomik, tek basamakta karbonizasyon ve aktivasyonu gerçekleştirilerek gözenekli karbon köpük üretilmiştir. Tek basamakta gözenekli karbon köpük (PCF) sentezinde, 1-2 µm makrogözenek boyutlarına sahip yapı elde edilmiştir. KOH aktivasyonundan sonra, karbon köpük içinde mezogözenek ve mikrogözeneklerin oluştuğu belirlenmiştir. Kimyasal aktivasyona bağlı olarak, biyopolimerlerin pirolitik bozunmasının yanı sıra gözenekli sistemin oluşumunu potasyumhidroksitin desteklediği belirtilmiştir. Yüksek yüzey alanı (1951 m²/g) ve çapraz bağlı köpük yapısı nedeniyle karbon köpük malzemelerinin süperkapasitörler için elektrot malzemeleri olarak (özgül kapasite=336 F/g) gelecek vaat ettiği belirlenmiştir (Fan, vd., 2013).

Çizelge 5.6’da farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen karbon köpüklerin genel fiziksel özellikleri yer almaktadır (Işıksal, 2009).

Çizelge 5.6. Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen köpüklerin özellikleri (Işıksal, 2009).

Başlangıç Hammaddesi	Yoğunluk (kg/m³)	Gözeneklilik (%)	Açık Gözeneklilik (%)	Basma Dayanımı (MPa)
Kömür	160-800	79,3-87	39,1-98,4	2,5-18,7
Katran Zifti	560-670	64,8-72	83,5-98,2	8-18,2
Petrol Zifti	340	82,9	97,2	3,9
AR Mezofaz Zift	200-600	73-82	90-98	1-4
Vinilidin Klorit Polimeri	Düşük Yoğunluklu	Yüksek Gözenekli	Açık Gözenekli	Dayanım Oldukça Düşük
PAN	300-1000	Yüksek Gözenekli	Açık Gözenekli	Dayanım Oldukça Düşük
Fenolik Reçine	265	Yüksek Gözenekli	Açık Gözenekli	1,385

6. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN ANALİTİK YÖNTEMLER

Hammaddelerin, piroliz ürünleri ve üretilen karbon köpük yapılarının incelenmesinde kullanılan yöntemler; boyut küçültme ve elek analizi, yığın yoğunluğu tayini, kısa analiz ve bileşen analizi, elementel analiz, kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TG/DTA), nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (^1H -NMR), gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi (GC/MS), x-ışını kırınım (XRD), azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, taramalı elektron mikroskopi (SEM) ve enerji saçınımlı x-ışını spektroskopisi (EDX), basma dayanımı, helyum gaz piknometresi ile gerçek yoğunluk tayini olarak sıralanabilmektedir.

6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir örneğin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Termik analiz yöntemlerinde farklı gazlar altında örnek sıcaklığı 1200-1500 °C gibi yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırken ağırlığı sürekli olarak izlenir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı çizilen grafiğine termogram veya termal bozunma eğrisi denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır. Termal yöntemler, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanır (Beşergil, 2016; Uslu, 2016).

Diferansiyel termal analiz (DTA), termoanalitik bir yöntemdir. Diferansiyel termal analiz tekniği, örnek ve termal olarak inert olan referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genelde, sıcaklık programı uygulanırken, örneğin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, örnek ve referans maddesi ısıtılır. Örnek ve referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) izlenerek örnek sıcaklığına karşı grafiği alınır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her örneğe uygulanabilir. DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analiz için uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli örnek bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır (Uslu, 2016).

6.2. Elementel Analiz

Elementel analiz cihazı, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürdün (S) aynı anda tayinine yönelik bir cihazdır. Cihazın yapısında sıcaklıkları 800-1100 °C'ye kadar kontrol edilen fırınlar vardır. Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda tanımlanabilir. İlk aşamada, otoörnekleyiciye yerleştirilen kalay (Sn) kapsül içindeki örnekler, cihaz tarafından yakma reaktörlerinin içine yollanır, bu işlemde hemen az önce belli bir miktarda oksijen gazı oksidatif ortamı sağlamak için içeriye cihaz tarafından dozlanır. Yüksek sıcaklık, katalizör, kalay kapsül ve oksijenli ortam sayesinde ani ve tam yanma gerçekleşir. Sonuçta oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz olan helyum (He) ile bir kromatografi kolonuna gönderilir. Burada ayrılan karışım gazları bir ısı iletkenlik (termokondüktif) dedektörüne (TCD) yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini verir (İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Merkezi, 2014; Terralab, 2016).

6.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Infrared spektrometresinde ışık, bir organik bileşikten geçirildiğinde temel frekanslar absorbe edilir, diğer frekanslar ise absorbe edilmeksizin sistemi terk ederler. Eğer absorpsiyon veya geçirgenlik yüzdesi, frekansa karşı grafiğe geçirilirse bir “*Infrared spektrumu*” elde edilir. Genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır (Uzun, 2005).

Kırmızı ötesi ışıması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur. Dalga boyu 0,8–500 μm (dalga sayısı 12500–20 cm^{-1}) olan ışımalardır. 0,8–2,5 μm (12500–4000 cm^{-1}) bölgesine yakın kırmızı ötesi ve 2,5–25 μm (4000–400 cm^{-1}) bölgesine kırmızı ötesi ve 25–500 μm (400–20 cm^{-1}) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışımının sınırı 2,5–15 μm (4000–666 cm^{-1}) olarak verilmektedir. Kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi verir: i) organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur, ii) iki organik bileşiğin aynı olup, olmadığı anlaşılır (Uzun, 2005).

6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Analizi ve Enerji Saçınımlı X-Işınları (EDX) Tekniği ile Elementel Analiz

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir (Apaydın-Varol, 2007).

Taramalı elektron mikroskobunda; yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile örnek arasındaki etkileşim sonucunda farklı saçılmalar oluşur. Yüksek enerjili demet elektronları örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları örnek yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar örnek yüzeyinin 10 nm altından veya daha düşük derinlikten geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (Apaydın-Varol, 2007).

Ayrıca örnek atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu örnek karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji saçınımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, örneğin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Analizi (EDX) olarak bilinir. Örnek üzerine odaklanan elektron demeti, örnek atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, örnek atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak örnek yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri yansıyan (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır, dedektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektron miktarı, örneğin atom numarasıyla orantılıdır (Apaydın-Varol, 2007).

6.5. Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR) Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR) spektroskopisi, moleküldeki atomların çekirdeklerinin manyetik alanda rezonansa girerek elektromanyetik ışımanın belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. NMR spektrumları bazı atom

çekirdekleri tarafından elektromagnetik ışımanın radyo dalgaları (radyo frekansı, kısaca rf) bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Hem atom ve hem de kütle numaraları çift olanlar hariç (spin kuantum sayısı sıfırdan farklı) tüm atom çekirdekleri küçük bir mıknatıs gibi davrandıklarından magnetik momentleri vardır. Manyetik alan yokluğunda çekirdekler yani manyetik momentleri her tarafa yönelirler. Güçlü bir manyetik alanda ise, çekirdekler alanla aynı veya zıt yönde yönelirler ve bu yönelmeler sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelir. Düşük enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin sayısı yüksek enerji seviyesinde bulunanlardan daha fazladır. Düşük enerji düzeyine gelen durumda rf ışıması soğurulursa, çekirdeklerden bir kısmı yüksek enerji seviyesine geçer ve yüksek enerjili durumdan tekrar düşük enerjili duruma dönerler. Bu olaylar sırasıyla soğurma (uyarma) ve durulma olarak bilinir. Soğurulan rf ışımasının frekansı uygulanan manyetik alan şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta dinamik denge kurulur ve buna çekirdeğin “manyetik rezonansı” denir. Karşılık gelen soğurma bandı bir sinyal olarak (NMR piki) kaydedilir (Uzun, 2005).

¹H-NMR piki dört tür bilgi verir: *i)* piklerin sayısı: molekülde değişik türdeki çekirdekleri belirtir, *ii)* piklerin yerleri: çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini gösterir, *iii)* piklerin bağlı alanları: her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtir, *iv)* piklerin yarımla durumu: hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir (Uzun, 2005).

6.6. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC/MS)

Gaz kromatografisi, ısıl olarak kararlı ve uçucu olan bileşiklerin ayrılması için en uygun yöntemdir. Diğer kromatografik yöntemlerde olduğu gibi gaz kromatografisinde de, bir karışımda bulunan bileşenler sabit ve hareketli faz arasında farklı dağılım gösterirler. Gaz kromatografisinde hareketli faz argon, azot, helyum gibi bir sürükleyici gazdır. Hareketsiz faz ise, sütunun içinde yer alır ve katı destek maddesinin adsorban yüzeyine ince film gibi kaplanmasıyla oluşturulur (Özbay, 1998). Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile bir gaz kromatografiden elde edilen çok az miktardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve yapay karışımlardaki bileşenlerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur. GC/MS özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü yüksektir. Bu nedenle katrandaki alifatik ve aromatik hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için oldukça yararlı bir yöntemdir (Apaydın-Varol, 2007).

6.7. X-ışını Kırınım Difraktometresi (XRD) ile Kristal Yapı Tayini

X-ışınları kırınımı, ultraviyole ışıdan daha kuvvetli ancak gamma ışınından daha zayıf enerjili x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. Cihazın çalışma prensibine göre, örneğe x-ışını gönderilerek kırılma ve dağılma verileri toplanmaktadır. Kristal yapısına göre ışıını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas bir biçimde analiz edilebilmektedir. Bu yöntemin yaygın olarak kullanılmasının nedeni, kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır (Apaydın-Varol, 2007; Sertakar, 2008).

6.8. Helyum Gaz Piknometresi

Bir maddenin birim hacminin kütesine özkütle veya yoğunluk denir. Bir yığını oluşturan parça sistemlerinin yoğunluğuna “yığın yoğunluğu” veya “bulk yoğunluğu” denir. Örnek ağırlığının bulk hacme oranı olarak hesaplanır. Bulk hacim ise toz hacmi, parçacıklar arası boşluk hacmi ve kapalı ve açık gözenek hacmini içerir. Yığın yoğunluğu, yığını oluşturan tanelerin parça cinsi ve boşluk oranı ile ilgilidir. Yığındaki parça boyutu küçüldükçe, bulk yoğunluğu artar, büyüldükçe azalır (İTÜ-Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, 2016; KATÜ-Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2013).

Gerçek (teorik) yoğunluk, örnek ağırlığının gerçek hacme oranı olarak hesaplanır. Gerçek hacim ise toz parçacıklarının hacmini içerir. Helyum piknometresi olarak da bilinen gaz piknometresi Archimedes’in akışkan taşması prensibini ve Boyle Kanunu’nu kullanarak gaz yer değişimi metoduna bağlı olarak toz ve katı malzemelerde gerçek hacim ve gerçek yoğunluğu hesaplar (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi-MARAL, 2015; KATÜ-Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2013).

Yığın (bulk) yoğunluk: örnek kütle/yığınsal hacim ifadesinden hesaplanır:

$$Yığın\ yoğunluk = [W_K / (W_D - W_A)] \times \rho_{sivi} \quad (6.1)$$

Görünür katı yoğunluğu: örnek kütle/görünen katı hacmi ifadesinden hesaplanır:

$$Görünür\ katı\ yoğunluğu = [W_K / (W_K - W_A)] \times \rho_{sivi} \quad (6.2)$$

Görünür katı hacmi ise katı hacmi ve kapalı porların hacminin toplamıdır:

$$Görünür\ katı\ hacmi = katı\ hacmi + kapalı\ porların\ hacmi \quad (6.3)$$

% Görünür porozite: (açık porların hacmi/bulk hacmi) $\times 100$ ifadesinden hesaplanır:

$$\% \text{ Görünür porozite} = [(W_D - W_K) / (W_D - W_A)] \times 100 \quad (6.4)$$

Toplam porozite değerini hesaplamak için katının teorik yoğunluğundan faydalanılır:

$$\% \text{ Toplam porozite: } (1 - \rho_{\text{bulk}} / \rho_{\text{teorik}}) \times 100 \quad (6.5)$$

Burada;

W_K = Kuru örneğin havadaki ağırlığı (g)

W_A = Su ya da sıvı emdirilmiş örneğin su içindeki asılı ağırlığı (g)

W_D = Su ya da sıvı emdirilmiş (doymuş) örneğin havadaki ağırlığı (g)

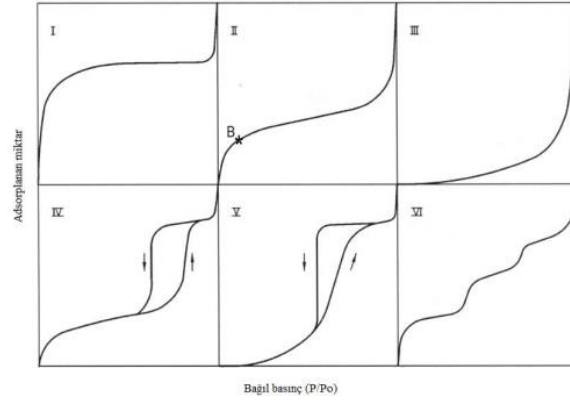
$\rho_{\text{sıvı}}$ = Kullanılan sıvının (genellikle su) yoğunluğu

6.9. Basma Dayanımı

Basma dayanımı, bir maddenin kırılmaya karşı dayanabildiği maksimum kuvvet oranının yüzey alanına oranı olarak tanımlanır. Basma testi, belirli bir başlangıç yüksekliği olan bir örneğe, zıt yönde hareket eden iki platina ile eksenel yük uygulanması ile malzemenin özelliklerini belirlemek için kullanılan bir işlemdir. Basma niteliğinde servis yükleri söz konusu olduğunda, test bir örneğe sürekli artan tarzda eksenel basma yükleri uygulandığında örnek önce kısalır ve çap genişler, ardından kırılır (Sertakar, 2008).

6.10. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizi

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniğinde elde edilen izoterm çeşitleri IUPAC sınıflandırmasına göre altı farklı kategoriye ayrılmıştır. I. tip izoterm mikro gözenekli katılar, II. tip izoterm gözeneksiz ve makro gözenekli malzemeler, IV. tip izoterm ise mezogözenekli malzemeler ile bağdaştırılmıştır. III, V ve VI. tip izoterm de özel durumlar için nadir olarak görülmektedir. Mezogözenekli malzemelerin kanallarında azotun kapiler yoğunlaşması nedeniyle, IV ve V. tip izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri aynı yolu izlememekte ve histerezis oluşmaktadır. Şekil 6.1'deki "B noktası", yüzeyde çok katmanlı yapının oluşmasına bağlı olarak lineer bölgenin başladığı noktadır. B noktasındaki düğüme kadar olan düşük bağıl basınç değerlerinde, azot molekülleri tek tabaka şeklinde yerleşmektedir (Yargıç, 2011).



Şekil 6.1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde elde edilen izoterm çeşitleri (Yargıç, 2011).

7. MATERYAL VE METOTLAR

7.1. Hammadde Temini ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasında kullanılan biyokütleler (ladin talaşı ve ceviz kabuğu) laboratuvar ortamında kurumaya bırakıldıktan sonra değirmende öğütülerek depolanmıştır. Öncelikle; boyut küçültme ve parçacık boyut analizi yapılmış, ardından yığın yoğunluğu, nem miktarı, kül miktarı, uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı, ekstraktif madde miktarı, holoselüloz miktarı, lignin miktarı, hemiselüloz miktarı ve selüloz miktarı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra hammaddelerin ısıl bozunma davranışını incelemek amacıyla termogravimetrik analizleri (TGA) gerçekleştirilmiştir. Hammaddelerin ısıl değerini belirlemek için elementel analizleri ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için de FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) analizleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile hammaddelerin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Enerji saçınımlı x-ışını spektroskopi (EDX) ile hammadde içeriğindeki elementler belirlenmiştir. Karbon başlangıç hammaddesi olarak solvolitik sıvılaştırma reaksiyonunda ve biyozift üretiminde kullanılacak biyokütlelerin lignin içeriğinin yüksek olmasına dikkat edilmiştir.

7.1.1. Boyut küçültme ve parçacık boyut analizi

Hammaddeler, “Armfield FT-7A” çekiçli değirmende 20 dakika öğütüldükten sonra, Uslu Lab. marka elek setinde altı farklı parçacık boyutu (0,250-0,425-0,600-0,850-1,0-1,8 mm) elde etmek üzere elenerek ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulmuştur. Örnek ve kutu tartıldıktan sonra, yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanmıştır (ASTM E 873-83).

$$Yığın\ yoğunluğu\ (g/cm^3) = (g_2 - g_1)/V \quad (7.1)$$

Eşitlik 7.1’de;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

7.1.3. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, sabit tartıma getirilmiş saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103 ± 2 °C'ye ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, desikatörde soğutularak tartım işlemi tekrarlanmıştır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM E 871-82).

$$Nem (\%) = [(g_1 - g_2)/g_1] * 100 \quad (7.2)$$

Eşitlik 7.2'de;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki örnek ağırlığı, (g)

7.1.4. Kül miktar tayini

Hammaddeden, yaklaşık 2,0 g tartılmıştır ve 600 °C'de sabit tartıma getirilmiş krozeye konulmuş, üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiş ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 580-600 °C arasında ayarlanmış fırında yakılmıştır. Isıtma işleminin, yavaş olmasına ve yakılan örneğin alev almamasına dikkat edilmiştir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmıştır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84).

$$Kül miktarı (\%) = (g_1/g_2) * 100 \quad (7.3)$$

Eşitlik 7.3'de;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

7.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1,0 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950 ± 20 °C'deki fırına konulmuştur. Örneğin yanmamasına dikkat edilerek, kroze fırında tam olarak 7 dk

bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM E 872-82).

$$Uçucu\ madde\ miktarı\ (%) = \{[(g_1 - g_2)/g_1] - M\} * 100 \quad (7.4)$$

Eşitlik 7.4'de;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

7.1.6. Sabit karbon miktarı

Sabit karbon hesaplanan bir değerdir. Bu değer yüzde nem, kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanmıştır. Ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten bulunmuştur (ASTM E 870-82).

$$Sabit\ Karbon\ Miktarı\ (%) = 100 - (\% Nem + \% Kül + \% Uçucu\ madde) \quad (7.5)$$

7.1.7. Holoselüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 gram tartılmış, 200 mL 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılmış, daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanmış ve bu örnek kaynatma kabında 200 mL 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzölmüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 mL 0,255 N H₂SO₄ ile yıkanmış ve etanol ile suyu giderilmiştir. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınmış ve 103±2 °C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra 550±15 °C'de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiş ve holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (TS 4431).

$$Holoselüloz\ miktarı(\%) = [(g_1 - g_2)/g_0] * 100 \quad (7.6)$$

Eşitlik 7.6'da;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

7.1.8. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş olan g_0 gram biyokütle örneği alınmış ve etanol:toluen (1,0 L etanol: 427 mL toluen) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat boyunca özütlenmiştir.

Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Ekstraktiflerin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = [(g_0 - g_1)/g_0] * 100 \quad (7.7)$$

Eşitlik 7.7’de;

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

7.1.9. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenen g_1 gram örnek bir balona konulduktan sonra içerisine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilmiş ve 3,5 saat reflaks edilmiştir. Kaynama işleminden sonra çözelti süzölmüş ve çökelek, içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca dek saf su ile yıkanmıştır. Örnek açık havada kurutulduktan sonra, kurutma işlemine 105-110 °C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar devam edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Hemiselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2)/g_0] * 100 \quad (7.8)$$

Eşitlik 7.8’de;

g_0 = Ekstraktif miktar tayinindeki örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Son kurutma işleminden sonraki örnek ağırlığı, (g)

7.1.10. Lignin miktar tayini

Nem oranı ve ekstraktifleri belirlenmiş örnekten 1,0 gram alınmış ve küçük bir behere konulmuştur. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde kurutulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Kuru örnek üzerine 15 mL soğuk %72’lik H_2SO_4 çözeltisi yavaşça eklenmiş, en az 1 dk süreyle karıştırılmıştır. Ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılmıştır. Örnek bir behere alınmış, üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilmiş ve 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Süzme işleminden sonra, çökelek içerisinde sülfat iyonu kalmayınca kadar saf suyla yıkanmıştır. Katı sabit tartıma gelinceye kadar 100-105 °C etüvde kurutulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar desikatörde

soğutulmuş ve tartılmıştır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 1106-96).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = (g_4/g_3) * 100 \quad (7.9)$$

Eşitlik 7.9'da;

g_3 = İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4 = Son Kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

7.1.11. Selüloz miktarı tayini

Genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve inorganik maddelerden oluşan biyokütlenin selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak Eşitlik 7.10 yardımıyla hesaplanır:

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Ekstraktif} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Lignin} + \% \text{ Kül}) \quad (7.10)$$

Toplam selüloz miktarı holoselüloz ve hemiselüloz miktarı kullanıldığında ağırlıkça yüzde olarak Eşitlik 7.11 yardımıyla hesaplanır:

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \% \text{ Holoselüloz} - \% \text{ Hemiselüloz} \quad (7.11)$$

7.1.12. Termogravimetrik analiz

Hammaddelerin termal davranışını incelemek için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Setaram Labsys Evo cihazı kullanılarak termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz işleminde, hammaddeler 20 °C/dk ısıtma hızı ile ortamdan 20 mL/dk akış hızında argon gazı geçirilerek ısıtılmıştır.

7.1.13. Elementel analiz

Hammaddelerin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Leco CHN628, S628 cihazında helyum, kuru hava ve oksijen gazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün organik bileşenlerin tamamen yanması için elementel analiz fırını 950 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt içerikleri belirlenen maddelerin üst ısı değerleri Dulong eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$\text{Üst Isıl Değer (kJ/kg)} = 338,2C + 1442,8[H - (O/8)] + 94,2S \quad (7.12)$$

Eşitlik 7.12’de C, H, O ve S kuru külsüz bazda karbon, hidrojen, oksijen ve kükürdün ağırlıkça yüzdeleridir.

7.1.14. FT-IR analizi

Hammaddelerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre cihazından alınmıştır. Hammaddelerin FT-IR spektrumları, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında 4 cm^{-1} spektral çözünürlüğü ile ATR tekniği (Azaltılmış Toplam Reflektans-Attenuated Total Reflectance) kullanılarak alınmıştır.

7.1.15. SEM ve EDX analizi

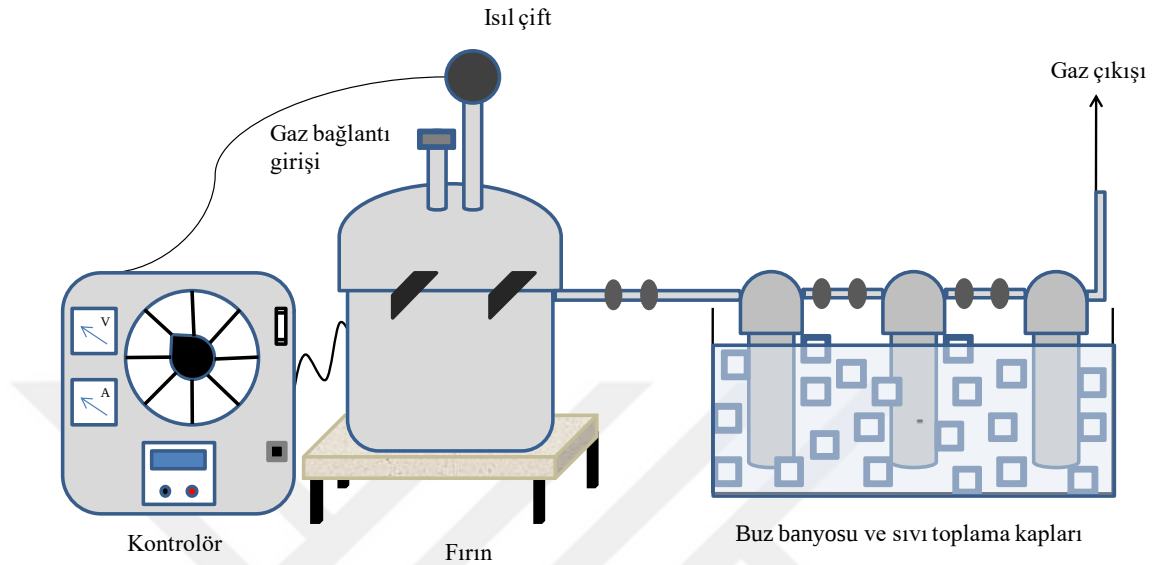
Hammaddelerin yüzey morfolojik analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supra VP 40) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde, örnekler Qourum Q 150 R ES DC Sputter cihazında vakum altında platin kaplanmıştır. Mikroskop ile eş zamanlı çalışan enerji saçınımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) dedektörü ile yapıdaki temel elementler belirlenmiştir.

7.2. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri ısıtma hızı $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ olmak üzere statik ortamda farklı piroliz sıcaklıklarında ($400, 500, 550$ ve $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Hammaddelerin yavaş pirolizinde Şekil 7.1’de görüldüğü gibi 316 paslanmaz çelikten yapılmış reaktör ve reaktörü çevreleyen rezistanslı fırın kullanılmıştır. Deneyler süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, fırının üst kısmından reaktörün içine ısıl-çift yerleştirilmiştir. Isıl-çiftin ölçtüğü sıcaklık değerleri kontrol panelinde bulunan sayısal gösterge ile izlenmiştir.

Yavaş pirolizde, hammadde 15 g tartılarak sabit yataklı reaktörün içine yerleştirilmiş, reaktör ve sıvı toplama kapları birbirine bağlanmıştır. Reaktör fırın içine ve sıvı toplama kapları buz banyosuna yerleştirilmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantılı elemanlardır. Daha sonra kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızı ayarlanmıştır. Isıtma hızının kontrol edilmesinde, kontrol panelindeki %varyak istenilen düzeye getirilerek sisteme verilecek voltaj ayarlanmıştır.

İstenilen piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra tepkimenin tamamlanması için 20 dakika boyunca beklenmiş, deney sonlandırılmış ve reaktör soğumaya alınmıştır.



Şekil 7.1. Yavaş piroliz deney düzeneği.

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı (katran-su), diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün (katran) sodyum sülfattan geçirilerek sudan arındırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcı kullanılarak çözücüsü uzaklaştırılmış ve sıvı ürün verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün (char) doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden bulunmuştur. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz (kkb) üzerinden yapılmıştır.

7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin yapılarının incelenmesi amacıyla FT-IR, ^1H -NMR ve GC/MS analizleri yapılmış olup, ısı değerleri ise elementel analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Solvoliz sıvılaştırma işlemi ve biyozift üretimi için kullanılacak katrandaki aromatik bileşenlerin fazla olması istenmektedir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda, katranların yapısındaki aromatik ve alifatik gruplara göre optimum piroliz çalışma koşulları belirlenmiştir.

7.3.1. ¹H-NMR analizi

Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR spektrumları, Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Varian Mercury 300 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre cihazından alınmıştır.

7.3.2. FT-IR analizi

Piroliz sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre cihazından alınarak içerdikleri fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

7.3.3. Elementel analiz

Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Leco CHN628, S628 cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.3.4. GC/MS analizi

Piroliz sıvı ürünlerinin bileşiminin aydınlatılması için, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu GC-2010 Plus gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC/MS) cihazı ile 30mx0.25mmx0.25µm ölçülerinde TRB-5MS model zayıf polar kolon kullanılmıştır. Elde edilen piklerin tanınmasında Wiley7 kütüphanesinden yararlanılmıştır.

7.4. Biyokütlenin Solvolitik Sıvılaştırılması İle Karbon Köpük Üretimi

Biyokütlenin solvolitik sıvılaştırılması ile karbon köpük üretiminde iki farklı yöntem kullanılmıştır. Karbonlu malzemelerin üretimi için ilk olarak geleneksel fenolik reçine üretimi amacıyla sıvılaştırma işleminde çözücü/reaktif olarak fenol kullanılmıştır. İkinci yöntemde ise, sıvılaştırma işleminde yararlanılan fenole alternatif olarak katranın kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, reaksiyonlarda ilave edilen fenol yerine “fenol+katran” karışımı reaktif olarak kullanılmıştır. Solvolitik sıvılaştırma, köpükleşme ve aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen karbonlu malzemeler karakterize edilmiştir.

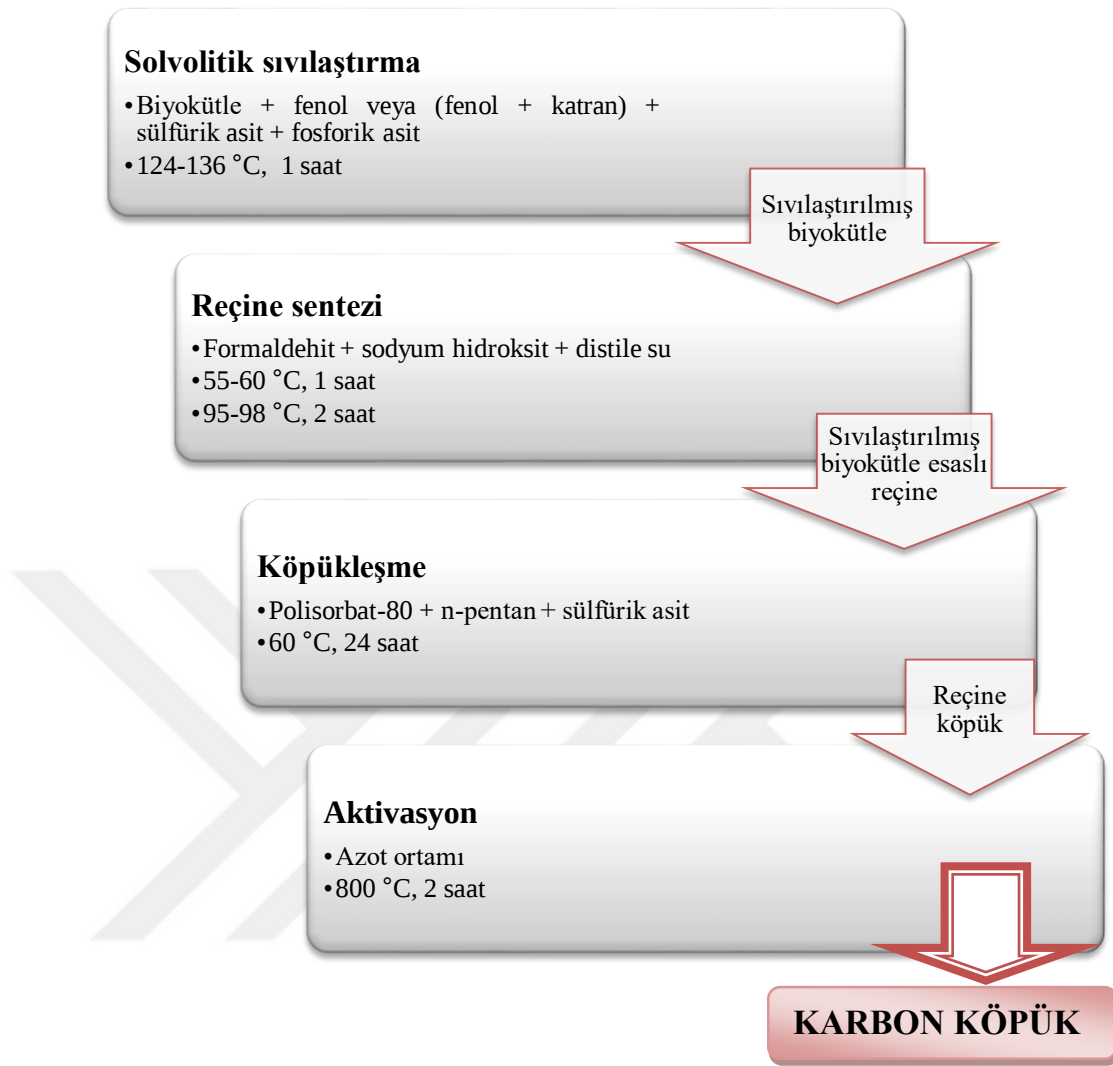
7.4.1. Biyokütlenin fenol kullanılarak solvolitik sıvılaştırılması

Yapılan literatür araştırmasına göre, ağırlıkça 1:1, 1:2 ve 1:3 olmak üzere çeşitli biyokütle:fenol oranlarında çalışıldığı belirlenmiştir (Alma, vd., 1996 a; Alma ve Kelley, 2000; Alma, vd., 2000 a; Alma, vd., 2000 b; Liu, vd., 2013; Wang, vd., 2012). Tez çalışmasında ise, biyokütle:reaktif oranının elde edilen köpüklerin özelliklerine etkisinin araştırılması amacıyla biyokütle:fenol oranı (B:F) 1:3 ve 1:5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Wang'ın çalışmasındaki deneysel yöntem doğrultusunda solvolitik sıvılaştırma işlemi ile karbon köpükler üretilmiştir (Wang, vd., 2012). Karbon köpük üretimi için sırasıyla sıvılaştırma, reçineleştirme, köpükleşme ve aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle kullanılacak biyokütle örnekleri öğütülmüş ve parçacık boyutu $0,25 < D_p < 0,85$ aralığında olacak şekilde elenmiştir. İstenilen parçacık boyutundaki biyoküteller 105 °C'de 8 saat kurutulduktan sonra desikatörde saklanmıştır.

Biyokütlenin solvolitik sıvılaştırılması

Biyokütleden karbon köpük üretimi için gerçekleştirilen çalışmanın akış diyagramı Şekil 7.2'de verilmiştir.

Solvolitik sıvılaştırma işlemi için, kurutulan biyokütle, reaktif (fenol veya fenol+katran karışımı), sülfürik asit ve fosforik asit balon içine yerleştirilmiştir. Karışım yağ banyosunda 124-136 °C aralığında 1 saat reflaks edilmiştir. Reaksiyon tamamlandığında, ürün 60 °C'ye soğutulmuş ve sıvılaştırılmış ürün içine metanol eklenmiştir. Karışım süzölmüş, süzöntü pH'ı sodyum karbonat kullanılarak nötr olacak şekilde ayarlanmış ve sonrasında kalan çökeltinin uzaklaştırılması için yeniden süzölmüştür. 50 °C'de vakum distilasyonu ile metanol uzaklaştırılarak filtrat konsantre hale getirilmiş ve sıvılaştırılmış biyokütle elde edilmiştir. Elde edilen örnek ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla PL ve PC olarak adlandırılmıştır.



Şekil 7.2. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile karbon köpük üretimi akış diyagramı.

Reçine köpük hazırlanması

Sıvılaştırılmış biyokütle içine formaldehit, sodyum hidroksit ve distile su eklenip, homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Karışım 55-60 °C’de 2 saat boyunca reaksiyona girmiş, ardından 1 saat daha 95-98 °C’de riflaks edilmiştir. Elde edilen ürün 60 °C’ye soğutulup pH nötr olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışımındaki su vakumlu distilasyon ile uzaklaştırılarak reçine elde edilmiştir.

Polisorbat-80 ve n-pentan reçineye eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Karışım üzerine damla damla sülfürik asit ilave edildikten sonra, karışım üzeri açık plastik kalıba dökülmüştür. Sıvılaştırılmış biyokütle temelli reçine köpük elde edilmesi için 60 °C’de 24 saat köpükleşme ve katılaşma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örnek ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla RL ve RC olarak adlandırılmıştır.

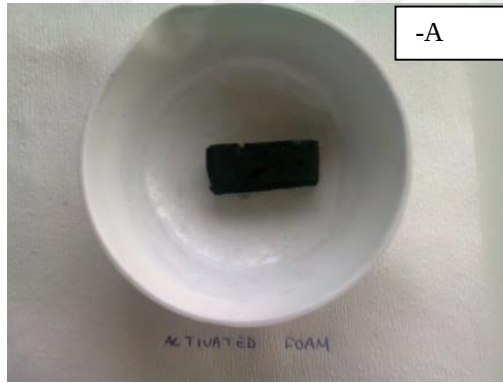
Karbon köpük hazırlanması

Hazırlanan reçine köpük küçük parçalar halinde kesildikten sonra tüp fırında (Protherm PTF 12/38/250) N₂ ortamında 800 °C’de 2 saat aktive edilmiştir. Elde edilen örnek ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla RL-A ve RC-A olarak adlandırılmıştır.

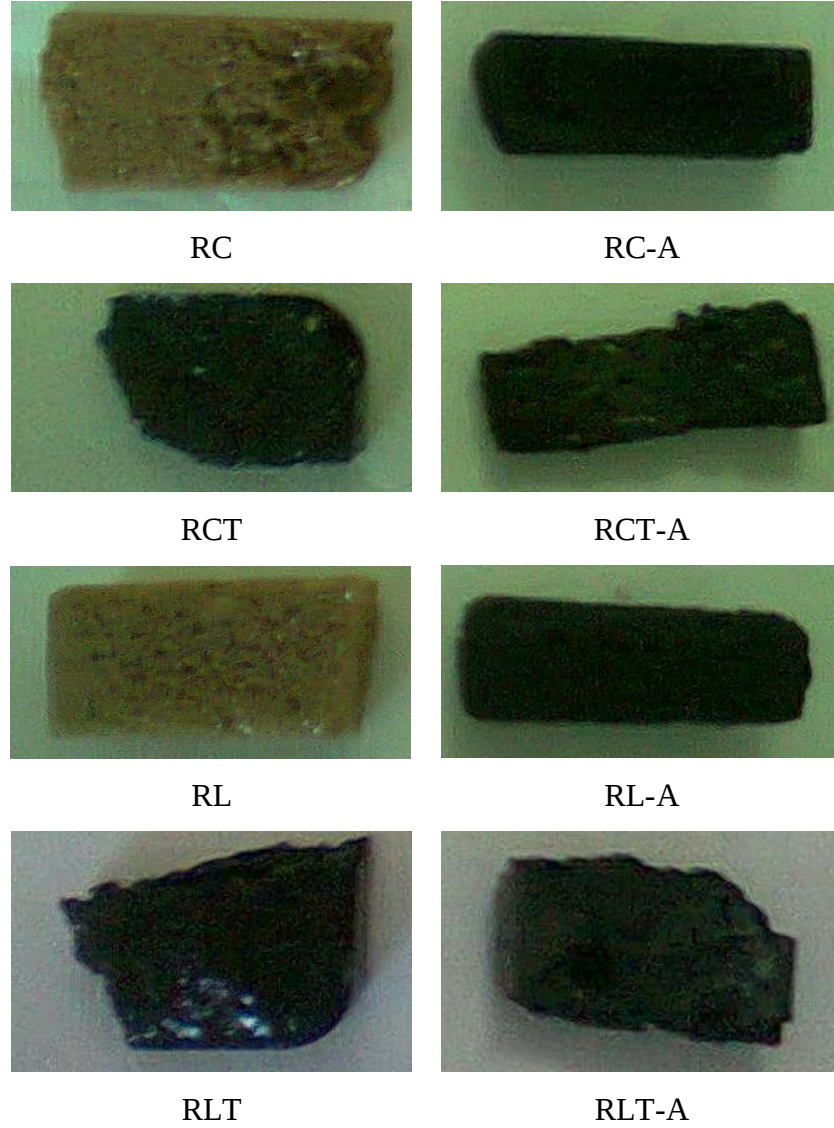
7.4.2. Biyokütlenin fenol ve katran karışımı kullanılarak solvolitik sıvılaştırılması

Katran karakterizasyonu sonuçlarına göre, 400 °C’de elde edilen sıvı ürünlerin karbon köpük üretiminde kullanılacağı belirlenmiştir. Isıtma hızı 10 °C/dk olmak üzere statik ortamda 400 °C’de gerçekleştirilen piroliz işlemleri sonucunda elde edilen katranlar biriktirilmiştir. Katran kullanılarak karbon köpük üretimi için geleneksel fenolik reçine üretim yönteminin aynısı uygulanmıştır. Yapılan literatür araştırmasına göre, piroliz sıvı ürününün fenol ile ağırlıkça en fazla %40 oranında yer değiştirebileceği belirlenmiştir (Dos-Santos, vd., 2010). Bu nedenle gerçekleştirilen deneylerde, sıvılaştırma basamağında reaktif olarak kullanılan fenol miktarı ağırlıkça %40’ı oranında katran ile yer değiştirilmiştir. Biyokütle:reaktif oranı (B:R) 1:3 ve 1:5 olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reçine köpük ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla RLT ve RCT olarak adlandırılmıştır. Aktive edilen karbon köpükler ise reçine köpük adlandırmasının sonuna -A eki ilave edilerek kodlanmıştır.

Şekil 7.3 ve 7.4’de farklı biyokütle:reaktif oranlarında üretilmiş reçine köpük ve aktive köpüklerin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 7.3. Biyokütle:reaktif =1:3 için reçine köpük ve aktive karbon köpük görüntüleri.



Şekil 7.4. Biyokütle:reaktif =1:5 için reçine köpük ve aktive karbon köpük görüntüleri.

7.4.3. Biyokütlenin fenol ve katran kullanılarak solvolitik sıvılaştırılmasında yüzey aktif madde etkisi

Solvolitik sıvılaştırma işleminde fenole ek olarak katranın eklenmesiyle örneğin köpükleşemediği belirlenmiş, gözeneklerin açılması amacıyla yüzey aktif madde miktarı %25 oranında artırılarak köpükleşme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reçine köpükler ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla RLT-%25 ve RCT-%25 olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan köpükler aktive edildiğinde -A eki ile kodlanmıştır.

7.5. Katrandan Biyozift Üretilmesi İle Karbon Köpük Üretimi

Biyokütlenin solvolitik sıvılaştırılması ile karbon köpük üretiminin yanı sıra, yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe köpük üretimi araştırılmıştır. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe karbon köpük başlangıç hammaddesi olarak biyozift kullanılmıştır. Bu amaçla, ladin talaşı ve ceviz kabuğunun pirolizinden elde edilen katrandan zift üretimi gerçekleştirilmiştir.

7.5.1. Biyozift üretimi

Biyozift kullanılarak karbon köpük üretimi amacıyla, 400 °C'de piroliz deneyleri sonucu elde edilen katranlardan asidik su fazı ayrıldıktan sonra, vakumlu distilasyon düzeneğinde ağır fazdaki aromatik yapılardan biyozift üretilmiştir. Kömür katran ve petrol ziftlerinin üretildiği 360 °C sıcaklığın biyo-yaglar için oldukça yüksek olduğu ve 270 °C sıcaklığın en yüksek sıcaklık olarak kullanılabileceği bilinmektedir. 270 °C sıcaklığın üzerine çıkıldığında, biyo-yag hızlıca reaksiyona girerek katı termofiks karbonlu kalıntı oluşturmaktadır. Bu yüksek reaktivitenin biyo-yagdaki yüksek oksijen içeriğine (yaklaşık %20) bağlı olduğu, fosil ziftlerinin oksijen içeriğinin oldukça düşük olduğu (yaklaşık %2) belirtilmektedir (Rocha, vd., 2002). Yapılan bir diğer çalışmada, okaliptüs katran ziftlerinin 250 °C civarında gerçekleşen distilasyonu sonucunda polimerizasyona uğradıkları belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta, C-O bağlarının kırıldığı, yan zincirlerin serbest kalmasına karşın aromatik halkadaki daha ağır kısımların büyük molekülleri oluşturmak üzere reaksiyona girdiği belirlenmiştir (Prauchner, vd., 2004). Bu nedenle, 200 ve 250 °C sıcaklıkta ve 50-700 mbar basınç aralığında 8, 12 ve 24 saat boyunca vakumlu distilasyon gerçekleştirilmiş, böylece sulu faz ve hafif yağları içeren fraksiyon distilat olarak ayrılmıştır (Şekil 7.5). Yumuşama noktası yüksek olan biyoziftler belirlenmiş ve yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe karbon köpük üretiminde kullanılmıştır. Optimum koşullarda üretilen biyoziftler elementel analiz, kül miktarı tayini, helyum gaz piknometresi, termogravimetrik analiz ve Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 7.5. Katrandan biyozift üretim akış diyagramı ve deney düzeneği.

7.5.2. Yüksek basınç/sıcaklık reaktörü ile biyoziftten karbon köpük üretimi

Solvolitik sıvılaştırma işlemine alternatif olarak biyoziftten karbon köpük üretilmesi amacıyla yüksek sıcaklık (500 °C) ve yüksek basınçta (5000 psi) çalışabilen Parr 4575B model reaktörde çalışılmıştır (Şekil 7.6). Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe elde edilen karbon köpüklerin özelliklerinin reaktör sıcaklığına, basıncına, basınç boşaltım süresine ve son sıcaklıkta bekleme süresine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Yapılan çalışmada, literatürde yer alan optimum çalışma koşullarında karbon köpük hazırlanması planlanmıştır.



Şekil 7.6. Yüksek sıcaklık/basınç reaktörü.

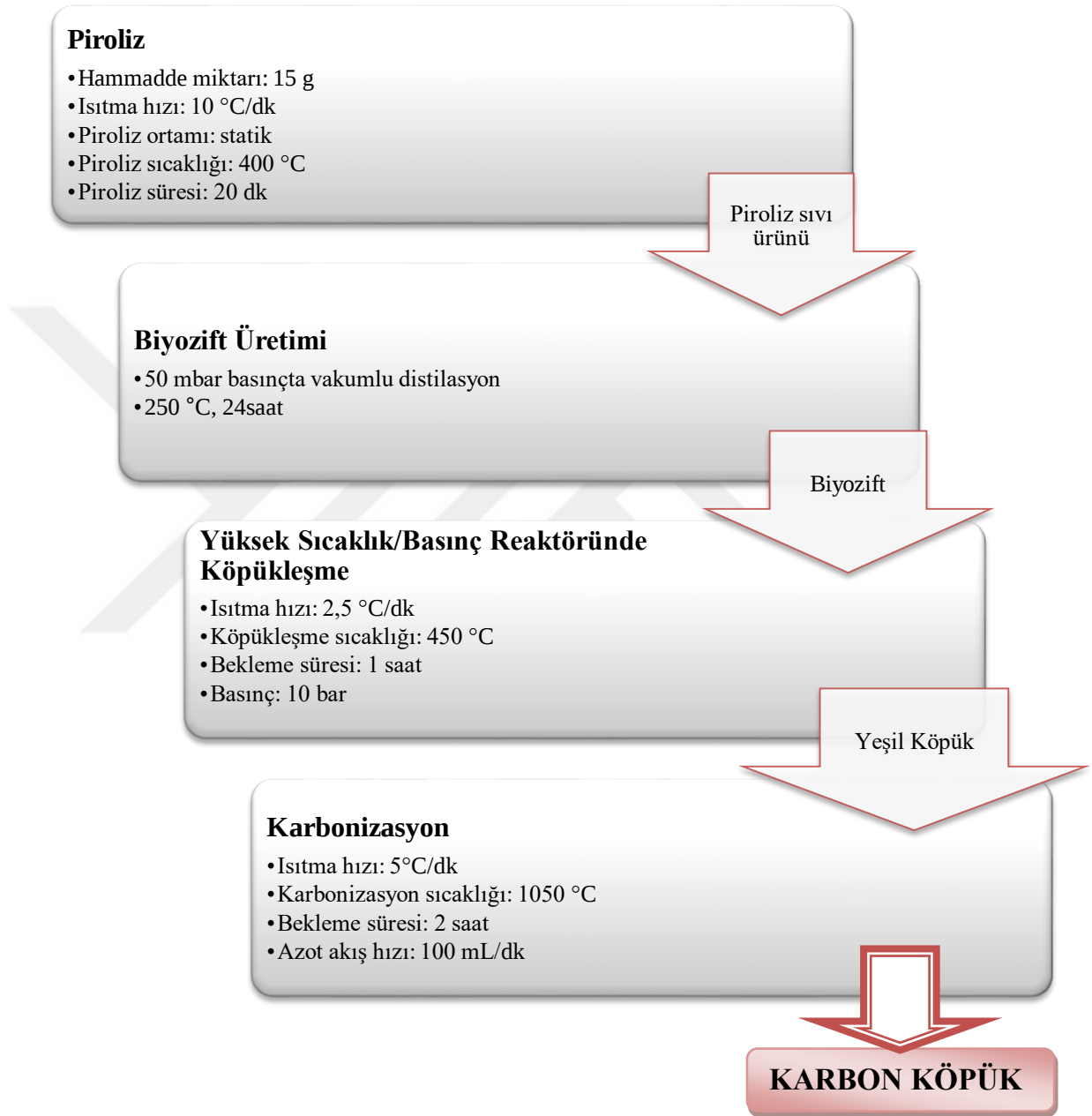
İlk aşamada, 100 mbar vakum basıncında 200 °C’de üretilen ziftler karbon köpük üretiminde kullanılmıştır. 400 °C reaktör sıcaklığı, 5 ve 10 bar reaktör basıncında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, 10 bar basınç uygulandığında daha dayanıklı köpükler üretildiği saptanmıştır. Bu nedenle ikinci aşamada, 10 bar reaktör basıncında sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 350 ve 450 °C reaktör sıcaklıklarında çalışılmıştır. 350 °C’de elde edilen köpüklerin kırıldığı ve istenilen köpük yapısını oluşturamadığı sonucuna ulaşılmıştır. 350 °C’de gerçekleştirilen deneyler sonucunda;

- i) Oldukça düşük köpük verimleri elde edildiği,
- ii) Üretilen köpüklerin yapısında reaktörden uzaklaştırılamayan zift kalıntılarının bulunduğu,
- iii) Yapıdaki ziftin etkisiyle yumuşak ve parçalanmış köpükler üretildiği belirlenmiştir.

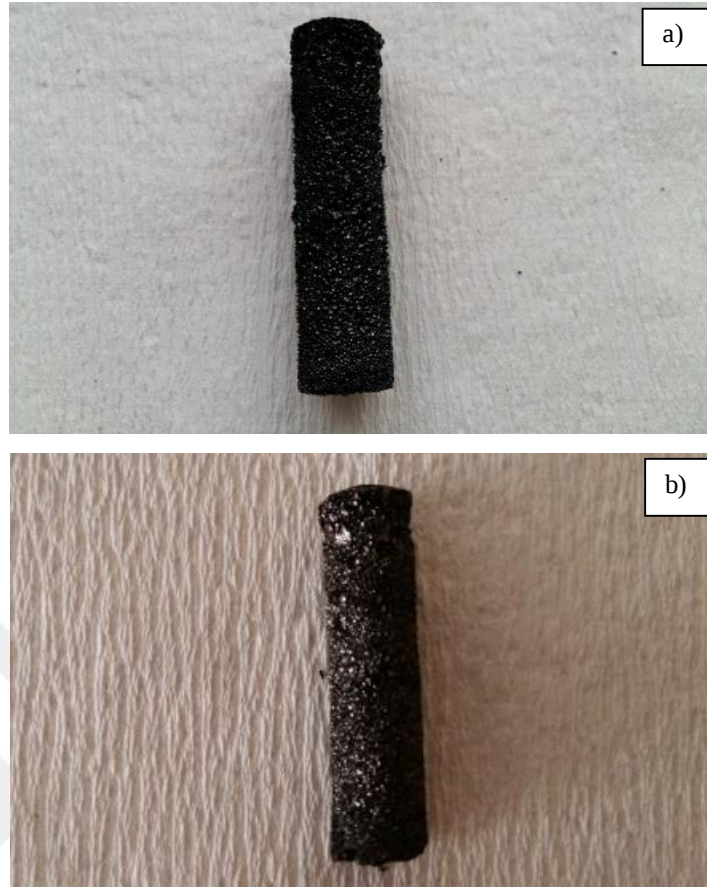
Deney sonuçlarına göre, karbon köpük üretiminde kullanılacak koşullar 10 bar reaktör basıncı ve 450 °C reaktör sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Yumuşama noktası analizine göre, 50 mbar vakum basıncında 250 °C’de 24 saat distilasyon süresinde üretilen ziftlerin karbon köpük üretiminde kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla hazırlanan zift alüminyum kalıp içinde tartılmış ve kalıp reaktöre yerleştirilmiştir. Sisteme çalışılacak basıncı sağlaması amacıyla azot gazı gönderilmiş, istenilen basınca ulaşıldıktan sonra, ısıtma hızı 2,5 °C/dk olacak şekilde reaktör çalışma sıcaklığına ısıtılmıştır. Sistem istenilen çalışma sıcaklığına ulaştıktan sonra 1 saat bu sıcaklıkta bekletilerek, reaktörün homojen olarak ısınması sağlanmıştır. Bekleme süresi bittiğinde sistemin basıncı 5-6 saniye içinde hızlıca atmosfer basıncına düşürülerek, ziftteki uçucu maddelerin reaktörden uzaklaşması ve gözenekli karbon köpük üretilmesi sağlanmıştır. Reaktörün oda sıcaklığına soğuması için beklenmiştir.

Karbon köpükler 5 °C/dk ısıtma hızı ile 1050 °C’ye ısıtılan tüp fırında azot ortamında (akış hızı 100 mL/dk) karbonize edilmiştir. Bu amaçla, köpükler öncelikle oda sıcaklığından yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe çalışılan sıcaklığa 5 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 10 dk beklenmiştir. Daha sonra 1050 °C’ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 2 saat beklenmiş ve bu işlemin ardından sistem oda sıcaklığına soğutulmuştur. Karbonizasyon işlemi sırasında sisteme 100 mL/dk akış hızında azot beslenerek köpüğün yüksek sıcaklıklarda dağılması önlenmiş ve açığa çıkan uçucu maddeler uzaklaştırılmıştır. Yüksek sıcaklık/basınç reaktörü ile biyoziftten karbon köpük üretimi

akış diyagramı Şekil 7.7’de verilmiştir. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen karbon köpük ve tüp fırında karbonize edilen karbon köpükler ise Şekil 7.8’de gösterilmiştir.



Şekil 7.7. Yüksek basınç/sıcaklık reaktörü ile biyoziftten karbon köpük üretimi akış diyagramı.



Şekil 7.8. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen a) yarı mamul ve b) karbonize karbon köpük görüntüleri.

7.5.3. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen karbon köpüklerin kimyasal aktivasyonu

200 °C sıcaklıkta 100 mbar vakum basıncında üretilen ceviz kabuğu biyoziftinden, yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe 450 °C sıcaklıkta ve 10 bar basınçta karbon köpük üretilmiştir. Hazırlanan karbon köpüklere, yüzey alanlarının arttırılması amacıyla KOH, ZnCl₂, HCl ve H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyon işlemleri uygulanmıştır. Aktivasyon işlemlerinde reaktörden çıkan yarı mamul (green foam) ve 1050 °C’de karbonize edilmiş karbon köpük (carbon foam) kullanılmıştır. Bu amaçla, üretilen her karbon köpük için köpük:aktivasyon ajanı oranı 1:1 olacak şekilde üç farklı deney seti gerçekleştirilmiştir:

- i) Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründen alınan karbonize edilmemiş köpük (yarı mamul) kimyasal aktivasyon ajanı ile muamele edilmiş ve aktivasyon sıcaklığında aktive edilmiştir.

- ii) Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründen alınan karbonize edilmemiş köpük (yarı mamul) kimyasal aktivasyon ajanı ile muamele edilmiş ve 1050 °C’de karbonize edilmiştir.
- iii) Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründen alınan ve 1050 °C’de karbonize edilmiş köpük kimyasal aktivasyon ajanı ile muamele edilmiş ve aktivasyon sıcaklığında aktive edilmiştir.

Aktivasyon işleminde, örneğin aktivasyon ajanı ile karıştırılmasında Tondi vd. (2010), yapmış oldukları çalışma esas alınmıştır. Kimyasal aktivasyon sıcaklıkları her aktivasyon ajanı için farklılık göstermektedir. Aktivasyon sıcaklıkları KOH, ZnCl₂, HCl ve H₃PO₄ için sırasıyla 800, 500, 500 ve 450 °C olarak uygulanmıştır (Liu, vd., 2014 a; Marcia-Agullo, vd., 2004; Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso, 2004; Nagel, vd., 2014; Tondi, vd., 2010; Xu, vd., 2010).

Yüzey alanı sonuçlarına göre, yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen ve 1050 °C’de karbonize edilen köpüklerin aktivasyonu sonucunda gözeneklerinin açılmasının mümkün olmadığı belirlenmiştir. Reaktörden alınan yarı mamullerin biri aktivasyon ajanının aktifleşme sıcaklığı diğeri normal karbonizasyon sıcaklığı olmak üzere iki farklı sıcaklıkta aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon ajanı olarak HCl ve H₃PO₄ gibi asitler kullanıldığında yapıda herhangi bir değişim olmadığı bulunmuştur. Köpük yapısı ZnCl₂ tuzu ile aktive edildiğinde 8,56 m²/g yüzey alanına sahip aktive köpük elde edilmiştir. Baz olarak KOH eklendiğinde ve 800 °C’de gerçekleştirilen aktivasyon sonucunda 59,86 m²/g yüzey alanına sahip köpük üretilmiştir. Ayrıca, aktivasyon sıcaklığının 1050 °C’ye yükseltilmesi ile yüzey alanının daha da yükseldiği (376,98 m²/g) saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, kimyasal aktivasyon ajanı çeşidinin, kullanılan köpüğün karbonize edilip edilmediğinin ve aktivasyon sıcaklığının üretilen karbon köpüğün gözenek yapısını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir.

Potasyum hidroksit kullanıldığında yüzey alanında meydana gelen artışın nedeni; ısıtıl işlem süresince aktivasyon ajanı ve köpüğün arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardır. Hem KOH hem de K₂CO₃ köpük yapısındaki karbon ile reaksiyona girmekte ve metalik potasyumu oluşturmaktadır. Ayrıca, K₂CO₃ bozunması ile karbonmonoksit gazı oluşmakta ve oluşan gaz Eşitlik (7.13) ve (7.14)’de verilen depolimerizasyon reaksiyonları sırasında ikinci aktivasyon ajanı olarak görev yapmaktadır (Apaydın-Varol ve Erülken, 2015; Tay, vd., 2009; Sun ve Webley, 2011).



Gerçekleştirilen deney setlerinde en yüksek yüzey alanına sahip karbon köpüğün, ikinci yöntem olan karbonize edilmemiş köpüğün (yarı mamul) KOH aktivasyon ajanı ile muamele edilmesi ve 1050 °C’de karbonize edilmesi ile üretildiği belirlenmiştir. Bu nedenle, 250 °C sıcaklıkta 50 mbar vakum basıncında elde edilen biyoziftlerin, 10 bar reaktör basıncında 450 °C sıcaklıkta köpükleştirilmesiyle üretilen yarı mamuller belirlenen optimum aktivasyon sürecinde aktive edilmiştir.

7.6. Karbon Köpüklerin Karakterizasyonu

Solvolitik sıvılaştırma işlemi ile sentezlenen reçine ve aktive köpükler, yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen karbon köpükler yapılarının aydınlatılması amacıyla elementel analiz, x-ışını kırınım, taramalı elektron mikroskopi ve azot sorpsiyon yöntemleri, ayrıca basma dayanımı ve yoğunluk ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

Reçine köpüklerin yapı kararlılığı ve ısı dayanıklılığını incelemek amacıyla Setaram Labsys Evo cihazında termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz işleminde köpükler 20 °C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800 °C’ye kadar ortamda 20 mL/dakika akış hızında argon gazı geçirilerek ısıtılmıştır. Elde edilen TG verilerinin türevleri alınarak DTG eğrileri oluşturulmuştur.

Karbon köpüklerin yapısındaki karbon, hidrojen, oksijen ve azot bileşiminin incelenmesi amacıyla elementel analiz gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen reçine/aktive köpük ve yüksek sıcaklık basınç reaktöründe biyoziftten elde edilen köpüklerin yüzey morfolojileri (parçacık boyutları, şekilleri ve dağılımları) taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir.

Köpüklerin kristal yapılarının belirlenmesi, atomik örgü içindeki tabakalar arası uzaklık değerlerinin hesaplanması ise x-ışını kırınım cihazı (PANalytical Empyrean) ile $\text{CuK}\alpha$ ışınması (dalga boyu 0,15406 nm) kullanılarak belirlenmiştir.

Hazırlanan köpüklerin BET yüzey alanları (S_{BET}), gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımları Micromeritics ASAP 2020 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. İlk aşamada N_2 atmosferinde 300 °C’de 6 saat boyunca degaz işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K’de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi alınmıştır. Köpüklerin S_{BET} değerleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemi ile hesaplanmıştır. Yoğunluk

fonksiyonel teorisi (density functional theory-DFT) kullanılarak gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir.

Karbon köpüklerin dayanabildikleri maksimum kuvvet 100 kN'a kadar kuvvet uygulanabilen SHIMADZU AG-IC 100KN çekme/basma cihazı kullanılarak 0,5 mm/dk yükleme hızında ölçülmüştür ve baskı dayanımları hesaplanmıştır.

Son olarak, karbon köpüklerin bilinen boyutlardaki parçaları tartılarak yığın yoğunlukları, helyum gaz piknometresi (MICROMERITICS, ACCUPYC II 1340) ile de gerçek yoğunlukları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre %porozite değerleri hesaplanmıştır. Üretilen köpüklerin yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla, ısı iletkenlikleri Armfield HT10XC/11C doğrusal ısı aktarımı test cihazı ile ölçülmüştür.

8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, biyokütle olarak ladin talaşı ve ceviz kabuğu seçilmiştir. Hammaddelerin kısa analizleri gerçekleştirilerek nem, kül, uçucu madde; bileşen analizi ile ekstraktif, lignin, selüloz, hemiselüloz içerikleri; elementel analizi yapılarak da ısıtma değerleri saptanmıştır. Termogravimetrik analiz ile ısıtma bozunmaları incelenmiştir. Hammaddelere uygulanan FT-IR analizi ile içerdikleri fonksiyonel gruplar belirlenmiş, SEM analizi ile yüzey morfolojileri saptanmıştır. EDX analizi ile hammaddelerin içeriğinde bulunan elementler belirlenmiştir. Daha sonra hammaddelere sabit yataklı reaktörde düşük ısıtma hızında (10 °C/dk) piroliz işlemi uygulanmış, elde edilen ürünlerin verimleri hesaplanmıştır. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizleri, FT-IR, ¹H-NMR ve GC/MS analizleri yapılmıştır.

Bu bölümde sırasıyla hammaddelerin özellikleri, piroliz ürün verimleri, sıvı ürünlerin özellikleri, ayrıca biyokütleden solvolitik sıvılaştırma ile üretilen ve biyoziftten yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe elde edilen karbon köpüklerin karakterizasyon sonuçları verilecektir.

8.1. Hammaddelerin Analiz Sonuçları

Piroliz işlemi uygulanacak hammaddeler havada kurutulmuş, öğütülmüş, altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Ortalama parçacık boyutundaki hammaddelerin elementel, kısa ve bileşen analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 8.1’de hammaddeye uygulanan ön analiz ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Lignin içeriği yüksek hammaddeler seçilmiştir.

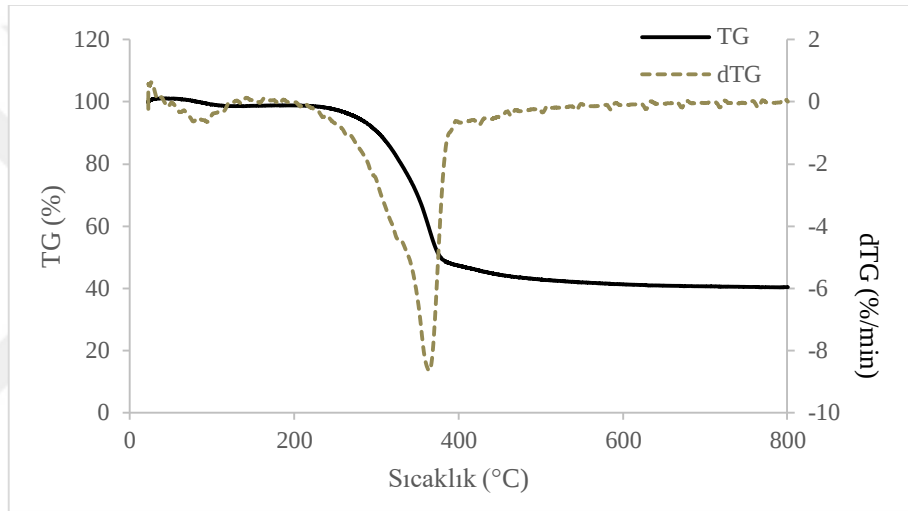
Çizelge 8.1. Hammaddelerin elementel, kısa ve bileşen analizi sonuçları.

Elementel Analiz		
Bileşen (%)	Ladin talaşı	Ceviz kabuğu
C	46,55	48,28
N	4,56	4,91
H	5,16	5,96
O ^a	43,73	40,85
Molar gösterim	CH _{1,33} N _{0,08} O _{0,71}	CH _{1,48} N _{0,09} O _{0,63}
H/C	1,33	1,48
O/C	0,71	0,63
HHV (MJ/kg)	19,20	17,56
Kısa analiz (%ağırlıkça)		
Nem	7,46	6,28
Kül	1,41	0,95
Uçucu Madde	78,61	75,51
Sabit Karbon ^a	12,52	17,26
Bileşen analizi (%ağırlıkça)		
Holoselüloz	54,78	45,17
Hemiselüloz	26,27	28,35
Ekstraktif madde	8,61	1,92
Lignin	35,21	51,98
Selüloz ^a	28,51	16,82
Ortalama parçacık boyutu (mm)	0,753	1,399
Yığın yoğunluğu (g/cm ³)	0,22	0,55

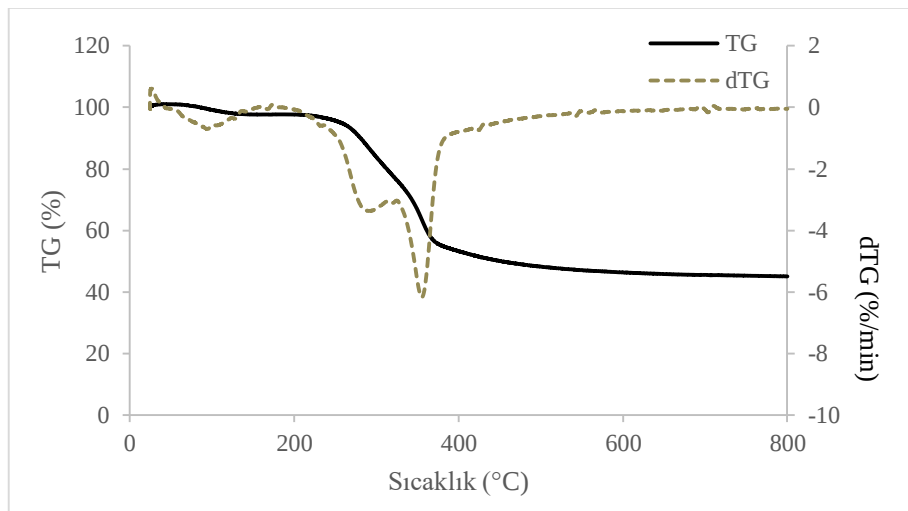
^a Farktan hesaplanmıştır.

Hammaddelerin ısı ve pirolitik davranışını belirlemek için termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.1-8.2). Biyokütlelerin ısı bozunmaları kimyasal bileşimine ve yapısına bağlıdır. Termogravimetrik analiz işlemi sonucunda elde edilen termogramlar incelenerek piroliz çalışma sıcaklıkları belirlenebilmektedir. Genel olarak biyokütlenin ısı bozunma eğrisi üç ana bölüme ayrılabilir. 80-120 °C arasında görülen

birinci kütle kaybı hammaddelerde bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşur. İkinci bölüm ise piroliz reaksiyonlarının olduğu ve hammaddenin kütle kaybının en fazla olduğu kısımdır. Genellikle 150 °C'den başlayan kütle kaybı 400 °C'ye kadar devam eder. Son bölümde ise kütle kaybı giderek azalır ve neredeyse sabit bir hal alır. Bu şekilde ifade edilebilen kütle kaybının daha detaylı açıklanması için biyokütlenin esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluştuğu göz önüne alınır. Her bir bileşen için yapılan termogravimetrik analiz deneyleri bu bileşenlerin bozunma sıcaklıkları hakkında bilgi verir. Hemiselüloz 250-350 °C arasında, selüloz 325-400 °C arasında ve lignin 200-720 °C arasında bozunur (Apaydın-Varol, 2007).



Şekil 8.1. Ladın talaşının termogravimetrik analizi.



Şekil 8.2. Ceviz kabuğunun termogravimetrik analizi.

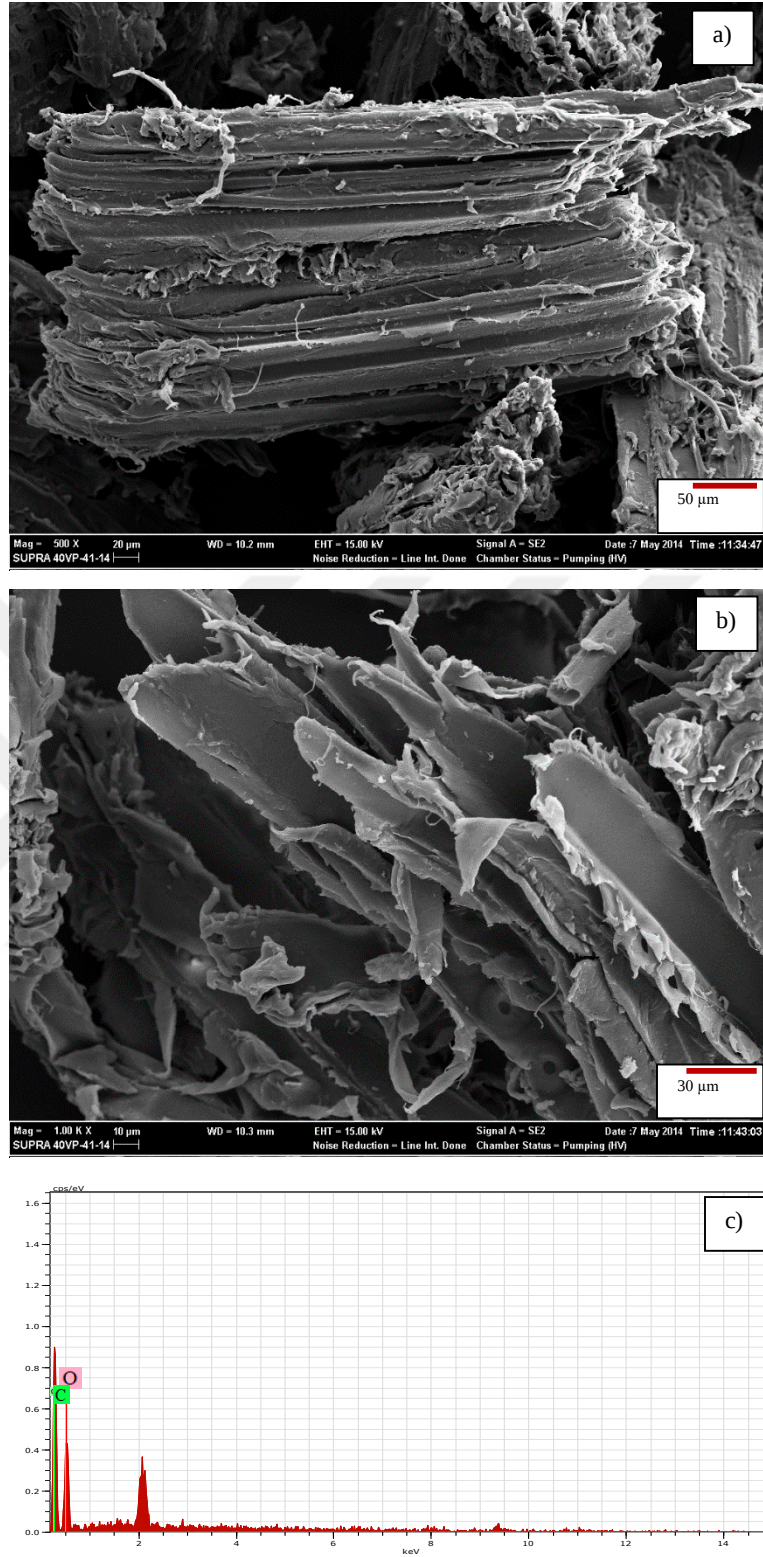
Şekil 8.1 ve 8.2’de verilen ısıl bozunma eğrileri incelendiğinde, hammaddelerin hepsinde benzer bozunmaların gerçekleştiği belirlenmiştir. Hammaddelerin içeriğindeki nem uzaklaştırıldıktan sonra piroliz reaksiyonunun gerçekleştiği ve artan sıcaklıkla birlikte uçucuların uzaklaştığı TG eğrilerinden görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre, 100 °C civarında hammaddelerin neminin uzaklaşması ile ilk ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Piroliz reaksiyonunun 200 °C civarında başladığı ve burada kütle kaybının hızlı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Uçucu bileşiklerin oluşumundan sorumlu olan selüloz ve hemiselüloz polimerleri parçalanarak ortamdan uzaklaşırlar. Ani kütle kayıplarının 450 °C civarında sonlandığı bulunmuştur. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı yavaşlamış ve 550 °C civarında neredeyse sabitlenmiştir. Bu yavaş bozunmanın lignine ait olduğu bilinmektedir. Lignin bileşenler içinde en son bozunandır ve katı ürün oluşumunda etkilidir. Ağırlık kayıplarından sonra kalan kalıntı, kül ve bozunmayan karbona karşılık gelmektedir.

Hammaddelerin kimyasal yapısının incelenmesi için FT-IR analizi yapılmış ve FT-IR spektrumları EK-1’de verilmiştir. Lignoselülozik yapıya sahip hammaddelerin kimyasal yapılarındaki fonksiyonel gruplar ve FT-IR sonuçları Çizelge 8.2’de gösterilmiştir. Çizelge 8.2 incelendiğinde, 3600-3300 cm^{-1} civarındaki geniş ve yayvan -OH bandı alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2950-2800 cm^{-1} aralığında görülen pikler asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1770-1500 cm^{-1} civarındaki şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmakta olup; bu pikler esterler, ketonlar, karboksilli asitler ve aldehitlerin varlığına işaret etmektedir. 1480-1420 cm^{-1} civarındaki pikler alifatik yapılardaki C-H eğilme titreşimlerini belirtmektedir. 1430-1200 cm^{-1} bant aralığındaki pikler ise -OH bükülme ve C-O gerilim titreşimlerini belirtmekte olup, doyurulmamış eterlerin ve fenollerin varlığının kanıtıdır. 1060-1020 cm^{-1} civarındaki şiddetli pikler biyokütlenin yapısındaki ligninin varlığını gösteren C-O gerilim bandını ifade etmektedir. Şekil 8.3 ve 8.4’deki spektrumlar incelendiğinde lignin içeriği yüksek olan ladin talaşı ve ceviz kabuğunun 1700-1400 cm^{-1} bant aralığında oldukça fazla pik verdiği saptanmıştır.

Çizelge 8.2. Hammaddelerin FT-IR sonuçları.

Ladin talaşı	Ceviz kabuğu	Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar
3337	3338	3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol
3015	3020	3040-3000	C-H gerilme	Aromatik Halka
2922 2852	2923 2856	2950-2800	C-H gerilim bandı	Simetrik ve asimetrik alifatik CH ₃ ve CH ₂
1694	1743	1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil grubu
-	-	1625-1590	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar
1600 1508	1595 1506	1600,1580,1450	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar
1422 1370	1425 1371	1450 ve 1375	C-H bükülme bandı	Alifatik CH ₃
1455	1454	1465	C-H bükülme bandı	Alifatik CH ₂
1264	1233	1275-1200	C-O-C gerilim bandı	Doymamış eterler
1159	1152	1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar
1028	1030	1060-1020	C-O-C gerilim bandı	Alifatik Eter/ Birincil veya ikincil alkol
897 809	899 820	900-700		Aromatik Halkaya Bağlı Sübstitüentler

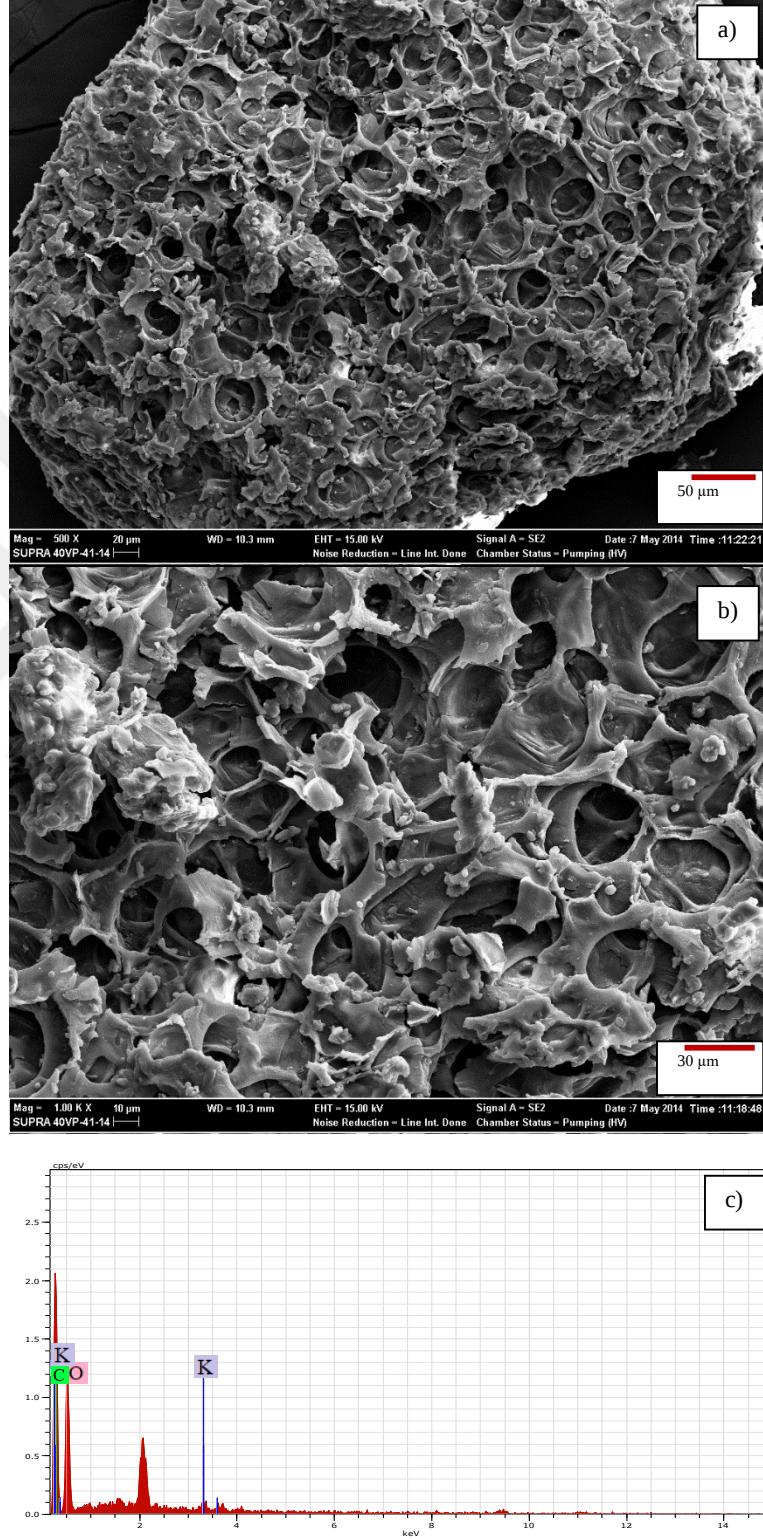
Hammaddelerin fiziksel morfolojisi ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği kullanılmış olup, Şekil 8.3 ve 8.4’de 500x ve 1000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDX sonuçları verilmiştir. Hammaddelerin bileşimindeki elementlerin tayini için EDX analizi gerçekleştirilmiştir. EDX analizi ile hammaddenin inorganik bileşimi hakkında bilgi edinilmektedir, ancak hammaddeler homojen yapıda olmadığı için farklı noktalardaki nicel sonuçlar aynı olmamaktadır. Hammaddelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, heterojen ve gözenekli olmayan morfolojiye sahip oldukları belirlenmiştir. Şekil 8.3 ve 8.4’de verilen EDX grafikleri incelendiğinde, hammaddelerin yapısının temel olarak karbon ve oksijen elementlerinden oluştuğu görülmüştür. Bu elementlere ek olarak ceviz kabuğunun yapısında potasyum elementinin de bulunduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.3. Ladin talasının SEM görüntüsü a) 500x, b) 1000x ve c) EDX sonucu.

Ladin talasının SEM görüntülerine göre, lifli bir görünüme sahip olduğu, yan yana dizilmiş içi dolu kanallardan meydana geldiği saptanmıştır (Şekil 8.3).

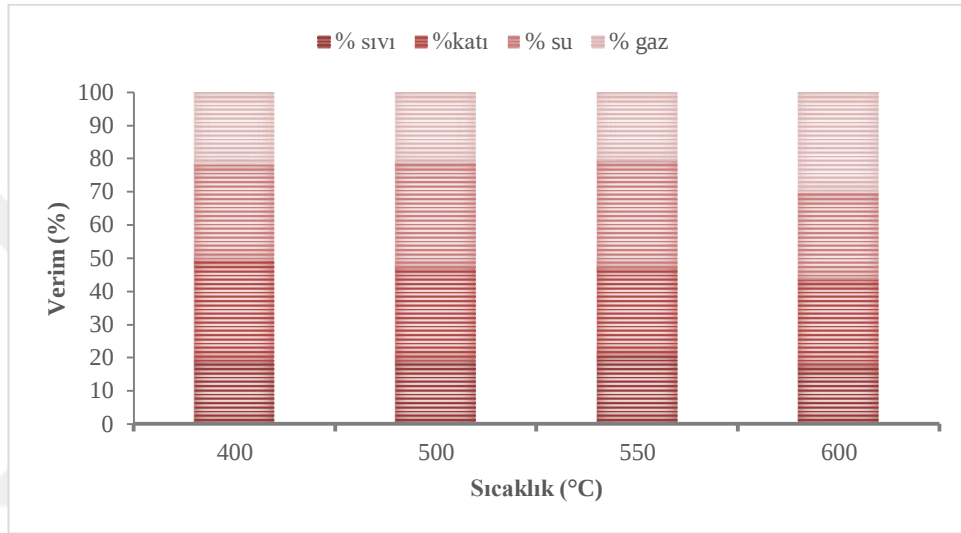
Ceviz kabuğunun SEM görüntüsü incelendiğinde, lifli yapısının yanı sıra farklı gözenek boyut ve şekillerinde gözenekler içerdiği bulunmuştur (Şekil 8.4).



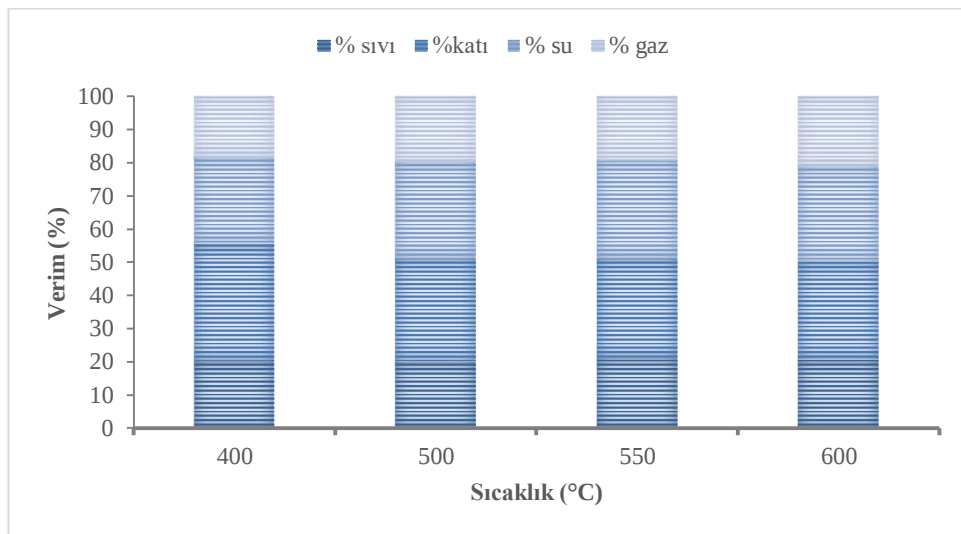
Şekil 8.4. Ceviz kabuğunun SEM görüntüsü a) 2000x, b) 5000x ve c) EDX sonucu.

8.2. Piroliz Sonuçları

Piroliz deneylerinde ortalama parçacık boyutundaki hammaddeden 15 g alınarak, statik ortamda 10 °C/dk'lık ısıtma hızında piroliz sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Piroliz sonrasında katı, sıvı, gaz ürünler ile oluşan su verimleri hesaplanmış, sonuçlar Şekil 8.5 ve 8.6'da verilmiştir. Piroliz sıcaklığı 400-600 °C arasında değiştirildiğinde en yüksek katran verimine 550 °C sıcaklıkta ulaşıldığı; katı ürün veriminin artan sıcaklıkla azaldığı ve gaz ürün veriminin yüksek sıcaklıklarda arttığı belirlenmiştir.



Şekil 8.5. Ladin talaşı için sıcaklığın ürün dağılımına olan etkisi.



Şekil 8.6. Ceviz kabuğu için sıcaklığın ürün dağılımına olan etkisi.

Şekil 8.5 incelendiğinde, ladin talaşı için 400 °C’de %30,25 olan katı ürün verimi, 600 °C’de %25,78’e düşmüştür. Bununla beraber 400 °C’de %21,68 olan gaz ürün veriminin, 600 °C’de %30,19’a kadar yükseldiği görülmüştür. 400 °C’de %19,05 olan katran verimi piroliz sıcaklığı 550°C’ye çıkarıldığında %20,50’ye yükselmiş, ancak sıcaklık 600 °C’ye çıkarıldığında %17,69’a düşmüştür.

Şekil 8.6’daki ceviz kabuğu piroliz sonuçlarına göre, 400 °C piroliz sıcaklığında %35,35 olarak elde edilen katı ürün verimi, 600 °C’de %29,51’e düşmüştür. Gaz ürün veriminin 400 °C’de %18,48 iken 600 °C’de %21,14’e kadar yükseldiği görülmüştür. 400 °C’de %20,30 olan katran verimi piroliz sıcaklığı 550 °C’ye çıkarıldığında %21,24’ye yükselmiş, ancak sıcaklık 600 °C’ye çıkarıldığında %20,60’a düşmüştür.

Sıcaklığın artırılması sonucunda, yüksek molekül ağırlıklı pirolitik sıvı bileşenlerinin parçalanması ile gaz ürün verimi de artmaktadır. Hammaddenin yapısında bulunan selüloz 325-400 °C arasında bozunmasına rağmen, lignin daha yüksek sıcaklıklarda (200-720 °C) bozunmaktadır. Bu nedenle lignin içeriğinin yüksek olması halinde, piroliz sonucu elde edilen katı ürün veriminin de fazla olduğu bilinmektedir.

8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Elde edilen sıvı ürünlere elementel, FT-IR, ¹H-NMR ve GC/MS analizleri uygulanmıştır.

8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR sonuçları

400, 500 ve 600 °C’de gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda elde edilen katranların yapılarının aydınlatılması amacıyla ¹H-NMR analizi gerçekleştirilmiştir. Katranların ¹H-NMR spektrumlarından belirlenen farklı hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri Çizelge 8.3’de açıklanmıştır.

Yapıdaki bir protonun soğurma farkını gösteren kimyasal kayma değerleri spektrumda ppm olarak belirtilmiştir. ¹H-NMR spektrumu proton türlerinin kimyasal kaymasına bağlı olarak aromatik, olefinik ve alifatik olmak üzere üç ana bölgeye ayrılmıştır. 9-6 ppm aralığındaki pikler aromatik hidrojenleri, 6-4 ppm aralığındaki pikler alken hidrojenlerini, 3,0-0,5 ppm aralığındaki pikler alkan hidrojenlerini ifade etmektedir (Özbay, vd., 2008; Uzun, vd., 2010). Piklerin bağlı alanlarını gösteren integral çizgilerinin yüksekliği o yapıdaki hidrojenlerin artışı göstermektedir. ¹H-NMR

kromatogramlarındaki integral yapılarından hesaplanan katranların aromatik, parafinik ve olefinik içerikleri Çizelge 8.3’de açıklanmaktadır (Çit, 2007; Kanmaz, 2011).

Çizelge 8.3. Katranların ^1H -NMR sonuçları.

Kimyasal kayma aralığı, δ (ppm)	Hidrojen tipi	Ladin talaşı			Ceviz kabuğu		
		400 °C	500 °C	600 °C	400 °C	500 °C	600 °C
0,5-1,0	Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH_3 ve parafinik CH_3	5,30	3,66	3,88	3,78	5,74	3,02
1,0-1,5	Aromatik halkaya β konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	14,37	14,20	14,13	12,84	14,58	13,04
1,5-2,0	Naftenlere bağlı CH_2 ve CH	8,92	9,82	8,29	7,79	10,40	6,84
2,0-3,0	Aromatik halkaya α konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	26,74	30,20	30,33	29,31	22,23	28,15
0,5-3,0	TOPLAM ALİFATİKLER	55,33	57,88	56,63	53,72	52,95	51,05
3,0-4,0	Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	10,87	8,50	9,25	13,42	13,55	12,17
4,0-6,0	Fenoller, konjuge olmayan olefinler	11,75	13,14	15,72	12,71	15,62	19,60
6,0-9,0	Aromatikler, konjuge olefinler	21,24	19,71	17,63	19,34	17,23	16,64
9,0-12,0	Aldehitler ve/veya karboksilik asitler	0,81	0,77	0,77	0,81	0,65	0,54

^1H -NMR spektrum sonuçları incelendiğinde, aromatik fraksiyonu en yüksek olan katranların 400 °C piroliz sıcaklığında elde edildiği tespit edilmiştir. Bu nedenle, katranların FT-IR, elementel ve GC/MS analizleri 400 °C’de elde edilen katranlara uygulanmıştır. 2,0-3,0 ppm aralığında elde edilen yüksek fraksiyon, katranlardaki aromatik halkaya bağlı α konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH gruplarının varlığını göstermektedir (Özbay, 1998). Halka bağlayan metilen, metil ve metoksi protonları spektrumda 3,0-4,0 ppm bölgesinde gözlenmektedir. Aromatik ^1H -NMR sonuçları

incelendiğinde, seçilen biyokütlelerin pirolizi ile elde edilen katranların aromatikliğinin % 16-21 arasında değiştiği görülmektedir.

8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları

Biyokütle yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin nedeniyle, farklı hammaddelerin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünler farklı yapıda organik bileşikleri içermektedir. Katranların sahip olduğu fonksiyonel grupların incelenmesi için elde edilen FT-IR spektrumları EK-2’de ve FT-IR analiz sonuçları Çizelge 8.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 8.4. 400 °C’de elde edilen katranların FT-IR sonuçları ve fonksiyonel grupları.

Ladin talaşı	Ceviz kabuğu	Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar
3396	3396	3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol
2960	3028	3040-3000	C-H gerilme	Aromatik Halka
2929	2931 2833	2950-2800	C-H gerilim bandı	Simetrik ve asimetrik alifatik CH ₃ ve CH ₂
1710	1711	1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil grubu
1600	1608	1625-1590	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar
1515	1515	1600,1580,1450	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar
1434 1363	1425 1363	1450 ve 1375	C-H bükülme bandı	Alifatik CH ₃
1460	1462	1465	C-H bükülme bandı	Alifatik CH ₂
1264 1233	1212	1275-1200	C-O-C gerilim bandı	Doymamış eterler
1152	1109	1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar
1033	1033	1060-1020	C-O-C gerilim bandı	Alifatik Eter/ Birincil veya ikincil alkol
883 812 749	883 813 755	900-700		Aromatik Halkaya Bağlı Sübstitüentler

Çizelge 8.4 incelendiğinde, katranların 3600-3300 cm^{-1} arasında sahip olduğu -OH gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir. 2950-2800 cm^{-1} aralığında görülen C-H gerilim titreşimleri alifatik yapıların (alkanların) varlığını göstermektedir. 1770-1500 cm^{-1} civarındaki şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmakta olup; bu pikler esterler, ketonlar, karboksilli asitler ve aldehitlerin varlığına işaret etmektedir. 1470-1310 cm^{-1} civarındaki C-H eğilme titreşimleri aromatik halkaların varlığını belirtmektedir. 1275-1200 cm^{-1} bant aralığındaki pikler ise -OH bükülme ve C-O gerilim titreşimlerini belirtmekte olup, birincil, ikincil, tersiyer alkollerin ve fenollerin varlığının kanıtıdır. 900-700 cm^{-1} aralığında görülen C-H eğilme titreşimleri ise aromatik yapının (alkenler) varlığını göstermektedir.

8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Biyokütlelerin 400 °C'deki pirolizi sonucunda elde edilen katranın elementel analiz sonuçları ve hesaplanan ısı değerleri Çizelge 8.5'de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre; ladin talaşı ve ceviz kabuğunun karbon içerikleri sırasıyla %46,55 ve %48,28 iken, piroliz işlemi sonucunda elde edilen katranların karbon içeriklerinin %62,59 ve %59,99 olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, hesaplanan ısı değerler incelendiğinde, katranların ısı değerinin hammaddeye kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

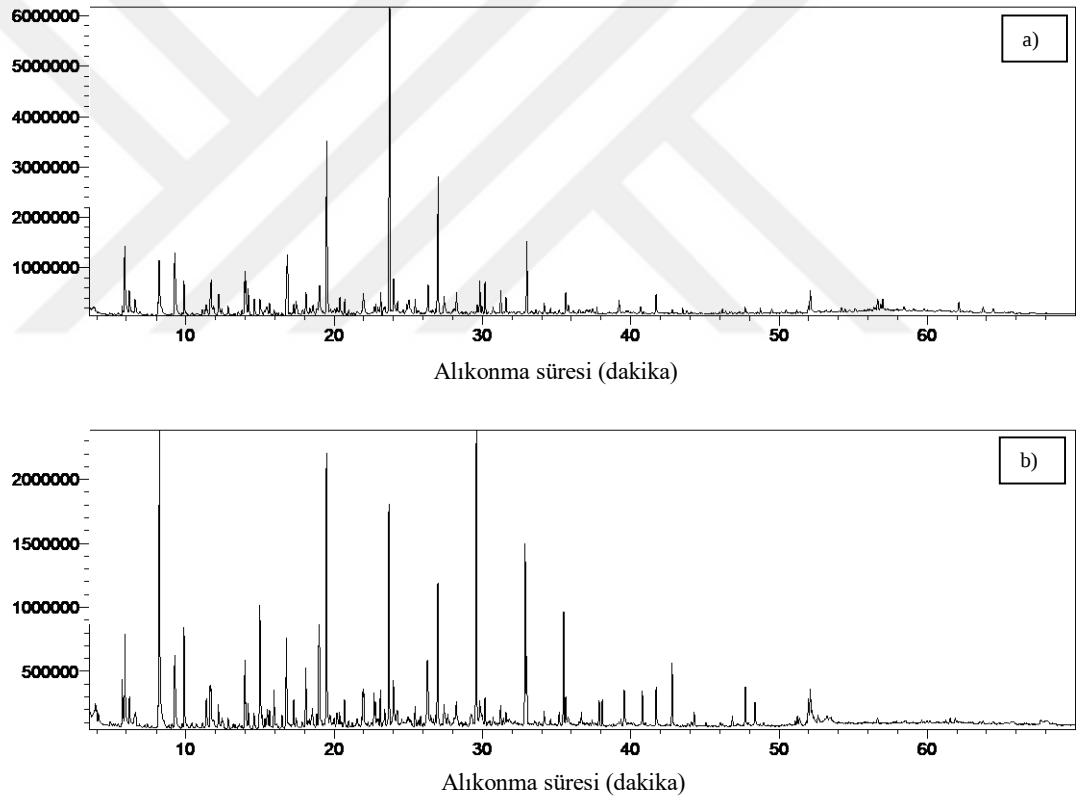
Çizelge 8.5. 400 °C'de elde edilen katranların elementel analiz sonuçları ve ısı değerleri.

Bileşen (%)	Ladin talaşı	Ceviz kabuğu
C	62,39	59,99
N	5,91	6,03
H	7,33	7,49
O^a	24,37	26,49
Molar gösterimi	CH _{1,41} N _{0,09} O _{0,29}	CH _{1,50} N _{0,09} O _{0,33}
HHV (MJ/kg)	27,28	26,32

^a Farktan hesaplanmıştır.

8.3.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin GC/MS Kromatogramları

10 °C/dak ısıtma hızında 400 °C sıcaklıkta elde edilen katranların GC/MS kromatogramları Şekil 8.7’de, kromatogram sonuçları ise EK-3’de verilmiştir. Katran kromatogramlarının benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Lignoselülozik esaslı hammaddelerin pirolizi sonucu elde edilen katranların içeriğinde benzer bileşiklerin bulunduğu EK-1’de verilen kromatogram sonuçları ile de uyumludur. Genel olarak tüm katranlar fenolik bileşikler, aldehytler, ketonlar, karboksilik asitler içermektedir. Hammaddenin ana bileşenlerini oluşturan selüloz ve hemiselülozun bozunması sonucunda oluşan bileşikler karbohidratlardır. Ligninin bozunmasıyla oluşan bileşikler ise hidroksifenoller, gayakoller ve siringollerdir (Apaydın-Varol, 2007).



Şekil 8.7. 400 °C sıcaklıktaki katranların GC/MS kromatogramları: a) ladin talaşı ve b) ceviz kabuğu.

Ladin talaşının pirolizinden elde edilen katran kromatogramlarında dikkat çeken piklerin (alanları %10’un üzerinde olanlar) fenolik bileşikler olduğu belirlenmiştir. Ladin talaşı katranının temelindeki fenolik bileşikler 2-metoksifenol (gayakol); 2-metoksi-4-

metilfenol ve 4-etil-2-metoksifenol olarak sıralanabilmektedir. Ceviz kabuğu katranının bileşiminde ise 2-furankarboksialdehit; fenol; 4-metilfenol; 2-metoksifenol; 2-metoksi-4-metilfenol; 4-etil-2-metoksifenol; 2,6-dimetoksifenol bileşikleri fazla miktarda bulunmaktadır. Her iki hammadde de lignoselülozik yapıya sahip olduğu için ligninden türemiş olan furan ve vanilin bileşikleri yapılarında bulunmaktadır.

8.4. Biyokütlenin Solvolitik Sıvılaştırılması ile Elde Edilen Köpüklerin Karakterizasyonu

8.4.1. TG ve DTG analizi

Reaktif oranı etkisi

Farklı biyokütle:fenol oranı kullanılarak sentezlenen sıvılaştırılmış biyokütle esaslı reçine köpüklerin TG ve DTG eğrileri Şekil 8.8-11’de verilmiştir. Reçine köpüklerin TG ve DTG eğrilerinde, örneklerin ısıtma işlemi sırasında karakteristik olarak iki farklı aşamada bozunduğu belirlenmiştir. Gerçekleşen ağırlık kayıpları sonucunda kalan karbon yüzdesi ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık değerleri Çizelge 8.6’da verilmiştir. 30-320 °C aralığındaki ilk aşamada, kalan nem ve küçük moleküllerin (kürleşme ve köpükleşme ajanları, reaksiyona girmemiş fenol ve formaldehit) uzaklaşmasından dolayı ağırlık kaybı oluşmuştur. İkinci aşamada, moleküller arası eter bağlarının ve uçtaki bağlantı (terminal) hidroksimetil gruplarının kırılması, fenolik reçine ana zincirinin farklı konumlarındaki bağ kırılmaları ve uçucu maddelerin salınımı nedeniyle ağırlık kaybı oluşmuştur (Li, vd., 2014; Wang, vd., 2012). DTG eğrileri incelendiğinde, reçine köpüklerin 320-620 °C aralığında dikkate değer bir bozunma oranı gösterdiği belirlenmiştir.

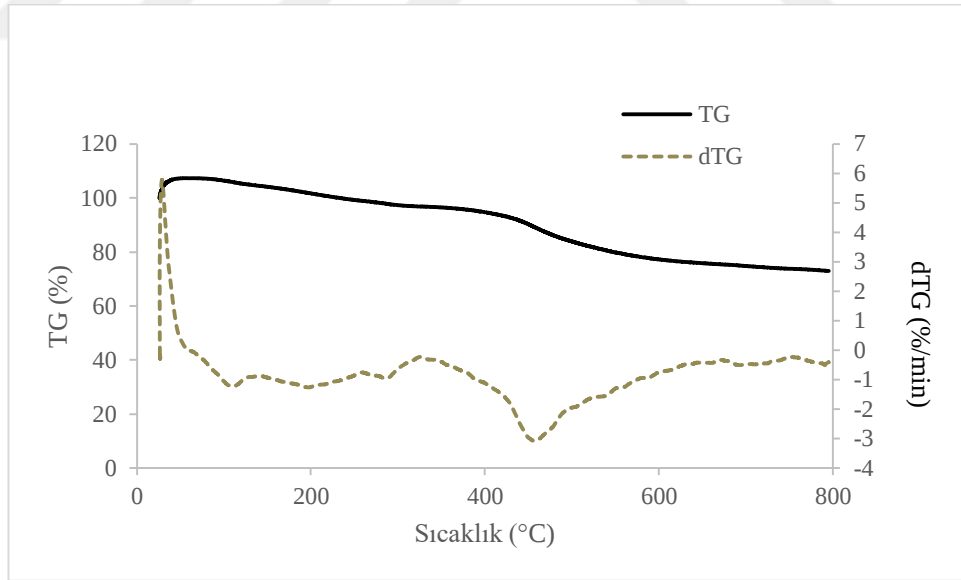
Çizelge 8.6’dan görüldüğü gibi; her iki biyokütle:fenol oranı için ladin talaşından elde edilen reçine köpüklerin termogravimetrik analizi sonucu kalan karbon miktarları daha yüksektir. Bu nedenle, ladin talaşından elde edilen reçine köpüklerin ısıl kararlılığı diğer köpüklerden daha yüksektir. Ayrıca, genel olarak katran kullanılmadan üretilen karbon köpüklerin ısıl kararlılığının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Biyokütle:fenol oranı 1:5 olduğunda, karbon köpüklerin ısıl kararlılığının daha az olduğu ve termogravimetrik analiz sonucunda geriye kalan karbon miktarlarının azaldığı saptanmıştır.

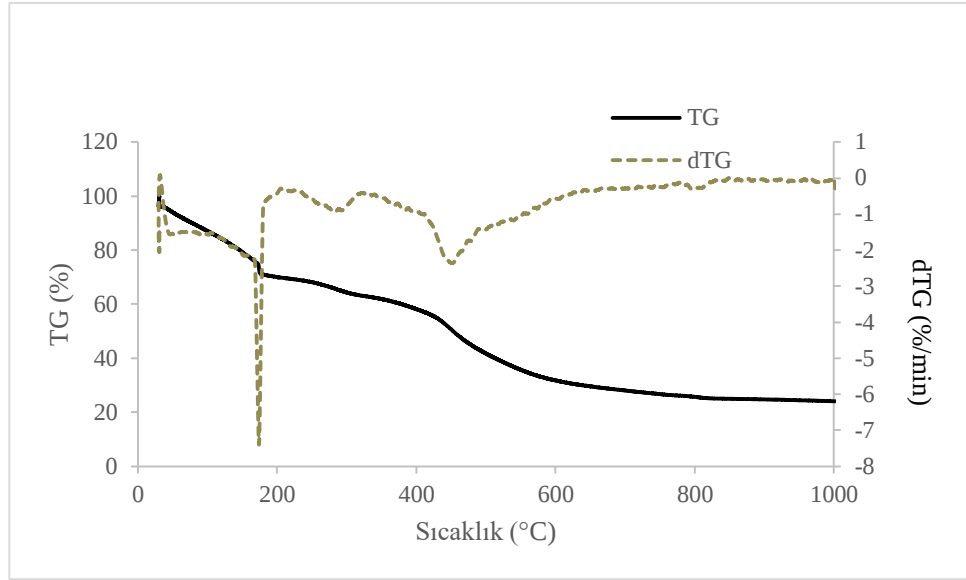
Çizelge 8.6. Reçine köpüklerin ısıl bozunma parametreleri (reaktif oranı etkisi).

B:F oranı	Köpük Adı	Birinci Bozunma Aşaması		İkinci Bozunma Aşaması	
		T _D (°C) ^a	C _R (%) ^b	T _D (°C) ^a	C _R (%) ^b
1:3	RL	30-320	96,91	320-620	76,57
	RC	30-320	92,78	320-620	71,32
1:5	RL	30-320	63,24	320-620	30,71
	RC	30-320	33,95	320-620	6,39

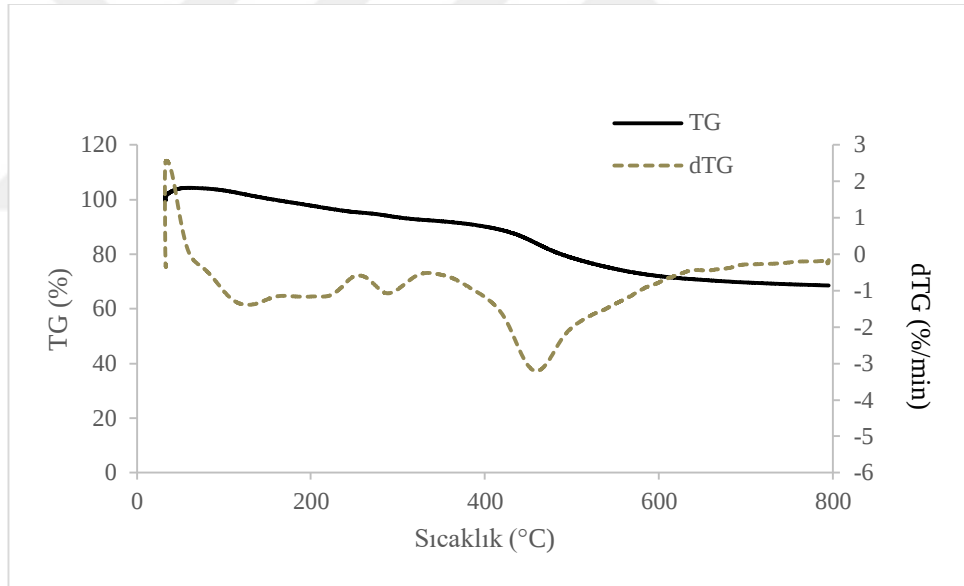
^a T_D : Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)^b C_R : Kalan karbon yüzdesi (%)

Ladin talaşı reçine köpüğü termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, reaksiyon ortamına eklenen fenol miktarı artırıldığında köpüğün yapısında bozunmadan kalan karbon miktarının %76,57'den %30,71'e düştüğü gözlenmiştir. Benzer şekilde termogravimetrik analiz sonucunda bozunmadan kalan karbon miktarları ceviz kabuğundan üretilen reçine köpük için %71,32'den %6,39'a azalmıştır.

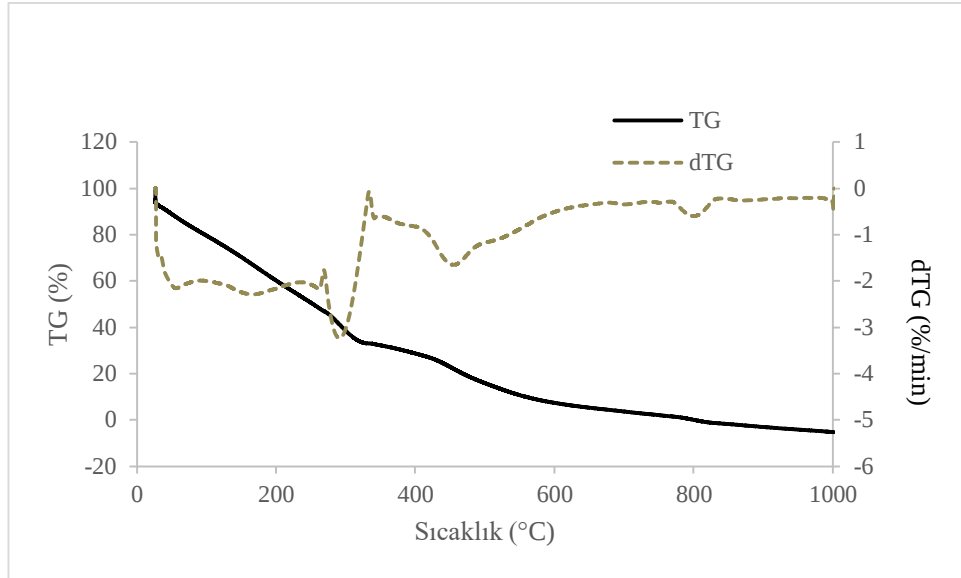
**Şekil 8.8.** B:F=1:3 için ladin talaşı reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (reaktif oranı etkisi).



Şekil 8.9. B:F=1:5 için ladin talaşı reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (reaktif oranı etkisi).



Şekil 8.10. B:F=1:3 için ceviz kabuğu reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (reaktif oranı etkisi).



Şekil 8.11. B:F=1:5 için ceviz kabuğu reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (reaktif oranı etkisi).

Wang vd. (2012) yapmış oldukları çalışmaya göre, sıvılaştırılmış huş ağacı-esaslı reçine köpüğün TG ve DTG eğrileri incelendiğinde, ısıtma işlemi sırasında iki aşamada bozunmanın gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk aşama (35-330 °C) ve ikinci aşamada (330-700 °C) kütle kaybının sırasıyla %15,0 ve %36,4 oranında olduğu bulunmuştur. Bir başka çalışmada, karaçam talaşının sıvılaştırılması ile elde edilen reçine köpüğün termogravimetrik analizi sonucunda da iki aşamalı bozunmanın gerçekleştiği belirlenmiştir. Buna göre, 30-320 °C aralığında ve 320-800 °C aralığında gerçekleşen ağırlık kayıpları sonrasında kalan karbon kalıntısı yüzdeleri sırasıyla %78,8 ve %16,1 olarak bulunmuştur (Li, vd., 2014). Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Reaktif türü etkisi

Reaktif olarak fenol+katran karışımı ve farklı biyokütle:reaktif oranı kullanılarak sentezlenmiş sıvılaştırılmış biyokütle esaslı reçine köpüklerin TG ve DTG eğrileri Şekil 8.12-15’de verilmiştir. Çizelge 8.7’den görüldüğü gibi; biyokütle:reaktif oranı 1:3 ve 1:5 için ladin talaşından katran kullanılarak elde edilen reçine köpüklerin termogravimetrik analizi sonucu kalan karbon miktarları oldukça yüksektir. Bu nedenle, ladin talaşından elde edilen reçine köpüklerin ısıl kararlılığı diğer köpüklerden daha yüksektir. Katranın yapısındaki oksijen temel olarak gayasil ve siringil birimlerinin hidroksil ve metoksil

kısımlarında bulunmaktadır. Termogravimetrik analiz sırasında azotlu ortamda yapılan piroliz işleminde, katranın ısıtılmasıyla yapıdaki oksijenli kısımlar salınır, böylece malzemenin sürekli ısıl bozunmasına katkıda bulunulur (Melo ve Pasa, 2004). Biyokütle:reaktif oranı 1:5 olduğunda, karbon köpüklerin ısıl kararlılığının daha az olduğu ve termogravimetrik analiz sonucunda geriye kalan karbon miktarlarının azaldığı saptanmıştır. Ayrıca, biyokütle:reaktif oranı 1:3 için katran kullanılmadan üretilen; 1:5 için ise katran kullanılarak üretilen karbon köpüklerin ısıl kararlılığının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

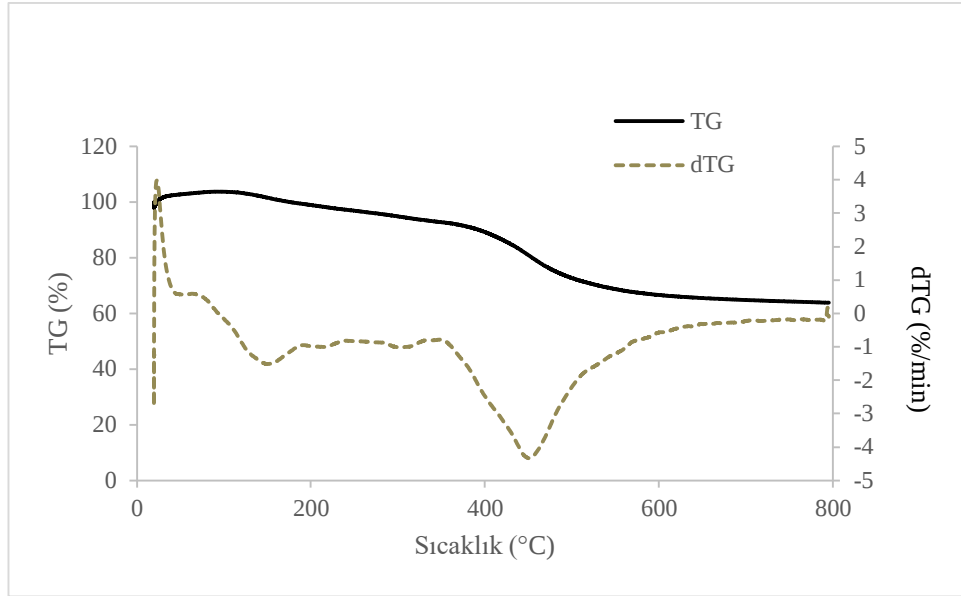
Çizelge 8.7. Katran kullanılarak üretilen reçine köpüklerin ısıl bozunma parametreleri (katran etkisi).

B:R oranı	Köpük Adı	Birinci Bozunma Aşaması		İkinci Bozunma Aşaması	
		T _D (°C) ^a	C _R (%) ^b	T _D (°C) ^a	C _R (%) ^b
1:3	RLT	30-320	93,92	320-620	66,09
	RCT	30-320	73,82	320-620	55,75
1:5	RLT	30-320	79,82	320-620	45,85
	RCT	30-320	59,93	320-620	36,48

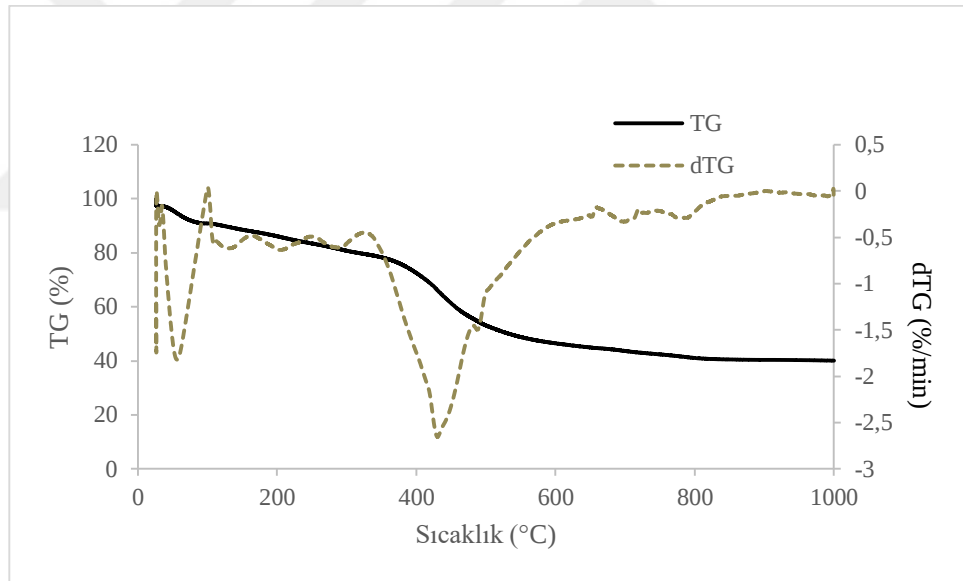
^a T_D : Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)

^b C_R : Kalan karbon yüzdesi (%)

Reaktif türü etkisi incelenirken gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, ladin talaşı reçine köpüğü için reaktif oranı arttırıldığında köpüğün yapısında bozunmadan kalan karbon miktarı %66,09'dan %45,85'e düşmüştür. Biyokütle:reaktif oranı 1:3 olarak sabit tutulduğunda, reaktif olarak fenol yerine fenol+katran karışımı kullanıldığında geriye kalan karbon miktarının %10,48 azaldığı belirlenmiştir. Buna karşın, biyokütle:reaktif oranı 1:5 olarak sabit tutulduğunda ise, reaktif olarak fenol yerine fenol+katran karışımı kullanıldığında geriye kalan karbon miktarının %15,14 arttığı bulunmuştur.



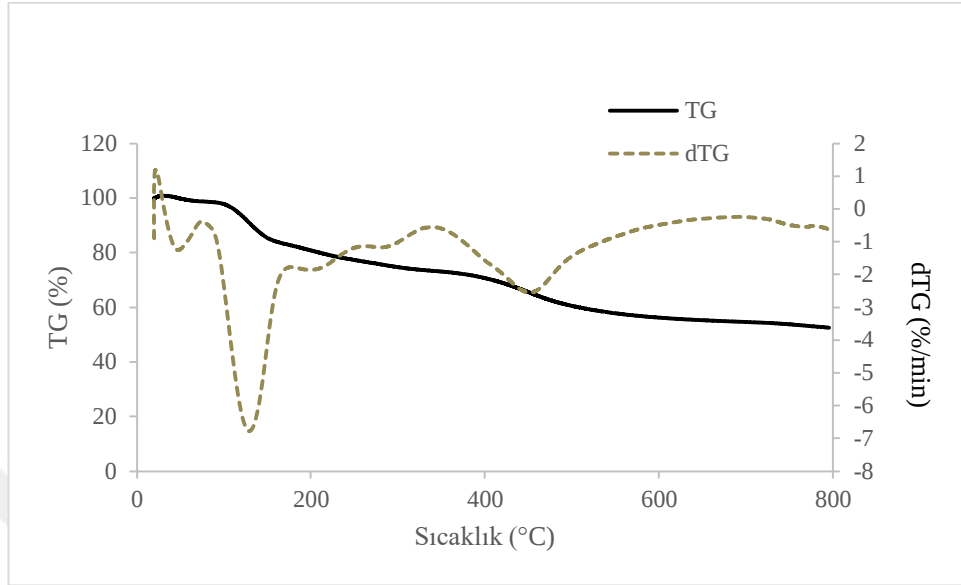
Şekil 8.12. Ladin talaşı reçine köpüğü için TG ve DTG eğrileri (B:R=1:3, katran etkisi).



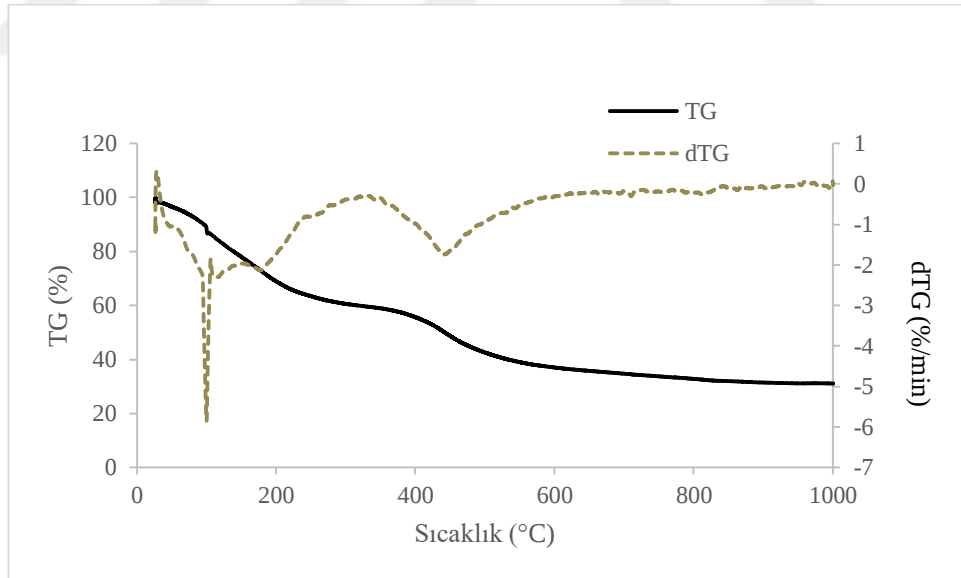
Şekil 8.13. Ladin talaşı reçine köpüğü için TG ve DTG eğrileri (B:R=1:5, katran etkisi).

Ceviz kabuğu reçine köpüğü termogravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde, fenol+kartan karışımı kullanıldığında ve reaktif oranı arttırıldığında köpüğün yapısında bozunmadan kalan karbon miktarının %55,75'den %36,48'e düştüğü belirlenmiştir. Biyokütle:reaktif oranı 1:3 olarak sabit tutulduğunda, reaktif olarak fenol yerine fenol+katran karışımı kullanıldığında geriye kalan karbon miktarının %15,57 azaldığı görülmüştür. Buna karşın, biyokütle:reaktif oranı 1:5 olarak sabit tutulduğunda ise,

reaktif olarak fenol yerine fenol+katran karışımı kullanıldığında geriye kalan karbon miktarının %30,09 arttığı bulunmuştur.



Şekil 8.14. Ceviz kabuğu reçine köpüğü için TG ve DTG eğrileri (B:R=1:3, katran etkisi).



Şekil 8.15. Ceviz kabuğu reçine köpüğü için TG ve DTG eğrileri (B:R=1:5, katran etkisi).

Yüzey aktif madde etkisi

Yüzey aktif madde etkisinin incelenmesi amacıyla üretilen reçine köpüklerin TG ve DTG eğrileri Şekil 8.16-19’da verilmiştir. Çizelge 8.8’den görüldüğü gibi; yüzey aktif

madde etkisi incelendiğinde biyokütle:reaktif oranı 1:3 için ladin talaşından, 1:5 için ceviz kabuğundan elde edilen reçine köpüklerin termogravimetrik analizi sonucu birinci bozunma aşamasından sonra kalan karbon miktarları en yüksektir. Üçüncü bozunma aşamasından sonra kalan karbon miktarları karşılaştırıldığında da; biyokütle:reaktif oranı 1:3 için ladin talaşından, 1:5 için ceviz kabuğundan elde edilen reçine köpüklerin daha yüksek karbon kalıntısı verdiği görülmüştür. Bu nedenle, karbon kalıntısı fazla olan reçine köpüklerin ısı kararlılığının diğer köpüklerden daha yüksek olduğu belirtilebilir.

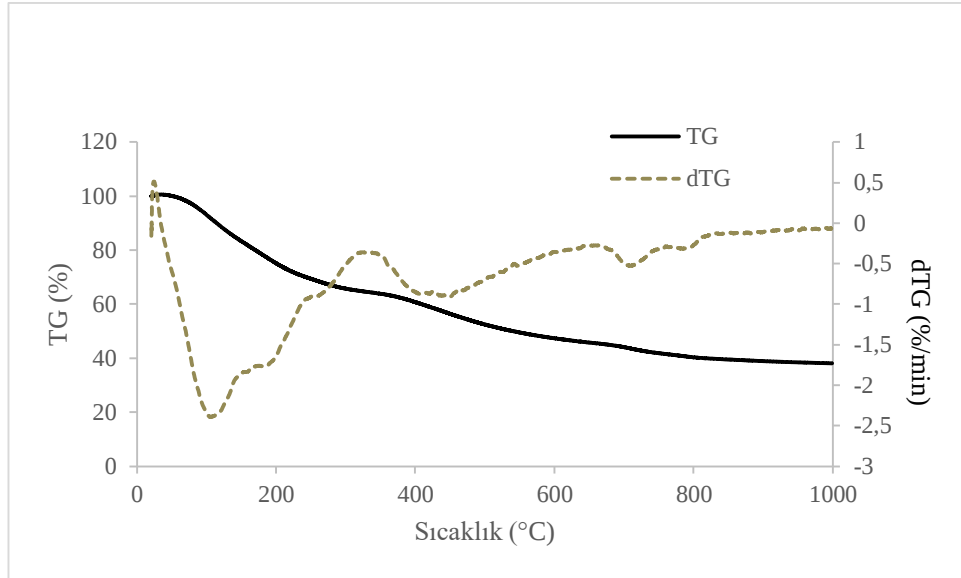
Çizelge 8.8. Reçine köpüklerin ısı bozunma parametreleri (yüzey aktif madde etkisi).

B:R oranı	Köpük Adı	Birinci Bozunma Aşaması		İkinci Bozunma Aşaması		Üçüncü Bozunma Aşaması	
		T _D (°C) ^a	C _R (%) ^b	T _D (°C) ^a	C _R (%) ^b	T _D (°C) ^a	C _R (%) ^b
1:3	RLT-%25	30-320	64,94	320-620	46,69	620-820	39,92
	RCT-%25	30-320	54,67	320-620	40,63	620-820	34,62
1:5	RLT-%25	30-320	70,81	320-620	49,87	620-820	43,31
	RCT-%25	30-320	81,33	320-620	50,74	620-820	48,44

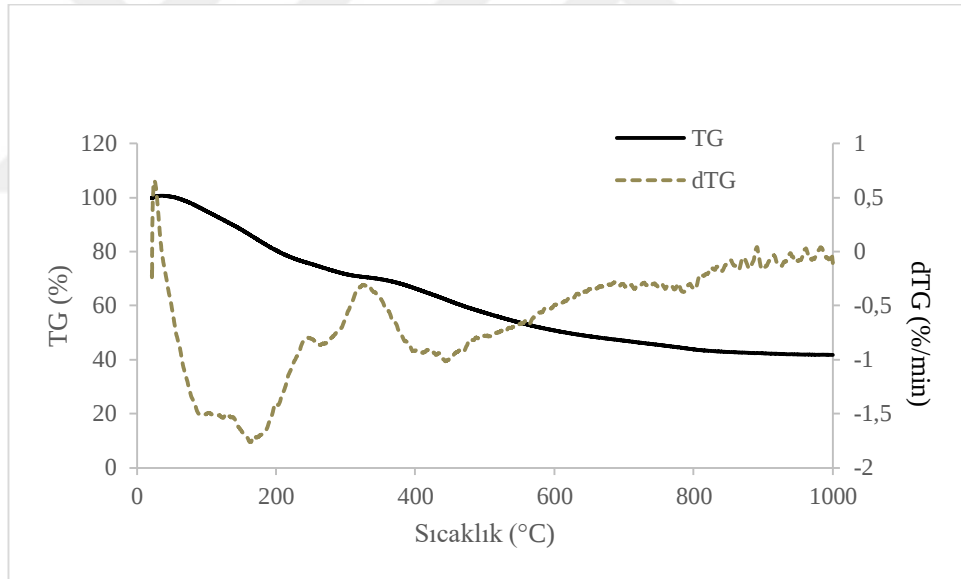
^a T_D : Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)

^b C_R : Kalan karbon yüzdesi (%)

Termogravimetrik analiz sırasında, köpük yapısındaki katran ısıtıldıkça yapıdaki oksijenli kısımların salınmasıyla malzemenin sürekli olarak ısı bozunması gerçekleşir (Melo ve Pasa, 2004). Reaktif türü etkisi incelenirken standart yüzey aktif madde miktarı kullanıldığında; biyokütle:reaktif oranı 1:5 ile üretilen reçine köpüklerin ısı kararlılığının biyokütle:reaktif oranı 1:3 ile üretilenlerden daha az olduğu ve termogravimetrik analiz sonucunda geriye kalan karbon miktarlarının azaldığı saptanmıştır. Buna karşın, yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında, biyokütle:reaktif oranı 1:5 için, karbon köpüklerin ısı kararlılığının daha fazla olduğu ve termogravimetrik analiz sonucunda geriye kalan karbon miktarlarının biyokütle:reaktif oranı 1:3 olacak şekilde üretilen reçine köpüklerin kalan karbon miktarından fazla olduğu saptanmıştır.



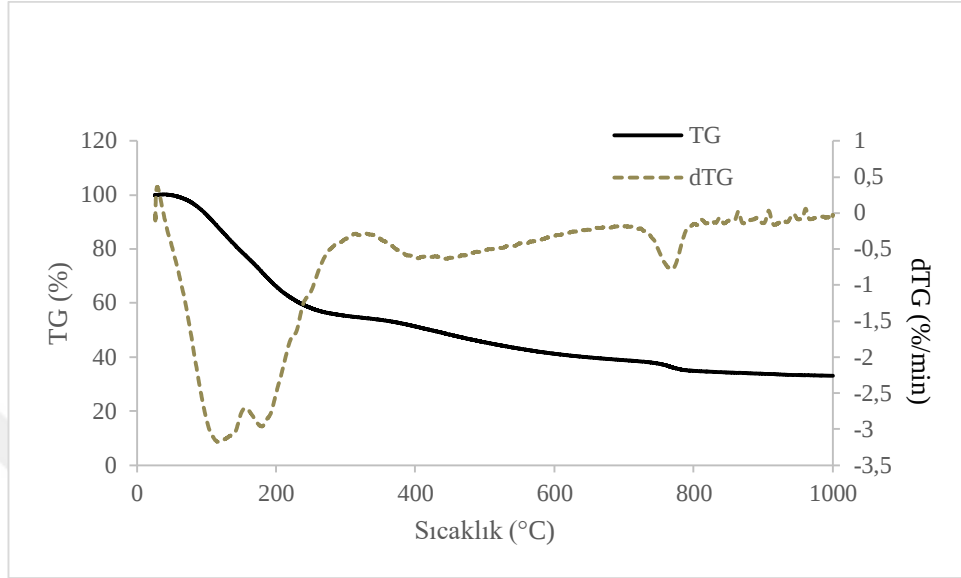
Şekil 8.16. B:R=1:3 için ladin talaşı reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (yüzey aktif madde etkisi).



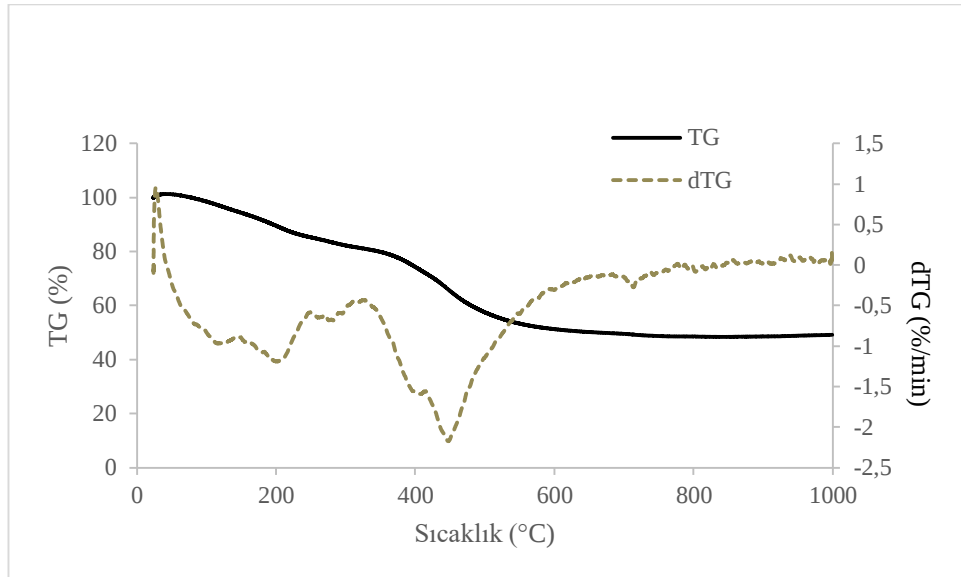
Şekil 8.17. B:R=1:5 için ladin talaşı reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (yüzey aktif madde etkisi).

Ladin talaşı reçine köpüğü termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, reaktif oranı arttırıldığında köpüğün yapısında bozunmadan kalan karbon miktarı %39,92'den %43,31'e yükselmiştir.

Ceviz kabuğu reçine köpüğü termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, reaktif oranı artırıldığında köpüğün yapısında bozunmadan kalan karbon miktarı %34,62'den %48,44'e yükselmiştir.



Şekil 8.18. B:R=1:3 için ceviz kabuğu reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (yüzey aktif madde etkisi).



Şekil 8.19. B:R=1:5 için ceviz kabuğu reçine köpüğü TG ve DTG eğrileri (yüzey aktif madde etkisi).

8.4.2. Elementel analiz

Reaktif oranı etkisi

Çizelge 8.9 reaktif olarak sadece fenol kullanıldığında solvolitik sıvılaştırma yöntemi sonrasında üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin elementel analiz sonuçlarını göstermektedir. Hammadde ve biyokütle:fenol oranları değiştiğinde köpük yapısındaki karbon miktarının değişimi incelenmiştir. Biyokütle:fenol oranı 1:3 olduğunda üretilen köpüklerin karbon içeriği %75-78 aralığında değişirken, sentez ortamına eklenen fenol miktarı arttıkça köpüklerin karbon içeriğinin %74-76 aralığında olacak şekilde azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 8.9. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen ve aktive edilen köpüklerin elementel analizi (reaktif oranı etkisi).

B:F oranı	Köpük adı	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
1:3	RL-A	74,922	3,651	20,405	1,022
	RC-A	78,067	2,809	19,003	0,121
1:5	RL-A	75,754	4,239	19,503	0,504
	RC-A	73,920	4,837	20,969	0,274

Reaktif türü etkisi

Çizelge 8.10 solvolitik sıvılaştırma işlemine katran eklenerek üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin elementel analiz sonuçlarını göstermektedir. Hammadde, reaktif türü ve biyokütle:reaktif oranları değiştiğinde yapıdaki karbon içeriğinin değişimi incelenmiştir. Kullanılan katran örneklerindeki yüksek oksijen içeriği (%23-26) nedeniyle, katranın yapısındaki metoksi, karbonil ve hidroksi gruplarının katkısıyla köpüklerdeki katran oranı arttıkça köpüklerin oksijen içeriği de yükselmiştir (Araújo, vd., 2005). Sentez ortamına katran eklendiğinde üretilen köpüklerin karbon içeriğinin %76-83 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 8.10. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen ve aktive edilen köpüklerin elementel analizi (katran etkisi).

B:R oranı	Köpük adı	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
1:3	RLT-A	83,314	2,666	14,018	0,002
	RCT-A	78,541	2,482	18,900	0,077
1:5	RLT-A	78,163	3,846	17,896	0,095
	RCT-A	75,803	2,488	21,650	0,059

Yüzey aktif madde etkisi

Yüzey aktif madde miktarı etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları Çizelge 8.11’de verilmiştir. Elementel analiz ile hammadde, biyokütle:reaktif oranı ve eklenen yüzey aktif madde miktarının karbon içeriği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çizelge 8.10’da verilen reaktif türü etkisi sonuçları ile kıyaslandığında, köpük hazırlanırken sentez ortamına daha fazla yüzey aktif madde eklendiğinde elde edilen köpüklerin karbon içeriğinin arttığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, yüzey aktif madde oranı arttıkça aynı biyokütle:reaktif oranı ile üretilen karbon köpüklerin oksijen içeriğinin önemli derecede düştüğü gözlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi, yapıdaki oksijen kendiliğinden yanmayı tetiklemektedir. Bu nedenle, oksijen içeriği arttığında üretilen karbon köpüğün ısıl kararlılığı ve geriye kalan karbon miktarı azalmaktadır.

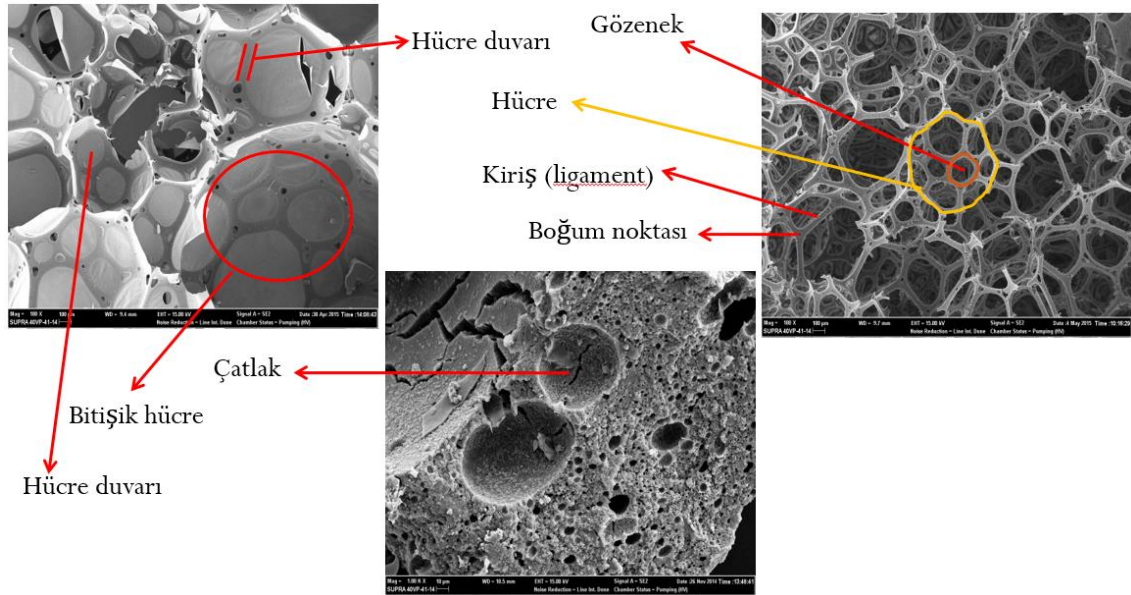
Çizelge 8.11. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen ve aktive edilen köpüklerin elementel analizi (yüzey aktif madde etkisi).

B:R oranı	Köpük adı	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
1:3	RLT-%25-A	84,148	2,506	12,765	0,581
	RCT-%25-A	91,427	1,917	6,011	0,645
1:5	RLT-%25-A	87,061	3,281	8,606	1,052
	RCT-%25-A	90,408	1,761	6,955	0,876

8.4.3. SEM analizi

Reaktif oranı etkisi

Geleneksel solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile elde edilen reçine köpük ve aktive edilmiş karbon köpüklerin SEM görüntüleri incelenmiştir. Köpük hücre yapısında bulunan kısımlar Şekil 8.20’de gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 8.21-24), katran kullanılmadan üretilen karbon köpüklerin açık gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Hazırlanan köpüklerin hücre yapılarının çoğunda bitişik hücre, bağ doku (ligament) ve boğum (node) noktası oluşumu gözlenmiştir. Hücrelerin bağ doku kalınlığı yaklaşık 15 μm olarak ölçülmüştür. Biyokütle:fenol oranı 1:5 iken sentezlenen köpüklerin daha düzenli olduğu ve yapıdaki hücre çatlaklarının daha az olduğu saptanmıştır.

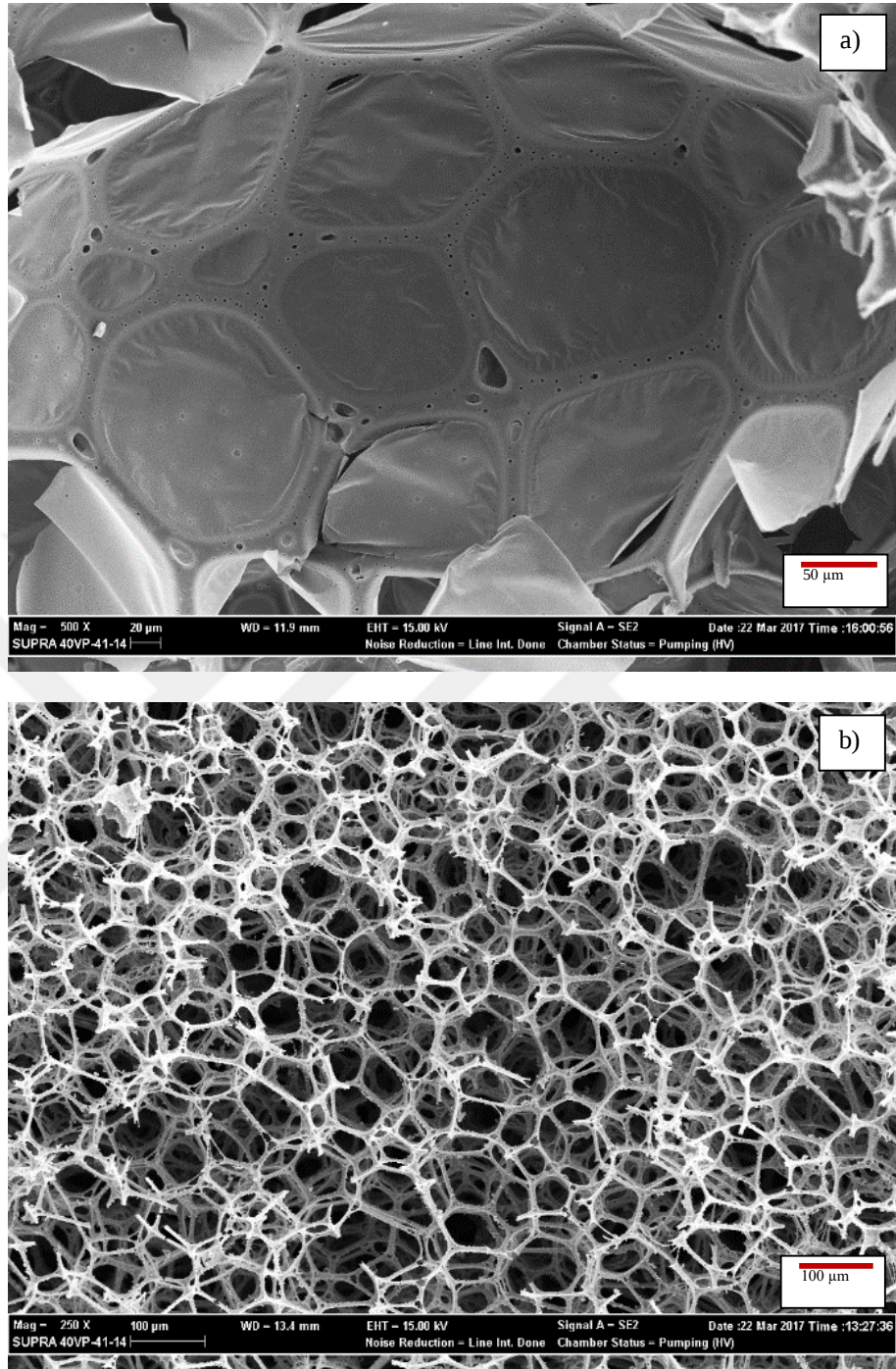


Şekil 8.20. Karbon köpük hücre yapısı.

Köpüklerin sahip olduğu boşluk ve hücre boyutları 20-500 μm aralığında değişmektedir. Genel olarak belirli bir hammadde ve yöntemle üretilen reçine köpük ve karbon köpüklerin hücre yapıları ve boyutlarındaki benzerliğin nedeni, ısı ile sertleşen (termoset) reçinenin katı-hal karbonizasyonu sırasında ilk yapının korunmasıdır (Inagaki, vd., 1992; Wang, vd., 2012). Ancak, bazı yapıların düzenli bir şekilde hücrelere sahip olmasına karşın bazı yapılarda çatlaklar oluşmuş ve hücre duvarları yer yer kırılmıştır.

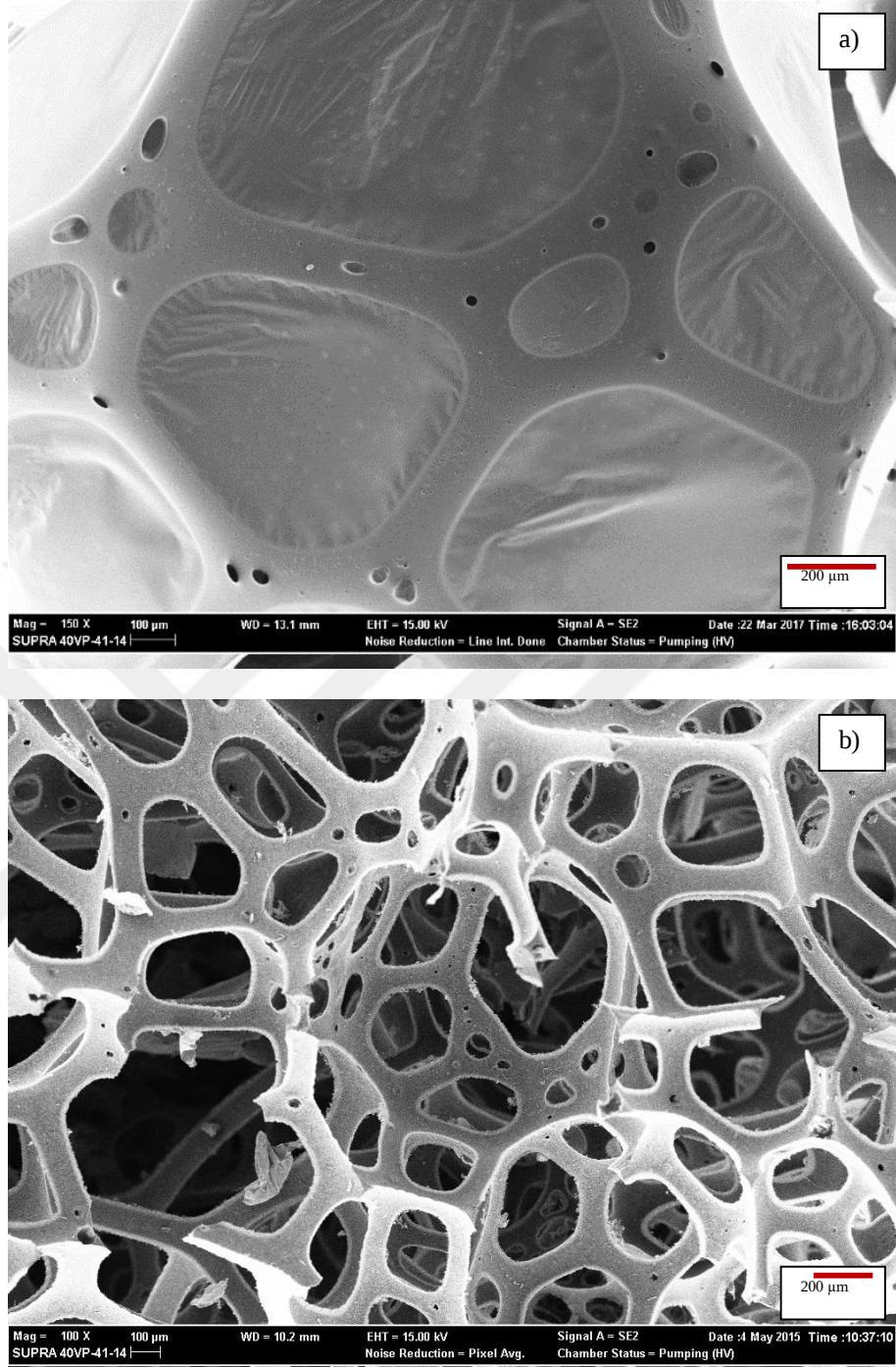
Reçine köpüğün yapısında bulunan nem ve köpükleşme ajanlarının aktivasyon sırasında uzaklaşırken köpük yapılarında kırılmaya neden olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde, kırılan tanecikler içinde bazı olağandışı büyük boyutlu boşluklar olduğu gözlenmiştir. Rios vd. (2006) göre boşluk büyüklüğü azaldıkça köpükleşme derecesi düşmektedir. Hücre büyüme mekanizmasının gaz/polimer matriksinin sertliğine, gaz difüzyon hızına ve uzaklaşan gaz miktarına bağlı olduğu bilinmektedir (Mahmood, vd., 2015; Zhao, vd., 2012).

Elde edilen köpüklerin yapısında oluşan bal peteği görünümlü boşlukların düzensiz beşgen ve altıgenler içerdiği görülmüştür. Aktivasyon sırasında reçine köpüğün daralması nedeniyle, karbon köpükler reçine köpüklerden daha küçük ortalama hücre boyutlarına ve daha düzgün hücre yapısına sahip olmaktadır. Hücrelerin bağ doku ve boğum noktalarında bulunan 2-10 μm boyutlarındaki çok sayıda küçük gözenekler; köpükleşme ajanının daha küçük çekirdeklerinden kaynaklanabilmektedir. Bununla birlikte, sıcaklık yükseldikçe hücreler arasında bulunan ince tabakaların inceliş ve daha belirgin hale geldiği, malzemenin yüzeyinin daha pürüzsüz olduğu ve tabakaların kırılması ile bazı kapalı hücrelerin açıldığı bilinmektedir (Wang, vd., 2012).



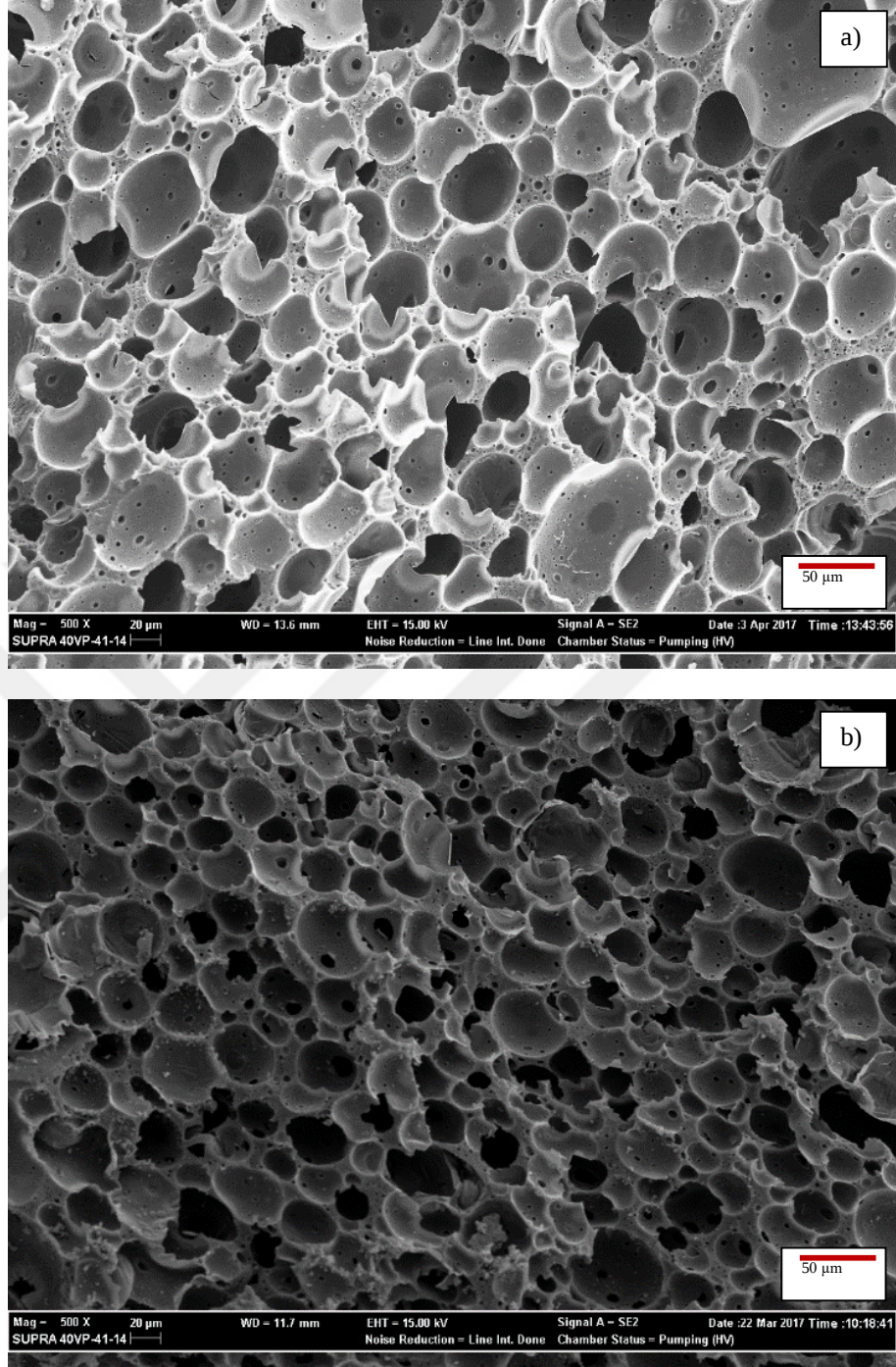
Şekil 8.21. B:F=1:3 için ladin talaşından üretilen a) RL ve b) RL-A SEM görüntüleri.

Şekil 8.21 incelendiğinde, biyokütle:fenol=1:3 için ladin talaşından 30-120 μm gözenek boyutlarına sahip gözenekli karbon köpüklerin üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca köpüğün yapısında 2-10 μm boyutlarında daha küçük gözenekler gözlenmiştir.



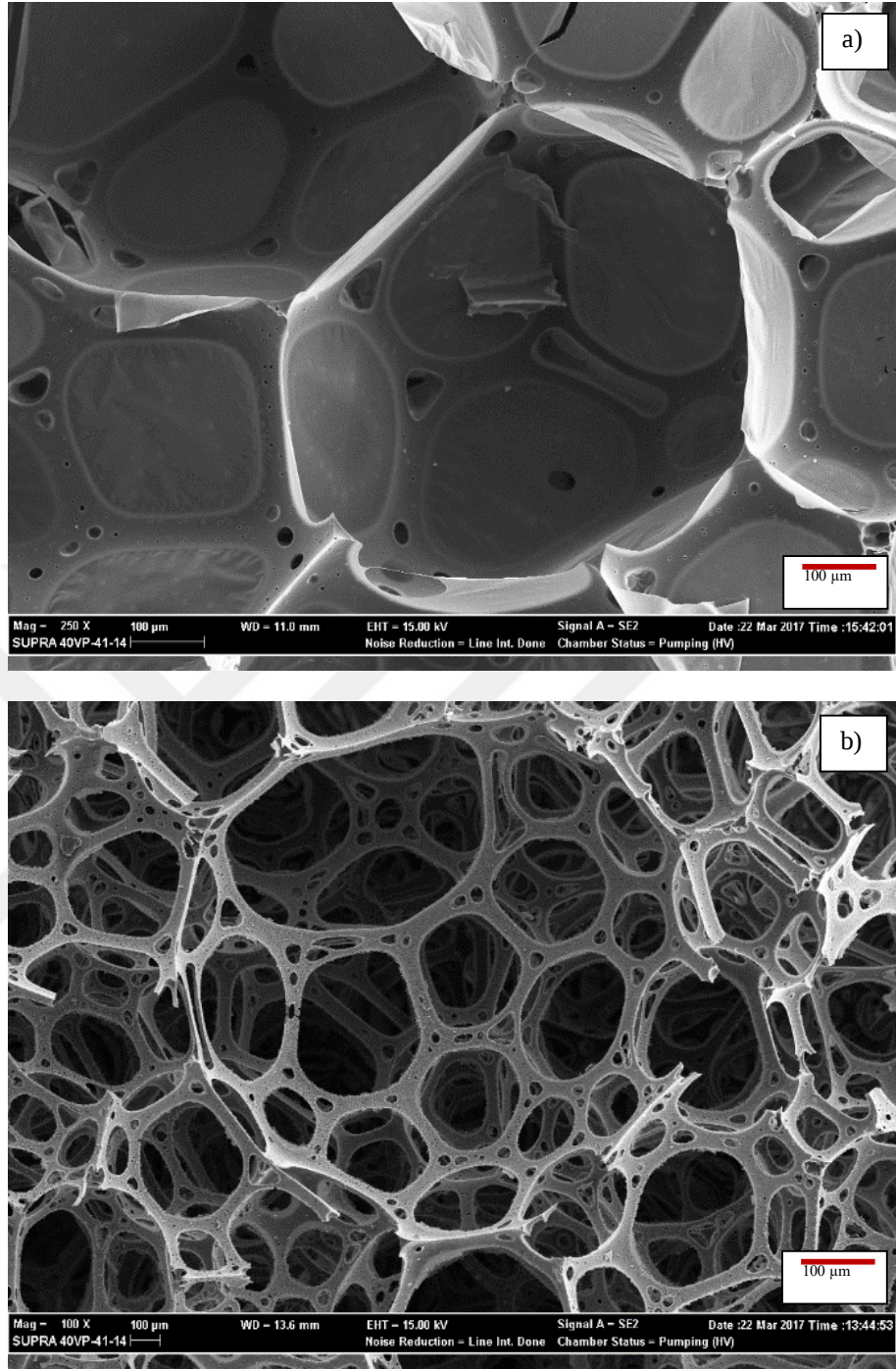
Şekil 8.22. B:F=1:5 için ladin talaşından üretilen a) RL ve b) RL-A SEM görüntüleri.

Şekil 8.22 incelendiğinde, biyokütle:fenol=1:5 için ladin talaşından 200-475 µm gözenek boyutlarına sahip gözenekli karbon köpüklerin üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca köpüğün yapısında 5-20 µm boyutlarında daha küçük gözenekler gözlenmiştir.



Şekil 8.23. B:F=1:3 için ceviz kabuğundan üretilen a) RC ve b) RC-A SEM görüntüleri.

Şekil 8.23 incelendiğinde, biyokütle:fenol=1:3 için ceviz kabuğundan üretilen köpüklerin gözenek şekillerinin tam olarak belirlenemediği, bununla beraber yaklaşık 20-50 µm gözenek boyutlarına sahip köpüklerin üretildiği belirlenmiştir.



Şekil 8.24. B:F=1:5 için ceviz kabuğundan üretilen a) RC ve b) RC-A SEM görüntüleri.

Şekil 8.24 incelendiğinde, biyokütle:fenol=1:5 için ceviz kabuğundan 30-500 µm gözenek boyutlarına sahip gözenekli karbon köpüklerin üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca köpüğün yapısında 2-10 µm boyutlarında daha küçük gözenekler gözlenmiştir.

Huş ağacından (Wang, vd., 2012) ve karaçam talaşından (Liu, vd., 2013) elde edilen karbon köpüklerin SEM görüntülerine göre, reçine köpüklerin yapılarının literatürde yer alan çalışmalar ile benzer şekilde beşgen ve altıgen kapalı gözeneklerden oluştuğu desteklenmiştir. Ayrıca, aktive köpüklerin yapısındaki bağ doku ve ligamentlerdeki daha küçük gözeneklerin varlığı da desteklenmektedir (Liu, vd., 2013).

Reaktif türü etkisi

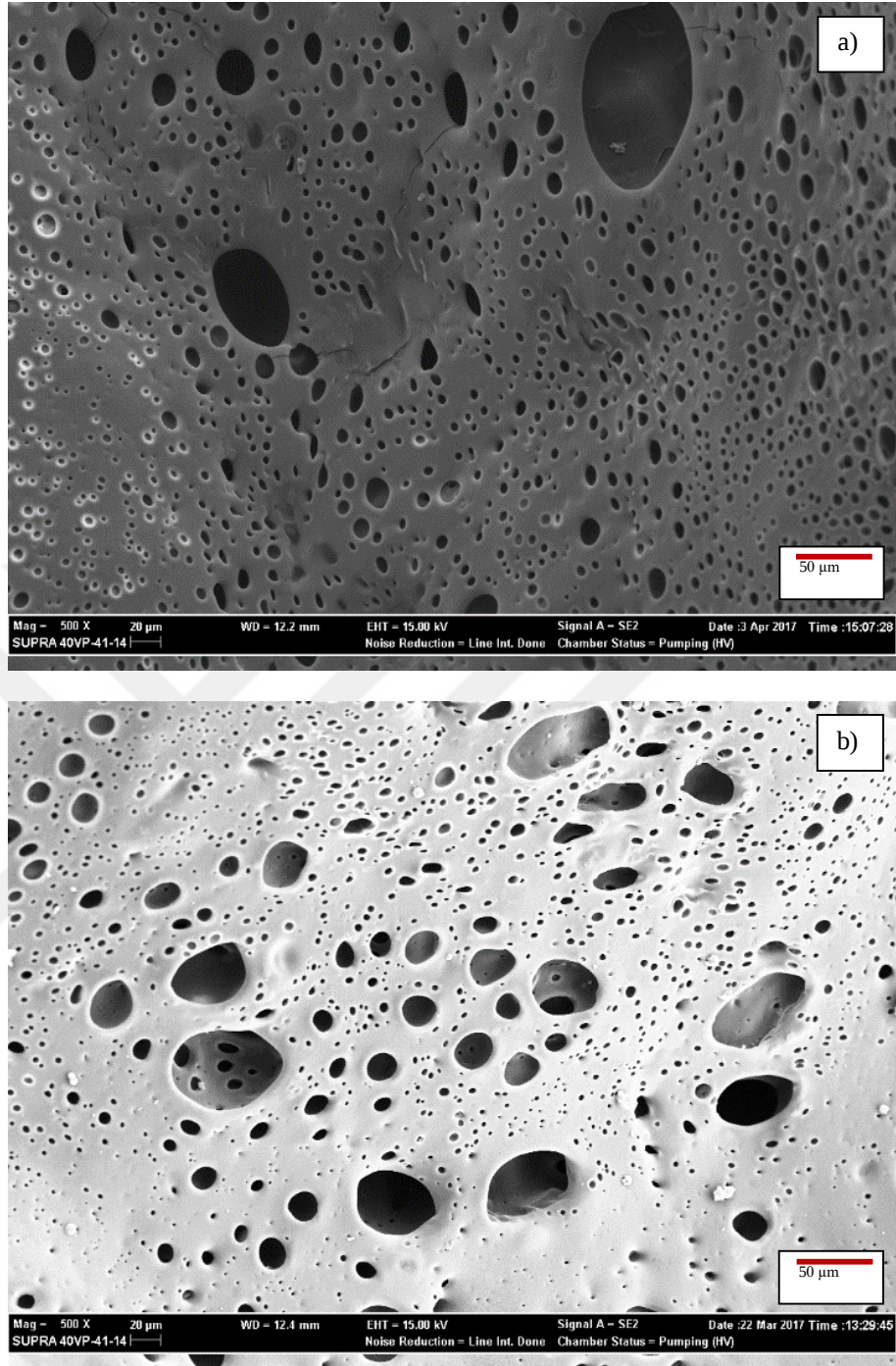
Reaktif olarak fenol+katran karışımı kullanıldığında elde edilen reçine köpük ve aktive edilmiş karbon köpüklerin SEM görüntüleri Şekil 8.25-28’de gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde; katran kullanılmadan üretilen karbon köpüklerin yapılarının aksine, daha heterojen ve daha düzensiz hücre şekillerine ve daha çok kapalı gözenek yapısına sahip sert köpükler üretildiği görülmektedir. Hazırlanan köpüklerin hücre yapılarında fenol kullanılarak elde edilen köpüklerin yapısdakinden farklı olarak bitişik hücre, bağ doku (ligament) ve boğum (node) noktası oluşumu net bir şekilde gözlenememiştir. Bu yapılar katran kullanılarak elde edilen karbon köpüklerde daha düşük oranda oluştuğu için, yüzeyin daha gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, katran varlığında biyokütle:reaktif oranı 1:5 iken sentezlenen köpüklerin yüzeylerinin daha pürüzsüz olduğu, dolayısıyla gözenekliliğin azaldığı saptanmıştır.

Reaktif olarak fenol+katran karışımı kullanıldığında, köpüklerin sahip olduğu boşluk ve hücre boyutlarının 5-250 μm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Katran kullanıldığında üretilen köpüklerin de ısı ile sertleşen (termoset) yapıya sahip olması nedeniyle, aynı hammaddeden üretilen köpüklerin aktivasyon işlemi sonrasında ilk yapıları korunmuştur. Boşluk büyüklüğü kullanılan katran miktarı arttıkça azalmıştır, dolayısıyla biyokütle:reaktif oranı 1:5 olduğunda köpükleşme derecesi düşmüştür (Rios, vd., 2006).

Gaz/polimer matrisinin sertliği, gaz difüzyon hızı ve uzaklaşan gaz miktarı hücre büyüme mekanizmasını etkilemektedir (Mahmood, vd., 2015; Zhao, vd., 2012). Katran kompleks bir karışım olup, fenol ile karşılaştırıldığında daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Katranın yoğunluğu yaklaşık 1,2 g/cm^3 (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016) civarında iken fenolün yoğunluğu 1,07 g/cm^3 ’tür (Sigma Aldrich, 2016). Sentez aşamasında fenol yerine fenol+katran karışımı eklendiğinde, katranın yapısındaki kompleks bileşenler nedeniyle daha sert polimerik malzeme üretilmiştir. Dolayısıyla

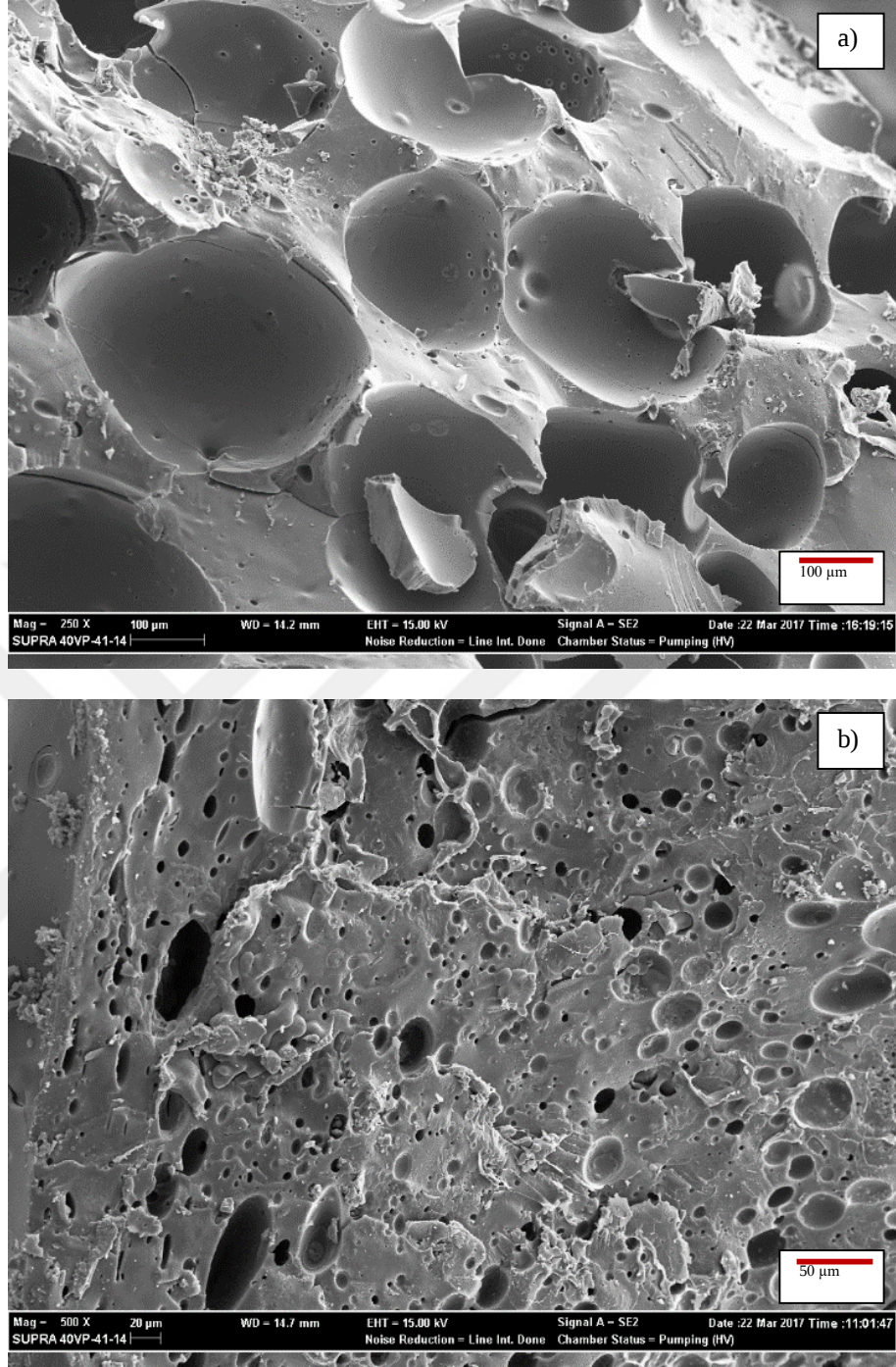
sentez ortamına eklenen ve reaksiyon sırasında polimer matriksinden uzaklaşması gereken köpükleşme ajanları yapıyı terkedememiştir. Polimer yüzeyindeki artan yüzey gerilimini yenemeyerek uzaklaşamayan gaz molekülleri nedeniyle yüzeyde gözeneklerin oluşumu kısıtlanmıştır.





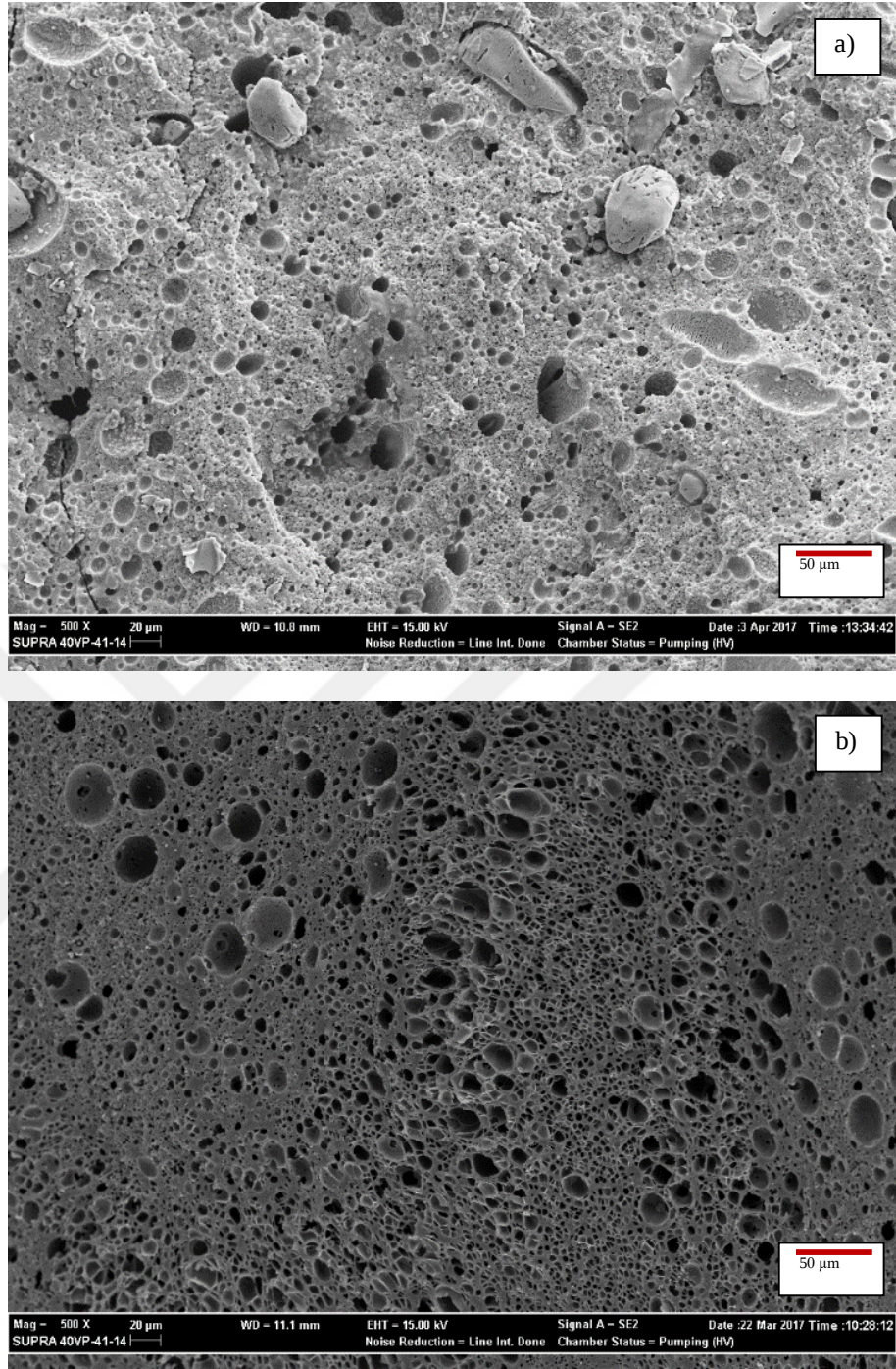
Şekil 8.25. B:R=1:3 için ladin talaşından üretilen a) RLT ve b) RLT-A SEM görüntüleri (katran etkisi).

Şekil 8.25 incelendiğinde, biyokütle:reaktif =1:3 için ladin talaşından üretilen köpüklerin homojen olarak köpükleşemediği, bununla beraber yaklaşık 10-70 µm gözenek boyutlarına sahip köpüklerin üretildiği belirlenmiştir.



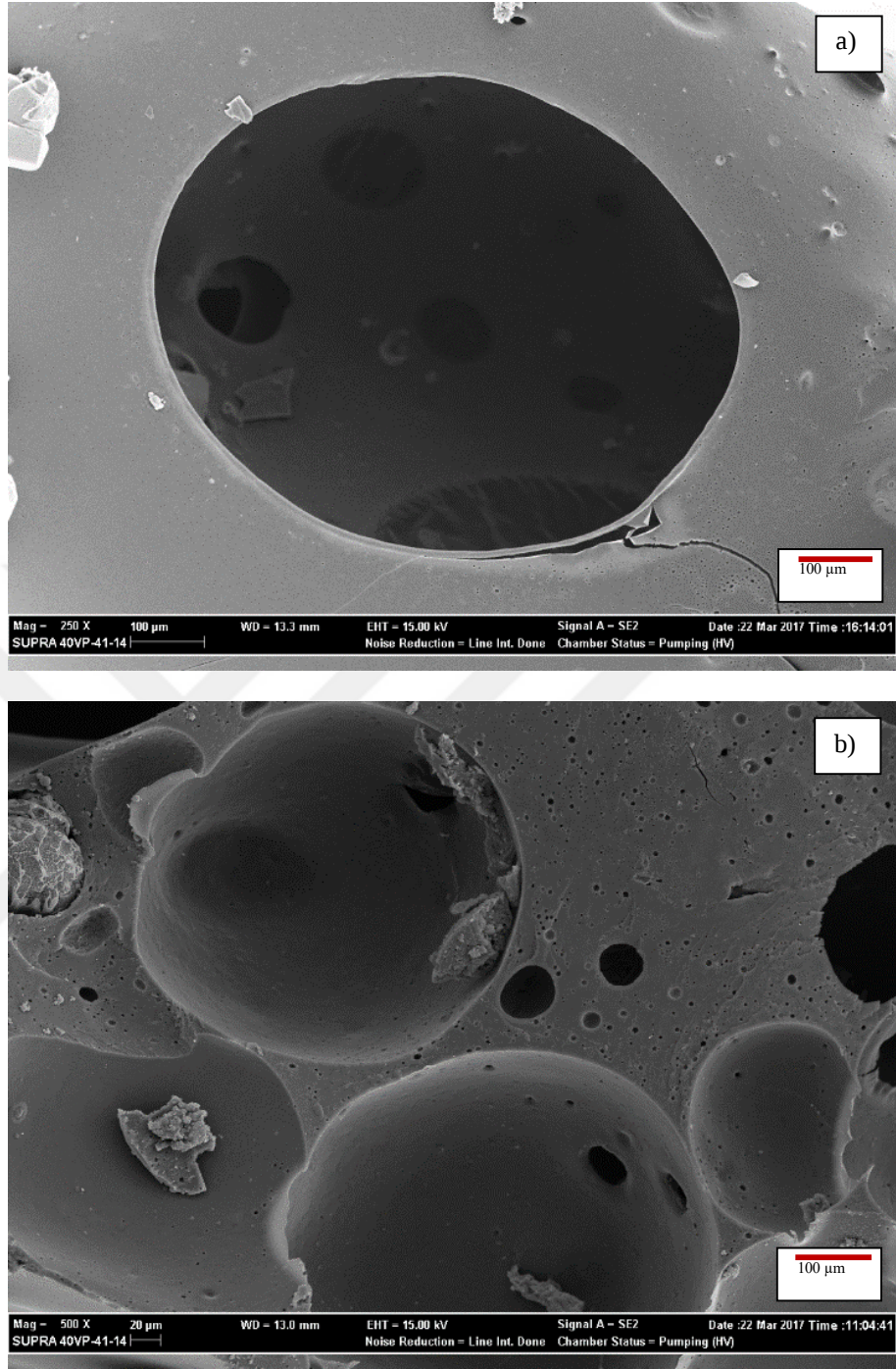
Şekil 8.26. B:R=1:5 için ladin talaşından üretilen a) RLT ve b) RLT-A SEM görüntüleri (katran etkisi).

Şekil 8.26 incelendiğinde, biyokütle:reaktif=1:5 için ladin talaşından üretilen köpüklerin homojen olarak köpükleşemediği, bununla beraber yaklaşık 5-75 µm gözenek boyutlarına sahip köpüklerin üretildiği belirlenmiştir.



Şekil 8.27. B:R=1:3 için ceviz kabuğundan üretilen a) RCT ve b) RCT-A SEM görüntüleri (katran etkisi).

Şekil 8.27 incelendiğinde, biyokütle:reaktif=1:3 için ceviz kabuğundan üretilen köpüklerin homojen olarak köpükleşemediği, bununla beraber yaklaşık 5-30 µm gözenek boyutlarına sahip köpüklerin üretildiği belirlenmiştir.



Şekil 8.28. B:R=1:5 için ceviz kabuğundan üretilen a) RCT ve b) RCT-A SEM görüntüleri (katran etkisi).

Şekil 8.28 incelendiğinde, biyokütle:reaktif=1:5 için ceviz kabuğundan üretilen köpüklerin homojen olarak köpükleşemediği, bununla beraber yaklaşık 50-250 µm gözenek boyutlarına sahip köpüklerin üretildiği belirlenmiştir.

Solviliz sıvılaştırma işlemine reaktif olarak fenol+katran eklendiğinde elde edilen sert köpük yapılarının literatürdeki farklı köpükler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Choi ve Sankar'ın (2003) ürettiği düşük-yoğunluklu karbon köpüğün hücrelerinin düzensiz boyutlu ve şekilli olduğu görülmüştür. Reyes ve Rangaraj (2011) çok yönlü, düşük yoğunluklu (0,38 g/cc), gözenekli karbon (%70 gözeneklilik) yapısına sahip olan ticari karbon köpük KFOAM-Koppers kullanarak yüksek performanslı sandviç yapılarını incelemiştir. Bu yapıların üretiminde tek yönlü karbon fiber-takviyeli PEEK (polyetheretherketone) yüzeyleri hafif karbon köpük çekirdeğine bağlanmıştır. 2800 °C'ye ısıtılan karbon köpük yapısının köpüğün hücre duvarları içinde oldukça hizalanmış bağlara sahip olduğu, bu özelliğin de yüksek ısıl iletkenliğe sahip malzeme oluşumunu desteklediği belirtilmiştir.

Yüzey aktif madde etkisi

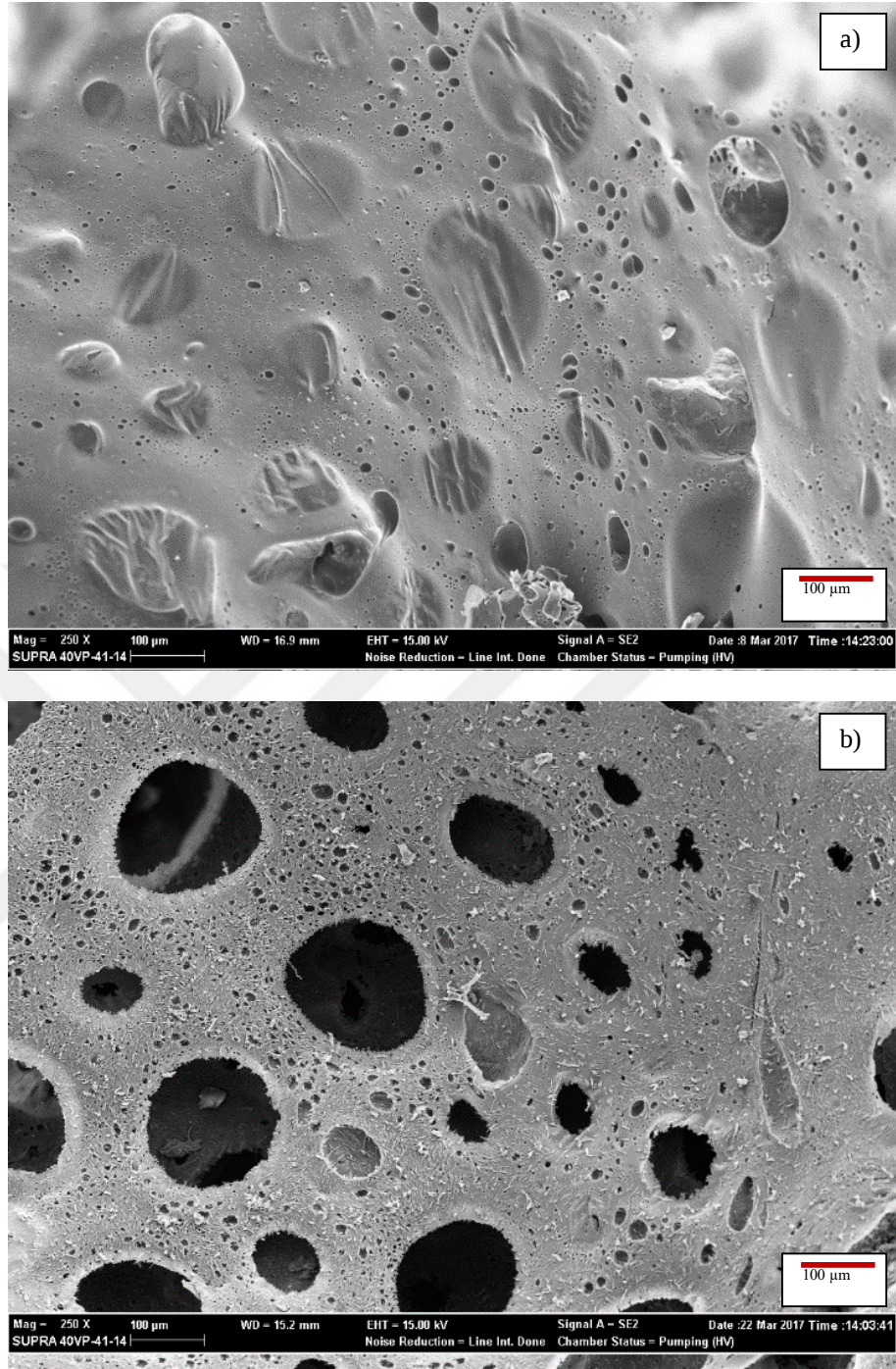
Reaktif olarak fenol+katran karışımı kullanıldığında yüzey aktif madde etkisinin incelenmesi amacıyla elde edilen reçine köpük ve aktive edilmiş karbon köpüklerin SEM görüntüleri Şekil 8.29-32'de gösterilmiştir. Katran kullanılmadan üretilen karbon köpüklerin yapılarının aksine, fenol yerine katran eklendiğinde daha heterojen ve daha düzensiz hücre şekillerine ve daha çok kapalı gözenek yapısına sahip köpükler üretildiği belirlenmiştir (Şekil 8.25-28). SEM görüntülerine göre köpük yapısında gözenek oluşumunun iyileştirilmesi amacıyla yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında, reçine köpüklerin yapısında kapalı gözeneklerin oluştuğu belirlenmiştir. Aktivasyon işlemi sonucu yapı değiştirilerek gözeneklerin açılması sağlanmıştır. Aktivasyon işleminde gözeneklerin duvarlarında daha küçük gözenekler oluşmaya başlamış, sıcaklığın arttırılmasıyla bağ doku (ligament) ve boğum (node) noktası içeren daha büyük boşluklu aktive köpük elde edilmiştir.

Reaktif olarak fenol yerine fenol+katran karışımı eklendiğinde ve standart yüzey aktif madde miktarı kullanıldığında üretilen köpüklerin sahip olduğu boşluk ve hücre boyutları 5-250 µm aralığında değişmektedir. Yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında elde edilen köpüklerin boşluk ve hücre boyutları ise 20-450 µm aralığındadır. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile biyokütleden üretilen karbon köpüklerin termoset yapıya sahip olması nedeniyle, aynı hammaddeden üretilen köpüklerin aktivasyon işlemi sonrasında ilk yapıları korunmuştur. Ayrıca, boşluk büyüklüğünün eklenen katran miktarı arttıkça azaldığı, dolayısıyla reaktif oranı arttırıldığında köpükleşme derecesinin düştüğü

belirlenmiştir (Rios, vd., 2006). Yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında da, benzer davranış gözlenmiştir.

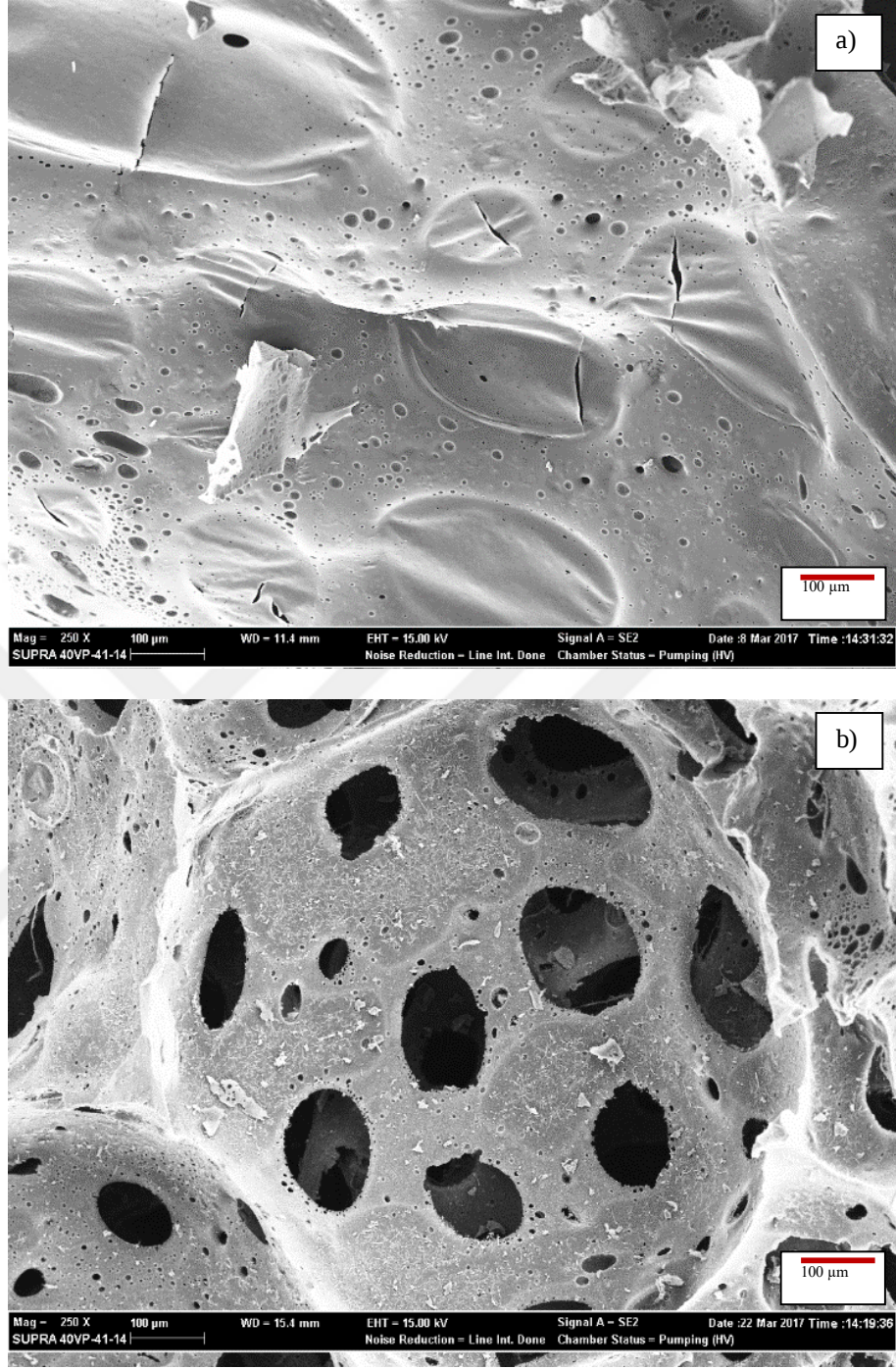
Sentez aşamasında fenol yerine fenol+katran karışımı eklendiğinde, üretilen sert polimerik malzeme yapısı nedeniyle reaksiyon sırasında uzaklaşması gereken köpükleşme ajanları yapıyı terkedememiştir. Polimer yüzeyindeki artan yüzey gerilimini yenemeyen ve uzaklaşamayan gaz molekülleri nedeniyle, standart yüzey aktif madde miktarı ile gerçekleştirilen sentez sırasında yüzeyde gözeneklerin oluşumu kısıtlanmıştır. Yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında ise, polimer matriksinde oluşan yüzey geriliminin üstesinden gelinerek gaz moleküllerinin yapıdan uzaklaşması sonucunda köpükleşme gerçekleştirilmiştir (Lee, vd., 2002 b).





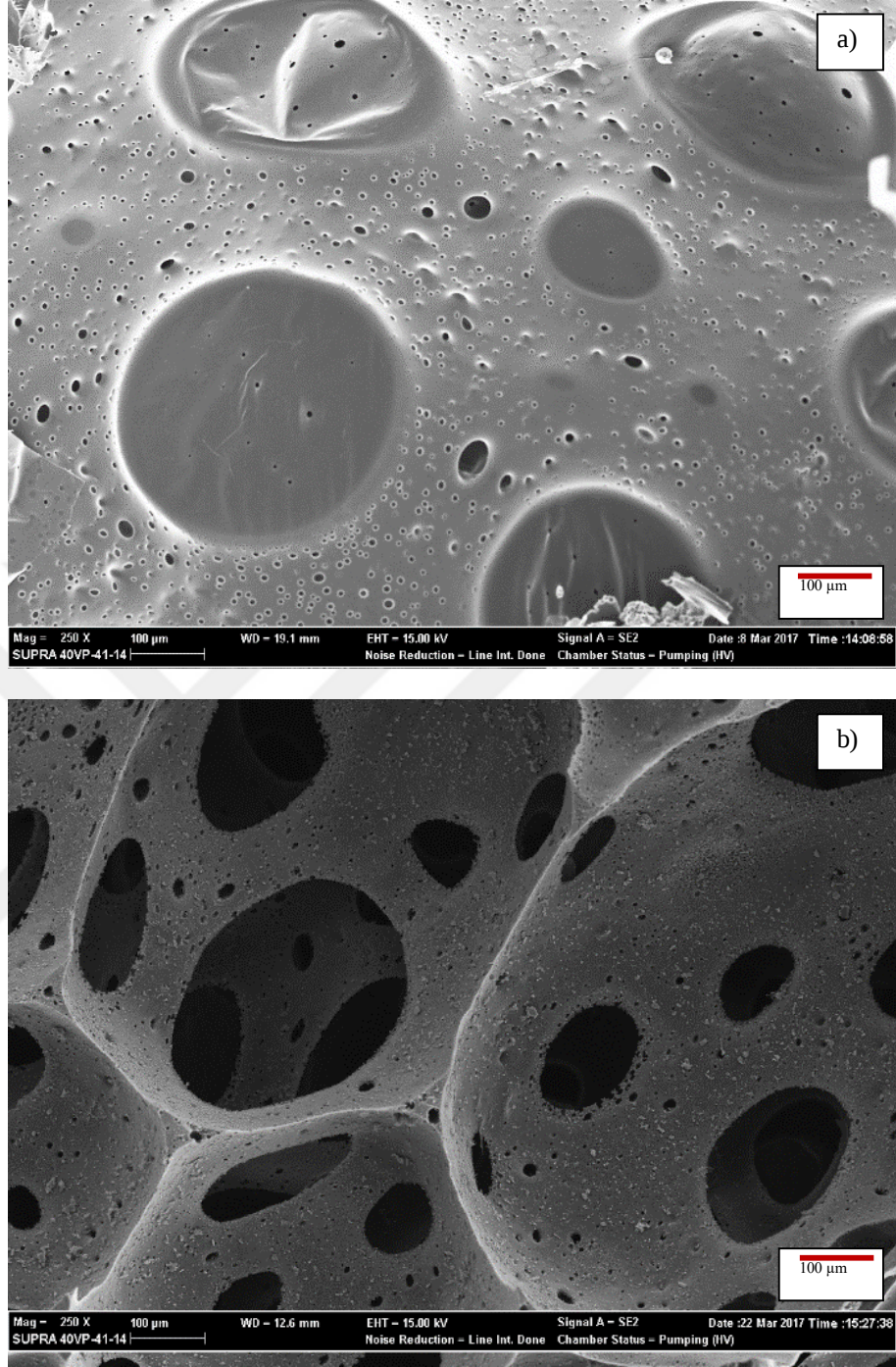
Şekil 8.29. B:R=1:3 için ladin talaşından üretilen a) RLT-%25 ve b) RLT-%25-A SEM görüntüleri (yüzey aktif madde etkisi).

Şekil 8.29 incelendiğinde, biyokütle:reaktif=1:3 için ladin talaşından 50-150 µm gözenek boyutlarına sahip gözenekli karbon köpüklerin üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca köpüğün yapısında 2-15 µm boyutlarında daha küçük gözenekler saptanmıştır.



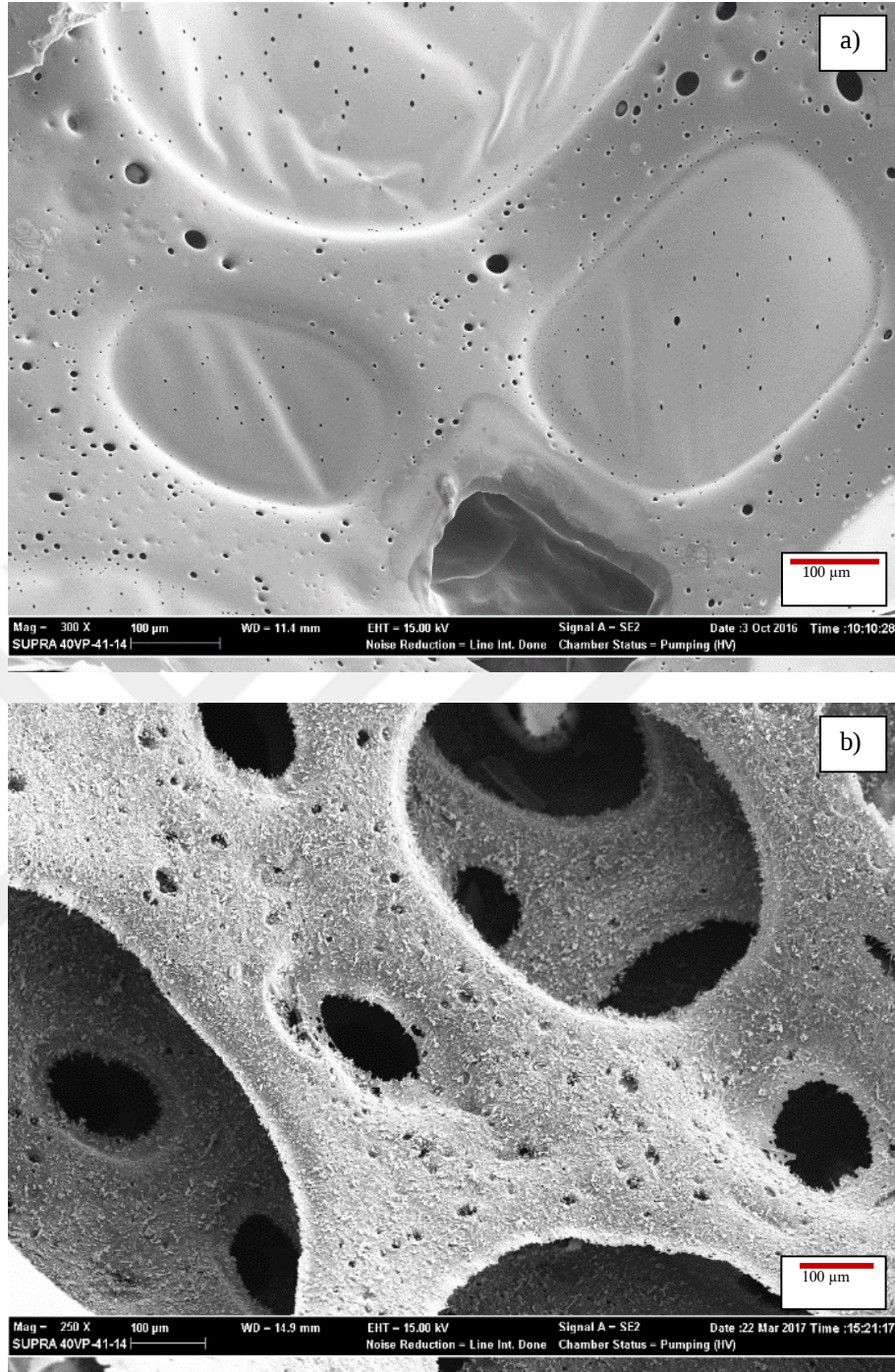
Şekil 8.30. B:R=1:5 için ladin talaşından üretilen a) RLT-%25 ve b) RLT-%25-A SEM görüntüleri (yüzey aktif madde etkisi).

Şekil 8.30 incelendiğinde, biyokütle:reaktif=1:5 için ladin talaşından 20-150 µm gözenek boyutlarına sahip gözenekli karbon köpüklerin üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca köpüğün yapısında 2-10 µm boyutlarında daha küçük gözenekler görülmüştür.



Şekil 8.31. B:R=1:3 için ceviz kabuğundan üretilen a) RCT-%25 ve b) RCT-%25-A SEM görüntüleri (yüzey aktif madde etkisi).

Şekil 8.31 incelendiğinde, biyokütle:reaktif=1:3 için ceviz kabuğundan 75-250 μm gözenek boyutlarına sahip gözenekli karbon köpüklerin üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca köpüğün yapısında 2-10 μm boyutlarında daha küçük gözenekler saptanmıştır.



Şekil 8.32. B:R=1:5 için ceviz kabuğundan üretilen a) RCT-%25 ve b) RCT-%25-A SEM görüntüleri (yüzey aktif madde etkisi).

Şekil 8.32 incelendiğinde, biyokütle:reaktif=1:5 için ceviz kabuğundan 75-450 µm gözenek boyutlarına sahip gözenekli karbon köpüklerin üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca köpüğün yapısında 5-20 µm boyutlarında daha küçük gözenekler görülmüştür.

8.4.4. XRD analizi

Reaktif oranı etkisi

Gözenekli malzemelerin kristal yapıları (amorf, kristal veya yarı kristal) hakkında bilgi edinmek için x-ışınları kırınım yöntemi kullanılmaktadır. Solvolitik sıvılaştırma reaksiyonunda sadece fenol kullanılarak üretilen reçine köpük ve aktive karbon köpüklerin x-ışını kırınım desenleri Şekil 8.33 ve 8.34’de verilmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde, reçine köpüklerin amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. XRD desenlerinde $26,31^\circ$, $25,69^\circ$ ve $44,28^\circ$ civarındaki 2θ değerlerinde konumlanan pikler (EK-4) hegzağonal karbonun (0 0 3), (0 0 2) ve (0 1 1) piklerini ifade etmektedir (Gamllen ve White, 1976; Lipson ve Stokes, 1942). Bunun yanı sıra $15,71^\circ$, $30,26^\circ$, $31,73^\circ$ ve $33,77^\circ$ civarındaki pikler ise ortorombik grafitin (0 0 1), (1 1 1), (0 0 2) ve (0 2 0) piklerine (EK-4) karşılık gelmektedir (Fayos, 1999). Hegzağonal grafit yapısı için $26,19^\circ$, $42,21^\circ$, $44,36^\circ$, $50,36^\circ$, $53,88^\circ$ ve $59,36^\circ$ civarında gözlenen piklerin (0 0 2), (0 1 0), (0 1 1), (0 1 2), (0 0 4) ve (0 1 3) piklerine (EK-4) ait olduğu bilinmektedir (Hull, 1926). Aktive edilen karbon köpüklerin kırınım desenlerinde 23° ve 43° civarında gözlenen pikler, düzensiz olarak yığılmış grafen tabakalarının (0 0 2) ve (1 0 0) piklerine karşılık gelmektedir (Li, vd., 2014; Wang, vd., 2012; Strano, vd., 2002). Ayrıca, genellikle tüm karbonlu malzemeler için, 10° - 30° aralığında gözlenen ve $\sim 2\theta=25^\circ$ ’de maksimum değeri olan (0 0 2) pikini ifade eden geniş band yığılmış grafitik bazal düzlemi (stacking of graphitic basal plane) göstermektedir (Apaydın-Varol ve Erülken, 2015; Girgis, vd., 2002; Lopez, vd., 2013; Tushar, vd., 2012; Zhang, vd., 2014). Karbon köpükler için “ d_{002} ” ve “ d_{100} ” değerleri Bragg yasası ve en şiddetli pikin 2θ değeri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bragg yasası;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8.1)$$

formülü ile ifade edilmektedir. Eşitlik 8.1’deki “d” terimi kristal faz içinde bulunan atomik düzlemler arasındaki uzaklıkları ifade etmektedir. “ λ ” terimi x-ışınının dalga boyunu (CuK α radyasyonu için $\lambda=0,15406$ nm olarak alınır) ve “n” terimi sabit bir tam sayıyı ifade etmektedir (Yargıç, 2011).

XRD analizi gerçekleştirilen reçine köpüklerde sadece 23° ve 31° civarında (0 0 2) kırınım pikleri gözlenmiştir. Reçine köpüklerin kırınım desenlerinde (1 0 0) pikinin

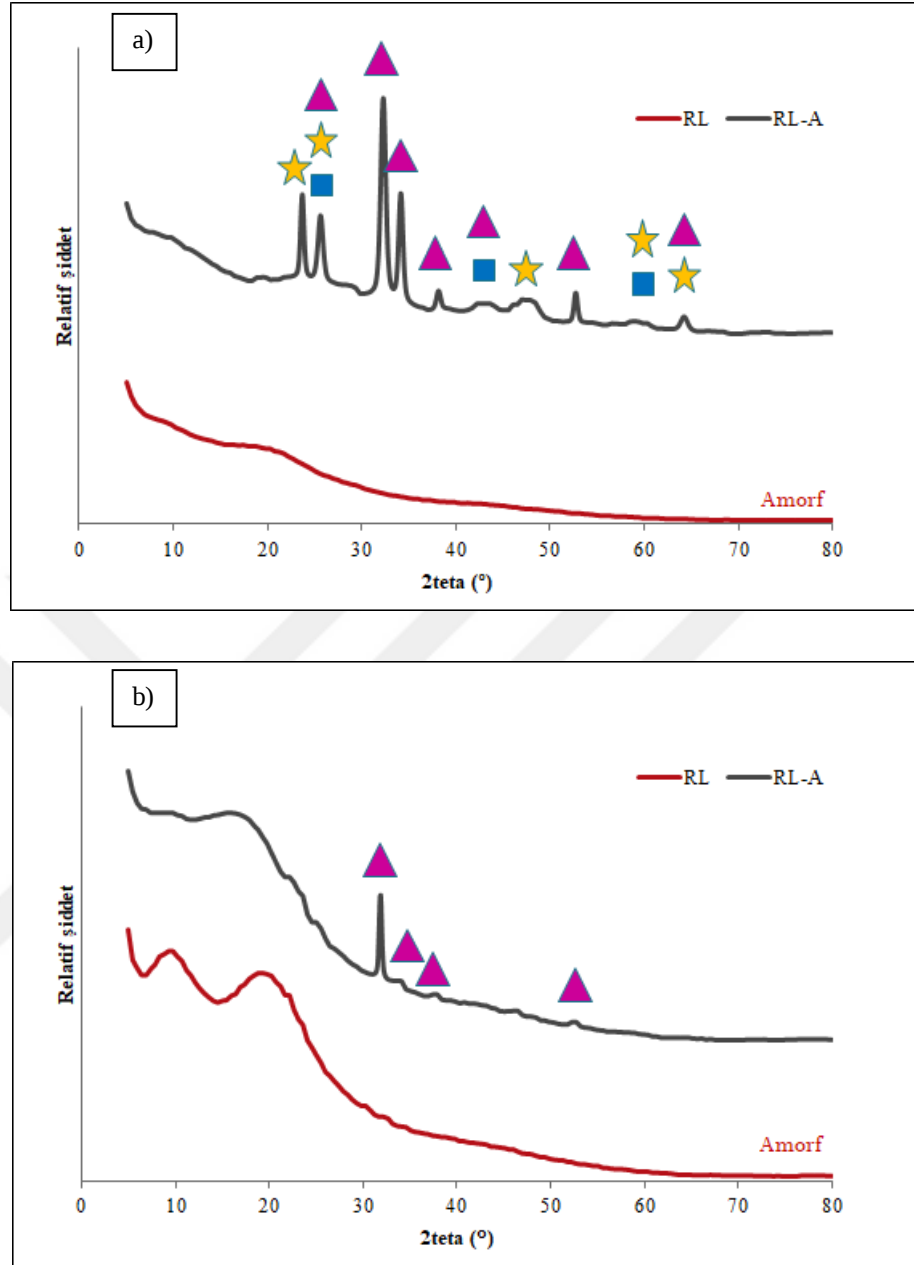
bulunmaması, bu köpüklerin kristal yapıda olmadığına göstergesidir. Çizelge 8.12 ve 8.13’de verilen d_{002} ve d_{100} değerleri incelendiğinde, biyokütle:fenol oranı 1:3 olduğunda 23° civarında elde edilen d_{002} değerlerinin 0,3754-0,3767 nm aralığında değiştiği gözlenmiştir. Bu değerler grafit için bulunan 0,3350 nm değerinden (Takagi, vd., 2004; Bansode, vd., 2003) daha yüksek olup, grafitize olmayan karbon yapısını ifade etmektedir (Wang, vd., 2012). Bununla birlikte, biyokütle:fenol oranı 1:3 yerine 1:5 olarak ayarlandığında 23° ’deki (0 0 2) ve 43° ’deki (1 0 0) kırınım pikleri saptanamamış, 31° ’deki (0 0 2) kırınım pikleri gözlenmiştir.

Şekil 8.33 incelendiğinde; ladin talaşından fenol kullanılarak elde edilen reçine köpüklerin yapısında her iki biyokütle:fenol oranı için pik oluşumu gözlenmemiştir. Biyokütle:fenol=1:3 oranı için aktive köpüğün XRD deseninde $30-37^\circ$ aralığında ortorombik grafit yapısını belirten pikler saptanmıştır. Ayrıca, 25° civarında ortorombik grafit, hegzagonal grafit ve hegzagonal karbona, 52° civarında ise ortorombik grafitte ait pikler gözlenmiştir. Biyokütle:fenol=1:5 oranı için aktive köpüğün yapısında ortorombik grafit (32°) piki saptanmıştır.

Çizelge 8.12. Ladin talaşından üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (reaktif oranı etkisi).

B:F oranı	2θ (002) (°)	d_{002} (nm)	2θ (100) (°)	d_{100} (nm)	Fazlar
1:3	23,68 ve 32,27	0,3754 ve 0,2772	42,23	0,2138	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon
1:5	31,90	0,2803	-	-	Ortorombik grafit

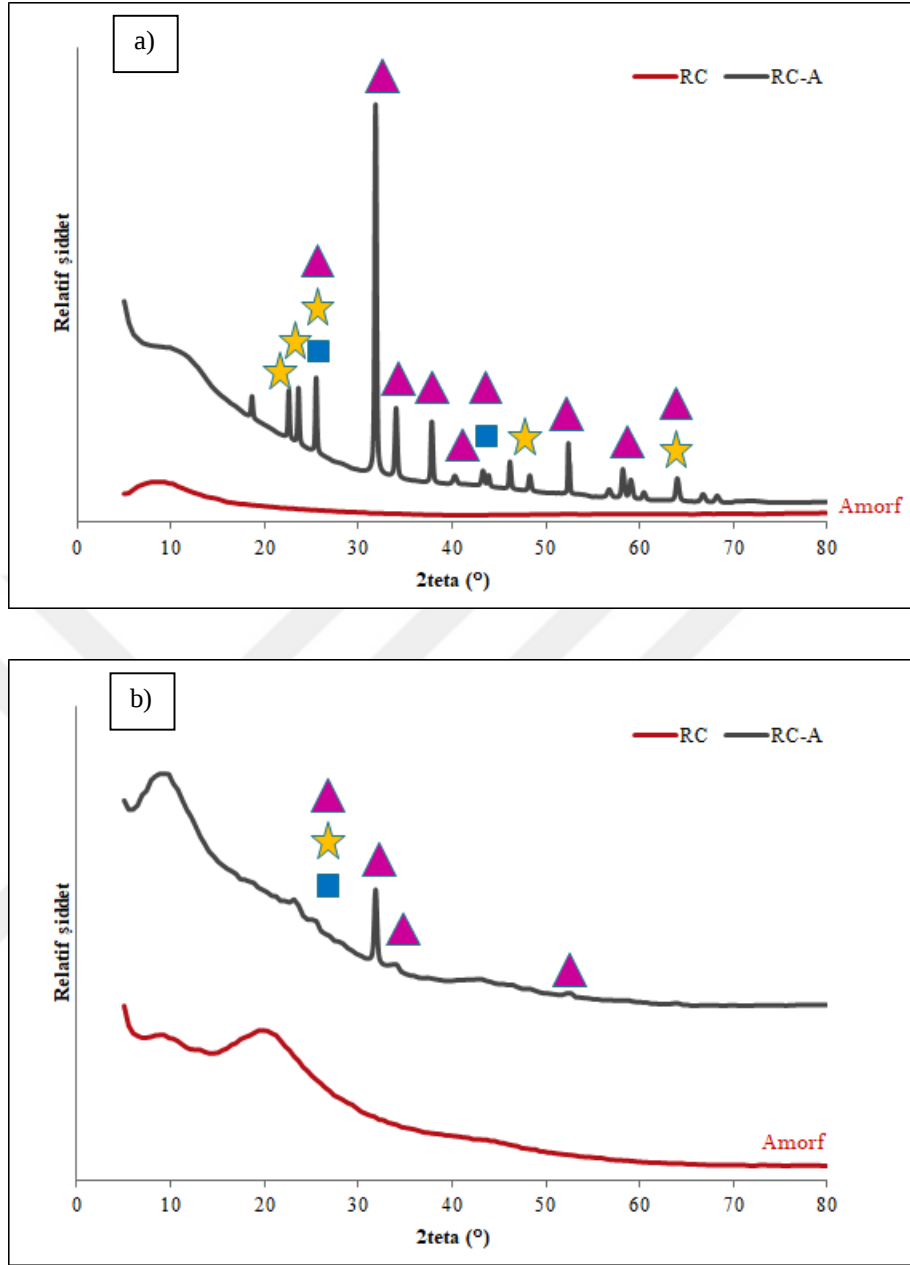
Ceviz kabuğundan fenol kullanılarak elde edilen reçine köpüklerin yapısında her iki biyokütle:fenol oranı için pik oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 8.34). Biyokütle:fenol=1:3 oranı için aktive köpüğün XRD deseninde 25° civarında ortorombik grafit, hegzagonal grafit ve hegzagonal karbona, $30-37^\circ$ aralığında ve 41° , 44° , 54° ve 58° civarında ortorombik grafitte ait pikler gözlenmiştir. Biyokütle:fenol oranı=1:5 için ise aktive köpüğün XRD deseninde, sadece 31° civarındaki ortorombik grafit yapısına ait pik belirmiştir.



Şekil 8.33. Ladin talaşı için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:F=1:3 ve b) B:F=1:5 (reaktif oranı etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).

Çizelge 8.13. Ceviz kabuğundan üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (reaktif oranı etkisi).

B:F oranı	2θ (002) (°)	d_{002} (nm)	2θ (100) (°)	d_{100} (nm)	Fazlar
1:3	23,60 ve 31,85	0,3767 ve 0,2807	43,28	0,2088	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon
1:5	31,84	0,2808	-	-	Ortorombik grafit



Şekil 8.34. Ceviz kabuğu için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:F=1:3 ve b) B:F=1:5 (reaktif oranı etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).

Farklı sıcaklıklarda karbonize edilmiş sıvılaştırılmış huş ağacı karbon köpükleri (Wang, vd., 2012) ve polietilen glikol katkılı sıvılaştırılmış karaçamdan elde edilen karbon köpüklerinin (Li, vd., 2014) XRD desenleri ile karşılaştırıldığında, tez çalışmasında sentezlenen karbon köpüklerin XRD desenlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

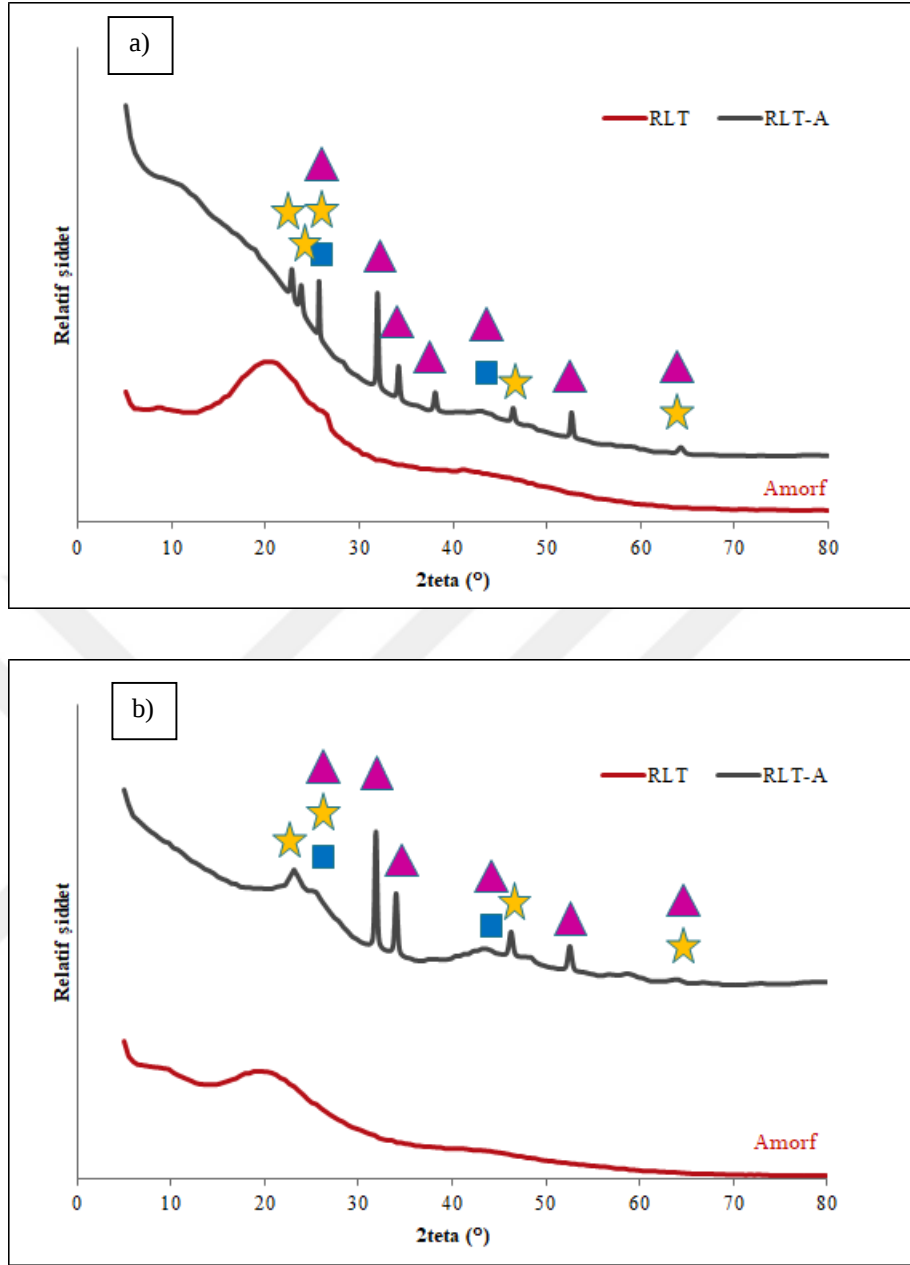
Reaktif türü etkisi

Reaktif olarak fenol yerine fenol+katran karışımı kullanılarak üretilen reçine köpük ve aktive karbon köpüklerin x-ışını kırınım desenleri Şekil 8.35 ve 8.36'da verilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde, reçine köpüklerin geleneksel solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile elde edilen reçine köpüklere benzer olarak amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 8.14 ve 8.15'de verilen d_{002} ve d_{100} değerleri incelendiğinde, biyokütle:reaktif oranı 1:3 olduğunda 23° civarında elde edilen d_{002} değerlerinin 0,3757-0,3911 nm aralığında değiştiği gözlenmiştir. Bu oran 1:5 olarak değiştirildiğinde, d_{002} değerlerinin 0,3839 nm civarında olduğu saptanmıştır. Bu değerler grafit için bulunan 0,3350 nm değerinden (Takagi, vd., 2004) daha yüksek olup, geleneksel solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile elde edilen reçine köpüklere benzer olarak grafitize olmayan karbon yapısını ifade etmektedir (Wang, vd., 2012). Bununla birlikte, sıvılaştırma işlemine eklenen reaktif (fenol+katran) miktarı arttırıldığında 23° 'deki (0 0 2), 43° 'deki (1 0 0) ve 31° 'deki (0 0 2) kırınım pikleri gözlenmiştir. Ceviz kabuğu için, 23° 'de elde edilen d_{002} değerlerinde artma olduğundan yapının daha düzensiz olduğu belirtilebilmektedir.

Şekil 8.35 incelendiğinde; ladin talaşından katran kullanılarak elde edilen reçine köpüklerin yapısında her iki biyokütle:reaktif oranı için pik oluşumu gözlenmemiştir. Aktive köpükler için ortorombik grafit yapısını belirten ve $30-37^\circ$ aralığında gözlenen piklerin her iki yapıda da korunduğu saptanmıştır. Ayrıca, 25° civarında hegzaonal grafit ve hegzaonal karbona, 54° civarında ise ortorombik grafitte ait pikler gözlenmiştir.

Çizelge 8.14. Ladin talaşından üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (katran etkisi).

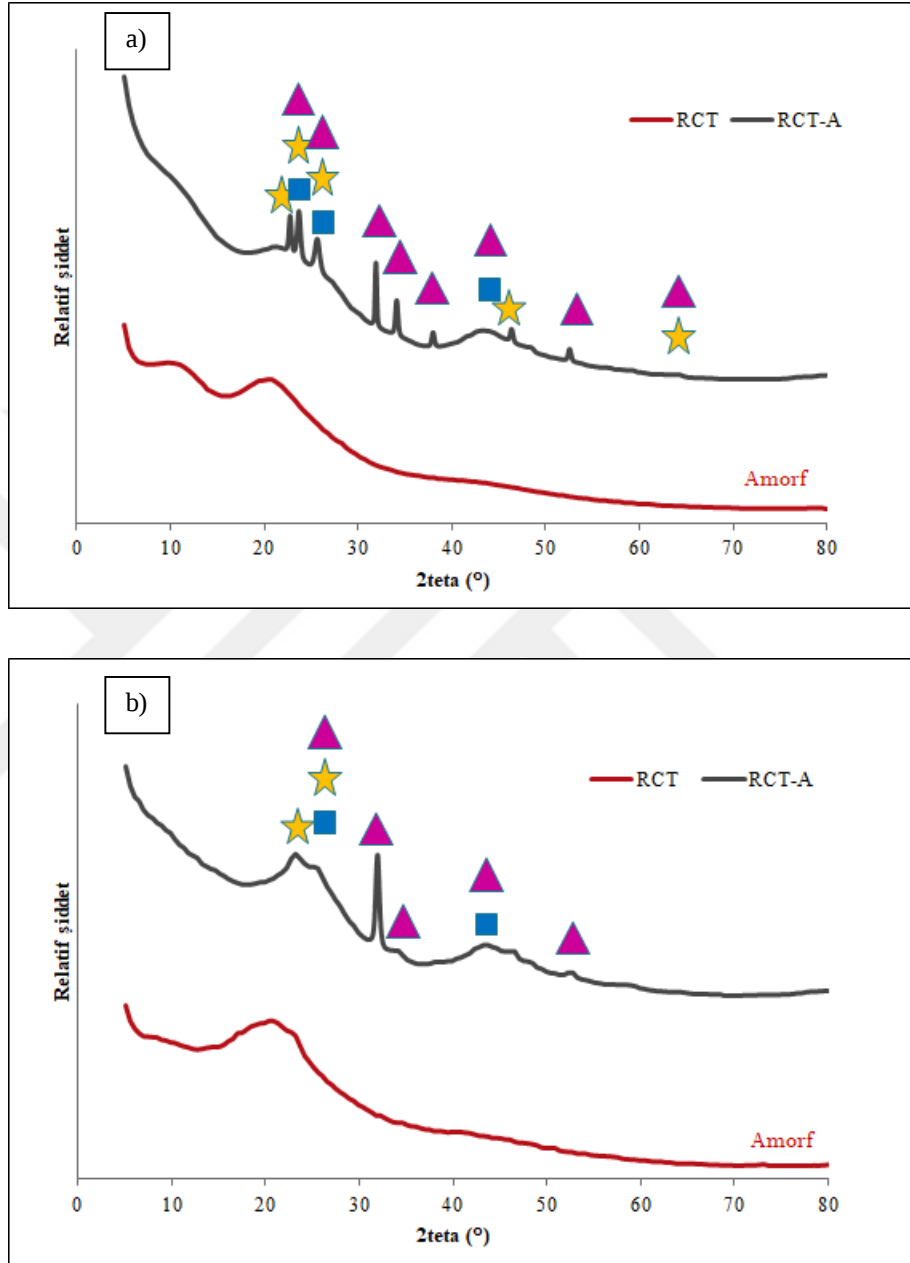
B:R oranı	2θ (002) (°)	d_{002} (nm)	2θ (100) (°)	d_{100} (nm)	Fazlar
1:3	22,72 ve 31,87	0,3911 ve 0,2806	43,05	0,2099	Ortorombik grafit Hegzaonal grafit Hegzaonal karbon
1:5	23,15 ve 31,90	0,3839 ve 0,2803	46,31	0,1959	Ortorombik grafit Hegzaonal grafit Hegzaonal karbon



Şekil 8.35. Ladin talaşı için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (katran etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).

Ceviz kabuğundan fenol+katran karışımı kullanılarak elde edilen reçine köpüklerin yapısında her iki biyokütle:reaktif oranı için pik oluşumu gözlenmezken, aktive köpüklerin yapılarında piklerin oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 8.36). Biyokütle:reaktif=1:3 oranı için aktive köpüğün XRD deseninde, 25° civarında ortorombik grafit ve hegzagonal karbona, 30-37° aralığında ve 54° civarında ortorombik

grafite ait pikler gözlenmiştir. Biyokütle:reaktif oranı=1:5 için ise aktive köpüğün XRD deseninde, sadece 31° civarındaki ortorombik grafit yapısına ait pik belirmiştir.



Şekil 8.36. Ceviz kabuğu için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (katran etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).

Çizelge 8.15. Ceviz kabuğundan üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (katran etkisi).

B:R oranı	2θ (002) (°)	d ₀₀₂ (nm)	2θ (100) (°)	d ₁₀₀ (nm)	Fazlar
1:3	23,66 ve 31,87	0,3757 ve 0,2806	43,55	0,2076	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon
1:5	23,15 ve 31,84	0,3839 ve 0,2808	43,66	0,2071	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon

Yüzey aktif madde etkisi

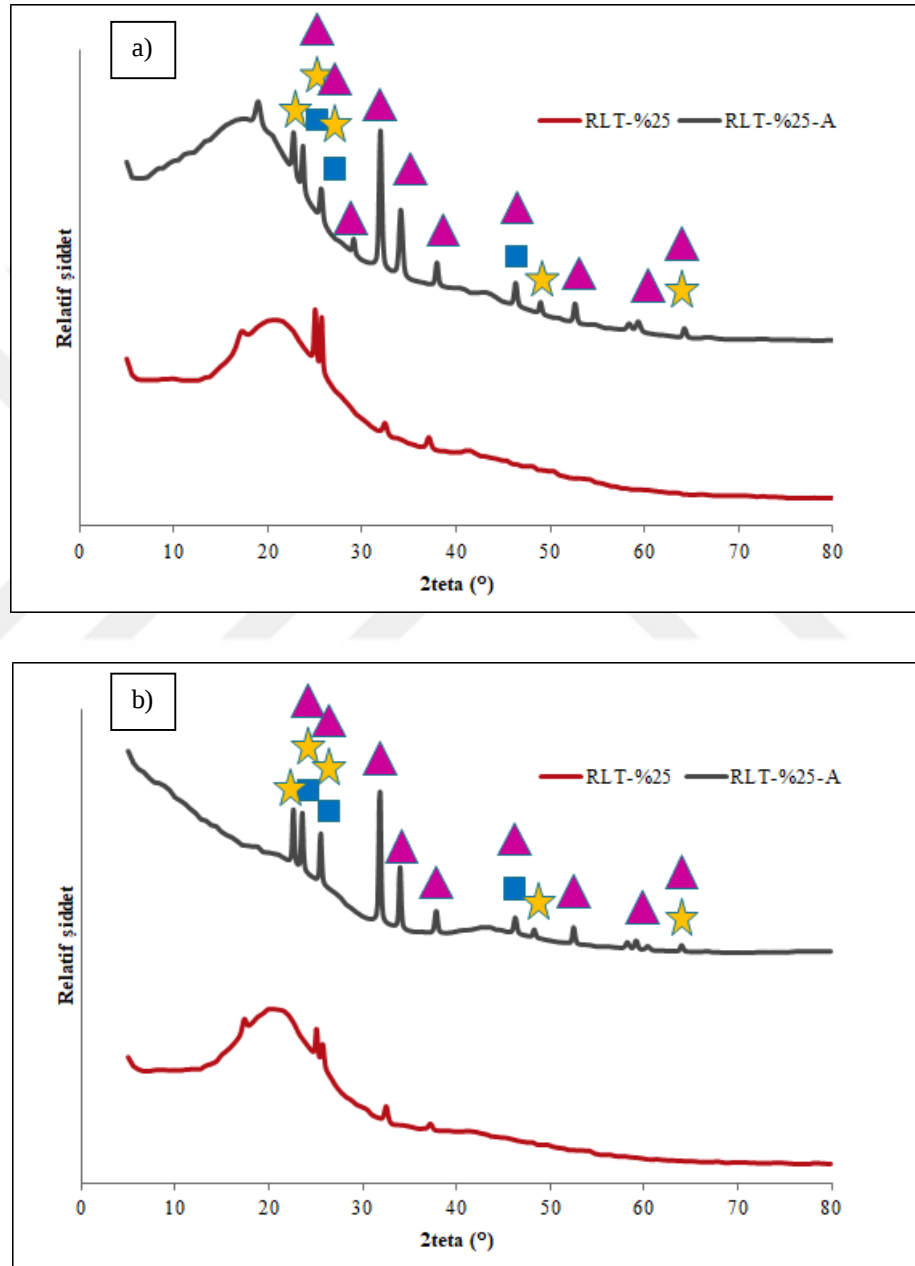
Yüzey aktif madde etkisinin incelenmesi amacıyla üretilen reçine köpüklerin x-ışını kırınım desenlerinde (1 0 0) pikinin bulunmaması, bu köpüklerin kristal yapıda olmadığını göstergesidir (Şekil 8.37 ve 8.38). Sentez ortamına eklenen yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında, reçine köpüklerin kırınım desenlerinde pik oluşumu gözlemlendiği, dolayısıyla kristal yapının oluşmaya başladığı saptanmıştır. Çizelge 8.16 ve 8.17’de verilen d₀₀₂ ve d₁₀₀ değerleri incelendiğinde, yüzey aktif madde miktarı %25 olarak arttırıldığında, biyokütle:reaktif oranı 1:3 için 23° civarında elde edilen d₀₀₂ değerlerinin 0,3909 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Biyokütle:reaktif oranı 1:5 için elde edilen d₀₀₂ değerlerinin ise 0,3921 nm olduğu görülmüştür. Bu değerlere göre, yüzey aktif madde miktarı değiştirildiğinde de grafitize olmayan karbon yapısının elde edildiği belirlenmiştir (d₀₀₂>0,3350 nm) (Wang, vd., 2012).

Çizelge 8.16. Ladin talaşından üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (yüzey aktif madde etkisi).

B:R oranı	2θ (002) (°)	d ₀₀₂ (nm)	2θ (100) (°)	d ₁₀₀ (nm)	Fazlar
1:3	22,73 ve 31,98	0,3909 ve 0,2796	46,36	0,1957	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon
1:5	22,66 ve 31,90	0,3921 ve 0,2803	46,28	0,1960	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon

Standart yüzey aktif madde miktarı için, biyokütle:reaktif oranı=1:5 olduğunda üretilen köpüklerin daha düzensiz yapıya sahip olduğu; yüzey aktif madde miktarının

artmasıyla bu durumun tersinin geçerli olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, her iki yüzey aktif madde miktarı ve her iki biyokütle:reaktif oranı için 23° 'deki (0 0 2), 43° 'deki (1 0 0) ve 31° 'deki (0 0 2) kırınım pikleri gözlenmiştir. Ayrıca, 23° 'de elde edilen d_{002} değerlerinde artma olduğu için yapının daha düzensiz olduğu belirtilebilmektedir.



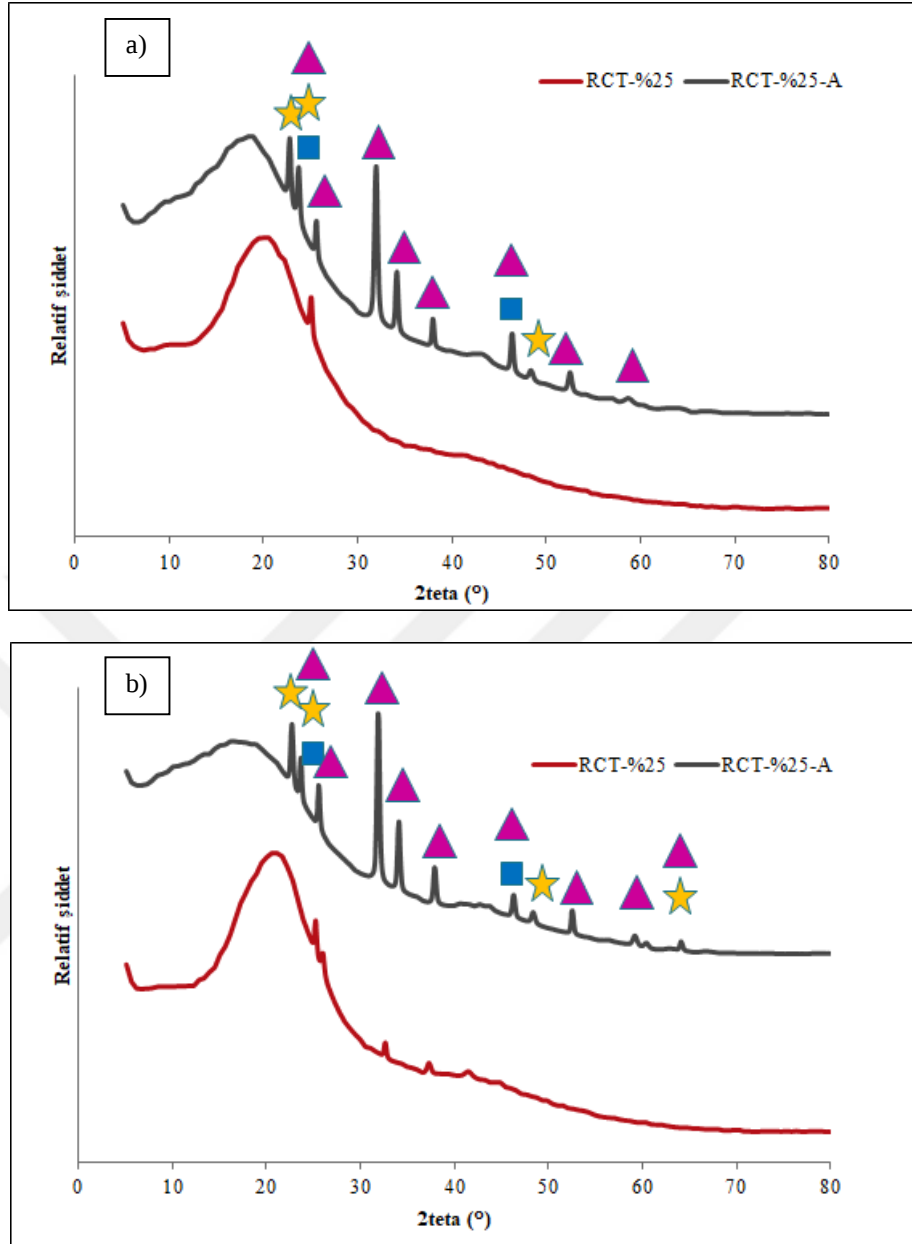
Şekil 8.37. Ladin talaşı için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (yüzey aktif madde etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).

Şekil 8.37 incelendiğinde; ladin talaşından %25 fazla yüzey aktif madde kullanılarak elde edilen reçine köpüklerin yapısında biyokütle:reaktif oranı=1:3 için 25,02°, 32,45° ve 37,11°'de, biyokütle:reaktif oranı=1:5 için ise 25,10°, 32,53° ve 37,27°'de pik oluşumu gözlenmiştir. Aktive köpükler için ortorombik grafit yapısını belirten ve 30-37° aralığında gözlenen piklerin bütün yapılarda korunduğu saptanmıştır. Ayrıca, 25° civarında hegzagonal grafit ve hegzagonal karbona, 54° civarında ise ortorombik grafitte ait pikler gözlenmiştir.

Ceviz kabuğundan %25 fazla yüzey aktif madde kullanılarak elde edilen reçine köpüklerin yapısında (Şekil 8.38); biyokütle:reaktif oranı=1:3 için sadece 24,95°'de, biyokütle:reaktif oranı=1:5 için ise 25,18°, 32,61° ve 37,27°'de pik oluşumu gözlenmiştir. Her iki biyokütle:reaktif oranı için aktive köpüklerin yapısında ortorombik grafit, hegzagonal grafit ve hegzagonal karbona ait pikler gözlenmiştir.

Çizelge 8.17. Ceviz kabuğundan üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD parametreleri (yüzey aktif madde etkisi).

B:R oranı	2θ (002) (°)	d₀₀₂ (nm)	2θ (100) (°)	d₁₀₀ (nm)	Fazlar
1:3	22,73 ve 31,90	0,3909 ve 0,2803	46,36	0,1957	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon
1:5	22,66 ve 31,82	0,3921 ve 0,2810	46,28	0,1960	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon



Şekil 8.38. Ceviz kabuğu için reçine köpük ve aktive köpük XRD desenleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (yüzey aktif madde etkisi), (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).

8.4.5. Azot sorpsiyon analizi

Reaktif oranı etkisi

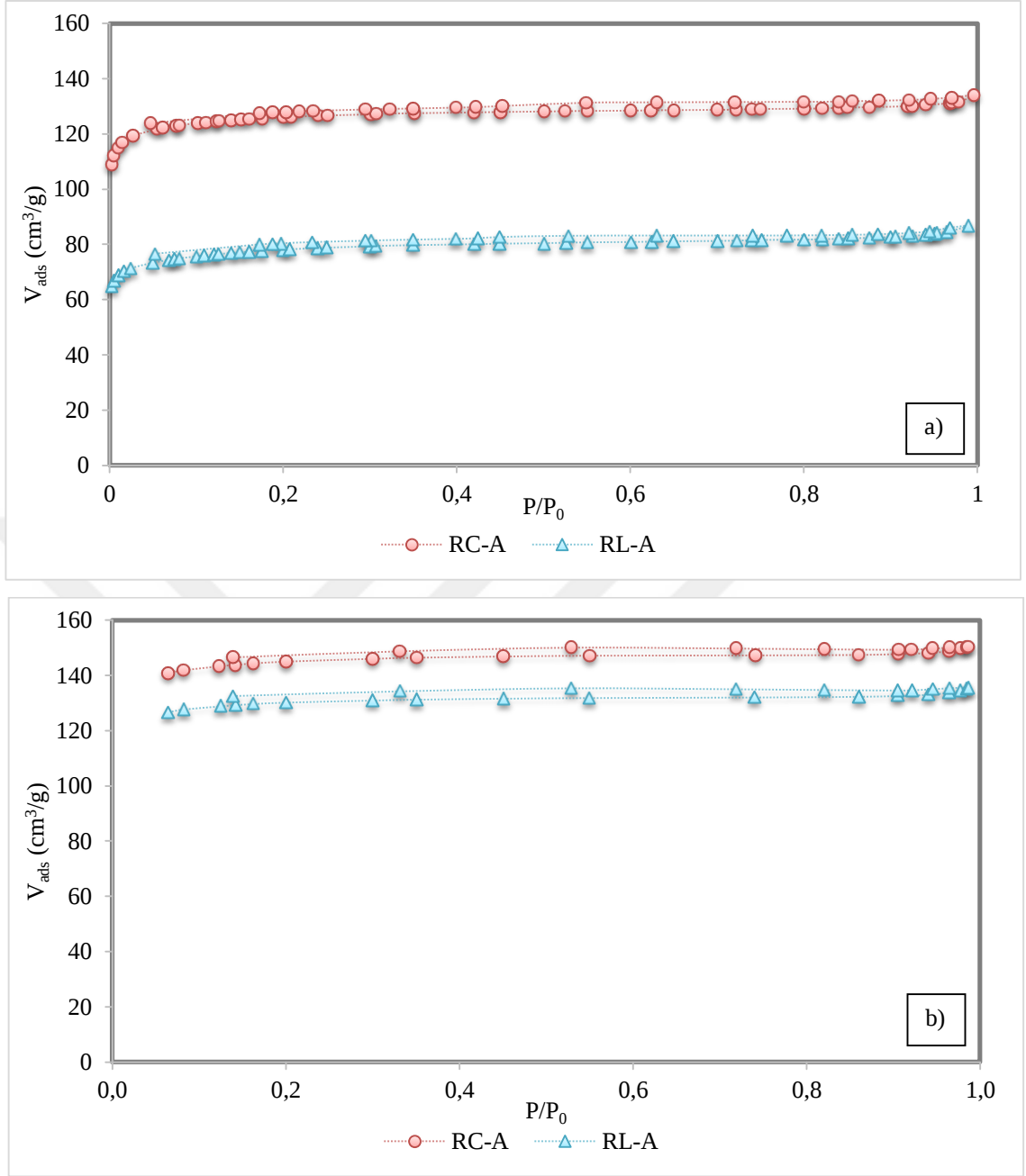
800 °C’de aktive edilen karbon köpüklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri Şekil 8.39’da gösterilmiştir. Karbon köpüklerin yapılarında mezo ve mikro gözenekler içeren katılara ait olan IV. tip izoterme sahip olduğu belirlenmiştir. İzotermelerin $P/P_0 < 0,1$ bağıl basıncında yavaş yavaş artmaya başlaması, karbon

köpüklerin bu bölgede mikro gözeneklere sahip olduğunu göstermiştir. İzotermelere göre, izotermelerdeki $0,01 < P/P_0 < 0,30$ aralığında adsorplanan hacimde artış gözlenmiştir. Bu artış ceviz kabuğundan üretilen RC-A karbon köpüğü için daha belirgindir. Bu durum, yapılarda düzenli mezo gözenek dağılımı olduğunu göstermektedir. Karbon köpükler için $P/P_0 > 0,9$ bölgesinde adsorplanan hacimde gözlenen artış, köpüklerin yapısında makro gözeneklilik bulunduğunu ifade etmektedir. Genel olarak adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinde oluşan histeris bölgesi, karbon köpüklerin yapısındaki gözenek şekillerinin homojen olmadığını göstermektedir. Karbon köpüklerin BET yüzey alanları çok noktalı BET metodu kullanılarak belirlenmiştir.

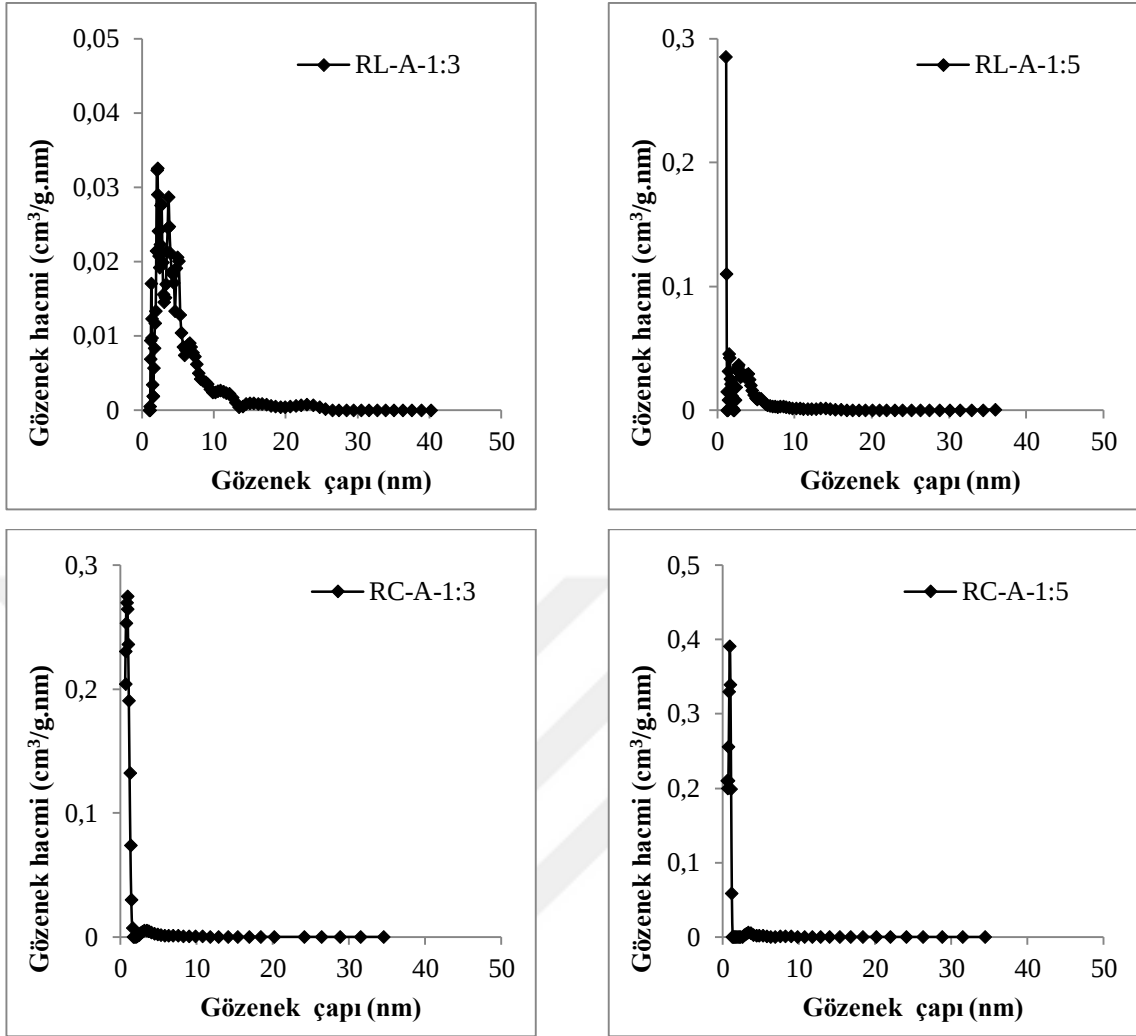
Her iki biyokütle:fenol (1:3 ve 1:5) oranları için en yüksek yüzey alanına ceviz kabuğundan elde edilen karbon köpüğün sahip olduğu bulunmuştur. Bu değerler, biyokütle:fenol 1:3 ve 1:5 için sırasıyla 386,75 ve 445,10 m²/g olarak elde edilmiştir. Karbon köpüklerin azot adsorpsiyon parametreleri Çizelge 8.18’de verilmiştir. Buna göre, sıvılaştırma işleminde eklenen fenol miktarı arttığında yani biyokütle:fenol oranı 1:5 olduğunda elde edilen karbon köpüklerin yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca ortalama gözenek çapı (nm) değerleri incelendiğinde (Şekil 8.40), köpüklerin yapısındaki gözeneklerin mezo yapıda oldukları belirlenmiştir. Sentez ortamına eklenen fenol miktarı arttırıldığında, yüzey alanının da artması ortalama gözenek boyutlarının küçülmesi ile doğrudan ilişkilidir.

Çizelge 8.18. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri (reaktif oranı etkisi).

B:F oranı	Köpük adı	S_{BET} (m²/g)	V_{toplam} (cm³/g)	V_{mikro} (cm³/g)	V_{mezo} (cm³/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
1:3	RL-A	370,39	0,2700	0,1622	0,1078	2,41
	RC-A	386,75	0,1849	0,1714	0,0135	2,55
1:5	RL-A	399,15	0,3198	0,2198	0,1000	2,49
	RC-A	445,10	0,1961	0,1854	0,0107	2,07



Şekil 8.39. Karbon köpüklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi: a) B:F=1:3 ve b) B:F=1:5 (reaktif oranı etkisi).



Şekil 8.40. Karbon köpüklerin gözenek boyut dağılımı grafikleri (reaktif oranı etkisi).

Şekil 8.39’da verilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin düşük basınçlara ulaşana kadar birleşmediği görülmüştür. Bu olgu düşük-basınç histerisizi olarak tanımlanmakta ve karbon köpüklerin eşsiz hücre gözenek yapısıyla ilişkilendirilmektedir (Gregg ve Sing, 1982). Hücreler arasındaki tabakalar çok ince ve kırılgan olup, basınç yükseldiğinde geri döndürülemez bir deformasyon oluşarak düşük-basınç histerisizine yol açmaktadır. Biçim bozulması tamamen esnek olmadığı için, desorpsiyon işlemi sırasında sıcaklık yükseltilmezse bazı moleküller tutulmaya başlar, ardından yavaşça uzaklaşırlar veya hiç uzaklaşamazlar (Wang, vd., 2012).

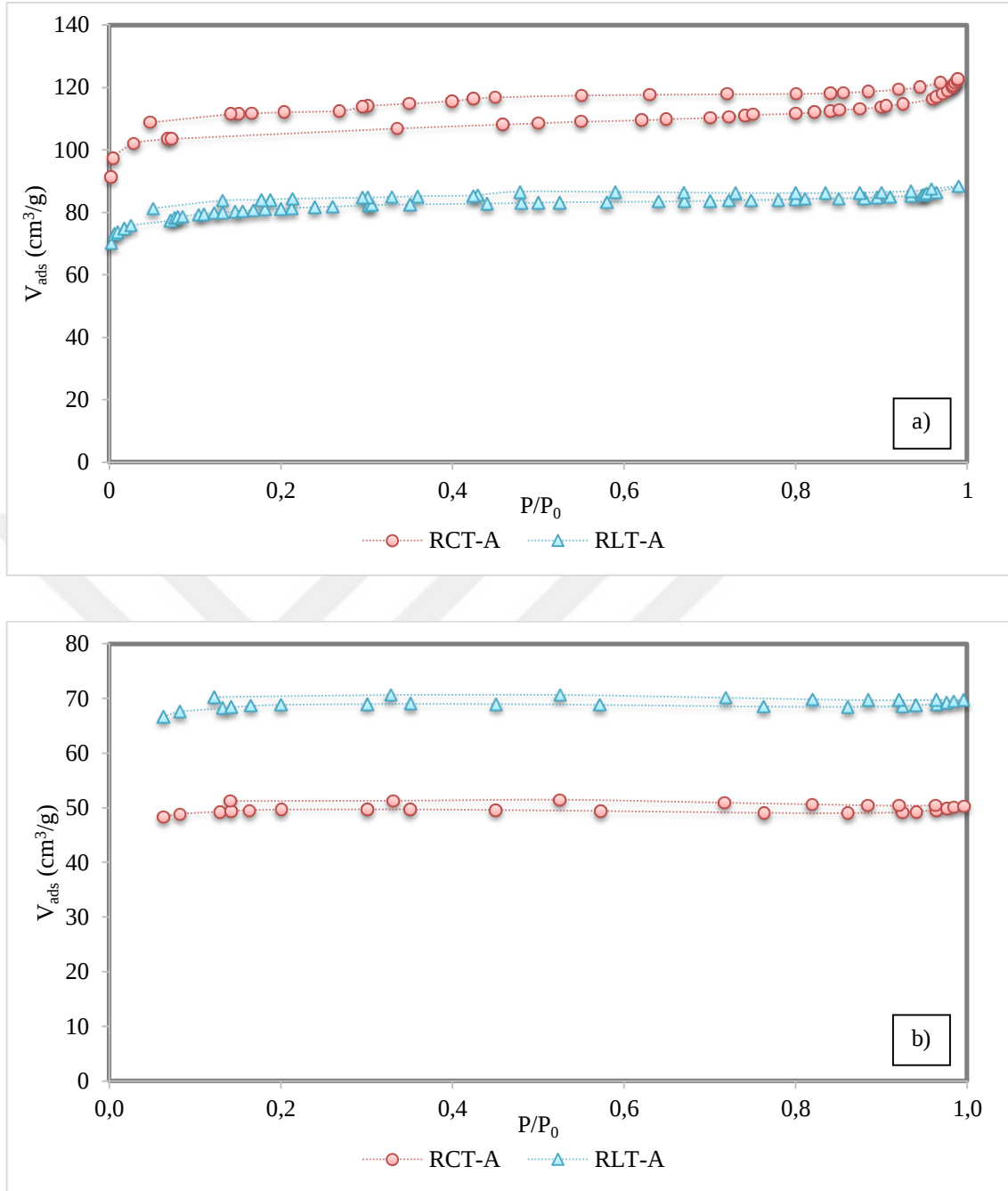
Reaktif türü etkisi

Sentez ortamına fenol ile birlikte katran eklendiğinde üretilen ve 800 °C’de aktive edilen karbon köpüklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.41’de gösterilmiştir. Bu yöntemle elde edilen karbon köpüklerin geleneksel yöntem ile üretilen köpüklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine benzer eğilimler gösterdiği belirlenmiştir. Yapılarındaki heterojen gözenek şekillerinden kaynaklanan histeris bölgesi izotermiye açıkça görülmektedir. Biyokütle:reaktif oranı 1:3 ve 1:5 olacak şekilde sentez gerçekleştirildiğinde en yüksek yüzey alanına sırasıyla ceviz kabuğu ve ladin talaşından elde edilen karbon köpüklerin sahip olduğu bulunmuştur.

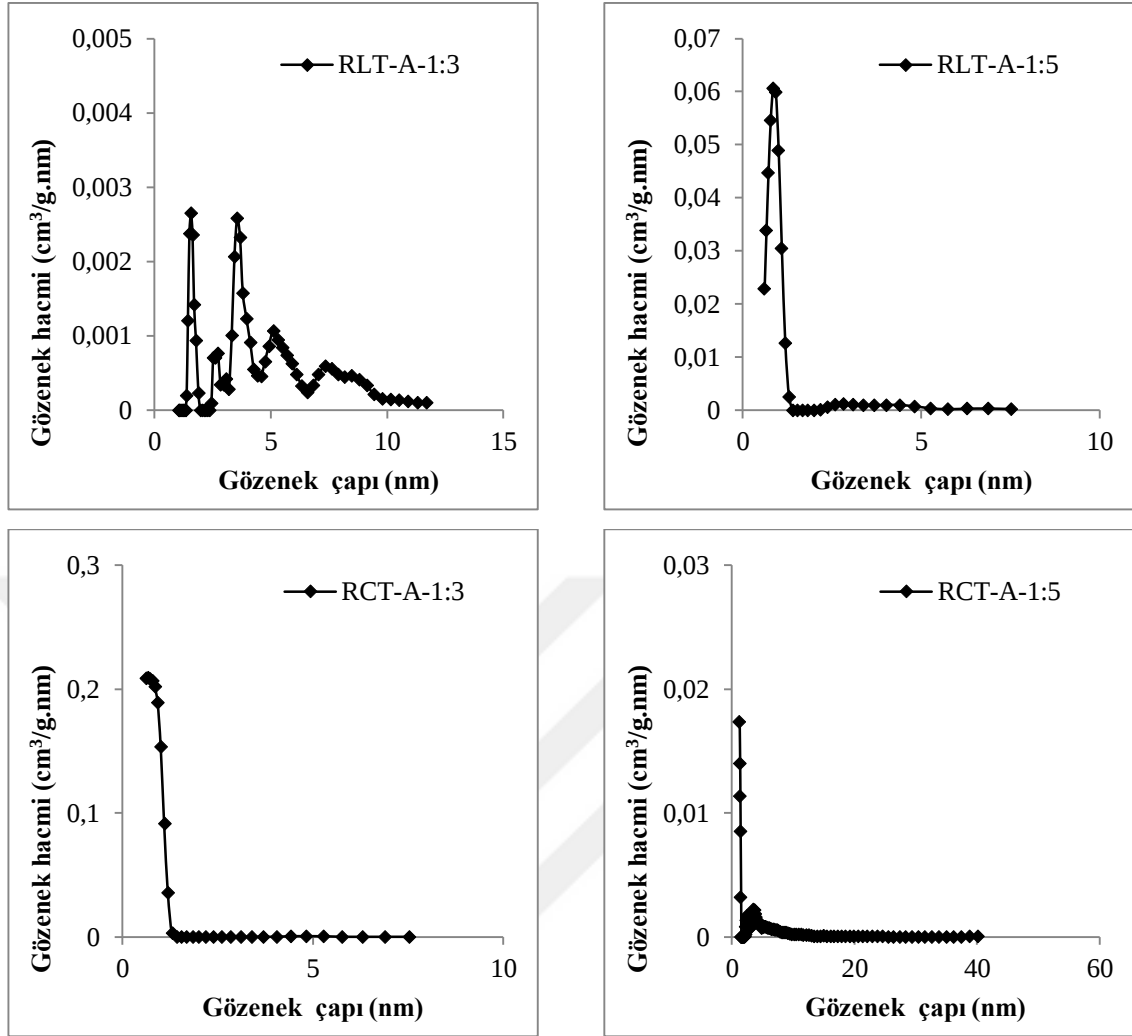
Çizelge 8.19. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri (katran etkisi).

B:R oranı	Köpük adı	S_{BET} (m²/g)	V_{toplam} (cm³/g)	V_{mikro} (cm³/g)	V_{mezo} (cm³/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
1:3	RLT-A	241,28	0,0674	0,0624	0,050	3,53
	RCT-A	332,12	0,1236	0,1229	0,0007	3,44
1:5	RLT-A	209,75	0,0299	0,0264	0,0035	5,08
	RCT-A	151,08	0,0149	0,0077	0,0072	5,90

Çizelge 8.18 ve 8.19’da verilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi parametreleri incelendiğinde, solvolitik sıvılaştırma işlemine fenolün yanı sıra katran eklendiğinde yüzey alanının azaldığı gözlenmiştir. Sentez sırasında fenol+katran karışımı kullanılırken, reaktif oranı artırıldığında yapıya eklenen katran miktarı da artmıştır. Bu durum, daha düşük yüzey alanlı karbon köpüklerin elde edilmesine neden olmuştur. Gözenek boyut dağılımı grafikleri (Şekil 8.42) incelendiğinde, üretilen köpüklerin mezogözenekli olduğu belirlenmiştir.



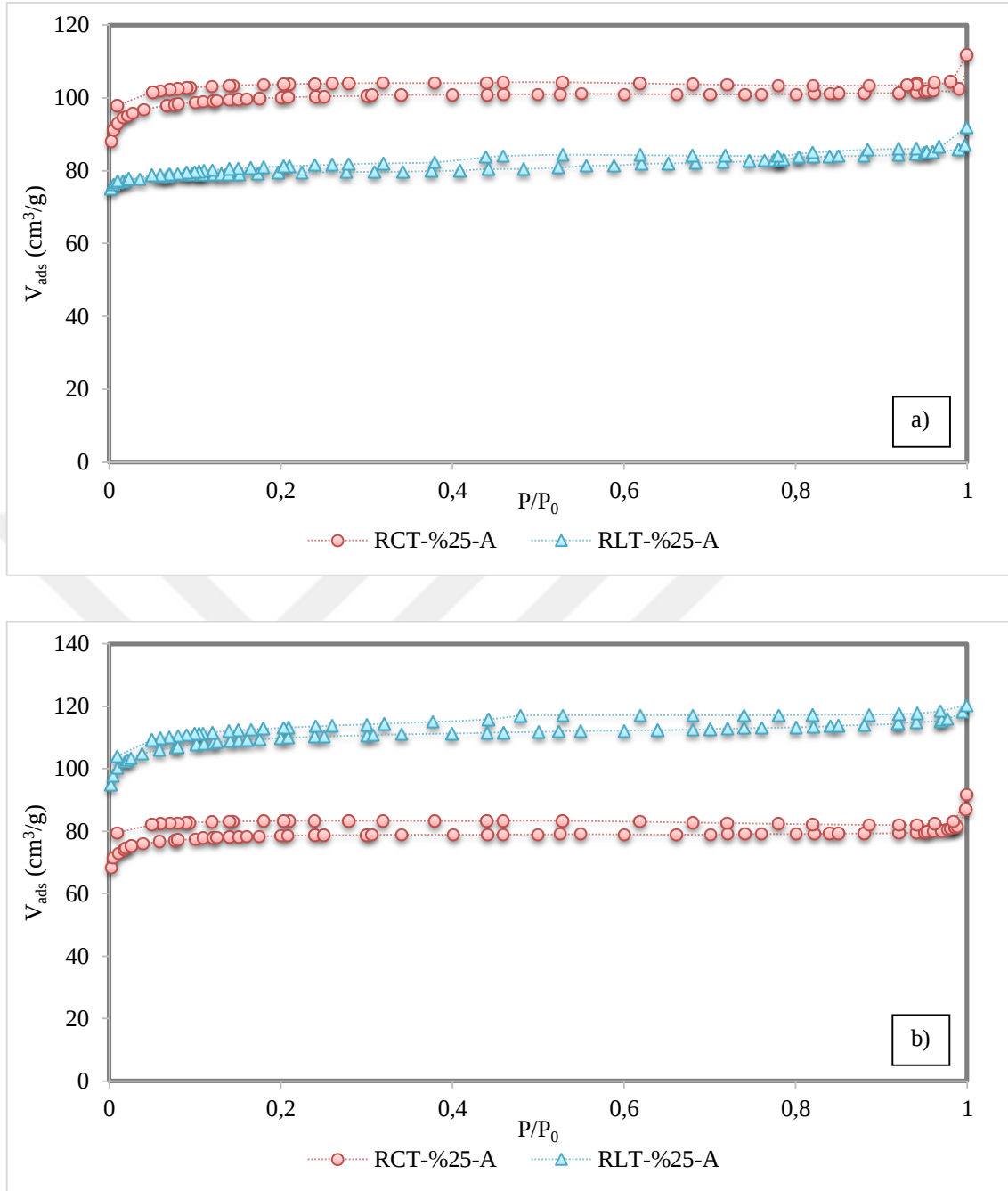
Şekil 8.41. Karbon köpüklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri: a) B:R=1:3 ve b) B:R=1:5 (katran etkisi).



Şekil 8.42. Karbon köpüklerin gözenek boyut dağılımı grafikleri (katran etkisi).

Yüzey aktif madde etkisi

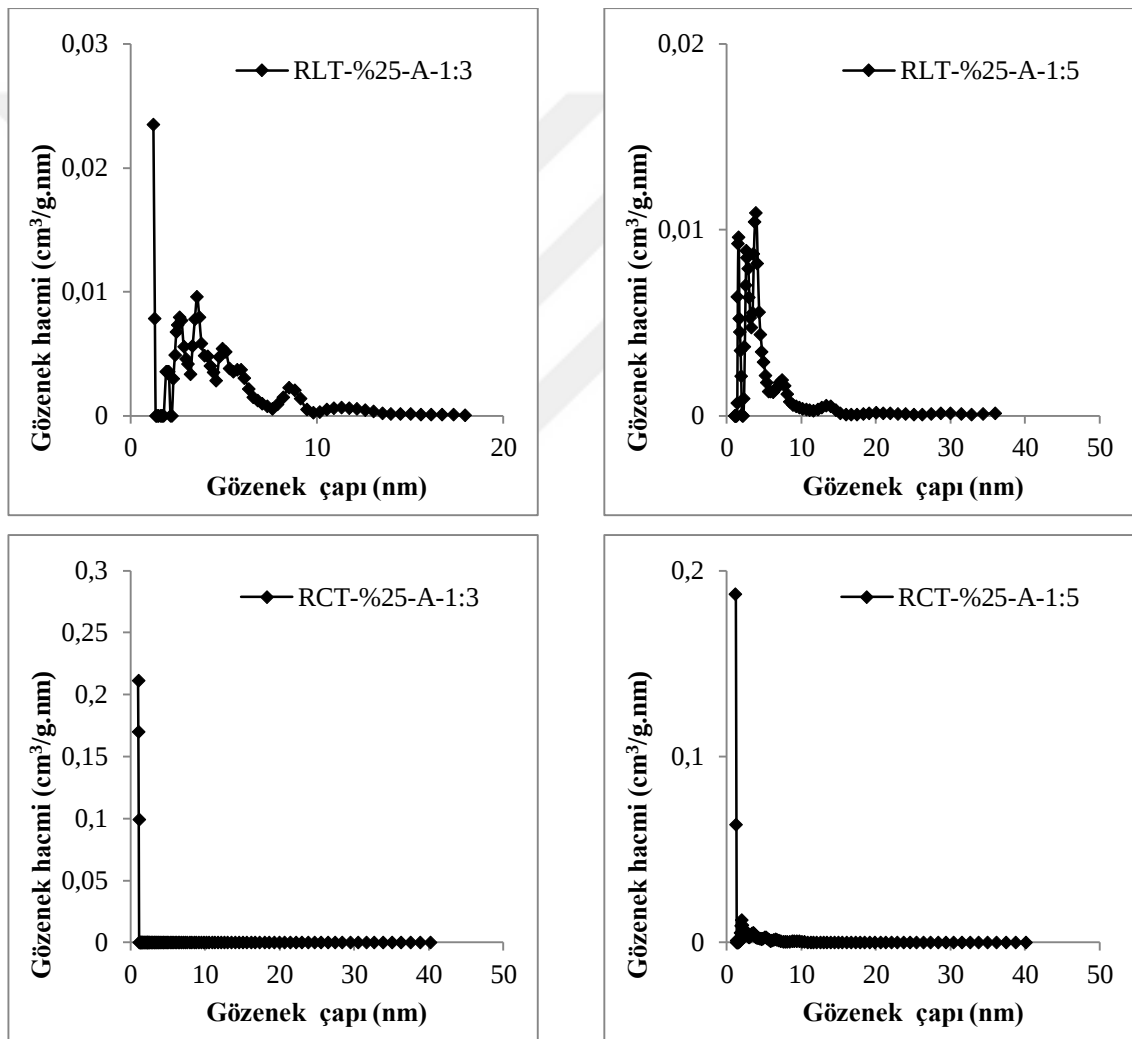
Yüzey aktif madde etkisinin incelenmesi amacıyla, 800 °C’de aktive edilen karbon köpüklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.43’de gösterilmiştir. Karbon köpüklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizine göre belirlenen parametreleri Çizelge 8.20’de verilmiştir. Katranın kullanıldığı sentezlerde, reaktif oranı arttırıldığında yapıya eklenen katran miktarı da artmış olup, daha düşük yüzey alanlı karbon köpükler elde edilmiştir (Çizelge 8.19). Her iki biyokütle:reaktif (1:3 ve 1:5) oranları için yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında yüzey alanlarının arttığı bulunmuştur. En yüksek yüzey alanına sahip karbon köpükler biyokütle:reaktif oranı 1:3 ve 1:5 için sırasıyla 449,63 ve 336,91 m²/g olarak elde edilmiştir. Üretilen köpüklerin mezo gözenek yapısına sahip olduğu gözenek boyut dağılımı grafikleri ile gösterilmiştir (Şekil 8.44).



Şekil 8.43. Karbon köpüklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri: a) $R=1:3$ ve b) $B:R=1:5$ (yüzey aktif madde etkisi).

Çizelge 8.20. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile katran kullanılarak üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri (yüzey aktif madde etkisi).

B:R oranı	Köpük adı	S_{BET} (m^2/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
1:3	RLT-%25-A	336,04	0,1319	0,1059	0,0260	3,05
	RCT-%25-A	449,63	0,1654	0,1645	0,0009	2,22
1:5	RLT-%25-A	336,91	0,1188	0,0914	0,0274	3,46
	RCT-%25-A	239,89	0,1087	0,0905	0,0182	2,72



Şekil 8.44. Karbon köpüklerin gözenek boyut dağılımı grafikleri (yüzey aktif madde etkisi).

Literatürde karaçam talaşı ve huş ağacı talaşının solvolitik sıvılaştırılması sonucu elde edilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Buna göre, sıvılaştırma yöntemi ile üretilen köpüklerin yüzey alanlarının 225-1918 m²/g, toplam gözenek hacimlerinin 0,15-0,93 cm³/g ve ortalama gözenek çapı değerlerinin 1,93-2,60 nm aralıklarında olduğu belirtilmiştir (Li, vd., 2014; Liu, vd., 2013; Wang, vd., 2012). Tez çalışması kapsamında üretilen köpüklerin yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

8.4.6. Basma dayanımı, yoğunluk ve porozite ölçümü

Reaktif oranı etkisi

Sert karbon köpüklerin mekanik özellikleri yoğunlukları ile yakından ilişkilidir (Septevani, vd., 2015). Dayanım testi, malzemenin iki tabaka arasında sıkıştırılması ile malzemenin dayanabileceği basıncı saptamak amacıyla yapılır ve bir maddenin kırılmaya karşı dayanabildiği maksimum kuvvet miktarının yüzey alanına oranı olarak ifade edilir (Baran, 2008; Sertakar, 2008). Reaktif oranı etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen ve iki farklı biyokütle:fenol oranında üretilen karbon köpüklerin dayanım testi sonuçları ve yoğunluk değerleri Çizelge 8.21’de verilmiştir. Baskı dayanımları karşılaştırıldığında mekanik özelliklerde meydana gelen azalmanın nedeni olarak polimer içindeki düşük çapraz bağlanma, geniş hücre boyutu ve dolayısıyla zayıf hücre duvarları gösterilebilmektedir (Septevani, vd., 2015).

Çizelge 8.21. Karbon köpüklerin basma dayanım, yoğunluk ve porozite değerleri (reaktif oranı etkisi).

B:F oranı	Köpük adı	Dayanım (MPa)	Yığın yoğunluk (g/cm ³)	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)
1:3	RL-A	0,295	0,0561	1,1998	95,32
	RC-A	0,304	0,0548	1,1161	95,09
1:5	RL-A	0,225	0,0264	0,9508	97,22
	RC-A	0,264	0,0243	1,0151	97,61

Çizelge 8.22. Literatürdeki karbon köpüklerin basma dayanımları.

Hammadde	Köpük Adı	Dayanım (MPa)	Kaynak
Termoset polimer	RVC	0,76	(Wang, vd., 2006)
Poliüretan köpük	PPG400	0,101	(Mahmood, vd., 2015)
	DKL50-PPG40050	0,216	
	Sucrose polyol	0,327	
	DKL50-Sucrose	0,374	
	DKL50-PO5050	0,515	
Odun katranı esaslı fenolik köpük (Yüzey aktif madde%2, HMTA%2,5)	3	1,08	(Dos-Santos, vd., 2010)
Mısır yaprağı ve sapı esaslı poliüretan köpük	PU foam	0,140-0,188	(Hu ve Li, 2014)
Polimerik köpük-fenolik reçine	Phenolic/PU foam	0,05-0,23	(Manocha, vd., 2010)
Mimoza kabuğu tannin ekstraktı	CF-EG	3,6-6,9	(Jana, vd., 2014)
Polimer köpük	ECF	0,010	(Chen, vd., 2013)
Sıvılaştırılmış odun-esaslı resol reçinesinden fenolik köpük	-	0,096-0,212	(Lee, vd., 2002b)
Sıvılaştırılmış odun-esaslı resol reçinesi/ geleneksel fenolik resol reçinesi karışımından fenolik köpük	-	0,025-0,160	
Geleneksel resol reçinesinden fenolik köpük	-	0,049	

Karbon köpüklerin yığın yoğunlukları literatürde yer alan çalışmalar (Li, vd., 2014; Rios, vd., 2006) ile uyum göstermektedir. Literatürde, karaçam talaşının solvolitik sıvılaştırılması ile elde edilen karbon köpüklerin yığın yoğunlukları 0,020-0,035 g/cm³ (Li, vd., 2014) ve huş ağacı talaşından üretilenlerin yığın yoğunlukları ise 0,0210-0,0229 g/cm³ (Wang, vd., 2012) aralığında değişmektedir. Karbon köpüklerin yığın yoğunluklarının düşük olması, yapılarındaki bağdoku, boğum noktası ve hücreler arası tabakalarda var olan mikro ve mezo gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Gerçek ve yığın

yoğunluk değerleri incelendiğinde; sentez ortamına eklenen fenol miktarı arttıkça köpüklerin yoğunluk değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile katran kullanılmadan üretilen karbon köpüklerin basma dayanımları 0,22-0,30 MPa aralığında değişmektedir. Bu değerler geleneksel fenolik köpüklerin basma dayanımları (0,14-0,62 MPa) ile karşılaştırıldığında literatür ile uyum içindedir (Dos-Santos, vd., 2010). Literatürdeki farklı hammaddeler kullanılarak üretilen karbon köpüklerin basma dayanım değerleri Çizelge 8.22’de verilmiştir.

Reaktif türü etkisi

Solvolitik sıvılaştırma işleminde reaktif olarak fenol+katran karışımı kullanıldığında üretilen köpüklerin yığın yoğunlukları, helyum gaz piknometresi ile ölçülen gerçek yoğunlukları ve basma dayanımları Çizelge 8.23’de verilmiştir. Çizelge 8.21’de yer alan geleneksel yöntemle üretilen karbon köpüklerin özellikleri ile karşılaştırıldığında, sentez ortamına eklenen katranın polimerik yapısı nedeniyle üretilen karbon köpüklerin yığın yoğunluklarının ve gerçek yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir. Köpüklerin yoğunluklarında meydana gelen artış, yüzey alanı ve porozite değerlerinin azalması ile doğrudan ilişkilidir. Reaktif olarak fenol+katran karışımı kullanıldığında porozite değerlerinde %5,97-26,92 aralığında azalma gözlenmiştir.

Çizelge 8.23. Karbon köpüklerin basma dayanım, yoğunluk ve porozite değerleri (katran etkisi).

B:R oranı	Köpük adı	Dayanım (MPa)	Yığın yoğunluk (g/cm³)	Gerçek yoğunluk (g/cm³)	Porozite (%)
1:3	RLT-A	0,397	0,2854	1,4145	79,82
	RCT-A	0,354	0,1681	1,5871	89,41
1:5	RLT-A	1,080	0,4124	1,4243	71,05
	RCT-A	1,179	0,3672	1,5871	76,86

Baskı dayanımları karşılaştırıldığında, geleneksel yöntem ile üretilen karbon köpüklerin basma dayanımları 0,22-0,30 MPa aralığında değişmekte iken (Çizelge 8.21), fenol yerine fenol+katran karışımı kullanıldığında üretilen karbon köpüklerin basma dayanımlarının biyokütle:reaktif oranı=1:3 için 0,354-0,397 MPa aralığında değiştiği bulunmuştur. Biyokütle:reaktif oranı=1:5 olduğunda basma dayanımı değerlerinin 1,080-

1,179 MPa aralığına yükseldiği belirlenmiştir. Elde edilen basma dayanım değerlerine göre, katran kullanıldığında geleneksel fenolik köpüklerden daha dayanıklı (>0,62 MPa) köpükler üretildiği belirlenmiştir (Dos-Santos, vd., 2010).

Yüzey aktif madde etkisi

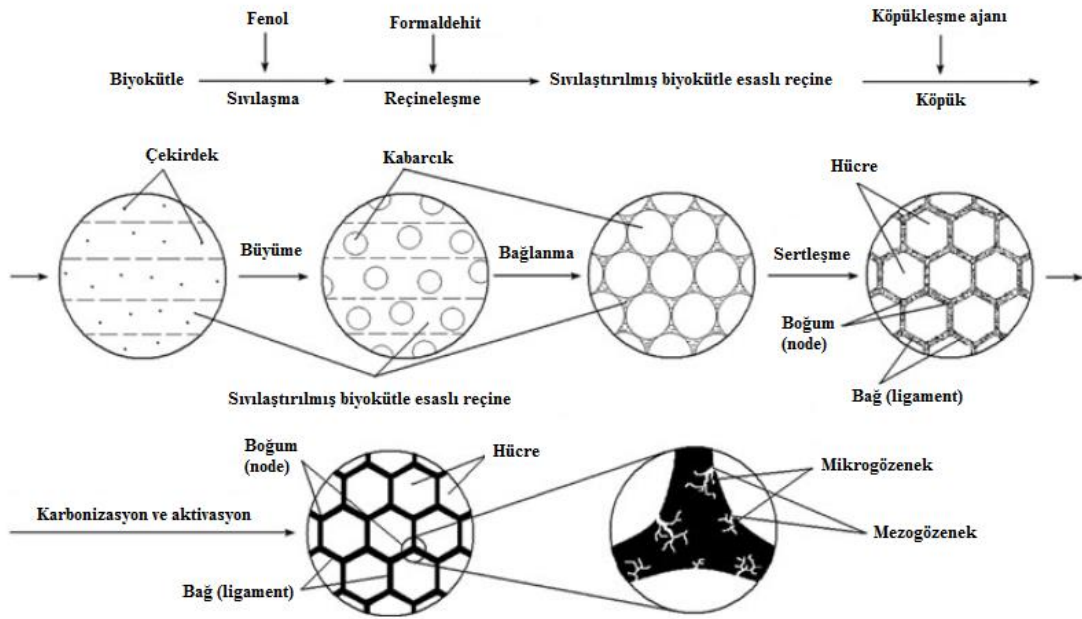
Çizelge 8.24’de yüzey aktif madde etkisinin incelendiği karbon köpüklerin basma dayanımları, yığın ve gerçek yoğunlukları verilmiştir. Reaktif olarak fenol+katran kullanıldığında ve reaktif miktarı arttırıldığında üretilen karbon köpüklerin yığın ve gerçek yoğunluklarının arttığı (Çizelge 8.23), yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında ise üretilen karbon köpüklerin yığın ve gerçek yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir. Karbon köpük yoğunluklarının azalması yüzey alanlarının artması ile doğru orantılıdır. Köpüklerin %porozite değerlerinde %4,19-32,86 aralığında artış gözlenmiştir. Solvolitik sıvılaştırma yönteminde katran kullanıldığında ve standart yüzey aktif madde miktarı eklenerek üretilen karbon köpüklerin basma dayanımlarının 0,354-1,179 MPa aralığında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 8.23). Yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında ise, köpüklerin basma dayanımlarının 0,227-0,659 MPa aralığına düştüğü belirlenmiştir. Elde edilen basma dayanım değerlerine göre, katran kullanıldığında geleneksel fenolik köpüklerden daha dayanıklı köpükler üretildiği, yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında ise gözenekliliğin artmasına bağlı olarak dayanımı daha az olan köpükler üretildiği görülmüştür.

Çizelge 8.24. Karbon köpüklerin basma dayanım, yoğunluk ve porozite değerleri (yüzey aktif madde etkisi).

B:R oranı	Köpük adı	Dayanım (MPa)	Yığın yoğunluk (g/cm³)	Gerçek yoğunluk (g/cm³)	Porozite (%)
1:3	RLT-%25-A	0,302	0,0667	1,3352	95,00
	RCT-%25-A	0,325	0,0845	1,2360	93,16
1:5	RLT-%25-A	0,227	0,0787	1,4060	94,40
	RCT-%25-A	0,659	0,1239	1,5773	92,14

8.5. Solvolitik Sıvılaştırma Yöntemi ile Karbon Köpük Üretimi Mekanizma Analizi

Biyokütlenin solvolitik sıvılaştırılması ile karbon köpük üretimine ilişkin Wang vd. (2012) tarafından geliştirilen mekanizma Şekil 8.45’de verilmiştir. Buna göre, ilk basamakta asidik koşullarda fenol ile biyokütle sıvılaştırılır ve bazik koşullarda sıvılaştırılmış biyokütle ve formaldehitten sıvılaştırılmış biyokütle reçinesi hazırlanır. Daha sonra, sıvılaştırılmış biyokütle ve köpükleşme ajanı iyice karıştırılır, böylece reçine matrisi içinde çok sayıda köpükleşme ajanı çekirdeği oluşması sağlanır. Çekirdekler büyür ve matris ısıtıldıkça birbirleriyle bağlantılar oluşmaya başlar. Reçine sertleştirildiğinde, çok sayıda düzensiz beşgen veya altıgen hücreler oluşur. Bir sonraki adımda, sıvılaştırılmış biyokütle esaslı reçine köpük düşük sıcaklıkta karbonize edildiğinde düzensiz bir şekilde yığılmış grafen tabakaları içeren düşük yüzey alanına sahip karbon köpük elde edilir. Son basamakta, inert atmosferde 800 °C’de gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sırasında boğum noktalarında (node) çok sayıda mikro ve mezo gözenekler oluşarak köpüğün yüzey alanı artar.



Şekil 8.45. Karbon köpüklerin oluşum mekanizması (Wang, vd., 2012).

8.6. Katrandan Üretilen Biyoziftin Karakterizasyonu

Yüksek sıcaklık/basınç reaktörü kullanılarak karbon köpük üretimi için gereken başlangıç hammaddesi; ladin talaşı ve ceviz kabuğundan 400 °C'deki piroliz sonucu elde edilen katrandan sağlanmıştır.

Çizelge 8.25. Biyozift özellikleri (T=250 °C, P=50mbar, t=24 saat).

Hammadde	Ladin talaşı	Ceviz kabuğu
C	73,760	71,356
H	6,665	5,969
O	18,657	22,071
N	0,918	0,604
Zift verimi (%)	16,79	17,42
Kül (%)	0,049	0,049
Yoğunluk (g/cm ³)	1,20	1,24
AI (%)	28,2	27,8
TI (%)	22,3	21,6
SP (°C)	118,7	113,1

İlk aşamada, biyozift üretimi için 200 °C sıcaklıkta farklı vakum basınçlarında (100, 300, 500 ve 700 mbar) 8 saat boyunca vakumlu distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen biyoziftlerin yumuşama noktaları düşük olduğu için ölçülememiştir. Biyoziftler yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe kullanıldığında, düşük yüzey alanı ve kapalı gözeneklere sahip karbon köpüklerin üretildiği belirlenmiştir. İkinci aşamada, gözenekli karbon köpük üretilmesi amacıyla 100 mbar vakum basıncında 250 °C sıcaklıkta farklı distilasyon sürelerinde (8, 12 ve 24 saat) zift üretimi gerçekleştirilmiştir. Ceviz kabuğundan 24 saat sonunda üretilen ziftin yumuşama noktasının 90,6 °C olduğu bulunmuştur. Gözenekli yapıya sahip olan köpük üretimi için yumuşama noktası değerinin 110-130 °C aralığında olması istenmektedir. Bu nedenle üçüncü aşamada, daha yüksek yumuşama noktasına sahip biyoziftlerin üretimi için 50 mbar vakum basıncında 250 °C sıcaklıkta 24 saat distilasyon süresi sonucunda zift üretimi gerçekleştirilerek, çalışmaya uygun yumuşama noktasına sahip biyoziftler üretilmiştir. Üretilen biyozift örnekleri ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla L-P50-250°C-24h,

ve C-P50-250°C-24h kodları ile tanımlanmıştır. Kullanılan katran ve elde edilen zift miktarına göre %verim hesaplanmıştır. Üretilen ziftlerin kül içeriği belirlenmiş, yumuşama noktası ve helyum gaz piknometresi ile gerçek yoğunluğu saptanmıştır. Bununla birlikte; elementel analiz yapılarak karbon, hidrojen, oksijen ve azot içerikleri belirlenmiş, FT-IR ve termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.25’de ve literatürde yer alan farklı ziftlere ait özellikler Çizelge 8.26’da verilmiştir.

Çizelge 8.25’e göre 250 °C sıcaklıkta 50 mbar vakum basıncında distilasyon süresi 24 saat olacak şekilde ayarlandığında, biyoziftler ~%17 verim ile üretilmiştir. 250 °C sıcaklıkta üretilen ziftlerin yumuşama noktalarının ladin talaşı (118,7 °C) ve ceviz kabuğu (113,1 °C) için 100 °C’nin üzerinde olduğu saptanmıştır. Hammaddelerin kül içeriği (%0,95-1,41) düşük olduğu için biyoziftlerin kül içeriğinin de düşük olduğu belirlenmiştir. Üretilen biyoziftlerin kül içeriği %1’den az olduğu için ihmal edilebilir düzeyde kabul edilmiştir. Helyum gaz piknometresi analiz sonuçlarına göre, biyoziftlerin gerçek yoğunluk değerleri 1,20-1,24 g/cm³ aralığında ölçülmüştür. Biyoziftin tolüende çözünmeyen kısmı (%TI) %21,6-22,3, asetonda çözünmeyen kısmı (%AI) ise %27,8-28,2 aralığında değişmektedir. Asetonda çözünmeyen kısım, biyoziftin polimerizasyon derecesi ile ilgili bir terimdir. Fosil ziftlerin çözünürlüğü için genellikle tolüen ve kinolinde çözünmeyen içerik (TI ve QI) belirlenmektedir. Ancak, odun katranı ziftleri bu çözücüler içinde neredeyse tamamen çözünür olduğundan, bu malzemelerin analizinde aseton kullanılmasının daha uygun olduğu bildirilmiştir. Aseton içinde ziftin çözünürlüğünün azalması, polimerizasyon sırasında gerçekleşen karışımın pozisyonel entropisindeki (configurational entropy) azalışa bağlıdır. Yumuşama noktası (SP) arttıkça asetonda çözünmeyen (%AI) kısmın miktarının artması, polimerizasyon derecesinin yükseldiğini göstermektedir (Prauchner, vd., 2001 a).

Çizelge 8.26. Literatürde yer alan farklı ziftlerin özellikleri.

Zift adı	C	H	O	N	Kül (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	SP (°C)	Kaynak
Kömür katran zifti	90,90	4,95	2,75	0,90	-	-	-	(Petrova, vd., 2011)
Kömür katran zifti	93,28	4,17	1,08	0,96	-	-	116,0	(Perez, vd., 2004)
Kömür katran zifti	-	-	-	-	0,001	1,28	86,6	(Yadav, vd., 2011)
Kömür katran zifti	90,60	5,25	2,75	0,90	-	-	72	(Tsyntsarski, vd., 2010)
Kömür katran zifti (H ₂ SO ₄)	83,90	4,24	8,42	0,82	-	-	140	(Tsyntsarski, vd., 2010)
Kömür katran zifti (350 °C, H ₂ SO ₄)	91,20	3,83	2,05	0,80	-	-	280	(Tsyntsarski, vd., 2010)
Mezofaz zift	-	-	-	-	0,05	1,32	232	(Yadav, vd., 2011)
Mitsubishi AR24 zifti	93,90	5,23	0,43	0,38	-	-	237	(Prieto, vd., 2012)
Petrol zifti	93,01	6,03	0,84	0,05			111,0	(Perez, vd., 2004)
Petrol zifti	91,90	5,39	0,82	0,19	<0,10	-	127,0	(Kershaw ve Black, 1993)
Okalıptüs biyozifti (250 °C, 4h)	71,60	6,00	21,30	-	1,1	-	112,0	(Prauchner, vd., 2004)
Okalıptüs biyozifti (150 °C, 4h, AlCl ₃)	69,80	6,20	21,60	-	2,4	-	103	(Prauchner, vd., 2004)
Okalıptüs biyozifti (150 °C, 4h, CH ₂ O)	68,50	6,50	23,4	-	1,5	-	134	(Prauchner, vd., 2004)
Okalıptüs biyozifti (270 °C, 0,1 MPa)	70,50	6,30	22,60	0,60	0,20	-	108,0	(Rocha, vd., 2002)

Zift örneklerinin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. EK-5’de gösterilen FT-IR spektrumlarına göre, zift örneklerinin kompleks birer yapıya sahip oldukları ve ligninin yapısındaki benzer

fonksiyonel grupları içerdikleri belirlenmiştir (Prauchner, vd., 2001 b). Termoplastik davranışa ve makromoleküler yapıya sahip olan biyoziftlerin yapısında alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, fenoller, eterler, esterler ve ketonların karakteristik absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Bu fonksiyonel grupların varlığı elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanan H/C oranları ile uyumludur.

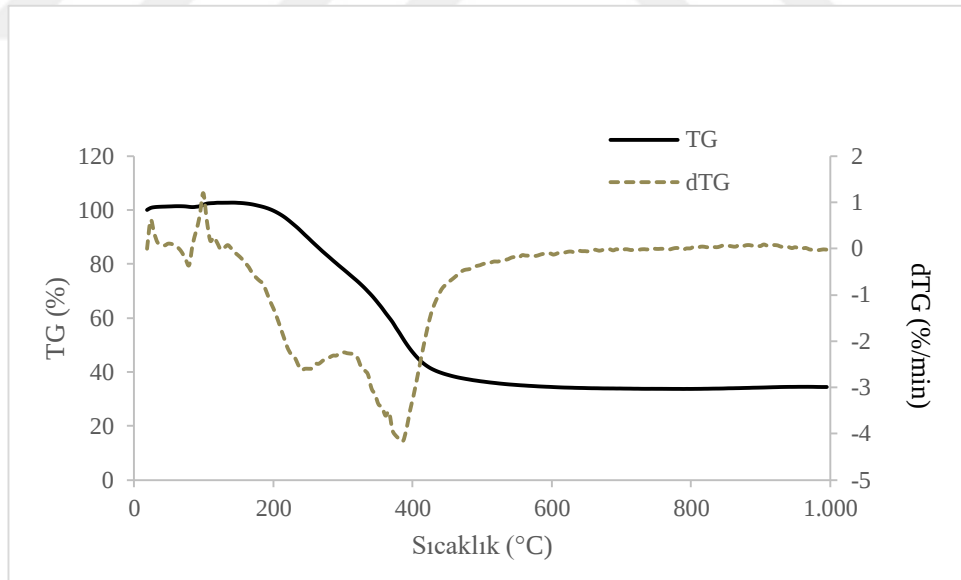
Çizelge 8.27. Elde edilen biyoziftlerin yapısındaki fonksiyonel gruplar.

Ladin Talaşı Zifti L-P50-250°C-24h	Ceviz Kabuğu Zifti C-P50-250°C-24h	Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup
3445	3445	3450	OH (alkol, fenol) ve NH (amin) gerilim bandı
2900	2910	3030-2850	CH alkan gerilim bandı
2100	2130	2270-2100	C≡CH alkin gerilim bandı
1685	1680	1770-1650	Konjuge olmayan C=O (aldehit, keton, karboksilik asit) gerilim bandı
1600	1580	1650-1450	C=C _{ar} (aromatik) gerilim bandı
1120	1115	1115	Gayasil (guaiacyl) ve siringil (syringyl) halkalarının CH bükülme bandı
745	740	730	C=C cis bükülme bandı

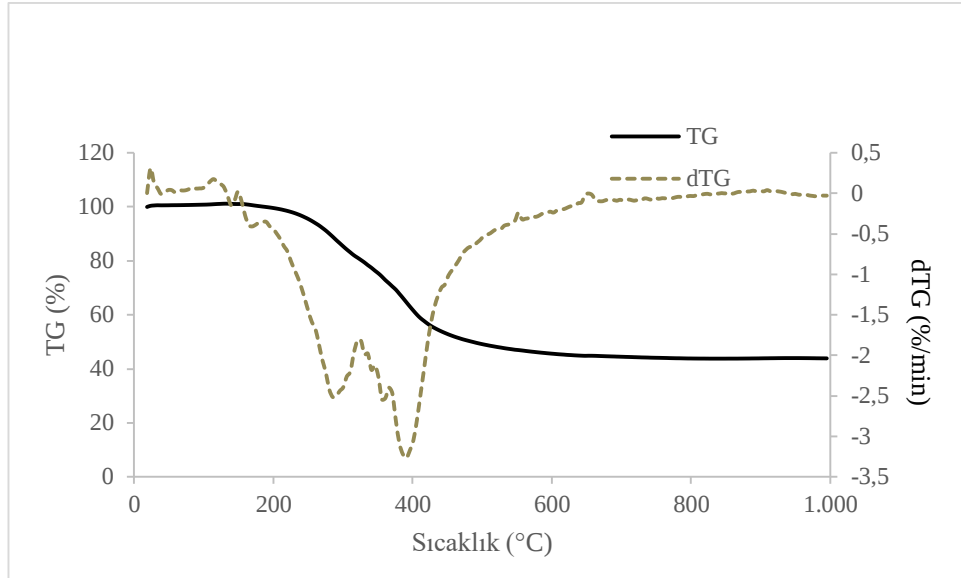
FT-IR spektrumlarındaki absorpsiyon bantlarının hangi fonksiyonel gruba ait olduğu Çizelge 8.27’de verilmiştir (Melo ve Pasa, 2003). Buna göre 3600-3200 cm⁻¹ aralığında serbest fenolik -OH ve -COOH gruplarına ait kuvvetli absorpsiyon bandı gözlenmiştir. 1700 cm⁻¹ civarında gözlenen iki karbonil bandı karboksilik asit ve ketonların varlığını desteklemektedir. 1600-1400 cm⁻¹ aralığında aromatik yapıları

belirten pikler görülmüş, $1200-1100\text{ cm}^{-1}$ 'de ise yapıdaki eter ve fenolik -OH grupları saptanmıştır (Araújo ve Pasa, 2004; Qiao, vd., 2005). 1700 ve 1100 cm^{-1} civarında gözlenen karbonil grubu ve eter bağları yapıdaki gayasil ve siringil birimlerinin varlığını kanıtlamaktadır (Araújo ve Pasa, 2003).

Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe kullanılacak olan reaktör sıcaklığının belirlenmesi amacıyla biyoziftlerin azot ortamında gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 8.46 ve 8.47'de verilmiştir. TG sonuçları incelendiğinde, biyoziftlerin $200-420\text{ °C}$ aralığında sürekli bir şekilde bozunduğu ve her ikisinin de termal kararlılığının benzer olduğu görülmüştür (Çizelge 8.28'e göre, yaklaşık %55-66 kütle kaybı). Bu davranış biyoziftteki yüksek oksijenasyon standardı (%18-22 O) ile açıklanabilmektedir. Piroliz sırasında, ziftlerin yapısındaki üç-boyutlu zincirde bulunan oksijen salınır ve kendiliğinden-yanmayı (self-combustion) destekler. Ayrıca, bu durum ziftlerin yapısındaki yüksek aromatikliğe (%50) de bağlıdır (Melo ve Pasa, 2003). Termogravimetrik analiz işleminde, biyoziftler 450 °C 'ye kadar ısıtıldıklarında %39-53 aralığında kalıntı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.46. Azot ortamında L-P50-250°C-24h ziftinin TG/DTG eğrileri.



Şekil 8.47. Azot ortamında C-P50-250°C-24h ziftinin TG/DTG eğrileri.

Çizelge 8.28. Biyoziftlerin ısı bozunma parametreleri.

Hammadde	Zift Adı	Birinci Bozunma Aşaması		İkinci Bozunma Aşaması	
		T _D (°C) ^a	C _R (%) ^b	T _D (°C) ^a	C _R (%) ^b
Ladin talaşı	L-P50-250°C-24h	30-320	74	320-620	34
Ceviz kabuğu	C-P50-250°C-24h	30-320	81	320-620	45

^a T_D : Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)

^b C_R : Kalan karbon yüzdesi (%)

8.7. Yüksek Basınç/Sıcaklık Reaktörü ile Biyoziftten Üretilen Karbon Köpüklerin Karakterizasyonu

8.7.1. Elementel analiz

Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe 450 °C çalışma sıcaklığında ve 10 bar başlangıç basıncında üretilen, ardından 1050 °C’de karbonize edilen karbon köpüklerin elementel analiz sonuçları Çizelge 8.29’da verilmiştir. Üretilen karbon köpüklerin %79-91 aralığında karbon içerdiği, %C miktarının sıvılaştırma yöntemi ile üretilen karbon köpüklerin yapısındaki karbon içeriğinden fazla olduğu saptanmıştır. Ayrıca, yapıdaki oksijenli bileşiklerin sıvılaştırma yönteminden elde edilen karbon köpüklerin yapısındakine oranla oldukça azaldığı, dolayısıyla O miktarının da 7,79-9,042 aralığına

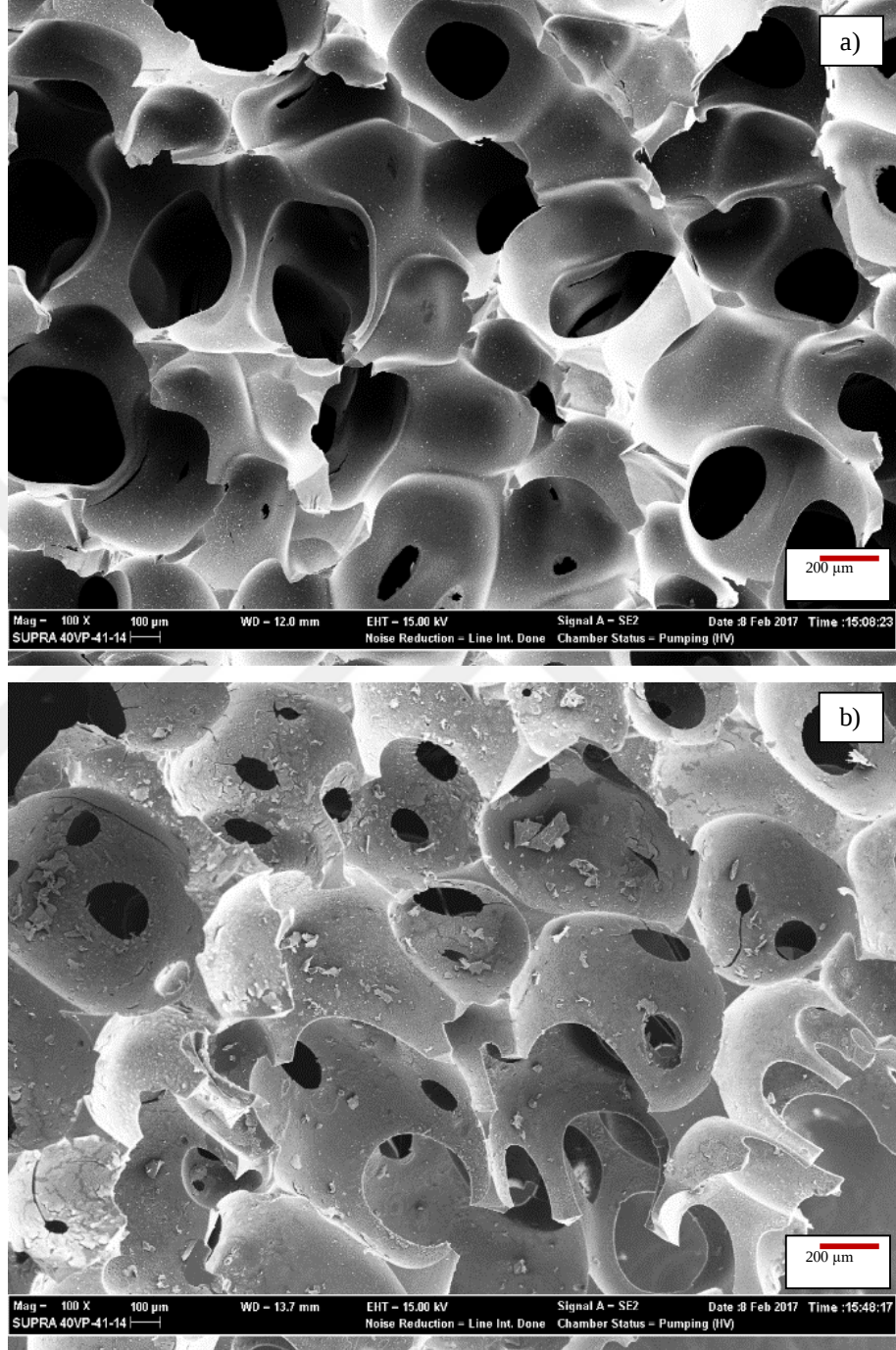
düştüğü belirlenmiştir. Potasyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonrası elde edilen karbon köpüklerin yapısındaki karbon miktarının azaldığı, oksijen miktarının ise 15,012-18,879 aralığına yükseldiği belirlenmiştir. Biyoziftten üretilen karbon köpüklerin verimleri ise ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla %41,58 ve %44,35 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.8.29. 450 °C’de ve 10 bar basınçta üretilen karbon köpüklerin elementel analizi.

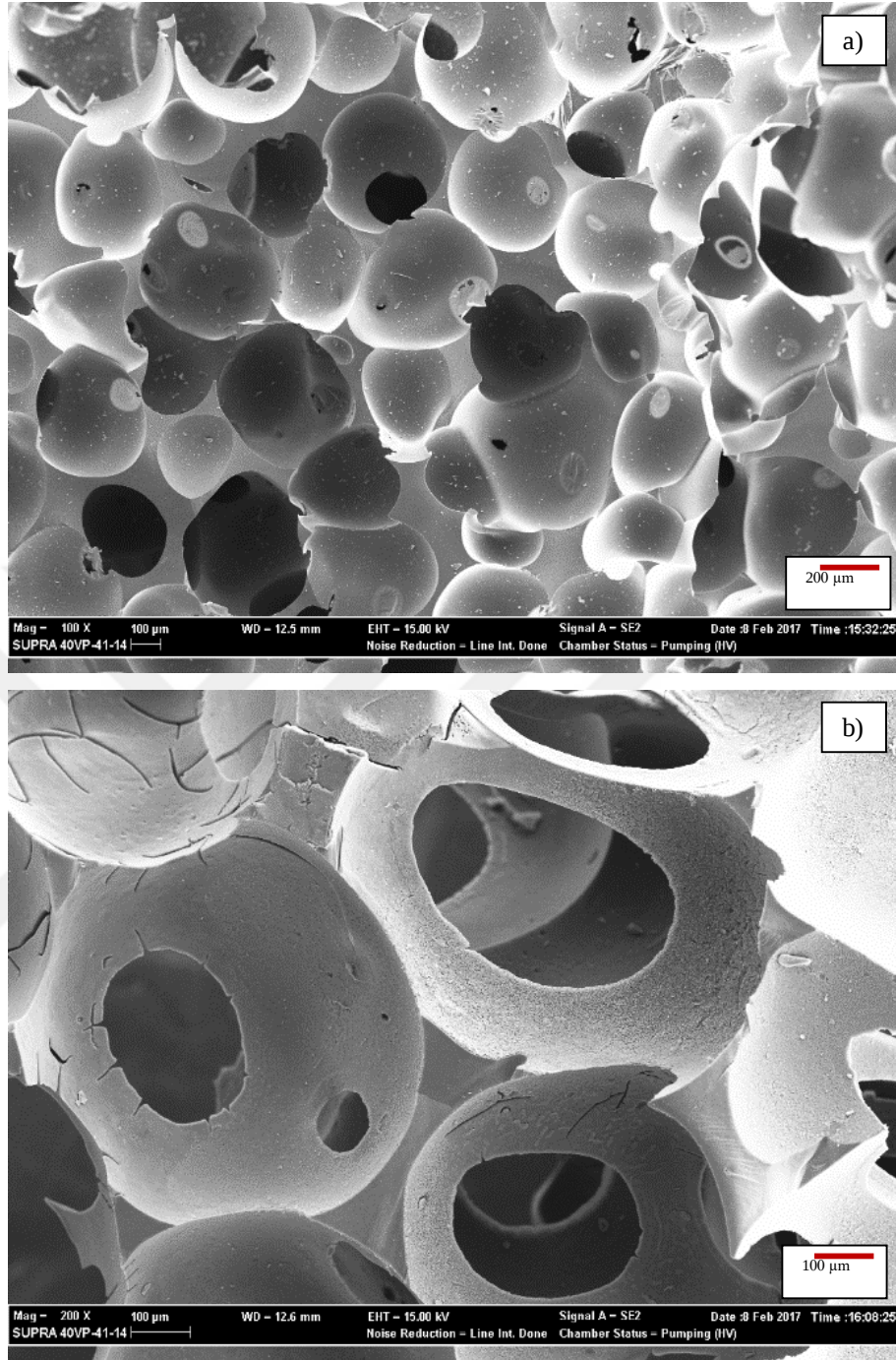
Köpük adı	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
CF-L-10-450	89,040	0,486	9,042	1,432
CF-L-10-450 KOH	83,267	0,589	15,012	1,132
CF-C-10-450	91,249	0,362	7,790	0,599
CF-C-10-450-KOH	78,911	0,696	18,879	1,514

8.7.2. SEM analizi

Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen karbon köpüklerin SEM görüntüleri Şekil 8.48 ve 8.49’da verilmiştir. SEM görüntülerine göre, köpüklerdeki hücre boyutu ve hücre dağılımının benzer olduğu, ayrıca köpüklerin kapalı-hücre yapısına sahip oldukları belirlenmiştir. Potasyum hidroksit ile aktivasyon işlemi sonucunda hücre duvarlarında yer yer çatlakların oluştuğu, bununla birlikte gözeneklerin açıldığı belirlenmiştir. Karbon köpüklerin yapısında 50-400 µm aralığında çeşitli boyutlarda hücrelerin bulunduğu saptanmıştır.



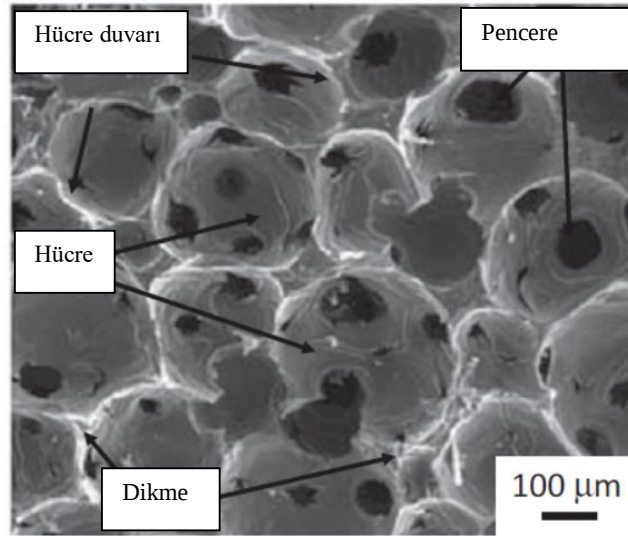
Şekil 8.48. a) CF-L-10-450 ve b) CF-L-10-450-KOH köpüklerinin SEM görüntüleri.



Şekil 8.49. a) CF-C-10-450 ve b) CF-C-10-450-KOH köpüklerinin SEM görüntüleri.

Üretilen köpüklerin SEM görüntülerinin, kömür katran zifti ve Mitsubishi AR mezofaz zifti kullanılarak elde edilen karbon köpüklere ait SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Eksilioglu, vd., 2006; Klett, vd., 2000 b; Liu, vd., 2014 b; Wang, vd., 2006). Karbon malzemelerin önemli özelliklerinden biri çeşitli boyutlarda, morfolojide ve gözenek miktarında geniş bir gözenek yapısı yelpazesine sahip olmasıdır.

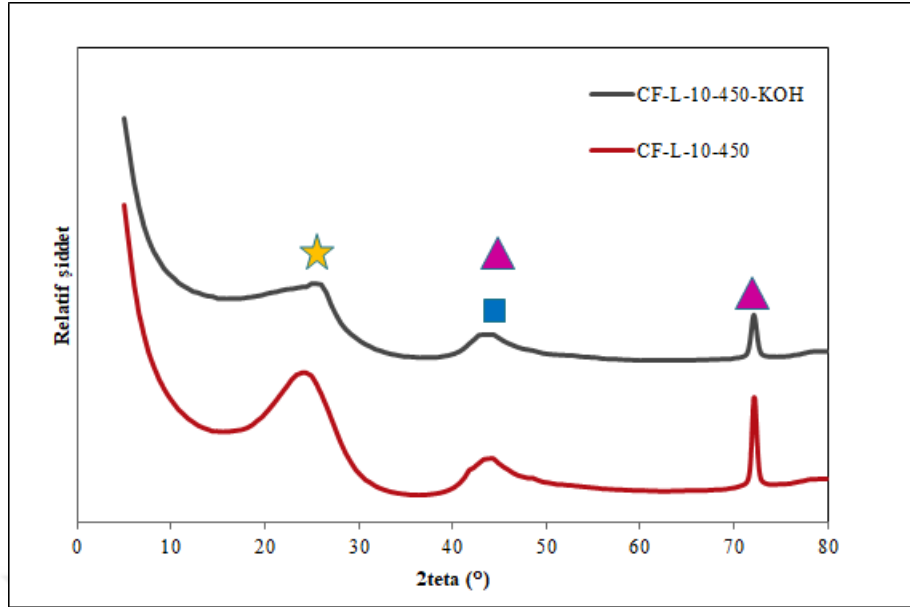
Aktif karbonların geliştirilmesinde olduğu gibi, yüksek özgül yüzey alanı ve fazla miktarda mikrogözeneklerin varlığı bilimadamlarının ve mühendislerin dikkatini çekmektedir. Son zamanlarda, elektrikli çift-katmanlı kapasitörler gibi özel işlevlerin geliştirilmesi için sadece mikrogözeneklerin değil, aynı zamanda mezogözeneklerin de önemli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ağır yağ geri kazanımı gibi uygulamalar için karbonlu malzemelerdeki makrogözeneklerin de önemli roller üstlendiği bildirilmiştir. Makrogözeneklere sahip karbon köpükler, bilimadamları ve mühendislerin dikkatini çekmekte ve farklı süreçler vasıtasıyla hazırlanmaktadır. Karbonlu malzemeler lifli, tübüler, küresel, yassı tanecikli ve granüler olmak üzere çeşitli morfolojilere sahip olabilmektedir. Bunların arasında karbon köpük, birbirine bağlı makrogözenekler (hücre), yani açık hücreli yapısı ile özel bir gözenek yapısına sahiptir. Bu hücre yapısına bağlı olarak geniş geometrik yüzey alanı gibi yeni özelliklere ve hafiflik, yüksek ısıl kararlılık, hidrofobik yüzey, yüksek ısıl ve elektriksel iletkenlik gibi karbonlu malzemelerin temel özelliklerine sahiptirler. Yığinsal karbon malzemelerde, i) yapılarının grafitik veya amorf olması ve ii) nanoyapılarının düzenli veya düzensiz olması kontrol edilerek ısıl ve elektriksel iletkenlikleri değiştirilebilmektedir. Karbon köpüklerin özellikleri hücre yapısı (makrogözeneklerli karbon duvarındaki nanoyapısı) ile kontrol edilebilmektedir. Bu olgu, diğer morfolojilere sahip karbonlu malzemeler ile karşılaştırıldığında, karbon köpüklerin yığın özelliklerinin kontrolünde daha fazla toleransa sahip olduğunu göstermektedir. Inagaki vd. (2015) yaptıkları çalışmada, karbon köpükleri karakterize etmek için kullanılan terminoloji verilmiştir (Şekil 8.50). Buna göre, SEM görüntüsünde genellikle iki farklı gözenek görülmektedir. Bunlardan ilki “hücre” (cell) olarak adlandırılan ve karbon duvarı ile çevrili makrogözenek olup, ikincisi ise “pencere” (window) olarak adlandırılan ve komşu hücreleri birbirine bağlamak için karbon duvarında oluşmuş deliktir (hole). Hücre duvarları “dikme” (strut) ve “hücre duvarı” (cell wall) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Karbon duvarında mikrogözenekler ve mezogözenekler, hatta bazı durumlarda hücrelerden daha küçük makrogözenekler oluşabilmektedir. Buna göre, karbon köpük “hücrelerin pencereler vasıtasıyla birbirine bağlandığı, açık gözenekli bir yapıya sahip malzeme” olarak tanımlanmaktadır (Inagaki, vd., 2015).



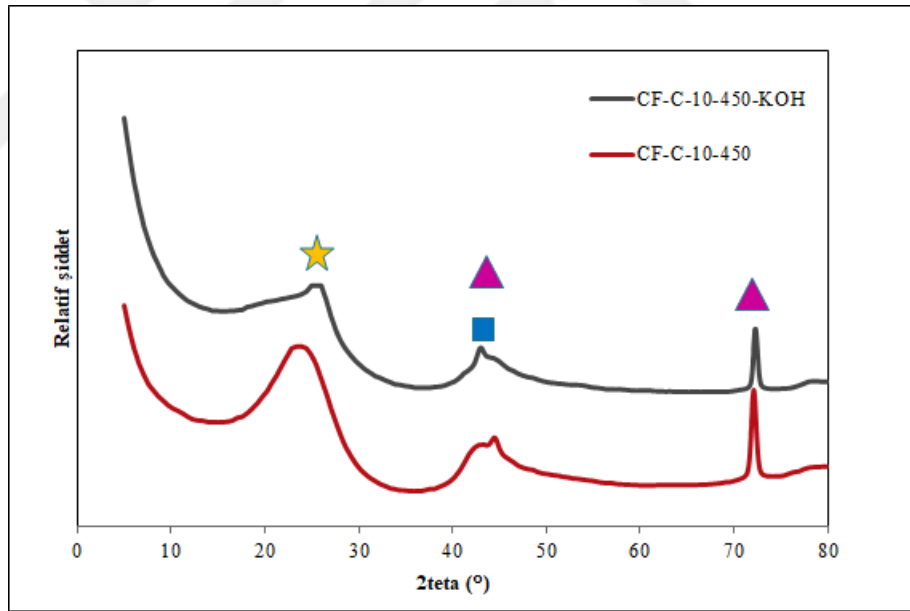
Şekil 8.50. Karbon köpüğün karakter ize edilmesinde kullanılan terminoloji (Inagaki, vd., 2015).

8.7.3. XRD analizi

10 bar reaktör basıncında 450 °C sıcaklıkta biyozift kullanılarak üretilen karbon köpüklerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 8.51 ve 8.52’de, XRD parametreleri ise Çizelge 8.30’da gösterilmiştir. $2\theta = 24^\circ$ civarında gözlenen (0 0 2) kırınım pikleri, komşu aromatik halkaların kısa aralıkta diziliminin göstergesi olup, karbon atomları arasında istenilen atomlar arası uzaklık dağılımına neden olmaktadır. Okalıptüs lignini, sertleştirilmiş fenol-formaldehit reçine esaslı fiberler gibi benzer bileşimli malzemelerde, (0 0 2) piki 1400-1500 °C civarındaki yüksek sıcaklıklarda gözlenebilmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı olan 1050 °C gibi düşük sıcaklıkta (0 0 2) pikinin gözlenmesi; ziftin termoplastik karakteri ve düşük molar ağırlıklı moleküllerin varlığı ile ilişkilendirilebilir. Bu iki özellik ısıtmanın ilk aşamasında daha iyi yapısal düzenlenme sağlar ve böylece karbon kristallerinin oluşumunu kolaylaştırır. $2\theta = 41-45^\circ$ aralığında gözlenen (1 0 0) ve (1 0 1) yansıması, grafit-benzeri malzemelerdeki karbon tabakalarının iki-boyutlu diziliminin karakteristik yansımasıdır (Prauchner, et al., 2005a; Wang, et al., 2008). Bu yansıma ayrıca, çalışma sıcaklığında aromatik halkaların kondense olması ile iki-boyutlu kümelerin oluşmaya başladığının göstergesidir.



Şekil 8.51. Ladin talaşı ziftinden 450 °C’de üretilen köpüklerin x-ışını kırınım deseni (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).



Şekil 8.52. Ceviz kabuğu ziftinden 450 °C’de üretilen köpüklerin x-ışını kırınım deseni (▲ : ortorombik grafit, ★ : hegzagonal karbon, ■ : hegzagonal grafit).

Çizelge 8.30. Zift esaslı karbon köpüklerin XRD parametreleri.

Köpük adı	2 θ (002) (°)	d ₀₀₂ (nm)	2 θ (100) (°)	d ₁₀₀ (nm)	Fazlar
CF-L-10-450	23,95	0,3713	43,90	0,2061	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon
CF-L-10-450 KOH	25,00	0,3559	43,38	0,2084	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon
CF-C-10-450	23,43	0,3794	43,38	0,2084	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon
CF-C-10-450-KOH	25,53	0,3486	43,06	0,2099	Ortorombik grafit Hegzagonal grafit Hegzagonal karbon

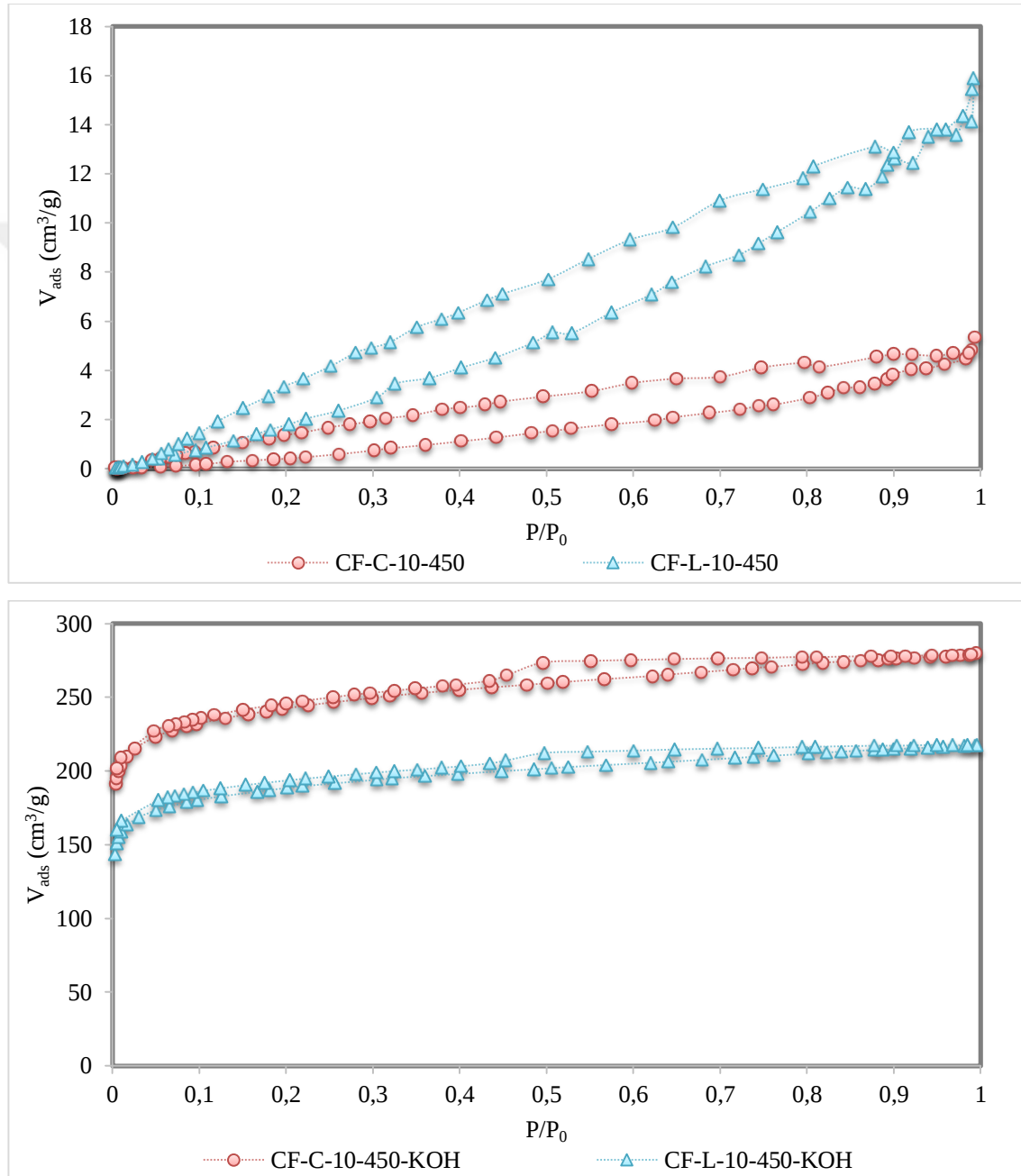
Literatürde mezofaz zift esaslı grafit köpük (Yang, vd., 2005), mezofaz zift esaslı karbon köpük (Wang, vd., 2008), kömür katran zifti esaslı karbon köpük (Tsyntsarski, vd., 2012) ve mezofaz zift esaslı grafitize edilmiş karbon köpük (Yadav, vd., 2011) yapılarının XRD desenleri verilmiştir. Tez çalışmasında biyozift kullanılarak sentezlenen karbon köpüklerin XRD desenleri incelendiğinde, karbon köpüklere özgü 23° ve 43° civarındaki piklerin varlığının literatür ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

8.7.4. Azot sorpsiyon analizi

Karbon köpük, belirli sayıda hücre içeren karbon matrisi olarak tanımlanabilmektedir. Köpük hücre yapısı karbon köpüğün gücünü önemli ölçüde etkilemektedir. Ancak, köpük matrisi içindeki mikro ve mezogözenek yapısının da karbon köpüğün gücünü etkilediği bulunmuştur (Chen, vd., 2006). Karbonize edilen örneklerin köpük matrisi içindeki gözenek yapıları 77 K'de N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak incelenmiştir (Şekil 8.53). Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde, köpüklerin IUPAC sınıflandırmasına göre mikro ve mezo gözeneklerin varlığını gösteren IV. tip izoterme sahip olduğu görülmüştür.

Karbon köpüklerin BET yüzey alanları, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutları Çizelge 8.31'de verilmiştir. Yüzey alanı sonuçlarına göre, yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe karbon köpük üretimi için kullanılan biyoziftin yumuşama noktası yüksek olduğunda daha gözenekli köpüklerin elde edildiği belirlenmiştir. Potasyum hidroksit ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonrasında yüzey alanlarının

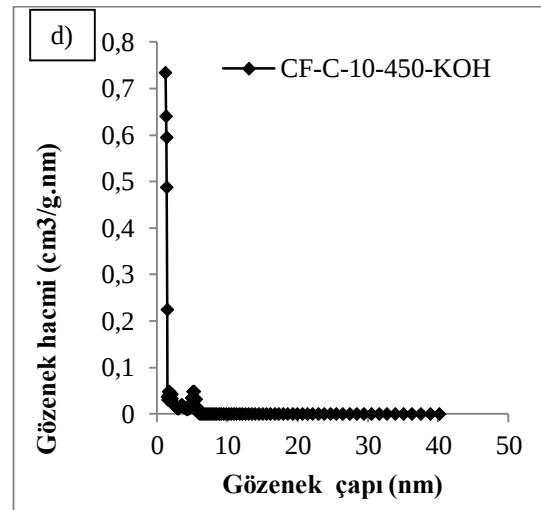
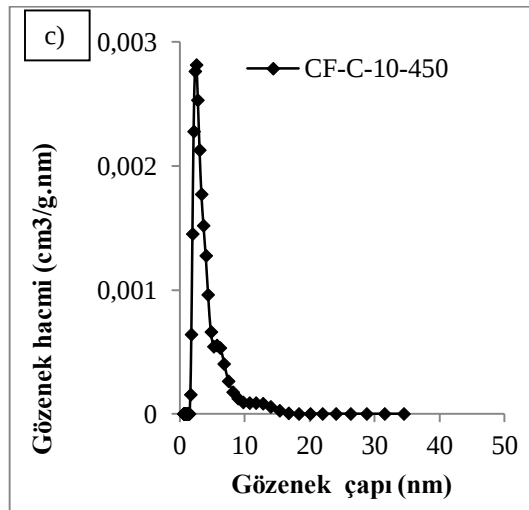
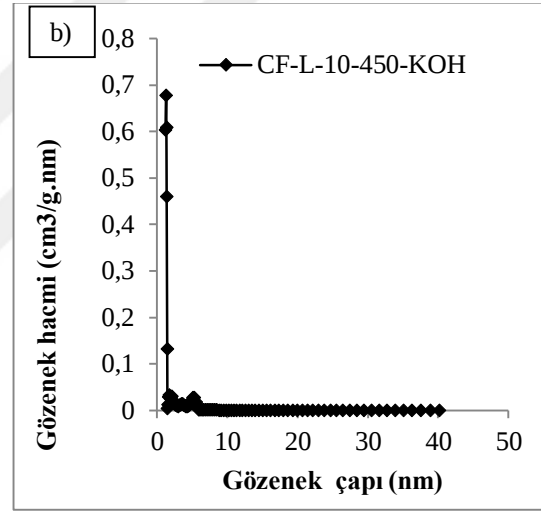
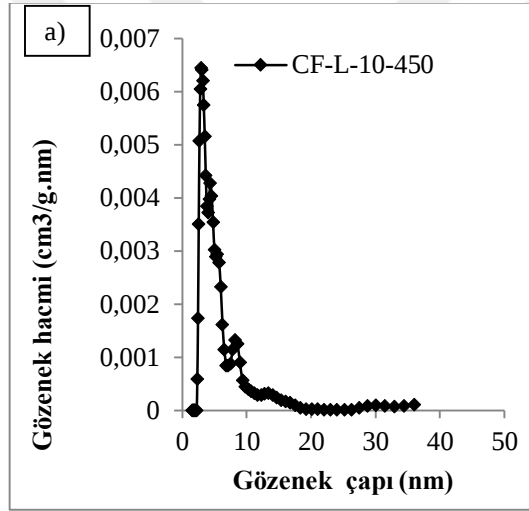
$\sim 920 \text{ m}^2/\text{g}$ civarına yükseldiği belirlenmiştir. Karbon köpüklerin DFT metoduyla hesaplanan gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 8.54’de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, aktive edilmeyen karbon köpüklerin mezogözenek bölgesinde, potasyum hidroksit ile aktive edilen köpüklerin ise mikrogözenek bölgesinde düzenli gözenek dağılımına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 8.53. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen karbon köpüklerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi: a) aktive edilmeyen ve b) KOH ile aktive edilen.

Çizelge 8.8.31. 450 °C’de üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri.

Köpük adı	S_{BET} (m^2/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
CF-L-10-450	22,984	0,0211	0	0,0211	2,89
CF-L-10-450 KOH	715,635	0,3480	0,2919	0,0561	1,29
CF-C-10-450	2,985	0,0071	0,0004	0,0067	2,60
CF-C-10-450- KOH	921,490	0,4446	0,3658	0,0788	1,21



Şekil 8.54. 450 °C’de üretilen karbon köpüklerin gözenek boyut dağılımı grafikleri: a) CF-L-10-450, b) CF-L-10-450 KOH, c) CF-C-10-450, d) CF-C-10-450-KOH.

8.7.5. Basma dayanımı, yoğunluk ve porozite ölçümü

Kapalı hücrelere sahip köpüklerin mekanik ve ısı iletkenliklerini etkileyen en önemli parametrenin yoğunluk olduğu bilinmektedir (Luo, vd., 2013). Karbonize edilen karbon köpüklerin yığın/gerçek yoğunlukları, poroziteleri ve basma dayanımları Çizelge 8.32’de, literatürdeki karbon köpüklerin özellikleri ise Çizelge 8.33’de verilmiştir. Köpüklerin yığın yoğunlukları 0,16-0,26 g/cm³, gerçek yoğunlukları ise 1,59-1,99 g/cm³ aralığında değişmektedir. Potasyum hidroksit ile aktivasyon işlemi sonucunda köpüklerin yığın yoğunluklarının azaldığı, buna karşın gerçek yoğunluklarının arttığı belirlenmiştir. Dolayısıyla aktivasyon işlemi sonucunda artan gözenekliliğe bağlı olarak %porozite değerlerinde %7,12-9,12 artış gözlenmiştir. Köpüklerin basma dayanımlarının 0,37-1,97 MPa aralığında olduğu saptanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ve yüzey alanı analizi sonuçlarına göre, aktivasyon sonucunda gözenekliliğin arttığı belirlenmiştir. Köpüklerin yapısındaki gözeneklilik artarken, basma dayanımının azaldığı görülmüştür. Köpüğün yapısında daha kalın hücre duvarı ve daha kısa hücre kesiti olduğunda baskı dayanımının arttığı bilinmektedir (Chen, vd., 2006).

Helyum gaz piknometresi ile ölçülen gerçek yoğunluk değerlerindeki artış, moleküllerin çapraz bağlanma ve aromatikliğinin gelişmesine bağlı olarak daha yoğun dizilimin oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca sıcaklık yükseldikçe aromatik halkaların düzensel kümelerinin üstüste yığılması ile düzensiz karbonlardan daha ağır yapıların oluştuğu, böylece yoğunluğun arttığı bilinmektedir (Prauchner, vd., 2005 a).

Çizelge 8.8.32. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe elde edilen karbon köpüklerin basma dayanım, yoğunluk ve porozite değerleri (Zift üretim koşulu P50- 250°C-24h, parr reaktör koşulu 10bar-450°C).

Köpük Adı	Dayanım (MPa)	Yığın yoğunluk (g/cm ³)	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)
CF-L-10-450	1,974	0,2614	1,5850	83,51
CF-L-10-450 KOH	0,402	0,2104	1,9971	89,46
CF-C-10-450	1,562	0,2487	1,5888	84,35
CF-C-10-450-KOH	0,369	0,1565	1,9663	92,04

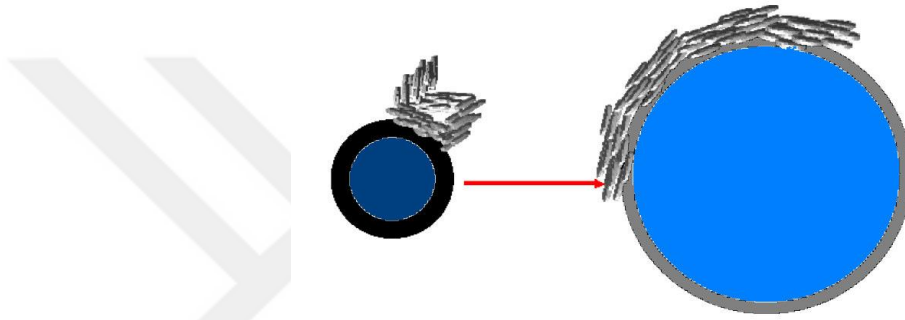
Çizelge 8.33. Literatürdeki karbon köpüklerin basma dayanımları.

Köpük Adı	Dayanım (MPa)	Yığın yoğunluk (g/cm³)	Porozite (%)	Kaynak
CTP	6,9-12,8	0,61-0,73	45-75	(Wang, vd., 2006)
MPCF	8,6-10,9	0,34-0,45	-	(Liu, vd., 2014 c)
CTP	17,79-21,27	0,61-0,76	-	(Liu, vd., 2014 b)
ECF	0,010	0,005	-	(Chen, vd., 2013)
CF	1,47-3,31	0,24-0,58	37-86	(Eksilioglu, vd., 2006)
CF	25,8	0,6	-	(Zhang, vd., 2010b)
WVU	18,7	0,31	-	(Tsyntsarski, vd., 2012)
ChSF	17,4	0,59	-	
Ultramet RVC	0,763	0,042	-	(Gallego ve Klett, 2003)
ERG RCV	0,28-0,48	-	-	
Touchstone	15,2-20,7	0,16-0,50	-	
MER	1,7-7,0	0,016-0,62	-	
ORNL	1,0-3,5	0,25-0,65	-	
CF	-	0,64-0,76	45,3-63,8	(Li, vd., 2011b)

8.8. Yüksek Sıcaklık/Basınç Reaktöründe Karbon Köpük Üretimi Mekanizma Analizi

Köpükleşme süreci, inert atmosferde basınç uygulanarak başlangıç hammaddelerinin kontrollü bir şekilde ısıtılmasını kapsamaktadır. Karbon köpük tipik olarak, erimiş bir başlangıç hammaddesinin içindeki aşırı doymuş bir gaz çözeltisindeki basıncın ani bir şekilde serbest bırakılmasıyla üretilmektedir. Zift yumuşama sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta ısıtılırken basıncın artmasıyla zift örneğine ve yapısı içinde bulunan uçucu maddelere baskı uygulanmaktadır. Bu sırada zift molekülleri büyümekte ve zayıf hidrojen molekülleri bozunmaktadır. Isıtma sırasında, hafif fraksiyonlardan ve ısıtma işlemi ile bozulan fraksiyonlardan gelişen uçucular “kabarcık ajanları” olarak işlev görmek ve köpükleşme başlangıç hammaddesinin hacmi artmaktadır. Basınç ile birlikte büyüyen kabarcıkların oluşturduğu kayma gerilimi sayesinde zift molekülleri kabarcık yüzeyine paralel bir şekilde hizalanmaktadır (Şekil 8.55). Sıcaklığın yükseltilmesi, başlangıç hammaddesinin katılaşması ile sonuçlanmakta, bu da köpük matrisini sabitlemektedir.

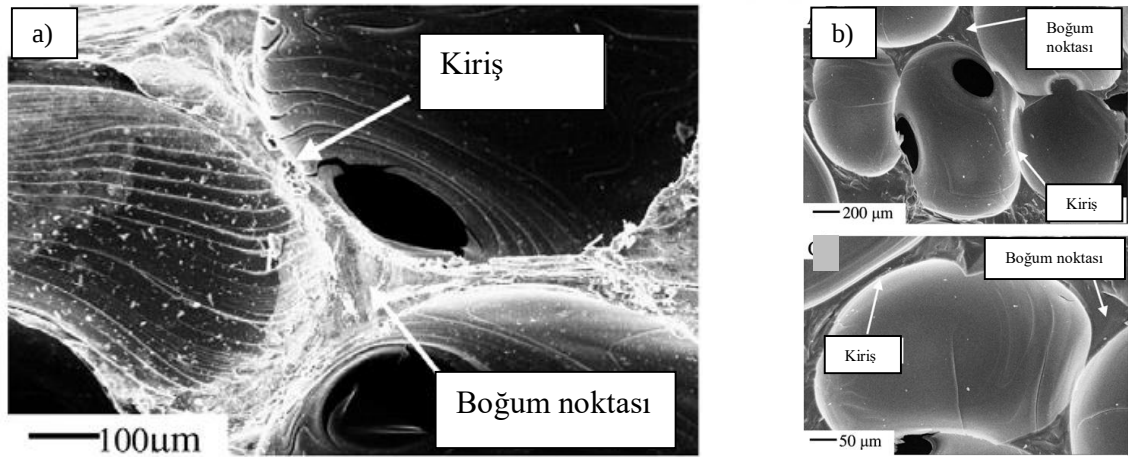
(Tsyntsarski, vd., 2010). Basınç boşaltımı sırasında, zift basıncın yarattığı gerilimden kurtulur, böylece hücreleri genişlemeye başlar ve uçucular serbest kalır. Basıncın serbest bırakılmasıyla birlikte, eriyik içinde kabarcıklar oluşur, eriyik ve bu yeni buhar fazı arasındaki kütle, momentum ve enerji değişimi nedeniyle büyümeye başlarlar. Hücrelerin genişlemesi ile hücre duvarları inceler ve gözenekler birbiriyle ilişkili bir yapı oluşturur. Bu büyüme köpüğün mikroyapısı ve dolayısıyla ısı, mekanik ve elektriksel özelliklerini belirler (Beechem, vd., 2005). Daha yüksek basınçlarda uçucu maddelere daha büyük bir baskı uygulanır. Böylece daha düzenli ve birbirine bağlı hücre yapısı oluşur.



Şekil 8.55. Yüksek sıcaklık/basınç reaktörü köpükleşme mekanizması.

Köpükleşme sıcaklığındaki başlangıç hammaddelerinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve hacmindeki genişleme, uygulanan basınç ve sıcaklık köpük yapısını (kabarcıkların kararlılığı ve büyümesini) belirlemektedir (Li, vd., 2011 a; Tsyntsarski, vd., 2010). Örneğin, başlangıç hammaddesinin viskozitesi çok yüksek ise yapısındaki moleküllerin hareketliliği azalarak kabarcıkların genişlemesi ve birbiriyle teması engellenir. Böylece başlangıç hammaddesi içindeki kabarcıklar homojen olmayan bir şekilde büyür ve basınç boşaltıldığında oluşan gözeneklerin duvarları kalınlaşarak porozitenin azalmasına neden olur (Işıksal, 2009). Ayrıca, eriyen ziftin yüzey gerilimi ve yerçekimi etkileri nedeniyle, kabarcıklar patlayabilir ve hatta komşu kabarcıklar ile birleşebilir. Genellikle, yüksek sıcaklıkta ziftten salınan gazlar kabarcıkların içine difüze olur, bu da kabarcıkların büyümesini sağlar. Kabarcıkların büyümesi kabarcıkların hücre duvarlarını gerip uzatmak için bir kayma kuvveti (shear force) üretir. Kayma kuvveti aynı zamanda ziftin aromatik düzlemlerinin düzenli ve ligament eksenine paralel olarak düzenlenmesini sağlar. Gözenek kenarındaki eğrilik yarıçapı nedeniyle, kabarcık

büyümesinden kaynaklanan kayma gerilimi, kirişlerde (ligament) bağlantı noktalarındakinden (junction) daha büyüktür. Sonuç olarak, kirişlerdeki aromatik düzlemlerin yönelme derecesi bağlantı noktalarındakinden daha düzgündür (Şekil 8.56a). Zift yarıkok haline geldiğinde kabarcıkların büyümesi durmaktadır. Bununla birlikte, gazlar zift yapısından salınmaya devam etmekte, bu nedenle kabarcıkların içindeki basınç reaktör basıncından farklı olmaktadır. Basınç farkı değeri hücre duvarlarının dayanım değerini aştığında, hücre duvarları bozulmakta ve köpükteki tüm kabarcıklar birbirine bağlanmaktadır (Şekil 8.56b). Reaktör basıncı boşaltıldıktan ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, kabarcıklar oluşmaktadır. Kabarcıkların büyümesi ziftin aromatik düzlemlerinin düzenli ve ligament eksenine paralel olarak düzenlenmesini sağlamaktadır. Grafitizasyon işleminden sonra, aromatik düzlemler grafitik tabakaların daha iyi hizalanması için yer değiştirir, bu da ısı iletimi artırır. Bununla birlikte, eriyen ziftin viskozitesi yüksek olduğunda, kabarcık büyümesi sırasında iki kabarcığın hücre duvarı birbiri ile birleşmeyebilir. Karbonizasyon ve grafitizasyon işlemlerinden sonra, köpük yapısında daha fazla çatlak oluşabilir, bu da grafitik köpüklerin dayanımının ve ısı iletkenliğinin azalmasına neden olur (Li, vd., 2011 a).



Şekil 8.56. a) Grafit köpüğün SEM görüntüsü, b) eriyen zift içindeki kabarcıkların birleşmesi (Li, vd., 2011a).

8.9. Isıl İletkenlik Ölçümü

Malzemenin ısı iletkenliği kullanım alanına göre önem kazanmaktadır. Literatürde fenolik-esaslı köpüklerin ısı iletkenliğinin 0,06-0,24 W/m.K aralığında

olduğu bildirilmiştir (Lei, vd., 2010; Nicholson ve Thomas, 1973; Mercuri, vd., 1968). Oak Ridge National Laboratory (ORNL) çalışanları tarafından gerçekleştirilen deneylerde üfleme (blowing) ve stabilizasyon basamakları olmaksızın karbon köpük üretilmiştir. Grafitik yapıya sahip olarak üretilen köpüklerin 180 W/m.K gibi yüksek ısı iletkenlik katsayılarına sahip oldukları bulunmuştur. Üretilen bu köpükler, literatürde yığın ısı iletkenlik değeri 50 W/m.K'den daha yüksek olan ilk köpüklerdir ve PocoFoam™ olarak adlandırılmıştır (Gallego ve Klett, 2003; Klett, 2000 a). Bunun yanı sıra, aynı kuruluşun çalışanları ısı iletkenliği 0,3-150 W/m.K olan naftalen esaslı mezofaz zift kullanılarak da yeni karbon köpük üretimini gerçekleştirmiştir (Klett, 2001). Ticari olarak kullanılan karbon köpüklerin ısı iletkenlikleri oldukça geniş bir aralıkta değişmektedir. Örneğin, Ultramet'in RCV köpüğü 0,085 W/m.K (Ultramet Advanced Materials Solutions, 2003), Touchstone köpüğü 0,40-17,50 W/m.K (Touchstone Research Laboratory, 2003), MER köpüğü 0,05-210 W/m.K (Materials and Electrochemical Research Corporation, 2003) ve ORNL köpüğü 0,3-180 W/m.K aralığında ısı iletkenlik katsayısı değerlerine sahiptir (Gallego ve Klett, 2003). Tez çalışması kapsamında sentezlenen ve literatürde farklı hammaddelerden üretilen karbon köpüklerin ısı iletkenlik değerleri Çizelge 8.34'de verilmiştir.

Bazı uygulamalar için, gözenekli malzemelerin ucuz ve aynı zamanda 3-10 W/m.K gibi düşük ısı iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Isıl olarak iletken gözenekli yapılarda barındırılan faz değişim malzemelerini (phase change materials-PCM) temel alan mevsimsel ısı depolama işlemi bu özelliğe örnek olarak verilebilmektedir. Bu tür yapılar, ısı iletkenliği genellikle çok düşük ($\sim 0,25$ W/m.K) olan PCM'nin ısı transferinin arttırılması için gereklidir. Ancak bu mevsimsel sistemlerin tüm gereksinimleri dikkate alındığında, ticari grafit köpükler gibi aşırı yüksek ısı iletkenliklere sahip malzemeler dezavantajlıdır. Erime noktaları 333-393 K aralığında olan PCM (şeker alkoller gibi) temel alınarak hazırlanacak mevsimsel depolama uygulamalarının geniş bir yelpazesini kapsamak için, ana gözenekli yapıların karşılaması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- i) 3-10 W/m.K aralığında ayarlanabilen ısı iletkenliğe,
- ii) %80'in üzerinde açık gözenekliliğe,
- iii) düşük maliyete (özellikle 6 €/kg) sahip olmalıdırlar (Jana, vd., 2014).

Çizelge 8.34. Tez çalışmasında üretilen ve literatürde yer alan karbon köpüklerin ısı iletkenlik değ erleri.

Köpük adı	Isıl İ letkenlik Katsayısı (W/m.K)		Kaynak
	B:R=1:3	B:R=1:5	
RC-A	9,17	8,60	Bu ç alıřma
RCT-A	9,06	8,45	Bu ç alıřma
RCT-%25-A	9,01	8,75	Bu ç alıřma
CF-L-10-450	18,00		Bu ç alıřma
CF-C-10-450	18,41		Bu ç alıřma
Fenolik esaslı köpükler	0,06-0,24		(Lei, vd., 2010; Nicholson ve Thomas, 1973; Mercuri, vd., 1968)
ORNL PocoFoam	180		(Gallego ve Klett, 2003; Klett, 2000 a)
ORNL Naftalen esaslı mezofaz zift köpük	0,3-150		(Klett, 2001)
Ultramet RCV	0,085		(Ultramet Advanced Materials Solutions, 2003)
Touchstone	0,40-17,50		(Touchstone Research Laboratory, 2003)
MER	0,05-210		(Materials and Electrochemical Research Corporation, 2003)
Mezofaz zift esaslı CF	0,71-39,1		(Li, vd., 2011 b)

9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Gelişen teknoloji ile birlikte piroliz sıvı ürünlerinin enerji kaynağı veya kimyasal hammadde olarak kullanılmasının yanında karbonlu malzeme üretiminde kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Önceleri, biyokütlenin doğrudan pirolizi ile karbon köpükler hazırlanmıştır. Ancak, biyokütle temelli karbon köpükler amorf yapıları, hazırlanmaları sırasında genellikle uygulanan yüksek sıcaklık ve basınçların pahalı ekipman gerektirmesi ve önemli ölçüde enerji tüketmesi nedeniyle ciddi dezavantajlara sahiptir. Son yıllarda geliştirilen ve uygulanan biyokütle sıvılaştırma tekniği, hammadde olarak kullanılan biyokütlenin kendine özgü kısıtlamalarının üstesinden gelerek, kontrol edilebilir morfoloji ve karbon malzeme yapısı elde edilebilmesi için kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmada son yıllarda pek çok alanda yaygın olarak kullanılan karbon köpükler için alternatif üretim yöntemleri incelenmiştir. Kömür ve petrol işleme tesislerinin yan ürünü olan piroliz sıvılarından kömür katran zifti, petrol zifti ve mezofaz ziftlerin üretildiği bilinmektedir. Bu ziftler kullanılarak karbonlu malzemelerin üretilmesi sürecinde uygulanan yüksek sıcaklık ve basıncın işlemleri hem oldukça zor hem de pahalıdır. Bu yöntemlerle kıyaslandığında, biyokütle katran ziftlerinin kullanılması ve solvolitik sıvılaştırma işlemi gibi daha ekonomik ve kolay yöntemlerle karbon köpük üretilbileceği düşünülmektedir. Tarımın yaygın olarak yapıldığı ve ormanlık alanları zengin olan ülkemizde oldukça fazla miktarda atık biyokütle açığa çıkmaktadır. Yapılan literatür araştırması sonucunda, karbon köpük üretiminde biyokütle piroliz sıvı ürününden elde edilen biyoziftlerin kullanılmasına ilişkin çok az sayıda yayın olduğu belirlenmiştir. Türkiye’de bulunan tarımsal atıklar ve orman atıkları kullanılarak istenilen özelliklerde karbon köpükler üretildiğinde, bu alanda yapılan çalışmalara önemli katkılar sağlanacağı düşünülmektedir.

Tez çalışmasının temel ögesi olan kullanılacak biyokütle türlerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Çalışılan biyokütlelerin lignin içeriğinin yüksek olması, biyozift üretiminin daha verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Yavaş piroliz sıvı ürünlerinden elde edilen biyoziftlerin karbon köpük üretiminde kullanılabilmesi için reçineleşmiş olmaları, başka bir deyişle yüksek derecede polimerleşmiş olmaları gerekmektedir. Çalışma kapsamında, biyoziftlerin polimerleşme derecelerinin bir belirtisi olan yumuşama noktalarının ölçülmesi ve yüksek yumuşama noktasına sahip biyoziftlerin üretimi son derece önemlidir. Yumuşama noktaları belirlenen biyoziftlere

uygun koşullarda ısıtma işlemlerinin uygulanabilmesi için, yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe köpükleşme ve tüp fırında karbonizasyon işlemi basamaklarında uygun sıcaklıkların belirlenmesi gerekmektedir. Biyoziftten karbon köpük üretimine alternatif olarak biyokütlelerin doğrudan sıvılaştırılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, aynı biyokütlelere solvolitik sıvılaştırma, reçineleştirme, köpükleştirme ve aktivasyon basamakları uygulanarak karbon köpükler üretilmiştir.

Yapılan çalışmada, karbon köpük üretiminde kullanılmak üzere çeşitli biyokütlelerin ön analizleri gerçekleştirilmiştir. Ladin talaşı ve ceviz kabuğu biyokütle kaynağı olarak seçilmiş ve karakterize edilmiştir. Yavaş piroliz reaktörü kullanılarak 10 °C/dk ısıtma hızında 400-600 °C piroliz sıcaklığında piroliz ürün verimleri saptanmıştır. 500-550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda en yüksek katran verimlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünler karakterize edildiklerinde, karbonlu malzemelerin üretimi için önemli olan aromatik fraksiyonların 400 °C sıcaklıkta yapılan piroliz işleminde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Solvolitik sıvılaştırma işlemi ve biyozift üretim yöntemlerini temel alan karbonlu malzeme üretim süreci için, katran veriminin yüksek olduğu 500-550 °C sıcaklık aralığı yerine, aromatik fraksiyonların fazla olduğu 400 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Karbonlu malzemelerin üretimi esnasında gerçekleşecek polimerleşme reaksiyonları için katranın fenole alternatif reaktif olarak kullanılması araştırılmıştır. Ayrıca katrandan biyozift gibi yüksek karbon içeriğine sahip başlangıç hammadde üretiminde yararlanılarak yeni nesil karbonlu malzemeler sentezlenmiştir.

Tez kapsamında biyokütlenin pirolizi ve elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

- Biyokütle olarak seçilen ladin talaşı ve ceviz kabuğunun ön ve elementel analizi yapılmış, FT-IR spektrumu alınmış, SEM/EDX ve TG analizi yapılmıştır. Buna göre;
 - Ladin talaşı ve ceviz kabuğunun karbon içerikleri sırasıyla %46,55 ve %48,28 olarak belirlenmiştir. Hammaddelerdeki lignin içeriği ise ladin talaşı için %35,21 ve ceviz kabuğu için %51,98'dir.
 - Termogravimetrik analiz sonucunda, her iki biyokütlenin de ani kütle kayıplarının 450 °C civarında sonlandığı bulunmuştur. Analiz sonucunda,

ladin talaşı için %40,33 ceviz kabuğu için %45,14 kalıntı oluştuğu saptanmıştır.

- FT-IR spektrumları incelendiğinde, aromatik halkaya ait C-H ve C=C gerilme bantları 3000 ve 1600 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.
- Özellikleri belirlenen biyokütlelere sabit yataklı piroliz reaktöründe sabit ısıtma hızı (10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) ile farklı sıcaklıklarda (400, 500, 550 ve 600 $^{\circ}\text{C}$) piroliz işlemi uygulanmıştır.
- Piroliz sıcaklığı 400-600 $^{\circ}\text{C}$ arasında değiştirildiğinde; katı ürün veriminin artan sıcaklıkla azaldığı ve gaz ürün veriminin yüksek sıcaklıklarda arttığı belirlenmiştir.
- Optimum piroliz sıcaklığının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen piroliz deney sonuçlarına göre; en yüksek sıvı ürün verimine 550 $^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığında ulaşıldığı belirlenmiştir. Katran verimleri ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla %20,50 ve %21,24 olarak elde edilmiştir.
- Piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.
- Sıvı ürünlerin içerdiği fonksiyonel grupları belirleyebilmek amacıyla FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. 3200-3000 cm^{-1} dalga boyu civarında merkezlenen yayvan $\nu(\text{O-H})$ gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının varlığını göstermiştir. 3000-2800 cm^{-1} arasında görülen gerilim titreşimleri alifatik hidrojenlere (C-H) ait olduğu bilinmektedir. 1650-1750 cm^{-1} arasında yer alan titreşimler ise C=O bağlarına ait olup, keton veya aldehitlerin varlığını göstermiştir. Alkenlerin varlığı ise 1550-1650 cm^{-1} ve 875-950 cm^{-1} civarlarında görülen titreşimlerden anlaşılmıştır.
- Sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramlarına göre katran yapısında fenolik bileşiklerin fazla miktarda bulunduğu, $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçlarına göre aromatik fraksiyonu (% 19-21) en yüksek olan katranların 400 $^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığında elde edildiği saptanmıştır.

Solvöliz sıvılaştırma yöntemi ile sentezlenen karbon köpüklerin yapısal özellikleri incelendiğinde aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

- Reaktif oranının artması ile daha gözenekli yapıların oluştuğu dolayısıyla %porozite değerlerinin arttığı, buna karşın yığın yoğunluk ve basma dayanımı değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Yüzey morfolojisi incelendiğinde ise, yapıda beşgen ve altıgen hücrelerin oluştuğu gözlenmiştir.
- Reaktif olarak fenol yerine fenol+katran karışımı kullanıldığında, köpükleşme sürecinde sentez karışımının yüzey gerilimini yenememesi nedeniyle köpükleşmenin istenilen derecede gerçekleşemediği belirlenmiştir. Buna bağlı olarak, üretilen köpüklerin yapısındaki gözenekliliğin azaldığı, basma dayanımı değerlerinin ise literatürdeki fenolik-esaslı reçine köpüklerinkinden oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.
- Solvoliz sıvılaştırma işleminde katranın reaktif olarak kullanılması ve aynı zamanda köpük yapısının korunarak gözenekli ve yüksek yüzey alanlı karbon köpük üretiminin gerçekleştirilmesi için, sentez ortamına eklenen yüzey aktif madde miktarı arttırılmıştır.

Katranın farklı sıcaklık, vakum basıncı ve sürelerde vakumlu distilasyonu ile biyozift üretilmiştir.

- Biyoziftin yapısındaki aromatik kısımlar ile ilişkili olan yumuşama noktası değerleri incelenerek optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Sıcaklık 250 °C ve vakum basıncı 50 mbar olduğunda, 24 saatlik distilasyon işlemi sonucunda elde edilen biyoziftlerin yumuşama noktaları ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla 118,7 °C ve 113,1 °C olarak saptanmıştır. Literatürde biyoziftlerin yumuşama noktalarının 83,3-203 °C aralığında değiştiği saptanmıştır.
- Yaklaşık %17 verim ile katrandan biyozift üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Hammaddelerin kül içeriği %0,95-1,41 aralığında iken biyoziftlerin kül miktarı %0,049 olarak bulunmuştur. Literatürde okaliptüsten elde edilen biyoziftlerin kül içeriği (%0,2-2,4) ile karşılaştırıldığında, ladin talaşı ve ceviz kabuğunun kül içeriklerinin ihmal edilebilecek seviyede olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- Polimerleşme derecesinin bir ölçüsü olan asetonda çözünmeyen kısım (%AI) ladin talaşı için %28,2 ve ceviz kabuğu için %27,8 olarak belirlenmiştir.

- Biyoziftlerin yoğunluğu ladin talaşı ve ceviz kabuğu için sırasıyla 1,20 ve 1,24 g/cm³'tür. Literatürde yer alan çalışmalarda biyozift yoğunluklarının 0,2-2,4 g/cm³ aralığında değiştiği bulunmuştur.

Biyozift kullanılarak yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen karbon köpüklerin yapısı incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Biyoziftlerin elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanan H/C ve O/C oranları, üretilen katran ziftlerinin fosil ziftlerin aksine yüksek oksijenli ve alifatik karbonlar içerdiğini desteklemiştir.
- Üretilen karbon köpüklerin %79-91 aralığında karbon içerdiği, %C miktarının sıvılaştırma yöntemi ile üretilen karbon köpüklerin yapısındaki karbon içeriğinden fazla olduğu saptanmıştır.
- X-ışını kırınım analizi sonuçlarına göre, $2\theta = 24^\circ$ civarında komşu aromatik halkaların kısa aralıkta diziliminin göstergesi olan (0 0 2) kırınım pikleri gözlenmiştir. Literatürdeki benzer bileşimli malzemelerde, (0 0 2) piki 1400-1500 °C civarındaki yüksek sıcaklıklarda gözlenebilmektedir. 1050 °C gibi düşük sıcaklıkta (0 0 2) pikinin varlığı; ziftin termoplastik karakteri ve düşük molar ağırlıklı moleküllerin varlığı ile ilişkilendirilmektedir.
- SEM görüntülerine göre, köpüklerdeki hücre boyutu ve hücre dağılımının benzer olduğu, ayrıca köpüklerin kapalı-hücre yapısına sahip oldukları belirlenmiştir. Sıvılaştırma işlemi ile elde edilen köpüklerin aksine, yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe üretilen köpüklerin yapısında beşgen ve altıgen hücre yapısı elde edilememiştir.
- Azot sorpsiyon analizi sonuçları incelendiğinde, ladin talaşı biyoziftinden üretilen karbon köpüğün yüzey alanı 22,98 m²/g, ceviz kabuğu biyoziftinden üretilenin ise 2,98 m²/g olarak bulunmuştur. Buna göre, yumuşama noktası yüksek biyozift kullanıldığında daha gözenekli köpüklerin elde edildiği belirlenmiştir. Potasyum hidroksit ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonrasında yüzey alanlarının ladin talaşı için 715,63 m²/g ve ceviz kabuğu için 921,49 m²/g civarına yükseldiği belirlenmiştir. DFT metoduyla belirlenen gözenek boyut dağılım grafikleri incelendiğinde, aktive edilmeyen karbon köpüklerin mezogözenek bölgesinde,

potasyum hidroksit ile aktive edilen köpüklerin ise mikrogözenek bölgesinde düzenli gözenek dağılımına sahip olduğu görülmüştür.

- Köpüklerin yığın yoğunlukları $0,16-0,26 \text{ g/cm}^3$, gerçek yoğunlukları ise $1,59-1,99 \text{ g/cm}^3$ aralığında elde edilmiştir. Literatürde yer alan karbon köpüklerin yığın yoğunlukları $0,016-0,76 \text{ g/cm}^3$ aralığında değişmektedir.
- Köpüklerin basma dayanımlarının $0,37-1,97 \text{ MPa}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Literatürde fosil zifti esaslı karbon köpüklerin basma dayanımı değerleri $0,28-25,8 \text{ MPa}$ aralığında değişkenlik göstermektedir.
- Literatürde fosil zifti esaslı karbon köpükler %37-86 aralığında porozite değerlerine sahip iken, ladin talaşı ve ceviz kabuğu biyoziftlerinden üretilen karbon köpüklerin %83-92 aralığında değişen poroziteye sahip olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon işlemi sonucunda artan gözenekliliğe bağlı olarak %porozite değerlerinde artış, basma dayanım değerlerinde ise azalış gözlenmiştir. Köpüklerin basma dayanımı ve %porozite değerleri uygulama alanına göre değişkenlik göstermektedir.

Tez çalışmasında, zift esaslı üretim yöntemlerine alternatif olarak endüstriyel atık olan ceviz kabuğu ve ladin talaşı biyokütle olarak seçildiğinde daha ekonomik yöntemlerle karbon köpük üretilmiştir. Karbon köpük üretiminde,

- başlangıç hammaddesi (biyopolioil/biyozift)
- köpükleşme yöntemi (solvoliz/yüksek sıcaklık-basınç)
- reaktif türü/miktarı
- reaktör basıncı ve sıcaklığı
- kimyasal aktivasyon
- aktivasyon sıcaklığı

gibi parametreler dikkate alınarak malzemelerin özelliklerinin kontrol edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu özellikler C içeriği, yüzey alanı, gözeneklilik, ısıl kararlılık, kristal yapı, dayanım ve ısıl iletkenlik olarak sıralanabilmektedir.

Sonuç olarak, düzenli mezogözenek yapısına ve yüksek yüzey alanına sahip karbon köpüklerin sıvı veya gaz fazı adsorpsiyon işleminde adsorban veya ileri atıksu arıtım teknolojilerinde katalizör desteği olarak değerlendirilebileceği öngörülmektedir.

Isıl iletkenlik katsayıları göz önüne alındığında ise, düşük yoğunluğa sahip karbon köpükler ısı yönetim uygulamalarında da kullanılabilecektir. Yakıt pillerinde katot malzemesi olarak kullanılmak üzere, uygun hücre boyutlarına ve malzeme yapısına sahip karbon köpüklerin üretilmesi planlanmaktadır. Bu amaçla; solvoliz reaksiyonunda farklı köpükleştirici ajan, reaktif türü ve oranının kullanılması; biyozift üretiminde yumuşama noktasının ayarlanabilmesi için süreç parametrelerinin değiştirilmesi veya kimyasal modifikasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Adler, J. and Pine, P., “Visualization Techniques for Modelling Carbon Allotropes”, **Computer Physics Communications**, 580-582 (2009).
- Alma, M., “Novolac Type Adhesive and Moldings from Liquefied Biomass”, **International Conference on Wood Adhesives**, Toronto, 2013.
- Alma, M., Dıǧrak, M. and Bektaş, I., “Deterioration of Wood Wastes-Based Molding Materials by Using Several Fungi”, **Journal of Materials Science Letters**, 19: 1267-1269 (2000a).
- Alma, M. and Kelley, S., “Thermal Stability of Novolak-Type Thermosettings Made by The Condensation of Bark and Phenol”, **Polymer Degradation and Stability**, 68: 413-418 (2000).
- Alma, M., Kelley, S. and Bektaş, I., “The Tensile Properties of Molding Products Obtained by The Condensation of Various Tree Barks and Phenol by Using Sulfuric Acid As A Catalyst”, **Journal of Materials Science Letters**, 19: 1517-1520 (2000b).
- Alma, M., Yoshioka, M., Yao, Y. and Shiraishi, N., “Some Characterizations of Hydrochloric Acid Catalyzed Phenolated Wood-Based Materials”, **Mokuzai Gakkaishi**, 41: 741-748 (1995a).
- Alma, M., Yoshioka, M., Yao, Y. and Shiraishi, N., “Reparation of Oxalic Acid-Catalyzed Resinified Phenolated Wood and Its Characterization”, **Mokuzai Gakkaishi**, 41: 1122-1131 (1995b).
- Alma, M., Yoshioka, M., Yao, Y. and Shiraishi, N., “Phenolation of Wood Using Oxalic Acid As A Catalyst: Effects of Temperature and Hydrochloric Acid Addition”, **Journal of Applied Polymer Science**, 61: 675-683 (1996a).
- Alma, M., Yoshioka, M., Yao, Y. and Shiraishi, N., “The Preparation and Flow Properties of HCL-Catalyzed Phenolated Wood and Its Blend With Commercial Novolak Resin”, **Holzforschung**, 50: 85-90 (1996b).
- Alma, M., Yoshioka, M., Yao, Y. and Shiraishi, N., “Preparation of Sulfuric Acid-Catalyzed Phenolated Wood Resin”, **Wood Science and Technology**, 32: 297-308 (1998).
- Angın, D. and Şensöz, S., “Aspir Tohumu Pres Küspesinin Pirolizinde Sürükleyici Gaz (N₂) Akış Hızının Etkisi ve Sıvı Ürün Karakterizasyonu”, **Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 18(4): 535-542 (2006).
- Anonim, 2013a. Allotropes of carbon. http://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon (Ziyaret Edilme Tarihi, 03.06.2014)
- Anonim, 2013b. Carbon basic phase diagram.

- http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_basic_phase_diagram.png (Ziyaret Edilme Tarihi, 03.06.2014)
- Anonim, 2014a. Guaiacol. <http://en.wikipedia.org/wiki/Guaiacol> (Ziyaret Edilme Tarihi, 03.06.2014)
- Anonim, 2014b. Coniferyl alcohol. http://en.wikipedia.org/wiki/Coniferyl_alcohol (Ziyaret Edilme Tarihi, 03.06.2014)
- Anonim, 2014c. Vanilin. <http://en.wikipedia.org/wiki/Vanillin> (Ziyaret Edilme Tarihi, 03.06.2014)
- Anonim, 2014d. Hydroxymethylfurfural. : <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydroxymethylfurfural> (Ziyaret Edilme Tarihi, 03.06.2014)
- An, S., Joo, J. and Lee, J., “Ultra-Low-Cost Route To Mesocellular Siliceous Foam From Steel Slag and Mesocellular Carbon Foam As Catalyst Support In Fuel Cell”, ***Microporous and Mesoporous Materials***, 51: 450-456 (2012).
- Apaydın-Varol, E., “Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması Ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, ***Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Eskişehir (2007).
- Apaydın-Varol, E. and Erülken, Y., “A Study On The Porosity Development For Biomass Based Carbonaceous Materials”, ***Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers***, 54: 37-44 (2015).
- Araújo, R., “Síntese E Caracterização De Elastômeros De Poliuretano Sistema Piche/PBLH e piche/PEG” (1999).
- Araújo, R. and Pasa, V., “Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Elastomers Based On Hydroxyl-Terminated Polybutadienes and Biopitch”, ***Journal of Applied Polymer Science***, 88: 759-766 (2003).
- Araújo, R. and Pasa, V., “New Eucalyptus Tar-Derived Polyurethane Coatings”, ***Progress In Organic Coatings***, 51: 6-14 (2004).
- Araújo, R., Pasa, V. and Melo, B., “Effects of Biopitch On The Properties of Flexible Polyurethane Foams”, ***European Polymer Journal***, 41(6): 1420-1428 (2005).
- Assis, R. and Pasa, V., “Blends of Phenolic Resins With Guaiacyl-Siringyl Units In Their Structures”, ***Atibaia***, 277-281 (1998).
- Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M. and Portier, R.J., “Adsorption Ofvolatile Organic Compounds By Pecan Shell- and Almond Shell-Based Granular Activated Carbons”, ***Bioresource Technology***, 90(2), 175-184 (2003).
- Baran, D., “Avgamasya Asfaltitinden Karbon Köpük Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, ***İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul (2008).

- Beechem, T., Lafdi, K. and Elgafy, A., "Bubble Growth Mechanism In Carbon Foams", **Carbon**, 43(5): 1055-1064 (2005).
- Bermejo, J., Granda, M., Menéndez, R., García, R. and Tascón, J.M.D., "Thermal Behaviour of Extrographic Fractions of Coal Tar and Petroleum Pitches", **Fuel**, 76(2): 179-187 (1997).
- Bernardo, M., Gonçalves, M., Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Pinto, F., "Characterization of Chars Produced In The Co-Pyrolysis of Different Wastes: Decontamination Study", **Journal of Hazardous Materials**, 28-35 (2012).
- Beşergil, B., 2016. Termal Analiz Yöntemleri.
http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf (Ziyaret Edilme Tarihi, 18.12.2016)
- Betts, W. D., "Tar and Pitch", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **John Wiley & Sons, Inc.**, 1-2 (2000).
- Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi-MARAL, 2015. Otomatik Yoğunluk Ölçüm Cihazı (Gaz Piknometresi). <http://maral.bilecik.edu.tr/IcerikDetay.aspx?No=32> (Ziyaret Edilme Tarihi, 19.12.2016)
- Bonzom, A., Crepaux, A. and Moutard, E., "Process For Preparing Pitch Foams and Products So Produced", **Patent No. 4276246** (1981).
- Brun, N., Prabakaran, S.R.S., Surcin, C., Morcrette, M., Deleuze, H. and Birot, M., "Design of Hierarchical Porous Carbonaceous Foams From A Dual-Template approach and Their Use As Electrochemical Capacitor and Li Ion Battery Negative Electrodes", **The Journal of Chemical Physics C**, 116(1): 1408-1421 (2012).
- Burke, D., Morris, M. and Holmes, J., "Chemical Oxidation of Mesoporous Carbon Foams For Lead Ion Adsorption", **Separation and Purification Technology**, 104: 150-159 (2013).
- Calvo, M., Garcia, R., Arenillas, A., Suarez, I. and Moinelo, S.R., "Carbon Foams From Coals. A Preliminary Study", **Fuel**, 84(17): 2184-2189 (2005).
- Cataldo, F., "Polyynes: A New Class of Carbon Allotropes. About The Formation of Dicyanopolynes From An Electric Arc", **Polyhedron**, 1889-1896 (2004).
- Cemek, M. and Kucuk, M., "Liquid Products From Verbascum Stalk By Supercritical Fluid Extraction", **Energy Conversion and Management**, 42(2): 125-130 (2001).
- Chen, C., Kennel, E.B., Stiller, A.H., Stansberry, P.G. and Zondlo, J.W., "Carbon Foam Derived From Various Precursors", **Carbon**, 1535-1543 (2006).
- Chen, S., He, G., Hu, H., Jin, S., Zhou, Y., He, Y., He, S., Zhao, F. and Hou, H., "Elastic Carbon Foam Via Direct Carbonization of Polymer Foam For Flexible Electrodes

- and Organic Chemical Absorption”, *Energy & Environmental Science*, 6: 2435-2439 (2013).
- Chen, Y., Chen, B.Z., Shi, X.C., Xu, H., Hu, Y.J. and Yuan, Y., “Preparation of Pitch-Based Carbon Foam Using Polyurethane Foam Template”, *Carbon*, 45(10): 2132-2134 (2007).
- Choi, S. and Sankar, B., “Fracture Toughness of Carbon Foam”, *Journal of Composite Materials*, 37(23): 2101-2116 (2003).
- Çavuş, V., “I-214 (Populus X Euramericana) Melez Kavak Klonundan Fenol Formaldehit Ve Üre Formaldehit Tutkalı Kullanılarak Üretilmiş Paralel Şerit Kerestelerinin (PŞK) Bazı Fiziksel Ve Mekanik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş (2008).
- Çit, İ., “Polimerlerin Kömür Pirolizine Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2007).
- Dos-Santos, C., Costa, M., De Moraes, W. and Pasa, V., “Phenolic Foams From Wood Tar Resols”, *Journal of Applied Polymer Science*, 115: 923-927 (2010).
- Dufour, A., Girods, P., Masson, E., Normand, S., Rogaume, Y. and Zoulalian, A., “Comparison of Two Methods of Measuring Wood Pyrolysis Tar”, *Journal of Chromatography A*, 240-247 (2007).
- Ekinci, E., “Turkish Oil Shales Potential For Synthetic Crude Oil and Carbon Materials Production”, Amman, (2006).
- Eksilioglu, A., Gencay, N., Yardım, M. and Ekinci, E., “Mesophase AR Pitch Derived Carbon Foam: Effect of Temperature, Pressure and Pressure Release Time”, *Journal of Materials Science*, 41: 2743-2748 (2006).
- Evans, R. and Milne, T., “Molecular Characterization of The Pyrolysis of Biomass”, *Energy and Fuels*, 123-137 (1987a).
- Evans, R. and Milne, T., “Molecular Characterization of The Pyrolysis of Biomass. 2. Applications”, *Energy & Fuels*, 311-319 (1987b).
- Fan, S.P., Zakaria, S., Chia, C.H., Jamaluddin, F., Nabihah, S., Liew, T.K. and Pua, F.L., “Comparative Studies of Products Obtained From Solvolysis Liquefaction of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibres Using Different Solvents”, *Bioresource Technology*, 102(3): 3521-3526 (2011).
- Fan, Z., Qi, D., Xiao, Y., Yan, J. and Wei, T., “One-Step Synthesis of Biomass-Derived Porous Carbon Foam For High Performance Supercapacitors”, *Materials Letters*, 101: 29-32 (2013).

- Fayos, J., "Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition", *Journal of Solid State Chemistry*, 148(2): 278-285 (1999).
- Fernandez, A., Granda, M., Bermejo, J. and Menendez, R., "Catalytic Polymerization Ofanthracene Oil With Aluminum Trichloride", *Carbon*, 1247-1255 (1999).
- Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016. The Research Progress of Biomass Pyrolysis Processes. <http://www.fao.org/3/a-t4470e/t4470e0a.htm> (Ziyaret Edilme Tarihi, 14.11.2016).
- Ford, W., "Method of Making Cellular Refractory Thermal Insulating Material", United States, **Patent No. US 3121050** (1964).
- Franklin, C., Vinton, C. and Green, H., "Carbonization of A Compressed Polyurethane Structure", United States, **Patent No. US 4067956** (1978).
- Gallego, N. and Klett, J., "Carbon Foams For Thermal Management", *Carbon*, 41: 1461-1466 (2003).
- Gamllen, P. and White, J., "Structure and Dynamics of Microcrystalline Graphite, Graphon, By Neutron Scattering", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 72: 446-455 (1976).
- Gao, P., Wang, A., Wang, X. and Zhang, T., "Synthesis of Highly Ordered Ir-Containing Mesoporous Carbon Materials By Organic-Inorganic Self-Assembly", *Chemistry of Materials*, 20(5): 1881-1888 (2008).
- Ghosh, S., Avasthi, D.K., Tripathi, A., Kabiraj, D., Singh, S. and Misra, D.S. "Electronic sputtering of carbon allotropes", *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 973-979 (2004).
- Gill, R., "Carbon Fibres In Composites Materials", **London: Butterworth Books** (1994).
- Girgis, B., Yunis, S. and Soliman, A., "Characteristics of Activated Carbon From Peanut Hulls In Relation To Conditions of Preparation", *Materials Letters*, 57: 164-172 (2002).
- Glasser, W., "Lignin Utilization In Thermosetting and Thermoplastic Polymers and Materials", 33-39 (1999).
- Googin, J., Napier, J. and Scrivner, M., "Method For Manufacturing Foam Carbon Products", United States, **Patent No. US 3345440** (1967).
- Gregg, S. and Sing, K., "Adsorption, Surface Area and Porosity 2nd edition", **Academic Press.**, New York (1982).
- Gross, A. and Nowak, A., "Hierarchical Carbon Foams With Independentlytunable Mesopore and Macropore Size Distributions", *Langmuir*, 26(13): 11378-11383 (2010).

- Heimann, R., Evsyukov, S. and Kavan, L., “Carbyne and Carbynoid Structures”, **Dordrecht: Kluwer Academic Publishers** (1999).
- Heimann, R., Evsyukov, S. and Koga, Y., “Carbon Allotropes: A Suggested Classification Scheme Based On Valence Orbital Hybridization”, **Carbon**, 1654-1658 (1997).
- Hull, A., “Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft”, 59: 2433-2444 (1926).
- Hu, S. and Li, Y., “Polyols and Polyurethane Foams From Base-Catalyzed Liquefaction of Lignocellulosic Biomass By Crude Glycerol: Effects of Crude Glyc-Erolimpurities”, **Industrial Crops and Products**, 57: 188-194 (2014).
- Inagaki, M., Ibuki, T. and Takeichi, T., “Carbonization Behavior of Polyimide Films With Various Chemical Structures”, **Journal of Applied Polymer Science**, 44(3): 521-525 (1992).
- Inagaki, M., Qiu, J. and Guo, Q., “Carbon Foam: Preparation and Application”, **Carbon**, 87: 128-152 (2015).
- İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Merkezi, 2014. Elementel analiz cihazı. <http://ttm.istanbul.edu.tr/?p=8671> (Ziyaret Edilme Tarihi 18.12.2016).
- Işıksal, E., “Stabilizasyon Aşaması Olmadan Karbon Köpük Üretimi ve Proses Parametrelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul (2009).
- İTÜ-Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, 2016. Gerçek ve Yığın Yoğunluk Deney Föyü. <http://www.cevher.itu.edu.tr/docs/librariesprovider82/Deney-Föyleri/Parça-Mekaniği/gercek-ve-yığın-yogunluk-deney-foyu.pdf?sfvrsn=2> (Ziyaret Edilme Tarihi 19.12.2016).
- Jakab, E., Liu, K. and Meuzelaar, H., “Thermal Decomposition of Wood and Cellulose In The Presence of Solvent Vapors”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 36(6): 2087-2095 (1997).
- Jana, P., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A., “Biomass-Derived, Thermally Conducting, Carbon Foams For Seasonal Thermal Storage”, **Biomass and Bioenergy**, 67: 312-318 (2014).
- Jana, P. and Ganesan, V., “Synthesis, Characterization and Radionuclide (¹³⁷ Cs) Trapping Properties of A Carbon Foam”, **Carbon**, 3001-3009 (2009).
- Jana, P. and Ganesan, V., “The Production of A Carbon-Coated Alumina Foam”, **Carbon**, 3292-3298 (2011).
- Jones, F., “Handbook of Polymer-Fibre Composites”, **Essex: Longman Scientific and Technical** (1994).

- Kane, J.F. and Mowrer, N.R., “Phenolic resin compositions with improved impact resistance”, US, **Patent No. 5736619** (1998).
- Kanmaz, G., “Biyokütlenin Katalitik Pirolyzi”, Yüksek Lisans Tezi, **Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir (2011).
- Karagoz, S., Bhaskar, T., Muto, A., and Sakata, Y., “Effect of Rb and Cs Carbonates For Production of Phenols From Liquefaction of Wood Biomass”, **Fuel**, 83(17-18): 2293-2299 (2004a).
- Karagoz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y. and Uddin, M.A., “Low-Temperature Hydro-Thermal Treatment of Biomass: Effect of Reaction Parameters On Products and Boiling Point Distributions”, **Energy & Fuels**, 18(1): 234-241 (2004b).
- Karagoz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T. and Kishimoto, T., “Low-Temperature Catalytic Hydrothermal Treatment of Wood Biomass: Analysis of Liquid Products”, **Chemical Engineering Journal**, 108(1-2): 127-137 (2005).
- KATÜ-Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2013. Seramik malzemelerin su emme, yığın (bulk) ve görünür yoğunluklarının belirlenmesi.
- www.ktu.edu.tr/dosyalar/14_14_00_749ea.docx (Ziyaret Edilme Tarihi 19.12.2016).
- Kearns, K., “Pitch Foam Products”, United States, **Patent No. 5961814** (1999).
- Keçeci, A., “Haşhaş (Papaver Somniferum L.) Yağ Endüstrisi Yan Ürününden Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir (2006).
- Keleş, S., “Hızlı Pirolyz Yöntemi İle Fındık Kupulasının Katalitik Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, **Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon (2009).
- Kershaw, J. and Black, K., “Structural Characterization of Coal-Tar and Petroleum Pitches”, **Energy & Fuels**, 7: 420-425 (1993).
- Kılıç, M. and Pütün, A., “Bio-pitch: A Novel Precursor For Carbon Foam Production”, **1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition**, Çeşme, 848-852 (2013).
- Klett, J., “Process For Making Carbon Foam”. US, **Patent No. 6033506** (2000a).
- Klett, J., “Pitch-Based Carbon Foam and Composites”. US, **Patent No. 6261485** (2001).
- Klett, J., Hardy, R., Romine, E., Walls, C. and Burchell, T., “High-Thermal-Conductivity, Mesophase-Pitch-Derived Carbon Foams: Effect of Precursor On Structure and Properties”, **Carbon**, 38(7): 953-973 (2000b).

- Klett, R., "High Temp Insul Carbonaceous Mater", United States , **Patent No. US 3914392** (1975).
- Kunaver, M., Medved, S., Čuk, N., Jasiukaitytė, E., Poljanšek, I. and Strnad, T., "Application of Liquefied Wood As A New Particle Board Adhesive System", **Bioresource Technology**, 101: 1361-1368 (2010).
- Kyotani, T., "Control of Pore Structure In Carbon", **Carbon**, 38(2): 269-286 (2000).
- Lee , S., Teramoto, Y. and Shiraishi , N., "Acid-Catalyzed Liquefaction of Waste Paper In The Presence of Phenol and Its Application To Novolak-Type Phenolic Resin", **Journal of Applied Polymer Science**, 83: 1473-1481 (2002a).
- Lee , S., Yoshioka , M. and Shiraishi , N., "Preparation and Properties of Phenolated Corn Bran (CB)/Phenol/Formaldehyde Co-Condensed Resin", **Journal of Applied Polymer Science**, 77: 2901-2907 (2000b).
- Lee, S. and Ohkita, T., "Rapid Wood Liquefaction By Supercritical Phenol", **Wood Science and Technology**, 37: 29-38 (2003).
- Lee, S., Teramoto, Y. and Shiraishi, N., "Resol-Type Phenolic Resin From Liquefied Phenolated Wood and Its Application To Phenolic Foam", **Journal of Applied Polymer Science**, 84: 468-472 (2002b).
- Lee, S., Yoshioka, M. and Shiraishi , N., "Liquefaction and Product Identification of Corn Bran (CB) In Phenol", **Journal of Applied Polymer Science**, 78: 311-318 (2000a).
- Lei, S., Guo, Q. and Liu, L., "Preparation of Phenolic-Based Carbon Foam With Controllable Pore Structure and High Compressive Strength", **Carbon**, 15(03): 2644-2646 (2010).
- Lin, L., Yao, Y. and Shiraishi, N., "Liquefaction Mechanism of Beta-O-4 Lignin Model Compound In The Presence of Phenol Under Acid Catalysis Part 1. Identification of The Reaction Products", **Holzforschung**, 55(6): 617-624 (2001).
- Lin, L., Yao, Y., Yoshioka, M. and Shiraishi, N., "Liquefaction Mechanism of Lignin In The Presence of Phenol At Elevated Temperature Without Catalysts: Studies On B-O-4 Lignin Model Compound. 1. Structural Characterization of The Reaction Products", **Holzforschung**, 51: 316-324 (1997a).
- Lin, L., Yao, Y., Yoshioka, M. and Shiraishi, N., "Liquefaction Mechanism of Lignin In The Presence of Phenol At Elevated Temperature Without Catalysts: Studies On B-O-4 Lignin Model Compound. 2. Reaction Pathway", **Holzforschung**, 51: 325-332 (1997b).
- Lin, L., Yao, Y., Yoshioka, M. and Shiraishi, N., "Liquefaction Mechanism of Cellulose In The Presence of Phenol Under Acid Catalysis", **Carbohydrate Polymers**, 57(2): 123-129 (2004).

- Lin, L., Yoshioka, M., Yao, Y. and Shiraishi, N., "Liquefaction of Wood In The Presence of Phenol Using Phosphoric Acid As A Catalyst and The Flow Properties of The Liquefied Wood", *Journal of Applied Polymer Science*, 52: 1629-1636 (1994).
- Lin, M., Huang, C., Lo, M. and Mou, C., "Well-Ordered Mesoporous Carbonthin Film With Perpendicular Channels: Application To Direct Methanol Fuel Cell", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(3): 867-873 (2008).
- Lipson, H. and Stokes, A., "A New Structure of Carbon", *Nature*, 149: 328-328 (1942).
- Li, S., Guo, Q., Song, Y., Liu, Z., Shi, J.i, Liu, L. and Yan, X., "Carbon Foams With High Compressive Strength Derived From Mesophase Pitch Treated By Toluene Extraction", *Carbon*, 2843-2854 (2007).
- Li, S., Guo, Q., Song, Y., Shi, J. and Liu, L., "Effects of Pitch Fluoride On The Thermal Conductivity of Carbon Foam Derived From Mesophase Pitch", *Carbon*, 1312-1320 (2010).
- Li, S., Tian, Y., Zhong, Y., Yan, X., Song, Y., Guo, Q., Shi, J. and Liu, L., "Formation Mechanism of Carbon Foams Derived From Mesophase Pitch", *Carbon*, 618-624 (2011a).
- Liu, H., Li, T., Shi, Y., Wang, X., Lv, J. and Zhang, W., "Effect of Different Secondary Quinoline Insoluble Content On Thecellular Structure of Carbon Foam Derived From Coal Tar Pitch", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108: 310-315 (2014c).
- Liu, H., Li, T., Wang, X., Zhang, W. and Zhao, T., "Preparation and Characterization of Carbon Foams With High Mechanical Strength Using Modified Coal Tar Pitches", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110: 442-447 (2014b).
- Liu, M.X., Gan, L.H., Zhao, F.Q., Fan, X.Z., Xu, H.X., Wu, F.R., Xu, Z.J., Hao, Z.X. and Chen, L.W., "Carbon Foams With High Compressive Strength Derived From Polyary-Lacetylene Resin", *Carbon*, 45: 3042-3059 (2007).
- Liu, S., Huang, Z. and Wang, R., "A Carbon Foam With A Bimodal Micro–Mesoporous Structure Prepared From Larch Sawdust For The Gas-Phase Toluene Adsorption", *Materials Research Bulletin*, 2437-2441 (2013).
- Liu, S., Peng, W., Sun, H. and Wang, S., "Physical and Chemical Activation of Reduced Graphene Oxide For Enhanced Adsorption and Catalytic Oxidation", *Nanoscale*, 6: 766-771 (2014a).
- Liu, Z. and Zhang, F., "Effects of Various Solvents On The Liquefaction of Biomass To Produce Fuels and Chemical Feedstocks", *Energy Conversion and Management*, 49(12): 3498-3504 (2008).
- Li, W., Huang, Z., Wu, Y., Zhao, X. and Liu, S., "Honeycomb Carbon Foams With Tunable Pore Structures Preparedfrom Liquefied Larch Sawdust By Self-Foaming", *Industrial Crops and Products*, 64, 215-223 (2014).

- Li, W., Zhang, H., Xiong, X. and Xiao, F., "A Study of The Properties of Mesophase-Pitch-Based Foam/Graphitized Carbon Black Composites", ***Materials Science and Engineering: A***, 528(6): 2999-3002 (2011b).
- Lopez, F., Centeno, T., Garcia-Diaz, I. and Alguacil, F., "Textural and Fuel Characteristics of The Chars Produced By The Pyrolysis of Wastewood, and The Properties of Activated Carbons Prepared From Them", ***Journal of Analytical and Applied Pyrolysis***, 104: 551-558 (2013).
- Luo, X., Mohanty, A. and Misra, M., "Lignin As A Reactive Reinforcing Filler For Water-Blown Rigid Biofoam Composites", ***Industrial Crops and Products***, 47: 13-19 (2013).
- Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J. and Xu, C., "Preparation of Bio-Based Rigid Polyurethane Foam Using Hydrolytically Depolymerized Kraft Lignin via Direct Replacement or Oxypropylation", ***European Polymer Journal***, 68: 1-9 (2015).
- Manocha, S., Patel, K. and Manocha, L., "Development of Carbon Foam From Phenolic Resin via Template Route", ***Indian Journal of Engineering and Materials Sciences***, 17: 338-342 (2010).
- Marcia-Agullo, J., Moore, B., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A., "Activation of Coal Tar Pitch Carbon Fibres: Physical Activation vs. Chemical Activation", ***Carbon***, 42: 1367-1370 (2004).
- Materials and Electrochemical Research Corporation, "Carbon/graphite foams datasheet", 7960 South Kolb Road, Tucson, AZ 85706, USA (2003).
- Matsushita, Y., Sano, H., Imai, M., Imai, T. and Fukushima, K., "Phenolization of hardwood sulfuric acid lignin and comparison of the behavior of the syringyl and guaiacyl units in lignin", ***Journal of Wood Science***, 53: 67-70 (2007).
- Melo, B. and Pasa, V., "Composites Based on Eucalyptus Tar Pitch/Castor Oil Polyurethane and Short Sisal Fibers", ***Journal of Applied Polymer Science***, 89(14): 3797-3802 (2003).
- Melo, B. and Pasa, V., "Thermal and Morphological Study of Polyurethanes Based on Eucalyptus Tar Pitch and Castor Oil", ***Journal of Applied Polymer Science***, 92: 3287-3291 (2004).
- Mercuri, R., Wessendorf, T. and Criscione, J., "Carbon Foam: Its Preparation and Properties", ***Prepr Pap-Am Chem Soc, Div Fuel Chem***, 103-108 (1968).
- Milne, T., Evans, R. and Abatzoglou, N., "Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion", ***Colorado: National Renewable Energy Laboratory*** (1998).
- Min, Z.H., Cao, M., Zhang, S., Wang, X.D. and Wang, Y.G., "Effect of Precursor on The Pore Structure of Carbon Foams", ***New Carbon Materials***, 22(1): 75-79 (2007).

- Mochida, I., Inoue, S., Maeda, K. and Takeshita, K., "Carbonization of Aromatic Hydrocarbons-VI: Carbonization of Heterocyclic Compounds Catalyzed by Aluminum Chloride", **Carbon**, 9-16 (1977a).
- Mochida, I., Kudo, K., Fukuda, N. and Takeshita, K., "Carbonization of Pitches-IV: Carbonization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under The Presence of Aluminum Chloride Catalyst", **Carbon**, 135-139 (1975).
- Mochida, I., Otsuka, K., Maeda, K. and Takeshita, K., "Carbonization of Aromatic Hydrocarbon-VII: The Role of Active Carbonizing Species in The Catalytic Carbonization of Pyrene", **Carbon**, 239-241 (1977b).
- Mochida, I., Shimizu, K. and Korai, Y., "Preparation of Mesophase Pitch from Aromatic hydrocarbons by The Aid of HF/BF₃", **Carbon**, 311-319 (1990).
- Mochida, I., Yoon, S. and Qiao, W., "Catalysts in Syntheses of Carbon and Carbon Precursors", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 1059-1073 (2006).
- Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F., "Role of Chemical Activation in The Development of Carbon Porosity", **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 241: 15-25 (2004).
- Mou, Zhigang, Chen, Xiaoye, Du, Yukou, Wang, Xiaomei, Yang, Ping and Wang, Suidong, "Forming Mechanism of Nitrogen Doped Graphene Prepared by Thermal Solid-State Reaction of Graphite Oxide and Urea", **Applied Surface Science**, 1704-1710 (2011).
- Nagel, B., Pusz, S. and Trzebicka, B., "Review: Tailoring The Properties of Macroporous Carbon Foams", **Journal of Materials Science**, 49: 1-17 (2014).
- Narasimman, R. and Prabhakaran, K., "Preparation of Low Density Carbon Foams by Foaming Molten Sucrose Using An Aluminium Nitrate Blowing Agent", **Carbon**, 1999-2009 (2012).
- Nicholson, J. and Thomas, C., "Syntactic Carbon Foams", **Carbon**, 65-66 (1973).
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", **Science**, 666-669 (2004).
- Ono, H., Yamada, T., Hatano, Y. and Motohashi, K., "Adhesives from Water Paper by Means of Phenolation", **The Journal of Adhesion**, 59: 135-145 (1996).
- Özbay, N., "Pamuk Çiğidi Pres Küspesinin Pirolizi ve Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu", Doktora Tezi, **Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir (1998).
- Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B. and Pütün, A., "Characterization of Bio-Oil Obtained from Fruit Pulp Pyrolysis", **Energy**, 33: 1233-1240 (2008).

- Pan, H., Shupe, T. and Hse, C., "Characterization of Liquefied Wood Residues from Different Liquefaction Conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 105(6): 3740-3746 (2007).
- Perez, M., Granda, M., Santamaria, R., Morgan, T. and Menendez, R., "A Thermoanalytical Study of The Co-Pyrolysis of Coal-Tar Pitch and Petroleum Pitch", *Fuel*, 83: 1257-1265 (2004).
- Petrova, B., Tsyntsarski, B., Budinova, T., Petrov, N., Velasco, L.F. and Ania, C.O., "Activated Carbon from Coal Tar Pitch and Furfural for The Removal of P-Nitrophenol and M-Aminophenol", *Chemical Engineering Journal*, 172: 102-108 (2011).
- Prabhakaran, K., Singh, P., Gokhale, N. and Sharma, S., "Processing of Sucrose to Low Density Carbon Foams", *Journal of Materials Science*, 3894-3900 (2007).
- Prauchner, M., Pasa, V. and Menezes, S., "Solid-State ^{13}C NMR Quantitative Study of Eucalyptus Tar Pitches", *Journal of wood chemistry and technology*, 21(4): 371-385 (2001b).
- Prauchner, M.J., Pasa, V.M.D., Molhallem, N.D.S., Otani, C., Otani, S. and Pardini, L.C., "Structural Evolution of Eucalyptus Tar Pitch-Based Carbons During Carbonization", *Biomass and Bioenergy*, 28: 53-61 (2005a).
- Prauchner, M., Pasa, V., Otani, C. and Otani, S., "Characterization and Thermal Polymerization of Eucalyptus Tar Pitches", *Energy & fuels*, 15(2): 449-454 (2001a).
- Prauchner, M.J., Pasa, V.M.D., Otani, C., Otani, S. and de Menezes, S.M.C., "Eucalyptus Tar Pitch Pretreatment for Carbon Material Processing", *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 1604-1611 (2004).
- Prauchner, M., Pasa, V., Otani, S. and Otani, C., "Biopitch-Based General Purpose Carbon fibers: Processing and Properties", *Carbon*, 43: 591-597 (2005b).
- Prieto, R., Louis, E. and Molina, J., "Fabrication of Mesophase Pitch-Derived Open-Pore Carbon Foams By Replication Processing", *Carbon*, 1904-1912 (2012).
- Pu, S. and Shiraishi, N., "Liquefaction of Wood Without A Catalyst. 1. Time Course of Wood Liquefaction with Phenols and Effects of Wood/Phenol Ratios", *Mokuzai Gakkaishi*, 39: 446-452 (1993a).
- Pu, S. and Shiraishi, N., "Liquefaction of Wood Without A Catalyst. 2. Weight Loss by Gasification During Wood Liquefaction, and Effects of Temperature and Water", *Mokuzai Gakkaishi*, 39: 453-458 (1993b).
- Pu, S. and Shiraishi, N., "Liquefaction of Wood Without A Catalyst. 4. Effect of Additives, such as Acid, Salt, and Neutral Organic Solvent", *Mokuzai Gakkaishi*, 40: 824-829 (1993c).

- Qian, Min, Zhou, Yun Shen, Gao, Yang, Feng, Tao, Sun, Zhuo, Jiang, Lan and Lu, Yong Feng, "Production of Few-Layer Graphene Through Liquid-Phase Pulsed Laser Exfoliation of Highly Ordered Pyrolytic Graphite", *Applied Surface Science*, 9092-9095 (2012).
- Qiao, W.M., Huda, M., Song, Y., Yoon, S.H., Korai, Y., Mochida, I., Katou, O., Hayashi, H. and Kawamoto, K. "Carbon Fibers and Films Based On Biomass Resins", *Energy & Fuels*, 19(6): 2576-2582 (2005).
- Qiu, L., Xie, R., Ding, P. and Qu, B., "Preparation and Characterization of Mg(OH)₂ Nanoparticles and Flame-Retardant Property of its Nanocomposites with EVA", *Composite Structures*, 391-395 (2003).
- Quan, C., Li, A. and Gao, N., "Synthesis of Carbon Nanotubes and Porous Carbons From Printed Circuit Board Waste Pyrolysis Oil", *Journal of Hazardous Materials*, 911-917 (2010).
- Raley, J., Charles, F. and Asher, D., "Process For Preparing Macroporous Open-Cell Carbon Foam From Normally Crystalline Vinylidene Chloride Polymer", *Patent No. 3960770* (1976).
- Rey Boero, J. and Wargon, J., "Study of The AlCl₃ Catalytic Activity on Aromatic Hydrocarbons-I: Low Temperature Range", *Carbon*, 333-340 (1981a).
- Rey Boero, J. and Wargon, J., "Study of The AlCl₃ Catalytic Activity on Aromatic Hydrocarbons-II: Mesophase Formation", *Carbon*, 341-346 (1981b).
- Reyes, G. and Rangaraj, S., "Fracture Properties of High Performance Carbon Foam Sandwich Structures", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(1): 1-7 (2011).
- Rezende, M., Pasa, V. and Lessa, A., "Continuous Charcoal Production: A Brazilian Experience", *Proc. of the Advances In Thermochemical Biomass Conversion*, 2: 1289 (1994).
- Reznek, S. and Massey, R., "Carbon Foams and Methods of Making The Same", *Patent No. 6500401* (2002).
- Rios, R., Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F., "Carbon Foam Prepared by Pyrolysis of Olive Stones Under Steam", *Carbon*, 1448-1454 (2006).
- Rocha, J., Coutinho, A. and Luengo, C., "Biopitch Produced from Eucalyptus Wood Pyrolysis Liquids as a Renewable Binder for Carbon Electrode Manufacture", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 19(02): 127-132 (2002).
- Rodriguez, E. and Garcia, R., "Characterisation of Boron-Doped Coal-Derived Carbon Foams and Their Oxidation Behaviour", *Fuel*, 93: 288-297 (2012).

- Rustamov, V., Abdullayev, K. and Samedov, E., “Biomass Conversion to Liquid Fuel by Two-Stage Thermochemical Cycle”, *Energy Conversion and Management*, 39: 869-875 (1998).
- Sadasivuni, K. K., Ponnammam, D., Thomas, S. and Grohens, Y., “Evolution From Graphite To Graphene Elastomer Composites”, *Progress in Polymer Science*, 39(4): 749-780 (2014).
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Delgado-Regana, A., Rodríguez-González, M.A. and Rubio-Alonso, F., “Optimization of Tannin Rigid Foam As Adsorbents for Waste Water Treatment”, *Industrial Crops and Products*, 49: 507-514 (2013).
- Sarioğlu, N., “Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolizi İle Ürünlerinin Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2007).
- Scharff, P., “New Carbon Materials for Research and Technology”, *Carbon* (1998).
- Septevani, A.A., Evans, D.A.C., Chaleat, C., Martin, D.J. and Annamalai, P.K., “A Systematic Study Substituting Polyether Polyol with Palm Kernel Oil Based Polyester Polyol in Rigid Polyurethane Foam”, *Industrial Crops and Products*, 66: 16-26 (2015).
- Sertakar, G., “Demineralize Asfaltitten Karbon Köpük Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2008).
- Sigma Aldrich, 2016. Liquified phenol.
www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/p9346
- (Ziyaret Edilme Tarihi 14.12.2016).
- Simandl, R. and Brown, J., “Microcellular Carbon Foam and Method”, *Patent No. 5300272* (1994).
- Speight, J., “The Chemistry and Technology of Petroleum 5th edition”, *CRC Press*, Boca Raton, Florida (2014).
- Stiller, A., Stansberry, P. and Zondlo, J., “Method of Making a Carbon Foam Material and Resultant Product”, *Patent No. 6346226* (2002).
- Strano, M.S., Zydney, A.L., Barth, H., Wooley, G., Agarwal, H. and Foley, H.C., “Ultra-Filtration Membrane Synthesis by Nanoscale Templating of Porous Carbon”, *Journal of Membrane Science*, 198(2): 173-186 (2002).
- Sun, Y. and Webley, P., “Preparation of Activated Carbons with Large Specific Surface Areas from Biomass Corn cob and Their Adsorption Equilibrium Formethane, Carbon Dioxide, Nitrogen, and Hydrogen”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50: 9286-9294 (2011).

- Takagi, H., Maruyama, K., Yoshizawa, N., Yamada, Y. and Sato, Y., “XRD Analysis of Carbon Stacking Structure in Coal During Heat Treatment”, **Fuel**, 83(17-18): 2427-2433 (2004).
- Tang, Jing, Wang, Tao, Sun, Xin, Hu, Yuanyuan, Xie, Qiaoqiao, Guo, Yunxia, Xue, Hairong and He, Jianping, “Novel Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Ordered Mesoporous Carbon Composites and Their Application in Electrocatalysis”, **Electrochimica Acta**, 53-62 (2013).
- Tay, T., Ucar, S. and Karagöz, S., “Preparation and Characterization of Activated Carbon From Waste Biomass”, **Journal of Hazardous Materials**, 165: 481-485 (2009).
- Terralab, 2016. Elemental (CHNS-O) Analiz Cihazı.
http://www.terralab.com.tr/html/cihazlar/costech_elementel_analiz_cihazı.html (Ziyaret Edilme Tarihi 18.12.2016).
- Thomas, R., Vijayan, P. and Thomas, S., “Recycling of thermosetting polymers”, Recent Developments In Polymer Recycling, **Transworld Research Network**, Kerala: 121-153 (2011).
- Tondi, G., Pizzi, A., Delmotte, L., Parmentier, J. and Gadiou, R., “Chemical Activation of Tannin–Furanic Carbon Foams”, **Industrial Crops and Products**, 31: 327-334 (2010).
- Tong, X., “Advanced Materials for Thermal Management of Electronic Packaging”, **USA: Springer Science & Business Media**, New York (2011).
- Touchstone Research Laboratory, “Cfoam datasheet. The Millenium Center”, **Touchstone Research Laboratory Triadelphia**, WV 26059, USA (2003).
- Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Krzesinska, M., Pusz, S., Majewska, J. and Tzvetkov, P. “Carbon Foam Derived from Pitches Modified with Mineral Acids by A Low Pressure Foaming Process”, **Carbon**, 3523-3530 (2010).
- Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Velasco, L.F., Parra, J.B. and Ania, C.O., “Porosity Development During Steam Activation of Carbon Foams from Chemically Modified Pitch”, **Microporous and Mesoporous Materials**, 56-61 (2012).
- Tushar, M.S.H.K., Mahinpey, N., Khan, A., İbrahim, H., Kumar, P. and Idem, R., “Production, Characterization and Reactivity Studies of Chars Produced by The Isothermal Pyrolysis of Flax Straw”, **Biomass Bioenergy**, 37: 97-105 (2012).
- Ultramet Advanced Materials Solutions, “Ultramet foams datasheet”, **Ultramet Advanced Materials Solutions**, 12173 Montague Street, Pacoima, CA 97331, USA (2003).
- Uslu, İ., 2016. Termik Analiz Yöntemleri.

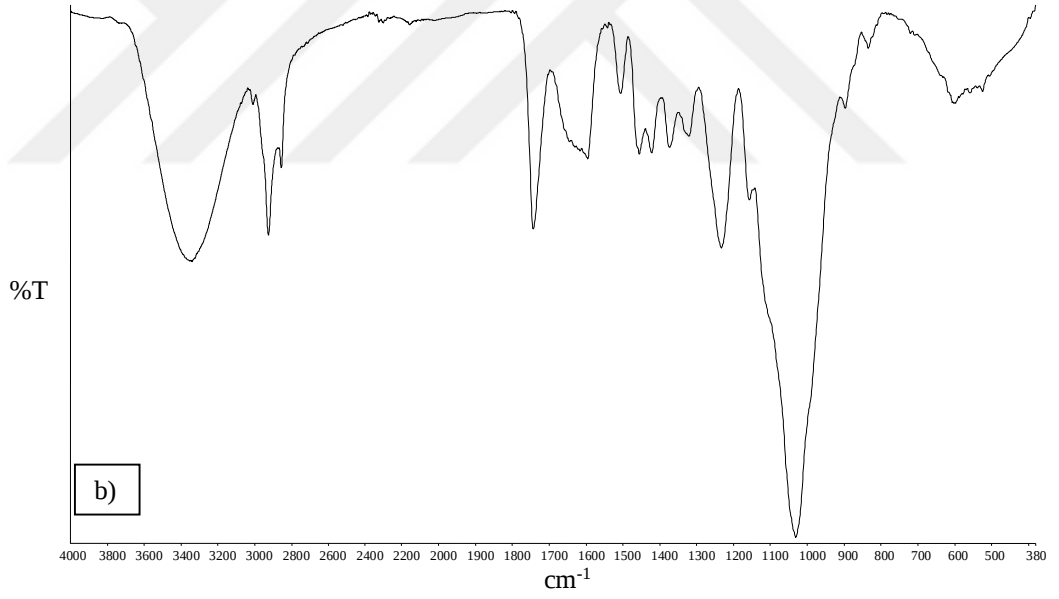
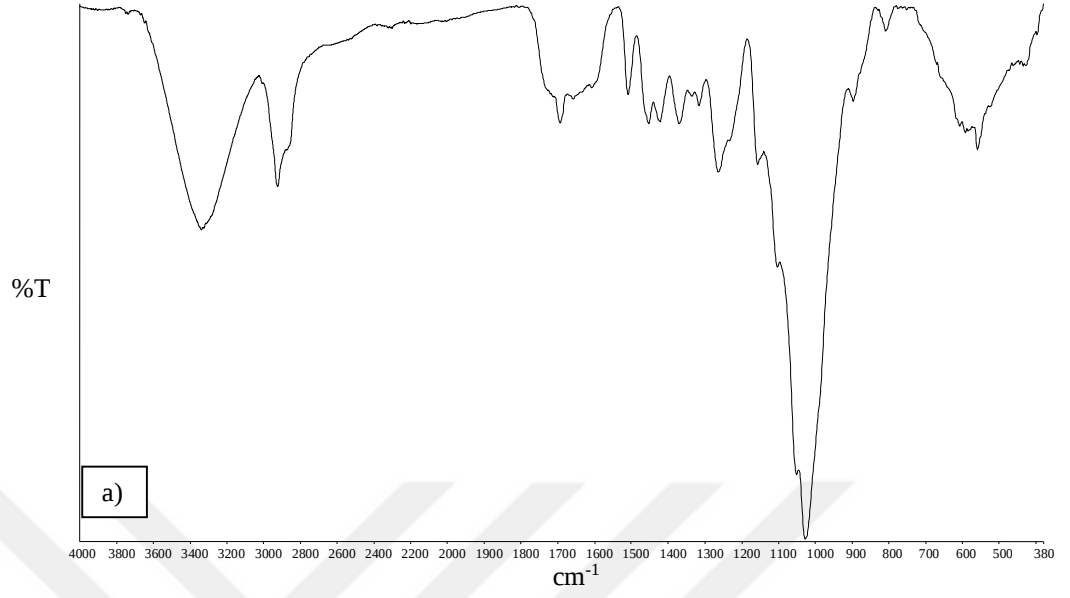
- https://www.academia.edu/25425737/Termik_Analiz_Yöntemleri (Ziyaret Edilme Tarihi 18.12.2016).
- Uzun, B., “Pirinanın İki Kademeli Pirolyzi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2005).
- Uzun, B.B., Apaydin-Varol, E., Ateş, F., Özbay, N. and Pütün, A.E., “Synthetic Fuel Production from Tea Waste: Characterisation of Bio-Oil and Bio-Char”, *Fuel*, 89: 176-184 (2010).
- Vinton, C. and Franklin, C., “Method for The Preparation of Vitreous Carbon Foams”, *Patent No. 4022875* (1977).
- Wang, M., Wang, C., Li, T. and Hu, Z., “Preparation of Mesophase-Pitch-Based Carbon Foams at Low Pressures”, *Carbon*, 46: 84-91 (2008).
- Wang, R., Li, W. and Liu, S., “A Porous Carbon Foam Prepared from Liquefied Birch Sawdust”, *Journal of Materials Science*, 1977-1984 (2012).
- Wang, X., Zhong, J., Wang, Y. and Yu, M., “A Study of The Properties of Carbon Foam Reinforced by Clay”, *Carbon*, 1560-1564 (2006).
- Wang, X., Zhong, J., Wang, Y., Yu, M. and Wang, Y. “The Study on The Formation of Graphite Foam”, *Materials Letters*, 61(3): 741-746 (2007).
- Wu, Z. and Zhao, D., “Ordered Mesoporous Materials as Adsorbents”, *Chemical Communications*, 47(12): 3332-3338 (2011).
- Xie, H. and Shi, T., “Liquefaction of Wood (*Metasequoia Glyptostroboides*) in Allyl Alkyl Imidazolium Ionic Liquids”, *Wood Science and Technology*, 44(1): 119-128 (2010).
- Xu, Bin, Wu, Feng, Chen, Renjie, Cao, Gaoping, Chen, Shi and Yang, Yusheng, “Mesoporous Activated Carbon Fiber ss Electrode Material for High-Performance Electrochemical Double Layer Capacitors with Ionic Liquid Electrolyte”, *Journal of Power Sources*, 195: 2118-2124 (2010).
- Xu, C., Ning, G., Zhu, X., Wang, G., Liu, X., Gao, J., Zhang, Q., Qian, W. and Wei, F., “Synthesis of Graphene from Asphaltene Molecules Adsorbed on Vermiculite Layers”, *Carbon*, 213-221 (2013).
- Xue, C., Tu, B. and Zhao, D., “Evaporation-Induced Coating and Self-Assembly of Ordered Mesoporous Carbon-Silica Composite Monoliths with Macro-Porous Architecture on Polyurethane Foams”, *Advanced Functional Materials*, 18(24): 3914-3921 (2008).
- Yadav, A., Kumar, R., Bhatia, G. and Verma, G., “Development of Mesophase Pitch Derived High Thermal Conductivity Graphite Foam Using A Template Method”, *Carbon*, 49(11): 3622-3630 (2011).

- Yamada, T. and Ono, H., "Characterization of The Products Resulting from Ethylene Glycol Liquefaction of Cellulose", *Journal of Wood Science*, 47: 458-464 (2001).
- Yamada, T., Ono, H., Ohara, S. and Yamaguchi, A., "Characterization of The Products Resulting from Direct Liquefaction of Cellulose. 1. Identification of Intermediates and The Relevant Mechanism in Direct Phenol Liquefaction of Cellulose in The Presence of Water", *Mokuzai Gakkaishi*, 42: 1098-1104 (1996).
- Yamazaki, J., Minami, E. and Saka, S., "Liquefaction of Beech Wood in Various Supercritical Alcohols", *Journal of Wood Science*, 52: 527-532 (2006).
- Yang, J., Shen, Z., Xue, R. and Hao, Z., "Study of Mesophase Pitch-Based Graphite Foam Used as Anodic Materials in Lithium Ion Rechargeable Batteries", *Journal of Materials Science*, 40(5): 1285-1287 (2005).
- Yan, Y., Xu, J., Li, T. and Ren, Z., "Liquefaction of Sawdust for Liquid Fuel", *Fuel Processing Technology*, 60: 135-143 (1999).
- Yargıç, A.Ş., "Heteropoli Asit İçerikli MCM-41 ve MCM-48 Türü Katalizörler", Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2011).
- Yip, J., Chen, M., Szeto, Y. and Yan, S., "Comparative Study of Liquefaction Process and Liquefied Products from Bamboo Using Different Organic Solvents", *Bioresource Technology*, 100: 6674-6678 (2009).
- Zhang, B., Song, H., Chen, X., Yang, W., Li, Z. and Ma, Z., "Transformation of Lewis Acid During The Carbonization and Graphitization of Mesophase Pitches", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 433-440 (2013).
- Zhang, S.P., Liu, M.X., Gan, L.H., Wu, F.R., Xu, Z.J., Hao, Z.X. and Chen, L.W. "Synthesis of Carbon Foams with A High Compressive Strength from Arylacetylene", *New Carbon Materials*, 25(1): 9-14 (2010b).
- Zhang, S., Zheng, M., Lin, Z., Li, N., Liu, Y., Zhao, B., Pang, H., Cao, J., He, P. and Shi, Y., "Activated Carbon with Ultrahigh Specific Surface Area Synthesized from Natural Plant Material for Lithium–Sulfur Batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 2: 15889-15896 (2014).
- Zhang, W., Huang, Z.H., Cao, G., Kang, F. and Yang, Y., "Coal Tar Pitch-Based Porous Carbon by One Dimensional Nano-Sized vmgo Template", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1428-1431 (2012).
- Zhang, Y., "Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil", *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts*, *Wiley-Blackwell*, Oxford, 201-232 (2010a).
- Zhao, Y., Yan, N. and Feng, M., "Polyurethane Foams Derived from Liquefied Mountain Pine Beetle-Infested Barks", *Journal of Applied Polymer Sciences*, 123: 2849-2858 (2012).

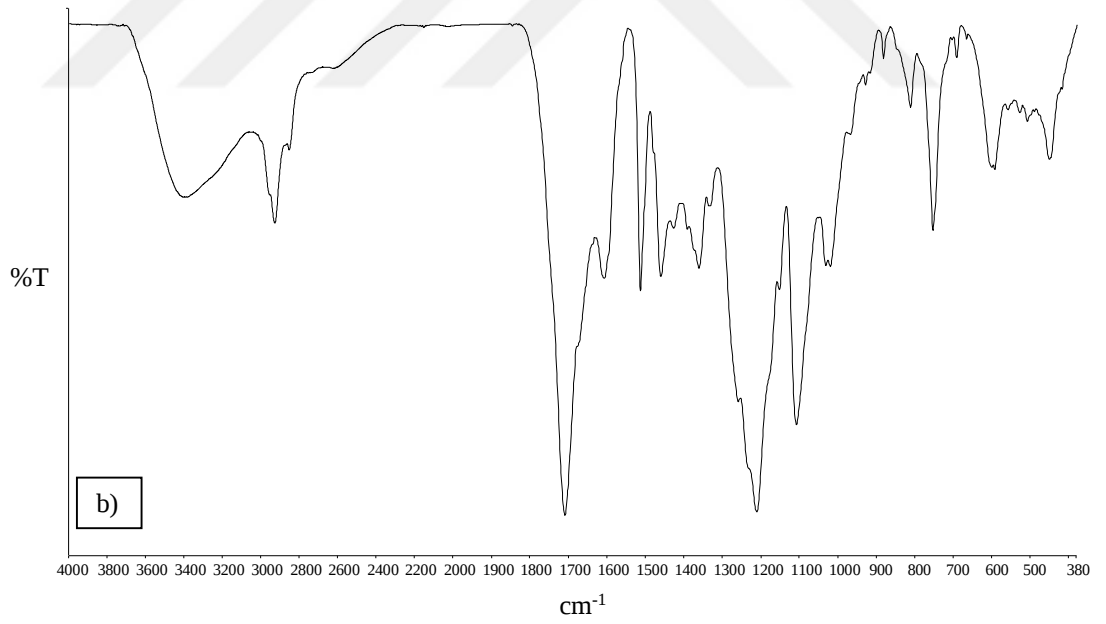
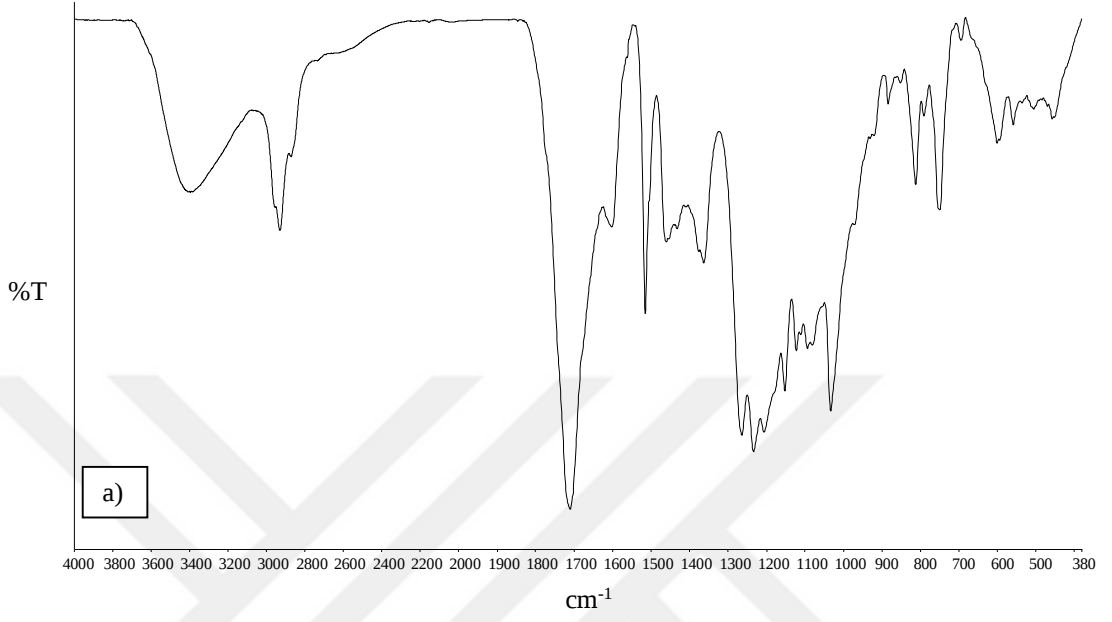
Zhou, J., Yuan, X., Xing, W., Si, W.J. and Zhuo, S.P., “Mesoporous Carbons Derived from Citrates for Use in Electrochemical Capacitors”, *New Carbon Materials*, 25(5): 370-375 (2010).



EK-1: a) Ladin talaşı ve b) ceviz kabuğu FT-IR spektrumları.



EK-2: a) Ladin talaşının ve b) ceviz kabuğunun 400 °C'deki katranlarının FT-IR spektrumları.



EK-3: Farklı biyokütlelerden elde edilen katranların GC/MS sonuçları. (L: ladin talaşı, C: ceviz kabuğu).

Bileşen	Alan (%)	
	L	C
1-Hydroxy-2-butanone	0,24	-
Acetic acid, (acetyloxy)-	3,41	-
Butanedial	1,10	0,58
Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	0,81	-
2-Furancarboxaldehyde	4,16	9,10
2-Furanmethanol	5,03	-
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	1,77	2,34
Di(3-Methylbutyl)amine	0,26	-
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,44	0,77
2(5H)-Furanone	2,30	-
1,2-Cyclopentanedione	1,40	0,58
2(5H)-Furanone, 5-methyl-	0,43	-
5 METHYL FURFURAL	1,06	2,06
2-Butanone, 3,3-dimethyl-	0,44	-
2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	0,53	0,49
2(3H)-Furanone, dihydro-3-methylene-	1,09	-
Phenol	1,08	4,09
Hexanoic acid	0,82	0,13
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	4,65	2,71
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,42	0,47
Cyclopentanecarboxaldehyde	1,05	-
1-Pentanol, 2-methyl-	0,36	-
Phenol, 2-methyl-	1,23	1,60
Butanoic acid, 2-propenyl ester	0,71	-
Phenol, 3-methyl-	2,11	-
Phenol, 2-methoxy-	10,64	7,35
Maltol	0,99	0,02

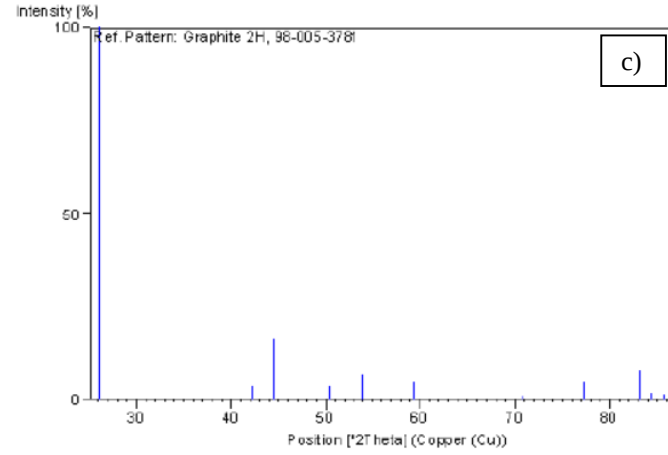
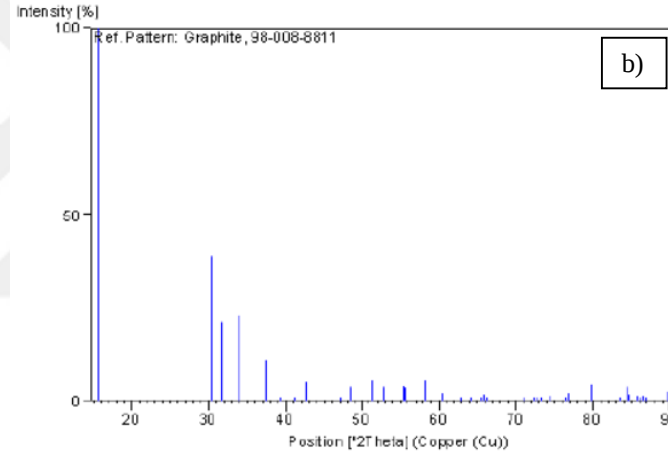
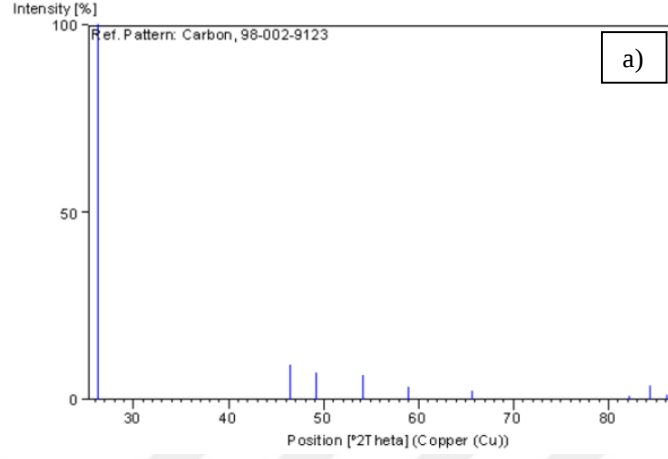
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	0,74	0,74
Phenol, 3,5-dimethyl-	1,60	-
Phenol, 3-ethyl-	0,26	0,56
Phenol, 2,4-dimethyl-	0,29	0,30
2-Methoxy-4-methylphenol	1,02	1,20
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	16,04	5,20
1,2-Benzenediol	1,89	1,20
1,4:3,6-Dianhydro-,alpha,-d-glucopyranose	0,51	0,34
2,3-Anhydro-d-mannosan	0,17	-
2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	0,58	-
2,3-Dimethoxytoluene	0,74	0,40
1,2-Benzenediol, 3-methyl-	1,56	-
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	7,04	3,45
1,2-Benzenediol, 4-methyl-	1,13	0,80
Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy-	0,90	0,95
2,5-Dimethylhydroquinone	0,36	-
Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	1,36	0,95
2-METHOXY-4-ETHYL-6-METHYLPHENOL	0,27	-
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	1,39	0,65
Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy-	1,16	0,53
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	4,01	0,23
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0,46	0,38
Propan-2-one, 1-(4-isopropoxy-3-methoxyphenyl)-	0,92	0,33
Hexadecane	0,24	-
Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	0,87	-
Heptadecane	0,58	-
4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	1,05	-
Heneicosane	0,46	-
Pentadecanoic acid	0,38	0,85
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	0,19	0,46
OCTADEC-9-ENOIC ACID	0,33	-

2-Butanone, 3-hydroxy-	-	0,13
1,2-Ethanediol, monoacetate	-	5,00
Ether, 3-butenyl propyl	-	0,60
3-Furanmethanol	-	2,79
2(3H)-Furanone, dihydro-	-	2,41
2,5-Hexanedione	-	0,34
2H-Pyran-2-one, 5,6-dihydro-3,5,5-trimethyl-	-	0,29
2-Furanmethanol, acetate	-	0,47
2-Furanmethanol, tetrahydro-	-	1,44
1,3,5-Cycloheptatriene, 1-methoxy-	-	0,36
4-METHYL-5H-FURAN-2-ONE	-	0,31
Piperidinone	-	0,2
3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE	-	0,25
Phenol, 4-methyl-	-	3,70
2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-	-	0,20
Phenol, 2,6-dimethyl-	-	0,31
Phenol, 2-ethyl-	-	0,28
Phenol, 3,4-dimethyl-	-	1,33
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	-	2,56
Ethanone, 1-(2,5-dihydroxyphenyl)-	-	0,12
chavicol	-	0,64
Phenol, 2,6-dimethoxy-	-	7,95
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	-	2,84
1,2,4-Trimethoxybenzene	-	3,14
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-	-	0,54
Tetradecane	-	0,10
Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-, methyl ester	-	0,40
1,4-Diacetyl-3-acetoxymethyl-2,5-monomethylene-l-rhamnitol	-	0,06
3',5'-Dimethoxyacetophenone	-	0,24
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	-	1,25

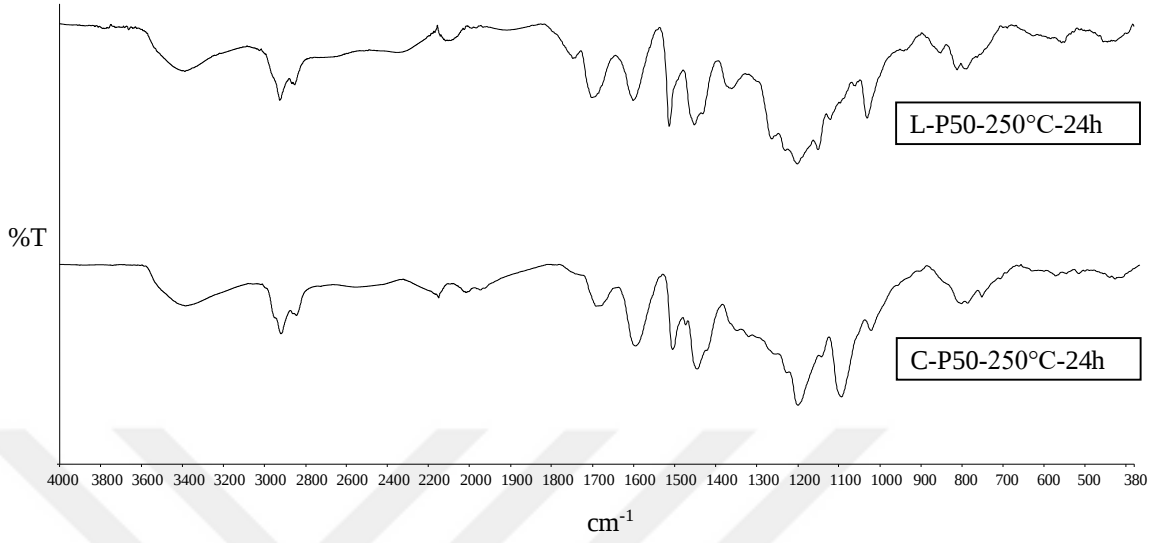
2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-, dimethyl ester, (Z,E)-	-	0,64
Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	-	1,05
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	-	1,51
3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	-	1,71
Hexadecanoic acid, methyl ester	-	0,22
3-(3',5'-dimethoxy-4'-hydroxyphenyl)-E-2-propenal	-	0,70
9-Octadecenoic acid, methyl ester	-	0,22
HEPTADECENE-(8)-CARBONIC ACID-(1)	-	0,61



EK 4: a) Hegzagonal karbon (Lipson & Stokes, 1942), b) ortorombik grafit (Fayos, 1999) ve c) hegzagonal grafit (Hull, 1926) XRD desenleri.



EK-5: Biyoziftlerin FT-IR spektrumları (T=250 °C, P=50mbar, t=24 saat)



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Adife Şeyda YARGIÇ
Doğum Yeri ve Tarihi : Çorlu, 1985



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2003-2008)

Yüksek Lisans Öğrenimi : Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (2008-2011)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar:

1. Unilever Sanayi ve Ticaret Türk Anonim Şirketi, Tekirdağ, Laboratuvar Stajı, 2007.
2. S.S. Trakya Yağlı Tohumlar Tarım Satış Kooperatifiği Birliği, Tekirdağ, İşletme Stajı, 2007.

Projeler:

1. Lignoselülozik biyokütlenin iyileştirilmesi için ön işlemlerin geliştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Proje No: 2016-02.BŞEÜ.03-01, Araştırmacı, 2017-2018 (ULUSAL)
2. Effect of metal loaded catalysts on phenolic content of bio oil, Biofuels Research Infrastructure for Sharing Knowledge BRISK Project Funded by the European Commission Seventh Framework Programme, Centre for Research and Technology CERTH, Thessaloniki, Greece, Bursiyer (08/06/2015 - 03/07/2015), Avrupa Birliği projesi, 01/10/2011 - 30/09/2015 (ULUSLARARASI)
3. Alümina Destekli Metal Katalizörlerin Sentezi ve Katalitik Pirolizde Uygulanabilirliğinin Araştırılması, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Proje No: 2015-01.BŞEÜ.03-01, Araştırmacı, 03/08/2015-2015 (ULUSAL)

4. Al/SBA-15 Tipi Katalizörlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Katalitik Pirolizde Kullanılması, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Proje No: 2014-01.BİL.03-01, Araştırmacı, 01/08/2014 -01/02/2016 (ULUSAL)
5. Gıda fabrikası atıklarından yavaş piroliz yöntemi ile sentetik yakıt üretiminin araştırılması ve ürünlerin karakterizasyonu, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Proje No: 2013-01.BİL.03-05, Araştırmacı, 15/02/2013 - 03/04/2014 (ULUSAL)
6. Biyokütleden hızlı piroliz yöntemiyle sentetik yakıt eldesi ve piroliz parametrelerinin etkisi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, Proje No: 2012-02.BİL.03-03, 15/02/2013 - 03/04/2014 (ULUSAL)
7. Mühendislik Bilim Okulu, TÜBİTAK PROJESİ (4004 - Doğa Eğitimi ve Bilim Okulları), Proje No: 112B111, Rehber, 01/08/2012 - 01/02/2013 (ULUSAL)
8. Çevre Dostu Çözücülerin Üretilmesi İçin Katalitik Üretim Metotları Geliştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Proje No: 1003F97, Araştırmacı, 11/11/2010 - 11/11/2011 (ULUSAL)
9. Mezo Gözenekli Nano Yapılı Katalizör Üretimi ve Boyar Madde Adsorpsiyonuna Uygulanması, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Proje No: 1002F86, Araştırmacı, 04/10/2010 - 10/10/2011 (ULUSAL)

Çalıştığı Kurumlar:

Araştırma Görevlisi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü (2010-2017)

İletişim

Adres : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi,
Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, BİLECİK

Tel : 0228 214 12 44

E-Posta Adresi : asevdaguler@gmail.com

Akademik Çalışmaları

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

- A1.** Y. Gucbilmez, A.S. Yargic, and I. Calis, “A Comparative Characterization of the HPA-MCM-48 Type Catalysts Produced by the Direct Hydrothermal and Room Temperature Synthesis Methods”, Journal of Nanomaterials, vol. 2012, Article ID 210437, 11 pages, 2012. doi:10.1155/2012/210437 (SCI-Expanded)
- A2.** N. Özbay, A. Ş. Yargıç, R. Z. Yarbay-Şahin, and E. Önal, “Full Factorial Experimental Design Analysis of Reactive Dye Removal by Carbon Adsorption,” Journal of Chemistry, vol. 2013, Article ID 234904, 13 pages, 2013. doi:10.1155/2013/234904 (SCI-Expanded)
- A3.** Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin, Adife Şeyda Yargıç, Nurgül Özbay, Eylem Önal, “Removal of Phenol from Aqueous Solution Using Sugar Beet Pulp Activated Carbon”, Chemical Engineering Transactions, vol. 42, 169-174, 2014. doi: 10.3303/CET1442029 (SCOPUS)
- A4.** A.Ş. Yargıç, R.Z. Yarbay Şahin, N. Özbay, E. Önal, “Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste (Solanum lycopersicum)”, Journal of Cleaner Production, vol. 88, 152-159, 2015. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.05.087 (SCI-Expanded)
- A5.** Nurgul Ozbay, Adife Seyda Yargic, “Factorial experimental design for Remazol Yellow dye sorption using apple pulp/apple pulp carbon-titanium dioxide co-sorbent”, Journal of Cleaner Production, vol. 100, 333-343, 2015. doi:10.1016/j.jclepro.2015.03.050 (SCI-Expanded)
- A6.** Nurgul Özbay, Adife Seyda Yargıç, “Comparison of surface and structural properties of carbonaceous materials prepared by chemical activation of tomato paste waste: the effects of activator type and impregnation ratio”, Journal of Applied Chemistry, vol. 2016, ID 8236238, 10 pages, 2016. doi: 10.1155/2016/8236238 (Chemical Abstracts Service (CAS), CNKI Scholar, Directory of Open Access Journals (DOAJ), Google Scholar, J-Gate Portal, Open Access Journals Integrated Service System Project (GoOA), Primo Central Index, The Summon Service, WorldCat Discovery Services)
- A7.** Adife Seyda Yargic, Nurgul Ozbay, “Fenton and Photo-Fenton Degradation of Reaktoset Brilliant Orange/P-2R and Telon Turquoise/M-GGL Dyes: Effect of Operating

Parameters and Kinetic Study”, International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS) Volume 3, Issue 2, February, 2016, PP 38-45, <http://dx.doi.org/10.20431/2349-0403.0302006> (CrossRef)

A8. Nurgul Özbay, Adife Seyda Yargıç, Liquefaction of oak tree bark with different biomass/phenol mass ratios and utilizing bio-based polyols for carbon foam production, American Institute of Physics Conference Proceedings, 1809 (1), 020039, 2017. (The Conference Proceedings Citation Index (part of Web of Science) Scopus (Elsevier), Inspec, Chemical Abstracts Service (CAS), Astrophysics Data System (ADS))

A.9. Ozbay, N., Yargic, A.S., Sahin, R.Z.Y., Tailoring Cu/Al₂O₃ catalysts for the catalytic pyrolysis of tomato waste, Journal of the Energy Institute, xxx, 2017.

A.10. E. Pehlivan, N. Özbay, A.S. Yargıç, R.Z. Şahin, Production and characterization of chars from cherry pulp via pyrolysis, Journal of Environmental Management, xxx, 1-9, 2017

B. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

B1. A. Seyda Yargic, R.Zerrin Yarbay Sahin, Nurgul Ozbay, Eylem Onal, “The Effect of Different Operating Conditions on Removal of Reactive Dye by Green Carbon Adsorption”, Journal of Selcuk University Natural and Applied Science (ICOEST’2013-Cappadocia) Special Edition-Part 1, p. 498-510.

B2. R.Z. Yarbay Şahin, A.Ş. Yargıç, E. Önal and N. Özbay, “Removal of Co (II) by adsorption using activated carbon prepared from tomato waste: Effect of carbonization temperature”, Journal of Selcuk University Natural and Applied Science (ICOEST’2013-Cappadocia) Special Edition- Part 2. p. 594-605.

B3. E. Önal, R.Z. Yarbay Şahin, A.Ş. Yargıç, N. Özbay and Ö. Gök, “Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by impregnated with hydrochloric acid sunflower pulp”, Journal of Selcuk University Natural and Applied Science (ICOEST’2013-Cappadocia) Special Edition-Part 2. p. 606-614.

B4. Nurgül Özbay, A.Ş. Yargıç, E. Önal, Y.Z. Yarbay Şahin Şahin, Y. Kara, “Use of Fenton Reagent in the Degradation of Reactive Turquoise in Aqueous Medium”, Journal of Selcuk University Natural and Applied Science (ICOEST Conference 2014) Special Issue-Part 2. p. 838-848.

C. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

- C1.** Gucbilmez Yesim, Guler Adife Seyda, Calis Ibrahim, Effect of Heteropoly Acid Incorporation on Physical Properties of MCM-48 Type Catalysts Synthesized by the Room Temperature Method, 6th Efcats Summer School, İzmir, Turkey (13.09.2010 - 19.09.2010).
- C2.** Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Yargıç Adife Şeyda, Yaman Elif, Renewable energy sources and policies in Turkey, 6TH INTERNATIONAL ADVANCED TECHNOLOGIES SYMPOSIUM (IATS'11), (16.05.2011 - 18.05.2011).
- C3.** Gucbilmez Yesim, Guler Adife Seyda, Calis Ibrahim, Effect of Different Synthesis Methods on the Properties of HPA-MCM-48 Type Catalysts, Europacat X, Glasgow, UK. (28.08.2011 - 02.09.2011).
- C4.** Citak Alime, Ozbey A, Gucbilmez Yesim, Guler Adife Seyda, Calis Ibrahim, Demiral Hakan, Ethyl Propionate Production Using HPA-MCM-41 Type Catalysts, Europacat X, Glasgow, UK. (28.08.2011 - 02.09.2011).
- C5.** Onal Eylem, Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Ozbay Nurgul, Yargic Adife Seyda, Almond shell as a biomass material, EWRES - European Workshop on Renewable Energy Systems, Alanya-Antalya, Turkey. (17.09.2012 - 28.09.2012).
- C6.** Ozbay Nurgul, Yargic Adife Seyda, Onal Eylem, Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Three main thermochemical processes to produce fuel from cotton: A review, EWRES - European Workshop on Renewable Energy Systems, Alanya-Antalya, Turkey. (17.09.2012 - 28.09.2012).
- C7.** Yargic Adife Seyda, Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Ozbay Nurgul, Onal Eylem, The Effect of Different Operating Conditions on Removal of Reactive Dye by Green Carbon Adsorption, International Conference on Environmental Science and Technology-2013 (ICOEST'2013-Cappadocia), Urgup-Nevsehir, Turkey. (18.06.2013 - 21.06.2013).
- C8.** Onal Eylem, Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Yargic Adife Seyda, Ozbay Nurgul, Gok Ozgul, Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by impregnated with hydrochloric acid sunflower pulp, International Conference on Environmental Science and Technology-2013 (ICOEST'2013-Cappadocia), Urgup-Nevsehir, Turkey. (18.06.2013 - 21.06.2013).

C9. Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Yargic Adife Seyda, Onal Eylem, Ozbay Nurgul, Removal of Co (II) by adsorption using activated carbon prepared from tomato waste: Effect of carbonization temperature, International Conference on Environmental Science and Technology-2013 (ICOEST'2013-Cappadocia), Urgup-Nevsehir, Turkey. (18.06.2013 - 21.06.2013).

C10. Onal Eylem, Ozbay Nurgul, Yargic Adife Seyda, Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Gok Ozgul, Performance Evaluation of the Bio-Char Heavy Metal Removal Produced From Tomato Factory Waste, The Sixth International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEEES6), Rize, Turkey. (01.07.2013 - 04.07.2013).

C11. Yargic Adife Seyda, Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Ozbay Nurgul, Onal Eylem, The Synthesis and Characterization of Ni/SiO₂ Catalysts by Sol-Gel Method: Effect of Metal Loading, 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM 2013, Çeşme-İzmir, Turkey. (03.09.2013 - 06.09.2013).

C12. Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Ozbay Nurgul, Onal Eylem, Yargic Adife Seyda, Preparation and Characterization of Activated Carbons Derived From Tomato Waste, 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM 2013, Çeşme-İzmir, Turkey. (03.09.2013 - 06.09.2013).

C13. Onal Eylem, Ozbay Nurgul, Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Yargic Adife Seyda, Production Chemically Activated Carbon From Industrial Waste Material and Its Adsorption Behavior In The Dye Removal, 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM 2013, Çeşme-İzmir, Turkey. (03.09.2013 - 06.09.2013).

C14. Yargic Adife Seyda, Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Ozbay Nurgul, Onal Eylem, Assessment of Toxic Cu(II) Biosorption from Aqueous Solution by Chemically-Treated Tomato Waste (*Solanum lycopersicum*), The 8th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SDEWES Conference-2013, Dubrovnik, Croatia. (22.09.2013 - 27.09.2013).

C15. Yarbay Sahin Rahmiye Zerrin, Yargic Adife Seyda, Ozbay Nurgul, Onal Eylem, Sugar Beet Pulp Activated Carbon: Synthesis, Characterization, and Application For The Removal of Phenol From Aqueous Solution, The 8th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SDEWES Conference-2013, Dubrovnik, Croatia. (22.09.2013 - 27.09.2013).

C16. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Önal Eylem, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Kara Yaprak, Use of Fenton Reagent in the Degradation of Reactive Turquoise in Aqueous Medium, the 2nd International Conference on Environmental Science and Technology-2014 (ICOEST'2014-Side), Side-Antalya, Turkey. (14.05.2014 - 17.05.2014).

C17. Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Önal Eylem, Özbay Nurgül, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies for the Biosorption of Lead(II) by HCl Modified Sunflower Pulp, the 2nd International Conference on Environmental Science and Technology-2014 (ICOEST'2014-Side), Side-Antalya, Turkey. (14.05.2014 - 17.05.2014).

C18. Önal Eylem, Yargıç Adife Şeyda, Özbay Nurgül, Dye adsorption behavior in aqueous solutions of activated carbon prepared from peach stone, International Conference Industrial Waste & Wastewater Treatment & Valorisation, Athens, Greece. (21.05.2015 - 23.05.2015).

C19. Yargıç Adife Şeyda, Gözükızıl Mehmet Fatih, Önal Eylem, Özbay Nurgül, The Comparative Study on Decolorization of Remazol Yellow Dye from Aqueous Solutions by Biosorption Fenton and Photo Fenton Processes, International Conference Industrial Waste & Wastewater Treatment & Valorisation, Athens, Greece. (21.05.2015 - 23.05.2015).

C20. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Synthesis and Characterization of Activated Carbons from Tomato Waste Solanum Lycopersicum by Chemical Activation with K_2CO_3 and KOH, The Annual World Conference on Carbon-CARBON 2015, Dresden Germany. (12.07.2015 - 17.07.2015).

C21. Önal Eylem, Emir Ayberk Gümüligil, Yargıç Adife Şeyda, Production of Bio char from stone coal and its properties, The Annual World Conference on Carbon-CARBON 2015, Dresden Germany. (12.07.2015 - 17.07.2015).

C22. Yargıç Adife Şeyda, Özbay Nurgül, Catalytic Effect of Ni Al_2O_3 on Tomato Paste Pyrolysis The Role of Preparation Method and Metal Loading, 10th European Congress of Chemical Engineering-ECCE-10, Nice-France. (27.09.2015 - 01.10.2015).

C23. Önal Eylem, Yargıç Adife Şeyda, Özbay Nurgül, Converting of Fruit Juice Industry Solid Waste into Biofuel via Pyrolysis, 10th European Congress of Chemical Engineering-ECCE-10, Nice-France. (27.09.2015 - 01.10.2015).

C24. Özbay Nurgül, Baş Pınar, Yargıç Adife Şeyda, Investigation of Metal Loading Ratio Effect on Characteristics of Co/Al₂O₃ Catalysts and Utilization in Catalytic Pyrolysis, NCC6 - The 6th Catalysis Conference, Bursa, Turkey. (27.04.2016 - 30.04.2016).

C25. Özbay Nurgül, Yaman Elif, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Characterization of bio-oil obtained from a food industry waste pyrolysis, 8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-8), Antalya, Turkey. (01.05.2016 - 04.05.2016).

C26. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Yaman Elif, Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis using low cost food industry waste, 8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-8), Antalya, Turkey. (01.05.2016 - 04.05.2016).

C27. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Liquefaction of Oak Tree Bark with Different Biomass/Phenol Mass Ratios and Utilizing Bio-Based Polyols for Carbon Foam Production, 6 th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS 2016), İstanbul, Turkey. (01.06.2016 - 03.06.2016).

C28. Yargıç Adife Şeyda, Özbay Nurgül, Kalogiannis Konstantinos G, Stefanidis Stelios D, Iliopoulou Eleni, Lappas Angelos A, Effects of SBA-15 Supported Al or Fe Mesoporous Materials on Phenolic Content of Bio-Oil via Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapours, 2nd South East Europe Conference on Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems (SDEWES) (2nd SEE SDEWES), Piran, Slovenia. (15.06.2016 - 18.06.2016).

C29. Pehlivan Eylem, Yargıç Adife Şeyda, Özbay Nurgül, Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin, Characteristics of Pyrolysis Bio-Chars Derived From Cherry Pulp, 2nd South East Europe Conference on Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems (SDEWES) (2nd SEE SDEWES), Piran, Slovenia. (15.06.2016 - 18.06.2016).

D. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

D1. Y. Gucbilmez, A.S. Yargic, I. Calis, pH Effect on Cubic Pore Formation as Proved by TEM Studies, National Catalysis Conference-4 (NCC-4), March 21-24, 2012, Kocaeli, Turkey.

D2. Eylem Önal, Nurgül Özbay, Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin, Adife Şeyda Yargıç, “Fabrika Domates Atığından Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Cu(II) Metalinin Adsorpsiyonu”, AP-012, 26. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Fethiye, Türkiye.

D3. Nurgül Özbay, Eylem Önal, Adife Şeyda Yargıç, Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin, “Şeker Pancarı Küspesinden Düşük Sıcaklıkta Elde Edilen Katı Ürün Kullanılarak Fenol Gideriminin Araştırılması”, AP-035, 26. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Fethiye, Türkiye.

D4. Nurgül Özbay, R. Zerrin Yarbay-Şahin, Eylem Önal, A. Şeyda Yargıç, İlkay Çelik, “ Influence of Preparation Method on Structure of Cu/Al₂O₃ Catalyst for Biomass Pyrolysis”, National Catalysis Conference-5 (NCC-5), April 23-26, 2014, Adana, Turkey.

D5. Nurgül ÖZBAY, A. Şeyda YARGIÇ, R. Zerrin YARBAY-ŞAHİN, M. Fatih GÖZÜKIZIL, “Decolorization of the Reactive Dye Remazol Yellow by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Processes”, National Catalysis Conference-5 (NCC-5), April 23-26, 2014, Adana, Turkey.

D6. Adife Şeyda YARGIÇ, Nurgül ÖZBAY, “Domates Posasından Karbon Köpük Üretiminin Araştırılması”, I. Ulusal Karbon Konferansı, 12-13 Mart 2015, İstanbul, Türkiye.

E. Basılmış Kitap yada Bölümler:

E1. Eylem Önal, Nurgül Özbay, Adife Şeyda Yargıç, Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin, Özgül Gök, “Performance Evaluation of the Bio-char Heavy Metal Removal Produced from Tomato Factory Waste, Progress in Exergy, Energy, and the Environment, Book part:III, Chapter:70, pp 733-740, 2014, Switzerland: Springer International Publishing. (Print ISBN: 978-3-319-04680-8, Online ISBN: 978-3-319-04681-5)