



**KEÇİBOYNUZU KÜSPESİNDEN ELDE EDİLEN BİYO-YAĞDAN
FORMALDEHİT İÇERMİYEN FENOLİK REÇİNE ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilgün MUTLU

Danışman

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2022

Bu tez çalışması 19.FEN.BİL.20 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KEÇİBOYNUZU KÜSPESİNDEN ELDE EDİLEN BİYO-YAĞDAN
FORMALDEHİT İÇERMEYEN FENOLİK REÇİNE ELDESİ**

Nilgün MUTLU

Danışman

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2022

TEZ ONAY SAYFASI

Nilgün MUTLU tarafından hazırlanan “Keçiboynuzu Küspesinden Elde Edilen Biyo-Yağdan Formaldehit İçermeyen Fenolik Reçine Eldesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 28 / 07 / 2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı** Adı **Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Meltem DİLEK

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Deniz AKIN ŞAHBAZ
Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

Üye : Prof. Dr. Meltem DİLEK
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Deniz AKIN ŞAHBAZ
Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... / / tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

28 / 07 / 2022

Nilgün MUTLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KEÇİBOYNUZU KÜSPESİNDEN ELDE EDİLEN BİYO-YAĞDAN FORMALDEHİT İÇERMİYEN FENOLİK REÇİNE SENTEZİ

Nilgün MUTLU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem DİLEK

Bu araştırmada, tarımsal bir yan ürün olan keçiboynuzu küspesinden hızlı piroliz sonucunda elde edilen biyo-yagın, MgO-C refrakter tuğlalarda fenolik reçine yerine bağlayıcı olarak kullanılması araştırılmıştır. Keçiboynuzu küspesinin hızlı piroliz yöntemiyle farklı piroliz koşullarındaki sıcaklığının biyo-yag verimine ve kimyasal bileşik yapısına etkisi incelenmiştir. Elde edilen biyo-yagların kimyasal bileşik içerikleri Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrofotometresi (GC-MS) analizi ile tespit edilmiştir. Yapılan GC-MS analizleri sonucunda biyoyağların yapısında bulunan kimyasal bileşiklerin çoğunluğunun fenol, keton ve asitlerden oluştuğu tespit edilmiştir. En iyi biyo-yag veriminin elde edildiği ve yapısında yüksek oranda fenol bulunan (100°C/dk ısıtma hızında 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yag), MgO-C refrakter tuğla yapımında fenol-formaldehit reçinesi yerine bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır. Biyo-yagli fenol hidroksimetil furfural reçinesinden hazırlanan refrakter kompozisyonlara fiziksel ve mekanik testler uygulanmıştır.

2022, ix+ 63 sayfa

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir Enerji, Piroliz, Biyo-yag, Fenolik Reçine, MgO-C Refrakter, Keçiboynuzu Küspesi

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

BIO-OIL FROM CAROB MEAL FORMALDEHYDE-FREE PHENOLIC RESIN SYNTHESIS

Nilgün MUTLU

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Meltem DİLEK

In this study, the use of bio-oil obtained as a result of rapid pyrolysis from carob pulp, an agricultural by-product, as a binder instead of phenolic resin in MgO-C refractory bricks was investigated. The effect of the temperature of carob meal under different pyrolysis conditions on bio-oil yield and chemical compound structure was investigated by rapid pyrolysis method. The chemical compound contents of the obtained bio-oils were determined by Gas Chromatography-Mass Spectrophotometer (GC-MS) analysis. As a result of the GC-MS analyzes, it was determined that the majority of the chemical compounds in the structure of bio-oils consisted of phenol, ketone and acids. MgO-C was used as a binder instead of phenol-formaldehyde resin in the production of refractory bricks, where the best bio-oil yield was obtained and containing a high percentage of phenol in its structure (bio-oil obtained at 450°C pyrolysis temperature at 100°C/min heating rate). Physical and mechanical tests were applied to the refractory compositions prepared from bio-oily phenol hydroxymethyl furfural resin.

2022, ix + 63 pages

Keywords: Renewable Energy, Pyrolysis, Biooil, Phenolic Resin, MgO-C Refractory, Carob Pulp

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca gerek tez seçiminde, gerekse deneysel çalışmalarım, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında anlayış ve desteğini hiç eksik etmeyen, her zaman gösterdiği yakın ilgi ve alakasıyla bana her konuda destek veren yüksek lisans tez danışmanım sayın Prof. Dr. Meltem DİLEK' e,

Bu süreçte analizlerimin yapım ve hazırlanmasında bana destek olan Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvar teknikeri İbrahim YALÇINKAYA' ya,

Çalışmamda bazı analizlerimin gerçekleştirilmesinde bana destek olan Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI' ya, her konuda yardımlarını gördüğüm hocalarım ve arkadaşlarıma,

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesine 19.FEN.BİL.20 nolu proje desteğiyle olanak sağlayan Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Hayatımda her zaman yanımda olduklarını bildiğim sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim annem Ayten MUTLU, babam Mehmet MUTLU ve kardeşlerim Nebahat ÇETİN, Yaşar Yasin MUTLU' ya

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nilgün Mutlu
Afyonkarahisar 2022

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Biyokütle ve Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümleri	3
2.1.1 Yanma	5
2.1.2 Gazlaştırma.....	6
2.1.3 Sıvılaştırma.....	7
2.1.4 Piroliz	7
2.2.1. Biyo-yag	9
2.2.2 Çar	10
2.2.3 Pirolitik Gaz	10
2.2.4 Piroliz İşlemi Sonucu Su Oluşumu	11
2.3. Piroliz Yöntemleri.....	11
2.3.1 Hızlı Piroliz	12
2.5 Biyokütle Kaynağı: Keçiboynuzu Meyvesinin Yapısı	13
2.5.1 Keçiboynuzunun Ülkemizde ve Dünyada Üretim Kapasitesi	14
2.5.2 Keçiboynuzunun Genel Özellikleri	15
2.6 Fenolik Reçine	16
2.7.MgO-C Refrakter	19
2.7.1 Refrakterde Kullanılan Bağlayıcılar.....	19
2.8 Literatür Taraması.....	19
3. MATERYAL VE METOD	23

3.1 Hammaddeye Uygulanan Ön İşlemler	23
3.2 Keçiboynuzu Küspesine Uygulanan İşlemler	24
3.2.1 Nem Miktarı Tayini	24
3.2.2 Kül Miktarı	24
3.2.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini	25
3.2.4 Sabit Karbon Tayini	25
3.2.4 Selüloz Miktarı Tayini	25
3.2.5 Lignin Miktarı Tayini	26
3.2.6 Keçiboynuzu Küspesinin Termogravimetrik Analizi	26
3.3 Keçiboynuzu Küspesinin Pirolyzisi	26
3.4 Reçine Sentezleri	29
3.4.1 Saf Fenol Hidroksimetil Furfural Reçinesi Sentezi (PHMF)	30
3.4.2 %25 Biyoyağlı-PHMF Reçine Sentezi	32
3.4.3 %50 Biyoyağlı-PHMF Reçinesi Sentezi	32
3.4.4 Fenolün Dönüşüm Oranın Tespiti	33
3.5 B-PHMF Reçinelerin MgO-C Refrakter Tuğlalarda Kullanımı	33
3.5.1 Refrakter Kompozisyonların Temperlenmesi	34
3.5.2 Açık Gözenek ve Yoğunluk Testi	35
3.5.3 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	35
3.5.4 Soğuk Basma Mukavemet Testi	35
3.5.5 Üç Nokta Eğme Testi	35
4. BULGULAR	37
4.1 Keçiboynuzu Küspesine Uygulanan Ön Analiz Sonuçları	37
4.3 Pirolyz Ürün Verimleri	38
4.4 Biyoyağa Uygulanan GC-MS Analizi Sonuçları	39
4.5 Biyoyağa Uygulanan UV-Visible Spektrofotometresi Analiz Sonucu	49
4.6 Reçine Sentezlerine Ait Analiz Sonuçları	49
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	53
6. KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat derece (celcius)
m	Metre
dk	dakika
g	Gram
kg	Kilogram
cm	Santimetre
mm	Milimetre
MPa	Megapaskal
s	Saniye
mg	Miligram
M	Molarite
ml	Mililitre
~	Yaklaşık olarak
λ	Dalga Boyu
W	Kütlece

Kısaltmalar

Al ₂ O ₃	Aliminyum oksit
B-PHMF	Fenol-hidroksimetil furfural
CrCl ₂	Krom (II) klorür
CrCl ₃	Krom (III) klorür
CO ₂	Karbondioksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FPR	Fiber glass takviyeli plastik
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
HTMA	Hekzametilen Tetraamin
HMF	Hidroksimetil furfural
¹ H-NMR	Nükleer manyetik rezonans
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₂ O	Su
MgCl ₂	Magnezyum klorür
MgO	Magnezyum oksit
NaCl	Sodyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
Na ₃ PO ₄	Trisodyum fosfat
NO _x	Azot oksit

Kısaltmalar (Devam)

ODTÜ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
PHMF	Fenol Hidroksimetilfurfural
PF	Fenolik reçine
SBM	Soğuk basma mukavemeti
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEAC	Tetraetilen amonyum klorür
TGA	Termogravimetrik Analiz
SiO ₂	Silisyum dioksit
WHO	Dünya Sağlık Örgütü



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri (Bridgwatre 2004).....	4
Şekil 2.2 Biyoyakıtların üretimi ve kullanımından kaynaklanan sera gazı emisyonları (Stöcker 2018).....	5
Şekil 2.3 Etanolün termokimyasal dönüşüm yönetimi (Basu 2018).....	7
Şekil 2.4 Piroлиз prosesinin şeması (Basu 2018).....	8
Şekil 2.5 Keçiboynuzu ağacı ve meyvesi.....	14
Şekil 2.6 Keçiboynuzu meyvesinin bölümleri (Basu 2018).....	15
Şekil 3.1 Keçiboynuzu küspesi görüntüsü.....	23
Şekil 3.2 Deneyde kullanılan hızlı piroliz cihazı.....	27
Şekil 3.3 Keçiboynuzu küspesi pirolizi sonucu elde edilen biyo-yağ.....	28
Şekil 3.4 Reçine sentezi deney düzeneği.....	30
Şekil 3.5 Reçine ve su fazını ayırma işlemi.....	31
Şekil 3.6 PHMF reçinesi görünümü.....	31
Şekil 3.7 Çubuk ve küp refrakter kompozisyon örnekleri.....	34
Şekil 4.1 Keçiboynuzu küspesinin TG analiz sonucu.....	38
Şekil 4.2 GC-MS ile tespit edilen kimyasal gruplar.....	48
Şekil 4.3 N1 ve N2 malzemeleri kullanılarak üretilen MgO-C kompozisyonlarının açık gözenek analiz sonucu.....	50
Şekil 4.4 N1 ve N2 malzemeleri kullanılarak üretilen MgO-C kompozisyonlarının yoğunluk sonuçları.....	51
Şekil 4.5 N1 ve N2 malzemeleri kullanılarak üretilen MgO-C kompozisyonlarına uygulanan soğuk basma mukavemeti testi sonuçları.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Termokimyasal dönüşüm tekniklerinin karşılaştırılması (Tripathi vd. 2016).....	4
Çizelge 2.2 Piroliz çeşitleri, parametreler ve ürünler (Chen 2017).....	11
Çizelge 2.3 Türkiye' de keçiboynuzunun yıllara göre üretim miktarı (TÜİK).....	15
Çizelge 2.4 Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal bileşimi(Avallone vd.1997).....	16
Çizelge 3.1 Piroliz işleminde kullanılan deney şartları.....	28
Çizelge 3.2 GS-MS analizi ortam ve cihaz koşulları.....	29
Çizelge 3.3 Kompozisyon Reçetesi.....	34
Çizelge 4.1 Keçiboynuzu küspesine uygulanan ön analiz sonuçları.....	37
Çizelge 4.2 Hızlı piroliz yöntemiyle elde edilen ürün verimleri.....	39
Çizelge 4.3 Keçiboynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 400°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.....	40
Çizelge 4.4 Keçiboynuzu küspesinin 100°C/dk ısıtma hızı 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.....	42
Çizelge 4.5 Keçiboynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.....	43
Çizelge 4.6 250°C ön kavurma işlemi uygulanmış keçiboynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analiz sonuçları.....	45

1.GİRİŞ

İnsanlar doğada yaşam kalitesini arttırmak için çevresini hızlı şekilde değiştirip yeni teknolojiler üretmektedir. Çok hızlı gelişen teknolojik gelişmeler enerjiye olan ihtiyacımızı da giderek arttırmaktadır. Günlük yaşantımızda tüm faaliyetlerimizde enerjiye oldukça fazla gereksinim duyarız (Çıtak 2014). Tüm bunlara ek olarak nüfusun ve sanayileşmenin de hızla artması, enerji tüketimini de arttırmaktadır. Buna karşın dünyada olduğu gibi ülkemizde de fosil yakıtların tükenmekte olması dışa bağımlılık ve çevreye verdiği olumsuz etkiler nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına talep artmıştır (Çağal 2009).

Son yıllarda fosil yakıtlara alternatif olabilecek, çevreyi ve canlıları olumsuz anlamda minimum düzeyde olumsuz etkileyen yenilenebilir enerji kaynaklarına verilen önem de giderek artmaktadır. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları, enerji elde edilmesinde çok büyük bir öneme sahiptir. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi başlıca yenilenebilir enerji kaynakları arasındadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle, doğada kolaylıkla bulunabilen, yenilenebilir, çevreye zararsız bir enerji kaynağı olması nedeniyle önem kazanmaktadır. Enerji üretiminde fosil kaynakların yerine biyokütlenin kullanımı, sera gazı emisyonlarında büyük bir azalmaya sebep olacaktır. Gelişmiş ülkelerdeki birçok kuruluş sera gazı azaltma hedeflerini karşılamak üzere biyokütle enerjisini kullanmaktadır.

Biyokütle enerjisinin diğer enerji türlerine üstünlükleri şöyle sıralanabilir:

- Kolaylıkla bulunabilmesi
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi
- Düşük ısı şiddetlerinin yeterliliği
- Depolanabilir olması
- Sosyo ekonomik gelişmelerde önemli olması
- Çevre kirliliği oluşturmaması
- Diğer enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında sera etkisi oluşumuna daha az sebep olması

- Atmosferde karbondioksit dengesini sağlamaya yardımcı olması
- Asit yağmurlarına neden olmaması (Türe 2001).

Biyokütlenin mevcut yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz biyoyakıt üreterek enerji teknolojisinde kullanımı ise doğrudan yakma ile veya fiziksel ve kimyasal süreçlerle sağlanmaktadır. Biyokütleden en fazla enerji elde edilmesinde kullanılan yöntemler gazlaştırma, yanma ve piroliz işlemleridir.

Yanma, yakıtın tamamen oksitlendiği ve ısıya dönüştüğü bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Enerji elde etmede yanma işleminin verimliliği 10% civarında olup yanma sonucu ortaya çıkan gazlar çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Kısmen oksitlenme işlemi olan gazlaştırma işlemi biyokütlenin gaz yakıtı çevrimiyle gerçekleştirilmektedir. Piroliz işlemi; oksijensiz ortamda biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda bozunması sağlanarak katı (biyo-çar), sıvı (biyo-yag) ve gaz ürün elde etme sürecidir. Diğer yöntemler ile kıyaslandığında piroliz işleminin en önemli avantajı, sonuçların deney koşullarının istenilen ürün verimine göre yönlendirilebilmesidir. Örneğin, yavaş piroliz biyo-çar verimini arttırmak için tercih edilirken, hızlı piroliz biyo-yag verimini arttırmak için tercih edilmektedir (Mckendry 2002, Carrier 2012).

Bu çalışmada ülkemizde Antalya, Mersin ve Muğla illerimizde kendiliğinden yetişen bir meyve olan keçiboynuzundan pekmez üretimi sonucunda arta kalan ve biyokütle kaynağı olan küspenin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Keçiboynuzu Antalya Konserve Pekmez Gıda Sanayi ve Ticaret Limited Şirketinden temin edilmiştir. Piroliz prosesi sabit yataklı reaktörde, inert ortamda yapılmış olup, farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında en yüksek verimin elde edildiği piroliz şartları tespit edilmiştir. En uygun piroliz sıcaklığının belirlenmesi için keçiboynuzu küspesinin termogravimetrik analizi (TGA) yapılmıştır. Biyo-yagın karakterizasyonu için FT-IR ve GC-MS ile analizleri yapılmıştır. Daha sonra piroliz sıvı ürünün MgO-C refrakter tuğla üretiminde fenol formaldehit reçinesi yerine bağlayıcı madde olarak kullanımı araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

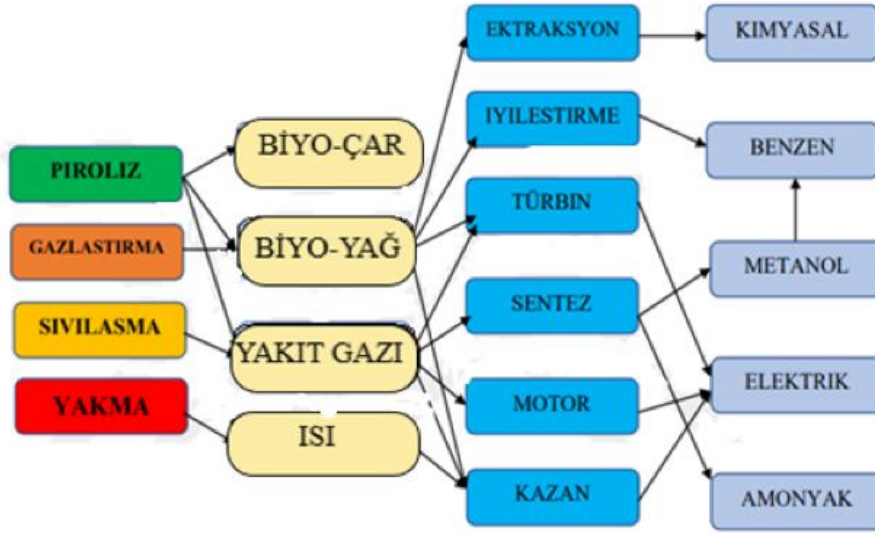
2.1 Biyokütle ve Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümleri

Enerji hızlı gelişmenin arkasındaki en temel güçtür. Bu güç insanların endüstri çalışmalarını desteklemek, üretmek ve ilerlemek için kullanılır. Günümüzde kullanılan enerji kaynakları genel olarak yenilenemeyen kaynak olan fosil yakıtlardır. Ancak giderek artan dünya nüfusu ve beraberinde dünya ekonomisi de kalkınmayı sürdürmek için daha fazla miktarda enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Dünyanın enerji gereksinimlerini karşılamak için yeni ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına gereksinim vardır. Tüm bunların yanı sıra fosil yakıtlara bağımlılık, yenilenemeyen kaynakların tükenmesi ile birlikte artan sera gazları, iklim değişikliği, orman yangınları, kirli hava ve kirlenmiş toprak gibi çevresel etkilerin artması da insanları alternatif enerji kaynağı aramaya yönelten nedenler arasındadır. Alternatif enerji kaynaklarına örnek olarak güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi, hidroelektrik enerjisi ve jeotermal enerjisi sayılabilir (Kumar vd. 2011).

Alternatif enerji kaynakları arasında biyokütle, yüksek ürün çeşitliliğine ve rahat bulunabilirliğe sahip olması nedeniyle gelecek vadeden sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır (Uddin vd. 2019). Bu avantajlar biyokütleyi ilgi odağı haline getirerek, umut verici alternatif temiz bir biyoenerji kaynağına dönüştürür (Chew vd 2021). Ayrıca biyokütle, biyokömür, gaz gibi farklı yakıt türlerine termokimyasal olarak bozunabilmektedir (Kumar vd. 2011). Biyokütleyi enerjiye dönüştürmek için termokimyasal dönüşümler, hızlı reaksiyonları ve mikrobiyal yollarla bozunmayan, biyolojik olarak parçalanamayan atıkların dönüştürülmesi nedeniyle biyokimyasal dönüşümlere tercih edilmektedir (Chew vd. 2021).

Biyokütle hayvanlardan, bitkilerden veya mikroorganizmalardan elde edilen biyolojik olarak parçalanabilen organik maddeler olarak tanımlanmaktadır. Yaygın olarak kullanılan biyokütle ürünleri çerez kabukları, meyve suyu işleme tesisi atıkları, orman atıkları, tarım ürünleri atıkları, sebze atıkları ve hayvansal atıklardır. Biyokütle aynı zamanda karbon, oksijen, hidrojen, azot, kükürt ve klor içeren organik kaynaklar ve az miktarda minerallerin bir karışımı olarak düşünülebilir (Uddin vd. 2018). Biyokütleyi

biyoyakıtı dönüştürmenin birkaç yolu olmasına rağmen (fermantasyon, çürütme, yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma, özütleme ve kimyasal dönüştürme), enzimatik dönüştürme ve piroliz en sık kullanılanlar arasında sayılmaktadır (Papari vd. 2015).



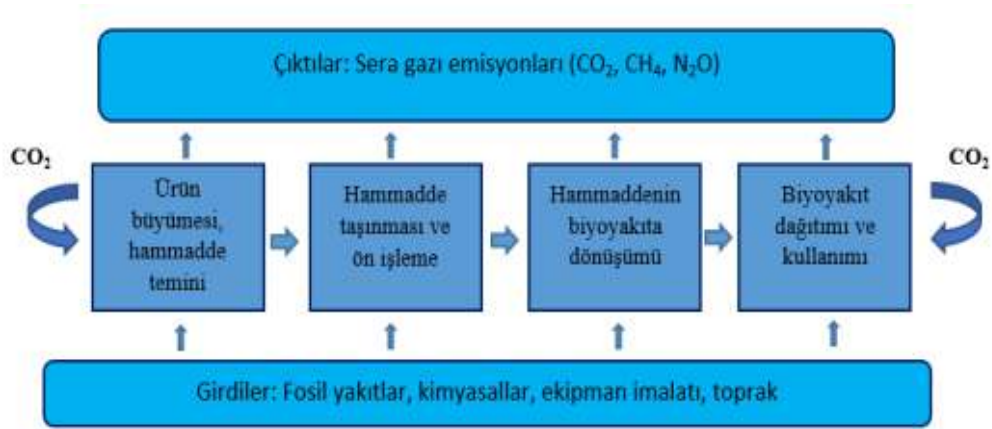
Şekil 2.1 Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri (Bridgwater 2004).

Yanma tekniğinde maliyetin düşük olması bu tekniği avantajlı yapmaktadır. Ancak gazlaştırma ve piroliz tesisleri ile daha verimli ve daha yüksek kalorifik değere sahip maddeler üretilebilmektedir. Gazlaştırma ve pirolizde zararlı emisyon gazlarının miktarının daha az olduğu Çizelge 2.1’ de görülmektedir.

Çizelge 2.1 Termokimyasal dönüşüm tekniklerinin karşılaştırılması (Tripathi vd. 2016).

Parametreler	Yanma	Gazlaştırma	Piroliz
Sıcaklık (°C)	800-1 000	700-900	400-1 200
Basınç (MPa)	0.1	0.1	0.1-0.5
Kaynaklar	Katı biyokütle	Katı biyokütle	Katı biyokütle
Durum	Ticari	Ticari	Gelişen
Ön İşlem	Gerekli değil	Gerekli	Gerekli
Maliyet	Düşük	Yüksek	Yüksek
Zararlı Emisyon	Yüksek	Düşük	Düşük
Ürün	Sıcaklık	Biyo-sentez, Biyo-yağlar ve kömür	Katı, Sıvı, Gaz

Piroliz metodunu diğer tekniklerden ayıran en önemli avantajı katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin piroliz koşullarına göre ayarlanabilmesidir (Tripathi vd. 2016). Piroliz işleminin diğer metotlara göre hammadde türü ve çalışma koşulları açısından da esnekliği daha fazladır. Ayrıca piroliz sonucu çevreye kükürt ve NO_x içeren gazlar salınmamaktadır. Bu nedenle sera gazı emisyonunun da bir parça önüne geçilmektedir. Biyoyakıtların üretiminden ve kullanımından kaynaklanan sera gazı emisyonları Şekil 2.2’ de verilmiştir.



Şekil 2.2 Biyoyakıtların üretimi ve kullanımından kaynaklanan sera gazı emisyonları (Stöcker 2018).

2.1.1 Yanma

Bilinen en eski termokimyasal dönüşüm yöntemidir. Doğrudan yakma sistemleri isminden de anlaşıldığı gibi direk ısı veya buhar üretiminde kullanılmaktadır. Otomatik beslemeli veya yakıt hücresi içeren sistemler ise iki aşamalıdır. Birinci aşamada kurutma ve kısmi gazlaştırma olurken, ikinci aşamada yanma tamamlanmaktadır. Bazı gelişmiş sistemlerde su soğutması ile külün uzaklaştırması da kolaylaştırılmakta ve hareketli ızgaralardan yararlanılmaktadır (Karaca 2009).

Yanma işleminde atık biyokütle başlıca H₂O ve CO₂’ ye dönüştürülmektedir. Yanma kırsal kesimde gıdaların pişirilmesi ve ısınmada tercih edilmektedir. Yanma işleminde biyokütle kaynaklarının nem içeriği %50’ den az olmalı aksi takdirde biyokütleyle ön kurutma yapılması gerekmektedir (McKendry 2002, Basu 2010, Budak 2017).

Katı yakıtların laboratuvar ortamında yanma koşullarının belirlenmesi için termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri kullanılır. Katı yakıtları yakmak için üç temel yakma tekniği bulunmaktadır. Bunlar; sabit yataklı yakma, akışkan yataklı yakma ve toz haline getirerek yakma teknolojisidir (Karaca 2009).

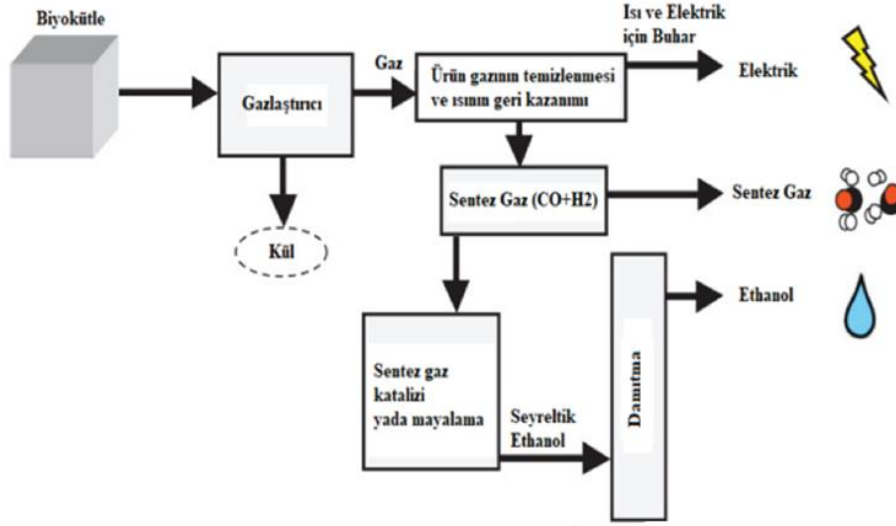
Çok ince taneli biyokütle kaynakları ve sıvılarına askılı ve akışkan yataklı yakma sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemde ön ısıtmalı havanın püskürtülmesinden yararlanılmakta ve bu sayede biyoküteller askıda iken yanmaktadır (Karaca 2009).

2.1.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma yöntemi yeni bir metod olmayıp ilk olarak kömürün gazlaştırılmasında kullanılmıştır. Biyokütle yakıtlarından daha temiz bir yakıt ile çok farklı alanlarda kullanılabilecek gaz elde etmek için gazlaştırma metoduna ilgi son yıllarda giderek artmaktadır.

Gazlaştırma işleminde biyokütle 800-900°C gibi yüksek sıcaklıklarda kısmi olarak oksidasyona uğrayarak yanabilen bir gaz karışımına dönüştürülmektedir. Gazlaştırmada kullanılacak biyokütle kaynaklarının nem içeriği %35'in altında olmalıdır. Gazlaştırma işlemi sonucunda ana ürün olarak CO ve H₂ gazları elde edilmekte ayrıca daha az oranda CO₂, metan içeren hidrokarbonlar ve su buharı elde edilmektedir. Şekil 2.3' de etanolün gazlaştırması verilmiştir.

Gazlaştırma işleminde elde edilen kalorifik değeri düşük gazlar doğrudan yakılabildiği gibi gaz türbinlerinde ve motorlarında yakıt olarak da kullanılabilmektedir. Ayrıca kimyasal maddelerin üretiminde de kullanılmaktadır. Gazlaştırmının pirolizden farkı O₂ beraberinde gerçekleştirilmesi ve hedeflenen ürünün gaz olmasıdır (Baucher vd. 2000, Barges vd. 2014).



Şekil 2.3 Etanolün termokimyasal dönüşüm yöntemi (Basu 2018).

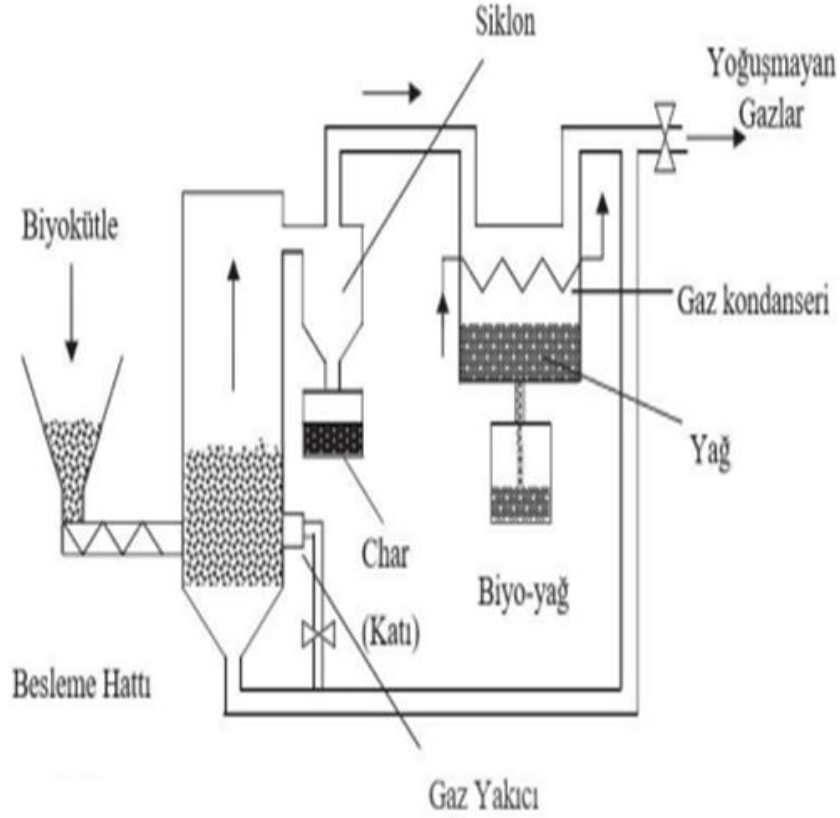
2.1.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma ve pirolizde biyokütle kaynaklarının sıvıya dönüştürülmesi amaçlandığından her ikisinde benzer yöntemlerdir. Sıvılaştırmada biyokütle kaynağının molekül yapısı katalizör ile bozularak daha küçük ve kısa moleküllere dönüşmesi hedeflenmektedir. Sıvılaştırma işlemi pirolize göre daha düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda yapılabilmektedir. Sıvılaştırma hidrojen atmosferinde gerçekleşmektedir. Sıvılaştırma işlemi pirolize göre daha zor olup daha karmaşık ve pahalı reaktörler ile besleme sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Zhang vd. 2010).

2.1.4 Piroliz

Biyokütlenin termokimyasal işlemlerinden biri olan piroliz işlemi oksijensiz ortamda sıcaklık ve basınç altında biyokütle kaynaklarına uygulanan bir yöntemdir (Chen vd. 2018). Piroliz termal bozunma sonucu atıkların geri kazanılarak bertaraf edilmesini sağlayarak geri dönüşümü sağlamaktadır. Piroliz sonunda biyo-kömür, biyo-yag ve

biyogaz ürünleri elde edilmektedir. Şekil 2.4.' de basit bir piroliz prosesi şematik olarak görülmektedir (Su vd. 2021).



Şekil 2.4 Piroliz prosesi şeması (Basu 2018).

2.2 Biyokütle Piroliz Ürünleri

Piroliz işleminde kullanılan biyokütle kaynaklarına göre elde edilen ürünlerin ana bileşimleri farklılık göstermektedir. Biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürün, katı ürün ve gaz üründe olmak üzere üç ana ürün elde edilmektedir. Piroliz işleminde uygulama sıcaklığı, ısıtma hızı, aynı zamanda sürükleyici olarak kullanılan inert gazın akış hızı, biyokütlenin parçacık boyutu, alıkonma zamanı ve uygulanan basınç gibi parametreler biyo-yağ, çar ve biyogaz verimlerine doğrudan etki etmektedir (Uzun 2005, Keçeci 2006, Keleş 2009)

2.2.1. Biyo-yag

Biyokütle pirolizi sonucu elde edilen üç ana üründen en çok kullanılan ve talep gören ürün olan biyo-yag, genellikle koyu kahverengi renkte, bazen siyah veya koyu yeşile çalan renklerde olabilen bir sıvıdır. Biyo-yag ayrıca piroliz yağı, piroliz sıvısı, katran sıvısı olarak da adlandırılmaktadır (Kan vd 2016). Genel olarak, yüksek termal kararsızlığa ve düşük ısıtma değerine yol açan oksijenli bileşiklerden oluşması ve özellikle yüksek oranda oksijen içermesinden dolayı biyo-yagın motor yakıtı olarak kullanılmasını kısıtlamaktadır. Biyo-yagın pirolizi selüloz, hemiselüloz ve ligninin eş zamanlı olarak parçalanması ve depolimerizasyonu sonucu oluşur.

Hızlı pirolizin işleminde biyokütlenin cinsine bağlı olarak biyo-yag verimi %50-%70 aralığında değişmektedir. Biyo-yaglar yüksek oranda su içermesinin yanında ketonlar, asitler, eterler, aldehytler, furanlar gibi organik bileşikler de yapısında bulundurlar. Bu bileşiklerden dolayı moleküler ağırlığı 5 000' den daha büyüktür. Bu da biyoyagın oda koşullarında bile kararsız yapıda olmasına neden olur. Daha yüksek selüloz içeriği biyo-yag verimini arttırırken, yüksek lignin içeriği biyo-yag verimini azaltmaktadır (Hu 2019).

Orta derecede piroliz sıcaklığı (450-650°C arası), biyokütlenin partikül boyutunun 2 mm'nin altında olması ve çok yüksek ısıtma hızları (103-105 °C/dk) koşullarında biyo-yag verimi artmaktadır (Kan vd 2016). Piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyo-yaglar çok farklı alanlarda kullanılabilir. Örneğin kazan, fırın ve motorlarda, elektrik üretimi için türbinlerde akaryakıt ve dizel yakıt yerine kullanılabilir ve fosil yakıtlara alternatif olmaktadır. Biyo-yag ayrıca kimya endüstrisinde çeşitli kimyasal maddelerin ve reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır. Yanıcı olan organik atıkların sıkıştırılarak pelet ve briket haline getirilmesinde bağlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Ağaç ve benzeri malzemelerde koruyucu madde olarak da kullanılabilir (Erdoğdu 2018).

Biyo-yagın diğer bir avantajlı yönü de depolanabilmesi ve taşınabilmesi nedeniyle sadece üretildiği yerde değil diğer yerlerde de kullanıma uygun olmasıdır (Czernik ve Bridg Water 2004, Gayal vd. 2008).

2.2.2 Çar

Piroliz sonucunda elde edilen yüksek karbon içerikli katı üründür. Kullanılan biyokütlenin özelliklerine göre yapısında %53-%96 oranlarında karbon bulundurulabilir. Yapısındaki karbon miktarına bağlı olarak toprak verimliliğini arttırmak için, tarımsal atıkların geri dönüşüm alanlarında sürdürülebilir bir karbon kaynağı olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Çar verimini sıcaklık, biyokütlenin yüzey alanı, analiz süresi gibi piroliz parametreleri etkilemektedir (Hu 2019). Piroliz sıcaklığındaki artış, çar içerisinde bulunan elementlerin konsantrasyonlarının artmasıyla sonuçlanır. Piroliz sıcaklığının düşürülmesi çar verimini artırır. Biyo-yağ verimini azaltmak çar verimini yükseltir (Kan vd 2016). Çar aynı zamanda inorganik madde ve dönüşümünü tamamlamayan organik maddeleri de içermektedir.

Çar doğrudan veya briket haline getirilip ya da biyokütle ile karıştırılıp kazanlarda yakıt olarak kullanılabilir. Çar gözenekli yapısı nedeniyle aktif karbon yerine de kullanılabilir. Ayrıca evsel ısıtma, metalürji ve kimyasal madde üretiminde de kullanım imkanı bulmaktadır. Çara gazlaştırma işlemi uygulanarak yüksek miktarda hidrojen içeren gaz ürünler elde edilebilir. Çarın içeriğinde inorganik bileşenlerin yanı sıra dönüşüme uğramayan karbonsu organik kısımlar da bulunmaktadır (Karaosmanoğlu ve Tetik 1999).

2.2.3 Pirolitik Gaz

Biyokütle pirolizinden elde edilen gazlarda karbondioksit, karbonmonoksit, hidrojen, metan, kükürt dioksitler, azot oksitler temel gazlardır. Piroliz sıcaklığının, kullanılan biyokütlenin ve piroliz reaktörünün tipinin gaz ürünler üzerinde önemli bir etkisi vardır. Piroliz sıcaklığı arttıkça biyokütlenin termal bozunması ve buharlaşması artar sonuç olarak gaz verimi de yükselir (He 2010). Pirolitik gazı etkileyen bir diğer önemli içerik de nem oranıdır. Yüksek nem oranı ekstraksiyonu arttırarak pirolitik gaz veriminde azalmaya neden olmaktadır (Dasappa 2004). Nemli olarak kullanılan biyokütle, kurutulmuş biyokütlelere kıyasla %40 daha fazla hidrojen gazı verebilir. Sıcaklık da

hidrojen gazının artmasında önemli bir etkidir (Hu 2009). Piroliz işlemi sonucu elde edilen gazlar gaz türbinlerinde, gaz motorlarında ve ocaklarda kullanılabilir (Hossain ve Davies 2013).

2.2.4 Piroliz İşlemi Sonucu Su Oluşumu

Piroliz işlemi sonucunda oluşan biyo-yagda kullanılan biyokütle kaynağının bünyesinde bulunan nem, depolaması sırasında nem kapması ve piroliz işlemi sonucu su oluşması gibi etkenlerden dolayı yaklaşık olarak %15-30 arasında su bulunabilmektedir. Su oranının yüksek olması ısıtma değerini düşürmektedir. Suyun bulunmasının olumlu yanı ise viskoziteyi düşürmesi ve biyo-yagın akışkanlığını artırmasıdır (Zhang vd. 2007).

2.3. Piroliz Yöntemleri

Piroliz, biyokütlenin orta sıcaklıklılarda (300-600 °C) hava veya oksijen yokluğunda termal bozunması işlemidir. Biyokütlenin pirolizi, piroliz sırasındaki ısıtma hızına göre yavaş ve hızlı piroliz olarak sınıflandırılır. Hızlı piroliz, reaksiyon hızının yüksek olması ve nispeten daha yüksek biyo-yag verimi nedeniyle günümüzde daha çok tercih edilmektedir (Hua vd. 2019). Piroliz çeşitleri ile ilgili parametreler ve ürünler Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Piroliz çeşitleri, parametreler ve ürünler (Chen 2017).

Piroliz Çeşidi	Zaman	Isıtma Hızı(°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Ürün
Yavaş Piroliz	5-30 dk	düşük	600	Biyo-kömür, gaz, biyo-yag
Hızlı Piroliz	0.5-5 s	çok yüksek	650	biyo-yag
Ultra Piroliz	< 0.5 s	çok yüksek	1 000	kimyasal, gaz
Vakumlu Piroliz	2-30 s	orta	400	biyo-yag
Flaş-sıvı Piroliz	< 1 s	yüksek	<650	biyo-yag
Flaş-gas Piroliz	< 1 s	yüksek	<650	kimyasal gaz

2.3.1 Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz, biyokütlenin yüksek verimle yanıcı sıvı ürüne dönüştürülmesi için umut verici bir yöntemdir. Üretilen piroliz yağı (biyo-yağ), dizel ve benzindeki hidrokarbonlara benzeyen, orta yoğunlukta bir enerji yakıtıdır (Bridgwater vd. 2012). Hızlı pirolizde biyokütle çok hızlı bir şekilde ayrışmakta aerosoller ile az miktarda kömür ve gaz üretilmektedir. Soğuduktan ve yoğunlaştıktan sonra kalorifik değeri olan homojen koyu kahverengi kötü kokulu bir sıvı oluşur.

Hızlı piroliz, sıvıların (biyo-yağlar) üretimi için tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır (Uddin vd. 2018). Hızlı pirolizde yüksek ısıtma hızı, biyo-çar oluşumunu azaltmakta ve reaksiyon başlamadan önce biyokütlenin sıvı ürüne dönüşmesini sağlayarak biyo-yağ veriminin artmasını sağlamaktadır. Hızlı piroliz prosesinin dört temel özelliği (Bridgwater 2012);

- Genellikle yüksek ısıtma hızı ve küçük parçacık boyutu (1-2 mm),
- Kontrol edilmesini kolaylaştıran piroliz reaksiyon sıcaklığı ($\sim 500^{\circ}\text{C}$),
- Piroliz buharı alıkonma süresinin kısa olması (< 2 s) ve
- Piroliz buharının çabuk bir şekilde soğutulmasını sağlamasıdır.

2.3.2 Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz düşük ısıtma hızlarında (400°C 'lerin altında) gerçekleşen piroliz olarak adlandırılır. Bu süreç sıvı ve gaz ürünün minimum miktarda elde edilmesine yol açarken çar oranının maksimum düzeyde elde edilmesine neden olmaktadır (Laird vd. 2009).

Yavaş piroliz proses parametreleri;

- sıcaklık,
- ısıtma hızı ve
- alıkonma süresidir.

Yavaş pirolizde ısıtma hızı, hızlı pirolizin ısıtma hızından çok daha yavaştır. Biyokütle yavaşça ısıtıldıkça buhar oluşmaya ve ortamdan uzaklaşmaya devam eder (Mohan 2006).

Yavaş piroliz sırasında oluşan buhar ortamdan hızla uzaklaşmadığı için, buhar fazındaki bileşenler biyo-kömür ve biyo-yag oluşturmak için birbirleriyle reaksiyona girmeye devam eder. Biyokütle ve proses parametrelerine bağlı olarak ürün dağılımı; %35 katı (biyo-çar), %30 sıvı (biyo-yag, katran) ve %35 gaz (çeşitli gazların karışımı) şeklindedir (Tripathi vd. 2016).

2.4 Piroliz Teknolojisinin Avantajları

Biyokütleden enerji elde edilmesinde iki tip yöntem kullanılmakta olup bunlar biyokimyasal ve termokimyasal yöntemlerdir. İstenilen ürün verimlerine göre uygun yöntem seçilmektedir.

Biyokütleden enerji elde edilmesinde gazlaştırma, yanma, sıvılaştırma ve piroliz yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5 Biyokütle Kaynağı: Keçiboynuzu Meyvesinin Yapısı

Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) Leguminosae (Fabaceae-Baklagiller) türüne giren bir bitkidir. İzmir'in kuzey bölgesinden başlayarak bütün Ege ve Akdeniz kıyıları boyunca devam eden, Toros Dağlarının güneye bakan yamaçları boyunca yer yer ormanlar ve çalılık oluşturarak geniş bir yetişme alanı bulunmaktadır. Kozan'da iç kesimlerde yetişebildiği bilinmektedir. Şekil 2.5'de keçiboynuzu ağacı ve meyvesi gösterilmektedir (Battle ve Tous 1997, Demirtaş 2007). Keçiboynuzu ağacının meyveleri, Mayıs ayının başında büyümeye başlarken, hasatı da Eylül ayında başlamaktadır. Keçiboynuzu bitkisinin en önemli özelliklerinden biri de veriminin her geçen yıl daha da artmasıdır (Özkaya ve Tunalıoğlu, 2003, Alexander vd 1974). Bir keçiboynuzu ağacının ömrü 300 ila 400 yıl kadar olup senelik ortalama verimi 90 – 115 kg arasında değişmekte, ağacın içinde bulunduğu iklim ve toprak koşullarına bağlı olarak bu rakam 300 kg'a kadar yükselebilmektedir. Keçiboynuzu meyvesi iki ana kısımdan oluşur: etli kısım oranı %90 ve çekirdek oranı %10-15 arasında değişmektedir. Keçiboynuzu küspesi toplam şeker içeriği bakımından (esas olarak sakaroz, glikoz ve fruktoz) yüksektir (% 48-% 56). Şekere ek olarak, yaklaşık %18 selüloz ve hemiselüloz içerir (Gaulas vd. 2005).



Şekil 2.5 Keçiboynuzu ağacı ve meyvesi.

2.5.1 Keçiboynuzunun Ülkemizde ve Dünyada Üretim Kapasitesi

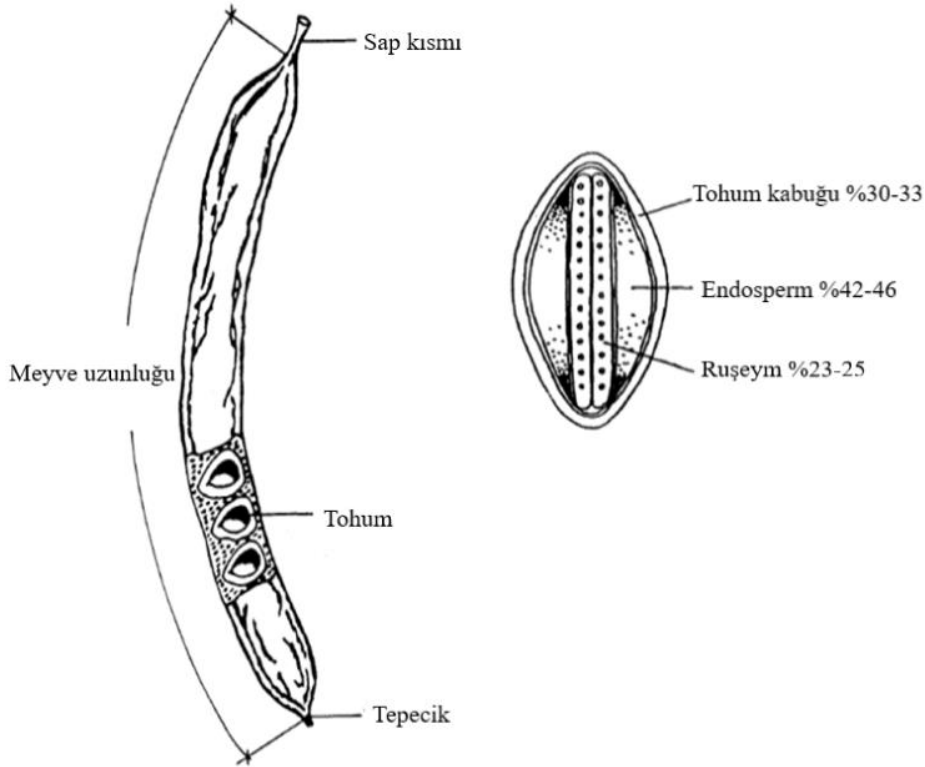
Keçiboynuzu ağacı çoğu Akdeniz ülkesinde Türkiye, Kıbrıs, Lübnan, Fas gibi ülkelerin ılıman ve kurak bölgelerinde yetiştirilmektedir. Dünya keçiboynuzu üretiminin, yılda 160 000 ton olduğu tahmin edilmektedir. En çok keçiboynuzu üreten 5 ülke arasında İspanya (yıllık 40 000 ton), İtalya (31 000 ton), Portekiz (23 000 ton), Yunanistan (22 000 ton) ve Fas (20 500 ton) yer almaktadır. Keçiboynuzunun anavatanı içinde yer almasına karşılık Türkiye üretimin sadece %5,5'ini karşılamaktadır (Goulas vd. 2016). Keçiboynuzu ihracatında en önemli nokta ise çekirdeğinden ayrılmış ve bütün halinde meyvesinin AB'de ülkelerinin yanı sıra Afrika ülkelerine de ihracatının yapılmasıdır (Yılmaz 2009). Keçiboynuzu meyvesinin verimi bölgeye, çeşitliliğe, iklim koşullarına bağlıdır. Ülkemizde genel olarak pekmez yapılarak veya meyve olarak tüketilmektedir. Keçiboynuzu ihracatında dünyada ilk üç sırada yer alan ülkeler Fas, İspanya ve Birleşik Krallık' dır. Bu sıralamada Türkiye sekizinci sırada bulunmaktadır (Yılmaz 2009). Türkiye' de 2020 yılı bitkisel üretim istatistikleri temel alındığında, 2020 yılı keçiboynuzu üretiminin 18 806 ton olduğu ve 2019 yılına göre %15 artış gösterdiği Çizelge 2.3.' de görülmektedir.

Çizelge 2.3 Türkiye’de keçiboynuzunun yıllara göre üretim miktarı (TÜİK).

Yıl	Üretim Miktarı (Ton)	Toplu Meyveliklerin Alanı (Dekar)
2010	14 172	3 323
2011	13 978	4 940
2012	14 166	5 449
2013	14 261	5 119
2014	13 985	6 307
2015	12 851	5 244
2016	13 405	5 693
2017	15 016	6 735
2018	15 506	6 821
2019	16 256	7 652
2020	18 806	9 299

2.5.2 Keçiboynuzunun Genel Özellikleri

Keçiboynuzu ağacı akdeniz bitki örtüsünün önemli bir bileşenidir. Keçiboynuzu meyvesinde protein ve şeker miktarı oldukça yüksektir (Karkacier ve Artık 1995). Şekil 2.6’ da keçiboynuzu meyvesinin bölümleri verilmiştir.



Şekil 2.6. Keçiboynuzu meyvesinin bölümleri (Basu 2018).

Meyve, yaklaşık olarak %50 oranında şeker içermesine rağmen %16-20 seviyelerindeki protein asimilasyonunu önleyen yüksek tanen içeriklerinden dolayı tüketimi sınırlıdır. Bu yüksek içerik aynı zamanda hazımsızlık sorununa da neden olmaktadır (Alexander ve Shepperd 1974, Avallone vd. 1997). Bunun yanısıra keçiboynuzu meyvesinde D, A, B3 ve B vitaminleriyle beraber magnezyum, fosfor, kalsiyum minerallerinin yüksek oranda bulunduğu saptanmıştır. Keçiboynuzu meyvesinin başlıca bileşenleri Çizelge 2.4’ de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal bileşimi (Avallone vd. 1997).

Bileşim Ögesi	n	Değişim Sınırları		
		Minimum	Maksimum	Ortalama
Protein (%)	8	1	5	3
Nem (%)	8	6	10	7
Kül (%)	8	1	6	3
Yağ (%)	8	0.4	0.8	0.6
Sukroz (%)	8	27	40	34
D-Glikoz (%)	8	3	5	4
D-Fruktoz (%)	8	3	8	6
Nişasta (%)	8	0.1	1.3	8.8
Toplam polifenoller (mg/1 g)	8	16	24.4	19
Çözünmez tanenler (mg/1 g)	8	2.09	3.89	2.75
Çözünür Tanenler (mg/1 g)	8	0.6	1.22	0.95

2.6 Fenolik Reçine

Fenolik reçine olarak da bilinen PF reçinesi, petrol bazlı fenol ve formaldehitin yoğunlaşma reaksiyonundan üretilen kırmızımsı-kahverengi bir reçinedir (Athanassiadou vd. 2002). Fenolik reçinenin ana hammaddesi olan fenol, ilk olarak ticari anlamda kömür katranının damıtılmasıyla üretilmiştir. Benzen ve propilenden ara kümen (iso-propilbenzen) aracılığıyla fenol sentezini içeren kümen yolu, elverişli ekonomisi

nedeniyle fenol üretimi için en yaygın endüstriyel işlem olarak damıtma işleminin yerini almıştır. Petrol türevli ham maddelerden fenol üretimi için yıllar içinde birkaç başka sentetik yol geliştirilmiştir (Knop ve Pilato 2013).

Fenol formaldehit (PF) reçine bazlı malzemeler, istenilen yüksek sertlik, iyi korozyon direnci ve yanma sırasında daha az duman ve toksisite özellikleri sayesinde sanayide sentetik reçine yerine yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenol ile formaldehit arasında reaksiyonun başlaması için mutlaka bir katalizöre ihtiyaç vardır. Buna göre fenol-formaldehit reçinelerinin kondenzasyon reaksiyonlarında asidik veya bazik bir katalizör kullanılmaktadır. Bu polimerlerin kondenzasyon tepkimeleri ile bazik katalizör kullanılırsa resol, asidik katalizör kullanılırsa novolak fenolik reçineler elde edilmektedir.

Fosil kaynaklardan elde edilen petrol bazlı fenolün neden olduğu çevresel stres ve fiyat dalgalanması, fenol formaldehit reçine bazlı malzemenin uygulanmasını ciddi şekilde sınırlamıştır. Bu nedenle, endüstriyel çabalar, yenilenebilir kaynaklardan fenoliklerin eldesine odaklanmıştır (Meier vd. 1999).

Fenolik reçinelerin genel özellikleri:

- Çözelti veya katı halde bulunabilirler.
- Yüksek viskoziteye sahiptirler.
- Kırılmaya karşı dirençleri yüksektir.
- Moleküllerinin ayrılma reaksiyonları, yapılarına bağlı olarak 120-250°C' lerde başlar.
- Plastikleştirilebilirler (Wolfgang 2004).

Son yüzyılda fenolik reçineler mühendislikte önemli rol oynamaktadırlar. İlk ticari sentetik reçine olarak fenol-formaldehit (PF) reçinesi mükemmel mekanik özellikleri, termal kararlılığı, kimyasal direnci nedeniyle çok önemli bir yer tutmaktadır. Üretiminde formaldehitin genel olarak %37-50' lik sulu çözeltisi kullanılmaktadır. Fakat, Haziran 2004' te Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından yapılan açıklamaya göre formaldehit, insanlarda kanserojen etkiye sahip kimyasallar grubuna dahil edilmiştir (Özlüsoylu 2018). Formaldehitin kanserojen olmasının yanı sıra, fenolün petrol türevlerinden

üretilebiliyor olması, araştırmacıları fenol-formaldehit reçine üretiminde yeni teknikler tasarlamaya yöneltmiştir. Birçok araştırmacı biyokütle kaynaklı reçine sentezi üzerine araştırmalar yapmıştır. Formaldehitin kanserojen özelliklerinin keşfedilmesi nedeniyle hidroksimetil furfural reçineleri de büyük ilgi görmektedir (Yuan vd 2014).

Geleneksel fenol formaldehit reçinesinin en önemli dezavantajı, fenolün fiyatı nedeniyle çok pahalı olmasıdır. Bu nedenle daha doğal ürünlerden elde edilen biyo-yag gibi ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Biyo-yag, esas olarak biyo-yagda pirolitik lignin formunda bulunan fenoller açısından zengin olduğu için çok uygun bir seçenek olarak görülmektedir (Kim ve Tung 2010, Gördes 2020).

Biyokütle, fosil kaynaklara etkili bir alternatif olarak kabul edilen enerji ve kimyasal hammadde için önemli bir yenilenebilir kaynaktır. İlgili çalışmalar, biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen biyo-yagın genel olarak yüksek oranda fenolik fraksiyon içerdiğini ve kimyasallar oluşturmak için çok uygun olduğunu göstermiştir (Chui 2017).

Biyokütlenin termal dönüşüm ürünü biyo-yag, reçinelerin sentezinde fenolik fraksiyonu elde etmek amacıyla ayrıştırılabilmektedir. Ayrıca, daha ekonomik bir yaklaşım olarak, biyo-yagların fenol formaldehit reçinesi üretiminde doğrudan, herhangi bir ayırma işlemi gerekmeksizin, fenolün ikamesi olarak kullanımı da mümkün olmaktadır (Effendi 2008)

Hekzametilen tetraamin (HMTA), amonyak ve formaldehitin kondenzasyon ürünü olup novalak tipi fenolik reçinenin sertleştirilmesinde en yaygın kullanılan bileşendir. Bu işlem sırasında ortama formaldehit yayılmaktadır. Fenol formaldehit reçineleri lignin veya lignoselülozik biyokütlelerden (fenolik yapısı nedeniyle) biyofenolik bileşenleri kullanarak fenolün süstitüsyonunda kullanılmıştır.

HMF' ın fenol formaldehit reçinelerine alternatif olabilecek olan fenol-HMF reçinesini sentezlemek için formaldehitin yerine kullanılabileceği tespit edilmiştir (Yuan vd 2014).

2.7.MgO-C Refrakter

MgO-C tuğlaları mükemmel cüruf korozyonu ve termal şok direnci sergiler. Sertleşebilir suni reçineler, özellikle formaldehit ve furan reçineleri, refrakter granüler malzemelerle ısınmadan karıştırılabilme avantajına sahiptir. Refrakterler, genellikle 1 000 °C' yi geçen yüksek sıcaklıklarda kullanılan inorganik ametal malzemelerdir. Refrakter malzemelerin kullanıldığı uygulamalar arasında çelik, cam eritme fırınları, yakma fırınları ve çimento fırınları için astarlar bulunmaktadır. Son yıllarda refrakter üretimi oldukça artmıştır. Refrakterlerin kimyasal bileşimleri alümina, şamot, düşük alümina, silikat malzemeler, vb. bileşenlerin miktarına bağlıdır (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO-C ve CaO gibi) (İrie 2010).

2.7.1 Refrakterde Kullanılan Bağlayıcılar

Refrakterlerde bağlayıcı olarak inorganik ve organik maddeler kullanılmaktadır. İnorganik bağlayıcılara $MgCl_2$, Na_3PO_4 örnek olarak verilebilir. Şekillendirilmemiş bağlayıcılar da kullanılır. Organik bağlayıcı olarak melas, polivinil alkol, fenolik reçine, furan reçinesi, zift kullanılmaktadır (İrie ve Rappolt 2010).

Refrakter üretiminde fenolik reçinenin önemi:

- Yapışma mukavemetin yüksek olması
- Termoset reçine olarak kürlendiklerinde boyut istikrarlarının iyi olması
- Sabit karbon oranının yüksek olması (Bucheberner 2001).

2.8 Literatür Taraması

Keleş vd. (2009), çalışmasında biyo-yağ elde etmek için hızlı pirolizi seçmişlerdir. Piroliz hammadde kaynağı olarak tarımdan yan ürün olarak çıkan fındık kupulasını kullanmışlardır. Piroliz sıcaklığının, sürükleyici gaz ve fındık kupulasının tanecik boyutunun piroliz ürün verimine etkilerini araştırmışlardır. 400, 500, 600 ve 700°C' deki sıcaklıklar ve 200°C/dk ısıtma hızında yapılan piroliz işleminin sıvı ürününe etkilerini gözlemlemişler ve en yüksek verimin elde edildiği sıcaklığı 600°C olarak belirlemişlerdir.

Cui vd. (2017) çalışmasında biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen biyo-yagı, fenol-formaldehit (BPF) reçinesi sentezlemek için hammadde kaynağı olarak kullanmıştır. %20 biyo-yag ilaveli fenol-formaldehit reçinesinin bükme muhavemetinin iyi bir performansa sahip olduğu belirlenmiştir. Biyo-yag ilavesinin fenol-formaldehit reçinesinin kırılgenlığı ve ısı direncini değiştirebileceği gözlemlenmiştir. BPF reçinelerinin kütleme davranışı ve DSC ve termal gravimetrik analiz ile araştırılmıştır. BPF reçinesinin kimyasal yapısı ve yüzey özellikleri, FT-IR ve SEM ile belirlenmiştir. Araştırma sonucunda %20 oranında biyo-yag ilavesinin çapraz bağlanma derecesini iyileştirebildiğı ve fenol-formaldehit reçinesine oranla daha fazla oranda hidrokarbon zinciri oluşturabildiğı gözlemlenmiştir.

Çelikbağ vd. (2020) çalışmasında ahşap endüstrisinde kullanılabilecek biyo-yag bazı fenol-formaldehit reçinesi sentezlemiştir. Sığla ağacının hidrotermal sıvılaştırılması sonucunda elde edilen biyo-yagı, fenol-formaldehit reçinesi sentezinde petrol bazı reçineye alternatif olarak kullanmışlardır. Elde edilen reçinelerde sırasıyla ağırlık ve molar bazda fenolün %50'sini biyo-yag ile değiştirerek BPF-W (kütlece), BPF-M (molar) olarak adlandırıp saf BF ile karşılaştırmalarını yapmıştır. Çalışma sonucunda biyo-yag bazı fenol-formaldehit reçineleri arasında pH ve katı içerik bakımından fark görülmemiştir. BPF-M reçinesinin, BPF-W reçinesine oranla daha yüksek bağlanma gücüne sahip olduğu gözlemlenmiştir. Reçinelerin TGA analizleri sonucunda fenolün biyo-yag ile karıştırılması sonucunda fenol-formaldehit reçinelerinin termal stabilitesini düşürdüğü ortaya çıkarılmıştır.

Pütün (2010) çalışmasında piroliz yöntemi ile katalizörlü ve katalizörsüz ortamda pamuk tohumunun farklı sıcaklık ve gaz akış hızlarında biyo-yag verimine etkisini incelemiştir. En yüksek sıvı ürün (biyo-yag) verimini katalizörsüz ortamda 500°C' de elde etmiştir. Çalışmasında piroliz koşullarına katalizör eklenmesinin biyo-yag verimini azalttığını belirlemiştir. Buna karşılık çar ve gaz verimlerinin ise arttığı gözlemlenmiştir. Piroliz yöntemiyle elde edilen biyo-yagların yapısını GC-MS, ¹H-NMR, ve FT-IR analizleri ile incelemiştir. Elde ettiğı biyo-yagların, dizel yakıtı karşılık gelen düşük moleköl ağırlıklı hidrokarbonlardan oluştuğı sonucuna varmıştır.

Yanık vd. (2007) çalışmasında üç farklı tarımsal atık olan mısır koçanı, saman ve kekik sapının pirolizini akışkan yataklı piroliz reaktöründe gerçekleştirmiştir. Piroliz sıcaklığı 500°C’ de tutularak katı, sıvı ve gaz verimleri incelenmiştir. Üretilen piroliz sıvılarının sulu faz ve yağ fazı olmak üzere iki fazdan oluştuğunu gözlemlemiştir. Yağ verimlerinin biyokütle türüne bağlı olduğunu ve biyokütle türüne göre verimin %35 ile %40 arasında değiştiğini saptamıştır. En düşük yağ verimin samandan elde edildiğini açıklamıştır. Sulu fazın veriminin ise bütün besleme kaynaklarına göre değişmeyip %6 oranında stabil olduğunu gözlemlemiştir. Sıvı ürünlerin GC-MS ve HPLC analizleri ile kimyasal bileşenlerini incelemiştir. Biyokütle kaynağı olarak mısır koçanı kullanıldığı zaman yağ veriminde en fazla suda çözünen kısım %68 elde edilmiştir. Hem saman kaynağının hem de kekik sapının suda çözünür kısmının %52 civarında olduğunu gözlemlemiştir.

Yuan vd. (2014) fenol-5-hidroksimetil furfural reçinesini, fenol ve glikozu 120°C’de 5-hidroksimetil furfural ve CrCl_2 / CrCl_3 ve tetraetilamonyum klorür (TEAC) katalizörleri varlığında sentezlemiştir. Yapılan analizler sonucunda fenol-HMF (PHMF) reçinesinin molekül ağırlığının 700-900 g/mol olduğunu saptamıştır. Reçinelerin novalak fenol-formaldehit reçinesine benzer yapıya sahip olduğunu gözlemlemiştir. PHMF reçinesini fiber glas takviyeli plastik (FRP), kompozitlerde polimer takviyesi olarak kullanmış ve geleneksel PF reçinesine karşılık FPR reçinesinin daha iyi çekme mukavemetine sahip olduğunu açıklamıştır.

Omar vd. (2018) iki farklı biyokütle kullanarak yavaş piroliz yöntemini gerçekleştirmiştir. Biyokütle kaynağı olarak palmye ağacı yaprağını ve Rhizophora ağacını kullanmıştır. Elde ettiği biyo-yagların fenol bakımından zengin olan kısımlarını ayırarak, çevre dostu biyo-yag ilaveli fenol-formaldehit (BPF) reçinesi üretmek için fenol-formaldehit reçinesi (PF) ile karıştırmıştır. BPF reçinesinin daha iyi bir alkaliteye, uçucu olmayan içeriğe ve geleneksel PF reçinesine göre daha hızlı sertleşme sıcaklığına sahip olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca yonga levhaların üretiminde kullanılan BPF reçinesinin geleneksel PF reçinesi kullanılarak yapıştırılan kadar mükemmel bir bağlanma mukavemetine sahip olduğunu gözlemlemiştir.

Hopa vd. (2019) çalışmasında pirinç kabuğu, haşhaş küspesi ve şeker kamışı küspesini biyokütle kaynağı olarak kullanmıştır. Biyokütle kaynaklarının pirolizi sonucunda kül miktarıyla doğru orantılı olarak en yüksek çar verimi pirinç kabuğu küspesinin pirolizinde elde edilmiş ve pirinç kabuğu küspesini haşhaş küspesi ve şeker kamışı küspesi takip etmiştir. Hopa vd. (2019) çalışmasında biyokütle kaynaklarının ayrı ayrı pirolizinde, biyokütle kaynağı olarak pirinç kabuğu küspesi kullanıldığında haşhaş küspesine göre nispeten daha yüksek miktarda biyo-yag verimi elde edildiği görülmüştür. Biyokütle kaynaklarının ayrı ayrı pirolizi gerçekleştirildiğinde en yüksek biyo-yag verimi (%27.4) şeker kamışının pirolizi ile elde edilmiştir. İkili biyokütle karışımlarının ko-pirolizi gerçekleştirildiğinde ise en yüksek biyo-yag verimi pirinç kabuğu ve şeker kamışı küspelerinin karışımından elde edilmiştir. Bu iki biyokütle kaynağının ayrı ayrı pirolizi ile elde edilen ortalama biyo-yag verimi %23.9 iken, biyokütle karışımlarının ko-pirolizi ile elde edilen biyo-yag veriminin %28.4 olduğu görülmüştür. Bu durumun biyokütle kaynakları arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı öne sürülmüştür.

Gördes (2020) çalışmasında, pirinç küspesinin pirolizi sonucu en yüksek biyo-yag verimi 500°C sıcaklık, 100°C/dk ısıtma hızı ve 1 L/dk azot gazı (N₂) akış hızında %38.4 olarak tespit ettiğini belirtmiştir. GC-MS analiz sonucuna göre 500°C sıcaklıktaki biyo-yagda en fazla bulunan bileşik türlerinin %66.85 fenol, %13.17 keton, %5.49 ester, %3.94 aromatik hidrokarbon, %2.81 eter, %2.01 alkol ve %0.23 aldehit bileşenlerinin olduğu belirlenmiştir. FT-IR spektroskopisi ile fenol, alkol, keton, ester ve aldehit gibi bileşiklere ait fonksiyonel grupların varlığı gözlemlenmiştir. Tüm bu veriler değerlendirildiğinde biyo-yag ve saf fenolden elde edilen reçinenin fenol formaldehit reçinelerine alternatif reçine olarak kullanılabileceği öngörülmüştür. Biyo-yag ile glikoz kaynaklı hidroksimetil furfural (HMF) uygun reaksiyon ortamında ve koşullarında bir araya getirilerek alternatif fenolik reçine sentezlenebileceği görülmüştür.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Hammaddeye Uygulanan Ön İşlemler

Bu çalışmada ülkemizde kıymetli bir besin maddesi olan keçiboynuzundan pekmez üretimi sonucunda geriye kalan biyokütle kaynağı keçiboynuzu küspesinin hızlı pirolizi ile elde edilen biyo-yagın fenolik reçine sentezlenmesinde kullanımı araştırılmıştır. Keçiboynuzu biyokütle kaynağı Antalya Konserve Pekmez Gıda Sanayi ve Ticaret Limited Şirketin'den temin edilmiştir. Piroliz prosesi sabit yataklı reaktörde, inert ortamda yapılmış olup, farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında en yüksek verimin elde edildiği piroliz şartları tespit edilmiştir. Temin edilen keçiboynuzu küspesi laboratuvar ortamında bir-iki hafta süreyle nemi uzaklaşmaya kadar bekletilmiştir. Kurutulan keçiboynuzu küspesine daha sonra laboratuvar mikserinde boyut küçültme işlemi uygulanmıştır. Keçiboynuzu küspesine ait görsel aşağıda Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1 Keçiyoynuzu küspesi görüntüsü.

3.2 Keçiboynuzu Küspesine Uygulanan İşlemler

Deneyde kullanılan keçiboynuzu küspesi ham maddesine öncelikle nem, kül, selüloz, uçucu madde, yağ ve sabit karbon tayinleri yapılmıştır.

3.2.1 Nem Miktarı Tayini

Biyokütle kaynağı olarak kullandığımız keçiboynuzu küspesinden % 0.2 hassaslıkta örnek alınarak 105°C'deki etüvde bekletildi. Bu sıcaklıkta 2 saat keçiboynuzu küspesi bekletilerek, iki tartım arasındaki farkın eşitlenmesi beklenildi. İşlemler tekrarlanarak sonuçların ortalaması alındı. Nem miktarı aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$Nem (\%) = \left[\frac{(g_1 - g_2)}{g_1} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

g_1 = Örneğin ilk ağırlığı

g_2 = Örneğin son ağırlığı

3.2.2 Kül Miktarı

Kül oranının belirlenmesi için 600°C'deki fırına kroze konularak sabit tartıma gelmesi sağlandı. 2 g keçiboynuzu küspesi boş kroze ile birlikte üzeri kapatılarak tartıldı ve 105°C' deki etüvde kurutuldu. 1 saat sonra tartımı alınan krozenin, tartımlar arasındaki fark 0.1 mg oluncaya kadar bu işleme devam edildi.

Bu işlemten sonra kroze içine konulan kuru keçiboynuzu kapağı açık olacak şekilde alev almamasına dikkat edilerek yakıldı. Kül fırının sıcaklığı 580-600°C arasında tutuldu. Yakma işleminden sonra desikatöre alındı. İki tartım arasındaki fark 0.2 mg oluncaya kadar deneye devam edildi. Kül miktarı aşağıdaki formülden hesaplandı:

$$Kül (\%) = (g_1 - g_2) \times 100 \quad (3.2)$$

g_1 = Örneğin ilk ağırlığı

g_2 = Örneğin fırından sonraki son ağırlığı

3.2.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini

Uçucu madde miktarı tayininde ASTM E 897-82 standardına göre, sabit tartıma getirilmiş kroze içerisine örnekten 0.1 mg duyarlılıkta 1 g numune tartıldı ve kroze kapağı kapatılarak 600 °C'deki fırına konuldu. Kroze fırında 7 dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılarak desikatörde bir süre bekletilip soğutularak tartıldı. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$Uçucu\ madde\ miktarı\ (\%) = \left[\frac{(g_1 - g_2)}{g_1} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

3.2.4 Sabit Karbon Tayini

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan keçiboynuzu küspesinin uçucu madde, nem ve kül miktarları belirlendikten sonra sabit karbon yüzdesi aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\% Sabit\ karbon = 100 - (nem + kül + uçucu\ madde) \quad (3.4)$$

3.2.4 Selüloz Miktarı Tayini

3 g örnek bir balona koyularak üzerine 200 mL 0.51 M H₂SO₄ eklenip kaynatıldı ve kaynatılan çözelti süzgeç kağıdından süzüldü. Daha sonra kağıt saf su ile yıkandı. Yıkanan örnek üzerine 200 mL 0.313 M NaOH (Merck) çözeltisi eklenerek kaynatıldıktan sonra tekrar süzüldü. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 mL 0.51 M H₂SO₄ ile yıkanarak ve etil alkol (teknik) ile susuzlaştırıldı. Süzgeç kağıdında kalan kısım, önceden sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınarak etüvde 105°C' de sabit tartıma gelinceye kadar bekletildi. Etüvdeki kurutma işleminden sonra, kül fırınında 550±15°C' de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edildi. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (TS324).

$$Selüloz\ Miktarı\ (\%) = \left[\frac{(g_1 - g_2)}{g_1} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

Eşitlikte; 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)

3.2.5 Lignin Miktarı Tayini

Nem oranı belirlenmiş olan örnekten 1 g alınarak önce 4 saat % 95' lik etil alkolle (teknik), daha sonra 6-8 saat alkol-benzen karışımı (1 hacim etil alkol + 2 hacim benzen) ile ekstrakte edildi. Özütlemeyen sonra 50 mL etil alkolle yıkanarak bir behere aktarıldı. 400 mL sıcak su eklendi ve 100°C sıcaklıktaki su banyosunda 3 saat kadar bekletildi. Karışım süzülerek süzgeç kağıdında kalan kalıntı, 100 mL sıcak suyla ardından 50 mL etil alkolle yıkandı. Havada kurumaya bırakıldı. Havada kuruyan örnek, küçük bir behere alınarak üzerine, 15 mL %72' lik H_2SO_4 (Merck) çözeltisi eklenip manyetik karıştırıcı ile 2 saat karıştırıldı. Örnek 1 litrelik balona alınıp, üzerine 560 mL saf su eklendi ve 4 saat boyunca kaynatıldı. Bu sürecin sonunda soğutulmaksızın çözelti süzüldü. Çökelek 500 mL sıcak su ile yıkandı. Örnek, daha önceden sabit tartıma getirilmiş bir kroze alınıp, sabit tartıma gelinceye kadar 105°C'de etüvde kurutuldu. Kroze içinde kalan kısım lignin miktarı olarak tartıldı.

3.2.6 Keçiboynuzu Küspesinin Termogravimetrik Analizi

Keçiboynuzu küspesinin termal davranışını incelemek ve hangi sıcaklıkta bozunduğunu belirlemek için Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarında bulunan Netzsch cihazı kullanılarak numune 10 °C/dk ısıtma hızında, oda sıcaklığından 800 °C' ye kadar argon atmosferinde (20 mL/dk) ısıtıldı. Bu sıcaklık programında termal davranışı izlenerek uygun piroliz sıcaklığı tespit edildi.

3.3 Keçiboynuzu Küspesinin Pirolizi

Piroliz deneyi Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında bulunan, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda bozunmasını ve parçalanmasını sağlayarak

sıvı ürünlerin deney çalışmalarında kullanılmak üzere depolanmasını sağlayan hızlı piroliz (Şekil 3.2) cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 Deneyde kullanılan hızlı piroliz cihazı.

Keçiboynuzu küspesinin hızlı pirolizi, piroliz sıcaklığının sıvı ürün (biyo-yağ) verimine olan etkilerini incelemek üzere farklı piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirildi. İlk olarak sıcaklığın biyo-yağ verimine olan etkisini gözlemleyip uygun olan piroliz sıcaklığını belirlemek için sırayla 400, 450, 500°C' lerde piroliz işlemi gerçekleştirilerek en iyi biyo-yağ veriminin elde edildiği sıcaklık tespit edildi. Daha sonra biyokütle kaynağına ön kavurma işlemi uygulanarak optimum kavurma sıcaklığı ve bekleme süresi tayin edildi. Ön kavurma işlemi uygulanan piroliz deneylerinde keçiboynuzu küspesi ön kavurma işlemlerinden sonra 450°C sıcaklıkta piroliz işlemine sabit tutulmuştur. Çizelge 3.1' de deney şartları verilmiştir.

Çizelge 3.1 Piroliz işleminde kullanılan deney şartları.

Sıcaklık (°C)	Numune Miktarı (g)	Isıtma hızı (°C/dk)	Bekleme Süresi (dk)	Azot Debisi
400	10	100	10	0.5
450	10	100	10	0.5
500	10	100	10	0.5
450 (ön kavurmalı 250°C)	10	100	12.5	05
450°C (ön kavurmalı 275°C)	10	100	13	0.5

Piroliz işlemi sonunda piroliz cihazının yoğunlaştırucu kısmında kalan biyo-yag fazını alabilmek için cihazın yoğunlaştırucu parçaları çıkarılarak diklorometan ile yıkanmıştır. Yıkama sonucunda biyo-yag, su ve diklorometan çözelti karışımı elde edilmiştir. Bu karışımdan ayırma hunisi yardımıyla su fazı ayrılmıştır. Çözücü olarak kullanılan diklorometanı uzaklaştırmak için Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında bulunan döner buharlaştırıcıdan yararlanılmıştır. Döner buharlaştırıcıda işlem 45°C’ de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyo-yagın verimi hesaplanmıştır. Elde edilen biyo-yaga ait görsel Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 Keçiboynuzu küspesi pirolizi sonucu elde edilen biyo-yag.

3.3.1 Biyo-yağa Uygulanan Analizler

Hızlı piroliz yöntemiyle farklı deney koşullarında keçiyoynuzu küspesinden elde edilen biyo-yağın karakterizasyonu için Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi GC-MS analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.2’de GC-MS analizinin yapıldığı ortam ve cihaz koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.2 GC-MS analizi ortam ve cihaz koşulları.

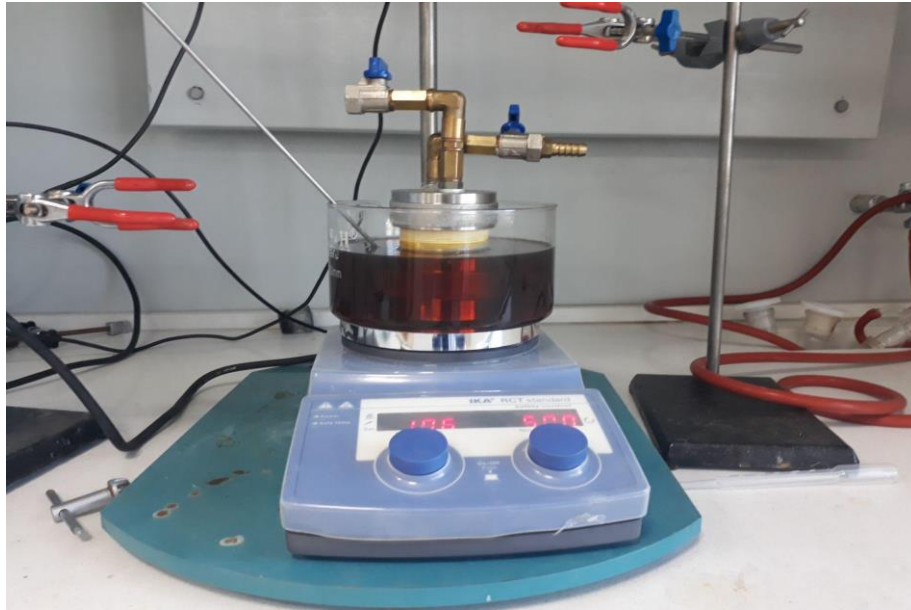
Cihaz	GC-MS (Shimadzu GCMS- QP2020)	
GC Koşulları		
Kolon	DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm) (uzunluk x çap x kalınlık)	
Enjeksiyon modu	Splitless	
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C	
Akış kontrol modu	Çizgisel hız (akış kontrol)	
Kolon akışı	1.2 mL.min ⁻¹	
Taşıyıcı Gaz	Helyum	
Kolon sıcaklık koşulları		
Hız (°C.min ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Bekleme süresi (dakika)
-	40	0
4	180	0
6	300	0
MS koşulları		
İyon kaynağı sıcaklığı	200°C	
Arayüz sıcaklığı	250°C	
Tarama aralığı	030-800 m/z	
Kütüphane	Wiley NIST	

3.4 Reçine Sentezleri

Bu çalışmada saf fenolden fenol formaldehit reçinesi, %25 biyo-yağ + % 75 saf fenolden ve %50 biyo-yağ + %50 saf fenolden reçineler sentezlenmiştir.

3.4.1 Saf Fenol Hidroksimetil Furfural Reçinesi Sentezi (PHMF)

Fenolden hidroksimetil furfural reçinesi sentezlemek için; 14.1150 g fenol, 24.3 g glikoz, 0.08550 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.2460 g tetraetilamonyum klorür (TEAC) 0.01 hassasiyetle tartılarak çelikten yapılmış reaktöre konularak reaksiyon süresince karıştırmak için uygun büyüklükte teflon balık eklenerek kapağı kapatılmış ve hava giriş çıkışı tamamıyla engellenmiştir. Çelik reaktör kabı daha önceden ısıtılmış 120°C 'deki yağ banyosuna konularak, manyetik karıştırıcı (karıştırma hızı 500) yardımıyla 6 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.4). Yağ banyosunun sıcaklığı deney süresince termokapıl ile kontrol edilmiştir. 6 saat sonunda reaktör yağ banyosundan alınarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Soğuyan reaktörün kapağı açılarak karışımın üzerine azar azar aseton ilavesiyle çelik reaktördeki çözünen kısım ile çözünmeyen kısımlar ayrıştırılmıştır. Çözünen kısımlar adi süzgeç kağıdından süzülerek, kalıntı aseton ile yıkanmış ve süzgeç kağıdında kalan kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Fenol-PHMF reçinesini ayırmak için karışımın üzerine 90/10 (v/v) su-metanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edilip karışım ayırma hunisine alınarak 24 saat bekletilmiştir (Şekil 3.5). PHMF reçine fazı üst fazdan alınarak alt fazı oluşturan su fazından ayrılıp istenilen reçine elde edilmiştir (Resim 3.6) (Zhang 2015, Gördes 2022).



Şekil 3.4 Reçine sentezi deney düzeneği.



Şekil 3.5 Reçine ve su fazını ayırma işlemi.



Şekil 3.6 PHMF reçinesi görünümü.

3.4.2 %25 Biyoyağlı-PHMF Reçine Sentezi

%25 biyo-yağlı-PHMF reçinesi sentezlemek için; 10.125 g biyo-yağ, 16.88 g fenol, 40.5 g glikoz, 0.2115 g CrCl_3 , 0.225 g CrCl_2 , 0.675 g TEAC ve 7.88 mL saf su 0.01 hassasiyetle tartılarak çelikten yapılmış reaktöre konuldu ve reaksiyon süresince karıştırmak için uygun uygun büyüklükte teflon balık eklenerek kapağı kapatılmış ve hava girişi tamamıyla engellenmiştir. Çelik reaktör kabı daha önceden ısıtılmış 120°C deki yağ banyosuna konularak, manyetik karıştırıcı (karıştırma hızı 500) yardımıyla 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Yağ banyosunun sıcaklığı deney süresince termokapıl ile kontrol edilmiştir. 6 saat sonunda reaktör yağ banyosundan alınarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Soğuyan reaktörün kapağı açılarak karışımın üzerine azar azar aseton ilavesiyle çelik reaktördeki çözünen kısım ile çözünmeyen kısımlar ayrıştırılmıştır. Çözünen kısımlar adi süzgeç kağıdından süzülerek kalıntı aseton ile yıkanmış ve süzgeç kağıdında kalan kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Reçineyi ayırmak için karışımın üzerine 90/10 (v/v) su-metanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Çözelti faz ayrımı net olarak gerçekleşmediğinden su fazı NaCl ile doyurularak karışım ayırma hunisinde 24 saat bekletilmiştir. Biyo-yağlı PHMF reçinesi üst fazdan alınarak alt faz olan su fazından ayrılmış ve istenilen reçine elde edilmiştir (Zhang 2015).

3.4.3 %50 Biyoyağlı-PHMF Reçinesi Sentezi

%50 biyo-yağlı-PHMF reçinesi sentezlemek için; 26.1625 g biyo-yağ, 10.465 g fenol, 40.5 g glikoz, 0.2115 g CrCl_3 , 0.225 g CrCl_2 , 0.675 g TEAC ve 7.88 mL saf su 0.01 hassasiyetle tartılarak çelikten yapılmış reaktöre konuldu ve reaksiyon süresince karıştırmak için uygun büyüklükte teflon balık eklenerek kapağı kapatılmış ve hava girişi tamamıyla engellenmiştir. Çelik reaktör kabı daha önceden ısıtılmış 120°C deki yağ banyosuna konularak, manyetik karıştırıcı (karıştırma hızı 500) yardımıyla 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Yağ banyosunun sıcaklığı deney süresince termokapıl ile kontrol edilmiştir. 6 saat sonunda reaktör yağ banyosundan alınarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Soğuyan reaktörün kapağı açılarak karışımın üzerine azar azar aseton ilavesiyle çelik reaktördeki çözünen kısım ile çözünmeyen kısımlar ayrıştırılmıştır. Çözünen kısımlar adi süzgeç kağıdından süzülerek kalıntı aseton ile yıkanmış ve süzgeç

kağıdında kalan kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Reçineyi ayırmak için karışımın üzerine 90/10 (v/v) su-metanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Çözelti faz ayrımı net olarak gerçekleşmediğinden su fazı NaCl ile doyurularak karışım ayırma hunisinde 24 saat bekletilmiştir. Biyo-yagli PHMF reçinesi üst fazdan alınarak alt faz olan su fazından ayrılmış ve istenilen reçine elde edilmiştir (Zhang 2015).

3.4.4 Fenolün Dönüşüm Oranın Tespiti

Reçine sentezi sırasında kullanılan saf fenolün, tepkime sonunda ne kadarının reaksiyona katıldığını belirlemek için UV-Visible Spektrofotometresi kullanılmıştır. 15.997 g fenol, 26.54 g glikoz, 0.0969 g CrCl₃.6H₂O, 0.2788 g TEAC reaksiyonundan elde edilen PHMF reçinesi 100 mL asetonda çözülüp üzerine 90/10 (v/v) su-metanol karışımı eklenerek toplam hacim 500 mL' ye tamamlandı. Çözelti ayırma hunisine alınarak 1 gün faz ayrımı için beklenildi. Çözeltinin alt fazından 5 mL numune alınarak 120 kat seyreltildi. Seyreltilmiş olan çözeltiden bir miktar alınarak kuartz UV küvetine konulup UV-Visible Spektrofotometrede fenolün absorpsiyon dalga boyu olan $\lambda_{max}=270$ nm dalga boyunda ölçülerek reçinedeki fenol dönüşüm oranı tespit edilmiştir (Gördes 2020)

3.5 B-PHMF Reçinelerin MgO-C Refrakter Tuğlalarda Kullanımı

Piroliz yöntemiyle üretilen reçineler, biyo-yag + reçine formunda MgO-C refrakter tuğla yapımında bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Üretilcek olan MgO-C refrakter malzemesine uygulanacak olan testlere ve hangi malzemeden ne kadar kullanılacağı dikkate alınarak uygulanan kompozisyon reçetesi Çizelge 3.3'de verilmiştir. Tüm refrakter malzemeleri Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarındaki mikserde Hürsan Marka 100 tonluk preste gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3 Kompozisyon reçetesi.

1-4 MgO (%)	0-1 MgO (%)	Toz MgO (%)	Pul Grafit (%)	Toz Atık (%)	Reçine (%)	Sıvı Atık (%)	Novalak (%)	Hegzamin (%)	Antioksidan (%)
50	10	10	10	0	0	2	2	0	1

%25 biyoyağ içeren PHMF reçine karışımından elde edilen refrakter malzeme 1 numaralı örnek, %50 biyoyağlı PHMF reçine karışımından elde edilen refrakter malzemesi 2 numaralı örneği ifade etmektedir.

Uygulanacak olan fiziksel ve mekanik testler için her bir numuneden 5' er adet örnek 100 MPa basınç altında 5 x 5 cm ebatlarında küp şeklinde ve 2.5 x 2.5 x 15 cm ebatlarında çubuk şeklinde şekillendirilmiştir. Hazırlanan küp ve çubuk şeklinde refrakter numuneleri Şekil 3.7' de gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Çubuk ve küp refrakter kompozisyon örnekleri.

3.5.1 Refrakter Kompozisyonların Temperlenmesi

Hazırlanan refrakter kompozisyon örnekleri Necmettin Erbakan Üniversitesi Kimya Laboratuvarında Nabertherm N11/R model kül fırını içerisinde 250 °C' de 3 saat süre ile temperlenmiştir. Temperlemede kullanılan ısıtma hızı 5°C/dk'dır.

3.5.2 Açık Gözenek ve Yoğunluk Testi

Yoğunluk ölçüm testi; Archimedes prensibine dayanmaktadır. Hazırlanan refrakter kompozisyonların porlarının içinin su ile dolarak havanın çıkarılması için 24 saat oda koşullarında suda bekletilmiştir. Daha sonra Archimedes düzeneği hazırlanmış ve kompozisyon örneklerinin su içindeki kütleleri tartılmış (W_A) ve numuneler su içerisinden çıkarılarak yüzeyleri iyice kurulandıktan sonra hassas terazide yaş kütleleri (W_D) belirlenmiştir. Kompozisyon örnekleri son olarak etüvde kurutularak kuru ağırlıkları (W_K) tespit edilmiştir. % Görünen porozite ve yoğunluk aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (ASTM C373-18, Bahtlı vd. 2018).

$$\% \text{ Görünen Porozite} = \left[\frac{(W_D - W_K)}{W_D - W_A} \right] \times 100 \quad (3.6)$$

$$\text{Yoğunluk} = \left[\frac{W_K}{W_D - W_A} \right] \quad (3.7)$$

3.5.3 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

3.5.4 Soğuk Basma Mukavemet Testi

Şekillendirilen refrakter kompozisyon örnekleri Necmettin Erbakan Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında Liya marka test cihazında 4 kN/sn hızda 200 ton yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Okunan basınç değerleri (N); kesit alanına (mm^2) bölünerek mukavemet değeri (MPa) hesaplanmıştır (Bahtlı vd. 2018).

3.5.5 Üç Nokta Eğme Testi

Refrakter kompozisyonların mekanik özelliklerini belirlemek için 2.5 x 2.5 x 15 cm (genişlik x kalınlık x uzunluk) çubuk şeklinde üretilen numunelerden 5'er adet numuneye, ASTM C1161-90'a uygun olarak Shimadzu AGSX marka cihazda üç nokta eğme deneyi uygulanmıştır. Burada 2.5x2.5x15 cm boyutlarında örneklere destekler arası uzaklık $L =$

12.5 cm ve numunenin ortasından yükleme hızı 0.15 MPa/s olacak şekilde yükleme yapılmıştır. Üç nokta eğme testi ile mukavemet ve elastik modül eşitlikleri aşağıda verilen formüllerle belirlenmektedir:

$$\sigma_e = \frac{(3 \times F_k \times L)}{2 \times b \times b^2} \quad (3.7)$$

$$E = \frac{L^3}{4 \times b \times d^3} \times m \quad (3.8)$$

σ_e : Mukavemet

E = Elastik Modül

F_k = Kırılma yükü (N)

L = Destek arası mesafe (m)

b = Numunenin genişliği (m)

d = Numunenin kalınlığı (m)

m : Gerilme - deformasyon (σ -E) eğrisinin eğimi (N/m)

4. BULGULAR

4.1 Keçiboynuzu Küspesine Uygulanan Ön Analiz Sonuçları

Keçiboynuzu küspesine uygulanan ön analizler olan lignin, selüloz, uçucu madde, kül ve nem tayinlerine ait sonuçlar Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

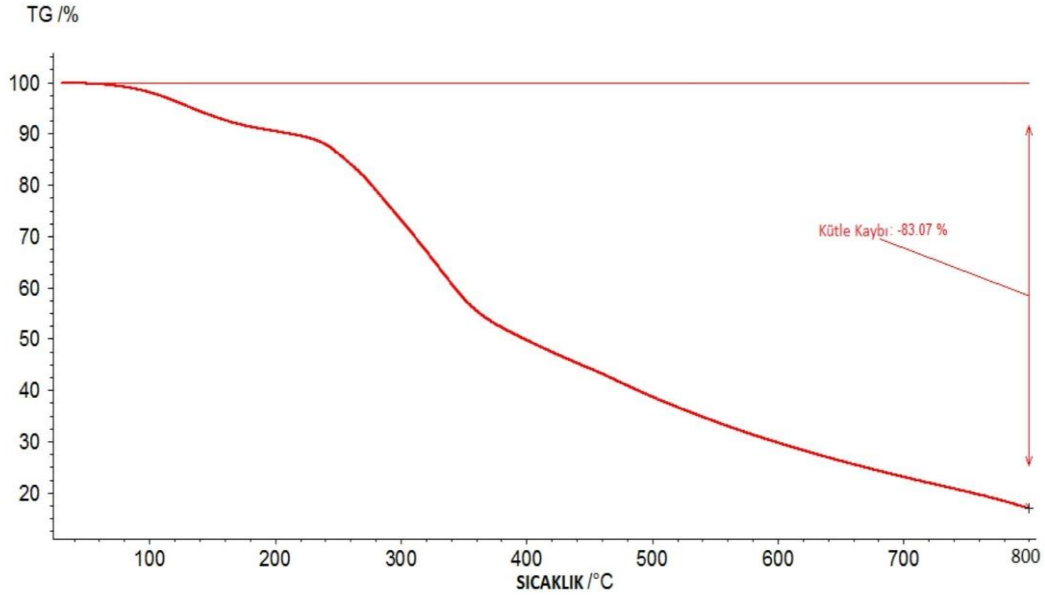
Çizelge 4.1 Keçiboynuzu küspesine uygulanan ön analiz sonuçları.

Analiz	Metod	%Ağırlık
Kül	ASTM D 11102-84	3.23
Nem	Analitik metod	12.47
Uçucu Madde	ASTM E 897-82	29.57
Lignin	ASTM D 1106-96	45.12
Selüloz	TS324	29.43

Çizelge 4.1’ de gösterildiği gibi keçiboynuzu küspesinin kül içeriği %3.23, uçucu madde içeriği %29.57 ve nem içeriği %12.47 bulunmuştur. Keçiboynuzu küspesi ön analiz işlemleri sonucu elde edilen değerler piroliz işlemi için aranan ideal değerlere yakındır. Lignin değerinin %45.12 olması keçiboynuzu küspesinin yapısının odunsu olduğunu göstermektedir.

Literatürde pirinç küspesinin ön analiz işlemleri sonucunda nem miktarı nem miktarı %8.17, kül miktarı %17.5 ve uçucu madde miktarı %60.78 oranında bulunmuştur. Literatüre göre biyokütle kaynaklarında nemin %10’un altında olması istenmektedir. Uçucu madde oranının da %65’ten fazla olması tercih edilmektedir (Şensöz and Angin 2008). Keçiboynuzu küspesinin nem oranı ideal miktarda ancak uçucu madde oranı %65’ten düşük çıkmıştır (Natarajan et al. 2009, Paethanom and Yoshikawa 2012, Cai et al. 2018). Tophanecioğlu (2009) tarafından yapılan çalışmada kullanılan yulaf samanı biyokütlesinin kül miktarı %17.5 bulunmuştur. Arabacı (2018) tarafından yapılan çalışmada kullanılan pirinç kabuğu, pancar küspesi ve haşhaş kapsülü küspesinin kül miktarları sırası ile %16.77, %4.01 ve %12.80 bulunmuştur. Lignin analiz sonuçları ise sırasıyla %33.43, %31.03 ve %4.17 bulunmuştur. Biyokütle içerisinde lignin miktarının düşük oluşu yapıda aromatik yapının alifatik yapıya göre daha az olduğunun göstergesidir (Bahadır 2013).

4.2 Keçiboynuzu Küspesinin Termogravimetrik Analiz Sonucu



Şekil 4.1 Keçiboynuzu Küspesinin TG analiz sonucu.

Şekil 4.1’ deki TG eğrisine bakıldığında tipik selüloz ve lignine özgü bozunma eğrisi görülmektedir (İsa vd. 2011). Grafiğe bakıldığında 200°C’ ye kadar ki kütledeki azalmanın nem ve uçucu maddelerin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 400°C’ ye kadar olan kütle kaybının ise yapıdaki selüloz ve ligninin bozunmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Ani düşüşün gerçekleştiği kısım piroliz bölgesi olarak adlandırılır. Şekil 4.1’de keçiboynuzu biyokütlesine ait piroliz bölgesi 220-700°C aralığıdır. Bu aralıkta kütle kaybının en fazla olduğu kısım 240-380°C arasındır.

4.3 Piroliz Ürün Verimleri

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hızlı piroliz işlemi sonucu kütle denklilikleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir. Çar ve biyo-yag verimleri deneyler sırasında alınan tartımlardan hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise kütle denkliliğinden yararlanılarak bulunmuştur.

Çizelge 4.2 Hızlı piroliz yöntemiyle elde edilen ürün verimleri.

Sıcaklık ve ısıtma hızları	Çar Verimi (%)	Yağ Verimi (%)	Gaz Verimi (%)
400°C ve 100°C/dk	54.9	14.4	30.7
450°C ve 100°C/dk	45.8	23.7	30.5
500°C ve 100°C/dk	43.5	22.6	33.9
450°C ve 100°C/dk(250°C/3 dk ön kavurma)	41.8	31.0	27.2
450°C ve 100°C/dk (275°C/3 dk ön kavurma)	46.6	28.5	24.9

Çizelge 4.2’ deki veriler göz önüne alındığında sıcaklık ve çar verimi arasında ters orantı olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça çar veriminde azalma olduğu görülmektedir. Çar veriminin en yüksek olduğu piroliz koşulunun 400°C sıcaklıkta ve 100°C/dk ısıtma hızında olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.2 incelendiğinde piroliz sıcaklığı arttıkça biyo-yağ veriminin de arttığı belirlenmiştir. Piroliz yönteminden önce uygulanan ön kavurma işleminin biyo-yağ verimini önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. En yüksek biyo-yağ verimi ön kavurma işlemi uygulanan 450°C sıcaklıkta ve 100°C/dk ısıtma hızında %31.0 olarak kaydedilmiştir. Gaz verimlerinin ise sıcaklık ve ısıtma hızının artışından çok fazla etkilenmediği gözlenmiştir. Ancak piroliz işlemi öncesi ön kavurmanın beklenildiği gibi gaz verimini düşürdüğü görülmüştür. Piroliz sıcaklığı göz önüne alındığında piroliz işleminde biyo-yağ veriminin 450-500°C ve ön kavurma yapılan örneklerde arttığı tespit edilmiştir.

4.4 Biyoyağa Uygulanan GC-MS Analizi Sonuçları

Piroliz sonucu elde edilen 4 farklı biyo-yağın fenolik madde içeriğini ve kimyasal yapılarını belirlemek için ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Yakıt Laboratuvarında GC-MS analizleri yapılmıştır. Piroliz işlemi sonucu elde edilen biyo-yağda fenolik madde oranları tespit edilmiştir. Çizelge 4.3’ te GC-MS’ te doğruluk oranı %80 ve üzerinde olan

bileşenler ile bağıl konsantrasyonu % 0.1'in üzerinde olan bileşenlere yer verilmiştir. Tespit edilen bileşenler Çizelge 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6' da verilmiştir. Biyo-yagın içeriğindeki bileşikler fenoller, aldehitler, ketonlar, alkoller ve aromatik hidrokarbonlar olarak gruplandırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Keçiboynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 400°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

No	Bileşiğin Adı	Altkonma Zamanı	Alan (%)	Kapalı formülü
1	Siklopentanon	3.310	0.90	C ₅ H ₈ O
2	Hekzanol	3.512	0.57	C ₆ H ₁₄ O
3	2-Siklopenten-1-on	3.955	5.62	C ₅ H ₆ O
4	Bütanoik asit, 3-metil-	4.073	2.34	C ₅ H ₁₀ O ₂
5	Benzen, 1,2-dimetil-	4.432	2.69	C ₈ H ₁₀
6	2-Propanon, 1-(asetiloksi)-	4.507	3.84	C ₅ H ₈ O ₃
7	Stiren	4.810	1.00	C ₈ H ₈
8	o-Ksilen	4.840	1.17	C ₈ H ₁₀
9	n-Nonan	4.918	0.83	C ₉ H ₂₀
10	2-Siklopenten, 1-on, 2-metil-	5.164	1.86	C ₆ H ₈ O
11	Oktan, 3,5-dimetil-	6.085	0.55	C ₁₀ H ₂₂
12	3-Hekzan, 2,4-dimetil-	6.267	0.95	C ₈ H ₁₆ O
13	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	6.351	1.39	C ₆ H ₈ O
14	Benzen, (1-metiletil)-	6.496	0.36	C ₉ H ₁₂
15	Fenol	6.660	4.09	C ₇ H ₇ NO ₂
16	Benzen, 1,3,5-trimetil-	6.764	1.43	C ₉ H ₁₂
17	n-Dekan	6.844	3.27	C ₁₀ H ₂₂
18	1,2-Siklopentanedion, 3-metil	7.526	2.51	C ₆ H ₈ O ₂
19	5-Hidroksi-2-heptanon	7.772	1.58	C ₇ H ₁₄ O ₂
20	Fenol, 2-metil-	8.118	4.79	C ₇ H ₈ O
21	Fenol, 2-metoksi-	8.788	4.04	C ₇ H ₈ O ₂
22	n-Pentanal	8.961	0.63	C ₅ H ₁₀ O
23	Fenol, 2-etil-	10.468	1.43	C ₈ H ₁₀ O
24	Kreosol	10.911	2.51	C ₈ H ₁₀ O ₂

Çizelge 4.3 (Devam) Keçiboynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 400°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

25	Dodekan	10.946	1.94	C ₁₂ H ₂₆
26	Metil 2-vinilbütün	12.089	0.57	C ₇ H ₁₂ O ₂
27	Fenol, 4-etil-2-metiloksi-	12.624	2.82	C ₉ H ₁₂ O ₂
28	2-Metiloksi-4-vinil fenol	13.326	0.65	C ₉ H ₁₀ O ₂
29	Fenol, 2,6-dimetiloksi-	14.047	1.69	C ₈ H ₁₀ O ₃
30	1-Dodeken	14.674	1.24	C ₁₂ H ₂₄
31	n-Tridekan	14.809	1.81	C ₁₃ H ₂₈
32	Fenol, 2-metiloksi-4-(2-propenil)	15.836	1.88	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
33	Dekan, 2-metil-	16.591	0.63	C ₁₁ H ₂₄
34	Benzen, 1,2,3-trimetoksi-5-metil-	17.171	0.92	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
35	n-Hekzadekan	18.284	0.62	C ₁₆ H ₃₄
36	1-Oktanol, dimetil-	20.363	0.94	C ₁₀ H ₂₂ O
37	1,2-Benzendikarboksilik asit	22.502	1.26	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
38	1,11-Dodekadien	23.438	0.93	C ₁₂ H ₂₂
39	11-Tetradosen-1-ol-	23.589	0.92	C ₁₄ H ₂₈ O
40	n-Hekzadekanoik asit	23.806	5.64	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
41	Nonadekan-2-metil-	24.252	0.28	C ₂₀ H ₄₂
42	Oleik asit	26.153	2.98	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
43	D-n-oktil ftalat	30.976	3.83	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
44	n-Heksatriakontan	34.497	0.61	C ₃₆ H ₇₄

Çizelge 4.3 incelendiğinde keçiboynuzu küspesinden 100 °C/dk ısıtma hızı ve 400 °C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagda toplam 44 bileşik tespit edilmiştir. Temel bileşenlerinin n-hekzadekanoik asit (%5.64), 2-siklopenten-1-on (%5.62), fenol (%4.09), fenol 2-metil (4.79), fenol 2-metoksi (%4.04) olduğu görülmektedir. Çizelge 4.3' de yer alan bileşiklerin genellikle fenolik bileşikler olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4 Keçiboynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

No	Bileşiğin Adı	Alıkonma Süresi	Alan (%)	Kapalı formülü
1	Siklopentanon	3.306	2.07	C ₅ H ₈ O
2	4-Penten-2-ol-	3.510	1.03	C ₅ H ₁₀ O
3	2-Siklopenten-1-on-	3.947	9.96	C ₅ H ₆ O
4	Benzen, 1,2-dimetil-	4.435	0.59	C ₈ H ₁₀
5	2-Propanon, 1-(asetiloksi)-	4.516	4.51	C ₅ H ₆ O
6	2-Siklopentan-1-on-2-metil-	5.162	2.35	C ₆ H ₈ O
7	2(3H)-Furanon, dihidro-	5.350	0.78	C ₄ H ₆ O
8	3-Hekzanan	6.240	1.35	C ₆ H ₁₂ O
9	2-Siklopentan-1-on-3-metil-	6.350	2.19	C ₆ H ₈ O
10	Fenol	6.660	5.22	C ₆ H ₆ O
11	3-Pentan-2-on-	7.048	1.56	C ₅ H ₈ O
12	1-2-Siklopentanedion, 3-metil-	7.351	2.69	C ₆ H ₈ O ₂
13	5-Hidroksi-2-heptanon	7.769	1.36	C ₇ H ₁₄ O ₂
14	Fenol metil-	8.120	5.42	C ₇ H ₈ O
15	Fenol, 2-metiloksi-	8.786	8.58	C ₇ H ₈ O ₂
16	Oktan-4-metil-	8.905	1.04	C ₉ H ₂₀
17	n-Pentanal	8.952	2.10	C ₅ H ₁₀ O
18	Kresol	10.902	4.15	C ₈ H ₁₀ O ₂
19	1-Pentanol, 3-metil-	11.308	1.55	C ₁₆ H ₁₄ O
20	Bütanal, 3-hidroksi-	11.479	0.48	C ₄ H ₈ O ₂
21	Fenol, 4-etil-2-metiloksi-	12.621	2.01	C ₉ H ₁₂ O ₂
22	2-Metiloksi-4-vinil fenol	13.321	1.13	C ₉ H ₁₀ O ₂
23	Fenol, 2,6-dimetiloksi-	14.046	1.86	C ₈ H ₁₀ O ₃
24	2,5-Dimetoksibenzilalkol	15.775	1.63	C ₉ H ₁₂ O ₃
25	Fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)	15.831	1.70	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
26	Benzen, 1,2,3-trimetoksi-5-metil	17.173	1.34	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
27	1-Dekan	20.360	1.56	C ₁₀ H ₂₀
28	1,2-Benzadikarboksilik asit, bis(2-metil propil)	22.496	1.65	C ₁₆ H ₂₂ O ₄

Çizelge 4.4 (Devam) Keçiyoynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

29	1,12-Dodekanediol	23.497	0.59	C ₁₂ H ₂₆ O ₂
30	Cis-11-Tetradeken-1-ol-	23.585	1.86	C ₁₄ H ₂₈ O
31	n-Hekzadekanoik asit	23.835	5.24	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
32	Oleik asit	26.162	2.86	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
33	10-Undeken-1-ol-	26.328	2.91	C ₁₁ H ₂₂ O

Çizelge 4.4 incelendiğinde keçiyoynuzu küspesinden 100 °C/dk ısıtma hızı ve 450 °C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagda toplam 33 bileşik tespit edilmiştir. Temel bileşenlerinin sırasıyla 2-siklopenten-1-on (%9.96), fenol 2-metiloksi (%8.58), fenol metil (%5.42), n-hekzadekanoik asit (%5.24), fenol (%5.22), 2-propanon, 1-(asetiloksi) (%4.51), kresol (%4.15) olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.4’ de yer alan bileşiklerin genellikle fenolik bileşikler, alifatik hidrokarbonlar ve karboksilik asitlerden oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 4.5 Keçiyoynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

No	Bileşiğin Adı	Ahlkonma Süresi	Alan (%)	Kapalı formülü
1	Siklopentanon	3.296	0.68	C ₅ H ₈ O
2	2-Propaon, 1-hidroksi-	3.319	0.47	C ₃ H ₆ O ₂
3	4-Penten-2-ol-	3.506	0.33	C ₅ H ₁₀ O
4	Metil pirazin	3.845	0.49	C ₅ H ₆ N ₂
5	2-Siklopenten-1-on-	3.930	4.55	C ₅ H ₆ O
6	Bütanoik asit, 3-metil-	4.061	0.96	C ₅ H ₁₀ O ₂
7	Siklopentanon, 3-metil-	4.115	0.48	C ₆ H ₁₀ O
8	Benzen, 1,2-dimetil-	4.428	1.11	C ₈ H ₁₀
9	2-Propanol, 1-(asetiloksi)	4.482	3.28	C ₅ H ₈ O ₃
10	Stiren	4.480	0.44	C ₈ H ₈
11	1-Okten	4.913	0.33	C ₈ H ₁₆
12	2-Siklopenten-1-on, 2-metil-	5.140	1.77	C ₆ H ₈ O ₆

Çizelge 4.5 (Devam) Keçiboynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

13	2-Asetil furan	5.246	0.63	C ₆ H ₆ O ₂
14	2(3H)-Furanon, dihidro-	5.308	1.45	C ₄ H ₆ O
15	6-Metil-3-heptin	5.727	0.20	C ₈ H ₁₄
16	Propanoik asit etenil ester	6.220	0.45	C ₅ H ₈ O ₂
17	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	6.302	2.23	C ₆ H ₈ O ₂
18	Fenol	6.638	4.87	C ₆ H ₆ O
19	Benzen, (1-metiletil)-	6.756	1.13	C ₉ H ₁₂
20	Oktan, 2,7-dimetil-	6.842	1.24	C ₁₀ H ₂₂
21	2-Siklopenten-1-on, 2-3-dimetil-	6.916	0,39	C ₇ H ₁₀ O
22	3-Penten-2-on-	7.023	0.38	C ₅ H ₈ O
23	1,2-Siklopentanedion, 3-metil-	7.505	2.75	C ₆ H ₈ O ₆
24	5-Hidroksi-2-heptanan	7.747	1.29	C ₇ H ₁₄ O ₂
25	Fenol, 2-metil-	8.105	6.94	C ₇ H ₈ O
26	Fenol, 2-metoksi-	8.775	4.57	C ₇ H ₈ O ₂
27	Nonan	8.892	0.49	C ₉ H ₂₀
28	Fenol, 2,3-dimetil-	10.027	1.19	C ₈ H ₁₀ O
29	Fenol, 2-etil-	10.464	0.79	C ₈ H ₁₀ O
30	1-Dodeken	10.775	0.44	C ₁₂ H ₂₄
31	Kresol	10.899	2.51	C ₈ H ₁₀ O ₂
32	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	12.614	1.57	C ₉ H ₁₂ O ₂
33	2-Metoksi-4-vinil fenol	13.315	0.51	C ₉ H ₁₀ O ₂
34	Fenol, 2,6-dimetoksi-	14.031	1.48	C ₈ H ₁₀ O ₃
35	1-Dodeken	14.663	0.15	C ₁₂ H ₂₄
36	Dodekan	14.803	0.18	C ₁₂ H ₂₆
37	Fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-	15.825	1.34	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
38	1-Hekzadekanal	14.460	0.32	C ₁₆ H ₃₄ O
39	n-Tridekan	25.543	0.19	C ₁₃ H ₂₈
40	Benzen, 1,2,3-trimetoksi-5-metil-	26.830	0.88	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
41	1-Dodekanol	18.151	0.17	C ₁₂ H ₂₆ O
42	n-Hekzadekan	18.272	0.15	C ₁₆ H ₃₄

Çizelge 4.5 (Devamı) Keçiyoynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

43	1-Hekzadekanol	19.771	0.10	C ₁₆ H ₃₄ O
44	Dekan, 2-metil-	19.878	0.15	C ₁₁ H ₂₄
45	1-Oktanol, 3-7-dimetil-	20.358	0.30	C ₁₀ H ₂₂ O
46	Diizobütilftalat	22.497	1.04	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
47	Heneikosanoik asit, metil ester	23.254	0.37	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
48	1,6-Heptadien, 2,3,6-trimetil-	23.579	1.33	C ₁₀ H ₁₈
49	n-Hekzadekanoik asit	23.254	7.95	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
50	9-Oktadesenoik asit (Z)	26.146	7.09	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
51	Oktadekanoik asit	26.479	1.84	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
52	Di-n-oktil ftalat	30.970	1.41	C ₂₄ H ₃₈ O ₄

Çizelge 4.5 incelendiğinde keçiyoynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı ve 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagda toplam 52 bileşik tespit edilmiştir. Temel bileşenlerinin sırasıyla n-hekzadekanoik asit (%7.95), 9-oktadesenoik asit (Z) (%7.09), fenol 2-metil (%6.94), fenol (%4.87), fenol 2-metoksi (%4.57) ve 2-siklopenten-1-on (%4.55) olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.5’ de yer alan bileşiklerin alifatik hidrokarbonlar, fenoller, ketonlar ve karboksilik asitlerden oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 4.6 250°C’ de ön kavurma işlemi uygulanmış keçiyoynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

No	Bileşiğin Adı	Alıkonma Süresi	Alan (%)	Kapalı formülü
1	Siklopentanon	3.300	0.63	C ₅ H ₈ O
2	2-Propanon, 1-hidroksi-	3.325	0.57	C ₃ H ₆ O ₂
3	4-Penten-2-ol-	3.511	0.33	C ₅ H ₁₀ O
4	2-Siklopenten-1-on-	3.927	7.38	C ₅ H ₆ O
5	Bütanoik asit, 3-metil-	4.060	0.94	C ₅ H ₁₀ O ₂
6	2-Furanmethanol	4.301	1.52	C ₅ H ₆ O ₂
7	Benzen, 1,2-dimetil-	4.432	0.66	C ₈ H ₁₀
8	2-Propanol, 1-(asetiloksi)-	4.490	3.61	C ₅ H ₈ O ₃
9	1-Oktan	4.918	0.32	C ₈ H ₁₆

Çizelge 4.6 (Devam) 250°C’ de ön kavurma işlemi uygulanmış keçiyoynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

10	2-Siklopenten-1-on, 2-metil-	5.146	1.75	C ₆ H ₈ O
11	2-Asetil furan	5.253	0.55	C ₆ H ₆ O ₂
12	2(3H)-Furanon, dihidro-	5.312	1.18	C ₄ H ₆ O ₂
13	6-Metil-3-heptin	5.729	0.26	C ₈ H ₁₄
14	2-Bütanan-1-(asetiloksi)-	6.215	0.45	C ₆ H ₁₀ O ₃
15	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	6.311	2.75	C ₆ H ₈ O
16	Fenol	6.643	5.43	C ₆ H ₆ O
17	Nonan	6.847	1.32	C ₉ H ₂₀
18	Metil-3-sikloheksen-1-on-	6.920	0.91	C ₇ H ₁₀ O
19	2-Fural, 2,5-dihidro, 3,5-dimetil-	7.030	0.71	C ₆ H ₈ O ₂
20	2-Furanmetanol, tetrahidro-	7.099	0.72	C ₅ H ₁₀ O ₂
21	1,2-Siklopentanedion, 3-metil-	7.509	2.77	C ₆ H ₈ O ₂
22	5-Hidroksi-2-heptanan	7.756	0.87	C ₇ H ₁₄ O ₂
23	Fenol, 2-metil-	8.336	2.62	C ₇ H ₈ O
24	Fenol, 2-metoksi-	8.780	5.10	C ₇ H ₈ O ₂
25	Siklopropil karbinol	8.931	0.60	C ₄ H ₈ O
26	2-Siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi-	9.415	0.89	C ₇ H ₁₀ O ₂
27	Fenol, 3-etil-	10.429	1.22	C ₈ H ₁₀ O
28	Oksiran, [(tetradesiloksi) metil]-	10.787	0.35	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
29	Kresol	10.902	3.38	C ₈ H ₁₀ O ₂
30	2,3-Pentanedion, 4-metil-	12.081	0.37	C ₆ H ₁₀ O ₂
31	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	12.619	2.81	C ₉ H ₁₂ O ₂
32	2-Metoksi-4-vinil fenol	13.317	0.78	C ₉ H ₁₀ O ₂
33	Fenol, 2,6-dimetoksi-	14.033	2.15	C ₈ H ₁₀ O ₃
34	Fenol, 2-metoksi-4-propil-	14.306	0.33	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
35	1-Dodeken	14.667	0.17	C ₁₂ H ₂₄
36	Tetradekan	14.808	0.24	C ₁₄ H ₃₀
37	Fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-	15.827	2.40	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
38	Silan, trikloroeikosil-	16.460	0.23	C ₂₀ H ₄₁ Cl ₃ Si
39	Benzen, 1,2,3-trimetoksi-5-metil-	17.168	1.11	C ₁₀ H ₁₄ O ₃

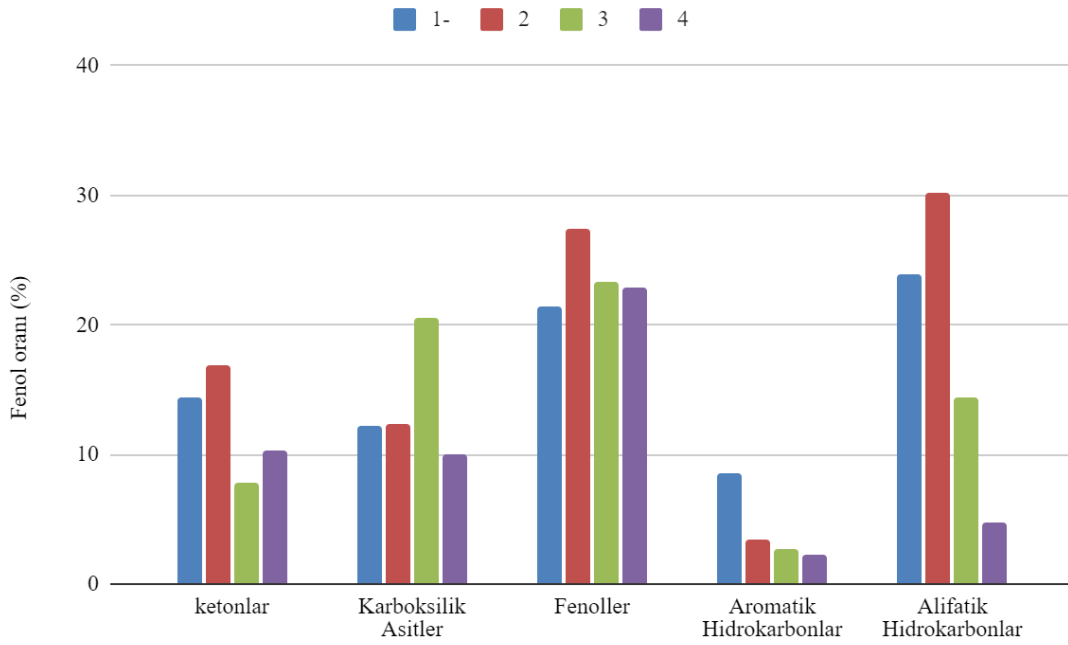
Çizelge 4.6 (Devam) 250°C ön kavurma işlemi uygulanmış keçiyoynuzu küspesinden 100°C/dk ısıtma hızı 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi sonuçları.

40	1-Dodekanol	20.366	0.33	C ₁₂ H ₂₆ O
41	1,2-Benzendikarboksilik asit bis(2-metil propil) ester	22.502	0.72	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
42	Pentadekanoik asit, 14-metil, metil ester	23.252	0.27	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
43	1-13-Tetradekadien	23.431	0.34	C ₁₄ H ₂₆
44	Hekzadekanoik asit	23.784	4.31	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
45	Oleik asit	26.147	3.83	C ₁₈ H ₃₄ O ₂

Çizelge 4.6 250 °C’ de ön kavurma uygulanmış 100 °C/dk ısıtma hızı ve 450 °C piroliz sıcaklığında incelendiğinde keçiyoynuzu küspesinden elde edilen biyo-yagda toplam 45 bileşik tespit edilmiştir. Temel bileşenlerinin sırasıyla 2-siklopenten-1-on (%7.38), fenol (%5.43), fenol, 2-metoksi (%5.10) ve hekzadekanoik asit (%4.31) olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.6’ de yer alan bileşiklerin genellikle fenolik bileşikler, ketonlar ve karboksilik asitlerden oluştuğu görülmektedir.

Keçiyoynuzu küspesinden elde edilen biyo-yagın içeriğinde bulunan bileşenleri incelemek için yapılan GC-MS analizi sonucu Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’ dan çizelgede elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Dört farklı numunenin toplam yüzde fenol oranları sırasıyla %27.47, %23.26, %22.84 ve %21.39’dur. Bütün veriler dikkate alındığında 450°C piroliz sıcaklığı ve 100°C ısıtma hızında elde edilen biyo-yagın %27.47 fenol oranıyla en yüksek fenol oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Sırasıyla aynı ısıtma hızında 450, 500, 400°C piroliz işleminde elde edilen biyo-yaglara ait fenol oranları izlemektedir. 2-Siklopenten-1-on ve fenol 2-metoksi tüm numunelerde çok yüksek oranda tespit edilmiştir. Çizelge 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’ daki 2-siklopenten-1-on miktarları sırasıyla %9.96, %7.38, %5.62 ve %4.55’ dir. Numunelerdeki fenol 2-metoksi yüzdeleri ise sırasıyla %8.58, %5.10, %4.57 ve %4.04’ dür. Toplam fenol yüzdesi en yüksek olan biyo-yagın 450°C piroliz sıcaklığı ve 100°C ısıtma hızında elde edilen biyo-yag numunesi olduğu belirlenmiştir. Pik alanlarına bakıldığında piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte fenol pik alanının arttığı gözlenmiştir. 1 numaralı biyo-yagın fenol pik alanı %4.09 iken, 2 numaralı biyo-yagın fenol pik alanı %5.22’ ye yükselmiştir. Biyo-yag örneklerinde kıymetli kimyasallardan olan fenolik bileşiklerin (fenol, fenol 2-metoksi

gibi) yüzdelerinin diğer bileşenlere göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Piroliz sonucunda elde edilmiş olan biyo-y yağların özellikle fenolik yüzdelerinin yüksek olması literatürdeki sonuçlar ile de uyum sağlamaktadır (Ateş ve Işıkdağ 2008). Elde edilen bileşenlerin çoğunluğunun aromatik ve oksijen içeren bileşikler oluşturmaktadır. Bunun nedeninin keçiboynuzu küspesi yapısında bulunan selüloz ve ligninden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca tüm piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyo-y yağların içeriğine bakıldığında küçük moleküllü bileşiklerce zengin yapıda olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.2 GC-MS ile tespit edilen kimyasal gruplar.

Şekil 4.2’ de Çizelge 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’dan elde edilen veriler kullanılarak oluşturulmuştur. Şekil 4.2 incelendiğinde keçiboynuzundan elde edilen biyo-y ağın yapısında yüksek oranda fenol, alifatik hidrokarbonlar, ketonlar ve karboksilik asitler olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.2’ deki veriler dikkate alındığında 450-500°C sıcaklık aralığındaki pirolitik bozunmanın fenol içeriğini arttırdığı görülmektedir. Çalışmada ayrıca ön kavurma işleminin uygulanmasının fenol oranını azalttığı tespit edilmiştir. Aşındırıcı etkilerinden dolayı biyo-y ağlarda yüksek asit içeriği istenmeyen bir durumdur (Zhou vd. 2014). 1, 2, 3 ve 4 numaralı biyo-y ağlar karşılaştırıldığında 1 ve 2 numaralı biyo-y ağların asit oranlarının %12.22 ve %12.31 ile birbirlerine yakın olduğu

belirlenmiştir. En düşük asit oranının 4 numaralı biyo-yagda %10.07 olduğu gör÷lmektedir. Asit oranlarının düşük olması biyo-yagların kullanımında önemli bir avantajdır.

Özçatal 2021 yapmış olduğu çalışmasında pirinç ve haşhaşı belli oranlarda karışımının, ko pirolizini incelemiş ve fenol içeriklerinin keçiboynuzuna göre oldukça yüksek olduğunu tespit etmiştir. Piroliz sıcaklığına bağılı olarak %47.43 ile %50.16 aralığında olduğu tespit edilmiştir (Özçatal 2021). Fenoller lignin makro moleküllerinin ayrışmasıyla oluştuğundan oranda yüksek çıkmıştır (Hea vd.2010, Özçatal 2021).

Çoban'ın 2016' da keçiboynuzu küspesinin pirolizi ile biyoyakıt eldesine yönelik yapmış olduğu çalışmada, piroliz işlemi 400 °C' de gerçekleştirilmiş ve daha düşük ısıtma hızları kullanılmıştır. Çobanın yaptığı çalışmada elde edilen keçiboynuzu biyo-yagında GC-MS verilerine göre en fazla olan bileşenin hidrokarbonlar olduğu bulunmuştur (%40). Ancak çalışmada aromatik ve alifatik hidrokarbonlar birlikte değerlendirildiğinden fenol oranı daha yüksek çıkmıştır. Çoban'ın (2016) yaptığı çalışmada fenol oranı %30 civarında iken bu çalışmada %27.47 ile %21.39 aralığında elde edilmiştir. Kullanılan piroliz cihazları, piroliz koşulları ve aynı biyokütle kaynaklarının farklı yerlerden temin edilmesinin yüzde miktarlarında farklılığa neden olduğu düşünülmektedir (Çoban 2016).

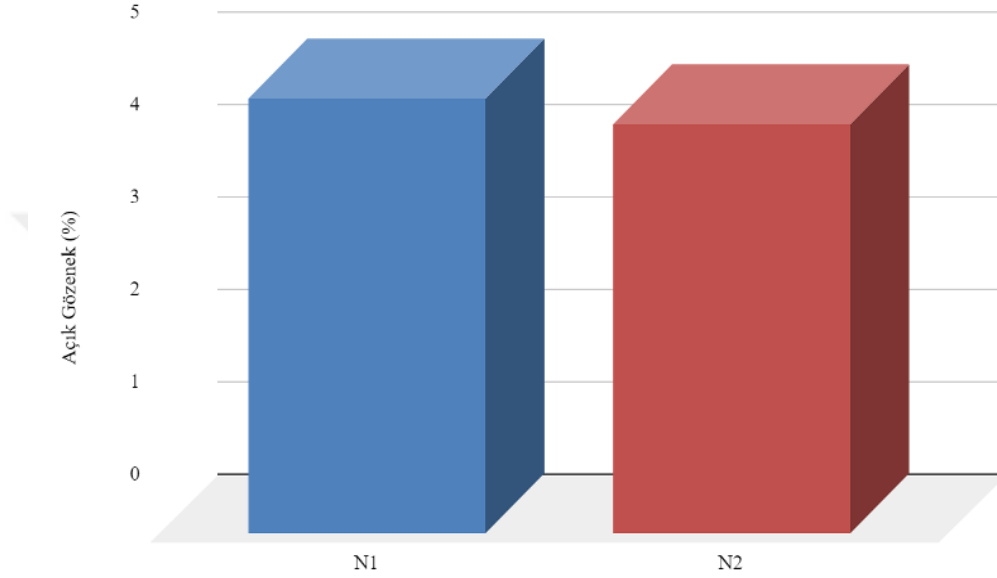
4.5 Biyoyağa Uygulanan UV-Visible Spektrofotometresi Analiz Sonucu

Saf fenolden elde edilen fenol-hidroksimetil furfural (PHMF) reçinesi eldesinde fenolün ne kadarının analiz süresince tepkimeye girdiğini bulmak için UV-Visible Spektrofotometresi kullanılmıştır. $\lambda_{max} = 270 \text{ nm}$ ' deki dalga boyunda fenol verimi %70 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre fenolün büyük bir kısmı reaksiyona girerek PHMF reçinesini oluşturmaktadır.

4.6 Reçine Sentezlerine Ait Analiz Sonuçları

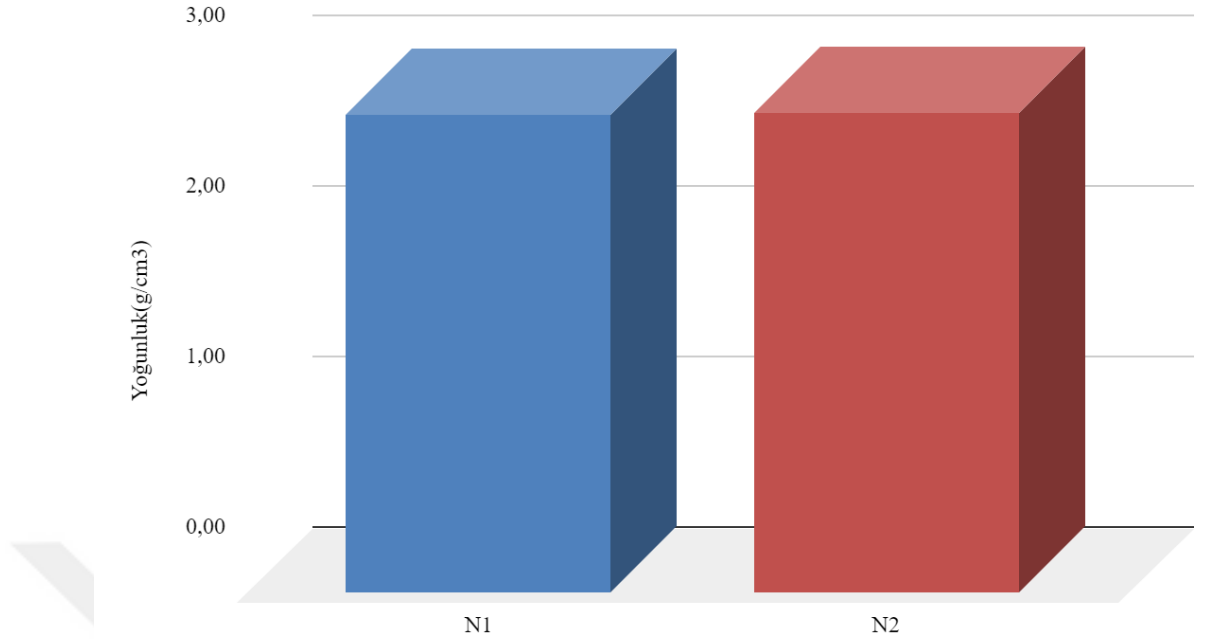
Uygulanacak olan fiziksel ve mekanik testler için her bir numuneden 5' er adet 5 x 5 cm ebatlarında küp malzemeler ve 2.5 x 2.5 x 15 cm ebatlarında çubuk şeklinde refrakter

kompozisyonlar hazırlanmıştır. Keçiboynuzu küspesinden hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen biyo-yagdan; %25 reçine + biyo-yag karışımı (N1) ve %50 reçine + biyo-yag karışımından (N2) elde edilen MgO-C refrakter malzemeler hazırlanmıştır. Refrakter kompozisyonlara uygulanan fiziksel ve kimyasal test sonuçları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.



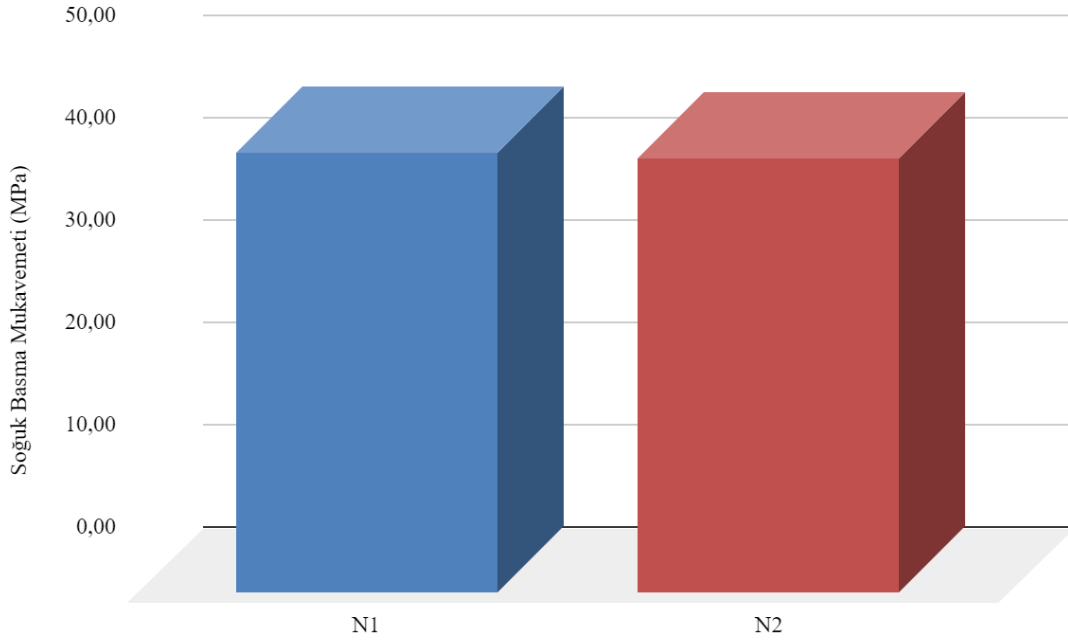
Şekil 4.3 N1 ve N2 malzemeleri kullanılarak üretilen MgO-C kompozisyonlarının açık gözenek analiz sonuçları.

MgO-C refrakter kompozisyonlarında bağlayıcı olarak biyoyagdan elde edilen BHMF reçinelerinin kullanıldığı Şekil 4.3’ e bakıldığında kompozisyonların % açık gözenek değerlerinin sırasıyla N1=4.72 ve N2= 4.44 olduğu gözlenmiştir. Bağlayıcı olarak fenolik reçinenin kullanıldığı analizlerde % açık gözenek değerinin 1.22 olduğu bilinmektedir. Biyoyagdan elde edilen BHMF reçinesinin kullanıldığı kompozisyonlarda % açık gözenek oranının arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.4 N1 ve N2 malzemeleri kullanılarak üretilen Mg-0 kompozisyonlarının yoğunluk sonuçları.

Şekil 4.4 incelendiğinde bağlayıcı olarak biyoyağdan elde edilen fenolik reçinenin kullanıldığı durumda kompozisyonların yoğunluğunun $N1 = 2.81 \text{ g/cm}^3$ ve $N2 = 2.82 \text{ g/cm}^3$ olduğu saptanmıştır. Fenolik reçinenin bağlayıcı olarak kullanıldığı kompozisyonlarda yoğunluğun daha düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.5 N1 ve N2 malzemeleri kullanılarak üretilen Mg-0 kompozisyonlarına uygulanan soğuk basma mukavemeti test sonuçları.

Şekil 4.5’ de 5 cm x 5 cm x 5 cm boyutlarındaki kompozisyonlara ait Soğuk Basma Mukavemeti (SBM) sonuçları verilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde biyo-yagdan elde edilen reçinenin refrakter kompozisyonunda kullanımı incelendiğinde soğuk basma mukavemeti değerlerinin $N1 = 43.02$ ve $N2 = 42.52$ olduğu gözlenmiştir. Bağlayıcı olarak fenolik reçinenin kullanıldığı kompozisyonda soğuk basma mukavemet değerlerinin 43 N/mm^2 saptanmıştır. Keçiboynuzundan elde edilen reçine ile hazırlanan numunelerde soğuk basma mukavemet değerleri fenolik reçinenin kullanıldığı kompozisyondaki değere benzerdir. Bunun nedeninin biyo-yagdan elde edilen reçinenin bağlayıcı olarak kullanıldığı kompozisyonlarda % açık gözenek oranının çok yüksek olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada keçiboynuzu küspesinden farklı sıcaklık koşullarında hızlı piroliz yöntemiyle biyo-yag eldesi gerçekleştirilmiştir. Literatürlerde de hızlı piroliz yöntemlerinden yüksek oranda biyo-yag elde etmenin mümkün olduğu görülmektedir. 100°C/dk ısıtma hızında 450°C piroliz koşullarında elde edilen biyo-yag verimi %31 olarak bulunmuştur.

Farklı piroliz deney koşullarıyla elde edilen dört farklı biyo-yagın kimyasal bileşimini tespit etmek için GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda keçiboynuzu küspesi biyo-yagının kimyasal bileşiminde fenol oranının yüksek olduğu görülmüştür.

Seçilen biyo-yagdan uygun analiz koşullarında çelik reaktörde biyo-yagli-PHMF reçinesi sentezlenmiştir. MgO-C refrakter tuğlanın yapısında fenol reçinesi yerine bağlayıcı olarak farklı oranlarda biyo-yag-PHMF reçinesi, biyo-yag karışımı kullanılmış ve hazırlanan kompozisyonlara fiziksel ve mekanik testler uygulanmıştır. Refrakter kompozisyonlarında bağlayıcı olarak biyo-yagli-PHMF reçine ve biyo-yag karışımı kullanıldığında % açık gözenek oranının arttığı gözlenmiştir. Yoğunluğun fenolik reçineye göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Biyo-yagli-PHMF reçinesi ve biyo-yag karışımından elde edilen refrakter kompozisyonlara uygulanan soğuk basma mukavemeti incelendiğinde sanayide kullanılan fenolik reçinenin ve keçiboynuzu küspesi biyo-yagından elde edilen kompozisyonların benzer soğuk basma mukavemetine (43N/mm²) sahip oldukları tespit edilmiştir.

Yapılan testler sonucunda bağlayıcı olarak biyo-yag bazlı fenolik reçine kullanıldığı durumda tanecikler arasında bağlayıcılık etkisi göstermediğinden dolayı tane sınırlarında zayıf bölgelerin oluşması sonucu kolaylıkla ayrılırken fenolik reçine kullanıldığı durumda ise tane sınırlarında tutuculuk etkisi göstermesiyle sünekliği arttırdığı düşünülmektedir.

MgO-C refrakterlerin üretiminde bağlayıcı olarak, çalışmada seçilen biyo-yag bazlı fenolik reçine kullanılarak elde edilen malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. MgO-C refrakterlerin % açık gözenek ve yoğunluk analizleri gerçekleştirilmiş ve bu iki özellik arasında ters orantı olduğu tespit edilmiştir. Bağlayıcı olarak biyo-yag kullanılan refrakterlerin fenolik reçineye göre daha yüksek % açık gözenekliliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Fenolik reçine kullanıldığında yoğunluğun daha yüksek olmasının sebebinin temperleme sıcaklığında reçine ve grafit malzemesinin bağlanma gerçekleştirerek daha yoğun yapı elde edilmesi olduğu, bağlayıcı olarak biyo-yag kullanıldığında ise biyo-yagın taneleri ıslatması ve temper sıcaklığında bağlayıcılık özelliği gösterememesinden dolayı daha düşük yoğunluk elde edildiği düşünülmektedir (Bahtlı vd. 2018).

Yapılan çalışma sonuçları göz önüne alındığında biyo-yagdan elde edilen fenolik reçinenin MgO-C refrakter tuğla yapımında kullanılabileceği öngörülmektedir. Refrakterlere ait sonuçlar istenilen düzeyde olmadığından daha sonra yapılacak çalışmalarda keçiyoynuzundan elde edilen biyo-yag bazlı fenolik reçinenin farklı oranlardaki kompozisyonları hazırlanarak refrakter tuğla yapımında kullanılması önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Açıklan K, Karaca F, Bolat E, 2012, Pyrolysis of Pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products, *Fuel*, 95, 169–177.
- Alexander R R, Shepperd W D, 1974, *Ceratonía siliqua* L., Carob, In: Schopmeyer CS, tech Coord, *Seeds of woody plants in the United States Agric Handbk*, Washington, D.C. USDA Forest Service: 450, 303-304.
- Arabacı G, 2018, Şeker Pancarı, Haşhaş Küspesi ve Pirinç Kabuğu Biyokütlelerinden Piroliz ve Kopyroliz Yöntemleri ile Biyoyağ Eldesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66s, Afyon.
- ASTM C373-18, 2018, Standard test methods for determination of water absorption and associated properties by vacuum method for pressed ceramic tiles and glass tiles and boil method for extruded ceramic tiles and non-tile fired ceramic whiteware products, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D 1102-84, 1982, Standard test method for ash in wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA.
- ASTM D 1106-96, 1982, Standard test method for acid-insoluble lignin in wood, ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA.
- ASTM E 897-82, 1982, Standard test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA.
- Avallone R, Plessi M, Baraldi M, Monzani A 1997, Determination of chemical composition of Carob (*Ceratonía siliqua*): Protein, fat, carbohydrates, and tannins. *Journal of Food Composition and Values*, 10, 166–172.
- Bahadır A, 2013, Hızlı Piroliz Yöntemi ile Akçaağaç (*Acer platanoides*) Meyvesinden Sıvı Ürün Eldesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 70s, Trabzon.

- Bahtlı T, Bostancı V M, Hopa D Y, Yastı Ş Y, 2018, Bağlayıcı Olarak Pirolitik Sıvı Kullanılan MgO-C Refrakter Tuğlaların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6, 162-174.
- Basu P, 2018, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory, Academic Press: Cambridge, USA.
- Basu P, 2010, Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Elsevier Inc., USA, 376s.
- Battle T, Tous J, 1997, Carob Tree (*Ceratonia siliqua* L.): Promoting the Conservation and use of Underutilized and Neglected Crops, International Plant Genetic Resources Institute, 17, 94-142.
- Bridgwater A V, Toft A J, Brammer J G, 2002, A Techno-Economic Comparison of Power Production by Biomass Fast Pyrolysis with Gasification and Combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 181-248.
- Bridgwater A V, 2012, Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading, Biomass and Bioenergy, 38, 68-94.
- Buchebner G, Neuboeck R, Grasseger S, 2001, 7th Biennial Worldwide Congress UNITECR Vol.1, 324s.
- Budak M S, 2017, Biyokütleden Hızlı Piroliz Yöntemi ile Biyoyakıt Eldesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, Sakarya.
- Cai W, Dai L, Liu R, 2018, Catalytic Fast Pyrolysis of Rice Husk for Bio-oil Production, Energy, 154, 477-487.
- Chen X, Zhang H, Song Y, Xiao R, 2018, Prediction of product distribution and bio-oil heating value of biomass fast pyrolysis, Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 130, 36-42.
- Chen W, Shi S, Chen M, Zhou X, 2017, Fast Co-pyrolysis of Waste Newspaper with High Density Polyethylene for High Yields of Alcohols and Hydrocarbons, Waste Management, 67, 155-162.
- Chew W K, Chia R S, Chia Y W, Cheah Y W, Muouwaroh H S H, Ong W J, 2021, Abatement of Hazardous Materials and Biomas Waste Via Phyrolysis and Co-

- pyrolysis for Environmental Sustainability and Circular Economy, *Environmental Pollution*, 278, 116-836.
- Cui Y, Hou X, Wang W, Chang J, 2017, Synthesis and Characterization of Bio-oil Phenol Formaldehyde Resin Used to Fabricate Phenolic Based Materials, *Materials*, 10, doi:10.3390/ma10060668
- Czernik S, Bridgwater A V, 2004, Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energy and Fuels*, 18, 590–598.
- Çağal F E, 2009, Biyokütle Enerjisi Potansiyelinin Türkiye Açısından Değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 64s, İstanbul.
- Çelikbağ Y, Nuruddin M, Biswas M, Osei A A, Brian K V, 2022, Bio-oil Based Phenol Formaldehyde Resin: Comparison of Weight and Molar Based Substitution of Phenol with bio-oil, *Journal of Adhesion Science and Technology*, doi.org/10.1080/01694243.2020.1784540
- Çıtak E, 2014, Dünya Petrol Piyasasındaki Değişimlerin İncelenmesi ve Gelecek Projeksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 99s, İstanbul.
- Çoban H, 2016, Keçiboynuzunun Pirolyzi ile Biyoyakıt Eldesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59s, Afyonkarahisar.
- Dasappa S, Paul P J, Mukunda H S, Rajan N K S, Sridhar G, Sridhar H V, 2004, Biomass Gasification Technology – A Route to Meet Energy Needs, *Journal Article*, 87, 908-916.
- Demiral I, Atilgan G, Şensöz S, 2008, Production of Biofuel From Soft Shell of Pistachio (*Pistacia vera* L.), *Chemical Engineering Communications*, 196,1-2, 104-115.
- Demirtaş Ö, 2007, Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua*) Çekirdeklerinden Gam Üretim Yollarının Araştırılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 48s, Adana.
- Effendi A, Gerhauser H, Bridgwater A V, 2008, Production of Renewable Phenolic Resins by Thermochemical Conversion of Biomass: A review, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 12 (8): 2092-2116.

- Erdoğdu A E, 2018, Vakum Piroliz Üniteli Tasarımı ve Hayvansal Atıkların Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Toprak Düzenleyici Olarak Kullanımının Araştırılması, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Karabük.
- Ghrabi Z, 2005, A Guide to Medicinal Plants in North Africa, IUCN Centre For Mediterranean Cooperation Published, 79- 81, Malaga, Ispanya.
- Goulas V, Stylos, E, Chatziathanasiadou M V, 2016, Functional Components of Carob Fruit: Linking the Chemical and Biological Space, International Journal of Molecular Sciences, 20, doi: [10.3390/ijms17111875](https://doi.org/10.3390/ijms17111875).
- Goyal H B, Seal D, Saxena R C, 2008, Bio-Fuels from Thermochemical Conversion of Renewable Resources: A Review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 504-517.
- Gördes E, 2020, Piriñ Küspesinden Pirolitik Yağ ve Fenolik Reçine Eldesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Afyonkarahisar.
- He M, Liv S, Hu Z, Guo X, Luo S, Yang F, 2010, Syngas Production From Pyrolysis of Municipal Solid Waste (MSW) with Dolomite as Downstream Catalysts, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 87, 181-187.
- Hopa D Y, Alagöz O, Yılmaz N, Dilek M, Arabacı G, Mutlu T, 2019, Biomass Co-Pyrolysis: Effects of Blending Three Different Biomasses on Oil Yield and Quality, Waste Management and Research, 379, 925-933.
- Hossain AK, Davies P A, 2013, Pyrolysis Liquids and Gases as Alternative Fuels in Internal Combustion Engines-A Review. Renew Sustain Energy Rev, 21, 165–89.
- Hu C, Wang C, Wu F, Tseng R L, 2007, Characterization of Pistachio Shell Derived Carbons Activated by a Combination of KOH and CO₂ for Electric Double-Layer Capacitors, Electrochimica Acta, 52, 2498-2505.
- Hua X, Gholizadeh M, 2019, Biomass Pyrolysis A Review of the Process Development and Challenges from Initial Researches up to the Commercialisation Stage, Journal of Energy Chemistry, 39, 10-143.

- Hu X, Gholizadeh M, 2019, Biomass pyrolysis: A Review of the Process Development and Challenges from Initial Researches up to the Commercialisation Stage, *Journal of Energy Chemistry*, 39, 10-143.
- Isa K M, Daud S, Hamidin N, Ismail K, Saad S A, Kasim F H, 2011, Thermogravimetric Analysis and the Optimisation of Bio-oil Yield from Fixed-bed Pyrolysis of Rice Husk Using Response Surface Methodology, *RSM Industrial Crops and Products*, 332, 481-487.
- Irie S, Rappolt J, 2010, Phenolic Resin for Refractories, *A Century of Progress*, DOI 10.1007/978-3-642-04714-5_19.
- Kan T, Strezov V, Evans T J, 2016, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- Karaosmanoğlu F, Tetik E, 1999, Charcoal from the pyrolysis of rapeseed plant straw-stalk, *Energy Sources*, 21, 503-510.
- Karaca A, Boztepe E, 2009 11. Enerji Kongresi ve Sergisi, Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Tarımsal Atıklar, Türkiye, 21-23 Ekim 2009, İzmir.
- Karkacier M, Artık N, 1995, Keçiboynuzunun (*Ceratonia siliqua*) Fiziksel Özellikleri, Kimyasal Bileşimi ve Ekstraksiyon Koşulları, *Gıda*, 20, 131-136.
- Keçeci A, 2006, Haşhaş Yağ Endüstrisi Yan Ürününden Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 115s, Eskişehir.
- Keleş S, 2009, Hızlı Piroлиз Yöntemi İle Fındık Kupulasının Katalitik Piroлиз ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 161s, Trabzon.
- Kim S T, Tung S H, 2010, Fast Pyrolysis of Palm Kernel Shells: Influence of Operation parameters on the Bio-oil Yield and the Yield of Phenol and Phenolic Compounds, *Bioresour Technol*, 101, 9294-9300.
- Knop L, Pilato A, 1985, Phenolic Resins-Chemistry, Applications and Performance Springer Berlin Heidelberg, Berlin, ISBN: 978-3-662-02429-4, 316s.

- Kumar S, Agrawalla A, Singh R, 2011, Pyrolysis of Groundnut De-oiled Cake and Characterization of the Liquid Product, *Bioresource Technology*, 102, 10711-10716.
- Laird D A, Brown R C, Amonette J E, Lehmann J, 2009. Review of the Pyrolysis Latform for Coproducing Bio-oil and Biochar, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 3, 547-562.
- Meier D, Faix O, 1999, State of the Art of Applied Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Materails-A Review, *Bioresource Technology*, 68, 71-77.
- McKendry P, 2002, Energy Production From Biomass part 2: Conversion Technologies, *Bioresource Technology*, 831, 47-54
- Mohan D, Pittman J, Charles U, Steele P H, 2006, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, 20, 848– 889.
- M Tripathi J N, Sahu P, Ganesan, 2016 Effect of Process Parameters on Production of Biochar From Biomass Waste Through Prolysis: A review, *Renew Sustain Energy*, 55, 467-481.
- Natarajan E, Ganapathy Sundaram E, Material A R, Husk R, 2009, Pyrolysis Of Rice Husk in A Fixed Bed Reactor, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 56, 504–508.
- Özçatal D, 2021, Pirinç Kabuğu Küspesinin Ko-pirolizinde Değişken Parametrelerin Biyo-yag Verimi ve Fenol İçeriğine Etkisinin İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89s, Afyonkarahisar.
- Özkaya M T, Tunalıoğlu R, 2003, Keçiboynuzu, T.E.A.E. Bakış, Sayı: 3, Ankara.
- Özlüsoylu İ, İstek A, Onat S M, Özlüsoylu Ş, 2018, Formaldehyde Emission Problems and Solution Recommendations on Wood-Based Boards: A review, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 20 (2), 382-387.
- Omar N N, Mustafa I S, Abdullah N, Hashim R, 2018, The Use of Environmentally Friendly Bio-oil in the Production of Phenol Formaldehyde (PF) Resin, *Pertanika Journal Of Science And Technology*, 26, 177–192.
- Paethanom A, Yoshikawa K, 2012, Influence of Pyrolysis Temperature on Rice Husk Char Characteristics and its Tar Adsorption Capability, 4941–4951.

- Papari S, Kelly H, Helleur R, 2015, Pyrolysis: A Theoretical and Experimental Study on the Conversion of Softwood Sawmill Residues to Biooil, I&EC Research, 54, 605-611.
- Pütün E, 2010, Catalytic pyrolysis of Biomass: Effects of Pyrolysis Temperature, Sweeping Gas Flow Rate and MgO-C Catalyst, Energy, 35, 2761-2766.
- Stöcker M, 2008, Biofuels and Biomass-to-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass Using Porous Materials, Angewandte Chemie International Edition, 47-48, 9200-9211.
- Su G, Chyuan H, Ibrahim S, Fattah R, Tung Chong C, 2021, Valorisation of Medical Waste Through Pyrolysis for a Cleaner Environment: Progress and Challenges, Environmental Pollution, 279, 116-934.
- Tophanecioğlu Ö , 2009, Tarımsal Atıklardan Hızlı Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesinde Piroliz Parametrelerinin Etkisi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 118s, Eskişehir.
- Tous J, Romero A, Hermoso J F, Ninot, A, Plana J, Batlle I, 2019, Agronomic and Commercial Performance of Four Spanish Carob Cultivars, Hort Technology, 19, 465-470.
- Türe S, 2001, Biyokütle Enerjisi, Temiz Enerji Vakfı, Ankara, 28-30.
- Uddin N M, Techata K, Taweekun J, Rahman M, Rasul M G, Mahlia T M, 2018, An Overview of Recent Developments in Biomass Pyrolysis Technologies, Energies, 11, doi:10.3390/en11113115
- Uddin M A, Mahmood M, Fan L, 2019, Why Individual Employee Engagement Matters for Team Performance? Mediating Effects of Employee Commitment and Organizational Citizenship Behaviour, Team Performance Management: An International Journal, 25, 47-68.
- Uzun B B, 2005, Pirinanın İki Kademeli Pirolizi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 60s, Eskişehir.

- Yanık J, Kornmayer C, Sağlam M, Yüksel M, 2007, Fast Pyrolysis of Agricultural Wastes: Characterization of Pyrolysis Products, Fuel Processing Technology, 88, 942-947.
- Yılmaz Y, 2009, Keçiboynuzu suyu üretim teknolojilerinin geliştirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 113s, İstanbul.
- Yuan Z, Zhang Y, Xu C, 2014, Synthesis and Thermomechanical Property Study of Novolac Phenol-Hydroxymethyl Furfural (PHMF) Resin, Royal Society of Chemistry, 4, 31829-31835.
- Celikbag Y, Nuruddin Md, Biswas M, Asafu-Adjaye O, Via B K, 2020, Bio-oil-Based Phenol-formaldehyde Resin: Comparison of Weight- and Molar-based Substitution of Phenol with Bio-oil, Journal of Adhesion Science and Technology, 2743-2754.
- Zhang Q, Chang J, Wang T, Xu Y, 2007, Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research, Energy Conversion And Management, 48, 87-92.
- Zhang L, Xu C C, Champagne P, 2010, Overview of Recent Advances in Thermo Chemical Conversion of Biomass, Energy Conversion and Management, 51, 969-982.
- Zhang Y 2015, Production and Applications of Formaldehyde-Free Phenolic Resins Using 5-Hydroxymethylfurfural Derived from Glucose In-Situ, Electronic Thesis and Dissertation Repository.
- Zhou J, Chen D, Zhang Q, 2014, Effects of Torrefaction on the Pyrolysis Behavior and Bio-oil Properties of Rice Husk by Using TG-FTIR and GC/MS, Energy and Fuels, 289, 5857-5863.
- Tarım İstatistikleri, Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). <https://www.tuik.gov.tr/>, 29.05.2022.