



**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN SIVI PİROLİZ
ÜRÜNLERİNDEN LEVOGLUKOZANIN KAZANILMASI
VE BİYOETANOL ÜRETİMİNDE KULLANILMASI**

Ebru YILMAZ

**Yüksek Lisans Tezi
Biyomühendislik Anabilim Dalı
Danışman : Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN**

AĞUSTOS-2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN SIVI PİROLİZ
ÜRÜNLERİNDEN LEVOGLUKOZANIN KAZANILMASI VE
BİYOETANOL ÜRETİMİNDE KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru YILMAZ

142132104

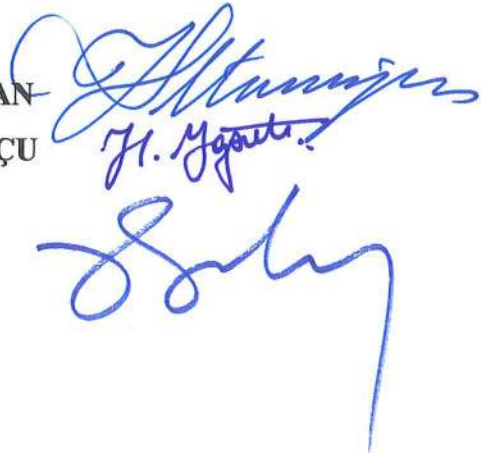
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Temmuz 2018

Tezin Savunulduğu Tarih: 9 Ağustos 2018

Tez Danışmanı : Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN

Diğer Jüri Üyeleri : Dr. Öğr. Üyesi Hakan YOĞURTÇU

Dr. Öğr. Üyesi Veyis SELEN



AĞUSTOS-2018

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında MDF tozunun termogravimetrik analizleri konusunda yardımcı olan Munzur Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Dr. Öğr. Üyesi Hakan YOĞURTÇU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Fırat Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Koordinasyon Birimi'ne araştırmaya MF.17.44 nolu proje ile verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Ebru YILMAZ

ELAZIĞ-2018

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	4
2.1. Biyokütle Hakkında Genel Bilgi.....	4
2.1.1. Tarımsal Kökenli Biyokütle.....	5
2.1.2. Ormansal Biyokütle.....	6
2.1.3. Atıklar.....	6
2.2. Ligno-Selülozik Biyokütlenin Kimyasal Yapısı.....	7
2.2.1. Hemiselüloz.....	7
2.2.2. Selüloz.....	7
2.2.3. Lignin.....	8
2.2.4. Mineral ve Ekstraktif Maddeler.....	8
2.3. Ligno-Selülozik Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri.....	10
2.4. Piroliz Hakkında Genel Bilgi.....	11
2.4.1. Piroliz Yöntemleri.....	12
2.4.2. Piroliz Sistemleri.....	14
2.4.3. Ligno-Selülozik Biyokütle Piroliz Mekanizmaları.....	18
2.4.4. Lignoselülozik Biyokütlenin Piroliz Ürünleri.....	23
2.5. Levoglukoza Hakkında Bilgi.....	25
2.6. Biyoetanol Hakkında Genel Bilgi.....	27
2.7. Lignoselülozik Biyokütleden Levoglukoza Üretimi ve Fermantasyonla Alkol Üretimi Konularında Yapılan Çalışmalar.....	30
3. MATERYAL VE METOT.....	41
3.1. MDF Tozunun Temini ve Hazırlanması.....	41

3.2. Deneylerde Kullanılan Sabit Yataklı Piroliz Sitemi.....	41
3.3. Piroliz Çalışması.....	43
3.3.1. Sabit Yataklı Piroliz Deneyleri.....	43
3.3.2. Asidik Ön İşlem.....	43
3.4. Sıvı Piroliz Ürününün Değerlendirilmesine Yönelik Çalışmalar.....	44
3.4.1. Sıvı Piroliz Ürününün Levoglukoza Zengin Sulu Çözelti Eldesi	44
3.4.2. Levoglukoza İçeren Sulu çözeltinin Asidik Hidroliz Çalışmaları.....	45
3.4.3. Detoksifikasyon Çalışmaları.....	45
3.4.4. İleri Detoksifikasyon Çalışmaları.....	46
3.4.5. Fermantasyon Çalışmaları.....	46
3.5. Analizler.....	48
3.5.1. Biyokütle ve Katı Ürün Analizleri.....	48
3.5.2. Sıvı Piroliz Ürünü Analizleri.....	50
3.5.3. Gaz Ürün Analizleri.....	51
3.5.4. Fermantasyon Karışımlarında Biyoetanol Analizleri.....	52
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Sabit Yatakta MDF Piroliz Çalışmaları.....	53
4.2. Sıvı Piroliz Ürününün Değerlendirilmesine Yönelik Çalışmaların Sonuçları....	65
4.2.1. Sıvı Piroliz Ürününün Levoglukoza Ekstraksiyon Çalışmaları.....	65
4.2.2. Asidik Hidroliz Çalışmalarının Sonuçları.....	66
4.2.3. Detoksifikasyon Çalışmalarının Sonuçları.....	68
4.2.4. İleri Detoksifikasyon Çalışmalarının Sonuçları.....	70
4.2.5. Fermantasyon Çalışmalarının Sonuçları.....	71
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR.....	78
EKLER.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	92

ÖZET

Bu çalışmada mobilya üretimi sırasında endüstriyel bir lignoselülozik atık olarak elde edilen MDF tozunun sabit yataklı bir piroliz sisteminde pirolizi ve elde edilen sıvı piroliz ürünüde bulunan levoglukoza'nın biyoetanol üretiminde değerlendirilmesi araştırılmıştır. MDF tozunun seyreltik fosforik asit ile bir ön işleme tabi tutulmasıyla elde edilen materyalin, 400 °C sıcaklıkta sabit yataklı sistemde ısıtılmasıyla gerçekleştirilen bir piroliz işlemiyle kütleye yaklaşık % 40 oranında ve 66,5 g/kg konsantrasyonunda levoglukoza içeren bir sıvı ürün elde edildi. Bu sıvı ürünün 0,25 su: biyoyağ oranında ekstraksiyonu ile levoglukoza'nın % 92,5'i nin sulu çözeltiye alınabildiği belirlendi. Çözeltideki levoglukoza'nın 120 °C sıcaklıkta 0,54 M H₂SO₄ konsantrasyonunda 90 dk süreyle uygulanan bir hidroliz işlemiyle % 86'nın üzerinde bir oranla glikoza dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu hidrolizat, 40 g/L konsantrasyonunda katı Ca(OH)₂ ilavesiyle inhibe edici bileşenlerin uzaklaştırılması için detoksifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca, Ca(OH)₂ çöktürmesiyle detoksifikasyondan elde edilen çözelti çeşitli kombinasyonlarda metil izobütil keton (MİBK) ekstraksiyonu, etil asetat (EA) ekstraksiyonu ve aktif karbon adsorpsiyonu işlemleri kullanılarak ileri detoksifikasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Farklı yöntemlerle detoksifiye edilen çözeltiler için *Saccharomyces cerevisiae* NRRL Y-12632 suşu kullanılarak fermantasyon deneyleri yapılmıştır. Maksimum biyoetanol verimi, Ca(OH)₂ detoksifikasyonu-MİBK ekstraksiyonu-aktif karbon adsorpsiyonu işlemlerinin seri halde uygulandığı çözelti ile 0,47 g etanol/g glikoz olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lignoselülozik biyokütle; MDF tozu; Piroliz; Levoglukoza; Biyoetanol

SUMMARY

Recovery of Levoglucosan from Liquid Pyrolysis Products of Lignocellulosic Biomass and Using in Bioethanol Production

In this study, fixed bed pyrolysis of the MDF dust, which is an industrial lignocellulosic waste, obtained during furniture production and evaluation of levoglucosan existing in the liquid pyrolysis product for bioethanol production were investigated. It was obtained a liquid product that has levoglucosan content in 66,5 g/kg of concentration in the mass yield of 40 % by heating the material produced with diluted phosphoric acid pre-treatment of MDF dust at 400 °C of pyrolysis temperature in the fixed bed system. It was determined that 92,5 % of levoglucosan could be extracted to aqueous phase by using 0.25 of water: bio-oil ratio. The conversion of levoglucosan which is existing in aqueous solution to glucose was realized in the excess of 86 % by an acidic hydrolysis procedure applied in 0,54 M of H₂SO₄ concentration at 120 °C of temperature for 90 min. Obtained hydrolysate solution was subjected to a detoxification treatment by adding solid Ca(OH)₂ in the concentration of 40 g/L to remove inhibitory substances. In addition, detoxified solution by Ca(OH)₂ precipitation were subjected to advanced detoxification procedures by using of various combinations of methyl isobutyl ketone (MIBK) extraction, ethyl acetate (EA) extraction and activated carbon adsorption. The fermentation experiments were made for the solutions detoxified by using various detoxification routes with *Saccharomyces cerevisiae* NRRL Y-12632 strain. Maximum bioethanol production yield was obtained as 0,47 g ethanol/g glucose by using the solution prepared by successive treatments in series of Ca(OH)₂ detoxification-MIBK extraction-activated carbon adsorption.

Keywords: Lignocellulosic biomass; MDF dust; Pyrolysis; Levoglucosan; Bioethanol

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ligno-selülozik biyokütlenin yapısı.....	9
Şekil 2.2. Ligno-selülozik biyokütlenin bileşenleri.....	9
Şekil 2.3. Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler.....	12
Şekil 2.4. Sabit yataklı piroliz sistemi	15
Şekil 2.5. Yaygın olarak kullanılan piroliz reaktörleri.....	17
Şekil 2.6. Literatürde mevcut bilgileri özetleyen selüloz piroliz şeması.....	19
Şekil 2.7. Selülozun piroliz ürünleri.....	20
Şekil 2.8. Hemiselülozdan elde edilen ana pirolitik bileşenler.....	21
Şekil 2.9. Ligninin pirolitik parçalanma ürünleri.....	22
Şekil 2.10. Selüloz pirolizinden levoglukozanın oluşumu için ana mekanizmalar.....	26
Şekil 2.11. Levoglukozanın kullanılabileceği çeşitli alanlar.....	27
Şekil 2.12. Küresel ölçekte yıllara göre biyoetanol.....	29
Şekil 2.13. Glikozun glikoliz döngüsüyle etanole dönüşüm mekanizması.....	30
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan sabit yataklı piroliz sisteminin şematik görünümü.....	42
Şekil 3.2. Kullanılan sabit yataklı piroliz sisteminin görüntüsü.....	42
Şekil 3.3. Fermantasyon çalışmalarında kullanılan düzenek.....	48
Şekil 4.1. MDF tozunun farklı ısıtma hızlarında belirlenen termogravimetrik davranışı.....	54
Şekil 4.2. Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri.....	55
Şekil 4.3. Basitleştirilmiş piroliz reaksiyon mekanizması.....	56
Şekil 4.4. Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukozan (LG) ve asetik (AA) asit miktarları.....	57
Şekil 4.5. Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı piroliz ürünlerinin, su içeriği, pH, TAN ve TBN değerleri.....	58
Şekil 4.6. Fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri.....	59

Şekil 4.7. Fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukozan (LG) ve asetik (AA) asit miktarları.....	60
Şekil 4.8. Fosforik asit ile muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı piroliz ürünlerinin, su içeriği, pH ve TAN değerleri	61
Şekil 4.9. Fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen katı karbonize ürünün yaklaşık analiz sonuçları.....	62
Şekil 4.10. Orijinal ve fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozlarının 400 °C’de pirolizi sırasında elde edilen kondense olmayan gazın bileşimi.....	63
Şekil 4.11. Piroliz sıvı ürününün su ile ekstraksiyonu çalışmalarında elde edilen LG ekstraksiyon verimleri.....	66
Şekil 4.12. Asidik hidroliz deneylerinin sonuçları.....	67
Şekil 4.13. Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen detoksifikasyon deneylerinin sonuçları.....	68
Şekil 4.14. Fermantasyon çalışmalarının sonuçları.....	72

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Piroliz prosesinin sınıflandırılması.....	13
Tablo 2.2. Biyo-yagda bulunan bileşiklerin sınıflandırılması.....	24
Tablo 2.3. Biyoetanol ve benzinin kimyasal, fiziksel ve termal bazı özellikleri.....	28
Tablo 3.1. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> NRRL Y-12632 suşu için YPD ve YPD-Agar besi ortamlarının içerikleri.....	47
Tablo 4.1. MDF Tozunun Kimyasal Analiz Sonuçları.....	53
Tablo 4.2. Fosforik Asitle Ön İşlem Görmüş MDF Tozunun 400 °C’de Piroliziyle Elde Edilen Sıvı Ürünün Karakteristikleri.....	63
Tablo 4.3. Fosforik Asitle Ön İşlem Görmüş MDF Tozunun 400 °C’de Piroliziyle Elde Edilen Katı Ürünün Karakteristikleri.....	64
Tablo 4.4. GC-MS Analizlerinde Fenolik Maddelere Ait Gözlemlenen Pik Alanlarının Değişimi.....	69
Tablo 4.5. İleri Detoksifikasyon İşlemleri Sonrası Fenolik Bileşenlerin GC-MS Analizlerinde Gözlemlenen Pik Alanları.....	70

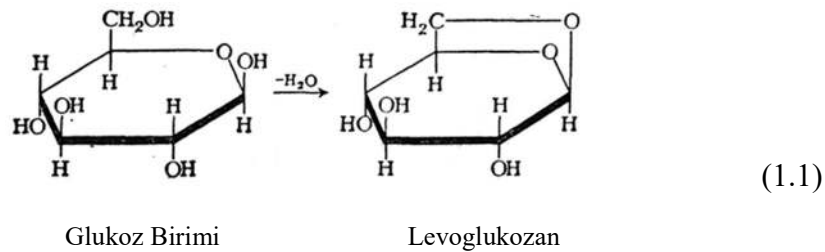
1. GİRİŞ

Kömür, petrol ve doğal gaz gibi konvansiyonel fosil yakıtlar, geçtiğimiz birkaç yüz yıl içerisinde meydana gelen hızlı teknolojik gelişmelere olan uygunluğu nedeniyle vazgeçilemez kaynaklar olarak düşünülür. Günümüzde dünya enerji ihtiyacının % 85'den fazlası, bu konvansiyonel yakıtların işlenmesiyle sağlanmaktadır (Weiland 2010; Srirangan vd., 2012). Ancak fosil yakıtların kullanımı sonucu oluşturdukları çevre kirliliği ve artık tükenme eğilimi içerisinde girdiği düşüncesi, alternatif enerji kaynaklarına yönelimi, sürekli olarak teşvik etmektedir. Yakın zamana kadar fosil yakıtlardan enerji üretimine en önemli alternatif olarak nükleer enerji kabul edilirken, bunun da özellikle radyoaktif kirlilik riski taşıması ve yüksek yatırım maliyetleri ve yüksek teknoloji gerektirmesi gibi nedenlerden dolayı, eski cazibesini koruduğu söylenemez. Bu durum aslında insanlığın tarihi kadar eski olan yenilenebilir enerji kavramının son dönemlerde kazandığı popülerite ile de yakından alakalıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde biyokütlenin sahip olduğu enerji potansiyeli iyi bilinmekte ve yapılan araştırmalarla ekonomik, çevreci ve insan yaşamına saygılı dönüşüm teknolojileri ortaya koymaya yönelik çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bu dönüşüm teknolojileri içerisinde piroliz, gazlaştırma, hidrotermal karbonizasyon ve fermantasyon teknikleriyle ikincil yakıtların üretimi önemli bir yer tutmaktadır. Ancak bu dönüşüm teknolojilerinin enerji verimliliği ve ekonomisi bakımından bazı dezavantajlara da sahip olduğu bir gerçektir. Bu nedenle özellikle ligno-selülozik yapılı tarımsal ve ormansal atık ve yan ürünlerden bu tekniklerle yakıt değeri olan ürünlerin üretimine yönelik çalışmalara ilave olarak, birincil ürünlerden çeşitli yöntemlerle kimyasal değeri olan ikincil ürünlerin elde edilmesi konusu da önemli bir hal almıştır.

Piroliz, oksijensiz ortamda ısıtılan biyokütleden gaz elde etmek için kullanılan basit ve eski bir yöntemdir. Isıl işlem sonucu metan ve hidrojen gibi gazlar meydana gelirken, organik maddelerden ise petrol ve türevlerine benzer bir yapı oluşur (Chen vd., 2015a). Piroliz işlemi boyunca meydana gelen bazı reaksiyonlar kraking, izomerizasyon, dehidrojenasyon, aromatikleşme, koklaşma gibi reaksiyonlardır. Piroliz sonucunda H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ gibi gaz ürünler, bazı organik bileşikler, sıvılar ve Katı ürün (çar) açığa çıkmaktadır (Ateş vd., 2005; Ayllón vd., 2006). Isıl değeri yüksek olan karbonize ürün yakıt olarak doğrudan kullanılabileceği gibi, aktifleştirilmiş karbon hazırlamada, bir hammadde olarak da kullanılabilir (Encinar vd., 2000; Suárez-García vd., 2002). Piroliz sonucunda

oksitelemiş hidrokarbonların karmaşık bir karışımından meydana gelen bir sıvı ürün elde edilebilir. Bu sıvı ürün biyokütleye bağlı olarak farklı miktarlarda su içermektedir. Sıvı üründen su ve yağ birbirinden ayrıldığı zaman suda önemli miktarda fermente edilebilir bir şeker olan levoglukoza ve benzeri bileşikler bulunabilmektedir (Bai ve Brown, 2014). Ayrıca sudan ayrılan biyo-yag, rafine yakıtlar üretmek için potansiyel bir kullanıma sahiptir. Yüksek bir kalorifik değere sahip olan üçüncü ürün olan gaz da yakıt olarak kullanılabilir.

Her ne kadar, piroliz ligno-selülozik materyallerin değerlendirilebilmesi için basit bir termal dönüşüm teknolojisi olarak düşünülse de, kullanılan piroliz sistemleri, elde edilen piroliz ürünlerinin karakterizasyonu ve ürünlerin yakıt olarak veya birer ikincil kaynak olarak çeşitli amaçlar için değerlendirilmesi konularında sürekli çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Bu yönüyle bakıldığında yapılan çalışmalar içerisinde kesikli ve sürekli bir çok piroliz reaktör sisteminin araştırıldığı çalışmaların ve çok çeşitli biyokütlelerin farklı rejimlerde ve sistemlerde pirolizinin incelendiği çalışmaların yanı sıra ikincil piroliz ürünlerinin elde edilmesine yönelik çalışmaların önemli bir yer tuttuğu söylenebilir. Özellikle piroliz işlemleri sonucu elde edilen ikincil ürünler üzerine yapılan çalışmaların yer aldığı güncel literatüre bakıldığında, büyük ölçüde kondenzasyonla elde edilen sıvı üründe zenginleşen levoglukoza'nın önem arz ettiği görülmektedir. Levoglukoza (1,6 anhidro- β -D-glukopiranoz), biyokütledeki selülozun termal dönüşümü sonucu oluşan bir anhidro şeker olup $C_6H_{10}O_5$ kapalı formülüne sahip, aşağıda gösterildiği gibi glukoz yapısından bir mol suyun dehidrasyonu sonucu oluşan bir maddedir. Erime ve kaynama sıcaklığı sırasıyla 183 ve 384 °C olan levoglukoza hidrolize uğratarak glukozla dönüştürülebilir.



Bu çalışmada lignoselülozik biyokütleden piroliz sonucu elde edilen sıvı üründe bulunması muhtemel olan levoglukoza'nın varlığının araştırıldığı çalışmaları derlemek üzere bir literatür çalışması yapılmış olup, bu konudaki çalışmaların detayları ilgili bölümde verilmiştir. Çalışmanın deneysel araştırma bölümünde de, biyokütle olarak mobilya üretimi sırasında büyük hacimlerde elde edilen ve çeşitli çevresel problemlere de neden olabilen MDF tozunun, laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir sistemde pirolizi incelenerek elde edilen

piroliz sıvı ürününde bulunan levoglukoza'nın varlığı araştırılmıştır. Ayrıca sıvı piroliz ürününde var olan levoglukoza miktarının artırılmasına yönelik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sıvı ürünlerdeki levoglukoza'nın ekstraksiyonu amacıyla çeşitli çözücülerin kullanılabilme imkanları ve ekstraksiyonu takiben asidik hidroliz çalışmaları ve takiben uygulanan detoksifikasyon işlemleriyle glukoza dönüşümü gerçekleştirilerek, bu ürünlerden de fermantasyon ile alkol üretimi üzerine deneyler yapılmıştır. Böylece lignoselülozik biyokütleden piroliz ile elde edilen sıvı ürünün alkol üretimi amacıyla değerlendirilmesine yönelik bir proses ortaya konulmaya çalışılmıştır.



2. GENEL BİLGİ

2.1. Biyokütle Hakkında Genel Bilgi

Biyokütle, yapısında başta hidrojen ve karbon bulunduran organik esaslı kütlelerin geneli için kullanılan bir terimdir. Başka bir tanıma göre biyokütle, yaşayan veya yakın zamanda yaşamış canlılardan elde edilen fosilleşmemiş tüm biyolojik malzemenin genel adıdır. Bu bağlamda bakıldığında biyokütle kavramının oldukça geniş bir kapsama sahip olduğu açıktır.

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan organik madde kaynaklarıdır. Ana bileşenleri, karbo-hidrat bileşikler olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise, biokütle enerjisi olarak tanımlanır. Diğer bir ifadeyle, yüzyıllık dönemden daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak tanımlanabilir (Meng vd., 2005).

Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Petrol, kömür, doğalgaz gibi tükenmekte olan enerji kaynakları kısıtlı olduğu, ayrıca fosil yakıtlar çevre kirliliği oluşturduğu için biyokütle kullanımı enerji sorununu çözmek için giderek önem kazanmaktadır. Ana bileşenleri karbon-hidrat bileşikler olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddelerden üretilen enerji “biyokütle enerjisi” olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle enerjisini klasik ve modern anlamda olmak üzere iki grupta ele almak mümkündür. Birincisi; konvansiyonel ormanlardan elde edilen yakacak odun ve yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarından (tezek gibi) oluşur. İkincisi yani modern biyokütle enerjisi ise, enerji ormancılığı ve orman-ağaç endüstrisi atıkları, tarım kesimindeki bitkisel atıklar, kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları olarak sıralanır.

Biyokütle enerji kaynakları, kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil kökenli alışılagelmiş enerji kaynaklarından farklı bazı özellikler taşımaktadır. Biyokütle kaynakları, genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısıl değerlidir; bu özellikler yakıt kalitesine olumsuz etki etmektedir. Biyokütlenin olumsuz özellikleri fiziksel süreçler ve dönüşüm süreçleri ile ortadan kaldırılabilmektedir. Biyokütleden fiziksel süreçler (boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve birikitleme) ve dönüşüm süreçleri (biyokimyasal ve termokimyasal süreçler) ile yakıt elde edilmektedir.

Biyokütle enerjisinden katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyoetanol, biyogaz, biyodizel gibi yakıtların yanı sıra, yine biyokütleden elde edilen, gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi daha birçok yakıt türü saymak mümkündür. Bu yakıtların elde edilmesinde termokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflanabilen yeni teknikler geliştirilmiş ve yıllar içinde verimlilikleri artırılmıştır (Kaplukan, 2014).

Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmakla birlikte; tarımsal kökenli biyokütle, ormansal kökenli biyokütle, enerji mahsulleri ve atıklar olmak üzere dört ana gruba ayrılabilir. Yakıt olarak kullanılan başlıca biyokütle kaynakları; tarımsal atıklar, odun, çar ve gübredir .

2.1.1. Tarımsal Kökenli Biyokütle

Tarımsal kökenli biyokütle; tarımsal ürünleri ve atıkları kapsayan bir biyokütle kaynağı olarak tanımlanabilir. Şeker kamışı, mısır, buğday, süpürge darısı ve bitkisel yağ içeren ekinler (ayçiçeği, kolza tohumu, soya fasülyesi vb.) gibi tarımsal ürünler, biyodizel gibi sıvı yakıtların üretiminde kullanılmaktadır. Ancak, bu ürünlerin enerji kaynağı olarak kullanımı gıda endüstrisi gibi diğer sanayiler ile rekabet etmektedir. Tarımsal atıklar ise; saplar, samanlar ve kabuklar gibi tarımsal esaslı yan ürünlerdir. Bu atıklar; hasat sonrasında tarlada kalan ürün atıklarından (pamuk sapları gibi) oluşabileceği gibi ürün işleme sanayisinin bir yan ürünü (pirinç kabuğu gibi) de olabilirler. Genellikle, enerji sağlama amaçlı kullanılmadıkları durumlarda, toprağa gömülür, yakılır ya da stoklanarak hayvan gıdası olarak kullanılırlar. Ancak, bu atıklardan da katı yakıt üretimi mümkündür. Genel olarak; pirinç kabuğu, şeker kamışı lifi (küspe), hindistan cevizi kabuğu, palm yağı lifi, yerfıstığı kabuğu ve hububat sapı enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Tarımsal atıklar,

ucuz, yerel, çevreyle dost ve bol bulunan enerji kaynakları olduklarından; en umut verici seçeneklerdir. Ancak, düşük yığın yoğunlukları ve heterojen yapıları nedeniyle, depolanmaları, taşınmaları ve kullanımları sırasında bir takım sorunlara neden olurlar. Briketleme teknolojisinin kullanımıyla, bu problemlerin önlenmesi sağlanabilmektedir.

2.1.2.Ormansal Biyokütle

Ormansal biyokütle; ormansal ürünleri ve atıkları içeren biyokütle kaynağı olarak tanımlanabilir. Ormansal ürünler; ağırlıklı olarak odundan oluşur. Odun; tüm dünyada önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olmuştur. Katı yakıt olarak yakılabileceği gibi çar üretiminde de kullanılabilir. Ancak, doğal ormanlardan odun üretiminin yaygınlaşması, ormanların yok olmasına neden olacağı kadar ekolojik ve sosyal pek çok ciddi soruna da neden olabileceğinden; Küba gibi bazı ülkelerde odunun biyokütle olarak kullanımı sınırlandırılmıştır. Ormansal atıklar ise; talaş, ağaç kabuğu, yonga gibi ormansal yan ürünlerdir. Bu atıklar, genellikle hiçbir amaç için kullanılmadan oldukları yerde çürümeye bırakılırlar. Ancak, bu atıkların katı yakıt üretimi amacıyla toplanması da mümkündür.

2.1.3. Atıklar

Atıklar; hayvansal atıklar, biyokatılar, sanayi atıkları ile kentsel katı atıklardan oluşan biyokütle kaynağı olarak tanımlanabilir. Hayvansal atıklar; domuz, tavuk ve sığır gibi çiftlik hayvanlarının dışkılarını içerir. Bu dışkılar, koku ve su kirliliği ile ilgili çevresel kısıtlamalar, atık yönetimi için yeni uygulamalara olan gereksinimi doğurana kadar gübre olarak kullanılmışlardır. Ancak, anaerobik sindirim yoluyla, bu atıklardan gaz yakıt üretimi de mümkündür. Benzer şekilde, biyokatı atıkları da anaerobik sindirim yöntemi kullanılarak gaz yakıt üretiminde kullanılabilir. Ayrıca, geriye kalan biyokatı atığının yakılması ya da pirolizi ile biyogaz ya da biyo-yag üretimi de gerçekleştirilebilir .

Sanayi atıkları; endüstriyel tesislerin katı (meyvelerin ve sebzelerin parçaları ve kabukları, şeker ya da nişasta ekstraksiyonunun posası ya da lifleri, filtre çamuru, kahve telvesi ve standartlara uygun kalite özellikleri taşımayan gıdalar gibi) ya da sıvı (et, meyve ve sebze yıkama işlemlerinin, meyve ve sebze haşlama işlemlerinin, et ve balık ön pişirme işlemlerinin, ve şarap imalatının atık akımları gibi) formdaki atıklarını ya da yan ürünlerini içerir. Sanayi tesislerine ait atıkların giderilmesi, firmalar için ciddi bir problemdir. Ancak, katı atıkların katı yakıtların; sıvı atıkların ise anaerobik sindirim ve fermentasyon

aracılığıyla, sırasıyla, gaz ve sıvı yakıtların üretimlerinde kullanılması mümkündür . Kentsel katı atıkları; tarımsal atıklar, biyokatı ve sanayi atıkları haricindeki tüm atıklar ifade eder. Bu atıklar; tehlikesiz ya da çok zehirli atıklardan oluşabilir; bileşimleri de, yere ve toplama tipine bağlı olarak değişiklik gösterir. Doğrudan yakılabilecekleri gibi anaerobik olarak da parçalanabilirler (Baykan, 2011).

2.2. Ligno-Selülozik Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Temeli güneş enerjisi olan biyokütle, dünya üzerinde bulunan ve yaşayabilen organik esaslı tüm kaynakları oluşturur. Bu amaçla fotosentetik canlılar sürekli bir şekilde biyokütle üretmektedirler (Goyal vd., 2008). Biyokütle, içerdiği yüksek nem ve sahip olduğu düşük enerji nedeniyle, direkt enerji kaynağı olarak kullanıma uygun değildir. Bu nedenle enerjisi yüksek ve taşınabilir sıvı yakıtı (örneğin etanol) dönüştürülmesi daha etkin bir yöntemdir (Yanik vd., 2007). Son yıllarda biyokütleden elde edilen yenilenebilir enerji ve değerli kimyasal ürün elde edilmesine yönelik yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu amaçla organik karbon içeriğinden dolayı biyokütlenin en önemli avantajı kükürt, azot ve metal içeriğinin oldukça düşük olmasıdır. Ayrıca, biyokütlenin kullanılması doğal karbon döngüsünün korunmasını sağlayarak çevresel problemleri minimize etmektedir (Pütün vd., 2001). Biyokütle alındığı kaynağa bağlı olarak % 65-75 arasında karbonhidrat yapılı polimerler ve % 18- 35 arasında lignin ve % 4- 10 arasında organik ekstraktif maddeler ve inorganik maddelerden oluşmaktadır. Genel olarak biyokütleyi oluşturan temel maddeler selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddeler olarak sınıflandırılır (Mohan vd., 2006; Keleş 2009). Lignoselülozik biyokütlerde bu temel bileşenlerin birbiriyle olan ilişkileri Şekil 2.1'deki gibi temsil edilebilir. Yapıda yer alan temel biyopolimerik bileşenlerin kimyasal yapıları Şekil 2.2'de verilmiş olup, yapısal özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Dhyani ve Bhaskar, 2017).

2.2.1. Selüloz

Bitki hücrelerinin hücre duvarında bulunan en yaygın biyopolimerdir. Polimerik selüloz yapısı, piranoz olarak da bilinen altı karbonlu D-glikoz birimlerinin tekrarıyla oluşan tabii bir polimerdir. Her bir piranoz halkasındaki üç hidroksil grubu, birbiri ile etkileşime girerek, selüloza bir kristal yapı, mekanik dayanıklılık ve kimyasal stabilite özellikleri sağlayan moleküller arası hidrojen bağları oluşturur. Piranoz halkaları, bir piranoz

halkasının C-1 ve sonraki halkanın C-4'ü arasında asetal bağları (—O— , β -1,4-glikozit bağı) ile birbirine bağlanır. Bu tür bir bağlantıda bir su molekülü kaybolduğundan, selüloz ayrıca anhidroglükopiranozun bir polisakkaridi olarak da tanımlanabilir.

2.2.2. Hemiselüloz

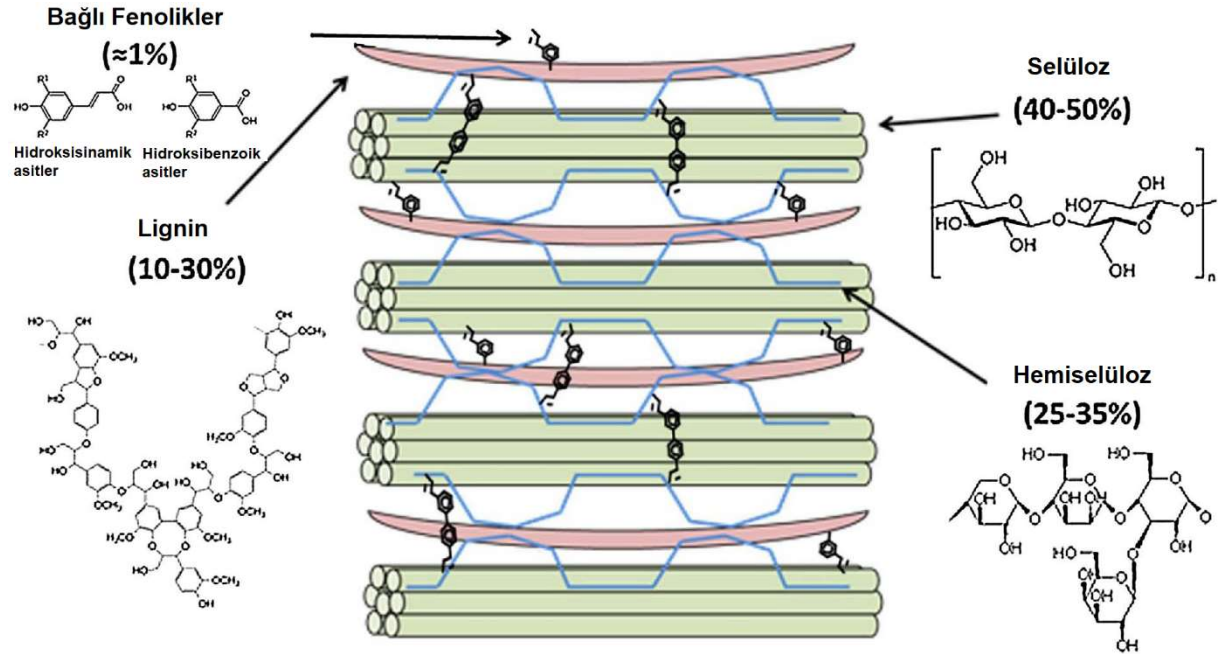
Hemiselüloz, selüloz liflerini çevreler ve selüloz ile lignin arasındaki bağlantıyı oluşturur. Heterojen yapılı dallanmış bir polisakkarittir. Glikoz, galaktoz, mannoz, ksiloz, arabinoz ve glukuronik asit gibi farklı monomerler, hemiselülozun yapısal bileşenleridir. Hemiselülozun polimerizasyon derecesi 50-200 arasında değişir ve bu polimerizasyon derecesi selüloza göre çok daha düşüktür. Selüloz hidrolize dirençli kristalin yapıya sahipken hemiselüloz amorfudur ve hidroliz direnci düşüktür. Seyreltik asitler veya bazların yanı sıra hemiselüloz enzimleri ile kolayca hidrolize edilir.

2.2.3. Lignin

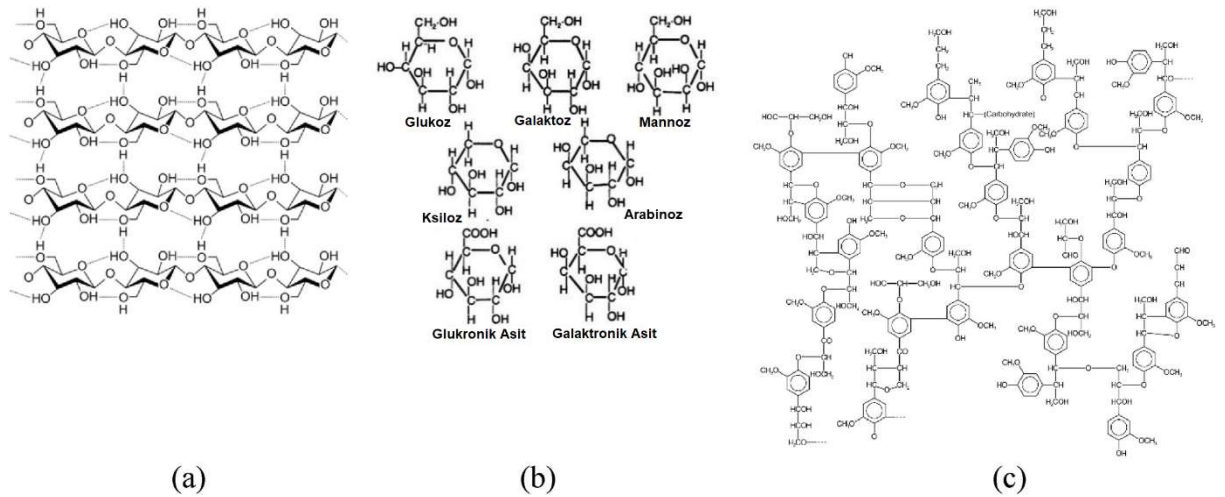
Lignin, farklı şekilde bağlanmış "hidroksil-" ve "metoksi-" ikameli fenilpropan birimlerinin rastgele bir diziliminden oluşan aromatik, üç boyutlu ve çapraz bağlanmış bir fenol polimeridir. Bu fenilpropan monomerleri guaiasil, siringil ve p-hidroksilfenil birimleri olarak sınıflandırılabilir. Lignin, esas olarak liflerin dış tabakasında bulunur ve yapısal sertlikten ve polisakkarit liflerini bir arada tutmaktan sorumludur. Lignin yüzdesi, yumuşak ağaçlarda % 23- 33, sert ağaçlarda % 16-25 arasında değişebilir. Lignoselülozik biyokütller için % 40'a varan oranlarda lignin varlığı gözlemlendiği ifade edilmektedir. Fiziksel olarak, selüloz mikrofibrilleri, boş alanları lignin ile doldurulmuş olan hemiselüloz ile kaplanmıştır. Lignin, hücre duvarındaki hemiselüloz ve selüloz arasında bağlayıcı bir rol oynar.

Ligninin spesifik yapısı, ana biyokütlenin türüne bağlı olarak değişir ve ekstraksiyon yöntemine dayanan farklılıklar da gösterebilir. Yumuşak ve sert ağaç ligninin farklı yapıları vardır. Ağırlıklı olarak yumuşak ağaçlarda bulunan "Guaiyasil" lignin, koniferil fenilpropan birimlerinin daha yüksek fraksiyonlu bir polimeridir. Diğer taraftan, genellikle sert ağaçlarda bulunan "Guaiyasil-şiringil" lignin, hem koniferil hem de sinapil fenilpropan birimlerinin bir kopolimeridir. Sert ağaçlardaki sinapil birimlerinin oranı, yumuşak odun ligninindekinden daha yüksektir. Hem guaiyasil hem de şiringil birimlerinin varlığı

nedeniyle, sert odun lignini, sadece guaiyasil birimlerinden oluşan yumuşak odun ligninine kıyasla daha yüksek metoksil içeriğine sahiptir.



Şekil 2.1. Ligno-selülozik biyokütlenin yapısı (Cocero vd., 2018)



Şekil 2.2. Ligno-selülozik biyokütlenin bileşenleri (a) selüloz, (b) hemiselüloz monomerlerinin yapıları, (c) lignin (Dhyani ve Bhaskar, 2017)

2.2.4. Mineral ve Ekstraktif Maddeler

Biyokütle az miktarda mineral içermektedir ve bu mineraller biyokütlenin yakılması işlemi sonucunda ortaya çıkan külde kalmaktadır. Biyokütle yapısındaki mineral maddeler esasen alkali ve toprak alkali metallere ve bir miktar fosfordan oluşur. Genellikle biyokütlerde bulunan mineral maddeler, kuru ağırlığın % 0,1'i kadar potasyum, % 0,015'i kadar sodyum, % 0,2'si kadar kalsiyum, % 0,04'ü kadar magnezyum ve % 0,02'si kadar fosfordan oluşur (Mohan vd., 2006).

Ekstraktif maddeler; hücre içinde ve aralarındaki boşluklarda bulunup, hücre duvarı yapısına katkısı olmayan, çok sayıda kimyasal bileşenden oluşan yapılardır. Ekstraktifler nötral çözücülerle odundan ekstrakte edilebilen bileşenler olarak tarif edilir. Genellikle ekstraktifler kuru odunun yaklaşık olarak % 1-5'ini kapsar; ama, bu fraksiyonda kimyasal çeşitlilik dolayısıyla büyük endüstriyel ve bilimsel ilgi vardır. Çoğunlukla temel yağ olarak adlandırılan uçucu ekstraktiflerin davranışları özel ilgi alanıdır. Bu bileşenler siklik hidrokarbonlar (terpen, terpenoidler), polar olmayan alifatik hidrokarbonlar, bazı polar fenoller, alkoller, eterler, aldehytlar ve laktonlar içerirler . Bununla beraber, ekstraktif maddelerin odunun sağlamlığında bir rolleri yoktur; fakat, değerli kimyasalların eldesinde önem taşıyıp, aynı zamanda biyokütle yakıtlarının enerji değerine katkıda bulurlar . Odunsu biyokütlerde başlıca ekstraktif maddeler; alifatik bileşikler (yağlar ve vakslar), terpenler (sterol ve reçine) ve terpenoidler, yağ asitleri, tannin, quinin, aldehyt, alkol, renk verici pigmentler, steroidler ve fenolik bileşiklerdir. Ekstraktifler, petrol eteri, eter, diklorometan, benzen, etanol, aseton ve su gibi çözücülerle bitkisel yapıdan uzaklaştırılabilen organik bileşiklerin kompleks karışımıdır. Bu bileşikler, birincil ve ikincil yapılar olarak ayırmak mümkündür. Birincil yapılar, aslen bütün bitkilerde oluşur. Bu gruba düşük molekül ağırlıklı şekerler, inositoler, aminoasitler, basit yağlar ve karboksilik asitler temsil eder (Yeter, 2005).

İkincil yapılar, genellikle daha komplekstir ve oluşumları muhtemelen tersinirdir. Çoğunlukla parazitlere ve benzerlerine karşı koruyucu ajan olarak önemli fizyolojik fonksiyonlar sahiptirler. İkincil gruba terpenler ve fenolik bileşikler temsil eder.

2.3. Ligno-Selülozik Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

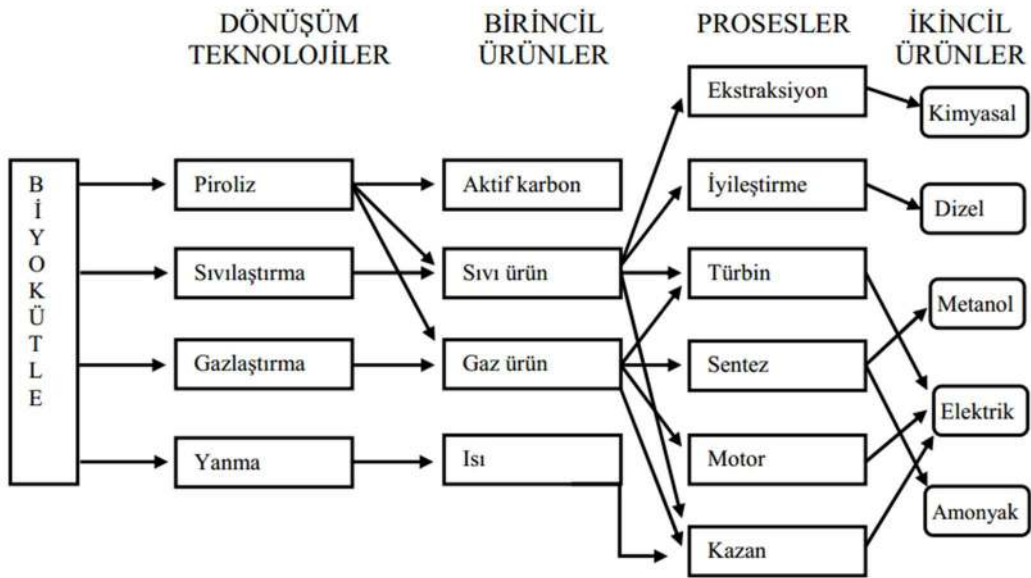
Biyokütlenin yakıt olarak veya pişirme amaçları için geleneksel kullanımı, toprakların bozulması ve çölleşme gibi önemli negatif çevresel problemlere öncülük ettiğinden sınırlandırılmaktadır. Termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm yöntemlerinin kullanılmasıyla biyokütle, enerjiye veya enerji taşıyıcı materyallere dönüştürülebilir. Yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma şeklinde uygulanan termokimyasal dönüşüm biyokütleden enerji elde etmek için ısı ve kimyasal prosesleri kullanır. Biyokimyasal dönüşüm ise mikroorganizma ve enzimleri kullanarak biyokütleyi biyogaz ve biyoetanol gibi gaz veya sıvı yakıtlara dönüştürmeyi hedefleyen bir dönüşüm yöntemidir (Cai vd., 2017). Tipik termokimyasal dönüşüm prosesleri ve bu proseslerden elde edilen birincil ve ikincil ürünler toplu olarak Şekil 2.3’de görülmektedir.

Termokimyasal dönüşüm prosesleri içerisinde en bilindik yöntem olan yakma işlemi ile ligno-selülozik biyokütlenin kazanlarda yeterli veya fazla hava ile yakılarak doğrudan ısı elde edilmesi mümkün olduğu gibi, elde edilen ısıнын buhar üretimi amacıyla kullanılmasıyla türbinler yardımıyla elektrik enerjisi üretimi de mümkündür. Ancak ligno-selülozik biyokütlenin sahip olduğu nem, düşük yoğunluk, düzgün olmayan geometrik yapı gibi nedenlerden dolayı yüksek verimle yakılması güç bir işlemdir. Gazlaştırma proseslerinde ise biyokütlenin özel sistemlerde yetersiz hava ile yakılması sırasında açığa çıkan ısı, biyokütlenin pirolize uğrayarak yapısındaki uçucu bileşenlerin ayrılmasına neden olur. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bir gazlaştırma işlemiyle yapısında CO, H₂ ve CH₄ gibi yanıcı bileşenlerin yanı sıra havadan gelen N₂ ve az miktarda O₂ içeren bir sentez gazı elde edilebilir. Sıvılaştırma prosesleri ise biyokütlenin çeşitli çözücülerle yüksek sıcaklık ve basınçta etkileştirilmesi sonucu enerji içeriği yüksek bir sıvılaştırılmış ürünün elde edilmesi amacıyla uygulanır. Bu yöntemlere ilave olarak son zamanlarda üzerinde yoğun araştırmalar yapılan başka bir termokimyasal dönüşüm teknolojisi hidrotermal karbonizasyondur. Hidrotermal karbonizasyonda biyokütlenin sulu ortamda yüksek sıcaklık ve basınç altında hidroçar olarak adlandırılan bir katı ürüne ve ligno-selülozik bileşenlerin dekompozisyonu sonrası sıvı faza geçen organik maddelerin oluşturduğu bir sıvı ürüne dönüştürülmesi mümkündür.

Bu termokimyasal dönüşüm teknolojileri içerisinde tez konusu itibariyle üzerinde ayrıca durulması gereken dönüşüm teknolojisi pirolizdir. Pirolize ilişkin detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

2.4. Piroliz Hakkında Genel Bilgi

Piroliz, oksijensiz ortamda ısıtılan biyokütleden gaz elde etmek için kullanılan basit ve eski bir yöntemdir. Öte yandan piroliz sırasında meydana gelen termokimyasal olaylar nedeniyle oldukça karmaşık bir proses olduğu da açıktır. Biyokütlenin pirolizi sırasında dehidrasyon, depolimerizasyon, aromatisasyon, dekarboksilasyon ve kömürleşme gibi olayları içeren pek çok seri ve paralel reaksiyonun meydana gelmesi söz konusudur. Biyokütle pirolizinin üç temel adımda meydana geldiği kabul edilir. Bunlar (i) serbest nemin buharlaşması; (ii) birincil bozunma olayları ve takiben (ii) ikincil reaksiyonlardır (yağ parçalanması ve tekrar polimerleşme). Biyokütle parçalanmasından sorumlu olan en önemli birincil bozunma, katı çarı oluşturmak üzere 200-400 °C’de gerçekleşir. İkincil reaksiyonlar ise sıcaklığın ileri derecede artmasıyla katı matriksde gerçekleşir (Kan, vd., 2016). Sonuç olarak piroliz olayının işleyişi başta sıcaklık olmak üzere işletme şartlarına bağlıdır. Bu nedenle işletme şartlarına bağlı olarak piroliz prosesi, kendi içerisinde bir sınıflandırmaya tabi tutulmaktadır.



Şekil 2.3. Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (Bridgewater ve Peacocke, 2000; Ertaş, 2010’dan)

2.4.1. Piroliz Yöntemleri

İşletim şartlarına, özellikle de biyokütlenin ısınma hızına bağlı olarak piroliz prosesi üç ana başlık altında sınıflandırılmaktadır: Bunlar yavaş, hızlı ve flaş piroliz prosesleridir. Bu piroliz yöntemleri, proses sıcaklığı, ısınma hızı, katı alıkonma süresi, biyokütle boyutuna göre farklılık göstermektedir. Dolaylı olarak piroliz ürünlerinin dağılımı da Tablo 2.1’de gösterilen piroliz tipi ve işletme parametrelerine bağlı olarak farklılık göstermektedir.

Yavaş Piroliz: Yavaş piroliz düşük sıcaklık ve düşük ısınma hızlarında çar üretimini gerçekleştirmek için binlerce yıldır kullanılmaktadır. Bu proste, buhar alıkonma süresi çok yüksektir (5 dk-30 dk arasında) ve aynı zamanda buhar fazındaki bileşenler birbirlerini etkilemeye devam etmektedirler. Bununla beraber yavaş piroliz iyi kalitede biyoyakıt üretimine imkan vermeyen bazı teknolojik sınırlamalara sahiptir. Yavaş piroliz prosesindeki öncül ürünün parçalanması yüksek alıkonma süresine bağlı olarak oluşmaktadır ve biyoyakıt verimi ve kalitesini ileri derecede etkilemektedir. Bununla beraber uzun alıkonma süresi ve düşük ısı transferi ekstra enerji girişini gerektirmektedir (Hilal Demirbaş, 2005; Tippayawong vd., 2008).

Hızlı Piroliz: Hızlı piroliz prosesinde, biyokütle oksijen yokluğunda yüksek bir sıcaklığa kadar süratle ısıtılmaktadır. Genel anlamda kütsel bazda bir hızlı piroliz işlemiyle kullanılan hammaddeye göre %60-75 yağlı ürün (yağ ve diğer sıvılar), %15-25 katı ürün (temel olarak biyoçar) ve %10-20 gaz fazda ürün oluşturmaktadır. Sıvı üretimi genellikle düşük bir sıcaklık, hızlı ısınma oranı ve kısa alıkonma süresi sağlanan bir ortamda elde edilmektedir. Hızlı piroliz prosesinin temel özellikleri reaksiyon sıcaklığının hassas kontrolü ve yüksek biyoyakıt verimi için yüksek ısı aktarımı ve ısınma hızı, çok kısa buhar alıkonma süresi, buharın ve aerosolun hızlıca soğumasıdır (Hilal Demirbaş, 2005).

Hızlı piroliz, sıvı yakıtların ve çeşitli kimyasal ürünlerin üretiminde büyük ilgi çekmektedir. Bu sıvı ürün kolayca ve ekonomik olarak taşınabilmekte ve saklanabilmektedir. Hızlı piroliz teknolojisi daha düşük yatırım maliyetlerine ve özellikle diğer prosesler ile kıyaslandığında küçük ölçekte daha yüksek enerji etkinliğine sahip olabilir.

Hızlı piroliz ile biyoyakıt üretiminin aşağıda gösterilen potansiyel avantajlarına bağlı olarak yakın bir gelecekte daha da ilgi çekeceği düşünülmektedir (Bridgwater 2002; Chiamonti vd., 2007):

- Kazan, motor, türbin, güç üretimi ve endüstriyel prosesler için yenilenebilir yakıt üretimi,
- Düşük maliyet ve CO₂ salınımı açısından nötr oluşu,
- Atık malzemelerin (orman atıkları, kentsel ve endüstriyel atıklar, vb) kullanımı,
- Sıvı yakıtların depolanabilir oluşu ve taşınabilirliği,
- Biyokütledeki şeker ve lignin fraksiyonlarının birincil ayrılması.

Flaş Piroliz: Biyokütlenin flaş pirolizi, biyoyağ verimini %75'e kadar yükseltebilen bir prosestir. Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıtın üretimi için gelecek vadeden bir proses olarak değerlendirilmektedir. Bu proses, 450 °C ve 1000 °C arasındaki yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve çok kısa gaz alıkonma süresinde (1 s'den az) , partiküllerin yüksek ısınma hızıyla beraber inert bir atmosferde hızlı buharlaştırma ile karakterize edilebilmektedir (Aguado vd., 2002). Ancak bu proses bazı teknolojik sınırlamalara sahiptir. Yağın düşük termal kararlılığı ve korozyonlu, yağdaki katılar, karbonize ürünün katalitik hareketiyle zamanla viskozitenin artışı, yağdaki alkali konsantrasyonu ve yüksek pirolitik su miktarı birer sınırlama olarak ortaya çıkmaktadır (Cornelissen vd., 2008).

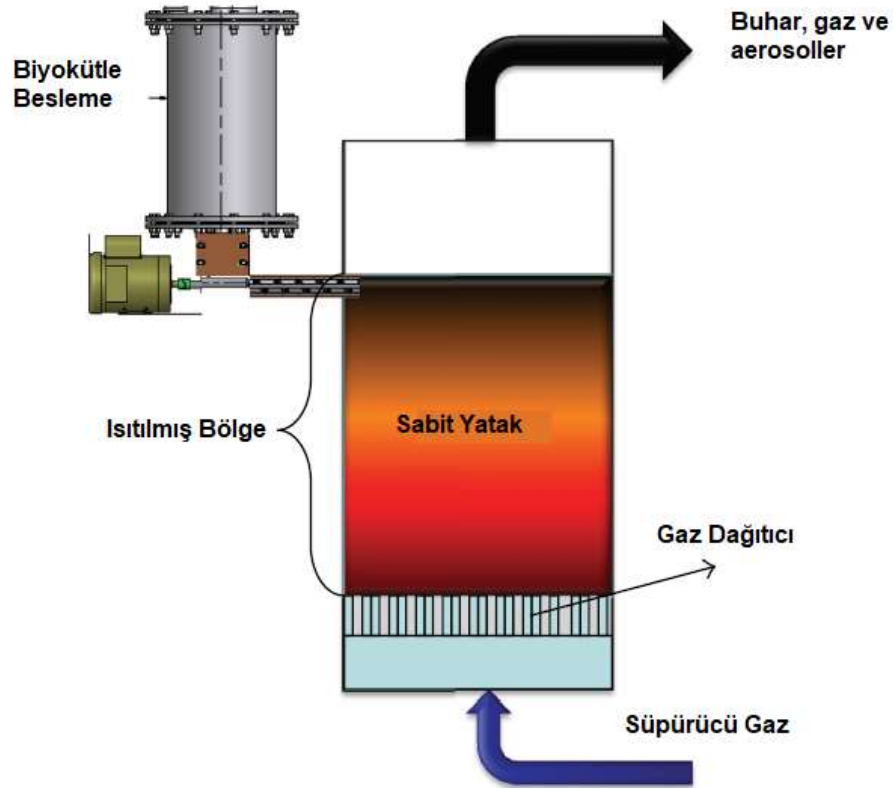
2.4.2. Piroliz Sistemleri

Pirolizin belki de bilinen en eski termokimyasal biyokütle dönüşüm yöntemi oluşu sebebiyle, kullanılan piroliz sistemlerinin uzun bir tarihsel gelişim sürecine sahip olduğu söylenebilir. Odun kömürü üretimi amacıyla kullanılan geleneksel piroliz sistemlerinden, ikincil yakıtlar ve kimya sanayi için ikincil ürünler üretmeye yönelik modern piroliz sistemlerine kadar kullanılan sistemlerde önemli gelişmeler gerçekleşmiştir.

Tablo 2.1. Piroliz prosesinin sınıflandırılması (Castells, 2005)

Piroliz Tipi	Katı Alıkonma Süresi (s)	Isınma Hızı (K/s)	Partikül Büyükliği (mm)	Sıcaklık (K)
Yavaş	450-550	0.1-1	5-50	550-950
Hızlı	0.5-10	10-200	<1	850-1250
Flaş	<0.5	>1000	<0.2	1050-1300

Piroliz sistemlerinin en basit yapıda olanları sabit yataklı piroliz sistemleridir. Bu sistemler odun kömürü üretimi amaçlarıyla kullanılan geleneksel yığın sistemlerinden, tarihsel gelişim süreci içerisinde toprak, beton veya metal hazneli retort fırınlarına varıncaya kadar çeşitli biçimlerde kullanılabilmektedir. Sabit yataklı piroliz sistemlerinde, atmosfere kapalı bir kap içerisine konulan biyokütle endirekt olarak ısıtılmak suretiyle piroliz buharları elde edilebilir. Sistemin ısı ihtiyacı da büyük ölçüde elde edilen piroliz buharlarından karşılanabilir. Basitçe yavaş piroliz ile karbonize ürün elde etmek üzere tercih edilen sabit yataklı piroliz sistemleri kesikli veya yarı sürekli olarak işletilebilen sistemler olup, modern bir sabit yataklı piroliz sisteminin yapısı Şekil 2.4’de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere amaca bağlı olarak bir süpürücü gaz kullanılabilmesi söz konusu olabilir. Şayet birincil piroliz ürünlerinin değerlendirilmesine yönelik bir operasyon gerçekleştirilmesi söz konusuysa ikincil piroliz ürünlerinin oluşmasına mani olmak üzere bir süpürücü gaz kullanılması mantıklıdır. Öte yandan odun kömürü üretiminde olduğu gibi sadece karbonize ürün elde edilmesi amaçlandığında, bir süpürücü gazın kullanımı gereksizdir.



Şekil 2.4. Sabit yataklı piroliz sistemi (Verma vd., 2012’den uyarlanmıştır)

Günümüzde ligno-selülozik biyokütleden ikincil yakıtlar ve çeşitli kimyasalların üretimi amacıyla tercih edilen ve ekseriyetle sürekli rejimde çalışmaya uygun piroliz sistemleri içerisinde akışkan yataklı, ergitmeli (ablativ), döner koni, püskürtmeli ve auger (vida) piroliz reaktörleri öne çıkmaktadır. Söz konusu sistemler araştırmalara yoğun olarak konu edilmekle birlikte, bu sistemlerin endüstriyel ölçekte sınırlı bir kullanımı da mevcuttur. Hali hazırda kabarcıklı akışkan yataklı reaktör (Dynamotive), sirkülasyonlu akışkan yataklı reaktör (Ensyn ve Fortum), konik püskürtmeli yatak reaktör (BTG), döner konik reaktör (BTG), auger reaktör (Karlsruhe ve Arbitech ile birlikte Lurgi) endüstriyel ölçekte sıvı yakıt üretimi için kullanılmaktadır (Qureshi vd., 2018).

Ligno-selülozik biyokütleden sıvı piroliz ürünü üretimi amacıyla yaygın olarak kullanılan ve araştırılan modern piroliz sistemleri şematik olarak Şekil 2.5’de gösterilmiş olup bu sistemler hakkında bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

Kabarcıklı Akışkan Yataklı Reaktör: Diğer piroliz reaktörleri ile kıyaslandığında, akışkan yataklı reaktörlerin yapımı ve tasarımı daha basittir. Gaz katı temasının iyi olması ve ısı transferinin mükemmel özelliklere sahip olması, sıcaklık kontrolü ve ısı depolama kapasitesinin daha iyi olması gibi pek çok avantaja sahiptir. Akışkan yatak pirolizinde kuru biyokütle miktarına göre % 60-75 oranında yüksek sıvı ürün verimi elde edilebilir. Biyokütle parçacık boyutları ise 2 mm’den büyük olduğunda, biyokütle ısıtma hızlarının artırılması gerekir (Tophanecioğlu, 2009).

Dolaşımli Akışkan Yatak Reaktörü: Dolaşımli akışkan yatak piroliz reaktörleri, kabarcıklı piroliz reaktörleri ile benzer özelliklere sahip olmasına rağmen, kömür ve buharın alıkonma süreleri daha kısadır. Bu reaktörlerde daha yüksek gaz hızları nedeniyle, buhar ve kömür daha hızlı oluşur. Bu nedenle biyo-yagdaki kömür içeriği artmaktadır. Dolaşımli akışkan yatak piroliz reaktöründe iyi gaz-katı teması sağlanmazsa akışkan yatağı akışkanlaştırma problemleri ile de karşılaşılabilir. Bu dezavantajlarından dolayı dolaşımli akışkan yataklar daha az kullanılmaktadır (Sadaka ve Boateng 2009; Dhyani ve Baskar, 2017).

Ergiten (Ablative) Piroliz Reaktörü: Diğer hızlı piroliz reaktörlerine göre ablative piroliz birçok farklılıklara sahiptir. Diğer piroliz reaktörlerinde ısı transferi oldukça önemli bir parametre olduğu için parçacık boyutu oldukça küçük olmalıdır. Fakat Ergiten piroliz reaktörlerde, piroliz basınç altında gerçekleşmektedir. Bu nedenle ısı, basınç altında tutulan biyokütleye aktarılmaktadır. Reaksiyon basınç altında olduğundan, sıvı-buhar

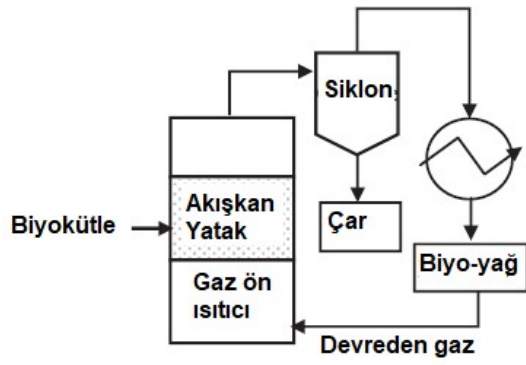
karışımındaki biyo-yağ biyokütlenin mekanik olarak hareketini kolaylaştırmaktadır. Reaksiyon hızını etkileyen parametreler ise basınç, biyokütlenin besleme hızı, ısı değiştirici yüzeyi ve reaktör yüzey sıcaklığıdır (Bridgwater, 2006).

Döner Konik Reaktör: Twente Üniversitesi tarafından geliştirilen döner konik reaktörde, gaz-katı teması döner bir koni ile sağlanmaktadır. Oda sıcaklığındaki biyokütle ve sıcak kum parçacıkları koninin alt kısmına yakın bir yerde karıştırılır ve koninin dönme hareketi ile yukarıya taşınır. Bu tarz reaktörlerde ısıtmanın hızlı olması ve gazların alıkonma sürelerinin kısa olması gerekir. Basıncın, atmosfer seviyesinin üstünde olduğu reaktörde sürüklenen parçacıklar elektrik enerjisiyle 1000 °C sıcaklığa ısıtılan siklon duvarına doğru santrifüjlenir (Sadaka ve Boateng, 2009).

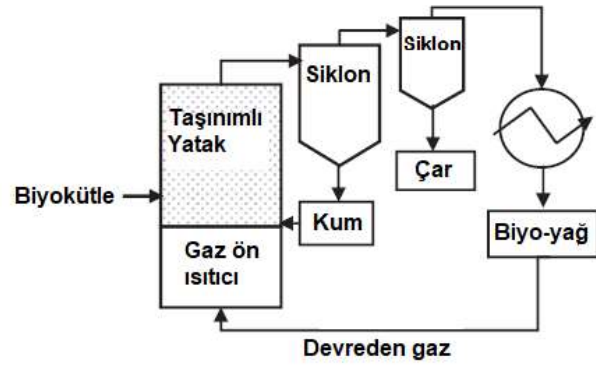
Auger Piroliz Reaktörü: Bu reaktör tipi basitçe silindirik bir boru içersine yerleştirilmiş olan bir sonsuz vida konveyörden ibaret olup, biyokütle reaktörün bir ucundan diğerine doğru dönem vida yardımıyla taşınırken uygulanan endirekt ısıtmayla piroliz işlemi 400-800 °C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Vidanın dönüş hızına da bağlı olarak yeterli bir süre alıkonulan materyal meydana gelen buharlaşma ve parçalanma olayları nedeniyle bir gaz ürüne ve bir katı ürüne dönüşür. Gazların reaktör dışına alınarak kondense edilmesiyle bir biyoyağın elde edilmesi sağlanır (Mohan vd., 2006).

2.4.3. Ligno-Selülozik Biyokütle Piroliz Mekanizmaları

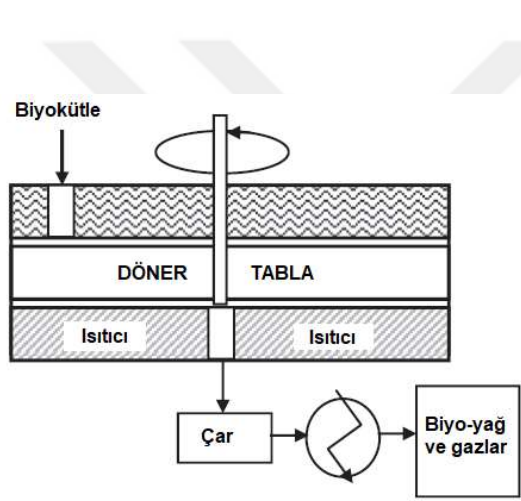
Kan vd. (2016) yazdıkları bir derleme makalesinde, biyokütle pirolizinin karmaşıklığının, biyokütle bileşenlerinin çeşitli reaksiyon mekanizmaları ve ısıl işlem koşullarına ve reaktör tasarımlarına kısmen bağlı olan çeşitli reaksiyonların hızları arasındaki farklılıktan kaynaklandığını ifade etmektedirler. Piroliz sırasında selüloz, hemiselülozlar ve lignin gibi odunsu biyokütlenin ana bileşenleri arasındaki etkileşimlerin varlığının, üç ayrı bileşenin termal davranışına dayanan biyokütle piroliz karakteristiklerinin tahmin edilmesini zorlaştırdığı (Caballero vd., 1997) belirtilmektedir. Örneğin, hemiselüloz ve lignin arasındaki etkileşim, lignin türevi fenollerin üretimini hızlandırırken hidrokarbonların oluşumunu engellediği (Wang vd., 2011), öte yandan ligninin selülozdan



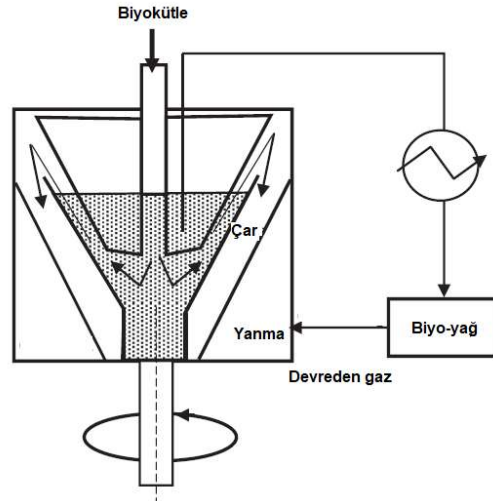
(a)



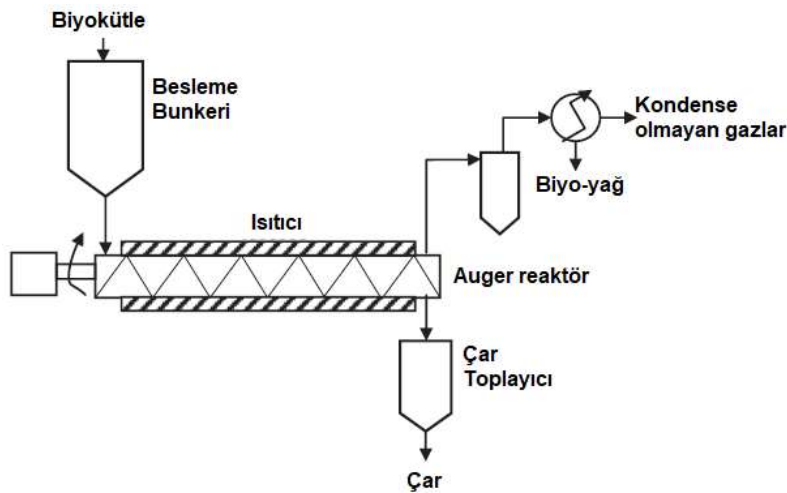
(b)



(c)



(d)



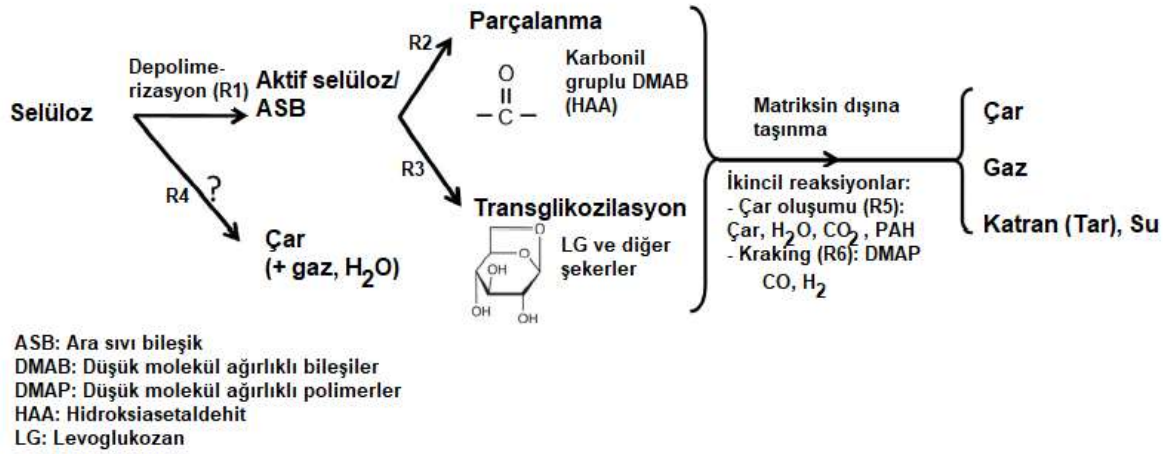
(e)

Şekil 2.5. Yaygın olarak kullanılan piroliz reaktörleri (a) kabarcıklı akışkan yatak, (b) Dolaşımli akışkan yatak (c) ergitmeli (ablative) reaktör, (d) konik reaktör, (e) vida (auger) reaktör (Dhyani ve Bhaskar, 2017'den uyarlanmıştır)

oluşan levoglukoza'nın polimerleşmesini engellediğinden, biyoçar oluşumunu azalttığı ve selüloz-hemiselüloz etkileşiminin ise piroliz ürünlerinin oluşumu ve dağılımı üzerinde daha düşük bir etkiye sahip olduğu (Hosoya vd., 2007) yönünde değerlendirmeler yapmışlardır.

Ligno-selülozik biyokütle piroliz mekanizmasının incelenmesine yönelik olarak pek çok çalışma yapılmış olup, mekanizmanın anlaşılabilmesi için, yukarıda bahsedilen etkileşimlere rağmen, öncelikle biyokütletli oluşturan temel bileşenler olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin bireysel olarak pirolizi sırasında meydana gelen değişimlerin incelendiği görülmektedir. Bu konuda yapılan çalışmaların derlenmesi sonucu, ligno-selülozik biyokütlenin temel bileşenlerinin piroliz mekanizmalarına ilişkin nihai sonuçların ortaya konulduğu bazı çalışmalar mevcuttur. Bu bölümde bu çalışmalardan derlenen selüloz, hemiselüloz ve lignin piroliz mekanizmalarına ilişkin sonuçlar verilecektir.

Anca-Couce (2016) yaptığı bir çalışmada, bitokütle bileşenlerinin piroliz mekanizmalarını derleyerek, en muhtemel mekanizmaları ortaya koymuştur. Selülozun pirolizine ilişkin daha önce yapılmış çalışmalardan yola çıkarak (Kilzer ve Broido, 1965; Shafizadeh, 1982; Banyasz, 2001; Mamleev vd., 2009) Şekil 2.6'daki piroliz mekanizmasını önermiştir. Şemaya göre selüloz pirolizi iki aşamalı bir süreç olarak düşünülebilir. Birincil piroliz sırasında, depolimerizasyon (R1) ve bir ara sıvı bileşiğin (aktif selüloz) oluşmasından sonra özellikle hızlı piroliz şartlarında ani bir şekilde parçalanmayla (R2) çoğunlukla düşük molekül ağırlıklı bileşikler (DMAB) ve transglikozilasyon ile esasen levoglukoza (LG) (R3) üreten bir yarışma durumu oluşur. LG, sadece LG uçlarından değil, indirgeyici olmayan uçlardan da toplu reaksiyonlarla oluşur. DMAB oluşumu, daha yüksek sıcaklıklarda tercih edilir ve bu heterosiklik reaksiyonlar, inorganik bileşenlerin katalitik etkisi ile önemli bir hal alabilir. Birincil piroliz reaksiyonlarının kinetiği, düşük ısıtma hızlarında bu reaksiyonların birinci mertebeden olduğu kabul edilerek modellenebilir. Yüksek ısıtma hızlarında durum bundan farklı olup, büyük olasılıkla düşük ısıtma hızlarındaki iki reaksiyonun (R2 ve R3) birleştiği düşünülmelidir. Birincil piroliz ürünleri, yoğunlaştırılmış fazda veya selülozik matrisin dışında ikincil reaksiyonlara da uğrayabilir. Çar, pirolizin ikincil bir ürünüdür ve R4 reaksiyonu yoluyla doğrudan üretimi oldukça tartışmalıdır. Çar oluşumu sırasında takip edilen (R5) reaksiyon yolları hala belirsizdir. Ancak çar oluşumu, H₂O, CO₂ ve uçucu poliaromatik hidrokarbonların (PAH) oluşumu ile ilişkilidir. İkincil bağlanma, düşük sıcaklıklarda tercih edilir ve uçucuların artan alıkonma süresi, basınç ve inorganik

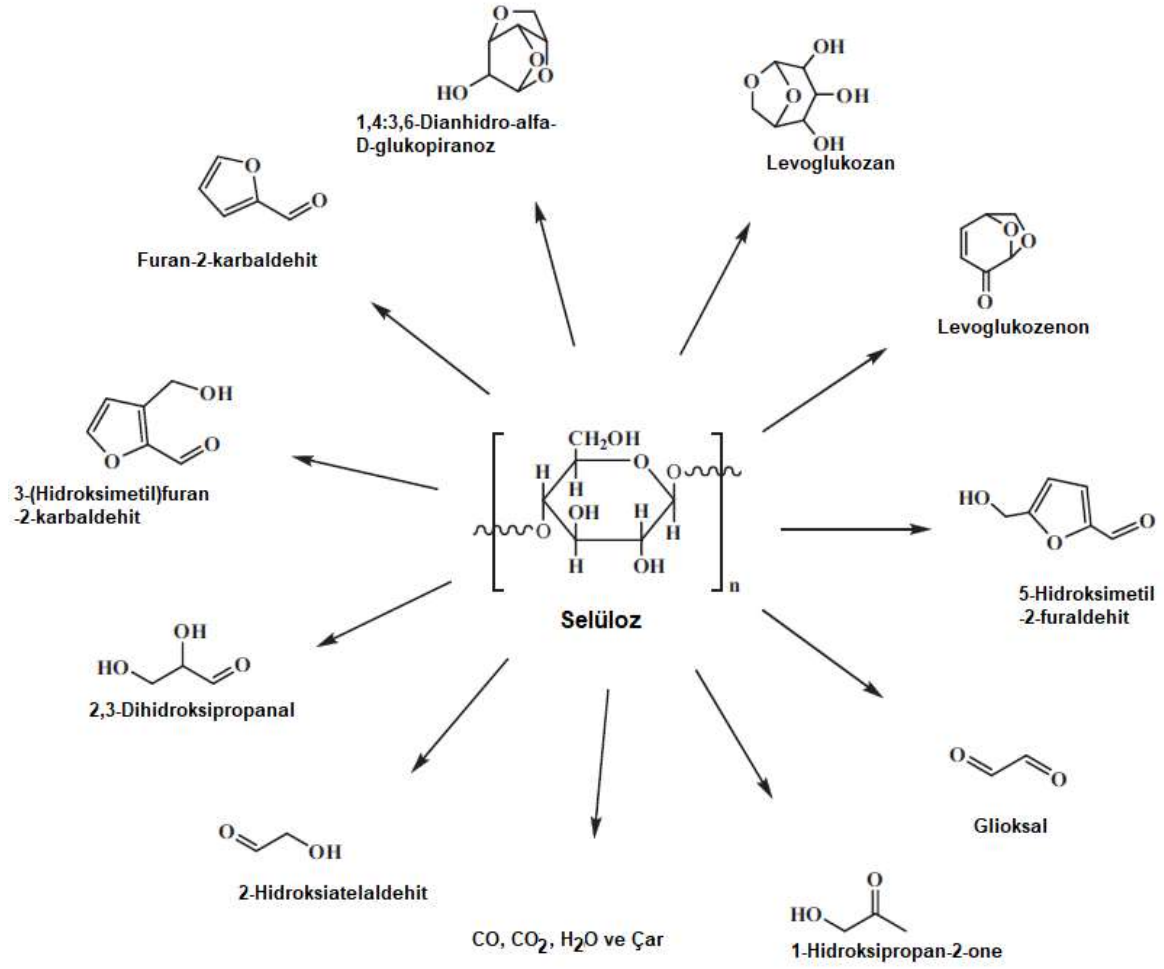


Şekil 2.6. Literatürde mevcut bilgileri özetleyen selüloz piroliz şeması (Anca-Couce, 2016'dan uyarlanmıştır).

maddelerin varlığı ile artar. Uçucu bileşenlerin (R6) parçalanması, selülozik matrisin içinde (heterojen olarak) veya dışında (homojen olarak) gerçekleşebilir. Esasen CO oluşumunu sağlayan gaz fazdaki homojen katran parçalanması, 500 °C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda söz konusudur (Anca-Couce, 2016).

Kanaujia vd. (2014) ligno-selülozik biyokütledeki selülozon pirolizi sonucu oluşması muhtemel ürünleri Şekil 2.7'deki gibi şematize etmişlerdir. Görüldüğü gibi başta pirolitik şekerler ve aldehit türevleri, piroliz buharlarının kondense edilmesi sonucunda sıvı ürüne geçebilecek bileşiklerdir.

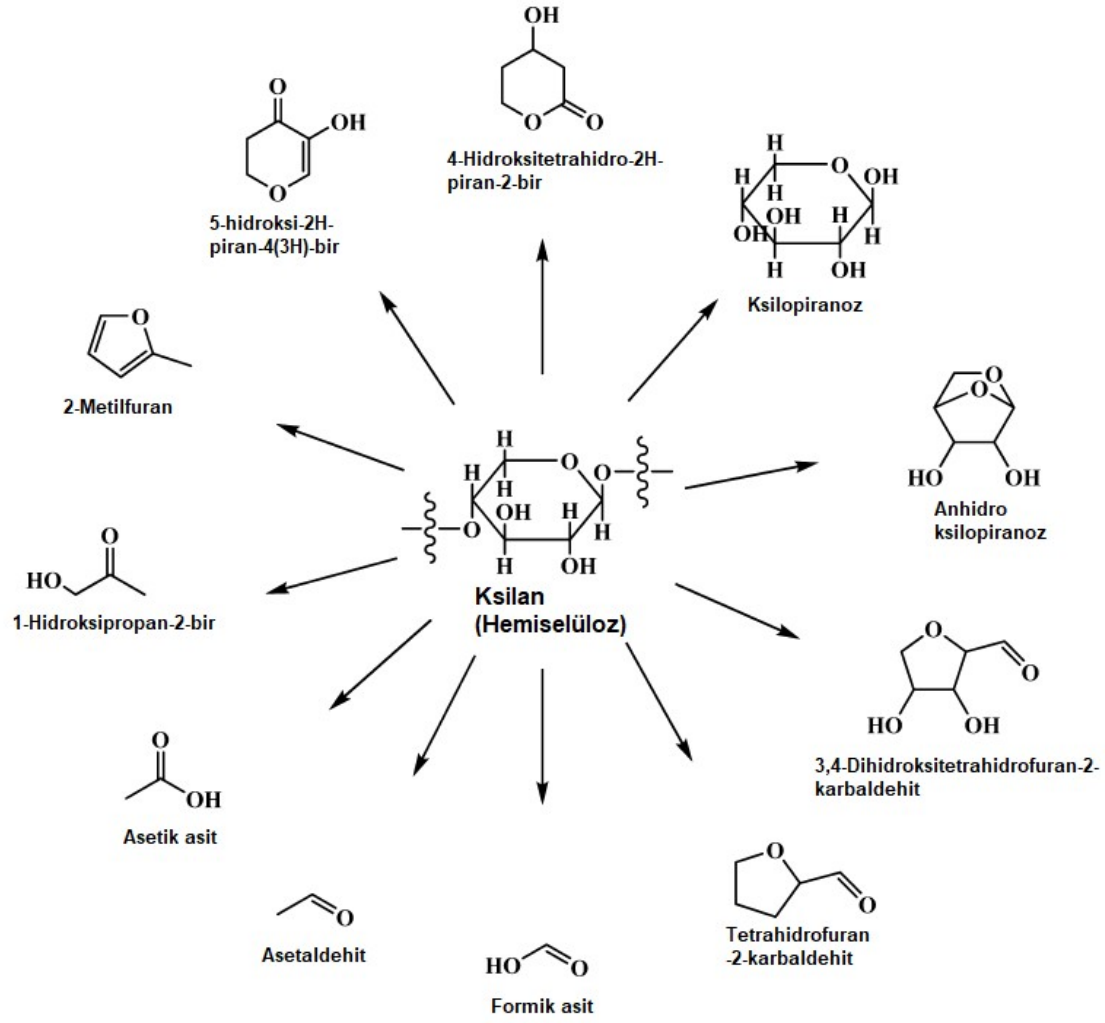
Ligno-selülozik biyokütlenin ikinci önemli bileşeni olan hemiselülozun piroliz mekanizmasını incelemek üzere ksilozun bir düz zincirli polimeri olan ve ticari olarak temin edilebilen ksilan pirolizi incelenmiştir. Daha önce ligninin yapısından bahsedilirken ifade edildiği üzere odunsu kütlelerdeki hemiselüloz için ksilanın iyi bir model materyal olduğu ifade edilebilir. Yapılan çalışmalarda selüloz ve hemiselüloz pirolizinde büyük benzerlikler olmakla birlikte bazı önemli farklılıkların da ortaya konulduğu belirtilmektedir (Shafizadeh vd., 1972). Hemiselüloz pirolizinin, selüloza göre daha düşük sıcaklıklarda başladığı ve daha fazla çar elde edilirken daha az pirolitik şeker elde edildiği belirtilmektedir (Shafizadeh vd., 1972; Orfao vd., 1999; Anca-Couce, 2016). Hemiselülozun pirolizi sonucu meydana gelen ürünler Şekil 2.8'de şematik olarak verilmiştir. Oluşan ürünlerin, selüloz pirolizinde oluşan ürünlerin ksilandan türemiş benzer yapılar olduğu söylenebilir. Önemli bir husus ksilanın



Şekil 2.7. Selülozun piroliz ürünleri (Kanauija vd., 2014'den uyarlanmıştır)

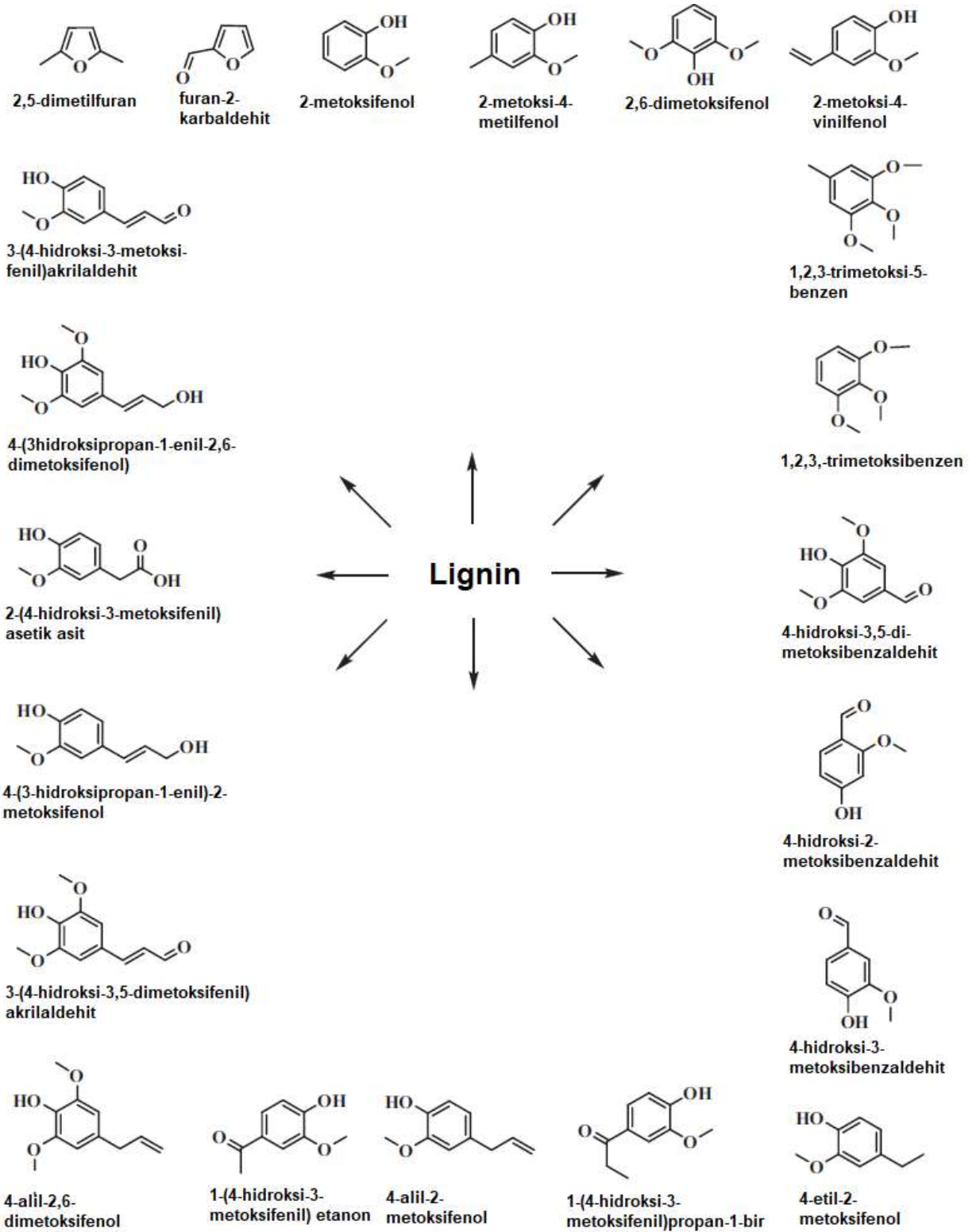
parçalanması sonucu oluşan ksilopiranozların da parçalanarak küçük moleküllu karboksilik asitleri oluşturma durumudur.

Daha önce ifade edildiği gibi lignin, ligno-selülozik biyokütledeki diğer polimerik yapılarla karşılaştırıldığında daha kompleks bir yapıya sahiptir. Ligninin pirolizi birkaç kademede gerçekleşir ve bozunması daha geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelir (Orfao vd., 1999; Collard ve Blin, 2014). 160-190 °C'de ligninin yumuşamasından sonra 200 °C civarında dehidrasyon reaksiyonları gerçekleşir. α- ve β-aril-alkil eter bağlarının kırılması 150 ile 300 °C sıcaklıkları arasında meydana gelir. Alifatik yan zincirlerin bölünmesi ise yaklaşık 300 °C'de gerçekleşir. Yaklaşık 370-400 °C 'de C-C bağlarının kırılması gerçekleşir. Metoksil gruplarının ayrılması kayın gibi sert odun lignini için 310 °C'de, çam gibi yumuşak odun lignini için yaklaşık 340 °C'de gerçekleşir (Zhou vd., 2014).



Şekil 2.8. Hemiselülozdan elde edilen ana pirolitik bileşenler (Kanauija vd., 2014'den uyarlanmıştır)

Ligninin pirolizi ile, fenolikler, su buharı, karboniller, alkoller ve kondense olmayan CO, CO₂ ve CH₄ gibi gaz ürünler oluşur. Fenolikler, lignin pirolizinden kaynaklanan uçucu ürünlerin en belirgin grubudur. CH₄ ve metanol de lignin pirolizinde oluşan karakteristik ürünlerdir ve metoksil gruplarının parçalanması nedeniyle yüksek miktarlarda üretilir (Jakab vd., 1995). Şiringil birimlerindeki ekstra metoksi grubu, yumuşak odundan daha fazla karbonizasyona yol açarak CO₂, CH₄ ve çar verimini artırır (Asmadi vd., 2011). Ligno-selülozik biyokütledeki K gibi inorganik bileşenlerin varlığı, holoselüloz (selüloz+hemiselüloz) pirolizine benzer şekilde ürün bileşimini etkileyen ve kütle kaybını hızlandıran bir biçimde lignin pirolizini katalize eder (Di Blasi vd., 2009). Ligninin pirolizi sonucu oluşması muhtemel piroliz ürünlerinin gösterildiği şema ise Şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9. Ligninin pirolitik parçalanma ürünleri (Kanauija vd., 2014'den uyarlanmıştır)

2.4.4. Lignoselülozik Biyokütlenin Piroliz Ürünleri

Piroliz operasyonlarında elde edilen ürünler kullanılan ligno-selülozik biyokütlenin türüne, piroliz yöntemine, kullanılan sisteme ve işlem şartlarına bağlı olarak önemli karakteristik farklılıklar gösterebilir. Ancak tüm piroliz operasyonlarında fiziksel hal itibarıyla üç temel ürün elde edilmesi mümkün olup, bunlar piroliz sonrası uçucu bileşenlerin uzaklaşması ve bazı ikincil reaksiyonlarla gerçekleşen karbonizasyon olayları nedeniyle büyük ölçüde karbondan oluşan bir katı ürün (çar), piroliz buharlarının yoğunlaştırılmasıyla oluşan ve oldukça kompleks yapıya sahip olan sıvı ürün (biyo-yag) ve son olarak yoğunlaştırma işlemi sırasında düşük kaynama sıcaklığı nedeniyle yoğunlaşmayan küçük moleküllü gaz bileşenlerden oluşan gaz üründür. Odun kömürü üretimi gibi geleneksel ve ilkel piroliz işlemlerinde çoğunlukla bir yoğunlaşma işlemi de uygulanmadığından çar ve piroliz buharlarından ibaret olan ürünler elde edilirken, modern piroliz uygulamalarında her üç ürünün de elde edilmesi söz konusudur.

Biyo-yag: Şayet biyo-yag üretilmesi istenen esas ürünse, sıvı ürün verimini maksimize etmek üzere hızlı veya flaş piroliz yöntemleri tercih edilir. Hızlı pirolizde yüksek sıvı ürün verimi elde etmek için orta piroliz sıcaklıklarında (450-650 °C), 2 mm'den küçük partikül büyüklüklerinde, yüksek ısıtma hızlarında, kısa buhar alıkonma sürelerinde ve piroliz buharlarının ikincil reaksiyonların oluşmasına izin verilmeden hızlı bir şekilde kondense edildiği şartlarda bir piroliz prosesinin uygulanması gerekir. Ayrıca, oluşan birincil çarın, birincil reaksiyonlarla oluşan piroliz buharları üzerine katalitik bir etki oluşturarak ikincil çar, gaz ve su buharı oluşturmalarını önlemek üzere hızla uzaklaştırılması da genel bir ihtiyaç olarak görülmektedir (Bridgwater, 1999).

Biyo-yag ayrıca piroliz yağı, piroliz sıvısı, piroliz katranı, biyo ham yağ, odun sıvısı, odun yağı veya odun distilatı olarak da adlandırılır. Biyo-yag, önemli miktarda suyun yanı sıra asitler, alkoller, ketonlar, aldehytler, fenoller, eterler, esterler, şekerler, furanlar, alkenler, azotlu bileşikler ve bir miktar katı partikül de içerebilen koyu kahverengi ve akıcı bir organik sıvı karışımıdır. Biyo-yagların nihai su içeriği, kullanılan biyokütlenin başlangıç nem içeriğine ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak piroliz sırasında çeşitli reaksiyonlarla oluşan suya bağlıdır. Molekül ağırlığı oldukça yüksek olan pirolitik ligninin varlığında biyo-yagdaki bazı bileşenlerin güvenilir bir biçimde tanımlanması oldukça güçtür. Piroliz yağının üst ısı değeri 15-20 MJ/kg civarında olup bu değer konvansiyonel petrol türevi yakıtların yarısı kadardır. Bunun nedenlerinden biri biyo-yagın oksijen içeriğinin yüksek oluşudur.

Yüksek oksijen içeriğinin yanı sıra diğer istenmeyen karakteristiklerinden biri karboksilik asitlerin varlığı nedeniyle 2-3,7 civarında olan düşük pH değeridir. Bu özellikleri nedeniyle pek çok yapı için potansiyel olarak koroziftir ve depolanması sırasında polimerizasyon, eterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarıyla büyük moleküller oluşturan kimyasal reaksiyonların meydana gelebilmesi ve % 0,01-1 civarında katı maddenin biyo-yag tarafından alıkonması gibi nedenlerden dolayı yüksek kararsızlığa sahiptir (Kan vd., 2016).

Piroliz sıvı ürünü biyo-yag içerisinde bulunan bileşenlerin miktar ve çeşitliliği büyük ölçüde kullanılan biyokütle türüne, piroliz şartlarına ve sistemine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Sıvı üründe bulunan bileşenleri farklı sınıflara ayırarak kategorize etmek mümkündür. Bu sınıflandırmalardan biri ve her bir sınıfın biyoyag içerisinde bulunan miktarları Tablo 2.2'deki gibi verilmektedir.

Biyo-çar: Odun kömürü olarak da adlandırılan biyo-çar, dönüşmemiş organik katıları ve biyokütle bileşenlerinin kısmi veya tam bozunmasından elde edilen karbonlu artıkları ve mineral yapılarını içeren ana katı üründür. Çarların fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri kullanılan biyokütlenin tipine ve piroliz operasyon şartlarına bağlıdır. 300-800 °C aralığında yürütülen yavaş piroliz operasyonlarında biyoyag veriminin azalmasıyla, çar veriminin yüksek olduğu bir durum ortaya çıkar. Yüksek üst ısı değer, çarları kömürün yerine kullanılmak üzere bazı yakıt uygulamalarında tercih edilebilir yapar. Ayrıca piroliz sırasında çarın oluşan mikroskobik yüzey yapısı, özellikle fiziksel veya kimyasal olarak aktive

Tablo 2.2. Biyo-yagda bulunan bileşiklerin sınıflandırılması (de Wild, 2011'den uyarlanmıştır)

Bileşik Sınıfları	Bileşim Aralığı (Biyo-yag organik kısmının Ağ. %'si)
C ₁ bileşikler (formik asit, metanol, formaldehit)	5-10
C ₂ -C ₄ (lineer hidroksil ve okso süstitüe aldehit ve ketonlar)	15-30
C ₅ -C ₆ (Hidroksil, hidroksimetil ve/veya okso süstitüe furanlar, furanonlar, piranollar)	10-20
C ₆ (Anhidroşekerler dahil anhidro-oligosakkaritler)	6-10
Suda çözünebilir oligomerik ve belirsiz kompozisyon polimerik karbonhidrat fragmanları	5-10
Monomerik metoksil ikameli fenoller	6-15
Pirolitik lignin	15-30

edildikten sonra organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonu ve filtrasyonu için kullanılmaları açısından bir potansiyel kazandırmaktadır (Goyal vd., 2008; Kan vd., 2016).

Biyo-çarlar yapılarında bir dizi bitki besin maddelerinin bulunmasının bir sonucu olarak, toprak ıslahında kullanılabilir olmaları nedeniyle de önemlidirler. Biyo-çarın toprak ıslahında kullanımı atmosferik karbonu da azaltan bir etki oluşturabilir. Biyo-çarın yapısında bulunan makro ve mikro besin maddelerinin tür ve miktarları, esas olarak biyokütle tipi ve piroliz koşullarına bağlı olarak geniş bir aralıkta değişmektedir. Piroliz sıcaklığındaki artış, daha yüksek sıcaklıklarda biyokütle ağırlık kaybının yüksek oluşuna bağlı olarak çardaki besin elementlerinin konsantrasyonlarının artışıyla sonuçlanmaktadır (Goyal vd., 2008; Kan vd., 2016).

Piroliz Gazı: Ligno-selülozik biyokütle pirolizi sırasında elde edilen kondense olmayan gaz, karbon dioksit, karbon monoksit, hidrojen, metan, etan ve etilen gibi düşük karbon sayılı hidrokarbonların yanı sıra az miktarlarda propan, amonyak, azot oksitler, kükürt oksitler ve düşük karbonlu alkoller içerebilir. Pirolitik gazın tipik üst ısı değeri bileşimine bağlı olarak 10 ile 20 MJ/Nm³ arasında değişebilir. Biyokütle pirolizinin birincil ürünü olan CO₂ ve CO, esasen karbonil (C=O) ve karboksil (COO) gruplarının reforming ve bozunması sonucu oluşurlar. H₂, yüksek sıcaklıklarda C-H ve aromatik C=C gruplarının reformingi ve ikincil bozunması sonucu oluşurken, CH₄ başta olmak üzere hafif hidrokarbonlar, zayıf bağlı metoksi (-O-CH₃) ve metilen (-CH₂-) gruplarının bozunmasının yanı sıra oksijenli bileşiklerin ikincil bozunması sonucu oluşur.

Piroliz gazının, ısı veya elektrik üretmek için doğrudan kullanım, hem direkt hem de kömür ile birlikte yakma, metan ve hidrojen gibi bireysel gaz bileşenlerin üretilmesi veya sentez yoluyla sıvı biyoyakıtların üretilmesi gibi çok sayıda uygulamada kullanılabilme potansiyeli vardır. Bazı uygulamalarda, sıcak pirolitik gaz inört süpürücü gazın ön ısıtılması amacıyla kullanılabilir veya taşıyıcı gaz olarak piroliz reaktörüne geri beslenebilir (Kan vd., 2016).

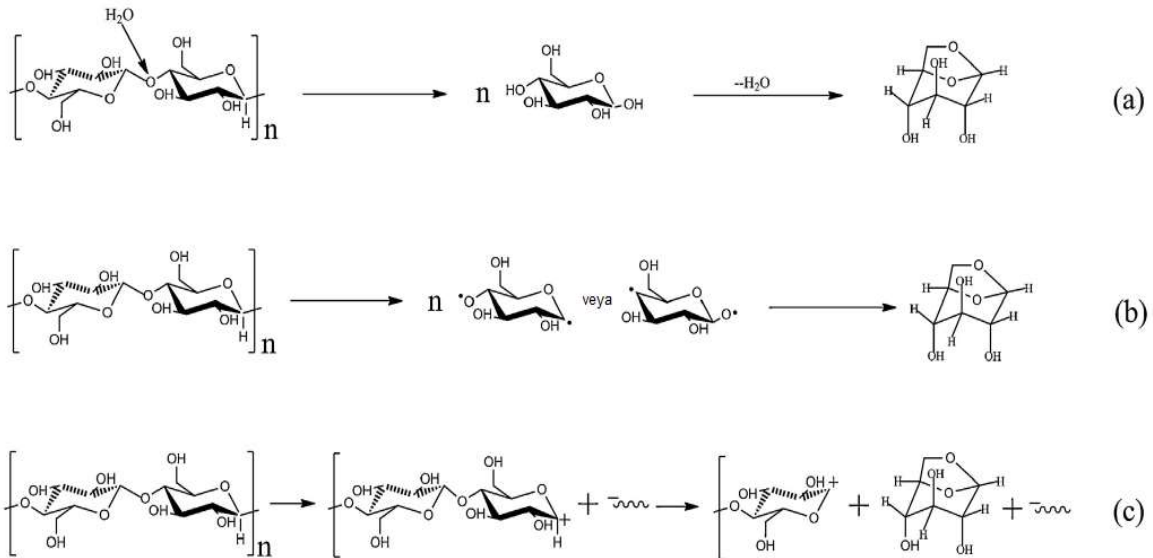
2.5. Levoglukoza Hakkında Bilgi

Daha önceki bölümlerde, levoglukoza'nın ligno-selülozik biyokütlenin temel bileşeni olan selülozun ısı bozunması sonucu oluşan bir anhidro şeker olduğu ifade edilmişti. Proje konusunun ligno-selülozik biyokütlenin pirolizi sırasında oluşan pirolitik şekerlerin

üretimine yönelik yeni bir piroliz sistemi geliştirilmesi ve pirolitik şekerlerden de alkol üretimi hedeflerini taşıyor olması nedeniyle levoglukoza hakkında daha detaylı bilgi verilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Levoglukoza (1,6 anhidro-β-D-glukopiranoz), biyokütledaki selülozun temel dönüşümü sonucu oluşan bir anhidro şeker olup $C_6H_{10}O_5$ kapalı formülüne sahip, glukoz yapısından bir mol suyun dehidrasyonu sonucu oluşan bir maddedir. Erime ve kaynama sıcaklığı sırasıyla 183 ve 384 °C olan levoglukoza hidrolize uğratarak glukoz dönüşür.

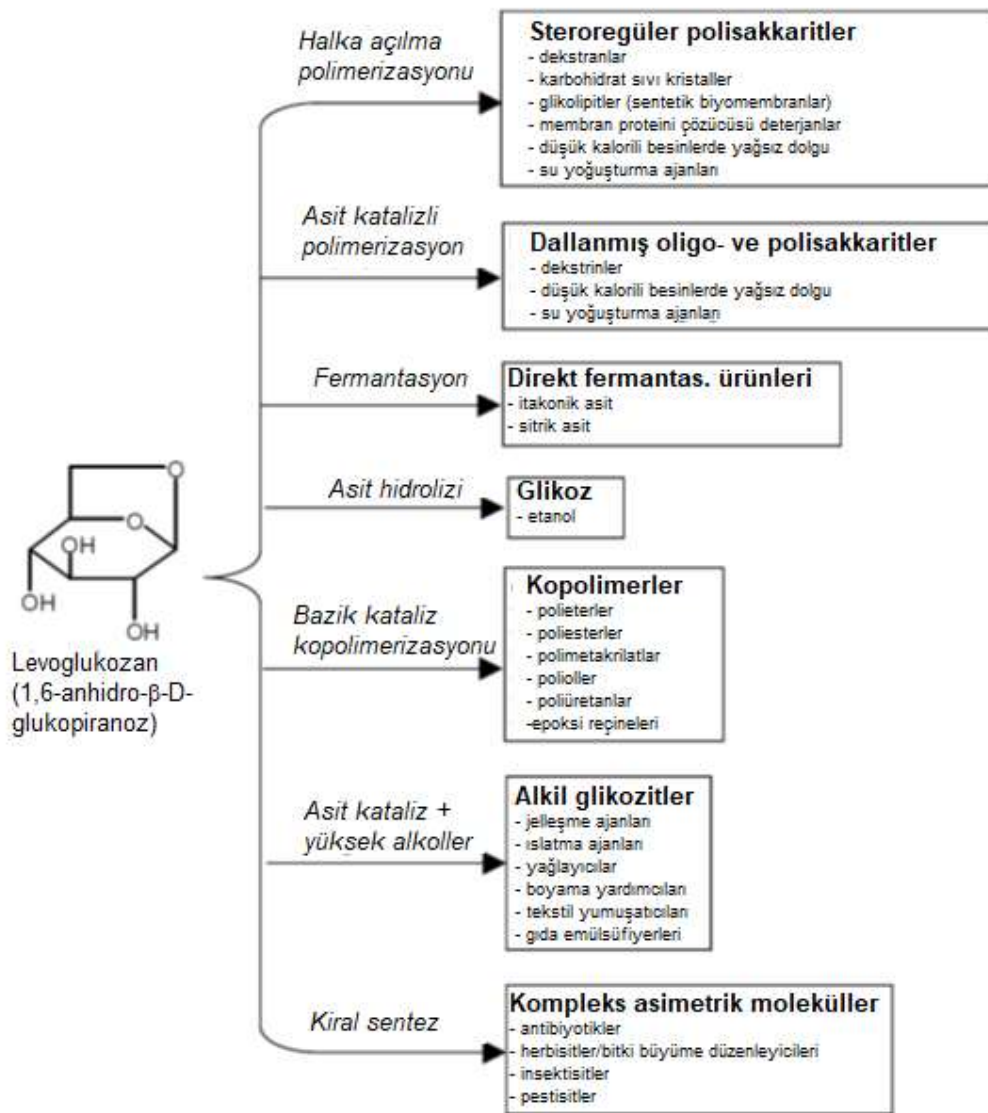
Selülozun ısı bozunması ile levoglukoza oluşumuna ilişkin farklı mekanizmalar önerilmektedir. En çok kabul gören üç mekanizma mevcut olup, bu mekanizmalar glukoz ara ürün mekanizması, serbest radikal mekanizması ve levoglukoza zincir sonu mekanizmalarıdır. Bu üç temel mekanizma şematik olarak Şekil 2.10’da görülmektedir (Zhang vd., 2013). Glukoz ara ürün mekanizmasında (a), selülozun ısı olarak önce glukoz birimlerine parçalandığı ardından da, glukozun dehidrasyonu ile levoglukoza birimlerinin oluştuğu varsayılır. Serbest radikal oluşum mekanizmasında ise (b), ısı etkiyle önce glukoz radikallerinin oluştuğu ve kararlı hale geçmek üzere bir dehidrasyon gerçekleştiği düşünülmektedir. Son mekanizmada (c), selüloz zincirlerinin sonunda yer alan glukoz birimlerinin ısı etkiyle ve bazı küçük moleküllerin de oluşumuyla aktif gruplara dönüştüğü ve ardından da glükozidik bağın kırılmasıyla aktif birimin ayrılarak levoglukoza



Şekil 2.10. Selüloz pirolizinden levoglukoza oluşumu için ana mekanizmalar (Zhang vd., 2013’den uyarlanmıştır)

molekülünü oluşturduğu düşünülmektedir. Zhang vd. (2013) yaptıkları araştırmada termodinamik açıdan meydana gelmesi en muhtemel mekanizmanın levoglukoza zincir sonu mekanizması olduğunu belirtmektedirler.

Levoglukoza'nın hidrolizle glukozla dönüştürüldükten sonra, fermantasyonla alkol üretimi amacıyla kullanımı mümkündür. Ancak bu uygulamanın dışında da levoglukoza'nın kullanılabileceği alanlar mevcut olup Şekil 2.11'de özetlenmiştir.



Şekil 2.11. Levoglukoza'nın kullanılabileceği çeşitli alanlar (Radlein, 2002: de Wild, 2011'den alınarak uyarlanmıştır)

2.6. Biyoetanol Hakkında Genel Bilgi

Biyoetanol bitkisel şekerlerin fermentasyonu sonucu üretilen bir yakıttır. Büyük ölçekli biyokütleden etanol üretim endüstrisinde genellikle şeker kamışı, şeker pancarı veya melas gibi şeker kaynakları ve mısır, buğday, arpa ve kasava gibi nişasta kaynakları kullanılır. Biyoetanol üretiminde sakaroz içeren kaynaklar, nişasta içeren kaynaklar ve lignoselülozik kaynaklar olmak üzere başlıca üç tip kaynak kullanılır. Biyoetanol üretiminde kullanılacak hammaddenin maliyeti, üretim maliyetinin yaklaşık 1/3'ü gibi ciddi bir kısmını oluşturur (Balat vd., 2008). Bu nedenle hammadde seçimi etanol biyoprosesi açısından oldukça önemlidir. Etanol, C_2H_5OH molekül formülüne sahip olup, oda sıcaklığında sıvıdır. Petrol ile karıştırıldığında oksijen sağlayıcı olarak görev yapmak suretiyle hava kirliliğini azaltır (Hansen vd., 2005). İçerdiği enerji miktarı ise petrolün içerdiğinin 2/3'ü kadardır. Her ülkenin biyoetanol üretiminde kullandığı hammadde farklıdır. Brezilya'da biyoetanol şeker kamışından üretilir ve saf olarak ya da benzin ile karıştırılarak (% 24 biyoetanol, % 76 benzin) gasohol adı verilen ürün halinde kullanılır (De Oliveira vd., 2005). Amerika Birleşik Devletlerin de biyoetanol miktarı E10 olarak bilinen düşük miktarlarda (hacimsel olarak % 10) benzine eklenmektedir. Ülkelere göre biyoetanol-benzin karışımları farklılık göstermektedir. Bunlar arasında Kanada (E10 ve E85), İsviçre (E5 ve E85), Hindistan (E5), Avustralya (E10), Thailand (E10), Çin (E10), Kolombiya (E10), Peru (E10), Paraguay (E7) ve Brezilya (E20 ve E25) bulunmaktadır (Balat vd., 2008). Biyoetanol ve benzinin kimyasal, fiziksel ve termal bazı özellikleri Tablo 2.3'de verilmiştir. Etil alkolün kullanıldığı hemen tüm alanlarda biyoetanolün kullanılması söz konusudur.

Dünya genelinde biyoetanol üretimini gerçekleştiren başlıca ülkeler ABD ve Brezilya olup küresel ölçekte biyoetanol üretim, ticaret ve fiyatının yıllara göre dağılımı Şekil 2.12'de gösterilmiştir.

Birçoğu atık durumunda olan lignoselülozik kaynakların biyoetanol üretiminde kullanılabilirliği ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Lignoselülozik materyallerin fermantasyon öncesinde bir takım ön işlemlere tabi tutulması gerekir. Mekanik (öğütme, ısıtma işlemi gibi), kimyasal (seyreltik ya da derişik asit, alkali, oksidatif, organik çözücü işlemleri), fizikokimyasal (sıcak su ekstraksiyonu, buharla patlatması, CO_2 ile muamele), biyolojik, hidroliz gibi olmak üzere çeşitli ön işlemler vardır (Taherzadeh ve Karimi, 2008;

Tablo 2.3. Biyoetanol ve benzinin kimyasal, fiziksel ve termal bazı özellikleri (Ma vd. 2009; Torres-Jimenez vd. 2011)

Kimyasal özellik	Biyoetanol	Benzin
Kimyasal formül	C ₂ H ₅ OH	(C ₄ -C ₁₂) _n
Moleküler ağırlığı (g/gmol)	46,1	114
Karbon (% ağırlık), C	52	85-88
Hidrojen (% ağırlık), H	13	15-12
Oksijen (% ağırlık), O	35	0
Fiziksel özellik		
Yoğunluk (kg/m ³)	0,789	0,739
Kaynama noktası (°C)	78,37	27-225
Suda çözünürlük (%)	100	<0,01
Viskozite (cp)	1.20	0,56
Termal özellik		
Özgül ısı (kcal/kg°C)	0.6	0.5
Tutuşma sıcaklığı (°C)	422	257
Yanma ısısı (j/g, 25 °C'de)	29676.7	47000
Donma noktası (°C)	-113	-40
Parlama noktası (°C)	14	-45

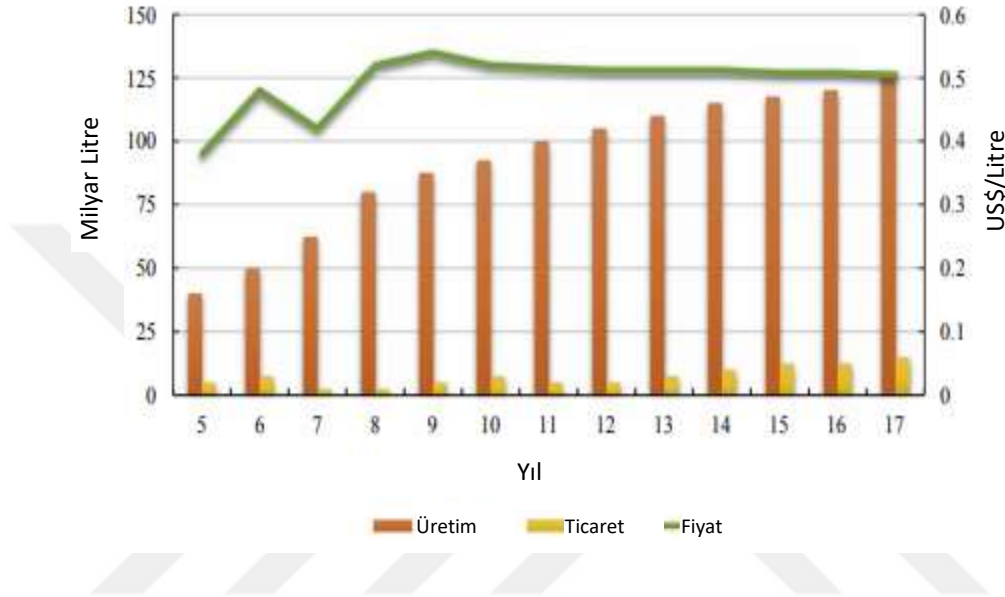
Zwart vd., 2006; García-Cubero vd., 2009; Balat, 2011). Bu ön işlemler lignoselülozik yapıdaki hemiselülozu ksiloza, selülozu glikoza dönüştürmek amacıyla yapılır. Lignin ise genellikle fenolik bileşiklere dönüştürülüp sonrasında detoksifikasyonla uzaklaştırılır. Böylece fermantasyon için şartlar oluşturmuş olur.

Biyoetanol üretiminde kullanılan *S. cerevisiae* ve *Zymomonas mobilis* türleri hammadde olarak heksozları kullanır ve pentozları metabolize edemezler. Bu mikroorganizmalar, anaerobik koşullarda Embden-Meyerhof yolağı ile glikozu etanole dönüştürürler. *Zymomonas mobilis* türleri bir mmol glukoz başına 1.9 mmol etanol üretebilmektedir (Kosaric ve Vardar-Sukan, 2001). Anaerobik koşullar altında etil alkol fermantasyonunda mikroorganizma glikozu biyoetanol ve karbondioksit'e dönüştürür. Şekil 2.13 glikoliz döngüsüyle etil alkol üretim mekanizmasını göstermektedir (Yiğitoğlu vd., 2012).

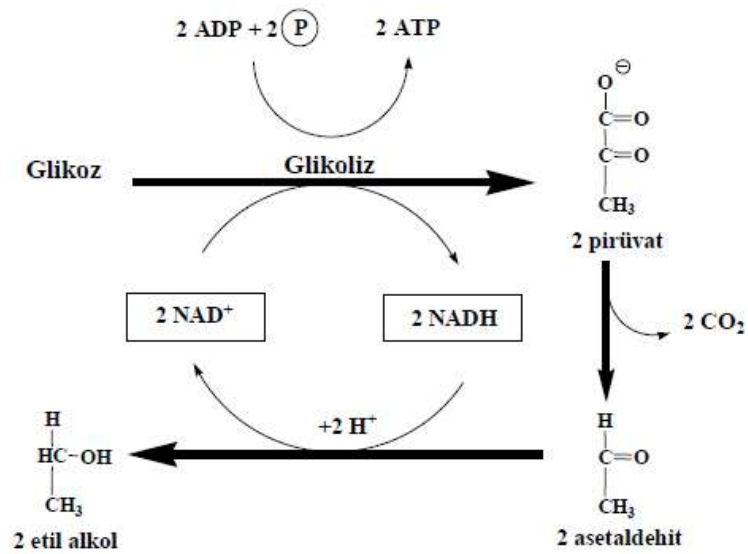
2.7. Lignoselülozik Biyokütleden Levoglukozan Üretimi ve Fermantasyonla Alkol Üretimi Konularında Yapılan Çalışmalar

Literatüre bakıldığında lignoselülozik biyokütle pirolizi konusunda çok sayıda çalışmanın yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmaları kullanılan biyokütle, kullanılan piroliz

sistemlerine, elde edilen ürünlere ve benzeri birçok ölçüte göre sınıflandırmak mümkündür. Ancak söz konusu çalışmalar içerisinde doğrudan levoglukozaan üretiminin amaçlandığı veya piroliz sıvı ürünündeki levoglukozaan değerlendirilmesine yönelik yapılmış çalışma sayısının sınırlı olduğu görülmektedir. Tez konusunun lignoselülozik biyokütle pirolizi



Şekil 2.12. Küresel ölçekte yıllara göre biyoetanol (Akram vd., 2018)



Şekil 2.13. Glikozun glikoliz döngüsüyle etanole dönüşüm mekanizması (Yığıtoğlu vd., 2012)

ile levoglukoza üretimi, kazanımı ve biyoetanol üretiminde kullanılması amaçlarını taşıyan çalışmalara yer verilmiştir. Ayrıca, çalışmaya konu edilen biyokütlenin MDF tozu olması nedeniyle, bu materyalin pirolizinin araştırıldığı çalışmalar hakkında da bilgiler verilmiştir.

Helle vd. (2007) odun pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerdeki pirolitik şekerlerin glukosa hidroliz kinetiğini incelemişlerdir. Odun piroliz yağında bulunan iki önemli anhidro şeker olan levoglukoza (1,6-anhidro-b-D-glukopiraoz) ve sellobiozanın (β -D-glukopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhidro-D-glukopiranoz) hidroliz kinetiğinin incelendiği çalışmada levoglukoza hidrolizinin aktivasyon enerjisi 114 kJ/mol olan birinci mertebe reaksiyon modeline uyduğu belirtilmektedir. Çalışmada sellobiozan hidrolizinin daha karmaşık bir mekanizmaya sahip olduğu, sellobiozanın önce % 44'lük kısmının β (1 $\rightarrow$ 4) glikozidik bağların hidrolizi ile levoglukoza ve glukosa dönüştüğünü, kalan kısmının ise 1,6 anhidro bağlarıyla sellobioza dönüştüğünü ifade etmektedirler. Her iki reaksiyonun da sellobiozana göre birinci mertebeden olduğu ve aktivasyon enerjisinin 99 kJ/mol olarak belirlendiği ifade edilmektedir. Başlangıçta ortamda bulunan levoglukoza, sellobiozanın bozunmasıyla oluşan levoglukoza ve sellobiozun da nihai olarak glukosa dönüştüğü ifade edilmektedir.

Lignoselülozik materyallerin pirolizi sırasında elde edilen sıvı piroliz ürününde önemli miktarlarda bulunabilen levoglukoza oluşumu konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Selülozun piroliziyle levoglukoza oluşum mekanizmasının açıklanmasına yönelik olarak yapılan çalışmalardan birinde, piroliz sırasında oluşan levoglukoza hem buharlaştığı hem de bir polimerizasyona uğradığı ifade edilmektedir. Çalışmada polimerleşen levoglukoza piroliz bölgesinde tutularak düşük molekül ağırlıklı ürünlere ve katı çara dehidre olduğu, buharlaşan levoglukoza ise yüksek sıcaklık bölgesinden kaçtığı ifade edilmektedir. Polimerizasyon sırasında meydana gelen oligosakkaritlerin eş zamanlı olarak iki farklı reaksiyon yoluyla doğrudan düşük molekül ağırlıklı su, CO₂, 5-HMF, furan ve asetik aside ayrışırken, polisakkaritlere ve sonunda çar ve düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlere dönüştüğü ifade edilmektedir. Söz konusu bu çalışmada deneysel gözlemlere ve nicel ölçümlere dayalı olarak ara bir ürün olarak levoglukoza olduğu bir modifiye selüloz piroliz mekanizması önerilmiştir (Bai vd., 2013).

Biyokütlenin hızlı pirolizi için üzerinde en çok araştırma yapılan sistemlerin başında auger reaktörler gelmektedir. Auger piroliz sistemlerinin sürekli sistemler oluşunun yanı sıra iyi sıcaklık kontrolü sağlanabilmesi gibi avantajları mevcuttur. Biyokütlenin auger

reaktörlerde pirolizi için araştırılan hususlardan biri de bir ısı taşıyıcı eşliğinde piroliz işleminin gerçekleştirilmesidir. Brown ve Brown (2012) yaptıkları bir çalışmada ısı taşıyıcı materyal olarak çelik bilyeler kullanılmak suretiyle biyokütle piroliz şartlarını yanıt yüzey yöntemi ve merkezi kompozit dizayn tekniğiyle optimize etmeye yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yapılan araştırmada 1 kg/st kapasiteli bir reaktörde incelenen parametreler olarak ısı taşıyıcı materyal giriş sıcaklığı, ısı taşıyıcı materyal kütle akış hızı, auger reaktör vidasının dönme hızı ve süpürücü gazın volumetrik akış hızı seçilmiştir. Yapılan deneylerle maksimum sıvı ürün verimi ve minimum çar üretiminin yüksek süpürücü gaz hızlarında (3,5 stdL/dk), yüksek ısı taşıyıcı materyal sıcaklıklarında (~600 °C), yüksek vida hızında (63 rpm) ve yüksek ısı taşıyıcı kütle akış hızında (18 kg/dk) elde edilebildiği ifade edilmektedir. Araştırmacılar sonuçların auger reaktörlerin biyokütle pirolizi için iyi dizaynlar olduğunu gösterdiğini % 70'in üzerinde sıvı piroliz verimlerinin elde edilmesine imkan sağladığını ifade etmektedirler.

Lignoselülozik biyokütleden fermente edilebilir şekerlerin üretilmesi için en yaygın olarak araştırılan yöntemlerin başında asidik hidroliz çalışmaları ve piroliz çalışmaları gelmektedir. Jiang vd. (2015), hemiselülozik yapıdan asidik hidroliz ile, selülozdan da hızlı piroliz ile fermente edilebilir şekerlerin elde edilebileceği düşüncesiyle yaptıkları çalışmada yüksek fermente edilebilir şeker dönüşüm oranları elde ettiklerini belirtmektedirler. Kristal selülozdan levoglukozan dönüşüm veriminin % 61,47 olarak elde edilebildiği belirtilen çalışmada şeker kamışı bagasının seyreltik asit ile hidrolize tabi tutulması sonucu elde edilen kalıntının bir mikropiriz sisteminde hızlı piroliziyle % 40,50 oranında levoglukozan dönüşümü elde edildiği ifade edilmektedir. Asidik bir ön işlem olmadan ve sadece su ile yıkamayla elde edilen levoglukozan dönüşüm veriminin sırasıyla % 12,84 ve % 29,1 olduğu belirtilmektedir. Bu durum esas olarak yapıdan alkali ve toprak alkali metallerin uzaklaştırılmasına ve kristal selüloz oluşumuna bağlanmaktadır. Araştırmacılar, ortaya konulan bu stratejinin lignoselülozik materyallerden ucuz fermente şekerler elde etmek için umut verici bir yol olarak değerlendirmişlerdir.

Pollard vd. (2012), piroliz sırasında elde edilen piroliz buharlarının kademeli olarak kondense edilmesiyle elde edilen ürünlerin içerik ve özellikler itibarıyla seçicilik arz edeceği düşüncesiyle gerçekleştirdikleri çalışmada bir piroliz sistemine entegre edilen farklı sıcaklıklarda kondenserlerden elde edilen ürünlerde yapılan levoglukozan analizlerinde kısmi bir zenginleşme durumu gözlemlendiğini ifade etmektedirler. Levoglukozanın birinci ve

ikinci kondenser hatlarında kütlece % 4.9 ve % 3.2 oranlarında zenginleştiği ve tüm yağdaki % 2.2'lik duruma göre avantajlı bir sonuç elde edildiği ifade edilmektedir.

Ren vd. (2016) yarı pilot ölçekteki bir auger reaktörde çim artıklarının pirolizini inceledikleri bir çalışmada, reaktörden elde edilen piroliz buharlarını ardışık olarak birbirine bağlı 10-15 °C sıcaklığındaki su ile soğutulan üçlü bir kondenser sisteminde yoğunlaştırıldıktan sonra vakit geçirmeden sıvı ürünleri birleştirerek bir biyo-yag elde etmişlerdir. Bu şekilde elde edilen biyoyag bir soğutucuda muhafaza edilmek suretiyle 1:4 su:biyoyag oranında su ile karıştırılarak ekstrakte edilmiştir. Homojen karışım bir gece 4 °C'de bekletildikten sonra 5000 rpm'de 30 dk santrifüjlenerek sulu faz ayrılmıştır. Daha sonra sulu fazın etil asetat ve kloroform ile ekstraksiyonunun incelendiği çalışmada etil asetat:sulu faz oranının 2:1 olduğu şartlarda levoglukoza ve organik asitler gibi bileşenlerin polarite nedeniyle büyük ölçüde sulu fazda zenginleştiği ve apolar yapıların ise etil asetat fazında zenginleştiği belirtilmektedir.

Lignoselülozik materyallerin piroliziyle elde edilen sıvı ürün içerisinde levoglukoza varlığının artırılmasına yönelik olarak bazı ön işlemler uygulanması ve piroliz sırasında piroliz buharının ani soğutulması gibi müdahaleler yapılması çeşitli araştırmacılar tarafından öne sürülmüş ve araştırılmıştır. Li vd. (2013a) yaptıkları bir çalışmada bir ön işlem olarak seyreltik fosforik asit ile kaynatarak bir ön işlem uygulama ve piroliz buharına su püskürtme yöntemlerinin kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çam talaşının 1:10 ağırlık oranında % 0.1'lik H_3PO_4 çözeltisiyle 1 saat kaynatılmasını takiben asidin tamamının uzaklaştırılması amacıyla bir yıkama ve kurutma şeklinde uygulanan bir ön işlemle elde edilen biyokütlenin piroliz buharına su püskürtme yaparak ve yapmayarak pirolizi sonucu elde edilen levoglukoza verimleri belirlenmiş ve ön işlem uygulanmayan biyokütle için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Araştırmacılar ön işlemsiz su spreysiz, ön işlemsiz su spreyli, ön işlemlili su spreysiz ve ön işlemlili su spreyli piroliz çalışmalarında elde edilen levoglukoza verimlerinin sırasıyla % 6.58, % 6.66, % 12.57 ve % 16.43 olarak belirlendiğini ifade etmektedirler. Buna göre bir asidik ön işlem uygulanmasıyla levoglukoza veriminin yaklaşık iki kat, su spreyi uygulayarak da spreysel uygulanmayan duruma göre yaklaşık % 30 arttığı ifade edilmektedir.

Aynı araştırmacılar elde edilen biyoyagdan levoglukoza'nın maksimum oranda ekstrakte edilmesine yönelik olarak yaptıkları bir çalışmada, solvent olarak su kullanıldığında levoglukoza'nın sulu faza transfer olan en önemli polar bileşen olduğunu

ifade etmişlerdir. Çalışmada bir auger reaktörde asidik ön işleme tabi tutulmuş çam odununun hızlı pirolizi ile elde edilen yüksek levoglukozan içerikli biyoyağdan maksimum levoglukozan ekstraksiyonu için su:biyoyağ oranı, sıcaklık ve süre parametrelerini Box-Benkhem dizaynı içeren yanıt yüzey yöntemiyle tasarlanan deneylerle incelemişler ve optimum koşullar olarak 1.3:1 su:biyoyağ oranı, 25°C sıcaklık ve 20 dk ekstraksiyon süresiyle % 12.7 levoglukozan içeren ekstraktın elde edilebileceğini göstermişlerdir (Li vd., 2013b).

Benzer asidik bir ön işlem uygulamak süratiyle yapılan bir çalışmada Lian vd. (2010) seyreltik asitle muamele ettikleri kavak ağacı talaşını hızlı pirolize tabi tutarak biyo-yağ elde etmiş ve bu biyoyağdan fermentasyonla etanol ve lipidlerin üretilme imkanlarını araştırmışlardır. Bunun için elde edilen ve levoglukozan içeren ham yağ önce etil asetat-biyodizel karışımıyla bir ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstrakt faz fenollerce zenginleşirken sulu faz pirolitik şekerlerce zengin olarak elde edilmiştir. Pirolitik şekerlerce zengin sulu faz H_2SO_4 ile bir hidroliz işlemine, ardından aktif karbonla bir detoksifikasyona ve $Ba(OH)_2$ ile bir nötralizasyona tabi tutulmuştur. Detoksifiye çözeltinin *S. Cerevisiea* ile alkol fermentasyonu amacıyla ve *Cryptococcus Curvatus* ve *Rhodotorula Glufinis* ile lipitlere fermantasyonu araştırılmıştır.

Lignoselülozik materyallerin piroliziyle elde edilen sıvı üründe pirolitik şekerlerin miktarı üzerine asidik ön işlemin olumlu etki yaptığı düşüncesiyle Oudenhoven vd. (2015), piroliz sıvı ürününde önemli miktarlarda bulunan asetik asidin kullanımını araştırmışlardır. Araştırmacılar çam odunu, saman, bagas ve otların organik asitlerle liçi sonrası alkali ve toprak alkali metallerin uzaklaştırılması amacıyla yaptıkları çalışmada asetik asidin kullanılmasıyla alkali metal içeriğinin 90-600 mg/kg'a kadar düşürülebildiğini belirtmektedirler. Araştırmacılar selüloza alkali metal iyonları emdirilerek yapılan piroliz testlerinde alkali metal varlığının sıvı ürünün şeker içeriğini önemli ölçüde etkilediğini belirtmektedirler. Organik asit liçine tabi tutulan saman ve ot örnekleri için ise 20 °C'de kondense olabilen tek fazlı biyoyağlar elde edildiğini ve organik piroliz yağı veriminde kayda değer artışlar gözlemlendiğini ifade etmektedirler. Pirolitik şeker verimindeki artışın daha az yoğun dehidrasyon ve halka açılma reaksiyonlarına atfedilebileceği belirtilmektedir. Ayrıca araştırmacılar alkali metal varlığının pirolitik şeker verimini belirleyen tek faktör olmadığını da vurgulamışlardır.

Lignoselülozik biyokütlenin temel bileşenlerinin pirolizi sıklıkla araştırılan konulardandır. Özellikle levoglukozan gibi pirolitik şekerler için yegane kaynak olarak düşünülen selülozun pirolizi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Zhuang vd. (2001) selülozun pirolizi ile levoglukozan üretimi ve sitrik asit fermantasyonunda kullanılması üzerine yaptıkları çalışmada sıcaklık, süre, vakum gibi piroliz şartlarını yanıt yüzey yöntemi ve Box-Benkhem dizaynı ile optimize etmişlerdir. Optimum şartlar olarak 388 °C sıcaklık, 26,2 dk süre ve 1 mm Hg vakum şartları belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen levoglukozan kütle verimi saf pamuk selülozu için % 30 civarında, atık kağıt için ise % 10-13 civarında olduğu belirtilmektedir. Piroliz sonrası elde edilen biyoyağın kireç ile muamele edilerek pH'sı 6 civarına getirildikten sonra aktif karbon ile muamele edildiği ve levoglukozanın Ward (1963) tarafından önerilen yöntemle izole edildiği belirtilmektedir. Daha sonra kristallenen levoglukozanın 80 g/L konsantrasyon oluşturacak şekilde 5 g/L pepton konsantrasyonunda ve pH 6'da *A. Niger* CBX 209 suşu ile 34 °C'de 400 rpm'de 5 gün boyunca fermantasyona tabi tutularak % 87,5 oranında sitrik asit dönüşümü elde edildiği belirtilmektedir.

Vitasari vd. (2011), lignoselülozik materyallerin pirolizi sonrası elde edilen biyoyağdan çeşitli kimyasalların kazanılması için ilk aşama olarak su ile gerçekleştirilen bir ekstraksiyon işleminin uygulanması üzerine bir araştırma gerçekleştirmişlerdir. Araştırmada karıştırma hızının ve su:biyoyağ oranının ekstraksiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu parametrelerin su içeriği ve sulu ve organik fazın atomik bileşimi üzerine etkileri de incelenmiştir. Araştırmacılar 300 rpm'in üzerindeki karıştırma hızlarının ekstraksiyon etkinliği üzerine etkili olmadığını ifade etmişlerdir. Su:biyoyağ oranının arttırılması, atomik dağılımı değiştirmeksizin sulu fazın seyrelmesine neden olmaktadır. Çamdan elde edilen biyoyağ için en uygun su: biyoyağ oranı 0,5 iken orman atıklarından elde edilen biyoyağ için bu oranın 0,65-0,70 civarında olduğu belirtilmektedir. Ayrıca orman atıklarından ve çamdan elde edilen biyoyağların levoglukozan miktarlarının sırasıyla ağırlıkça % 1,7 ve % 1,6 olduğu belirtilmektedir.

Chi vd. (2013) piroliz sıvı ürününde bulunan inhibe edici bileşenlerin pirolitik şekerlerden alkol üretimini güçleştirdiğini, hatta inhibisyon etkisi nedeniyle ancak % 0,25'lik şeker şurubunun alkol üretiminde kullanılabildiğini ifade etmektedir. Araştırmacılar bu nedenle levoglukozandan *E. Coli* KO11+lgk ile etanol üretimi öncesinde basit bir detoksifikasyon yöntemi olarak aşırı kireçlemenin kullanılabilecek imkanlarını araştırmışlardır. En az 14,8 g/L'lik Ca(OH)₂ muamelesi ile % 2'lik pirolitik şeker şurubunun

fermantasyonunda inhibisyon etkisi gözlenmemiştir. İşlem süresi ve sıcaklığı olarak 20°C’de 8-16 saat, 60 °C’de 1-4 saat tespit edildiği belirtilmektedir. 18,5 g/L Ca(OH)₂ konsantrasyonu için 60 °C’de 4 saat muamele sonrası % 2,5 şeker içeriği durumunda da inhibisyon gözlenmediği belirtilmektedir. Aşırı kireçlemenin fermentasyon için pirolitik şeker çözeltisinin detoksifikasyonu amacıyla uygun bir yöntem olduğu ifade edilmektedir.

Piroliz sıvısındaki inhibe edici bileşenlerin uzaklaştırılması konusunda yapılan başka bir çalışmada Sukhbaatar vd. (2014) ilk olarak n-bütanol ekstraksiyonunu uygulamışlardır. Bunun için optimal n-butanol:biyoyağ sulu fraksiyonu oranının 1.8:1 olarak belirlendiği ifade edilmektedir. Bu şartlarda biyoyağ sulu fraksiyonunun renginde önemli ölçüde bir açılma gerçekleştiği ifade edilmektedir. Sulu fazda çözünen n-bütanolün de inhibisyon etkisi meydana getirmesi nedeniyle uzaklaştırılması gerektiği ve n-bütanolün de karışımdan evaporasyonla uzaklaştırılabileceği belirtilmektedir. Ayrıca çalışmada biyoyağ sulu fraksiyonunun konsantre edilmesi amaçlarıyla membran filtrasyon ve dondurarak kurutma yöntemlerinin de araştırıldığı belirtilmektedir. Çalışmada fermentasyon amacıyla Alman bira mayası (*Saccharomyces pastorianus*) kullanılarak teorik verimin % 98’ine ulaşan verimlerde alkol üretimi gerçekleştiği ifade edilmektedir.

Bennet vd. (2009) yaptıkları çalışmada piroliz biyoyağından levoglukozaın ekstraksiyonunu, hidrolizini ve alkole fermentasyonunu incelemişlerdir. Çalışmada ağırlıkça % 7,8 levoglukozaın içeren biyoyağdan, levoglukozaın konsantrasyonu 87 g/L olan sulu ekstrakt elde edilmesini sağlayan şartlar (% 41 su ve 34 °C sıcaklık) optimize edildikten sonra, hidroliz şartları olarak da 125 °C’de 44 dk süreyle ve 0,5 M H₂SO₄ konsantrasyonunda maksimum glukoz verimi olarak % 216 olarak elde edildiği belirtilmektedir. Elde edilen hidrolizatın fermentasyonu için *S. cerevisiae* kullanıldığı yüksek inokulum konsantrasyonu ve mikro-aerofilik şartlar kullanılarak hacimce % 20 hidrolizata kadar teorik etanol verimine yakın fermentasyon verimi (0,46 g etanol/g glukoz) gözleendiği ifade edilmektedir.

Hassan vd. (2013) pirolitik yağın sıvı fraksiyonundan şekerlerin konsantre edilerek ayrılması için membran filtrasyon teknolojisinin kullanılması amacıyla gerçekleştirdikleri çalışmada, öncelikle şeker verimini arttırmak için biyokütleyle fosforik asit ile bir ön işlem gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada optimum ön işlem şartlarında şeker konsantrasyonunun % 15’den % 25’e kadar attırılabilirdiği ifade edilmektedir. Fenolik bileşenlerin sulu fazdan uzaklaştırılması için n-bütanol ve etil asetat ekstraksiyonu yöntemlerinin uygulandığı çalışmada, şekerce zengin çözeltinin ters ozmoz membran

sistemiyle konsantre edildiği ve konsantre çözeltiden şekerlerin dondurarak kurutma yöntemiyle izole edilebildiği ifade edilmektedir.

Biyokütlenin pirolizi ile değerli ürünlerin elde edilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmış olmasına karşın, böyle bir üretimin ekonomisi konusunda yapılmış çalışma sayısı sınırlıdır. Zhang vd. (2013) Aspen Plus yazılımı kullanarak 2000 ton kuru biyokütle/gün kapasiteli bir tesis için hızlı piroliz ile monosakkarit, hidrojen ve taşıtlar için yakıt üreten bir sistem için ekonomik fizibiliteyi ortaya koymak üzere bir model çalışması yapmışlardır. Yapılan çalışmada ekipman boyutları ve maliyetleri Aspen Economic Evaluation yazılımına dayandırılmıştır. Sonuçlardan, seçilen biyokütle işleme kapasitesi için günlük monosakkarit üretim kapasitesinin 338 ton/gün değerine ulaşabileceği belirtilmektedir. Benzer şekilde hidrojen ve benzin yan ürün üretim miktarlarının ise sırasıyla 23,4 ve 141 ton/gün olarak hesaplandığı ifade edilmektedir. Toplam ekipman ve başlangıç yatırım maliyetleri sırasıyla 210 ve 326 milyon dolar olarak tahmin edilmektedir. % 11,4'lük iç geri devir oranıyla hidrojen satış fiyatının 3,33 \$/kg, akaryakıt satış fiyatının 2,92 \$/galon ve monosakkarit satış fiyatının ise 0,64 \$/kg olması gerektiğinin hesaplandığı belirtilmektedir. Ayrıca yapılan hesapların doğruluk analizlerinin geri devir oranı üzerinde etkili olan faktörlerin sabit yatırım maliyeti, hammadde maliyeti, ürün verimleri ve kredi maliyetleri olduğu ifade edilmektedir. Sonuç olarak araştırmacılar ekonomik fizibiliteyi arttırmak için önerilen proses ile şeker üretim veriminin optimize edilmesine yönelik ileri araştırmalara ihtiyaç olduğu fikrini ortaya koymuşlardır.

Piroliz amacıyla kullanılan sistemler içerisinde en yenilikçi tasarımlar arasında yer alan auger reaktörler, yaygın olarak araştırılan sistemlerin başında gelmektedir. Puy vd. (2011) orman atıklarının bir auger reaktör sisteminde pirolizi üzerine operasyon değişkenlerinin etkisini incelemek üzere yaptıkları çalışmada aynı zamanda piroliz ürünlerinin özelliklerinin de ortaya konulduğu belirtilmektedir. İnert atmosferde reaktör sıcaklığının (773-1073 K), farklı katı alıkonma sürelerinin (1,5 -5 dk) ve farklı biyokütle besleme hızlarının (3,9-6,9 kg/st) ürün verimi ve özellikleri üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, en yüksek sıvı ürün veriminin, % 59 civarında en düşük piroliz sıcaklığı (773 K) ve 2 dk'dan daha uzun alıkonma sürelerinde elde edilebildiği belirtilmektedir. Biyoyağ özelliklerine ilişkin olarak GC/MS kalitatif incelemelerine dayalı olarak ürünlerdeki en önemli bileşenlerin uçucu polar bileşikler, fenoller ve benzendioller olduğu ifade edilmektedir.

Ayrıca piroliz operasyon şartlarına bağlı olarak ürün çeşitliliğinde önemli bir değişiklik gözlenmediği ifade edilmektedir.

Benzer bir sistem ile köknar ağacının pirolizi sonucu elde edilen biyoyağların bileşimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisinin incelendiği bir çalışmada, borusal reaktörün dıştan ısıtılması durumunda duvar sıcaklığıyla piroliz sonucu elde edilen katı ürün çıkış sıcaklığı arasında ısı transfer sınırlamaları nedeniyle kayda değer farklar oluştuğuna dikkat çekilmektedir. Liaw vd. (2012) yaptıkları çalışmada reaktör duvar sıcaklığının 200-600 °C arasında değiştirilmesi ile yapılan deneylerde, reaktör duvarıyla biyokütle partikülleri arasındaki nispeten düşük ısı transfer hızı nedeniyle elde edilen biyoçarın çıkış sıcaklığının 117-420 °C arasında olduğu ifade edilmektedir. Öte yandan böyle bir sistemde elde edilen biyoyağ verimlerinin % 59'a kadar ulaştığı ve bu veriminde akışkan yataklı reaktörlerde elde edilen verim değerine (~% 60) oldukça yakın olduğu belirtilmektedir. Maksimum yağ veriminin reaktör duvar sıcaklığının 500 °C olduğu durumda elde edildiği ifade edilen çalışmada elde edilen katı ürün sıcaklığının da 328 °C olduğu belirtilmektedir. Ayrıca çalışmada bu sıcaklıklarda köknar odununun birincil degradasyon ürünlerinin lignin oligomerleri, anhidro şekerler, 2-furaldehit, 2(5H)-furanon, 2-furan metanol, β -metoksi-(s)- ve alkillenmiş ve metoksillenmiş fenoller olduğunun tespit edildiği ifade edilmektedir. İkincil termokimyasal reaksiyonlardan oluşan ürünlerin ise fenoller (fenol-4-etil, o-krezol, fenol 3,4-dimetil, krezol, piroteşol, fenol 2,4-dimetil), metanol ve gaz ürünler olduğu ve artan sıcaklıkla bu ikincil ürünlerin miktarının arttığı ifade edilmektedir. Çalışmadaki bir diğer önemli bulgunun ise tüm durumlarda ikincil reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin veriminin benzer sıcaklıklarda akışkan yataklı reaktörlerde elde edilen değerlerden yüksek olma durumu olduğu belirtilmektedir. Bu durumun da auger reaktörlerdeki ısıtma hızının akışkan yataklı reaktörlere göre daha düşük olması ve ikincil reaksiyonların oluşumu için yeterli alıkonma süresinin var olmasından kaynaklandığı ifade edilmekle birlikte, auger reaktörlerin biyoyağ ve biyoçar üretimi için iyi verim elde edilmesini sağlayan sistemler olduğu belirtilmektedir.

Feng vd. (2010) yaptıkları üre formaldehit içeren yonga levhaların piroliz özelliklerini ve ürünlerini inceledikleri çalışmada, yapıdaki azotlu bileşikler nedeniyle elde edilen piroliz ürünlerinin, azotsuz biyokütleden elde edilenlere göre önemli farklılıklar içerdiğini ifade etmişlerdir. Çalışmada normal biyokütlelerin pirolizi sonucu elde edilen piroliz katısında azotun çok düşük seviyelerde olmasına karşın, MDF'nin piroliz ürününde

azot miktarının % 2.5'ler seviyesinde olduğu belirtilmektedir. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizinden elde edilen sonuçlar, piroliz sıvılarının üre formaldehitinden transfer edilen azot bileşikleri tarafından çok fazla etkilendiğini gösterdiği ifade edilmektedir. Ayrıca atık kompozit levhaların pirolizinin çok sayıda değerli kimyasalın üretim potansiyelini taşıdığı ifade edilmektedir. Bu kimyasallara örnek olarak yeni ahşap koruyucular, toprak ıslah ajanları, koku gidericiler ve yeni zirai mücadele ilaçları verilmektedir.

Atık MDF'nin piroliz karakteristikleri üzerine üre formaldehit reçinesinin etkilerinin incelendiği bir çalışmada, MDF pirolizinin üç farklı aşamada gerçekleştiği ve piroliz davranışının odun yongalarından farklı olduğu ifade edilmektedir. MDF'nin piroliz işlemi sırasında oluşan gaz hacminin oduna göre çok daha fazla olduğu ifade edilmektedir. MDF pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerdeki azotlu bileşiklerin (amid, piridin ve pirol vs.) odun elyafından daha yüksek olduğu ve bu nedenle de piroliz sıvısının üre formaldehit reçinesinden kaynaklanan azotlu bileşiklerden büyük ölçüde etkilendiği ifade edilmektedir. Yine odun yongalarıyla karşılaştırıldığında, MDF'den elde edilen katı piroliz ürününde piridin ve pirol gibi çoğunlukla siklik azotlu bileşikler yüksek oranda içerdiği belirtilmektedir (Chen vd., 2015b).

Aynı araştırmacı grup, % 6 ile % 15 arasında farklı üre formaldehit içeriğine sahip MDF örneklerinin odun yongaları ile karşılaştırmalı olarak pirolizini inceledikleri bir çalışmada elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizlerini gerçekleştirmiş ve iki farklı mantar türünün (*Coriolus versicolor* ve *Gloeophyllum trabeum*) gelişimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yapıdaki üre formaldehit varlığının piroliz sıvı ürünü asidik durumdan alkali duruma doğru değişim gösteren bir etki oluşturduğu ifade edilmektedir. Üre formaldehit reçinesinin piroliz sıvılarının mantarlara karşı güçlü bir inhibisyon etkinliğine sahip olduğu, odun bazlı panellerin piroliz sıvılarının da yaklaşık % 20'lik bir inhibisyon oranı ile mantarlara karşı direnç gösterdiği ifade edilmektedir. Bu nedenle panel üretiminde uygulanan ısı işlem sırasında ahşap bazlı panellerin piroliz sıvılarının mantar inhibisyon kapasitesi nedeniyle, ahşap koruyucu olarak kullanılabileceği sonucuna varıldığı ifade edilmektedir (Mu vd., 2012).

Yapılan bir çalışmada, MDF'nin pirolizi önemli bir piroliz reaktör türü olan auger reaktörde incelenmiştir. Çalışmada piroliz işleminin, iki reaksiyon sıcaklığında (450 ve 600 °C) vidalı konveyörlü bir pilot ölçekli reaktörde gerçekleştirildiği ve her bir sıcaklık için üç farklı katı alıkonma süresinin (9, 15 ve 34 dakika) araştırıldığı belirtilmektedir. Yapılan

deneylerde elde edilen katı, sıvı ve gaz piroliz ürünleri karakterize edilmiş ve miktar analizleri yapılmıştır. Sonuçların, ürün verimlerinin piroliz sıcaklığından ve katı alıkonma süresinden önemli, ölçüde etkilendiğini ifade etmişlerdir. Çar veriminin ağırlıkça % 17.3 ile 39,7 arasında, sıvı ürün veriminin % 23.9 ile % 40.0 arasında değişirken, gaz ürün veriminin % 34,6 ile % 50,7 arasında değiştiği belirtilmektedir. Ayrıca, 15 dakikalık alıkonma süresinde 450 ve 600 °C 'de elde edilen katı çar yüzey alanlarının, şaşırtıcı bir şekilde 415 ve 593 m²/g gibi yüksek değerlere ulaştığı ifade edilmektedir. 600 °C sıcaklık ve 15 dk alıkonma süresinde elde edilen piroliz ürünlerinin yapılan analizlerinin, çarın 32,800 kJ/kg, sıvı ürünün 26,963 kJ/kg ve gaz ürünün 13,387 kJ/kg ısı değere sahip olduğunu gösterdiği ifade edilmektedir (Ferreira, 2015).

Aslan vd. (2018) MDF'nin piroliz karakteristiklerini çeşitli tekniklerle inceledikleri çalışmada, yaptıkları TGA/DSC analizlerine bağlı olarak yapıdaki temel bileşenlerin 190-425°C sıcaklığında birincil bozulmalara uğradığını belirtmektedirler. Bu aşamadaki oluşan gaz ürünleri TGA ile birleştirilmiş bir FTIR spektrometresi ile değerlendirmeye yönelik yapılan analizler sonucunda maksimum bozunma sıcaklarında fenolikler, alkoller ve aldehytler için pikler gözlemlendiği belirtilmektedir. Yapılan Py-GC/MS analizlerinden de, birincil yoğunlaştırılmaz piroliz ürünleri olarak fenollerin, ketonların ve siklik bileşiklerin tanımlandığı belirtilmektedir. Araştırmada ayrıca MDF'nin piroliz kinetiğinin yaygın olarak uygulanan Dağınık Aktivasyon Enerji Modeli ile incelendiği ve ortalama aktivasyon enerjisi ve üstel katsayı değerlerinin sırasıyla 127.40 kJ/mol ve 8.4×10^{11} olarak elde edildiği ifade edilmektedir. Araştırmacılar bu çalışmanın sonuçlarından, MDF'nin piroliziyle potansiyel olarak yenilenebilir yakıtların üretilebileceğini ve MDF bertarafı ile ilgili çevresel sorunları önleyebileceğini ifade etmektedirler.

Han vd. (2015) karşılaştırmalı olarak MDF ve suntanın pirolizini inceledikleri çalışmada, bu iki lignoselülozik materyalin benzer piroliz davranışı sergilediğini belirtmektedirler. Yapılan termogravimetrik analizlerde materyallerin 200 ile 400 °C sıcaklık aralığında ana ağırlık kaybının meydana geldiği, artan sıcaklıkla da 600 °C'ye kadar ağırlık kaybının devam ettiği belirtilmektedir. Yapılan analizlerde MDF için aktivasyon enerjisinin 166-372 kJ/mol, sunta için ise 161-325 kJ/mol aralığında olduğu ve selüloz, hemiselüloz, lignin piroliz reaksiyonlarının ve çarın stabilize olma reaksiyonlarının birbirinden bağımsız gerçekleştiği ifade edilmektedir. İzotermal şartlar altında 300 °C'de piroliz ile hemiselülözün pirolize uğradığı, 400 °C'de MDF ve suntadan elde edilen

ürünlerin benzer dağılım gösterdiği ifade edilirken 600 °C’de piroliz ürünlerinin ikincil parçalanmaları nedeniyle gaz ürünlerin miktarında artış olduğu belirtilmektedir. Çalışmada ayrıca elde edilen piroliz ürünlerinde varlığı GC-MS ile tespit edilen bileşenlerin orijinleri de ortaya konulmuş olup, piroliz sıvı ürünündeki levoglukozanın selülozun; asetonun hemiselülozun; fenoller, gayakoller, aygenoller ve şiringollerin ligninin; metanol ve asetik asitin hem hemiselüloz hem de ligninin ve furfural ve furanların hem selüloz hem de hemiselülozun parçalanmasından oluştuğunun tespit edildiği ifade edilmektedir.

Bu çalışmada da lignoselülozik materyallerin pirolizi sonucu elde edilen piroliz sıvı ürününde önemli miktarlarda bulunması muhtemel olan levoglukozanın, sabit yataklı bir piroliz sisteminde MDF tozu gibi endüstriyel bir lignoselülozik materyalin pirolizi ile elde edilme şartlarının belirlenmesi ve üretilen levoglukozanca zengin sıvı ürünün, biyoetanol üretimi amacıyla değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

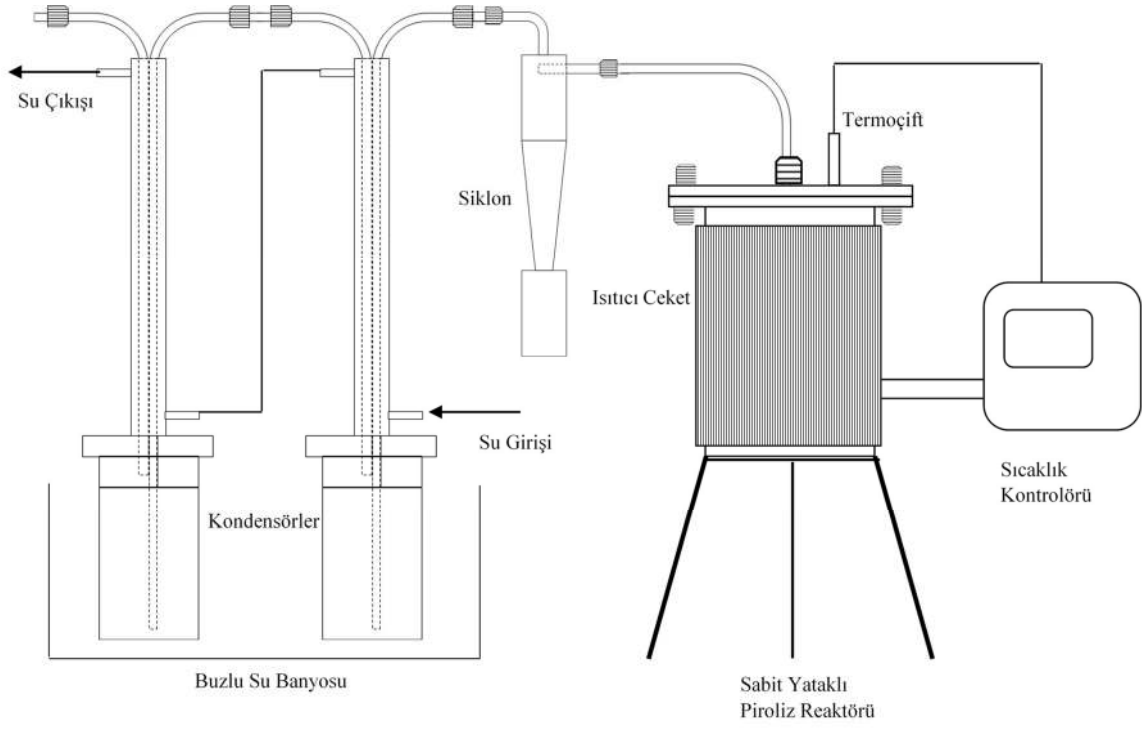
3. MATERYAL VE METOT

3.1. MDF Tozunun Temini ve Hazırlanması

Deneylere konu edilen MDF tozu, Elazığ Organize Sanayi’de bulunan mobilya fabrikalarından temin edilmiştir. Yaklaşık 50 kg civarındaki MDF tozu, polietilen çuvalara konularak bölüm laboratuvarlarına taşındıktan sonra, içerisinde bulunması muhtemel iri parçaların ayrılması için 8 mesh’lik (2,4 mm) bir elekten elendikten sonra, kapaklı polietilen kaplarda muhafaza edilerek deneylerde kullanılmıştır.

3.2. Deneylerde Kullanılan Sabit Yataklı Piroliz Sistemi

Deneylerde kullanılan sabit yataklı piroliz sistemi, 80 mm iç çapa ve 150 mm iç hazne yüksekliğine sahip 10 mm et kalınlığında olan ve seramik kaplamalı bir boru rezistansı yardımıyla endirekt olarak ısıtılan gaz çıkış portuna sahip bir kaptır. Reaktör ağız kısmı flanşlı ve 6 adet cıvata ile kapatılabilen 10 mm kalınlığında kapağa sahip olup sızdırma durumuna karşı faturalı olarak imal edilmiştir. Kapakta piroliz sırasında oluşan piroliz gazlarının tahliye edilmesi için rekor bağlantılı gaz çıkış portu bulunmaktadır. Reaktör iç sıcaklığının ölçülebilmesi için kapağa monte edilmiş, kapalı durumdayken reaktördeki kütle ile doğrudan temas edebilen bir termopift haznesi bulunmaktadır. Isıtma ceketini bir PID sıcaklık kontrolörüne bağlanmış olup, 3000 W gücündeki rezistansın, ölçülen kap iç sıcaklığına göre kontrolünü gerçekleştirmektedir. Reaktörden elde edilen piroliz buharları 10 mm çapında bir boru yardımıyla bir siklona beslenerek taşıdığı katı partiküllerden arındırıldıktan sonra iki kademeli bir kondenser sistemine girmektedir. Tüm boru bağlantıları paslanmaz çelik konik rekorlarla yapılmıştır. Kullanılan kondenserler soğutma elemanı olarak suyun kullanıldığı ve her birinin ısı transfer yüzey alanı 200 cm² olan kabuk kondenser yapısındadır. Kondenserlerin toplama hazneleri sızdırmaz yapıda ve paslanmaz çelikten imal edilmiş her biri 200 cm³ hacimli silindirik kaplardır. Reaktöre MDF tozunun yerleştirilip, piroliz katı ürününün alınabilmesi için dış çapı 80 mm ve yüksekliği 150 mm olan 50 meshlik elek telinden imal edilmiş sepetler kullanılmaktadır. Deneylerde kullanılan reaktör sisteminin şematik görünümü ve resmi sırasıyla Şekil 3.1. ve 3.2.’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan sabit yataklı piroliz sisteminin şematik görünümü



Şekil 3.2. Kullanılan sabit yataklı piroliz sisteminin görüntüsü

3.3. Piroliz Çalışması

3.3.1. Sabit Yataklı Piroliz Deneyleri

Sabit yataklı piroliz deneyleri yapılarak sıvı piroliz ürününde levoglukoza varlığı incelenmiştir. Bunun için piroliz reaktörüne 100 g MDF tozu sepete konularak yerleştirildikten sonra, reaktörün kapağı sıkıca kapatılıp, kondenserler bağlandıktan sonra, reaktör sıcaklık kontrolörünün sıcaklığı istenen değere ayarlanıp, sistem çalıştırıldı. Ayarlanan sıcaklık değerine kadar oda sıcaklığından itibaren sıcaklık yükselmesi gerçekleştiğinden piroliz işleminin başlama periyodu, izotermal şartların olmadığı bir işlem olarak düşünülebilir. Sistem ayar sıcaklığına ulaştığında sıcaklık teorik olarak sabit olacağından bu evrenin izotermal ısıtma evresi olduğu kabul edilebilir. Reaktörün ısınma süresi boyunca okunan sıcaklık değerleri belli periyotlarla kaydedildi. Ayrıca, ilk gaz çıkışının gerçekleştiği sıcaklık da kaydedildi. Son kondenser çıkışında gaz çıkışı mevcut olduğu müddetçe ısıtmaya devam edildi. Isıtma işleminin tamamlanmasını takiben reaktör soğumaya bırakıldı. Açılan reaktördeki katı ürün miktarı ve kondenserlerde biriken sıvı ürün miktarları tartılarak belirlendi. Kondense olmayan gaz ürün miktarı da başlangıçta alınan biyokütle miktarından sıvı ve katı ürün miktarlarının çıkarılmasıyla bulundu. Bu şekilde gerçekleştirilen deneylerle, sıcaklığın 200-600 °C arasında değiştirilmesiyle elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimliliklerinin belirlenmesinin yanı sıra sıvı ürünlerdeki levoglukoza miktarları ve sıvı ürünlerin çeşitli karakteristikleri yapılan analizlerle belirlendi.

Bu şekilde temin edilen orijinal MDF'nin sabit yataklı piroliziyle elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukoza miktarları belirlendikten sonra, literatür bilgilerine dayandırılarak MDF'nin fosforik asitle bir ön işleme tabi tutulmasını takiben elde edilen asitle muamele edilmiş MDF örnekleri için de piroliz sıcaklığına bağlı olarak sıvı ürünlerdeki levoglukoza miktarlarının değişimi de incelenmiştir.

Piroliz katı ürünlerinin uçucu madde, sabit karbon, nem ve kül yönünden kısa analizleri gerçekleştirilmiştir. Öte yandan en yüksek levoglukoza veriminin elde edildiği en uygun piroliz sıcaklığı şartlarında elde edilen gaz ürünün de analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Asidik Ön İşlem

Deneylerde kullanılan MDF örneklerinin piroliziyle elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukoza miktarının artırılmasına yönelik literatür bilgilerine dayandırılarak bir asidik ön işlem uygulanmıştır. Bunun için 1 kg MDF örneği, 10 litre hacminde % 0,5'lik H_3PO_4 çözeltisiyle karıştırılarak 2 saat süreyle kaynatıldı. Kaynatmayı takiben karışım soğumaya bırakıldı ve adı süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen katı filtre bakiyesi 3 kez 10'ar litre distile su ile yıkandı. Son yıkamayı takiben adı süzgeç kâğıdından süzülerek ayrılan katı ürün, etüvde 100 °C'de nemi % 5'in altına düşünceye kadar kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan asidik ön işlem görmüş MDF piroliz deneylerinde kullanıldı.

3.4. Sıvı Piroliz Ürününün Değerlendirilmesine Yönelik Çalışmalar

Levoglukoza gibi pirolitik şekerleri içeren ve lignoselülozik biyokütlenin pirolizi sonrası elde edilen sıvı biyoyağın değerlendirilmesi için yaygın olarak araştırılan yöntem, bir su ekstraksiyonu ile levoglukoza kazanılması, sulu faza alınan levoglukoza asidik bir hidroliz işlemiyle glikoza dönüştürülmesi, hidroliz sonrası uygulanan nötralizasyon ve detoksifikasyon işlemlerini takiben monosakkaritlerin alkole fermantasyonu şeklindedir. Bu çalışmada da aynı sistematik ile Levoglukoza içeren sıvı piroliz ürününden alkol elde edilebilme imkanları araştırılmıştır. Bu amaçla yürütülen çalışmalar aşağıda izah edilmiştir.

3.4.1. Sıvı Piroliz Ürününün Levoglukoza Zengin Sulu Çözelti Eldesi

Sıvı piroliz ürününün levoglukoza içeriğinden faydalanmak için yaygın olarak kullanılan yöntem su ile gerçekleştirilen bir ekstraksiyon işlemiyle polar özellik gösteren levoglukoza sulu faza alınması ve sulu faz ile organik fazın birbirinden ayrılmasıdır. Bu şekilde polar bileşenler sulu fazda, apolar organik maddeler ise organik fazda zenginleşerek ayrılmaktadır. Bu çalışmada da levoglukoza içeriği en yüksek olan piroliz sıvı ürünü, farklı hacim oranlarında distile su ile karıştırılarak bir ekstraksiyon işlemine tabi tutulduktan sonra ayrılan sulu fazda levoglukoza analizleri yapılarak, maksimum ekstraksiyonun gerçekleştiği su:biyoyağ oranı belirlenmiştir. Bunun için 20 ml'lik deney tüplerinde, 0,1-10 arasında değişen su:biyoyağ hacim oranlarında hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında 10 dk süreyle bir vorteks yardımıyla şiddetli olarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi takiben organik fazın cam tüplerin yüzeyine çökmesi nedeniyle sulu faz organik fazdan kolayca ayrıldı.

Alınan sulu fazın hacmi ölçüldü ve 0,22 µm'lik mikrofiltreden süzöldükten sonra HPLC ile levoglukozan analizleri gerçekleştirildi. Yapılan analizler sonucunda sulu fazda bulunan levoglukozan miktarı ile biyoyağdaki levoglukozan miktarı kıyaslanarak ekstraksiyon yüzdeleri belirlendi.

3.4.2. Levoglukozan İçeren Sulu Çözeltinin Asidik Hidroliz Çalışmaları

Su ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminde en uygun su:biyoyağ oranında elde edilen çözelti, sülfürik asit ile asidik hidrolize tabi tutulmuştur. Bunun için 20 ml'lik kapaklı deney tüplerine alınan 10 ml hacmindeki sulu faz üzerine bir mikropipet yardımıyla H₂SO₄ konsantrasyonu 0,1-2,0 M arasında olacak şekilde % 98'lik H₂SO₄ çözeltisinden ilave edildi. Elde edilen karışımları içeren deney tüplerinin kapakları sıkıca kapatıldıktan sonra 120°C sıcaklığa ayarlanmış bir yağ banyosunda 90 dk süreyle bekletilerek asidik hidroliz işlemi gerçekleştirildi. Deneyler sonunda elde edilen karışımlar soğutulduktan ve filtre edildikten sonra, çözeltilerde levoglukozan ve glikoz analizleri HPLC ile gerçekleştirildi. Başlangıçtaki levoglukozan konsantrasyonları göz önünde bulunularak hidroliz verimi üzerine asit konsantrasyonunun etkisi ortaya konuldu. Belirlenen konsantrasyon değerlerinden dönüşüm verimleri aşağıdaki eşitlikle hesaplandı.

$$\% \text{ Hidroliz Verimi} = \left(\frac{\text{Hidrolizde oluşan glikoz miktarı}}{\text{Başlangıçtaki levoglukozan miktarı} \times 1,11} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte yer alan 1,11 değeri, 1 mol levoglukozandan 1 mol glikoz oluşma durumunda meydana gelen kütle artışını (162 g levoglukozandan 180 g glikoz oluşur) temsil eden stokiometrik katsayıdır.

3.4.3. Detoksifikasyon Çalışmaları

Asidik hidroliz sonrası elde edilen sulu şeker çözeltisi asidik olmasının yanı sıra yapısında bulunan bazı toksik maddeler nedeniyle muhtemel bir fermantasyon işlemi öncesinde inhibe edici bileşenlerin uzaklaştırılması için bir detoksifikasyon işlemine tabi tutulmalıdır. Bu amaçla en çok tercih edilen işlemlerin başında Ca(OH)₂ ilavesiyle gerçekleştirilen detoksifikasyon işlemi gelmektedir. Bu amaçla optimum hidroliz şartlarında elde edilen 50 ml hacmindeki çözeltilere Ca(OH)₂ konsantrasyonu 5-120 g/L arasında olacak şekilde toz Ca(OH)₂ ilave edilerek bir orbital çalkalayıcıda 60 °C sıcaklıkta 200 dev/dk hızda

4 st süreyle çalkalandı. Bu işlemin sonunda elde edilen karışımların pH'ları ölçüldü ve 5000 dev/dk hızla 15 dk süreyle santrifüjlendi. Santrifüj sonrası elde edilen berrak kısım alınarak hacmi ölçüldü ve distile su ilave edilerek 50 ml ilk hacmine tamamlandı. Bu çözeltilerde glikoz ve LG analizleri HPLC ile yapıldı. Ayrıca toksik etki gösterebilecek bazı bileşenlerin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen detoksifikasyon işlemi sırasında değişimini gözlemleyebilmek için çözeltiler GC/MS analizlerine tabi tutuldu. Böylece çözeltilerde başta fenolik bileşenler olmak üzere toksik etki oluşturabilecek bileşenlerin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarıyla değişimi belirlendi.

3.4.4. İleri Detoksifikasyon Çalışmaları

Detoksifikasyon sonrası elde edilen fermente edilebilir şeker çözeltisinin toksik bileşen içeriğini azaltmaya yönelik olarak, bazı ileri detoksifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun için $\text{Ca}(\text{OH})_2$ detoksifikasyonuna tabi tutulan çözeltilere, fenolikleri ekstrakte etme kabiliyeti yüksek olan çözücülerle ekstraksiyon testleri uygulanmıştır. Bunun için fermente edilebilir şeker çözeltisi etil asetat (EA) ve metil izobütil keton (MIBK) ile ardışık ekstraksiyonlara tabi tutulmuştur. Yaklaşık 100 ml hacmindeki şeker çözeltisine hacminin % 10'u kadar saf ekstraksiyon çözücülerini bir ayırma hunisinde 15 dk süreyle şiddetli olarak çalkalanıktan sonra karışım, 1 saat süreyle faz ayırmasına bırakıldı. Sulu çözelti ve çözücü fazları birbirinden ayrıldıktan sonra aynı hacim oranında çözücü ilave edilerek işlem tekrarlandı. Bu şekilde hem EA ile hem de MIBK ile ayrı ayrı ardışık dört kademe ekstraksiyon gerçekleştirildi ve her ekstraksiyondan sonra alınan rafinat fazlar GC/MS ile analiz edildi. MIBK ve EA ekstraksiyonu sonucu elde edilen şeker çözeltileri, ekstraksiyon sırasında suda bir miktar çözünmesi söz konusu olan ekstraksiyon ajanlarının uzaklaştırılması için vakumlu etüvde 50°C sıcaklıkta 2 saat süreyle 300 mmHg basınçta tutuldu. Bu işlem sonucunda çözelti hacimleri ölçülerek, destile su ilave edilmek suretiyle ilk hacime tamamlandı.

İleri detoksifikasyon amacıyla uygulanan başka bir yöntem de aktif karbon adsorpsiyonudur. Bunun için 100 ml, detoksifiye edilmiş ve detoksifikasyon sonrası MIBK ve EA kademeli ekstraksiyonuna tabi tutulmuş fermente edilebilir şeker çözeltilerine 10 g granüle aktif karbon ilave edilerek bir orbital çalkalayıcıda 200 d/dk hızda 4 saat boyunca 25 °C'de çalkalandı. Çalkalama sonrası elde edilen karışım 5000 dev/dk hızda 15 dk süreyle santrifüjlendi ve elde edilen çözeltinin hacmi ölçülerek destile suyla ilk hacmine tamamlandı ve şeker analizleri ve GC/MS analizleri gerçekleştirildi.

3.4.5. Fermantasyon Çalışmaları

Hidroliz sonucu elde edilen çözelti, detoksifikasyondan elde edilen çözelti ve ileri detoksifikasyon çalışmalarından elde edilen çözeltiler, içeriklerinde bulunan glikozun etanole dönüşümünün incelenmesi için fermantasyon çalışmalarına tabi tutulmuştur.

Kullanılan Mikroorganizma

Fermantasyonda kullanılan *Saccharomyces cerevisiae* NRRL Y-12632 suşu ARS kültür koleksiyonundan temin edildi. İçeriği Tablo 3.1’de verilen YPD (Yeast pepton dekstrozu) sıvı besi yeri ortamında ve YPD-Agar katı besi yeri ortamlarında hücrelerin çoğaltımı yapıldı. YPD sıvı besi yeri ortamında 30°C ve 150 dev/dk çalkalama hızında 18 saat süreyle çoğaltılan hücreler daha sonra kültür ortamına alındı. Biyoetanol üretim denemelerinde kullanılmak üzere stoklanan kültür, YPD-agar da 37 °C’de 24 saat inkübasyondan sonra +4 °C de saklanarak muhafaza edildi.

Fermantasyon deneylerinde 50 ml sıvı besi yeri ortamında 18 saatde üretilen maya, kabin içerisinde steril falkonlara alınarak, 5000 dev/dk’da 5 dk boyunca santrifüjlendi. Santrifüj tüplerindeki sıvı atıldı ve maya destile suda bir vorteks yardımıyla yeniden süspanse edildi. Bu maya süspansiyonu fermantasyon deneylerinde aşı olarak kullanıldı.

Fermantasyon Ortam Sıvısı

Fermantasyon besi yeri bileşenleri olarak 40 g/L K₂HPO₄, 40 g/L NH₄Cl, 2 g/L MgSO₄ ve 2 g/L CaCl₂.2H₂O konsantrasyonlarında olacak şekilde fermantasyon ortam sıvısı ilgili tuzların destile suda çözülmesiyle hazırlandı.

Fermantasyon Deneyleri

Önce fermantasyona tabi tutulacak olan hidrolizat, detoksifiye çözelti ve çeşitli ileri detoksifikasyon işlemlerine tabi tutulmuş çözeltiler, glikoz konsantrasyonu 27,5 g/L olacak şekilde distile suyla yaklaşık 2 kat seyreltildi. Bu çözeltilerin 50 ml’si alınarak, 250 ml’lik erlenlere konuldu. Erlenlerdeki bu çözeltilerin pH’ları seyreltik NaOH ve H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak 4,5’e ayarlandı. 1,25 ml fermantasyon ortam sıvısı ilave edildi. Elde edilen karışımlar otoklavda 121 °C’de 15 dakikalık sterilizasyon işlemine tabi tutuldu.

Tablo 3.1. *Saccharomyces cerevisiae* NRRL Y-12632 suşu için YPD ve YPD-Agar besi ortamlarının içerikleri.

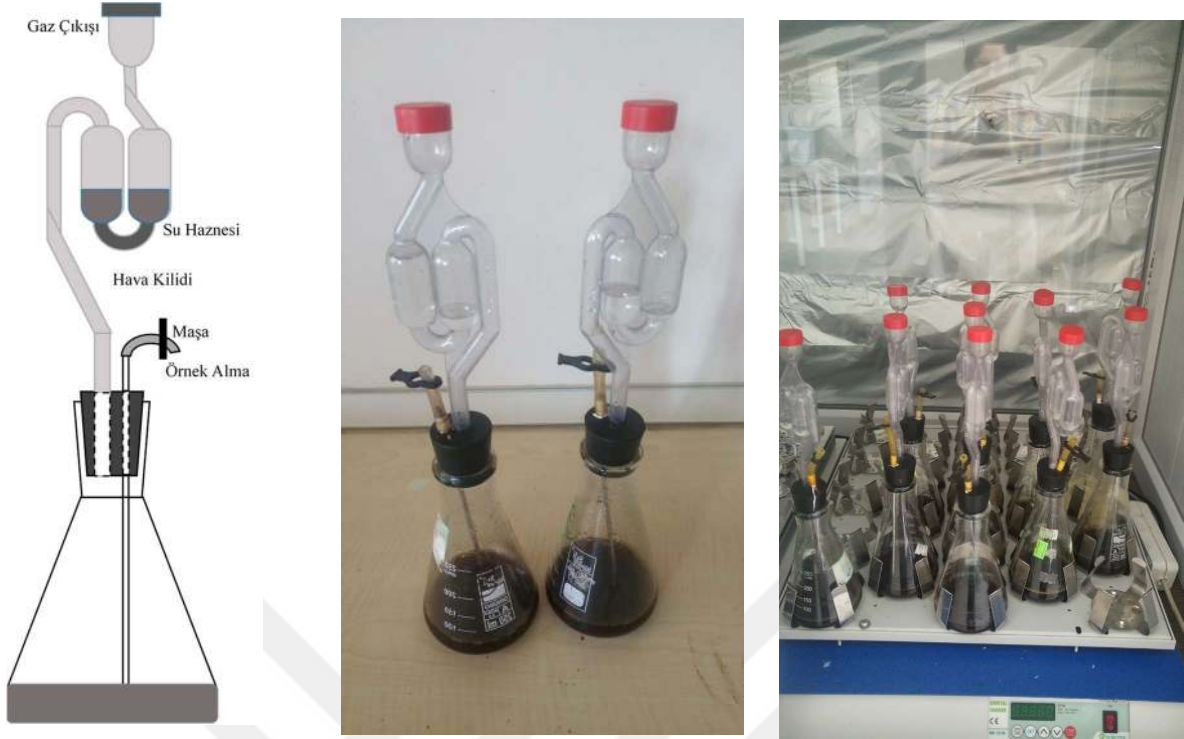
Besiyeri Bileşenleri	Miktar (g/l)
Glikoz	20
Bakteriyolojik pepton	20
Yeast ekstrakt	10
Agar (sadece katı ortamı için)	15

Sterilizasyondan sonra laminar kabinde karışımlara 5 ml aşı ilavesi yapıldı ve erlenlerin ağzına hava kilidi olan ve belli aralıklarla numune çekmek üzere bir düzene sahip olan tıkaçlar kapatılarak, erlenler çalkalanmak üzere orbital çalkalayıcıya konuldu. Fermantasyonda kullanılan anaerobik ortamı temin eden ve oluşan CO₂'in çıkışına imkan sağlayan fermantasyon sisteminin yapısı ve görünümü Şekil 3.3'de görülmektedir. Hava kilidine ve numune alma portuna sahip olan erlenler orbital çalkalayıcıya yerleştirilerek 30 °C sıcaklıkta ve 150 dev/dk hızda çalkalandı. 72 saat boyunca belli periyotlarla 2 ml hacminde örnek bir enjektör yardımıyla çekilerek, önce santrifüjlendi ve sonra alkol ve şeker analizleri yapılmak üzere eppendorf tüplere alındı. Benzer fermantasyon deneyleri kontrol amacıyla sentetik glikoz içeren çözelti ile de gerçekleştirildi. Tüm çözeltiler için iki paralel örnekte gerçekleştirilen deneylerin sonuçları arasındaki fark % 5'den fazla olmadığı müddetçe ortalamaları alındı.

3.5. Analizler

3.5.1. Biyokütle ve Katı Ürün Analizleri

Deneylerde kullanılan orijinal MDF örneğinin, asidik ön işlem görmüş örneğin ve piroliz sonrası elde edilen katı piroliz ürünlerinin kısa (proximate) analizleri için nem analizleri ASTM E871 (1998), uçucu madde analizleri ASTM E872 (1998), kül analizleri ASTM D1102 (2001) ve sabit karbon analizi ise ASTM E870 (1998)'e göre gerçekleştirildi. MDF örneklerinin kısa analizleri için bir kül fırını 900 °C'ye ayarlanarak içerisine 2 adet kroze yerleştirildi ve 1,5 saat süreyle ısınması beklendi. Bu işlemle krozelerde ki nemin uzaklaştırılması sağlandı. Kül fırınında çıkarılan krozeler desikatör içerisine alınarak oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Krozeler oda sıcaklığına ulaştığında içleri boş olacak şekilde hassas terazi ile tartılarak ağırlıkları kaydedildi. Daha sonra krozelerin içerisine numuneler



Şekil 3.3. Fermantasyon çalışmalarında kullanılan düzenek

konularak tartımlar tekrar yapıldı ve kaydedildi. Tartımlar sonrasında içinde numune olan krozeler 900°C’deki kül fırınına konularak 7 dakika bekletildi. Böylece uçucu maddelerin ve nemin uzaklaştırılması sağlandı. Kül fırınından çıkarılan krozeler desikatör içersine alınarak oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Ardından krozelerdeki ağırlık kayıpları hassas terazide ölçülerek kaydedildi. Kül fırınının sıcaklığı 750 °C’ye düşürülerek krozeler içersine konuldu ve minimum 4 saat olacak şekilde bekletildi. Sonrasında kül fırınından alınan krozeler tekrar desikatör içersine konuldu. Soğuyan krozelerdeki ağırlık kayıpları ölçülerek kaydedildi. Böylece numunenin kül miktarı da belirlenmiş oldu.

Ayrıca MDF tozunun ekstraktif madde, selüloz, liginin ve hemiselüloz yönünden bileşen analizleri de detayları aşağıda verilen yöntem (Li vd., 2004) gerçekleştirildi.

Ekstraktif madde analizi; analizi yapılacak örnekten numune 12 gram tartıldı, üzerine 150 ml aseton ilave edildi ve geri soğutucu altında 3 saat süre ile karıştırılarak ekstrakte edildi. İşlem sonunda, süzgeç kağıdı kullanılarak süzüldü. Süzgeç kâğıdında toplanan kalıntı bir süre oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 80 °C’de tutulan etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu, soğutuldu ve tartılarak ekstraktif madde miktarı hesaplandı.

Hemiselüloz analizi; ekstraksiyon analizi sonucunda kalan kalıntıdan 6 gram numune balona konuldu ve 150 ml, 0.5 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında

3.5 saat karıştırıldı. Atık, süzgeç kâğıdında süzildükten sonra su ile yıkanarak nötral pH'a getirildi. Sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutuldu, desikatörde soğutulup, tartıldı ve hemiselüloz miktarları belirlendi.

Lignin analizi; lignin analizi için ekstraksiyon analizi sonucunda kalan kalıntıdan 1.00 g alındı ve sabit tartıma kadar kurutuldu. Balona konulan örnek üzerine daha sonra yavaşça %72'lik 30 ml H₂SO₄ çözeltisi eklendi ve bu karışım 14 °C sıcaklıkta 24 h bekletildi. Daha sonra 300 ml saf su ilave edilip geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Karışım soğuduktan sonra süzgeç kâğıdında süzüldü ve saf su ile sülfat iyonu kalmayana kadar yıkandı. Kalıntı etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra desikatörde soğutuldu, tartıldı ve lignin miktarı saptandı.

Selüloz miktarının belirlenmesinde, deneysel olarak belirlenen lignin, hemiselüloz ve ekstraktif madde yüzdeleri toplanıp, yüzden çıkarılması ile belirlendi.

Deneylere konu edilen orijinal MDF tozunun termal analizleri Munzur Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan, Shimadzu Thermobalance (DTG-60 model) cihazıyla azot atmosferinde, oda sıcaklığından itibaren 800 °C sıcaklığa kadar 10 °C /dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. Sıvı Piroliz Ürünü Analizleri

Deneylerde kondenserlerde biriktirilerek elde edilen sıvı piroliz ürününün toplam kütlesi belirlendikten sonra, önce bir pH metre (Thermo Scientific, Orion 3 Star) yardımıyla pH'ı ölçüldü. Daha sonra piroliz sıvısının levoglukozan içeriği, asetik asit içeriği, toplam asitlik sayısı (TAN), toplam bazlık sayısı (TBN) ve su içerikleri belirlendi.

Örneklerin TAN ve TBN analizleri GT-200 model otomatik titrasyon sistemiyle (GT-200 BRT otomatik büret ve GT-200 STR karıştırıcı) gerçekleştirilmiştir. TAN ve TBN analizlerinde otomatik titratör cihazı (Mitsubishi Chemical Analytech, GT 200) kullanılmıştır. TAN analizi için standart metotlardan ASTM D664 (2004) metodu seçilmiştir. Bu metoda göre 1 g piroliz ürünü, 125 ml solvent (% 50 toluen, % 49,5 2-propanol, % 0,5 saf su) içerisinde karıştırılarak titrasyona tabi tutulmuştur. Titrant olarak 2-propanol ile hazırlanan 0,1 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. TAN değerleri, mg KOH/g biriminde elde edilmiştir. TBN analizi için standart metotlardan ASTM D4739 (2003) metodu seçilmiştir. Bu metoda göre 0,25 g piroliz ürünü, 125 ml solvent (% 50 toluen, % 49,5 2-propanol, % 0,5 saf su) içerisinde karıştırılarak titrasyona tabi tutulmuştur. Titrant

olarak 2-propanol ile hazırlanan 0,1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. TBN değerleri, mg KOH/g biriminde elde edilmiştir.

Piroliz sıvısının levoglukozan içeriği ve asetik asit içeriği HPLC ile belirlendi. Bunun için bölümümüzde bulunan Shimadzu Prominence LC 20AT model HPLC sistemi, RID 20A model refraktif indeks dedektörü, CTO-10 AS VP kolon fırını ve SIL-20A HT model otomatik örnekleyici sistem kullanılmıştır. HPLC kolonu olarak Transgenomic ICE-COREGEL 87H3 organik asit ve şeker analizi kolonu kullanılmıştır. 0,0025 N H₂SO₄ çözeltisi mobil faz olarak kullanılmak suretiyle 0,4 ml/dk akış hızında ve 80 °C kolon sıcaklığında 1 uL enjeksiyon hacmi kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı analiz şartlarında asetik asit analizleri de gerçekleştirilmiştir. Levoglukozan, ve asetik asit için 1-20 g/L konsantrasyonlarında hazırlanan standartların enjeksiyonu sonucu, elde edilen kalibrasyon grafikleri Ek 1’de görülmektedir.

Sıvı üründeki levoglukozan ve asetik asit varlığının HPLC ile belirlenmesi için, iyice homojenize edilmiş piroliz sıvı ürününden yaklaşık 1 ml bir hassas teraziyle tartılarak cam bir deney tüpüne alındı. Bunun üzerine son hacim 10 ml olacak şekilde destile su ilave edildi ve vorteks ile karıştırılarak bir ekstraksiyon gerçekleştirildi. Bu ekstraksiyon sırasında levoglukozan sulu faza geçerken, organik bileşenlerin önemli bir kısmı tüp yüzeyine çökmektedir. Sulu faz daha sonra 0,45 mm’lik tek kullanımlık filtreden süzülerek HPLC analizleri için viallere alındı ve izah edilen yöntem kullanılarak analizler gerçekleştirildi.

Piroliz sıvı ürünlerinin su içerikleri bir Karl-Fischer metoduyla su içeriği tayini yapan bir sistem (Mitsubishi Chemical Analytech marka CA-31 Model) ile belirlenmiştir. Karl-Fischer analizörüyle su analizlerinde, iyice homojenleştirilmiş sıvı örnekten hassas bir şekilde yaklaşık 0.1-0.2 g ağırlığında tartılarak, üzerine son ağırlığı 5 g civarında olacak şekilde mutlak etanol ilave edildi. Bu çözelti bir enjektöre çekildikten sonra hassas bir terazi yardımıyla dolu enjektör tartılarak tartım değeri cihaza girildi. Enjektör örnek portuna yerleştirilerek 4-5 damla civarında bir enjeksiyon gerçekleştirildi ve enjektör son ağırlığı tartılarak tekrar belirlendi. Bulunan son ağırlık değeri de cihaza girildi ve titrasyon başlatıldı. Titrasyon bitiminde cihaz doğrudan ağırlıkça % olarak su içeriğini vermektedir. Belirlenen su içeriği, metanol ile gerçekleştirilen seyreltme oranıyla çarpılarak sıvı örneğin su içeriği hesaplandı.

Sıvı piroliz ürünlerinin yarı kantitatif bileşimlerini belirlemek üzere GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için ağırlıkça % 2 oranında olmak üzere metanolde

çözülen sıvı piroliz ürünleri, bölümümüzde bulunan Shimadzu QP2020 model GC-MS cihazı ve Restek Rtx/5MS kolonu kullanılarak analiz edilmiştir. Analizlerde fırın sıcaklığı 45 °C’de 4 dk bekletildikten sonra 3 °C/dk hızla 235 °C’ye çıkarılmıştır. 235 °C’de 13 dk bekletilmiştir. Split oranı 1:60’dır. İyon Kaynağı sıcaklığı, 200 °C, ara yüz sıcaklığı 235 °C ve enjeksiyon bloğu sıcaklığı 250 °C’dir. Elde edilen GC-MS spektrumlarında, cihazla birlikte verilen W9N11, ORGANIC ACID, FFNSC 1.2, SWGDRUG5, ve Forensic Toxicology1-EI kütüphanelerinde % 90 benzerlik oranı kullanılarak bileşenler taranmıştır.

3.5.3. Gaz Ürün Analizleri

Asidik ön işleme tabi tutulmuş MDF’nin pirolizi sırasında oluşan kondense olmayan gazın analizi gaz kromatografisi (GC) yöntemiyle yapıldı. Bu amaçla Thermo Fisher Scientific marka TRACE™ 1300 Gas Chromatograph model GC-TCD ve TG-Bond Msieve 5A kapiler kolon kullanıldı. Taşıyıcı gaz olarak analiz edilecek gaz türüne göre He ya da H₂ seçildi. Gaz standardı CH₄, H₂, CO₂, CO, C₂H₂ ve C₂H₄ bileşenlerinden oluşan Elite Gaz Teknolojileri firmasından satın alınarak temin edildi. GC analizleri 5 ml/dak. Taşıyıcı gaz akış hızında 30 °C kolon sıcaklığı, 50 °C enjeksiyon bloğu sıcaklığı ve 200 °C dedektör sıcaklığı şartlarında yürütüldü. En uygun piroliz şartlarında kondenserlerin çıkış bölgesinden alınan gaz örnek, 0,1 ml’lik bir hacimde GC’ye enjekte edilerek bir kromatogram elde edildi. Elde edilen kromatogramın bilinen konsantrasyonlarda standart gazlar için elde edilen kromatogramlarla karşılaştırılarak yaklaşık bir bileşim ortaya konulmaya çalışıldı.

3.5.4. Fermantasyon Karışımlarında Biyoetanol Analizleri

Fermantasyon süresi boyunca farklı sürelerde alınan numunelerde üretilen biyoetanol miktarları Gaz kromatografisi (GC) ile belirlendi. Biyoetanol analizleri GC cihazında (Shimadzu, GC2010 Plus) kapiler alkol kolonu (BP20, 30m, 0,25 mm, 0,25µm, SGE) ve FID dedektör kullanılarak yapıldı. Çalışma koşulları; enjeksiyon bloğu sıcaklığı 320 °C, kolon sıcaklığı 140 °C ve dedektör sıcaklığı 250 °C olarak ayarlandı. Enjeksiyon hacmi 1µl olarak ve azot gazı taşıyıcı gaz olarak kullanıldı. Örneklerdeki alkol miktarları farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış mutlak etanol çözeltileriyle elde edilen kalibrasyon grafiği ile belirlendi (Tsuey vd., 2006). Alkol ölçümleri için kullanılan standart kalibrasyon doğrusu EK1’de grafik olarak gösterilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sabit Yatakta MDF Piroliz Çalışmaları

Bu çalışmada, mobilya endüstrisinde yaygın bir kullanım alanına sahip olan MDF'nin (orta yoğunlukta fiber plaka) işlenmesi sırasında büyük hacimlerde elde edilen kesme artığı tozun, piroliziyle elde edilen ürünlerin karakterizasyonu ve özellikle sıvı piroliz ürünü içerisinde bulunabilen bir anhidro şeker olan levoglukozanın varlığı ve alkol üretiminde değerlendirme imkanları araştırılmıştır. Bu çalışmaların öncesinde MDF tozunun yapılan analizleriyle elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de görülmektedir. Analiz sonuçlarından anlaşılabacağı üzere MDF tozunun önemli oranda selüloz içerdiği söylenebilir. Bu selüloz içeriği nedeniyle pirolize uğratılması durumunda levoglukozanın (1-6-β-D-glukopiranoz) oluşma ihtimali oldukça yüksektir. MDF tozunu, tarımsal ve orman atığı biyokütlelerden ayıran en önemli özelliklerinden biri elementel analizlerinde de görünen kayda değer orandaki azot içeriğidir. Azot içeriğinin yüksek oluşu, tamamen MDF'nin üretim teknolojisiyle alakalıdır. Zira MDF ağaç liflerinin üreformatdehit reçinesinin bağlayıcı

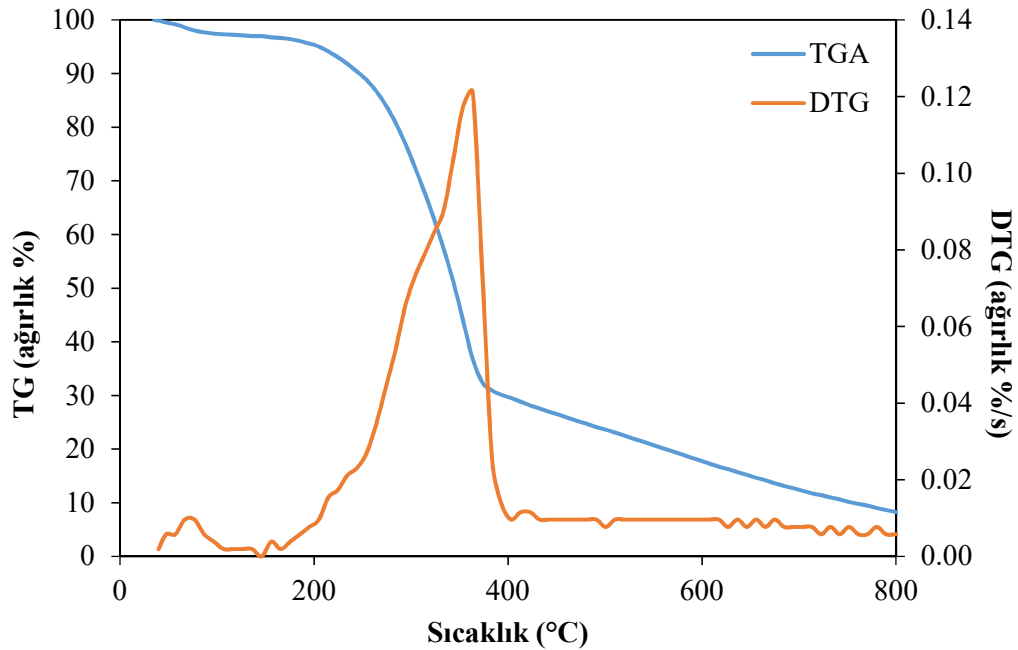
Tablo 4.1. MDF Tozunun Kimyasal Analiz Sonuçları

Yaklaşık Kısa Analizler	Ağırlıkça %
Sabit Karbon	8,79
Uçucu Madde	85,70
Nem	5,07
Kül	0,44
Bileşen Analizleri (Kuru Bazda)	Ağırlıkça %
Selüloz	36,14
Hemiselüloz	33,45
Lignin	22,35
Ekstraktif Madde	8,06
Elementel Analizleri (Kuru Bazda)	Ağırlıkça %
C	46,82
H	6,92
N	4,32
S	<0,01
O	41,96

olarak kullanılması ve bir dizi ısı ve yüksek basınç işlemleriyle üretilen bir üründür. Dolayısıyla yüksek azot içeriğinin yapıdaki üre formaldehit reçinesi varlığından kaynaklandığı ifade edilebilir. MDF'nin ekstraktif madde içeriğinin de kısmen imalatta kullanılan bu bağlayıcılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca MDF tozunun yapılan ısı değer analizlerinde alt ısı değerinin 4205 kcal/kg olduğu bulunmuştur. Sahip olduğu kayda değer ısı değeri nedeniyle bir yakıt olarak değerlendirilebilecek bir materyal olmasına karşın, sahip olduğu düşük yoğunluk ve ince partikül boyutu nedeniyle, doğrudan ısı elde edilmesi için değerlendirilmesi oldukça güç bir materyaldir.

MDF'nin piroliz davranışına ışık tutmak için 10 °C /dk ısıtma hızında termogravimetrik analizleri yapılmış olup, elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de görülmektedir. TGA eğrisi sıcaklıkla ağırlıkta değişim miktarını, DTG eğrisi ise birim zamanda meydana gelen diferansiyel ağırlık değişimini göstermektedir. Şekilden anlaşılabileceği üzere yaklaşık 190 °C sıcaklığa kadar kütlede meydana gelen ağırlık azalmasının sınırlı olduğu ve büyük ölçüde yapıdaki nemin uzaklaşmasına tekabül ettiği düşünülmektedir. Birincil piroliz reaksiyonlarının bu sıcaklıktan itibaren başladığı ve yaklaşık 370 °C'ye kadar ani bir kütle kaybının gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumun yapıdaki selüloz, hemiselüloz ve lignin

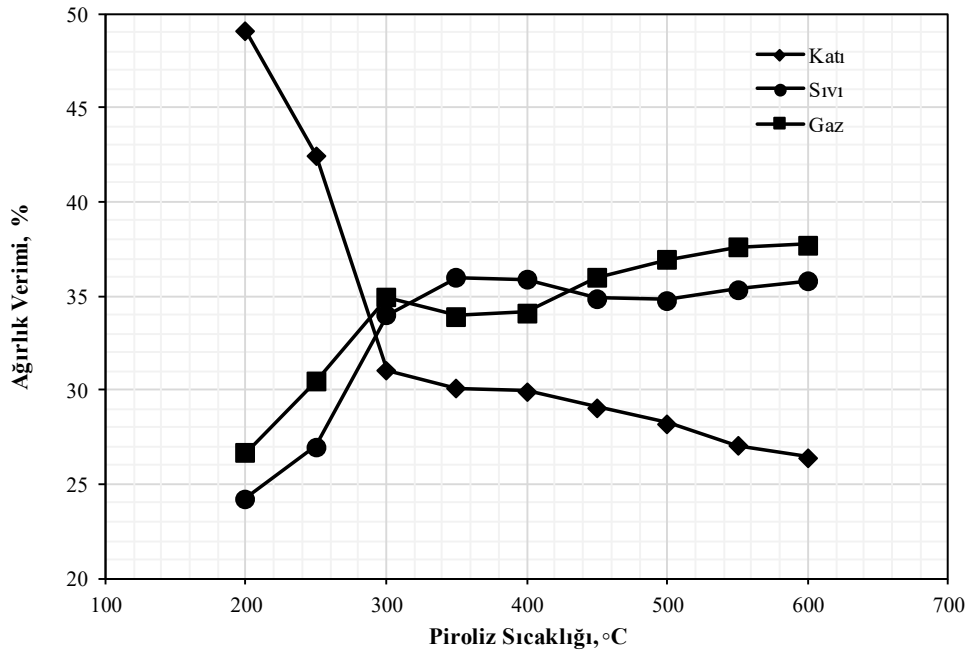


Şekil 4.1. MDF tozunun farklı ısıtma hızlarında belirlenen termogravimetrik davranışı

bileşenlerinin ısı etkisiyle bozunmasından kaynaklandığı açıktır. Ancak gazlaşan bileşenlerin tamamen kütleden uzaklaşması mümkün olmayıp, oluşan karbonize ürünün ileri sıcaklıklarda daha küçük molekülü bileşenlere dönüşebilen piroliz ürünlerini de içermesi mümkündür. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça daha yavaş bir şekilde gerçekleşen kütle kaybının bu bileşenlerin ikincil bozunma reaksiyonları sonucu küçük moleküllere parçalanarak uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Elde edilen TGA sonuçları, daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar (Aslan vd., 2018) ile büyük bir uyum içerisinde.

Bu çalışmada önce MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukoza varlığı araştırılmıştır. Bunun için sabit yataklı bir sistemde, 200-600°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen piroliz işlemleri sonrası elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukoza miktarları belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri Şekil 4.2’de görülmektedir.

Şekil 4.2’den anlaşılabileceği üzere artan piroliz sıcaklığıyla katı ürün verimi azalırken sıvı ve gaz ürün verimi artmaktadır. Bu durum izotermal şartlar altında yürütülmeyen piroliz işlemlerinde sıcaklığın ürün verimliliğini belirleyen en önemli parametre olduğunu göstermektedir. Özellikle 300 °C sıcaklığa kadar katı ürün verimindeki azalmanın hızlı



Şekil 4.2. Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri

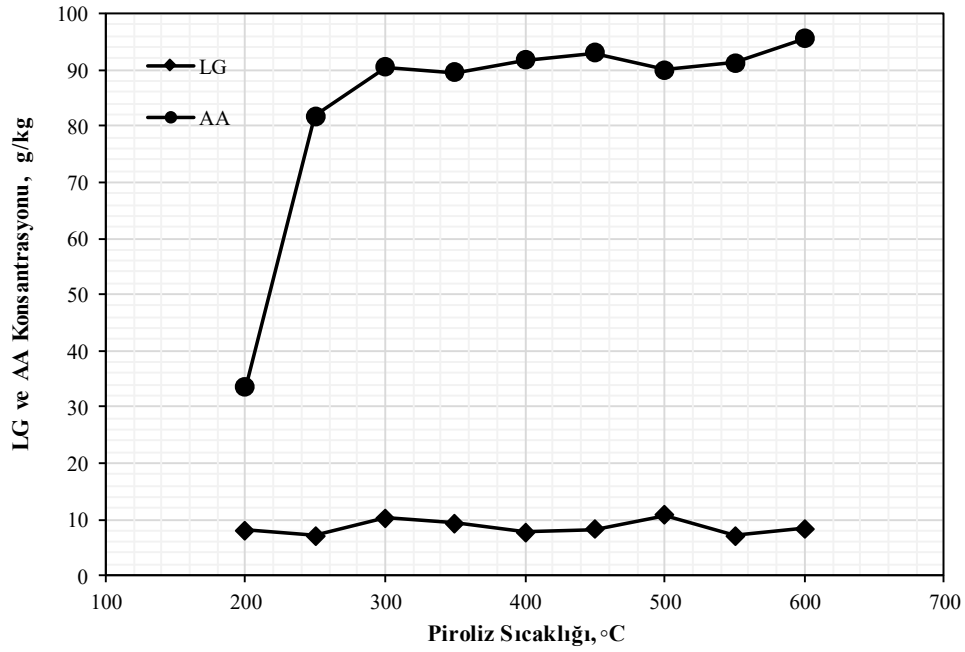
olduğu, bu değerden sonra ise azalma hızının düştüğü, benzer şekilde sıvı ve gaz ürün verimindeki artış hızının da düştüğü görülmektedir. Lignoselülozik materyallerin piroliz mekanizması Şekil 4.3'deki gibi basitleştirilebilir. Mekanizmadan anlaşılacağı üzere elde edilen ve katran olarak nitelendirilen bir ara ürünün oluşumu ve başta piroliz sıcaklığı olmak üzere piroliz şartlarına bağlı olarak katranın kısmen gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşümünün mümkün olduğu söylenebilir. Buna göre artan piroliz sıcaklığı ile katranın karbonize katı üründen ziyade kondense olabilen sıvı ürünlere ve kondense olamayan gaz ürünlere dönüşümünün arttığı ifade edilebilir.

MDF'nin yapılan termogravimetrik analizlerinde elde edilen sonuçlar ile sabit yatak piroliz deneyleri arasındaki sonuçlar kıyaslandığında, sabit yataktaki davranışın farklı olduğu görülmektedir. Aslında her iki işlemin izotermal olmayan bir endirekt ısıtma işlemi olduğu düşünüldüğünde davranışın benzer olması beklenen bir durumdur. Aradaki farkın büyük ölçüde ısı transfer sınırlamalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sabit piroliz yatağının merkezine yakın bir noktada bulunan termoçift tarafından piroliz sıcaklığına ulaşıldığı algılanıncaya kadar, cidara doğru tüm reaksiyon bölgesinin sıcaklığı daha yüksek değerde olmak durumundadır. Dolayısıyla Sabit yataklı piroliz reaktöründe daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek ağırlık kaybı gözlenmesinin bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Orijinal MDF'nin farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerde belirlenen levoglukozan ve asetik asit konsantrasyonları toplu olarak Şekil 4.4'de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere sıvı üründeki levoglukozan (LG) miktarları sıcaklıkla önemli ölçüde değişmeyip yaklaşık 8-10 g/kg civarındadır. Öte yandan asetik asit (AA) miktarlarının sıcaklıkla arttığı ve 300 °C'den sonra önemli ölçüde değişmediği



Şekil 4.3. Basitleştirilmiş piroliz reaksiyon mekanizması

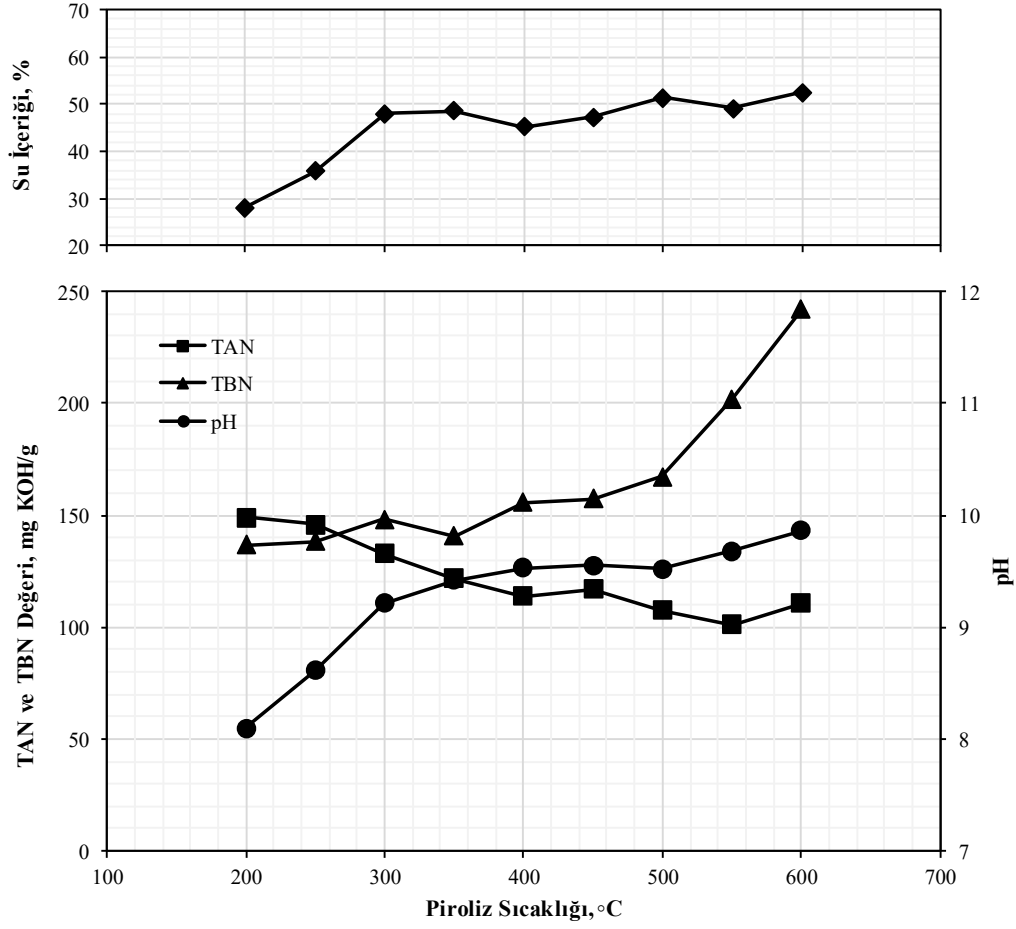


Şekil 4.4. Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukozan (LG) ve asetik (AA) asit miktarları

görülmektedir. Yaklaşık AA konsantrasyonlarının 300 °C'nin üzerinde 90 g/kg civarına ulaştığı, dolayısıyla piroliz sıvı ürününün bu önemli içeriği nedeniyle asetik asit için bir kaynak olarak nitelendirilebileceği söylenebilir.

Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerin su içerikleri, pH'ları, toplam asit sayısı (TAN) ve toplam baz sayısı (TBN) analiz sonuçları toplu olarak Şekil 4.5'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere artan piroliz sıcaklığıyla elde edilen sıvı ürünlerdeki su miktarı 300°C'ye kadar sıcaklıkla artmaktadır. Bu sıcaklık değerinden sonra su içeriğinde büyük ölçüde bir değişme eğilimi olmadığı görülmektedir. Dikkat çekici husus, sıvı ürün su içeriğinin tarımsal veya orman yan ürün veren atıklarının piroliziyle elde edilen sıvı ürünlerin su içeriğinden kayda değer olarak daha yüksek olduğudur. Bu durumun lignoselulozik bileşenlerin dekompozisyonunun yanı sıra yapıdaki üre formaldehit reçinesi gibi bağlayıcıların bozunması sonucu suyun oluşumuyla alakalı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.5'den gözlemlenebilecek dikkat çekici bir diğer husus artan piroliz sıcaklığıyla sıvı ürün pH'sındaki yükselmedir. Genellikle lignoselulozik biyokütlelerin pirolizi sırasında başta asetik asit gibi organik asitlerin oluşması nedeniyle pH'nın düşük olması beklenir.



Şekil 4.5. Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı piroliz ürünlerinin, su içeriği, pH, TAN ve TBN değerleri

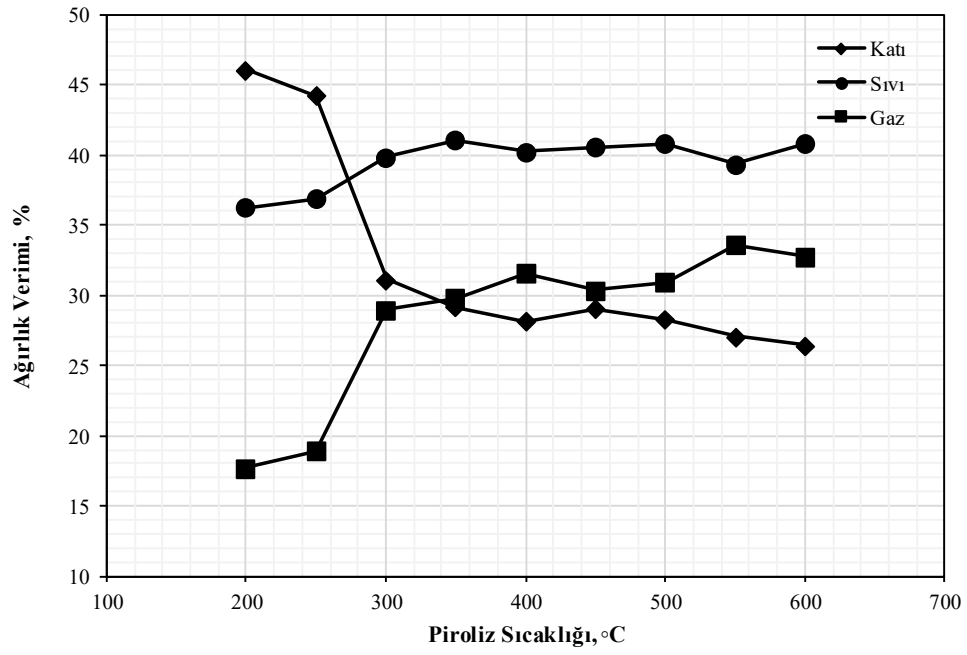
Ancak MDF tozunun pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin pH'sının 8'in üzerinde olduğu ve artan sıcaklık ile 9,7'ye kadar yükseldiği görülmektedir. Bu durumun MDF yapısında bulunan üre formaldehit reçinesinin bozunması sonucu oluşan gaz halindeki amonyaktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Amonyagın sıvı piroliz ürünü tarafından absorbe edilmesi neticesinde sıvının pH'sının yükseldiği düşünülmektedir. Artan sıcaklık ile TAN değeri azalırken, TBN değerinin yükselme durumu bu yargıyı destekler mahiyettedir. Bu yönüyle orijinal MDF tozunun diğer birçok biyokütleye göre farklı bir davranış gösterdiği söylenebilir.

Literatürde yapılan piroliz çalışmalarında, özellikle asidik kimyasallarla ön işlem uygulanması durumunda, yapıdaki alkali metallerin çözünerek uzaklaşması nedeniyle levoglukozan üretiminin arttığı belirtilmektedir. Yapılan çalışmalarda % 0.1 H_3PO_4 (Li vd., 2013b) ve % 10 CH_3COOH (Oudenhoven vd., 2015; Oudenhoven, 2016) çözeltileri ile 1:10

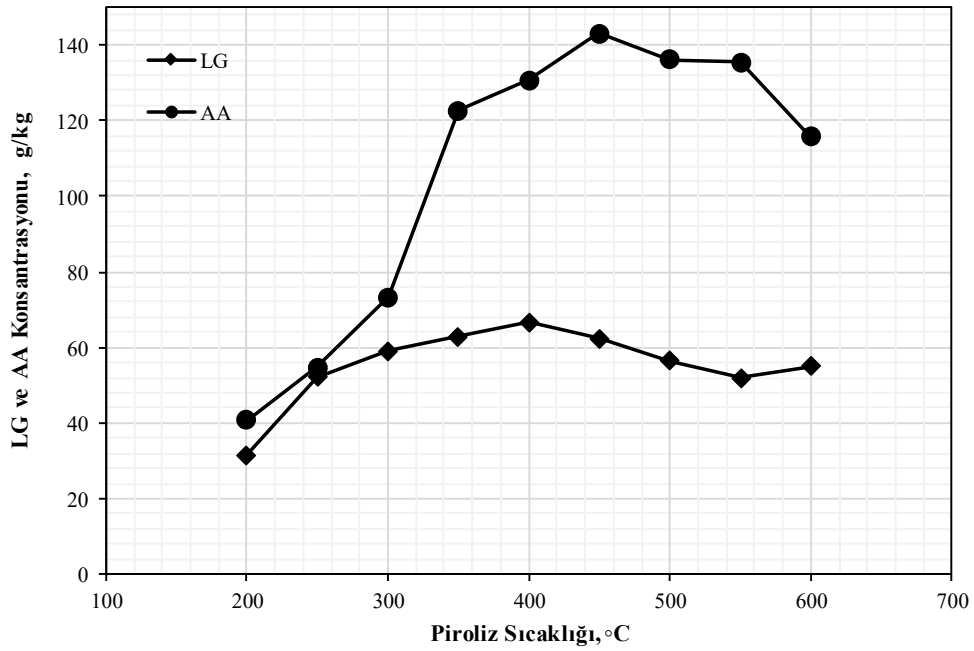
katı:sıvı oranında bir veya iki saat kaynatarak bir ön işlem uygulanması durumunda pirolitik şeker miktarlarında kayda değer artışlar olduğu ifade edilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada da MDF tozu, % 0,5 H₃PO₄ çözeltileriyle aynı şartlar altında bir ön işleme tabi tutulmuştur. Bu şekilde uygulanan bir ön işlemle kütlerde yaklaşık olarak % 8'lik bir kayıp meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durumun yapıdaki bağlayıcı olarak kullanılan reçinelerin yanı sıra çözünebilen küçük moleküllü bileşiklerin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca fosforik asit ile muamele edilerek elde edilen MDF tozu örneğinin elementel analiz sonuçlarının % 48,55 C, % 6,67 H, % 0,53 N, % 0,07S ve % 44,18 O'den oluştuğu göstermiştir. Bu analiz sonuçları orijinal MDF tozuna ait sonuçlarla karşılaştırıldığında C içeriğinde bir miktar artış, H içeriğinde sınırlı bir oranda azalma ve N içeriğinde ise önemli bir oranda azalma olduğu görülmektedir. Büyük ölçüde MDF yapısında bulunan bağlayıcılardan kaynaklanan azot içeriğinin azalmasıyla materyalin piroliz davranışının ve buna bağlı olarak elde edilen piroliz ürün karakteristiklerinin değişimi beklenen bir durumdur. Daha önce üre formaldehit reçinesinin MDF'nin pirolizi üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, üre formaldehit reçinesinin varlığının MDF'nin bozunma hızının odun fiberlerinden daha yüksek olmasına neden olduğu belirtilmektedir (Chen vd., 2015b).

Fosforik asit ön işlemine tabi tutulan MDF tozu ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz çalışmaları sonucunda elde edilen ürün verimleri Şekil 4.6'da görülmektedir. Şekilden anlaşılabacağı üzere, orijinal MDF'ye benzer olarak 300 °C'ye kadar artan sıcaklıkla katı ürün verimi düşerken sıvı ve gaz ürün verimleri artmaktadır. Bir diğer dikkat çekici husus bu sıcaklık değerinden sonra sıvı ürün verimi % 40'ların üzerine çıkmaktadır. Bu durum yapıdaki değişimi gösteren önemli bir husus olarak düşünülmektedir. Asidik ön işlemle reçine bileşenlerinin uzaklaşmasıyla kondense olabilir piroliz buharı miktarının arttığı düşünülmektedir.

Fosforik asit ile ön işlem görmüş MDF tozunun pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünündeki LG ve AA miktarlarının değişimi Şekil 4.7'de görülmektedir. Şekilden anlaşılabacağı üzere piroliz ürünündeki LG ve AA miktarlarında ön işlem neticesinde önemli artışlar meydana gelmektedir. LG konsantrasyonlarındaki artış yaklaşık altı kat olurken, AA konsantrasyonlarındaki artışın % 50 civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca artan piroliz sıcaklığıyla LG konsantrasyonu yavaşça artarak 400 °C'de elde edilen üründe 66 g/kg



Şekil 4.6. Fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri



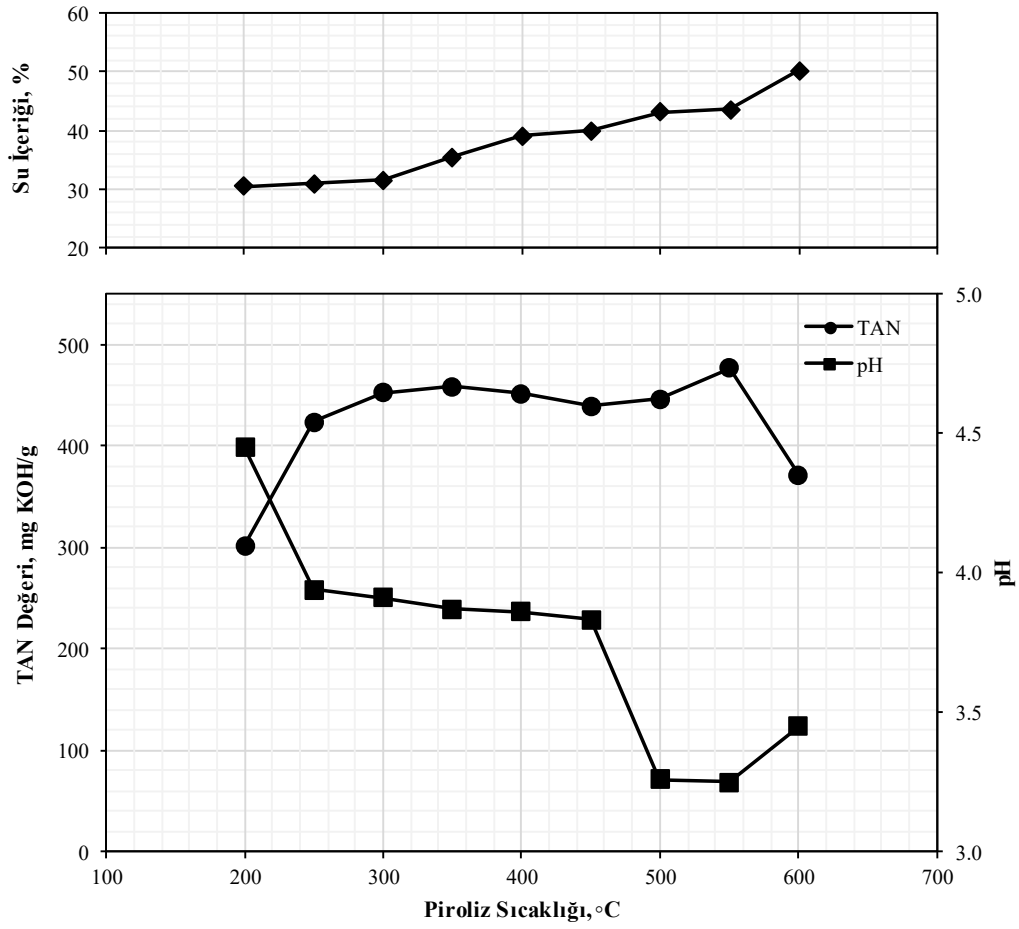
Şekil 4.7. Fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukozan (LG) ve asetik (AA) asit miktarları

civarına ulaşırken, sıcaklığın arttırılmasıyla tekrar düştüğü gözlenmektedir. Dolayısıyla LG üretimi hedeflendiğinde fosforik asit ile ön işleme tabi tutulmuş MDF tozunun 400 °C’de pirolizi ile en yüksek LG miktarına ulaşılabilceği söylenebilir.

Fosforik asit ile muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin su içeriği, pH ve TAN ölçüm sonuçları toplu olarak Şekil 4.8’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere artan sıcaklık ile sıvı ürünlerdeki su miktarı artmakla birlikte elde edilen sonuçlar orijinal MDF tozu ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında, su içeriklerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun büyük ölçüde asitle ön işlem sırasında piroliz sırasında su oluşturabilen bileşenlerin uzaklaşması ve alkali metal iyonlarının uzaklaşarak oluşturabilecekleri katalitik etkilerin ortadan kalkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekilden görüldüğü gibi piroliz sıcaklığına bağlı olarak sıvı ürün pH’sı genel olarak 4,5 değerinden 3.5 değerine doğru azalmaktadır. Bu durum yapıdaki üre formaldehit esaslı reçine bileşenlerinin uzaklaşması nedeniyle piroliz sırasında amonyak oluşum durumunun ortadan kalktığını göstermektedir. TAN ve TBN ölçümlerinde daha yüksek TAN değerleri gözlenirken örneklerin TBN değeri arz etmeme nedeni de düşük pH değerlerine sahip olmalarıdır. Ayrıca 600°C’deki Tan değerindeki düşüşün örneklerdeki AA miktarındaki azalmayla paralellik gösterdiği ve bu sıcaklık değeri için de pH’da bir miktar yükselme gözlemlendiği görülmektedir.

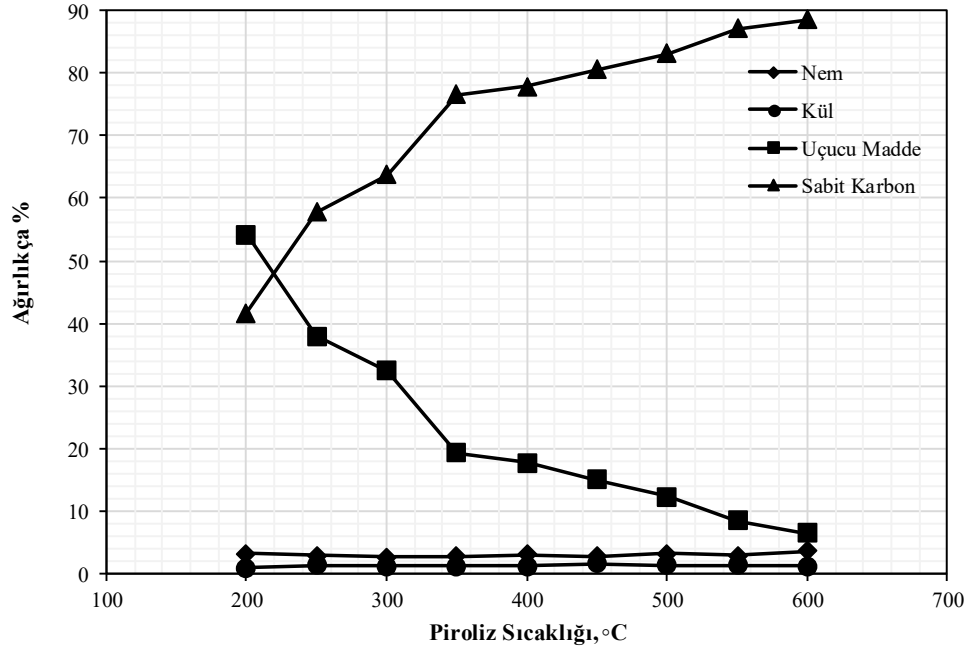
Fosforik asit ile ön işleme tabi tutulmuş MDF örneklerinin pirolizi sonrası elde edilen katı piroliz ürünlerinin yaklaşık kısa analizleri yapılmış olup, elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere artan piroliz sıcaklığıyla karbonize ürünün uçucu madde içeriği azalırken, sabit karbon içeriği artmaktadır. 200 °C sıcaklıkta uçucu madde ve sabit karbon içeriği sırasıyla % 54 ve % 41 civarında iken, 600 °C’de bu değerler sırasıyla % 6,5 ve % 88,5 civarında olmaktadır. Artan sıcaklık ile bu durum beklenen bir durum olup, benzer şekilde karbonize ürünün kül ve nem içeriğinde kayda değer bir değişim meydana gelmemektedir. Elde edilen karbonize ürünün bazı aktivasyon işlemlerine tabi tutularak, aktif karbona dönüştürülebileceğini göstermesi açısından bu sonuçların anlamlı olduğu ifade edilebilir. Ayrıca orijinal ve fosforik asit ile ön işlem görmüş MDF tozunun maksimum levoglukozan verimi elde edilen 400 °C sıcaklıkta pirolizi sonrası elde edilen karbonize ürünlerin ısıl değer analizi yapılmış olup, alt ısı



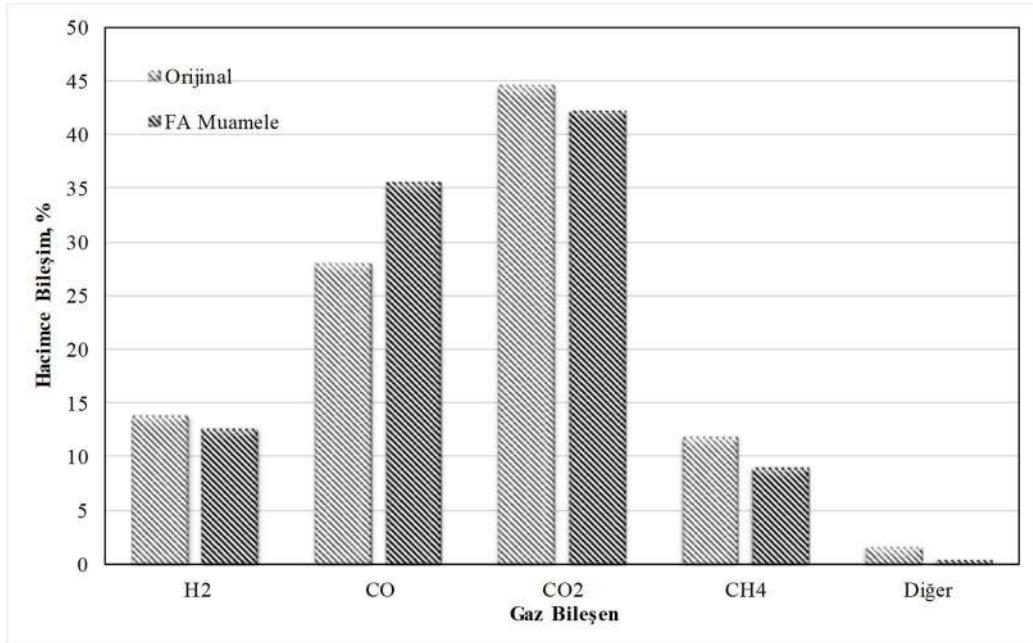
Şekil 4.8. Fosforik asit ile muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı piroliz ürünlerinin, su içeriği, pH ve TAN değerleri

değerlerinin sırasıyla 7040 ve 7370 kcal/kg olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü üzere asit muamelesi sonrası elde edilen karbonize ürünün ısı değeri bir miktar daha yüksektir. Bu yüksek ısı değeri itibarıyla piroliz sonrası karbonize ürünlerin briketlenerek yakılmak üzere ısı üretimi amacıyla da kullanılabileceği söylenebilir.

Piroliz çalışmalarında son olarak 400 °C sıcaklıkta orijinal ve fosforik asit ile işlem görmüş MDF tozunun pirolizi sırasında izotermal fazda, yani sıcaklık bu değere ulaştıktan sonra kondenser sisteminin çıkışından alınan kondense olmayan gazların analizi GC-TCD sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 4.10'da görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi her iki biyokütle için elde edilen gazın bileşimi benzerdir. Ancak orijinal MDF tozu için elde edilen gazdaki CO₂ kesrinin yüksek oluşu ve asit muameleli biyokütle için elde edilen gazdaki CO kesrinin yüksek oluşu



Şekil 4.9. Fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen katı karbonize ürünün yaklaşık analiz sonuçları



Şekil 4.10. Orijinal ve fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozlarının 400 °C’de pirolizi sırasında elde edilen kondense olmayan gazın bileşimi

nedeniyle asit muameleli biyokütleden elde edilen gazın daha yüksek ısı değere sahip olması beklenebilir. Ayrıca analizlenen gaz bileşenlerin dışında tanımlanamayan bileşenlerin yapıdaki üre formaldehitin bozunması sonucu oluşan amonyak (NH₃) ve hidrosiyamik asit (HNCO) olması muhtemeldir. Daha önce yapılan MDF piroliz çalışmalarında bu bileşenlerin oluşumu ifade edilmektedir (Mu vd., 2012; Chen vd., 2015b).

Sabit yatakta yapılan piroliz çalışmaları sonucu fosforik asit ile ön muamele sonrası elde edilen MDF örneklerinin 400 °C sıcaklıkta pirolizi ile en yüksek levoglukoza içeriğine sahip sıvı piroliz ürününün elde edilebildiği tespit edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen piroliz sıvı ürününün ve katı piroliz ürününün karakterizasyonları yapılmış olup, elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.2 ve 4.3’de görülmektedir.

Tablo 4.2’de yer alan sıvı ürün karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında MDF tozunun bir fosforik asit ön işlemine tabi tutulduktan sonra sabit yataklı bir sistemde piroliziyle elde edilen sıvı ürünün, literatürde çeşitli tarımsal ve orman atık ve yan ürünlerinin pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlere göre daha yüksek su içeriğine ve nispeten daha düşük levoglukoza içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Bunun temel nedenlerinden birinin, kullanılan piroliz sisteminin sabit yataklı bir sistem olduğu söylenebilir. Zira levoglukoza selülozun hızlı piroliziyle yüksek oranlarda elde edilebilen bir pirolitik şekerdir. Bir diğer neden hiç şüphesiz MDF tozunun yapısındaki bağlayıcı kaynaklı bileşenlerdir. Daha önce de ifade edildiği gibi üre formaldehit varlığının bozunma hızını artırıcı bir etki gerçekleştirdiği yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir.

Tablo 4.2. Fosforik Asitle Ön İşlem Görmüş MDF Tozunun 400 °C’de Piroliziyle Elde Edilen Sıvı Ürünün Karakteristikleri

Karakteristik	Değer
Su İçeriği, % ağırlıkça	39,07
Levoglukoza Kons., g/kg	66,55
Asetik Asit Kons., g/kg	130,70
pH	3,86
TAN, mg KOH/L	451,80
Elementel Analizleri	Ağırlıkça %
C	32,93
H	9,47
N	0,54
S	0,05
O	57,01

Tablo 4.3. Fosforik Asitle Ön İşlem Görmüş MDF Tozunun 400 °C’de Piroliziyle Elde Edilen Katı Ürünün Karakteristikleri

Yaklaşık Analiz Sonuçları	Ağırlıkça %
Sabit Karbon	77,82
Uçucu Madde	17,80
Nem	3,21
Kül	1,28
Elementel Analizleri	Ağırlıkça %
C	79,63
H	3,58
N	1,30
S	0,09
O	15,40

Tablo 4.3’de yer alan katı piroliz ürünü karakteristiklerine bakıldığında, uçucu madde içeriğinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Piroliz deneylerinde sıcaklıkla bu uçucu madde içeriğinin daha yüksek sıcaklıklarda önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla 400 °C’de elde edilen karbonize ürünün aslında daha yüksek sıcaklıklara ısıtılarak sabit karbon içeriğinin artırılması ve uçucu madde içeriğinin düşürülmesi mümkündür. Hatta yüksek sıcaklıklarda bir ısıtma işlemiyle yüzey alanı kayda değer büyüklüklerde olan ve ticari aktif karbonlarla rekabet edebilecek bir karbonize ürün elde edilebileceği yapılan çalışmalarda ifade edilmiştir (Ferreira vd., 2015). Bir diğer önemli husus elde edilen karbonize ürünün tarımsal ve orman atıklarının piroliziyle elde edilen karbonize ürünlere göre önemli sayılabilecek oranda azot içermesidir. Bunun nedeninin her ne kadar fosforik asit ön işlemiyle yapıdaki üre formaldehit bileşenlerinin kısmen uzaklaştırılması söz konusu olsada, piroliz sırasında çeşitli organik azot bileşiklerinin oluşarak karbonize üründe kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Chen vd. (2015b) MDF’in pirolizini inceledikleri çalışmada çar bünyesinde kalan azotlu bileşikler olarak piridin ve pirol varlığını tespit ettiklerini ifade etmişlerdir.

4.2. Sıvı Piroliz Ürününün Değerlendirilmesine Yönelik Çalışmaların Sonuçları

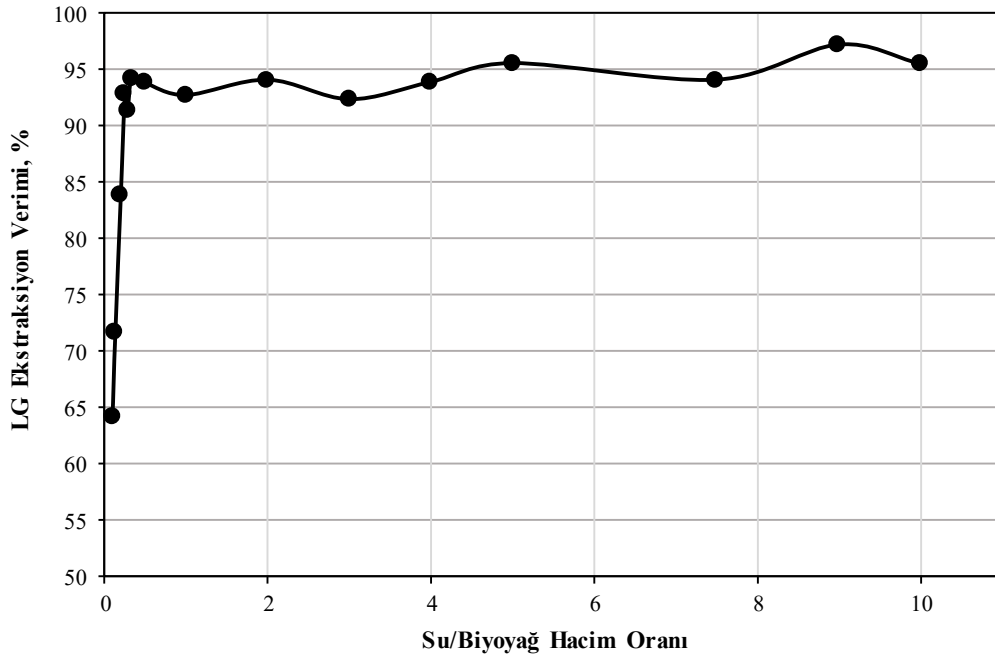
Yapılan piroliz çalışmasında elde edilen sıvı piroliz ürününün önemli bir LG içeriğine sahip olduğu açıktır. Üründeki LG, daha önce ifade edildiği gibi birçok amaç için

kullanılabilecek bir kimyasal olmakla birlikte, sıvıdan izole edilmesi de oldukça güçtür. Bu nedenle yapılan çalışmalarda piroliz sıvısının LG içeriğinden faydalanmak üzere en fazla tercih edilen yöntemin, asidik bir hidroliz işlemini takiben, mikroorganizmayı inhibe edici bileşenlerin uzaklaştırılmasına yönelik detoksifikasyon işlemlerinden sonra elde edilen glikozca zengin ürünün fermantasyona uğratarak biyoetanol üretiminde değerlendirilmesi olduğu görülmektedir. Bu çalışmada da benzer amaçlar için önce levoglukoza'nın bir sulu çözeltisinin elde edilmesi ve ardından da asidik hidroliz ve detoksifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Sıvı Piroliz Ürünüden Levoglukozan Ekstraksiyon Çalışmaları

Yapılan piroliz deneyleriyle optimize edilen şartlar altında elde edilen sıvı piroliz ürünüdeki levoglukozanın polar özellikleri nedeniyle bir su ekstraksiyonu işlemi uygulanarak organik fazdan ayrılması mümkündür. Bunun için yaklaşık 66,5 g/kg LG konsantrasyonuna sahip olan piroliz sıvı ürünü farklı su:biyoyağ hacim oranlarında bir ekstraksiyon işlemine tabi tutularak sulu faza geçen LG analizleriyle, ekstraksiyon verimleri belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 4.11'de görülmektedir. Görüldüğü gibi artan su:biyoyağ hacim oranıyla başlangıçta ekstraksiyon verimi hızlı bir biçimde artarken, oranın 0,25 olduğu durumdan itibaren bu artış hızı önemli ölçüde düşmektedir. Yüksek su:biyoyağ oranlarında elde edilen çözeltinin LG konsantrasyonu önemli ölçüde düşeceğinden yüksek hacim oranlarının tercih edilmesi mantıklı görünmemektedir. Bu nedenle yaklaşık % 92,5'lik ekstraksiyonun elde edildiği 0,25 su:biyoyağ hacim oranı en uygun oran olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda yapılan bir ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen ekstraktın LG konsantrasyonu 61,5 g/L olarak tespit edilmiştir.

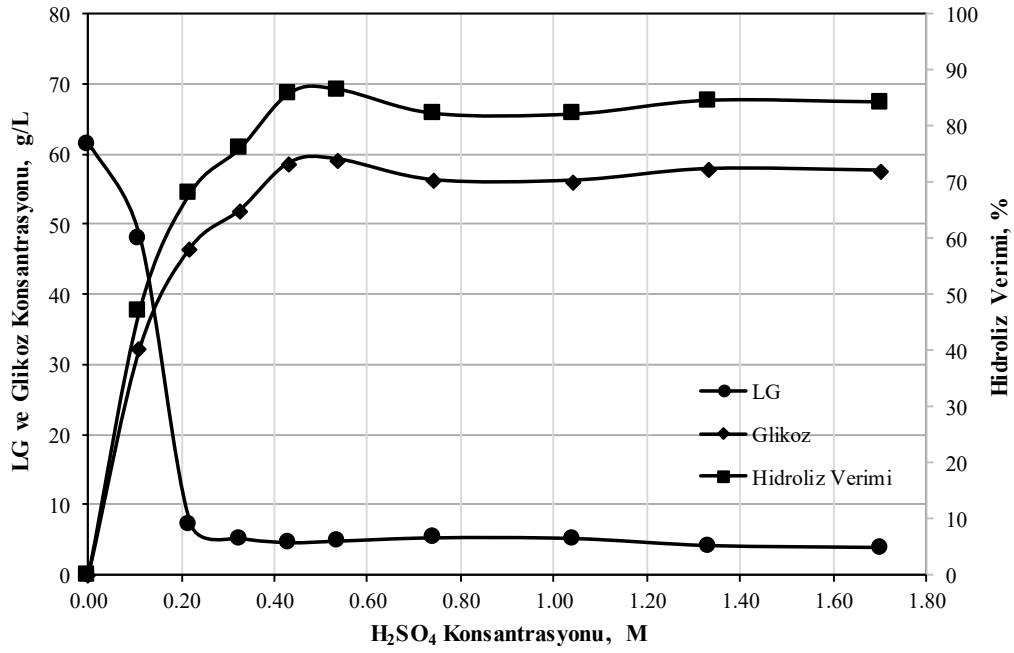
Piroliz sıvı ürününün su ile ekstraksiyonunun temel gayesi, levoglukozanı büyük ölçüde su ortamına aldıktan sonra, takibeden bir asidik hidroliz ile glikoza dönüştürmek ve detoksifikasyon gibi işlemlerle de inhibe edici bileşenleri uzaklaştırarak fermantasyona uygun bir çözelti elde etmektir. Levoglukozan sahip olduğu yüksek polarite nedeniyle büyük ölçüde sulu faza aktarılırken, benzer yüksek polarite özelliklerine sahip başta fenolik maddeler ve organik asitler olmak üzere diğer bazı bileşenlerin de taşınması kaçınılmazdır. Bu nedenle su ekstraksiyonu sonrası elde edilen çözelti oldukça koyu renkli olarak elde edilmektedir.



Şekil 4.11. Piroliz sıvı ürününün su ile ekstraksiyonu çalışmalarında elde edilen LG ekstraksiyon verimleri

4.2.2. Asidik Hidroliz Çalışmalarının Sonuçları

Levoglukozaan içeren sulu ekstraktın hidrolizi daha önce yapılan çeşitli çalışmalarda incelenmiş ve hidroliz şartları optimize edilmiştir. Lian vd. (2010) optimum hidroliz şartları olarak 0,5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 120 °C sıcaklık ve 240 dk süre şartlarını vermektedirler. Bennet vd. (2009) ise aynı asit konsantrasyonunda 125 °C sıcaklıkta 44 dk'da maksimum hidroliz veriminin elde edildiğini ifade etmektedir. Bu çalışmalardan hareketle hidroliz işleminin 120 °C sıcaklıkta 90 dk süreyle yürütülmesinin yeterli olacağına karar verilmiştir. Ancak ekstraksiyon sonrası elde edilen çözeltinin, özellikle başlangıç biyokütlenin farklı olması nedeniyle içerik olarak önemli farklılıklar gösterebileceği düşüncesiyle bu şartlarda H_2SO_4 konsantrasyonunun etkisinin incelenmesine karar verilmiştir. Bunun için asit konsantrasyonu 0,1 ile 2,0 M arasında değiştirilerek yapılan hidroliz deneylerinde gözlenen hidroliz verimleri Şekil 4.12'de görülmektedir. Görüldüğü gibi artan asit konsantrasyonuyla LG konsantrasyonu hızla düşerken, glikoz konsantrasyonu artmaktadır. Bu artış 0,5 M değerine kadar devam etmekte olup, bu konsantrasyon değerinden sonra hidroliz veriminde fazla bir değişiklik meydana gelmemektedir. Hatta yüksek asit konsantrasyonlarında glikoz ve LG konsantrasyonlarında bir miktar düşmeler ve



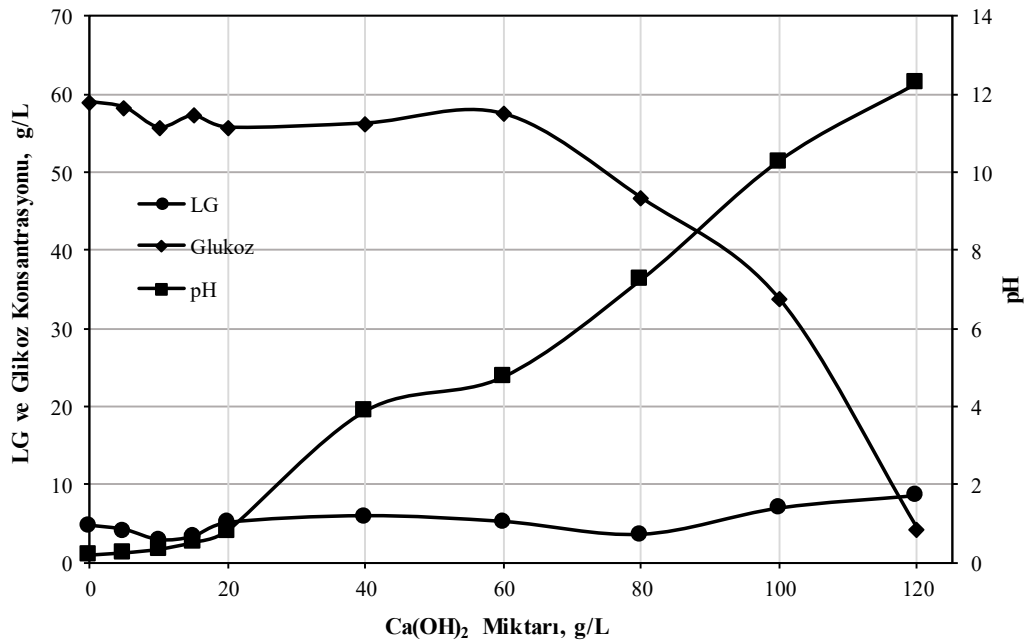
Şekil 4.12. Asidik hidroliz deneylerinin sonuçları

buna bağlı olarak da hidroliz veriminde de bir miktar azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeninin yüksek konsantrasyonda bir miktar karbonize olma eğiliminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak en yüksek hidroliz veriminin 0,54 M H₂SO₄ konsantrasyonunda % 86,7 civarında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen hidrolizatın glikoz ve LG konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 59,2 ve 4,8 g/L olarak belirlenmiştir. Bu durum bir miktar LG veya glikoz kaybı anlamına gelmektedir. Zira başlangıçtaki LG'nin tamamının hidrolize uğraması durumunda 68,3 g/L konsantrasyonunda glikoz oluşumu beklenir. Ya da 59,2 g/L glikoz mevcutsa kalan LG'nin konsantrasyonunun 7,7 g/L olması beklenir. Sonuç olarak, hidroliz sırasında bir miktar şeker kaybı gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu kayıp da başlangıçtaki LG'nin % 4,7'si kadardır.

4.2.3. Detoksifikasyon Çalışmalarının Sonuçları

Optimum asit konsantrasyonunda hidroliz edilen çözeltiler, oldukça düşük pH değerinin yanı sıra yüksek inhibe edici madde konsantrasyonuna sahip olduğundan bazik bileşenlerle muamele edilerek uygulanan bir detoksifikasyon işlemine ihtiyaç duymaktadır. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında benzer amaçlar için katı Ca(OH)₂ (Mohaghegi vd., 2006; Chi vd., 2013) ve Ba(OH)₂'in (Lian vd., 2010) tercih edildiği görülmektedir. Bu

çalışmada da bazik detoksifikasyon vasıtası olarak katı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır. 59,2 g/L glikoz ve 4,8 g/L LG içeren hidrolizat 5-120 g/L aralığında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile 60°C sıcaklıkta 4 saat süreyle 200 devir/dk hızla orbital çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Gerçekleştirilen detoksifikasyon deneylerinin sonuçları Şekil 4.13’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere 60 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonuna kadar LG ve glikoz konsantrasyonlarında ciddi bir değişiklik olması söz konusu değilken, karışım pH’sı 0,20 başlangıç değerinden 4,8 değerine kadar yükselmiştir. Ancak daha ileri $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarlarında glikoz konsantrasyonunda kayda değer azalmalar gerçekleşmektedir. Bu yüksek konsantrasyonlarda önemlenecek oranlarda suyun da çökelek tarafından tutulması söz konusudur. Öte yandan pH’nın da hızla yükseldiği gözlenmektedir. Literatürdeki çalışmalarda da aşırı kireçleme durumunda benzer şeker kayıplarının meydana geldiği ifade edilmektedir (Muhaghegi, 2006; Chi vd., 2013). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarına bağlı olarak LG ve glikoz konsantrasyon değişiminden ve pH’daki değişimden ne ölçüde bir detoksifikasyon gerçekleştiğini anlamak mümkün değildir. Bu veriler sadece şeker kayıplarının olup olmama durumunu göstermesi açısından önemlidir. Detoksifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmeme durumunu aydınlatmak için bir dizi GC-MS analizi yapılmıştır. Piroliz sıvı ürünü, ekstraksiyon ürünü, asidik hidroliz ürünü ve farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarlarıyla detoksifiye edilmiş ürünlerin GC-MS analizleri yapılarak fenolik bileşiklerin yarı kantitatif olarak miktarındaki değişim ortaya konulmuştur.



Şekil 4.13. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen detoksifikasyon deneylerinin sonuçları

Bunun için aynı şartlarda analiz edilen bu örnekler için her bir örnekteki fenolik bileşikler ve bu bileşiklere ait pik alanları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de görülmektedir. Tablodan da anlaşılacağı üzere orijinal yağda fenoliklere ait pik alanı toplamı 63 milyon br^2 iken, ekstraksiyonla bu değer 23 milyon civarına ve hidroliz sonrası 17 milyon civarına kadar düşmektedir. Detoksifikasyon deneylerinde de artan Ca(OH)_2 miktarı ile önemli seviyelerde bir azalma olduğu görülmekle beraber, 60 g/L Ca(OH)_2 miktarının üzerinde önemli şeker kayıplarının meydana geliyor olması nedeniyle bu değerden yüksek Ca(OH)_2 miktarlarının tercih edilemeyeceği açıktır. 15, 20 ve 40 g/L değerleri için fenoliklerin toplam pik alanları arasında ciddi bir farklılık olmaması nedeniyle, nispeten daha az asidik çözelti elde etme avantajları ve Ca(OH)_2 'in ucuz bir materyal olması gibi nedenlerden dolayı 40 g/L Ca(OH)_2 miktarı detoksifikasyon için daha çok tercih edilebilir bir miktar olarak değerlendirilmiştir. Bu Ca(OH)_2 miktarı için ortamdaki toplam fenolik maddelerin pik alanlarında orijinal yağa, ekstrakta ve hidrolizata göre sırasıyla % 82, % 51 ve % 35 civarında azalmalar olduğu söylenebilir.

4.2.4. İleri Detoksifikasyon Çalışmalarının Sonuçları

Ca(OH)_2 çöktürmesiyle detoksifikasyon sonrası elde edilen glikoz içeriği yaklaşık 56,3 g/L olan çözelti, dört kademeli metil izobütil keton (MIBK) ve etil asetat (EA) ekstraksiyonlarına tabi tutularak ileri bir detoksifikasyon gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ardışık MIBK ve EA ekstraksiyonlarına tabi tutulan çözeltiler, daha ileri bir detoksifikasyon için ticari granüle aktif karbon ile muamele edilmiştir. Gerçekleştirilen ileri detoksifikasyon çalışmaları sırasında GC-MS analizleriyle gözlenen fenolik maddelerin pik alanlarındaki

Tablo 4.4. GC-MS Analizlerinde Fenolik Maddelere Ait Gözlemlenen Pik Alanlarının Değişimi

Fenolik Maddeler	Orijinal Yağ	Ekstrakt	Hidrolizat	Detoksifikasyondaki Ca(OH)_2 Miktarı, g/L								
				5	10	15	20	40	60	80	100	120
Fenol	14376799	5877571	5522171	4953724	4083495	3854658	3619349	3514769	3099255	2786784	3831821	2532417
Fenol, 2-metil	8906190	2166675		2154530	905522	-	814358	798808	-	1211392	747469	-
Fenol, 2-metoksi	5944388	1862268	2760460	1428903	-	975811	920651	882961	-	1524955	-	-
Fenol, 4-etil	1612714	-	-	-	-	-	1323627	-	-	-	-	-
Fenol, 3,4-dimetil	2058463	-	-	-	1100321	-	-	-	-	-	300690	-
Krezol	7620426	2292546	1399688	1785656	1624156	1566589	-	1498852	1079961	1215087	1340931	-
Katekol	18039957	11069257	7799999	6316326	5261969	4704262	4682626	4976991	4144769	2819890	-	-
Aygenol	4702643	-	-	-	-	-	-	-	783612	-	-	-
Gayakol	-	-	-	-	118468	-	-	-	-	-	-	-
Toplam Fenolikler	63261580	23268317	17482318	16639139	13093931	11101320	11360611	11672381	9107597	9558108	6220911	2532417

değişim ve toplam fenolik bileşenlere ait pik alanları toplamı Tablo 4.5’de görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi MIBK ekstraksiyonu ile üçüncü ekstraksiyondan sonra GC-MS analizlerinde gözlemlenebilen fenolik madde kalmamaktadır. EA ekstraksiyonunda ise bu durum ancak 4. Ekstraksiyondan sonra mümkün olabilmektedir. EA ekstraksiyonunda gözlenen bir diğer önemli husus, birinci ekstraksiyon sonrası fenol tamamen uzaklaşırken, detoksifikasyon çözeltisinde bulunmayan krezol ve aygenolün varlığı görülmektedir. Bu bileşenler de dördüncü ekstraksiyonda tamamen uzaklaşmıştır. Yapılan GC-MS analizlerinde her bir ekstraksiyon adımından sonra elde edilen çözeltilerde kullanılan ekstraksiyon vasıtalarının da (MIBK ve EA) mevcut olduğu tespit edilmiştir. Zira MIBK ve EA’nın suda belli oranlarda çözünmesi mümkündür. Bu nedenle son ekstraksiyon adımından sonra elde edilen çözücüler bir vakumlu etüvde 50 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile tutularak bu bileşenlerin çözeltiden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Meydana gelen hacim azalmaları distile su ile ilk hacime tamamlanmak suretiyle giderilmiş ve son olarak aktif karbon adsorpsiyonu uygulanmıştır. Aktif karbon adsorpsiyonu sonucunda da sadece detoksifikasyon yapılanların dışındaki çözeltilerde fenolik bileşen varlığı tespit edilememiş olup, MIBK ve EA’nın da büyük ölçüde uzaklaştırıldığı belirlenmiştir.

4.2.5. Fermantasyon Çalışmalarının Sonuçları

Piroliz çalışmalarında optimum şartlarda elde edilen sıvı piroliz ürününün su ekstraksiyonu, asidik hidroliz, Ca(OH)_2 detoksifikasyonu ve çeşitli ileri detoksifikasyon işlemlerine tabi tutulması sonucu elde edilen sıvı ürünler başlangıç glikoz konsantrasyonu yaklaşık 27,5 g/L olacak şekilde seyreltildikten sonra fermantasyon deneylerine konu

Tablo 4.5. İleri Detoksifikasyon İşlemleri Sonrası Fenolik Bileşenlerin GC-MS Analizlerinde Gözlemlenen Pik Alanları

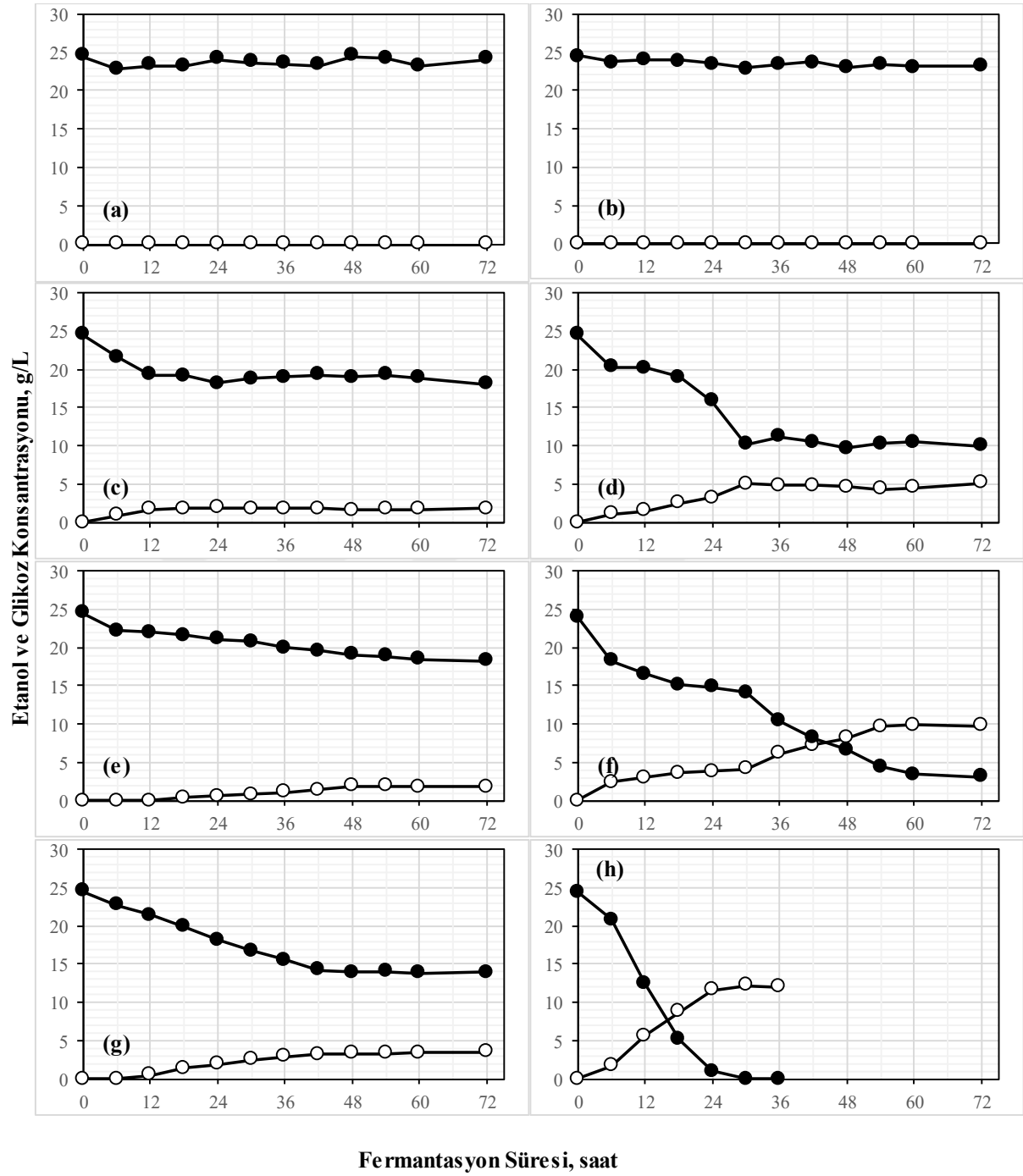
Fenolik Maddeler	Ca(OH)_2 Detoks.	MIBK Ekstraksiyonu				EA Ekstraksiyonu				Aktif Karbon Ads.		
		1. eks	2. eks.	3. eks.	4. eks.	1. eks	2. eks.	3. eks.	4. eks.	Detoks+AK	MIBK+AK	EA+AK
Fenol	3619349	-	-	-	-	-	-	-	-	108790	-	-
Fenol, 2-metil	814358	-	-	-	-	171640	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2-metoksi	920651	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, 4-etil	1323627	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Krezol	-	-	-	-	-	260890	-	-	-	-	-	-
Katekol	4682626	745712	424712	-	-	106069	312088	291391	-	121379	-	-
Aygenol	-	-	-	-	-	164340	-	-	-	-	-	-
Toplam Fenolikler	11360611	745712	424712	-	-	702939	312088	291391	-	230169	-	-

edilmiştir. Ortama yapılan fermentasyon ortam sıvısı (1,25 ml) ve % 10 oranındaki maya süspansiyonu (5 ml) nedeniyle başlangıç glikoz konsantrasyonu yaklaşık 25 g/L olmaktadır. Burada glikoz başlangıç konsantrasyonunun 25 g/L olarak seçilmesinin nedeni, yapılan daha önceki çalışmalarda benzer şartlarda klasik Ca(OH)_2 detoksifikasyonu uygulanmış çözeltilerle ancak bu konsantrasyon değerlerinde inhibisyon etkisinin sınırlı olduğunun ifade edilmesinden dolayıdır (Chi vd., 2013).

Farklı işleme yöntemleriyle elde edilen MDF pirolizi sıvı ürünü orijinli çözeltiler ve sentetik glikoz çözeltisi için zamana bağlı olarak tespit edilen alkol ve glikoz konsantrasyonları toplu olarak Şekil 4.14'de görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere, asidik hidroliz işlemi sonrası elde edilen çözelti ortamında ve asidik hidrolizatın 40 g/L Ca(OH)_2 ile detoksifikasyonu sonrası elde edilen çözeltilerde alkol üretimi gerçekleştirilmesi mümkün olmamıştır (Şekil 4.14 a ve Şekil 4.14 b). Detoksifikasyondan elde edilen çözeltinin 100 g/L granüle aktif karbon ile muamelesi sonrası elde edilen çözeltide ilk 18 saatlik süre içerisinde alkol üretiminin gerçekleştiği ancak ilerleyen süreyle alkol ve şeker konsantrasyonlarında önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu şartlarda elde edilen maksimum alkol üretimi ortamdaki glikozun ancak % 22 kadarı kullanılmak üzere 0,34 g etanol/g glikoz değerine ulaşmıştır (Şekil 4.14.c).

Ca(OH)_2 ile detoksifiye edilen çözeltinin MIBK ve EA ile dört kademeli ardışık ekstraksiyonu sonucu elde edilen çözeltilerden alkol üretim sonuçlarına bakıldığında, MIBK ekstraksiyonu ile elde edilen çözeltiden alkol üretiminin yaklaşık 30 saatte maksimuma ulaştığı ancak bu süreden sonra artış göstermediği görülmektedir. EA ekstraksiyonu ile üretilen çözeltide ise çok sınırlı bir alkol üretiminin oldukça yavaş olarak gerçekleşerek 48 saatte maksimuma ulaştığı tespit edilmiştir. MIBK ve EA ekstraksiyonuyla elde edilen maksimum alkol konsantrasyonları sırasıyla 10,24 ve 1,92 g/L olurken, şekerin sınırlı bir miktarı tüketilmek üzere alkol üretim verimlerinin 0,35 g etanol/g glikoz seviyelerinde olduğu söylenebilir (Şekil 4.14.d ve Şekil 4.14.e).

Daha ileri seviyede bir detoksifikasyon gerçekleştirilmek üzere MIBK ve EA ekstraksiyonuyla üretilen çözeltilerin ilave olarak aktif karbon adsorpsiyonuna tabi tutulmasıyla elde edilen çözeltilerden alkol üretimine bakıldığında benzer bir eğilimin var olduğu görülmekle birlikte üretilen alkol miktarlarının önemli seviyelerde arttığı gözlemlenmiştir. MIBK ekstraksiyonu ve aktif karbon muamelesiyle elde edilen çözeltiden



Şekil 4.14. Fermantasyon çalışmalarının sonuçları (a) Hidrolizat ortamı, (b) Detoksifiye edilmiş çözelti ortamı, (c) Detoksifiye edilmiş ve aktif karbon adsorpsiyonu uygulanmış çözelti ortamı, (d) Detoksifiye edilmiş-MIBK Ekstraksiyonu yapılmış çözelti ortamı (e) Detoksifiye edilmiş-EA Ekstraksiyonu yapılmış çözelti ortamı, (f) Detoksifiye edilmiş-MIBK Ekstraksiyonu yapılmış ve aktif karbon adsorpsiyonu uygulanmış çözelti ortamı, (g) Detoksifiye edilmiş-EA Ekstraksiyonu yapılmış ve aktif karbon adsorpsiyonu uygulanmış çözelti ortamı, (h) Sentetik glikoz çözeltisi (kontrol) ortamı (○Etanol, ●Glikoz)

60 saatin sonunda 9,9 g/L konsantrasyonunda alkol üretildiği ve glikozun % 86'sının kullanımıyla alkol üretim veriminin 0,47 g etanol/g glikoz seviyesinde olduğu görülmektedir. EA ekstraksiyonu ve aktif karbon adsorpsiyonu ile elde edilen çözeltide ise 48 saat sonunda 3,3 g/L konsantrasyonunda alkol üretildiği ve glikozun % 43'ün kullanımıyla alkol üretim veriminin 0,34 g etanol/g glikoz seviyelerinde kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.14.f ve Şekil 4.14.g).

Kontrol amacıyla yapılan fermantasyon testinde, yaklaşık 24 saat içerisinde glikozun tamamının tükenmesiyle üretilen alkol konsantrasyonunun 12,2 g/L civarında olduğu ve verimin de 0,50 g etanol/g glikoz civarında olduğu belirlenmiştir. Bu değer 0,511 olarak hesaplanan teorik verim değerine oldukça yakındır.

Fermantasyon çalışmalarından nihai bir sonuç olarak, piroliz sıvı ürününden gelen ve mikroorganizma üzerinde toksik etkilere sahip olan bileşenlerin inhibisyon etkilerinin önemli seviyelerde olduğu, her ne kadar inhibe edici fenolik bileşenlerin uzaklaştırılması için çeşitli detoksifikasyon varyasyonları uygulanarak yapılan GC-MS analizleriyle bu bileşenlerin uzaklaştırılması büyük ölçüde temin edilmiş olsa da, verimli bir fermantasyonun gerçekleştirilebildiğini söylemek güçtür. Bu durum büyük ölçüde fenolik bileşenlerin dışında ortamda bulunan ve çeşitli detoksifikasyon senaryoları uygulanmasıyla da giderilemeyen diğer inhibe edici bileşenlerin var olduğu şeklinde yorumlanabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Mobilya üretimi sırasında büyük hacimlerde elde edilen MDF tozunun sabit yataklı bir sistemde pirolizi ve piroliz sırasında elde edilen sıvı üründe var olan levoglukoza'nın alkol fermantasyonunda değerlendirilmesine yönelik olarak yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

Çalışma esas olarak piroliz çalışmaları ve piroliz sonrasında elde edilen sıvı üründen biyoetanol üretilmesi amacıyla yapılan çalışmalar olmak üzere iki temel kısma ayrılabilir. Piroliz çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

- MDF tozunun yapılan yaklaşık kısa analizleri ve bileşen analizleri önemli miktarda uçucu madde ve sabit karbon içeriğinin yanı sıra yapıda kayda değer oranlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca MDF tozunun yapılan ısı değer analizleri alt ısı değerinin 4205 kcal/kg olduğunu göstermiştir. Bu haliyle önemli bir ısı değere sahip olduğu düşünülse de çok ince partikül boyutuna ve düşük yoğunluğa sahip olduğundan verimli olarak yakılması oldukça güç olan bir malzeme olarak değerlendirilebilir. Bileşimi itibarıyla bir atık biyokütle olarak piroliz yöntemiyle daha değerli ürünlere dönüştürülmesi mümkündür.
- Sabit yataklı bir piroliz sisteminde orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolize uğratılmasıyla katı, sıvı ve gaz ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkin bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Artan sıcaklık ile katı ürün verimi azalırken, sıvı ve gaz ürün verimleri genel olarak artmaktadır. Elde edilen ürün verimlerinin genel olarak yavaş piroliz sistemleri için elde edilen karakteristik değerlerle uyum gösterdiği söylenebilir.
- Orijinal MDF tozunun pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerde yaklaşık 9-10 g/kg konsantrasyonunda levoglukoza varlığının yanı sıra 90 g/kg civarında asetik asit varlığı söz konusudur. Ayrıca, elde edilen sıvı ürünün bazı karakteristikleri itibarıyla tarımsal ve orman artığı biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerden bazı farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Bu anlamda elde edilen sıvı ürünün su içeriğinin ve pH'sının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun büyük ölçüde MDF üretimi sırasında yapıya giren üre formaldehit reçinelerinin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

- Fosforik asit ile bir ön işleme tabi tutulan MDF tozu örneklerinin piroliz özellikleri orijinal MDF tozuna göre farklılıklar göstermektedir. Elde edilen sıvı ürünlerin pH'ları ve su içerikleri önemli ölçüde azalmakla beraber, sıvı ürünlerdeki levoglukoza ve asetik asit miktarlarının da önemli seviyede arttığı görülmektedir. 400°C'de gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrası sıvı ürünlerdeki levoglukoza konsantrasyonunun yaklaşık 66 g/kg'a kadar arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle değerli bir pirolitik şeker olan levoglukozaın MDF tozundan üretilmesi durumu için fosforik asit ile kaynatma şeklinde yapılan bir ön işlemin dönüşüm verimini büyük ölçüde arttırdığı söylenebilir. Bu durumun da daha önce literatürdeki benzer çalışmalarda yapıdaki alkali ve toprak alkali metallerin asidik ön işlemle uzaklaşması nedeniyle, piroliz sırasında levoglukoza'nın bozunması üzerine meydana getirdikleri katalitik etkinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca yapılan elementel analizler orijinal MDF tozunda % 4,3 civarında olan azotun uygulanan asidik ön işlem neticesinde % 0,5'e kadar düştüğünü göstermektedir. Fosforik asit ön işlemi MDF tozunun üre formaldehit reçine içeriğini önemli ölçüde uzaklaştırmaktadır. Bu nedenle 400 °C'de fosforik asitle ön işlem görmüş MDF'den elde edilen sıvı piroliz ürününün karakteristiklerinin orijinal MDF tozundan elde edilene göre oldukça farklı olduğu söylenebilir.
- Fosforik asit ile ön işlem görmüş MDF tozunun pirolizinde elde edilen katı karbonize ürünün özelliklerinin de büyük ölçüde piroliz sıcaklığıyla değiştiği ve artan sıcaklık ile karbonize ürünün uçucu madde içeriği düşerken, sabit karbon miktarının arttığı belirlenmiştir. 400 °C sıcaklıkta elde edilen karbonize ürünün sabit karbon analiz sonuçlarıyla elementel analiz sonuçlarının büyük uyum içerisinde olduğu ve ürünün karbon içeriğinin % 80'e yakın olduğu söylenebilir. Ayrıca yapılan ısı değer analizlerinde bu karbonize ürünün alt ısı değerinin 7370 kcal/kg civarında olduğu ve orijinal MDF tozu pirolizinden elde edilene bir miktar daha yüksek bir ısı değere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu ürünün biriktirme gibi fiziksel bir işlemle daha kompakt ve kazan sistemlerinde yakılabilir hale dönüştürülmek suretiyle yakıt olarak önemli bir değer arz edeceği düşünülmektedir. Ayrıca MDF tozunun ince partiküllü yapısı nedeniyle elde edilen karbonize ürünün de ince partiküle yapıda oluşu ve düşük yoğunluğu aktif karbon üretiminde de kullanılabileceği fikrini akla getirmektedir. Piroliz sırasında oluşarak gözenekleri tıkayan katran esaslı bileşenlerin uzaklaştırılmasına yönelik kimyasal ve termal aktivasyon işlemleriyle büyük yüzey

alanına sahip toz aktif karbon üretiminde bir girdi olarak değerlendirilmesine yönelik çalışmaların mutlaka yapılması gerektiği düşünülmektedir.

- Piroliz sırasında elde edilen kondense olmayan gazların önemli miktarlarda CO, CO₂, CH₄ ve H₂ gibi yanabilir bileşenler içerdiği ve ısı üretimi amacıyla değerlendirilebileceği anlaşılmaktadır. Ayrıca gazın bileşiminde bulunan ancak tayin edilemeyen bileşenler arasında, literatür bilgilerine dayanılarak üre formaldehitin bozunması sonucu oluşan amonyak ve hidrosiyanik asidin bulunmasının muhtemel olduğu düşünülmektedir.

Fosforik asit ile ön işleme tabi tutulan MDF tozunun 400 °C’de pirolizi sonucu elde edilen sıvı piroliz ürününün önemli levoglukozan içeriği nedeniyle, alkol fermantasyonunda değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, levoglukozanın sulu çözeltiye aktarılması için su ile ekstraksiyon çalışmaları, sulu çözeltideki levoglukozanın asidik hidroliz ile glikoza dönüştürülmesi çalışmaları, elde edilen hidrolizatın Ca(OH)₂ ile detoksifikasyon çalışmaları, detoksifiye çözeltinin aktif karbon adsorpsiyonu, metil izobütil keton ekstraksiyonu, etil asetat ekstraksiyonu, MIBK ekstraksiyonunu takiben aktif karbon adsorpsiyonu ve EA ekstraksiyonunu takiben aktif karbon adsorpsiyonu gibi ileri detoksifikasyon çalışmaları ve son olarak da alkol fermantasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen önemli sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Elde edilen piroliz sıvı ürününde bulunan yaklaşık 66,5 g/kg konsantrasyonundaki levoglukozanın, sulu faza alınması için en uygun su:biyoyağ oranı 0,25 olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda yapılan bir ekstraksiyon işlemi sonucunda % 92,5 verimle elde edilen ekstraktın LG konsantrasyonu 61,5 g/L olarak tespit edilmiştir.
- Sulu ekstraktın hidrolizi amacıyla asit konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde en uygun H₂SO₄ konsantrasyonunun 0,54 M olduğu ve elde edilen hidroliz veriminin % 86,7 olduğu tespit edilmiştir. Asidik hidroliz ile elde edilen hidrolizatın glikoz ve LG konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 59,2 ve 4,8 g/L olarak belirlenmiştir.
- Asidik hidrolizden elde edilen çözeltinin Ca(OH)₂ ile detoksifikasyonunun araştırıldığı deneylerde en uygun Ca(OH)₂ konsantrasyonunun 40 g/L olduğu belirlenmiştir. Bu Ca(OH)₂ miktarı için ortamdaki toplam fenolik maddelerin yapılan GC-MS analizlerine göre pik alanlarında orijinal yağa, ekstrakta ve hidrolizata göre sırasıyla % 82, % 51 ve % 35 civarında azalmalar olduğu söylenebilir.

- İleri detoksifikasyon amacıyla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ detoksifikasyonundan elde edilen çözeltiye aktif karbon adsorpsiyonu, MIBK ekstraksiyonu, EA ekstraksiyonu, MIBK ekstraksiyonu-aktif karbon adsorpsiyonu ve EA ekstraksiyonu-aktif karbon adsorpsiyonu işlemleri uygulanmıştır. Örneklerin GC-MS analizlerinde gözlenebilen fenolik bileşikler tamamen kaybolduğu görülmektedir.
- Hidrolizat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile detoksifikasyon çözeltisi ve ileri detoksifikasyon işlemine tabi tutulan çözeltilerle alkol fermantasyonu çalışmaları yürütülmüş olup, en yüksek verimle alkol üretiminin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ detoksifikasyonu-MIBK ekstraksiyonu-aktif karbon adsorpsiyonu işlemlerinin uygulandığı çözeltiden elde edilebildiği tespit edilmiştir. Yaklaşık 24,5 g/L glikoz konsantrasyonuna sahip olan çözeltiden yaklaşık 60 st sonunda 9,9 g/L konsantrasyonunda alkol elde edilmiş olup, alkol üretim verimi 0,47 g alkol/g glikoz olarak hesaplanmıştır.

Nihai bir sonuç olarak mobilya üretimi sırasında bir artık olarak elde edilen MDF tozunun piroliz işlemiyle değerli ikincil ürünlere dönüştürülebileceği söylenebilir. Uygulanan bir piroliz işleminde elde edilen sıvı, katı ve gaz piroliz ürünleri ikincil yakıtlar olarak değerlendirilebileceği gibi, özellikle sıvı ürünün başta pirolitik şekerler gibi çeşitli kimyasallar açısından zengin oluşu nedeniyle bu ürünlerden çeşitli üçüncül ürünlerin üretilmesi de mümkündür. Lignoselülozik biyokütle pirolizinde büyük ölçüde selülozun degradasyonu sonucu oluşan levoglukoza pek çok amaçla kullanılmak üzere değerlendirilebilir bir üründür. Levoglukoza'nın değerlendirilmesi için olası yollardan biri uygulanacak işlemlerle glikoza dönüştürmek ve glikozu da fermantasyonla biyoetanol üretmek üzere kullanmaktır. Ancak piroliz sıvı ürününün kompleks yapısı, bu amaçla kullanımını güçleştiren en önemli faktördür. Her ne kadar çeşitli detoksifikasyon işlemleriyle fermantasyonu inhibe edici bileşenlerin uzaklaştırılması mümkün olsa da, bu durumda proses ekonomisinin ortadan kalkma riskinin söz konusu olduğu düşünülmektedir. Ayrıca piroliz sırasında elde edilen katı karbonize ürünün kimyasal ve fiziksel aktivasyon işlemleriyle aktif karbona dönüştürülmesi ve kondense olmayan gazların da doğrudan yakıt olarak kullanılması konularının önemli olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Aguado, R., M. Olazar, B. Gaisán, R. Prieto ve J. Bilbao,** 2002. Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, **41**(18), 4559-4566.
- Akram, F., Haq, I., Imran, W., Mukhtar, H.,** 2018. Insight perspectives of thermostable endoglucanases for bioethanol production: A review, *Renewable Energy*, **122**, 225-238.
- Anca-Couce, A.,** 2016. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, **53**, 41-79.
- Aslan, D. I., Özoğul, B., Ceylan, S., Geyikçi, F.,** 2018. Thermokinetic analysis and product characterization of Medium Density Fiberboard pyrolysis, *Bioresource Technology*, **258**: 105-110.
- Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S.,** 2011. Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **92**(1), 88–98.
- ASTM D1102,** 2001. Standard Test Method for Ash in Wood.
- ASTM D4739,** 2003. Standard Test Method For Base Number Determination by Potentiometric Titration.
- ASTM D664,** 2004. Standard Test Method For Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.
- ASTM E870,** 1998. Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels.
- ASTM E871,** 1998. Standard Methods for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels.
- ASTM E872,** 1998. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels.
- Ateş, F., Pütün, A. E., Pütün, E.,** 2005. Fixed bed pyrolysis of Euphorbia rigida with different catalysts, *Energy Conversion and Management*, **46**(3), 421-432.
- Ayllón, M., Aznar, M., Sánchez, J., Gea, G., Arauzo, J.,** 2006. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal, *Chemical Engineering Journal*, **121**(2), 85-96.
- Bai, X., Brown, R. C.,** 2014. Modeling the physiochemistry of levoglucosan during cellulose pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **105**, 363-368.
- Bai, X., Johnston, P., Sadula, S., Brown, R.C.,** 2013. Role of levoglucosan physiochemistry in cellulose pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **99**, 58-65.
- Balat, M.,** 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review, *Energy Conversation Management*, **52**, 858–875.

- Balat, M., Balat, H., Öz, C.,** 2008. Progress in bioethanol processing, *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**(5), 551-573.
- Banyasz, J.L., Li, S., Lyons-Hart, J.L., Shafer, K.H.,** 2001. Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **57**(2), 223–248.
- Baykan A.,** 2011. Düşey Boru Fırında Biyokütlenin Termal Davranışlarının İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- Bennet, N.M., Helle, S.S., Duff, S.J.B.,** 2009. Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil, *Bioresource Technology*, **100**: 6059-6063.
- Bridgwater, A.,** 2002. An introduction to fast pyrolysis of biomass for fuels and chemicals, *Fast pyrolysis of biomass: a handbook*, **1**, 1-13.
- Bridgwater, A.V.,** 1999. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 3-22.
- Bridgwater, A.V., PEACOCKE, G.V.C.** 2000. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**:1-73.
- Bridgwater, T.,** 2006. Biomass for energy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**(12), 1755-1768.
- Brown, J.N., Brown, R.C.,** 2012. Process optimization of an auger pyrolyzer with heat carrier using response surface methodology, *Bioresource Technology*, **103**: 405-414.
- Caballero, J.A., Conesa, J.A., Font, R., Marcilla, A.,** 1997. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **42**, 159-175.
- Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S.W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., Bridgwater, A.V.,** 2017. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **76**, 309-322.
- Castells, E.,** 2005. Treatment and energy recovery from waste, De Santos& Fundacion Universitaria Iberoamericana.
- Chen, D., Yin, L., Wang, H., He, P.,** 2015a. Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review, *Waste Management*, **37**, 116-136.
- Chen, S., Li, S., Mu, J. Feng, Y.,** 2015b, Influence of Urea Formaldehyde Resin on The Pyrolysis Characteristics and Gas Evolution of Waste MDF, *Wood Research*, **60**(1): 113-124.
- Chi, Z., Rover, M., Jun, E., Deaton, M., Johnston, P., Brown, R.C., Wen, Z., Jarboe, L.R.,** 2013. Overliming detoxification of pyrolytic sugar syrup for direct fermentation of levoglucosan to ethanol, *Bioresource Technology*, **150**: 220-227.
- Chiaromonti, D., A. Oasmaa ve Y. Solantausta,** 2007. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass, *Renewable and sustainable energy reviews*, **11**(6), 1056-1086.

- Cocero, M.J., Cabeza, Á., Abad, N., Adamovic, T., Vaquerizo, L., Martínez, C.M., Pazo-Cepeda, M.V.,** 2018. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, **133**, 550-565.
- Collard F.X., Blin J.,** 2014. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renewable Sustainable Energy Review*, **38**, 594–608.
- Cornelissen, T., Yperman, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R.,** 2008. Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value, *Fuel*, **87**(7), 1031-1041.
- De Oliveira, M. E. D., Vaughan, B. E., Rykiel, E. J.-Jr,** 2005. Ethanol as fuel: energy, carbon dioxide balances, and ecological footprint, *BioScience*, **55**(7), 593-602.
- De Wild, P., J.,** 2011. Biomass pyrolysis for chemicals, *PhD Thesis*, Rijksuniversiteit Groningen.
- Dhyani, V., Bhaskar, T.,** 2017. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renewable Energy*, Article in Press.
- Di Blasi, C., Galgano, A., Branca, C.,** 2009. Effects of potassium hydroxide impregnation on wood pyrolysis, *Energy Fuels*, **23**(1), 1045–54.
- Encinar, J., Gonzalez, J.,** 2000. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus L.* Product yields and compositions, *Fuel Processing Technology*, **68**(3), 209-222.
- Ertas M.,** 2010. Bazı Artık Biyokütlelerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Kahramanmaraş Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Feng, Y., Chen, S., Jun, M.,** 2010. Characterization of Products from Pyrolysis of Waste Wood-based Composites Containing Urea-formaldehyde Resins, *Advanced Materials Research*, **139-141**: 185-189.
- Ferreira, S. D., Altafini, C. R., Perondi, D., Godinho, M.,** 2015. Pyrolysis of medium density fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor , *Energy Conversion and Management*, **92**, 223-233.
- García-Cubero, M.T., González-Benito, G., Indacoechea, I., Coca, M., Bolado, S.,** 2009. Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw, *Bioresource Technology*, **100**, 1608-1613.
- Goyal, H., Seal, D., Saxena, R.,** 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**(2), 504-517.
- Han, T.U., Kim, Y.-M., Watanabe, C., Teramae, N., Park, Y.-K., Kim, S., Lee, Y.,** 2015. Analytical pyrolysis properties of waste medium-density fiberboard and particle board, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **32**: 345-352.
- Hansen, A.C., Zhang, Q., Lyne, P.W.,** 2005. Ethanol-diesel fuel blends-a review, *Bioresource technology*, **96**(3), 277-285.

- Hassan, E.B., Abou-Yousef, H., Steele, P.,** 2013. Increasing the efficiency of fast pyrolysis process through sugar yield maximization and separation from aqueous fraction bio-oil, *Fuel Processing Technology*, **110**: 65-72.
- Helle, S., Bennet, N.M., Lau, K., Matsui, J.H., Duff, S.J.B.,** 2007. A Kinetic model for production of glucose by hydrolysis of levoglucosan and cellobiosan from pyrolysis oil, *Carbohydrate Research*, **342**: 2365-2370.
- Hilal Demirbaş, A.,** 2005. Yields and heating values of liquids and chars from spruce trunk bark pyrolysis, *Energy sources*, **27**(14), 1367-1373.
- Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S.,** 2007. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **80**, 118-125.
- Jakab, E., Faix, O., Till, F., Szekely, T.,** 1995. Thermogravimetry mass-spectrometry study of 6 lignins within the scope of an international round-robin test, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **35**(2), 167-79.
- Jiang, L., Zheng, A., Zhao, Z., He, F., Li, H., Liu, W.,** 2015. Obtaining fermentable sugars by dilute acid hydrolysis of hemicellulose and fast pyrolysis of cellulose, *Bioresource Technology*, **182**: 364-367.
- 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.
- Kanaujia, P. K., Sharma, Y., Garg, M., Tripathi, D., Singh, R.,** 2014. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **105**, 55-74.
- Kapluhan, E.,** 2014. Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki Ve Türkiye'deki Kullanım Durumu, *Marmara Coğrafya Dergisi*, Sayı: 30, S.97-125.
- Keleş, S.,** 2009. Hızlı Piroliz Yöntemi İle Fındık Kupulasının Katalitik Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kilzer F.J., Broido A.,** 1965. Speculations on nature of cellulose pyrolysis, *Pyrolytics*, **2**, 151-161.
- Kosaric, N., Vardar-Sukan, F.,** 2001. Part II: Potential source of energy and chemical products, *The Biotechnology of Ethanol*, 87-227pp.
- Li, Q., Steele, P.H., Mitchell, B., Ingram, L.L., Yu, F.,** 2013b. The addition of water to extract maximum levoglucosan from the biooil produced via fast pyrolysis of pretreated loblolly pine wood, *BioResources*, **8**(2): 1868-1880.
- Li, Q., Steele, P.H., Yu, F., Mitchell, B., Hassan, E.B.M.,** 2013a. Pyrolytic Spray Increases levoglucosan production during fast pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **100**: 33-40.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q.,** 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen rich gases, *Fuel Processing Technology*, **85**, 1201-1211.

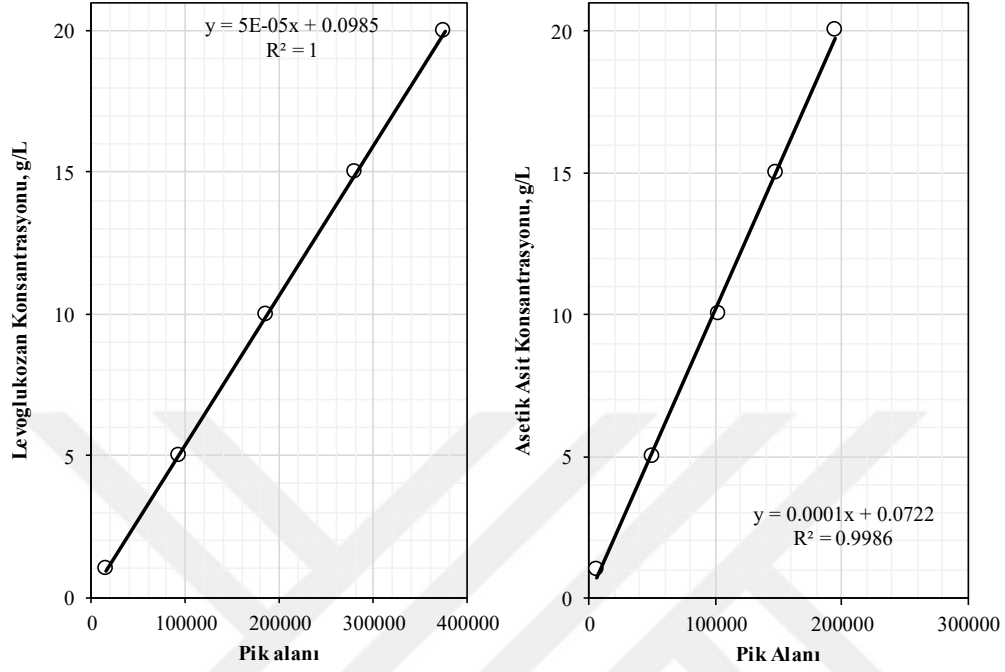
- Lian, J., Chen, S., Zhou, S., Zhouhang, W., O'fallon, J., Li, C.Z., 2010.** Separation, hydrolysis and fermentation of pyrolytic sugars to produce ethanol and lipids, *Bioresource Technology*, **101**: 9688-9699.
- Liaw, S.S., Wang, Z., Ndegwa, P., Frear, C., Ha, S., Li, C-Z., Garcia-Perez, M., 2012.** Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **93**: 52-62.
- Mamleev, V., Bourbigot, S., Le Bras, M., Yvon, J., 2009.** The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis interdependence of the steps, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **84**(1),1-17.
- Meng, X., Xu, C., Gao, J., Li, L., 2005.** Studies on catalytic pyrolysis of heavy oils: Reaction behaviors and mechanistic pathways, *Applied Catalysis A: General*, **294**(2), 168-176.
- Mohaghegi, A., Ruth, M., Schell, D.J., 2006.** Conditioning hemicellulose hydrolysates, for fermentation: Effect of overliming pH on sugar and ethanol yields, *Process Biochemistry*, **41**: 1806-1811.
- Mohan, D., C. Pittman, U., Steele, P. H., 2006.** Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy & Fuels*, **20**(3), 848-889.
- Mu, J., Feng, Y., Chen, S., Li, S., 2012.** Influence of UF Resin on Characteristics and Bio-efficiency of Pyrolysis Liquids of Wood-based Panels, Proceedings of the 55th International Convention of Society of Wood Science and Technology, 27-31.
- Orfao, J.J.M., Antunes, F.J.A., Figueiredo, J.L., 1999.** Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model, *Fuel*, **78**(3): 349-58.
- Oudenhoven, S.R.G., Lievensi C., Westerhof, R.J.M., Kersten, S.R.A., 2016.** Effect of temperature on the fast pyrolysis of organic-acid leached pinewood: The potential of low temperature pyrolysis, *Biomass and Bioenergy*, **89**, 78-90.
- Oudenhoven, S.R.G., Westerhof, R.J.M., Kersten, S.R.A., 2015.** Fast pyrolysis of organic acid leached wood, straw, hay and bagasse: Improved oil and sugar yields, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **116**, 253-262.
- Pollard, A.S., Rover, M.R., Brown, R.C., 2012.** Characterization of Bio-oil recovered as stage fraction with unique chemical and physical properties, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **93**: 129-138.
- Puy, N., Murillo, R., Navarro, M.V., Lopez, J.M., Rierodevall, J., Fowler, G., Aranguren, I., Garcia, T., bartoli, J., Mastral, A.M., 2011.** Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor, *Waste Management*, **31**: 1339-1349.
- Pütün, A.E., Özcan, A. Gerçel, H.F., Pütün, E., 2001.** Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions, *Fuel*, **80** : 1371-1378.
- Qureshi, K.M., Lup, A.N.K., Khan, S., Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., 2018.** A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of biomass to bio-oil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **131**, 52-75.

- Radlein, D.**, 2002. "Study of levoglucosan production-A Review", CPL Press Newbury, Bridgewater, A.V. (Editor), *Fast Pyrolysis of biomass: A Handbook*, **2**, 205-241.
- Ren, S., Ye, X.P., Borole, A.P., Kim, P., Labbe, N.**, 2016. Analysis of switchgrass-derived bio-oil and associated aqueous phase generated in a semi-pilot scale auger pyrolyzer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **119**, 97-103.
- Sadaka, S. Boateng, A.A.**, 2009. Pyrolysis and bio-oil, Cooperative Extension Service, University of Arkansas, US Department of Agriculture and county governments cooperating.
- Shafizadeh F.**, 1982. Introduction to pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **3**(4), 283–305.
- Shafizadeh, F., McGinnis, G.D., Philpot, C.W.**, 1972. Thermal-degradation of xylan and related model compounds, *Carbohydrate Research*, **25**(1), 23–33.
- Srirangan, K., Akawi, L., Moo-Young, M., Chou, C. P.**, 2012. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources, *Applied Energy*, **100**, 172-186.
- Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascon, J.**, 2002. Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**(1), 93-109.
- Sukhbaatar, B., Li, Q., Wan, C., Yu, F., Hassan, E.-B., Steele, P.**, 2014. Inhibitors removal from bio-oil aqueous fraction for increased ethanol production, *Bioresource Technology*, **161**: 379-384.
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K.**, 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review, *International Journal of Molecular Sciences*, **9**, 1621-1651.
- Tippayawong, N., Kinorn, J., Thavornun, S.**, 2008. Yields and gaseous composition from slow pyrolysis of refuse-derived fuels.", *Energy Sources: Part A*, **30**(17), 1572-1580.
- Tophanecioğlu, S. Ö.**, 2009. Tarımsal Atıklardan Hızlı Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesinde Piroliz Parametrelerinin Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Torres-Jimenez, E., Dorabo, M., Kegl, B.**, 2011. Experimental investigation on injection characteristics of bioethanol–diesel fuel and bioethanol–biodiesel blends, *Fuel*, **90**: 1968–1979.
- Tsuey, L.S., Arbakariya, B.A., Rosfarizan, M., Raha, A.R.**, 2006. Improvements of GC and HPLC analyses in solvent (acetone-butanol-ethanol) fermentation by *Clostridium saccharobutylicum* using a mixture of starch and glycerol as carbon source, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **11**: 293-98.
- Verma, M. Godbout, S., Brar, Solomatnikova, O., Lemay, S.P., Larouche, J.P.**, 2012. Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies, *International Journal of Chemical Engineering*, 2012: 1-18.

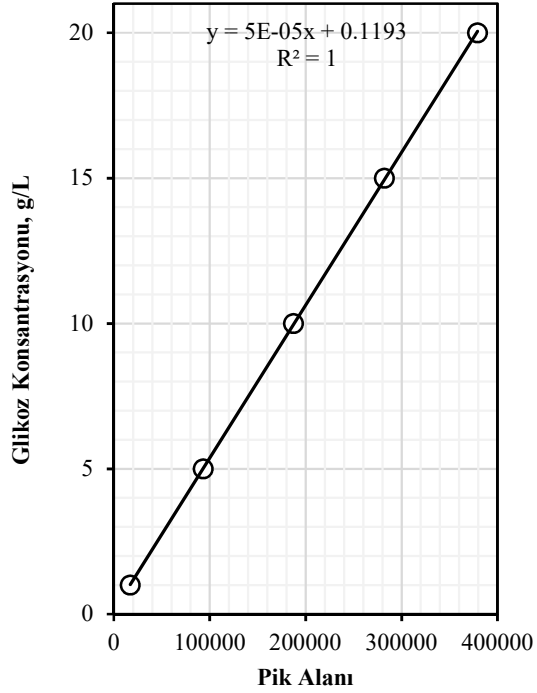
- Vitasari, C.R., Meindersma, G.W., de Haan, A.B.,** 2011. Water extraction of pyrolysis oil : The first step for the recovery of renewable chemicals, *Bioresource Technology*, **102**: 7204-7210.
- Wang, S.R., Guo, X.J., Wang, K.G., Luo, Z.Y.,** 2011. Influence of the interaction of components of the pyrolysis behavior of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 183-189.
- Ward, R.B.,** 1963. Levoglucosan, In Whistler R.L., Wolfrom, M.L., BeMiller, J.M. (Eds.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, NewYork, pp. 394-396.
- Weiland, P.,** 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **85**(4), 849-860.
- Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M., Yüksel, M.,** 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products, *Fuel Processing Technology*, **88**(10), 942-947.
- Yeter H.,** 2005. Biyokütle Bileşenlerinin Biyokütlenin Termal Davranımına Etkileri, *Yüksek lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Yiğitoğlu, M., Murat, İ., Gökğöz, M.,** 2012. Alternatif Bir Enerji Kaynağı Olarak Biyotanol, *Kırıkkale Üniversitesi Bilimde Gelişmeler Dergisi*, **1**:11-17.
- Zhang, Y., Brown, T.R., Hu, G., Brown, R.C.,** 2013. Techno-economic analysis of monosaccharide production via fast pyrolysis of lignocellulose, *Bioresource Technology*, **127**: 358-365.
- Zhou, S., Pecha, B., van Kuppevelt, M., McDonald, A.G., Garcia-Perez, M.,** 2014. Slow and fast pyrolysis of Douglas-Fir lignin: importance of liquid-intermediate formation on the distribution of products, *Biomass Bioenergy*, **66**, 398–409.
- Zhuang, X.L., Zhang, H.X., Yong, J.Z., Qi, H.Y.,** 2001. Preparation of levoglucosan by pyrolysis of cellulose and its citric acid fermentation, *Bioresources Technology*, **79**: 63-66.
- Zwart, R. W. R., Boerrigter, H., Van der Drift, A.,** 2006. The impact of biomass pretreatment on the feasibility of overseas biomass conversion to fischer-tropsch products, *Energy and Fuels*, **20**, 2192–2197.

EKLER

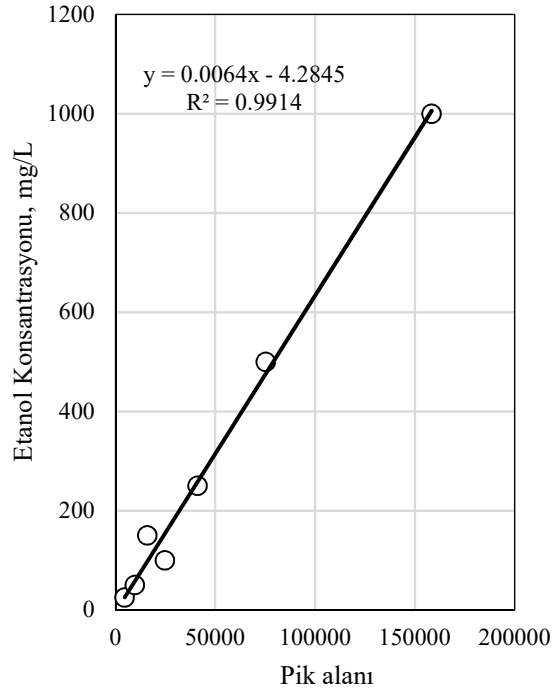
Ek. 1. Analizlerde Kullanılan Kalibrasyon Grafikleri



Şekil E1.1. Levoglukozan ve asetik asidin HPLC analizleri için elde edilen kalibrasyon grafikleri



Şekil E1.2. Glikozun HPLC analizi için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil E1.3. Etanolün GC-FID analizi için elde edilen kalibrasyon doğrusu

Ek. 2. Deney Sonuçlarına Ait Sayısal Değerler

Tablo E2.1. Şekil 4.2’deki Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri

Sıcaklık (°C)	Katı Ağırlık Verimi, %	Sıvı Ağırlık Verimi, %	Gaz Ağırlık Verimi, %
200	49,10	24,24	26,66
250	42,50	27,01	30,49
300	31,05	34,01	34,94
350	30,11	35,97	33,92
400	29,95	35,90	34,15
450	29,12	34,90	35,98
500	28,25	34,82	36,93
550	27,04	35,36	37,60
600	26,46	35,80	37,74

Tablo E2.2. Şekil 4.4’deki Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukozan (LG) ve asetik (AA) asit miktarları

Sıcaklık (°C)	LG Kons.g/kg	AA Kons.g/kg
200	7,970	33,45
250	7,050	81,80
300	10,30	90,49
350	9,340	89,56
400	7,780	91,66
450	8,140	93,04
500	10,75	89,94
550	7,060	91,22
600	8,405	95,56

Tablo E2.3. Şekil 4.5’deki Orijinal MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı piroliz ürünlerinin, su içeriği, pH, TAN ve TBN değerleri

Sıcaklık (°C)	Su İçeriği, %	pH	TAN, mg KOH/L	TBN, mg KOH/L
200	28,13	8,10	149,07	136,83
250	35,72	8,61	146,05	138,41
300	47,99	9,21	132,70	148,21
350	48,54	9,42	121,75	140,82
400	45,12	9,53	113,65	155,82
450	47,26	9,55	116,97	157,45
500	51,39	9,52	107,39	167,29
550	49,18	9,68	101,21	202,02
600	52,42	9,86	110,50	242,06

Tablo E2.4. Şekil 4.5’deki Fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri

Sıcaklık (°C)	Katı Ağırlık Verimi, %	Sıvı Ağırlık Verimi, %	Gaz Ağırlık Verimi, %
200	46,05	36,22	17,73
250	44,21	36,90	18,89
300	31,12	39,88	29,00
350	29,15	41,07	29,78
400	28,15	40,26	31,59
450	29,05	40,56	30,39
500	28,25	40,82	30,93
550	27,04	39,36	33,60
600	26,46	40,80	32,74

Tablo E2,5, Şekil 4.7’deki Fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerdeki levoglukozan (LG) ve asetik (AA) asit miktarları

Sıcaklık(°C)	LG Kons,g/kg	AA Kons,g/kg
200	31,53	40,750
250	52,26	54,790
300	59,06	73,280
350	62,88	122,65
400	66,55	130,69
450	62,44	143,16
500	56,31	136,07
550	51,83	135,55
600	54,92	115,78

Tablo E2.6. Şekil 4.8’deki Fosforik asit ile muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen sıvı piroliz ürünlerinin, su içeriği, pH ve TAN değerleri

Sıcaklık (°C)	Su İçeriği, %	pH	TAN, mg KOH/L
200	30,56	4,45	301,67
250	31,03	3,94	423,34
300	31,57	3,91	452,69
350	35,56	3,87	458,42
400	39,07	3,86	451,80
450	39,98	3,83	439,53
500	43,08	3,26	446,22
550	43,59	3,25	477,00
600	50,14	3,45	371,57

Tablo E2.7. Şekil 4.9'daki Fosforik asitle muamele edilmiş MDF tozunun farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen katı karbonize ürünün yaklaşık analiz sonuçları

Sıcaklık (°C)	Nem (Ağırlıkça),%	Kül (Ağırlıkça),%	Uçucu Madde (Ağırlıkça),%	Sabit Karbon (Ağırlıkça),%
200	3,24	0,93	54,21	41,61
250	2,92	1,32	37,96	57,80
300	2,67	1,26	32,37	63,70
350	2,74	1,26	19,37	76,63
400	3,10	1,28	17,80	77,82
450	2,74	1,63	15,03	80,60
500	3,23	1,36	12,29	83,12
550	2,99	1,38	8,490	87,13
600	3,66	1,31	6,540	88,49

Tablo E2.8. Şekil 4.10'daki Orijinal ve forsorik asitle muamele edilmiş MDF tozlarının 400°C'de pirolizi sırasında elde edilen kondense olmayan gazın bileşimi

Gaz Bileşen	Hacimce % Bileşim	
	Orijinal MDF	FA Muameleli MDF
H ₂	13,87	12,63
CO	27,98	35,57
CO ₂	44,57	42,19
CH ₄	11,87	9,09
Diğer	1,71	0,52

Tablo E2.9. Şekil 4.11'deki Piroliz sıvı ürününün su ile ekstraksiyonu çalışmalarında elde edilen LG ekstraksiyon verimleri

Su/Bioyağ Hacim Oranı	LG Ekstraksiyon Verimi, %
0,100	64,25
0,133	71,71
0,200	83,89
0,250	92,85
0,285	91,43
0,333	94,30
0,500	93,82
1,000	92,76
2,000	94,13
3,000	92,39
4,000	93,93
5,000	95,60
7,500	94,13
9,000	97,25
10,00	95,55

Tablo E2.10. Şekil 4.12’deki Asidik hidroliz deneylerinin Sonuçları

İlave asit, µl	Asit Kons, M	LG kons, g/L	Glikoz kons, g/L	Hidroliz Verimi,%
0	0,00	61,49	0,00	0,00
30	0,11	48,12	32,26	47,26
60	0,22	7,33	46,55	68,19
90	0,33	5,23	52,01	76,18
120	0,43	4,62	58,75	86,06
150	0,54	4,82	59,19	86,71
210	0,74	5,30	56,25	82,40
300	1,04	5,22	56,18	82,30
390	1,33	4,21	57,84	84,73
510	1,70	3,94	57,64	84,43

Tablo E2.11. Şekil 4.13’deki Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen detoksifikasyon deneylerinin sonuçları

Ca(OH) ₂ Kons., g/L	LG Kons, g/L	GlikozKons., g/L	pH
0	4,80	59,10	0,20
5	4,22	58,36	0,26
10	2,92	55,82	0,35
15	3,38	57,36	0,53
20	5,18	55,84	0,84
40	6,07	56,34	3,90
60	5,28	57,56	4,77
80	3,63	46,76	7,26
100	7,05	33,78	10,30
120	8,70	4,440	12,29

Tablo E2.12. Şekil 4.14'deki Fermantasyon çalışmalarının sonuçları

Süre (saat)	Hiroliz Ortamı		Detoksifiye		Detoks+ MIBK Eks		Detoks+EA Eks.	
	Alkol	Glikoz	Alkol	Glikoz	Alkol	Glikoz	Alkol	Glikoz
0	0,00	24,50	0,00	24,50	0,00	24,50	0,00	24,50
6	0,00	22,75	0,00	23,76	0,90	21,64	1,10	20,29
12	0,00	23,22	0,00	24,05	1,70	19,24	1,49	20,14
18	0,00	23,11	0,00	23,92	1,82	19,16	2,52	18,94
24	0,00	24,04	0,00	23,54	1,92	18,21	3,26	15,90
30	0,00	23,61	0,00	22,89	1,87	18,80	5,02	10,24
36	0,00	23,45	0,00	23,42	1,79	18,96	4,89	11,16
42	0,00	23,21	0,00	23,74	1,85	19,24	4,82	10,46
48	0,00	24,42	0,00	22,98	1,66	18,96	4,62	9,71
54	0,00	24,13	0,00	23,46	1,73	19,24	4,33	10,29
60	0,00	23,15	0,00	23,13	1,71	18,85	4,54	10,55
72	0,00	24,05	0,00	23,22	1,79	18,04	5,12	10,04
Süre (saat)	Detoks+EA Eks.		Det.+MIBK E+AC		Det.+EA E+AC		Sentetik Ortam	
	Alkol	Glikoz	Alkol	Glikoz	Alkol	Glikoz	Alkol	Glikoz
0	0,00	24,50	0,00	24,00	0,00	24,50	0,00	24,40
6	0,00	22,21	2,43	18,29	0,00	22,69	1,76	20,84
12	0,00	22,01	3,05	16,55	0,56	21,44	5,65	12,43
18	0,45	21,56	3,62	15,19	1,46	19,87	8,83	5,12
24	0,61	21,11	3,79	14,89	1,89	18,21	11,57	1,04
30	0,85	20,83	4,15	14,10	2,56	16,74	12,21	0,00
36	1,12	20,03	6,15	10,45	2,91	15,56		
42	1,46	19,56	7,24	8,19	3,23	14,21		
48	1,92	19,05	8,16	6,64	3,31	13,95		
54	1,89	18,86	9,66	4,40	3,29	14,02		
60	1,79	18,52	9,91	3,45	3,39	13,85		
72	1,80	18,24	9,80	3,13	3,52	13,91		

ÖZGEÇMİŞ

EBRU YILMAZ

KİŞİSEL BİLGİLER

Uyruk: T.C.

Doğum Yeri: Diyarbakır\Merkez

Doğum Tarihi: 14.01.1989

E-posta: ebruylmz_031@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

2015-2018 Fırat Üniversitesi, Yüksek lisans

2009-2013 Fırat Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü

İŞ DENEYİMİ

04.07.2016-04.09.2016 Wageningen Üniversitesi, Hollanda,

Laboratuvar stajı (Erasmus+ kapsamında)

03.09.2012-29.09.2012 Atatürk Orman Çiftliği Mayalandırma Sanatları Müdürlüğü,
Ankara, Fabrika stajı

04.07.2011-29.07.2011 SALUBRIS Biyoteknoloji, İstanbul

Laboratuvar ve Üretim Stajı

Çalışma Konuları: Tıbbi Biyoteknoloji, Mikrobiyal Genetik

DİL

İngilizce: Orta seviyede