

1668

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

**Lignoselülozik Materyallerin
Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi**

M. Maşuk KÜÇÜK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

« Kimya Yüksek Lisans »

Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Eylül 1987

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 23 Kasım 1987

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Nurbay GÜLTEKİN

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Yaşar GÖK

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Doğan TURHAN

KASIM - 1987

TRABZON

Y. B.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
I. GİRİŞ	1
I.1. Lignoselülozik Materyaller	3
I.2. Siyah Likör Üretimi	4
I.3. Numune Alınması	5
I.4. Lignoselülozik Materyaller Üzerine Yapılan Arş.	5
I.5. Biyokütle Enerji Kaynakları	7
II. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM İŞLEMLERİ	10
II.1. Giriş	10
II.2. Hemiselüloz ve Selülozun Hidrolizi	10
II.3. Biyokimyasal Dönüşüm İşlemleri	15
II.3.1. Biyometanlaşma	15
II.3.2. Şeker Fermantasyonu	17
II.3.3. Diğer Anaerobik Mikrobiyolojik İşlemler	18
II.4. Termokimyasal Dönüşüm İşlemleri	18
II.5. Doğrudan Yakma İşlemleri	18
III. PIROLİZ	20
IV. DENEYLER	25
IV.1. Numune Alınması	25
IV.2. Su Tayini	25
IV.3. Kül Tayini	25
IV. 4. Otoklav Deneyleri	25
IV.5. Siyah Likörün Hidroklorik Asitle Çöktürülmesi	27
IV.6. Siyah Likörde Alkalite Tayini	28
IV.7. Siyah Likörün Asitle Çöktürülen Kesiminin Asetonda . Çözünürlüğü	28
IV.8. Piroliz Deneyleri	28
IV.9. Katalizörlerin Hazırlanması	30
IV.10. CO ₂ Tayini	30
IV.11. Fenolik Bileşiklerin Ayrılması	30
IV.12. Kaba Rutubet Tayini	32

	<u>Sayfa No</u>
IV.13. Suda Çözünürlük Tayini	32
IV.14. IR spektroskopisi Deneyleri	32
IV.15. Piroliz Sıvı Ürünlerin Distilasyonu	33
V. DENEY SONUÇLARI	35
V.1. Siyah Likör ve Ladinde Su Tayini, Siyah Likörde Çözünen Madde Tayini	35
V.2. Kül Tayinleri	36
V.3. Otoklav Deney Sonuçları	36
V.4. Siyah Likörde Alkalite Tayinleri	36
V.5. Siyah Likörün Hidroklorik Asitle Muamelesi	38
V.6. Katalitik Piroliz Deney Sonuçları	38
V.7. CO ₂ Tayini	44
V.8. IR Spektroskopisi Sonuçları	44
V.9. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Distilasyon Sonuçları	44
VI. IRDELEME VE SONUÇ	47
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	55

ÖNSÖZ

Kağıt fabrikası yan ürünlerinden siyah likörün, yakıt kaynağı olarak değerlendirilebilecek pirolitik ürünlere dönüştürülmesini amaçlayan bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesinde gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmamın danışmanlığını kabul eden, laboratuvar çalışmalarım ve yüksek lisans tezimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Ayhan DEMİRBAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Başta Arş.Gör. İsmail ÇAKMAK olmak üzere çalışmalarımda yardımcı olan Fakültemiz elemanlarına ve Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Sayın Prof.Dr. Ömer ALPTEKİN'e ve Doç. Dr. İlhan SUNGUR'a teşekkür ederim.

Eylül 1987
Trabzon

Mehmet Maşuk Küçük

ÖZET

Günümüzde, bitkisel kütlelerin sıvı yakıt ve farklı kimyasal hammaddelerin kaynağı olarak gösterilmesi düşüncesi bu alandaki çeşitli araştırma programlarının gelişmesine yolaçmıştır.

Kağıt fabrikası yan ürünü olan, siyah likör, üretildiği yerde yakıt olarak tüketilmektedir. Ancak, bu ürünün ısı değeri çok düşüktür. Bununla beraber, siyah liköre sıvı yakıt ve diğer kimyasal girdilerin bir potansiyel kaynağı olarak bakılabilir. Son yıllarda, lignoselülozik materyallerin yararlı yakıtlar ve kimyasal maddelere dönüştürme metodları artarak dikkatleri çekmektedir.

Bu çalışmanın amaçları:

1.Siyah likörden elde edilen sıvı yakıtları değerlendirmek ve diğer lignoselülozik yakıtlarla rekabet edip edemeyeceğini tartışmak,

2.Siyah likörün katalitik piroliziyle elde edilen yağın fraksiyonlarını, fenol-formaldehit reçineleri imalatında kullanmak için, fenolik fraksiyonu geri kazanmak açısından değerlendirmek.

Bu çalışmada: a)Su, kül miktarları ve siyah likörün sudaki çözünürlüğü, b) Siyah likörün hidroklorik asitle muamelesi, c) Siyah likörden elde edilen asidik çökeleğin atmosfer basıncında katalitik pirolizi, d) Fenolik bileşiklerin ayrılması, e) Piroliz ürünlerinin distilasyonu incelenmiştir.

SUMMARY

In our days, the idea that phytomass represents as a source of liquid fuel and of different chemical raw materials has led the development of various research programmes in this field.

Black liqueur, it is a pulp factory by-product, has been consumed as a combustible material in situ, but calorific value of this product is very low. However it can be considered as a potential source of liqued fuels and other chemical feedstocks. Recently, the conversion methods to useful fuels and chemicals of lignocellulosic materials are increasingly attractive attention.

The objectives of this study are:

1. To evaluate liquid fuels obtained from the black liqueur, and to discuss whether it will be competitive with other lignocellulosic fuels.

2. To evaluate fractions of oil obtained by catalytic pyrolysis of the black liqueur aspect to recover a phenolic fraction for use in manufacturing phenol-formaldehyd resins.

In this work was investigated on detailed studies:

These are: a) Amounts of water, ash, and solubility of the black liqueur in water, b) Treatment of the black liqueur with hydrochloric acid, c) Catalytic pyrolysis of acidic precipitate from the black liqueur at the atmospheric pressure, d) Isolation of phenolic compounds, e) Distillation of pyrolytic products

I. GİRİŞ

Dünya'da hızlı sanayileşme ve nüfus artışı sebebiyle enerji ihtiyacı her gün biraz daha artmaktadır. Birincil yenilenemeyen enerji kaynaklarından fosil menşeli (ham petrol, kömür, tabii gaz) olanların mevcut rezervi sınırlı olduğundan bu kaynaklar tükenmeye mahkumdur. Dünya enerji ihtiyacı, büyük ölçüde, yenilenemeyen enerji kaynaklarından karşılandığından, bu kaynakları ikame edecek yeni kaynaklar bulunmadığı takdirde, büyük bir enerji açığı ve bunun sonucu olarak da enerji krizi ortaya çıkacaktır. 1974 yılında $5,67 \times 10^{13}$ Kwh olan dünya enerji ihtiyacının, 2030 yılında $3,07 \times 10^{14}$ Kwh olacağı tahmin edilmektedir.

Yenilenebilir selülozik veya lignoselülozik materyallerin, yenilenemeyen fosil materyallerle rekabet edebilecek yakıtlara dönüştürülmesi araştırmalarının yanısıra; lignoselülozik kaynaklardan, farklı amaçlarla kullanılacak, kimyasal hammadde üretimi üzerinde de araştırmalar sürdürülmektedir. (Eager ve diğ., 1983; Gallivan ve diğ., 1983)

1979 yılında Türkiye $2,6 \times 10^7$ ton tahıl üretimiyle, tahıl üreten ülkeler arasında 9. sırada ve $1,76 \times 10^7$ ton buğday üretimiyle (dünya üretiminin %4,2'si) 7. sırada yer almıştır. Tahıl sapının kalorifik değeri, yüksek kaliteli kömürünkinin yaklaşık yarısına eşdeğerdir. Üretilen her 1Kg buğdaya karşılık elde edilen buğday sapı verimi 1,5-4,0 Kg arasında değişmektedir. Buna göre, Türkiye'de üretilen buğday sapının kalorifik değeri, en az, $9,2 \times 10^{10}$ Kwh enerjiye eşdeğerdir. Bu enerji, Türkiye'nin yılda tükettiği tüm enerjinin yaklaşık üç katı kadardır. 1977 yılında ülkemizde tüketilen enerjinin %53,8'i petrolden olmak üzere, toplam %72,8'i fosil yakıtlardan sağlanmıştır. (Enerji ve Petrol sorunumuz, 1979) Enerji yönünden büyük ölçüde dışa bağımlı olan ülkemiz için, lignoselülozik kaynaklarımızın, yeterince değerlendirilmesinin önemi bir kat daha artmaktadır.

Kağıt sanayiinde, ibrelili ağaç odunlarından alkali sülfat

metoduna göre selüloz üretilmektedir. Bu üretim esnasında, "sülfat likörü" veya "siyah likör" adı verilen siyah renkli, sulu bir artık çözelti meydana gelmektedir. Bu çözelti içinde, proses esnasında ilâve edilen kimyasal reaktiflerden başka, suda çözünen sodyum tuzları halinde parçalanmış lignin ve monokarboksilli yağ ve reçine asitlerinin sodyum sabunları bulunmaktadır. Bu sabunları teşkil eden asitlerin, yaklaşık olarak, %32,5'i formik, %45,6'sı asetik ve %21,9'u ise yağ ve reçine asitleridir. Yağ ve reçine asitlerinin sodyum sabunları köpük halinde siyah likörün üst yüzeyinde yüzmekte ve sıyrıcılarla sıyrılmak suretiyle ana çözeltiden ayrılmaktadır. Siyah likörün üzerinde yüzen bu köpüğün %10-30'nu, başlıca monotерpenler (izoprenin C₁₀ dimerleri) den oluşan, terebantın teşkil etmektedir. Bu terebantine "sülfat terebantini" adı verilmektedir. Terebantın ve sabunların karışımından meydana gelen köpüğe ise "tall-oil" adı verilmektedir. Tall oil, İskandinav ülkelerinde "çam yağı" yerine kullanılan bir terimdir. Tall oil mineral asitlerle muamele edilmek suretiyle ihtiva ettiği yağ ve reçine asitleri geri kazanılmaktadır, geri kalan siyah likörde ise başlıca modifiye olmuş ligninin sodyum tuzları ve kimyasal katkı maddeleri bulunmaktadır. Sunulan bu tez çalışmasına konu olan numunelerden biri, selüloz üretiminde artık yan ürün olarak ortaya çıkan siyah likörden alınmıştır. Karşılaştırmalara esas olmak üzere, diğer bir numune olarak ise ladın odunu unu alınmıştır.

Tall oil'i uzaklaştırılmış siyah likör %60 kuru madde ihtiva edinceye kadar suyu buharlaştırıldıktan sonra, üretildiği tesiste yakıt olarak, pişirme kazanlarının ısıtılmasında, kullanılmaktadır. Siyah likörün bu şekilde tüketilmesi ekonomik olmamaktadır.

Bu araştırmanın amacı siyah likörü sıvı yakıt ve kimyasal maddelere dönüştürmektir. Bu amaca yönelik olmak üzere uygulanan işlemler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Siyah likörü, kimyasal işleme tabi tutmaksızın, doğrudan piroliz etmek ve elde edilen ürünleri fraksiyonlamak,

2. Siyah likörü katalitik pirolize tabi tutmak ve elde edilen ürünleri incelemek,

3. Elde edilen sonuçları ladin odunu unundan elde edilen sonuçlarla karşılaştırmaktır.

I.1. Lignoselülozik Materyaller

Esas yapıları holoselüloz (selüloz + hemiselüloz) ve ligninden oluşan odun, odunsu ve otsu bitkilere lignoselülozik materyaller adı verilmektedir.

Bitki gelişiminin ilk adımı olan fotosentez olayı, aynı zamanda, bitkilerde meydana gelen bir dizi kimyasal reaksiyonların da başlangıcıdır. CO_2 ve H_2O 'un yanabilir bileşiklere indirgendiği, bu reaksiyonlar için gerekli enerji güneş ışınlarından sağlanmaktadır. Bitkilerin, bu suretle biriktirdikleri güneş enerjisi, önemli alternatif enerji kaynaklarından biri olarak gösterilmektedir.

Odun bileşenlerinden selüloz, çeşitli heksozlardan ve pentozlardan müteşekkil polimerik yapıda bir maddedir. Polimerleşme derecesi 3000-6000 dir. Selülozun hidrolizi sonucu, depolimerleşme ürünleri olarak, polimeri meydana getiren heksozlar ve pentozlar elde edilmektedir.

Hemiselüloz da, heksoz ve pentozlardan meydana gelen polimerik bir maddedir. Ancak, selüloza nazaran, hemiselülozun polimerleşme derecesi çok düşük olduğundan hidrolizi kolayca başarılabilir.

Ağaç cinsine göre odunlar sert ve yumuşak olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yumuşak odunlar genellikle ibreliler (iğne yapraklılar) teşkil etmektedir. Odunda pentoz (ksiloz gibi) polimerlerine pentozanlar (ksilan gibi), heksoz (glukoz gibi) polimerlerine ise heksozanlar (glukan gibi) adı verilmektedir. İbrelili kabuksuz bir odunda %1 arabinan, %6 ksilan, %16 mannan %48 glukan ve galaktan, %27 Klasen Lignini ve %0,1 kül bulunmuştur (Shafizadeh ve Stevenson, 1982). Ekstraktivleri uzaklaştırılmış kuru odun üzerinden bileşenler; yumuşak odunlarda %43 selüloz, %28 hemiselüloz ve %29 lignin, sert odunlarda %43 selüloz, %36 hemiselüloz ve %22 lignin olarak tayin edilmiştir (Rydholm, 1980).

Selüloz ve hemiselülozun yapıları kat'iyetle aydınlatılabildiği halde, odunun diğer polimerik bileşeni olan ligninin kimyasal yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Odun ligninini ilk olarak, 1838 yılında, Payen izole etmiştir. Payen, bu odun bileşenine kabuk bağlayıcı anlamına gelen "lignin" adını vermiştir. Lignin odundan izole edilirken odundaki orjinal yapısı muhafaza edilemeyerek, mekanizması bilinmeyen bir çok kimyasal değişmelere maruz kalmaktadır.

Ligninin yapısını aydınlatmak üzere yapılan çalışmalar, özellikle yan zincirlerde bulunan fonksiyonel grupların teşhisi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Lignin yapısının yumuşak odunlarda, sert odunlarda ve otsu bitkilerde farklı olduğu bilinmektedir. Lignin, içerisinde metoksi ($-OCH_3$) grupları bulunan fenolik bileşiklerle karakterize edilmektedir.

I.2. Siyah Likör Üretimi

Siyah likör, odundan sülfat (kraft) metodu ile selüloz üretimi prosesinde, bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Sülfat metodu, her cins oduna uygulanabilirse de, daha çok reçineli ağaçlara ve kamyş, saman gibi silis yüzdesi yüksek bitkilere uygulanmaktadır. Sülfat metodunun üstünlüğü proseste kullanılan reaktiflerin odundan selüloz izole edilirken oksi-selüloz teşekkülünü en az seviyeye indirebilmesidir. Sülfat prosesi uygulanırken ortamın sürekli olarak indirgen tutulmasına dikkat edilmektedir.

Sülfat metodunda kullanılan kimyasal reaktifler sodyum hidroksit ve sodyum sülfürdür. Metoda "sülfat metodu" adı verilmesinin sebebi, sodyum sülfür elde etmek için çıkış maddesi olarak sodyum sülfat kullanılmasından ileri gelmektedir. Na_2S , odun üzerinde ılımlı bir etki yapmakta ve indirgen özelliğinden dolayı reaksiyonlar sırasında selülozun oksi-selüloza dönüşmesini, büyük ölçüde önlemektedir.

Pişirme sıcaklığı $160-182^{\circ}C$ ve pişirme süresi 3-4 saat kadardır. Pişirme prosesi sonunda lignin tamamen çözünerek siyah artık sularına karışmaktadır. Selüloz, hücreli

vakum süzgeçlerinden süzölmek suretiyle bu çözeltiden ayrılmaktadır. Proseste ibreli ağaç odunu kullanılmışsa, soğutulan siyah likörün yüzeyinde kahverengi bir köpük tabakası (tall oil) meydana gelmektedir. Tall oil geri kazanılarak bileşenleri olan terebantın, yağ asitleri ve reçine asitlerine fraksiyonlanmaktadır.

I.3. Numune Alınması

Bu çalışmada kullanılan siyah likör numunesi, SEKA Akdeniz Müessesesi (Taşucu-Silifke) Kağıt Fabrikası sülfat prosesi yan ürününden alınmıştır. Siyah likörün bileşimi ve bazı teknolojik özellikleri Tablo I.1'de verilmiştir.

Tablo I.1. Siyah likörün bileşimi ve bazı teknolojik özellikleri.

Kuru madde	%60,8
Kuru maddedeki organik madde	%61,8
Kuru maddedeki anorganik madde	%38,1
Kuru maddedeki lignin	%26,3
Bome derecesi (Be')	36
1 g'ını nötralleştirmek için gerekli HCl miktarı	0,061 (g)

Siyah likörün özel fırınlarda yakılması sonucu geriye kalan (yanmayan)kül ve anorganik maddeler fırından erimiş halde çıkmaktadır. Yanma sırasında siyah likör içinde bulunan NaOH, Na_2CO_3 'a dönüşmektedir.

I.4. Lignoselülozik Materyaller Üzerine Yapılan Araştırmalar

Odun lignini üzerine yapılan araştırmalar sonucu üç binden fazla patent alınmış olmasına rağmen, lignin halihazırda sanayide ekonomik olarak değerlendirilememektedir. Son yıllarda, lignoselülozik materyallerin sıvı yakıtlara ve kimyasal

hammadelere dönüştürülmesi konusunda araştırmalar sürdürülmektedir (Boocock ve diğ., 1982; Eager ve diğ., 1982). Lignoselülozik materyallerin sıvı yakıtlara dönüştürülmesi konusunda yapılan çalışmalar başlıca dört yoldan yürütülmektedir:

1. Başlıca etilalkol üretimini esas alarak yapılan odun hidrolizi (Oshima, 1965),
2. Alkali katalitik sulu ortamda CO ve/veya H₂ ile sıvılaştırma (Eager ve diğ., 1982; El-Saide, 1977; Eager ve diğ., 1983),
3. Raney nikel katalizörü kullanmak suretiyle sulu ortamda H₂ ile sıvılaştırma (Boocock ve diğ., 1982),
4. Piroliz yoluyla sıvılaştırma (Scott ve Piskorz, 1982; Beckman ve Boocock, 1983).

Son üç dönüşüm metodunda, dönüşüm işlemleri sırasında hammaddenin belirli bir ölçüde termal bozunmaya maruz kalmaktadır.

Nihai ürün olarak etilalkol ve bunun yanısıra bir çok kimyasal madde üretimine yönelik odun hidrolizi konusundaki araştırmalar tazeliğini muhafaza etmektedir (Shafizadeh ve Stevenson, 1982; Antonopolis ve diğ., 1983). Basınç altında hidrojenlendirme metodu ile odun ve odunsu materyallerden pek çok organik madde elde edilebilmektedir (Gürkan, 1945). Lignoselülozik materyallerin lignin bileşeninden çok sayıda sübstitüe fenol elde edilebileceği rapor edilmektedir. (Eager ve diğ., 1983). Bu yolla elde edilen fenolik bileşiklerden fenol-formaldehit reçineleri üretilebileceği bildirilmektedir (Gallivan ve diğ., 1983).

En önemli alternatif enerji kaynaklarından biri olarak gösterilen, lignoselülozik materyallerden optimum yararlanabilme konusu üzerinde araştırmalar sürdürülmektedir. Bu gaye ile; buğday sapından metan gazı üretimi (Fischer ve diğ., 1983), domates ve şeftali artıklarınının metan gazına dönüştürülmesi (Hills ve Roberts, 1986), tahıl tozunun su buharı ile gazlaştırılması (Hoveland ve diğ., 1983); odundan, fermantasyonla alkollere dönüştürülecek, şekerler üretimi (Antonopolis ve diğ., 1983), odunun hidrolizle sıvılaştırılması (Beckman ve Boocock, 1983), odunun Raney-nikel katalizörü yanında su ve hidrojenle sıvılaştırılması, odunun hızlı pirolizi, tahıl sapı-gübre karışımının metana dönüştürülmesi (Hashimoto, 1983), konularında gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar zikredilebilir.

Bu çalışmalara ek olarak, son yıllarda, bitkisel kaynaklardan elde edilen bitkisel yağların yakıt özellikleri (Georgin ve diğ., 1985), bu yağların diesel motorlarında yakıt olarak kullanılması (Pryor ve diğ., 1985) ve odun yağlarının süperkritik gaz ekstraksiyonu metoduyla geri kazanılması (Demirbaş, 1980) konularında da araştırmalar yapılmaktadır.

Bitkisel yağların diesel motorları için yakıt olarak kullanılması yeni değildir. Dr. Rudolph Diesel 1900 yılı Paris Teşhiri'nde kendi motorlarından birini, yakıt olarak yerdiği yağı kullanmak suretiyle çalıştırmıştır. (Nitschke ve Wilson, 1965).

1.5. Biyokütle Enerji Kaynakları

Biyokütle (Biomass) enerji kaynakları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

1. Belediyeye ait katı çöpler,
2. Belediyeye ait kanalizasyon çamurları,
3. Hayvan atıkları,
4. Sanayi artık ve atıkları,
5. Tahıl artık ve atıkları,
6. Orman ürünleri ve atıkları.

Bu gruptaki materyaller mikrobiyolojik veya termokimyasal dönüşümle enerji üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Rantabl dönüşüm için kalorifik değeri nisbeten yüksek olan tarımsal atıklar diğer atıklardan daha çok tercih edilmektedir.

Tarım atık ve artıkları pekçok enerji dönüşümlerine elverişli materyallerin ve oldukça bol miktarda bulunmaktadır. Ancak tarımsal atıklardan enerji kaynağı faydalanma, fizibilite açısından, bazı faktörlere bağlıdır. Bu faktörler arasında; teknik ve ekonomik kısıtlamalar, sosyal ve çevresel baskılar sayılabilir. Ayrıca dikkate alınması gereken bir husus da, atıkların kalitesi, miktarı ve mevsimlere göre stoklarının değişmesidir.

Tarımsal atıklar başlıca iki ana grupta toplanabilir:

1. Hasattan sonra toprakta kalan atıklar; mısır, patates, buğday vb.,
2. İşlenen ürünlerden arta kalan atıklar.

Pirinç kabukları hariç, tarım atıkları normal olarak %15 nem ihtiva etmektedir. Tarım atıklarının kalorifik değerleri 11500-18600 Kj/Kg arasında değişmektedir. Kül oranları ise %4-20 arasında değişmektedir.

Atık, genel anlamda herhangi bir materyalin istenilen kısmının ayrılmasıyla geri kalan kısmıdır. Biyokütle stoklarının potansiyel hesabında aşağıdaki faktörler dikkate alınmaktadır:

1. Atık faktörü,
2. Enerji muhtevası veya ısı değeri (calorific value),
3. Atık üretim potansiyeli,
4. Mineral ve biyokimyasal madde muhtevası,
5. Selüloz, lignin ve ham protein muhtevası,
6. Nem miktarı,
7. Kül miktarı.

BÖLÜM II

BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM İŞLEMLERİ

II. BIYOKÜTLE DÖNÜŞÜM İŞLEMLERİ

II.1. Giriş

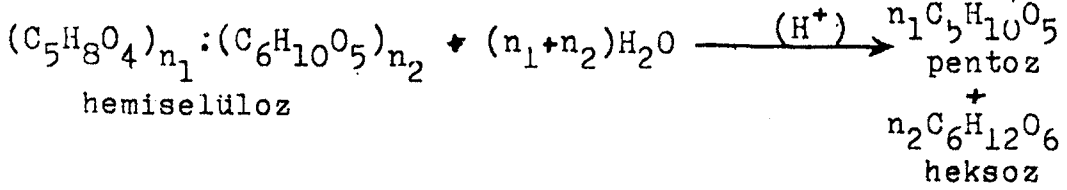
Tarımsal atıkların potansiyeli, mevsimlere göre bulunabilirliği, kimyasal bileşenleri gibi özellikleri tesbit edildikten sonra, uygun bir prosesle, enerji kaynağı olarak kullanılmaya elverişli bir materyal haline getirilmesi gerekmektedir. Bu gaye ile uygulanmakta olan işlemler dört ana grupta toplanmaktadır:

1. Hemiselüloz ve selülozun hidrolizi,
2. Biyokimyasal dönüşüm işlemleri,
3. Termokimyasal dönüşüm işlemleri,
4. Doğrudan yakma işlemleri.

II.2. Hemiselüloz ve Selülozun Hidrolizi

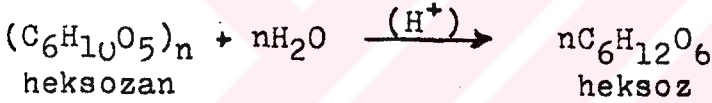
Lignoselülozik materyallerin hidroliz edilebilen bileşenleri hemiselüloz ve selülozdur. Hidroliz proseslerine şekerleştirme (saccharification) adı da verilmektedir. Şekerleştirme nisbeten basit bir reaksiyon olarak bilinmektedir. Hidroliz genel olarak (a) asit katalizörle ve (b) enzimle gerçekleştirilmektedir. Asit hidrolizinde katalizör olarak hem sülfürik asit, hem de hidroklorik asit kullanılabilir. Odun hidrolizi laboratuvarında çok basit tarzda, kantitatif olarak, gerçekleştirilebilir. Hidroliz prosesini, ticari amaçla, sanayide uygulamak söz konusu olduğunda birçok problemler ortaya çıkmaktadır. En önemli güçlükler, proseste kullanılan katalizör asidi geri kazanmak, aside dayanıklı malzeme kullanmak, ekipman dizaynı ve hidroliz depolimerleşme ürünleri olan şekerlerin rafinasyonu gibi konularda ortaya çıkmaktadır.

Hemiselüloz selülozdan daha kolay hidroliz olmaktadır. Dekompozisyon hızı 100 defa daha büyük olduğundan, hemiselüloz yalnız başına dekompoze edilebilmekte ve selektif olarak uzaklaştırılabilir. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:

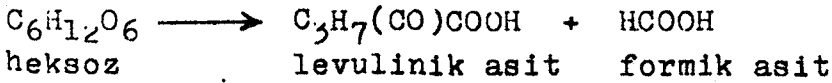


%1-16 asit konsantrasyonunda ve 70-140°C sıcaklıkta uygulanan ve odundan hemiselüloz pentozlarını uzaklaştırmaya yarayan hidrolize önhidroliz (prehydrolysis) adı verilmektedir. Etkili bir hidroliz için asit konsantrasyonu azaldıkça sıcaklık yükseltilmektedir.

Selülozun hidrolizi odunun ana hidroliz reaksiyonu olarak verilmektedir:

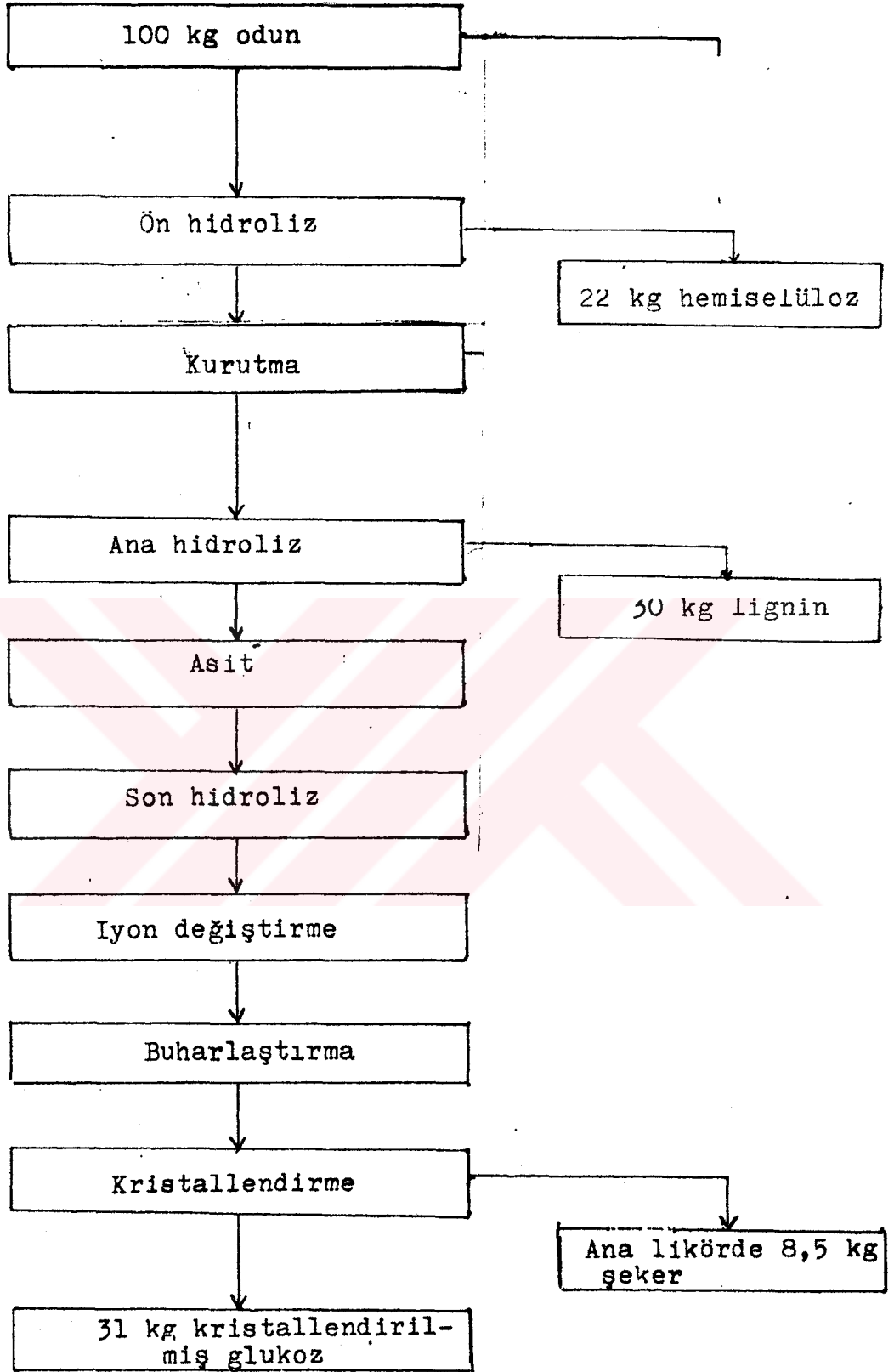


Reaksiyonunda heksozlar meydana gelmektedir. Heksozların bozunmasıyla:

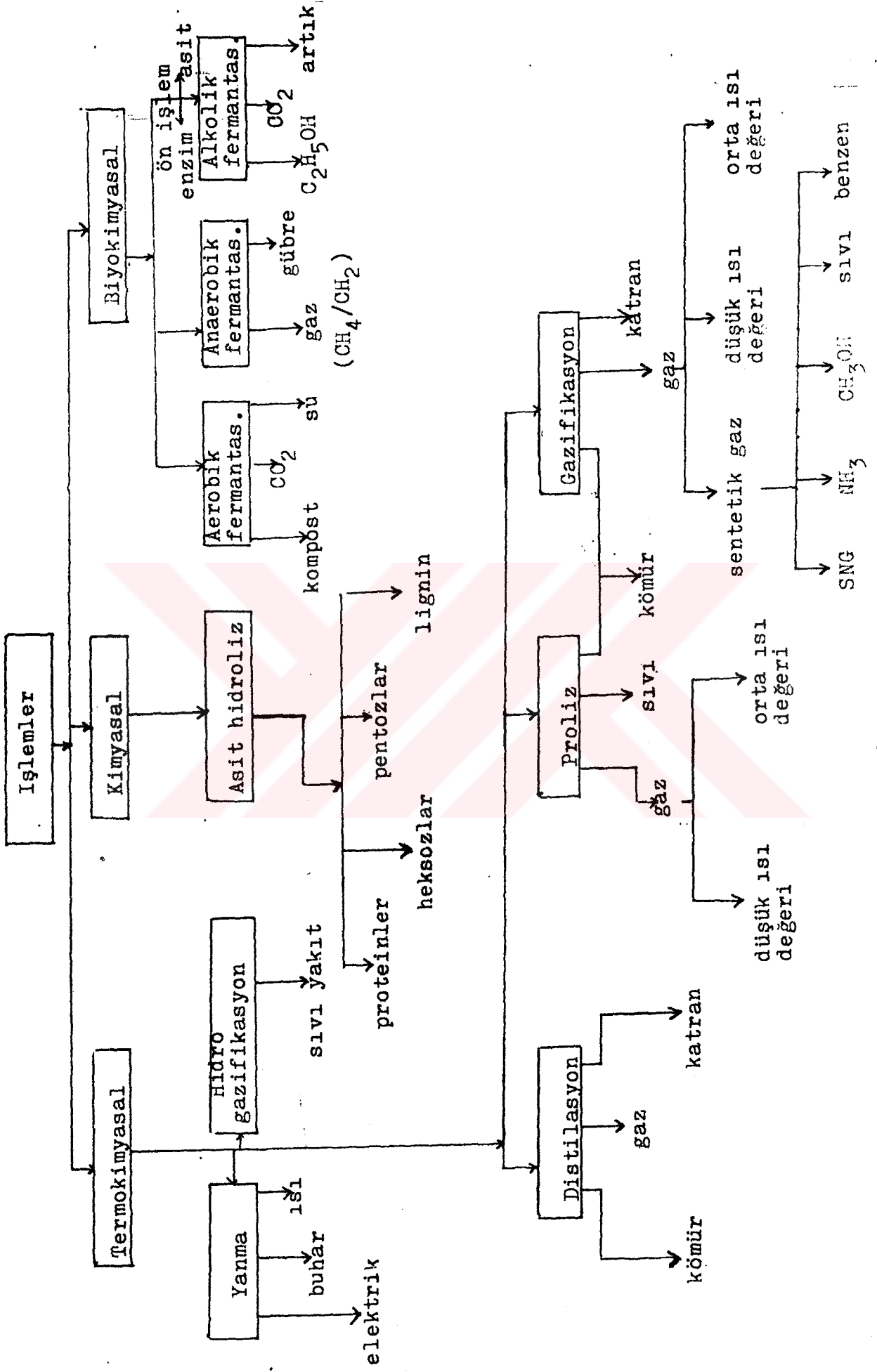


yan reaksiyonu da cereyan etmektedir. Ana hidroliz reaksiyonunun cereyan etmesi, fakat yan reaksiyonların cereyan etmemesi için çeşitli sakarifikasyon prosesleri geliştirilmiştir. Bunlar iki grupta toplanmaktadır: (a) Konsantre asit-düşük sıcaklık prosesleri, (b) Seyreltik asit yüksek sıcaklık prosesleri. Udic-Rheinau hidroliz prosesinde 100 kg odundan elde edilen ürünler

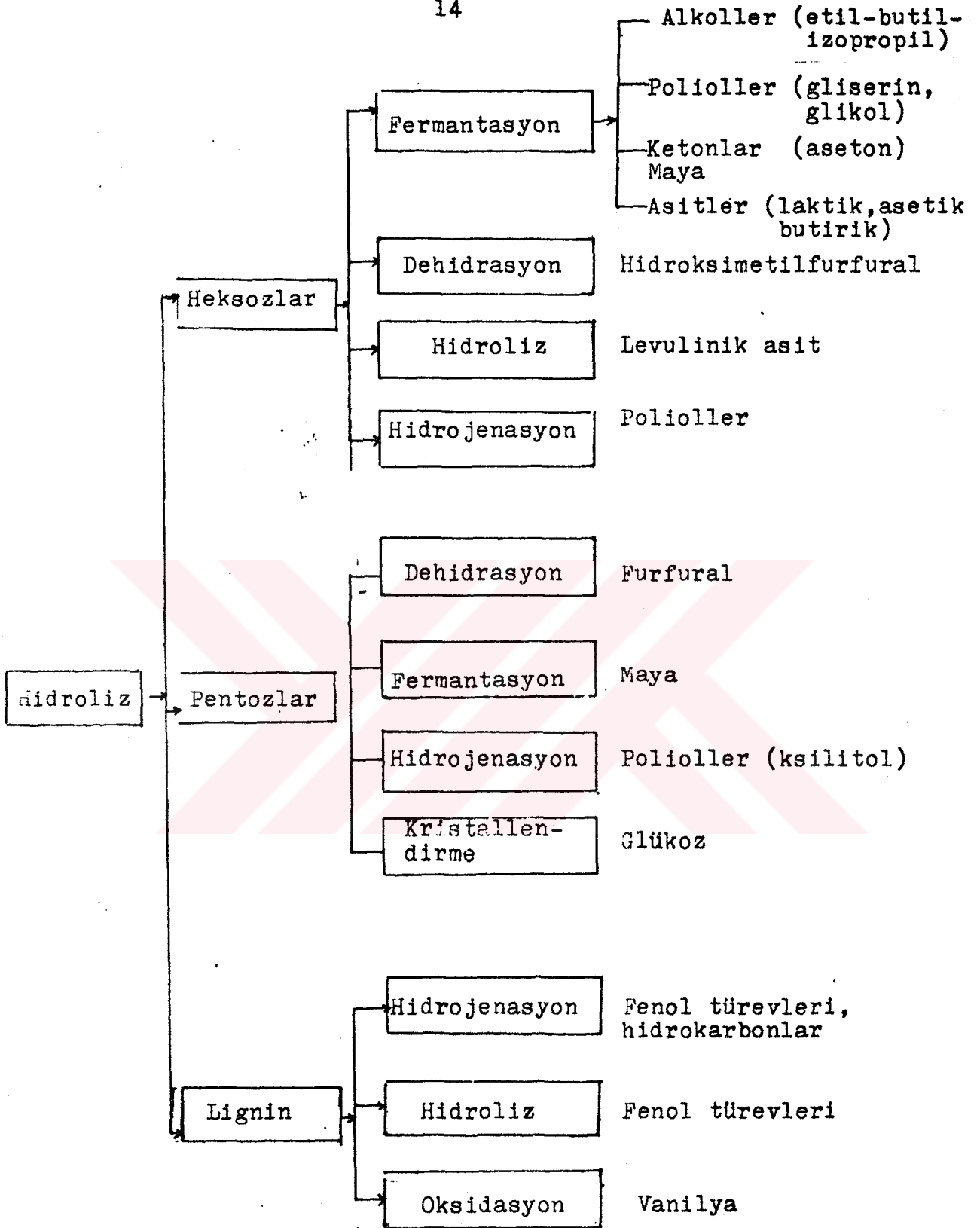
Şekil II.1.'de (Oshima, 1965), bitkisel kütleyle uygulanan dönüşüm işlemleri Şekil II.2.'de, bitkisel materyallerden elde edilen hidroliz ürünlerinin kimyasal değerlendirme imkanları



Şekil II.1. Yeni Rheinau Prosesinin kütle dengesi ve akış diyagramı.



Şekil II.2. Bitkisel kütleğe uygulanan dönüşüm işlemleri



Şekil II.3. Bitkisel materyallerden elde edilen hidroliz ürünlerinin kimyasal değer-imkanları

Şekil II.3.'de gösterilmiştir (Simionescu ve diğ.,1987).

II.3. Biyokimyasal Dönüşüm İşlemleri

Biyolojik dönüşümle enerji üretimi, anaerobik (havasız) ortamda mikroorganizmalar vasıtasıyla biyokütlenin parçalanması sonucu gerçekleştirilmektedir. Bu gaye ile uygulanan prosesler üç grupta toplanabilir:

1. Biyometanlaşma (Biomethanation),
2. Şeker fermantasyonu,
3. Diğer anaerobik mikrobiyolojik işlemler.

II.3.1. Biyometanlaşma (Biomethanation)

Biyometanlaşma biyokütlenin oksijensiz veya havasız (anaerobik) bir ortamda, mikroorganizmalar yardımıyla, CH_4 ve CO_2 karışımı (biyogaz)'a dönüştürülmesi amacıyla mikrobiyolojik bir işlem olarak kullanılmaktadır. Mikrobiyolojik işlem sonunda kararlı hale gelmiş olan artık özellikle bir organik gübre veya toprak islah edici olarak kullanılmaktadır.

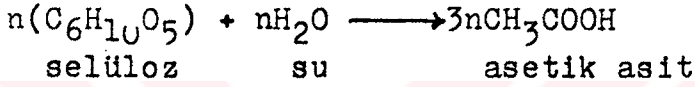
Ekonomik olmayan ve çevre kirlenmesine yol açan ahır gübresinin yakacak olarak kullanılmasını önlemek, çiftçiye ucuz ve sağlığa zararsız yakacak sağlamak, önemli ülke problemlerinin başında yer almaktadır.

Ahırdan çıkarılan taze gübre, verimi artırmak gayesiyle hemen toprağa verilmekte, yabancı ot tohumlarının çürümesi ve zararlı organizmaların yok edilmesi ve N/C oranının yükseltilmesi gayesi ile açık gübreliklerde bekletilmektedir. Bu bekletme esnasında biyokütlenin C,N,K ve P gibi bitki besin elementlerinin bir kısmı ve kuru madde üzerinden ağırlığın %30-33'ü kaybolmaktadır.

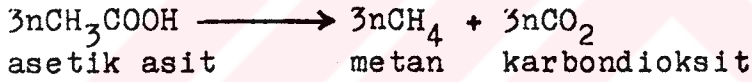
Biyogaz elde etmek üzere ahır gübresi anaerobik fermantasyona maruz bırakılırsa, bu işlem sonunda gübre kuru maddesinin %33'ü kaybolmakla beraber, %26'sı biyogaz halinde değerlendirildiğinden kayıp %7'ye düşmektedir. Anaerobik

fermantasyon esnasında gübrenin verimi, normal çiftlik gübresine nazaran, %20-25 artmaktadır.

Gübrenin anaerobik fermentasyonu mikroorganizmaların katalitik etkisiyle cereyan eden bir dizi mikrobiyolojik değişmeler sonucu gerçekleşmektedir. Reaksiyon kademeleri ve mekanizması sistematik olarak bilinmemekle birlikte, genel olarak anaerobik fermentasyonun iki safhada gerçekleştiği belirtilmektedir. Birinci basamakta (ortam asidik pH 4,0-6,5), kompleks organik maddelerin heterotropik bakteriler tesiri ile uçucu yağ asitleri meydana gelmektedir:



İkinci safhada (pH :7,0-7,8), metanlaştırıcı anaerob bakterilerin tesiri ile yağ asitleri dekarboksilasyona maruz kalmaktadır:



Selüloz ve hemiselüloz ihtiva eden organik materyaller kâfi miktarda azot ihtiva eden bir ortamda hızla parçalanırken, lignin ile bazı parafinik ve pektinik gruplar selülozca zengin materyallerle karışık olduğu takdirde parçalanabilmektedir.

Anaerobik fermentasyon sonucu normal şartlar altında ($30^{\circ}C$ sıcaklık ve pH :7,5) bir ton gübreden ortalama olarak 40-60 m^3 biyogaz üretildiği kabul edilmektedir. Üretilen gaz miktarına; selüloz hammaddesi miktarı, selüloz türü, ortamın pH 'ı, çevrenin sıcaklığı, sıcaklık değişmeleri, metanlaştırıcı bakterilerin tipleri gibi faktörler etki etmektedir. Biyogazın hacimca bileşimi Tablo II.1.'de verilmiştir.

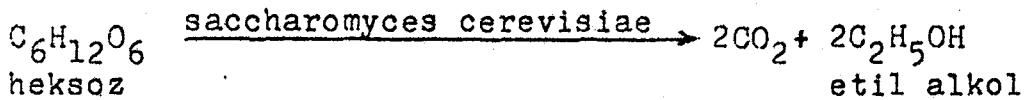
Tablo II.1. Biyogazın hacimca bileşimi

Gazın cinsi	% miktarı
Metan (CH ₄)	55-65
Karbondioksit (CO ₂)	30-40
Azot (N ₂)	0-3
Hidrojen sülfür (H ₂ S)	0-1
Oksijen (O ₂)	0-1
Diğer gazlar	1-5

Biyogaz; renksiz, parlak mavi alevle yanan, ısı değeri yüksek (21,0-25,1 MJ/m³), bileşimindeki hidrojen sülfürden dolayı hafif çürük yumurta kokulu bir gazdır. Biyogaz doğrudan doğruya yakılabildiği gibi, karbondioksiti uzaklaştırmak suretiyle ısı değeri yükseltilerek yakılmakta veya sentetik tabii gaz (SNG) olarak kullanılabilir (Kacar, 1984).

II.3.2. Şeker Fermantasyonu

Biyokütlenin hidrolizi sonucu elde edilen şekerler, mayalar, bakteri veya mantarimsi mikroorganizmalar vasıtasıyla anaerobik fermantasyonla etil alkole dönüştürülebilmektedir:



Tahıllardan alkol üretimi dünya literatüründe üç dönemde gündeme gelmiştir: 1930 ekonomik krizini müteakip, II. Dünya Savaşından sonra ve 1973 OPEC petrol ambargosundan sonra. Araştırmalar sonucu benzine %10-25 oranında alkol ilavesinin uygun olduğu anlaşılmış ve bu yeni otto motoru yakıtına gasohol adı verilmiştir.

Fermantasyon üzerindeki çalışmalar, hububat artıkları

yerine, tatlı süpürge darısı, şekerpancarı, şekerkamışı gibi ürünler üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Tatlı süpürge darısı hem insan ve hayvan besini olarak hem de etil alkol üretimi için en uygun bir materyal olarak görülmektedir. Tatlı süpürge darısının, hektar başına, brüt alkol verimi mısırının yaklaşık iki katı kadardır.

II.3.3. Diğer Anaerobik Mikrobiyolojik İşlemler

Bir çok kimyasal madde diğer selektif anaerobik proseslerden elde edilmektedir. Bunlar; aseton, bütanol, asetik asit ve bazı yağ asitleridir.

II.4. Termokimyasal Dönüşüm İşlemleri

Amonyak, metanol ve Fisher-Tropsch sıvıları üretmek için veya sentetik tabii gaz (SNG) üretmek amacıyla biyokütlenin gazlaştırılması, pirolitik sıvılar, kimyasal maddeler ve mangal kömürü üretmek gibi işlemler bu gruba girmektedir.

II.5. Doğrudan Yakma İşlemleri

Biyokütle özel yakma sistemlerinde yakılmak suretiyle başlıca ısı, buhar ve elektrik üretiminde doğrudan enerji kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Bu tür yakıtların su muhtevası genellikle yüksek olduğundan alt ve üst ısı değerleri arasındaki fark büyük olmaktadır. Bu sebeple doğrudan yakma işlemlerinde en önemli problem yağ biyokütleyi, oksidasyona maruz bırakmaksızın kurutabilmektir.



BÖLÜM III

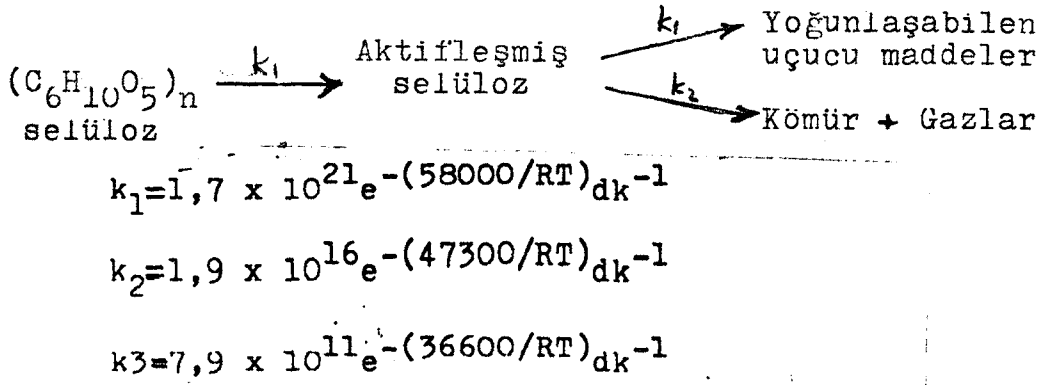
PIROLİZ

III. PIROLİZ

Oksijensiz (veya havasız) ortamda termal parçalanma yoluyla cereyan eden kimyasal değişmelere piroliz adı verilmektedir. Piroliz işlemi, hava veya oksijenli ortamda cereyan eden gazlaştırma ve oksijensiz ortamda fakat sadece uçucu bileşenleri uzaklaştırmak için uygulanan koklaştırma termal işlemlerinden farklı bir işlemdir.

I. Dünya Savaşı'ndan önce aseton ve metanol gibi temel organik maddelerin başlıca kaynağı odun olmuştur. Ancak piroliz işlemi, odundan esas ürün olarak odun kömürü üretmek amacıyla uygulanmıştır. Bir araştırmada (Knight, 1937), piroliz deneyleri, laboratuvar ölçeğinde, içinde paslanmaz çelik boru bulunan 6 inch'lik bir tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Pilot tesis ölçeğinde ise, sürüklemeli akış reaktörü (entrained flow reactor) ve akışkanlaştırılmış yatak reaktörü (fluidized bed reactor) gibi piroliz düzenekleri kullanılmaktadır (Rensfelt ve diğ., 1982; Diebold, 1980). Odun bileşenlerinden selülozun piroliz mekanizmasının üç basamakta cereyan eden reaksiyonlar sonucu gerçekleştiği kabul edilmektedir (Shafiqzadeh ve diğ., 1979; Langley ve diğ., 1980). Birinci basamakta, sıcaklığın yükselmesiyle selülozun polimerleşme derecesi azalmaktadır. Daha sonra, düşük sıcaklıklarda, dehidrasyonla birlikte CO ve CO₂ ayrılması sonucu kömür teşekkül etmektedir. İkinci basamakta, kömürleşmeyi müteakiben, daha yüksek sıcaklıklarda (260°C'de) selüloz başlıca levoglukozan ihtiva eden uçucu maddelere bozunmaktadır. Son basamakta, çok yüksek sıcaklıklarda (600°C'de) ise maddeler krakinge maruz kalarak hidrokarbonca zengin bir sentez gazına dönüşmektedir (Antal, 1983). Selülozun piroliz mekanizması ve bozunma hız sabitleri (Hofman ve diğ., 1984) Şekil III.1'de verilmiştir.

Lignoselülozik materyallerin piroliz mekanizmasının açıklanmasında termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termik analiz (DTA), elde edilen piroliz ürünlerinin analiz ve teşhisinde ise gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) birleşik sistemi kullanılmaktadır. (Lindberg ve diğ.,



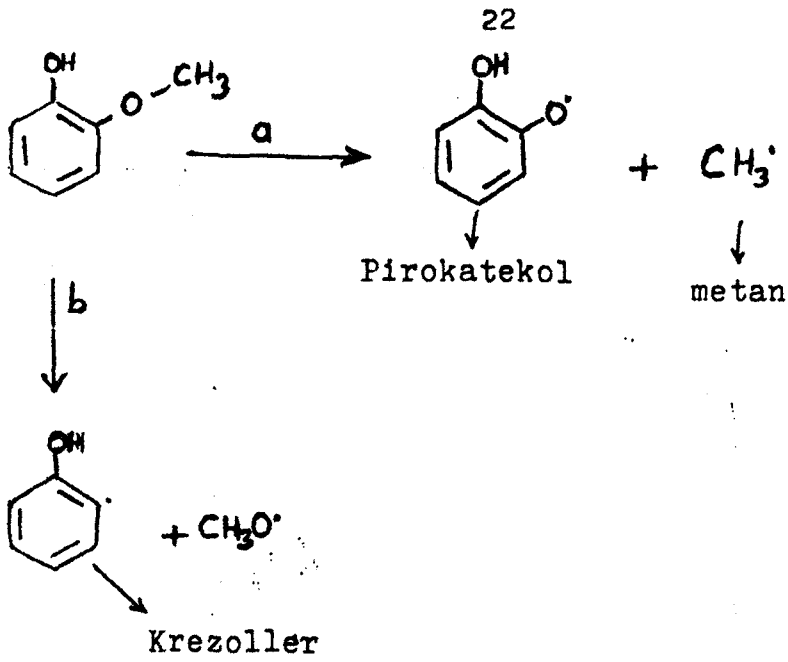
Şekil III.1. Selülozun piroliz mekanizması

1982). Piroliz reaksiyon mekanizmasının karmaşıklığı, kullanılan cihazların farklılığı gibi reaksiyon parametrelerine etki eden faktörler yayınlanan sonuçların güvenilirliğini azaltmaktadır (Nguyen ve diğ., 1981).

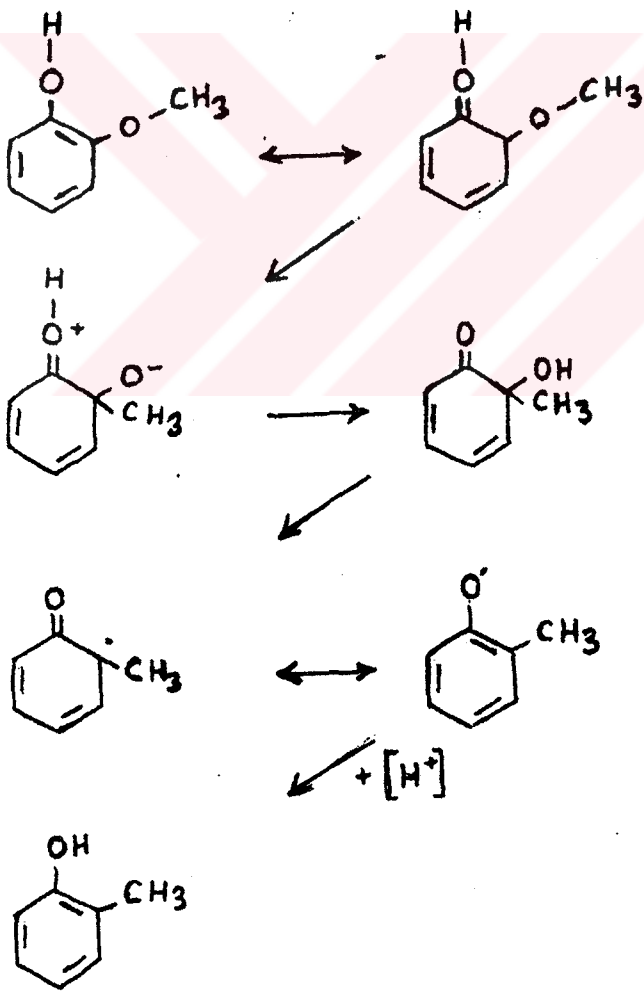
Isıtılan odunda, 100°C'nin üzerinde, yavaş olmakla beraber, hissedilir derecede bozulma başlamakta ve 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda şiddetlenmektedir. Asıl, en şiddetli, termal bozulma reaksiyonlarının yaklaşık 270°C'de ekzotermik olarak cereyan ettiği ve bu ekzotermik bozunmanın 350°C'ye kadar devam ettiği birçok araştırmacı tarafından rapor edilmektedir (Bore, 1970) Odunun piroliz hızı 350°C'den itibaren düşmekte ve nihayet 500-700°C arasında çok azalmaktadır.

Lignoselülozik materyalin türü ve reaksiyon şartları değiştikçe, elde edilen piroliz ürünü fraksiyonlarında büyük farklılıklar meydana geldiği gözlenmiştir (Martin ve diğ., 1979). GC-MS birleşik sistemi kullanılarak ayrılan ve teşhis edilen odun (ladın, kayın ve bambu) piroliz ürünleri yayınlanmıştır (Metzger ve Fresenius, 1979; Uçan, 1986). GC-MS analizleri sonucu elde edilen kütle spektrumlarının karşılaştırılmasıyla, genellikle, odundaki fenolik bileşiklerin kolayca tanımlanmalarını sağlayan karakteristik kütle piklerinin bulunduğu rapor edilmektedir (Lindberg ve diğ., 1982)

Karakteristik lignin gruplarını temsilen, model bileşik olarak seçilen, guayakolun termal bozunma reaksiyon mekanizması Şekil III.2.'de verilmiştir (Ceylan ve diğ., 1982). Guayakol ve o-krezol arasındaki moleküller arası dönüşümler Şekil III.3'de verilmiştir.



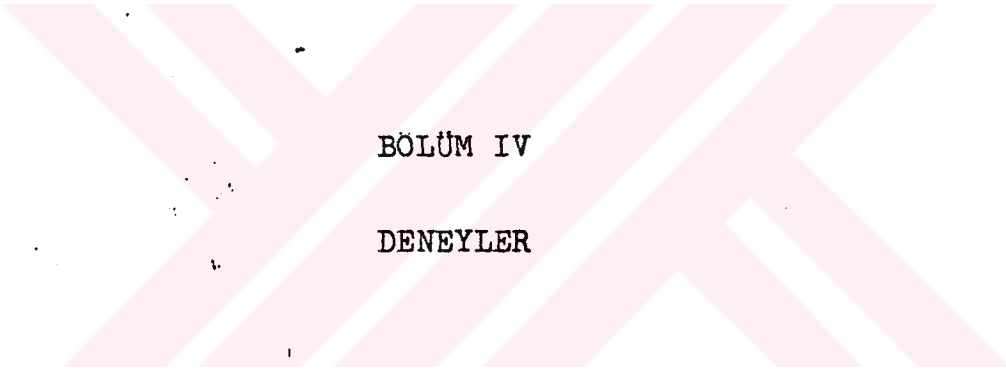
Şekil III.2. Guayakolun termolizi.



Şekil III.3. Guayakol ve o-krezol arasındaki moleküller-
arası dönüşümler.

Sert odunların pirolizinden başlıca; asetik asit, metanol, katran ve odun kömürü; yumuşak odunların pirolizinden ise terebantin, çam yağı, katran ve zift ticari amaçlarla üretilmektedir. Termal bozunma sonucu; asetik asidin hemiselülozun asetil gruplarından, metanolün çoğunun lignindeki metoksi ($-OCH_3$) gruplarından ve çok az bir kısmının da hemiselülozdan, furfuralın hemiselülozdan ve odun kömürünün selüloz ve ligninin kalıntı ürünlerinden geldiği bilinmektedir.

Odunun yanma ısı, toplam piroliz ürünlerinin yanma ısısından daha yüksek olduğundan, toplam enerji dengesi yönünden, ekzotermik olarak cereyan etmektedir.



BÖLÜM IV

DENEYLER

IV. DENEYLER

IV.1. Numune Alınması

Deneylerde kullanılan siyah likör, SEKA Akdeniz Müessesesi Kağıt Fabrikası'ndan alınmıştır. Fabrikada kara ve kızılçam odunları işlenmektedir. Siyah likör numunesi plastik ambalaj içerisinde güneş ışığından ve havadan uzak tutulmak suretiyle muhafaza edilmiştir. Siyah likör bazik karakterde bir maddedir.

Deneylerde kullanılan ladin unu numunesi ise, Trabzon (Maçka) kesiminden alınmıştır. Deneylerden önce ladin Thomas-Willey tipi bir laboratuvar değirmeninde öğütülmüştür. Ladin unununun 80-120 mesh'lik kesimi kullanılmıştır.

IV.2. Su Tayini

Numunelerdeki su miktarı azeotropik distilasyon metoduyla tayin edilmiştir. Odun unu numunesindeki su tayini için toluol, siyah likördeki su tayini için ksilol kullanılmıştır.

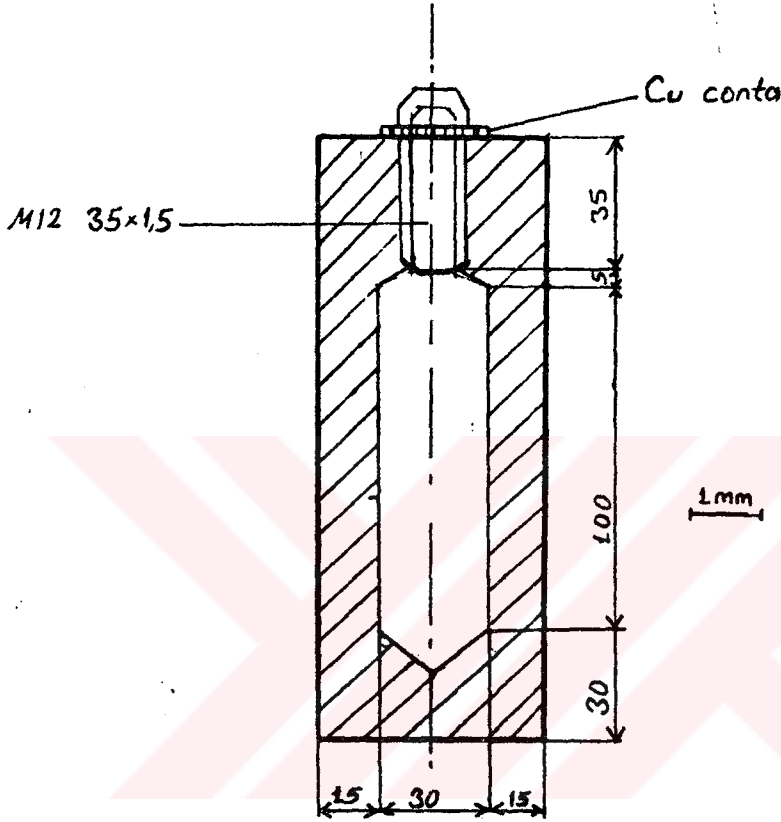
IV.3. Kül Tayini

Numunelerdeki kül miktarı ASTM D 3174é göre tayin edilmiştir.

IV.4. Otoklav Deneyleri

Basınç altında gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinde, çelik malzemeden yapılmış, 25 atmosfere dayanabilen ve 75 ml hacminde otoklav kullanılmıştır. Numune ve su karışımı kapak üzerinde açılan M12 35x1.5'lik civata deliğinden otoklava beslenmiştir. Besleme işleminden sonra, civata üzerine teflon poli-band sarılmış ve bakır conta ile birlikte civata, iki

ağızlı anahtarla sıkılmak suretiyle, otoklav kapatılmıştır. Bu deneyde kullanılan otoklav Şekil IV.1.'de gösterilmiştir.



Şekil IV.1. Basınç altında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan otoklav.

Piroliz deneylerinde 5'er gram ladin odunu unu tartılarak otoklava yüklenmiştir. Piroliz sonunda otoklav soğutulmuş ve otoklav muhtevası 20x5 ml asetonla yıkanarak bir behere alınmıştır. Beher muhtevası kantitatif süzgeç kağıdından süzülmüştür. Süzüntü içindeki çözücü (aseton) buharlaştırılıp soğutucudan geçirilmek suretiyle geri kazanılmıştır. Balonda kalan kısım asetonda çözünenler olarak verim yüzdesi hesaplanmıştır. Deneylerde, su ve katalizör (Na_2CO_3) ile karıştırılan numuneler, otoklav $295-5^\circ\text{C}$ 'de 75 dakika süreyle pirolize tabi tutulmuştur.

Asetonda çözünen kütle

$$\text{Ürün verimi} = \frac{\text{Asetonda çözünen kütle}}{\text{Otoklava yüklenen numune kütlesi}} \times 100$$

eşitliği ile tanımlanmıştır. Pirolitik dönüşüm yüzdesi ise,

$$\text{Dönüşüm} = \frac{\text{Otoklava yüklenen numune kütlesi} - \text{Asetonda çözünmeyen kütle}}{\text{Otoklava yüklenen numune kütlesi}} \times 100$$

olarak tanımlanmıştır (Beckman ve Boocock, 1983).

Otoklav deneylerinde, katalitik piroliz reaksiyonlarına; (a) katalizörün etkisi, (b) (numune: su) oranının etkisi, (c) sıcaklığın etkisi ve (d) parça büyüklüğünün etkisi incelenmiştir (Scott ve Piskorz, 1982)

IV.5. Siyah Likörün Hidroklorik Asitle Çöktürülmesi

Belirli bir miktar siyah likör tartılıp bir behere alındıktan sonra suda çözülmüş ve üzerine H₂S çıkışı tamamlanmaya kadar 3N HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Bu işlem bir çeker ocakta ve sürekli karıştırmak suretiyle dikkatle sürdürülmüştür. Ortamın pH'sı kontrol edilerek son olarak ortama pH:2 olacak kadar asit ilave edilmiştir. asit ilavesi esnasında, şiddetli gaz çıkışı dolayısıyla, köpürme meydana gelmektedir. Köpürmeyi ve beher muhtevasının taşmasını önlemek için asit azar azar ve dikkatlice karıştırılarak ilave edilmiştir. Meydana gelen çökelekle birlikte beher muhtevası kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmış ve 10 dakika kaynatılmıştır. Daha önce teşekkül eden ince taneli ve hacimli çökelek kaynatma esnasında topaklaşarak yekpare bir kütle haline dönüşmektedir. Bu değişme, belirli ölçüde, polimerleşme reaksiyonu sonucunda meydana gelmektedir.

Siyah likörden elde edilen çökelek, üzerindeki çözelti dekante edilerek ayrıldıktan sonra sıcak saf su ile yıkanmak suretiyle HCl'i uzaklaştırılmıştır. Elde edilen çökelek etüvde (110°C'de) üç gün tutulmak suretiyle sabit tartıma getirilmiştir. Böylece elde edilmiş olan çökelek deneylerde kullanılmak

üzere bir desikatörde muhafaza edilmiştir.

IV.6. Siyah Likörde Alkalite Tayini

Siyah likörden bir erlenmayere alınan 1,000 gramdan az numune kantitatif olarak tartıldı. Üzerine 150 ml su ilave edilerek çözüldü. 0,0818 N HCl çözeltisi ile titre edildi. Çözelti (bazık) koyu kahverengi ve asidik ortamda renk çok açıldığından, bu çözeltinin HCl ile titrasyonda indikatör ilave edilmedi. Renk dönümünde (pH:5) titrasyona son verildi.

Bu titrasyon sırasında bir miktar çökelek meydana gelmekle beraber, dönüm noktasına erişildiğinde, asitle çöktürülebilecek maddenin tamamı çökmemektedir.

IV.7. Siyah Likörün Asitle Çöktürülen Kesiminin Asetonda Çözünürlüğü

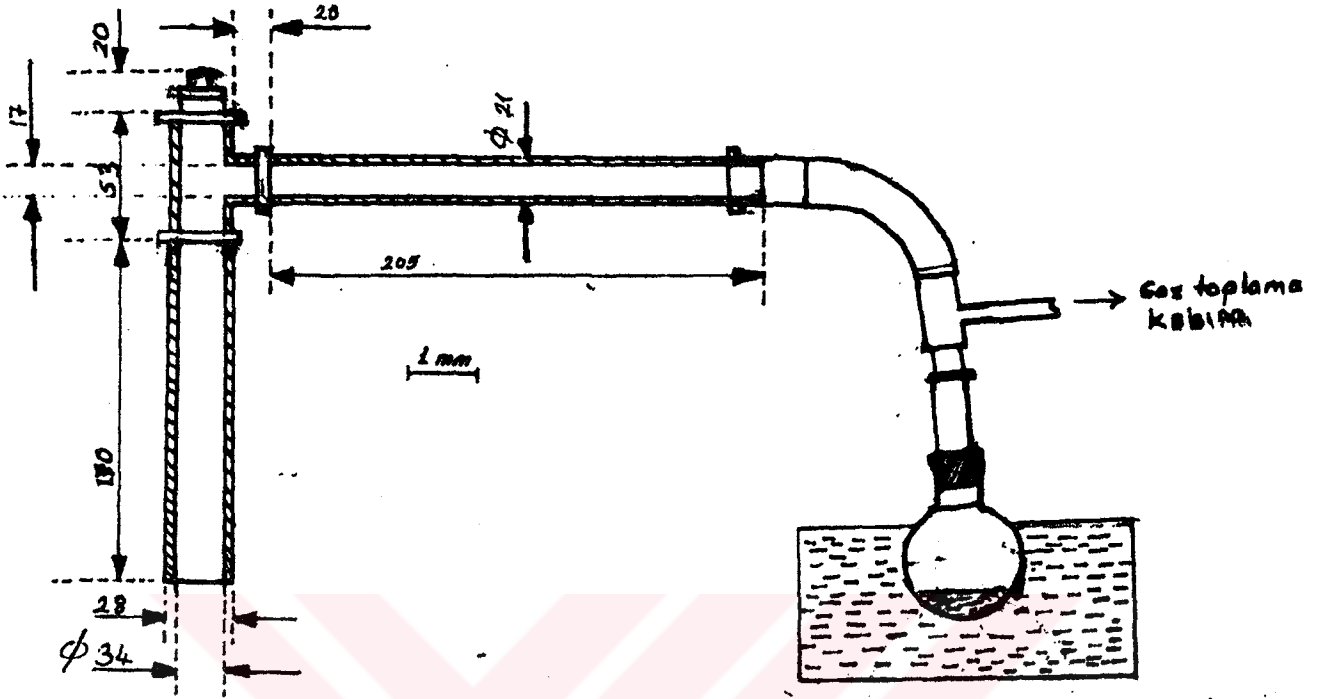
Siyah likörün asitle çöktürülüp sabit tartıma getirilen kesiminden 1,00g tartılarak bir rodajlı balona alınmış ve üzerine 100 ml aseton ilave edilerek geri soğutucu altında 30 dakika kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra, balon muhtevası kantitatif süzgeç kağıdından süzülmüştür. 0,600g çözülmüştür.

IV.8. Piroliz Deneyleri

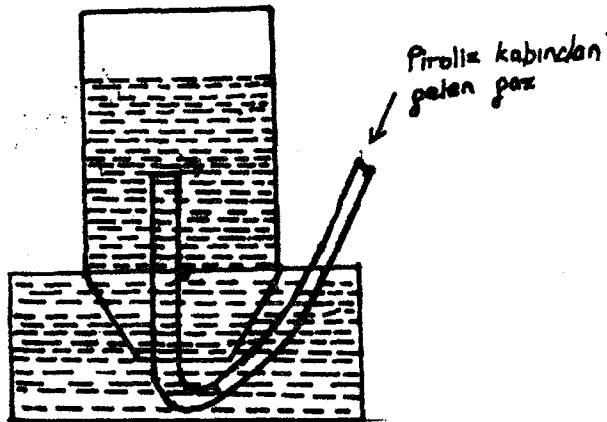
Piroliz deneyleri Şekil IV.2.'de gösterilen düzeneğe gerçekleştirilmiştir. Her piroliz deneyinde, havanda ince toz haline getirilmiş, numuneden 10,00 g tartılarak pirolizin gerçekleştirildiği tüpe yerleştirilmiş ve tübün kapağı, sızdırmaz teflon poli-band sarılarak, kapatılmıştır. Piroliz, tübün alttan Bunzen beki alevi ile ısıtılmasıyla başlatılmıştır.

Piroliz deneyleri katalizörsüz ve değişen miktarda katalizörü numunelerle yapılmıştır. Katalizör olarak "Analar" etiketli kalsiyum oksit (CaO) ve bazık bakır karbonat ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) kullanılmıştır.

Piroliz deneylerine gaz ve sıvı ürün teşekkülü durunca-ya kadar devam edilmiştir.



Şekil IV.2. Piroliz düzeneği.



Şekil IV.2a. Gaz ürünlerin toplandığı düzenek.

Piroliz deneyleri sonunda, piroliz olan numune miktarı ve meydana gelen piroliz ürünleri, tüp ve muhtevası ile piroliz ürünlerinin toplandığı balon ayrı ayrı tartılarak tayin edilmiştir. Ayrıca, meydana gelen piroliz ürün miktarları (yüzde olarak), katalizör yüzdesine karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil V.1, V.2, V.3 ve V.4'te gösterilmiştir.

IV.9. Katalizörlerin Hazırlanması

Kullanılmadan önce, CaO 480°C'de fırında 3 saat bekletilmek suretiyle kurutulmuştur. Fırından alınan CaO desikatörde soğutularak muhafaza edilmiştir.

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ise, 105°C'de etüvde 3 saat tutulduktan sonra desikatörde soğutularak muhafaza edilmiştir.

IV.10. CO₂ Tayini

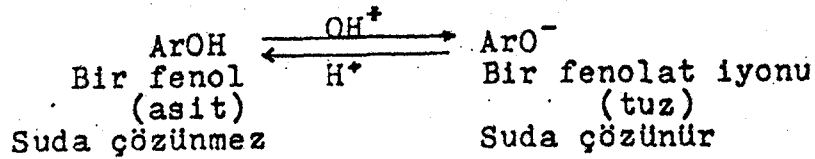
Pirolitik gaz ürünleri içindeki CO₂ miktarı IV.3.'de sterilizasyon düzenekte gerçekleştirilmiştir. CO₂ absorpsiyon çözeltisi olarak %30'luk KOH çözeltisi kullanılmıştır.

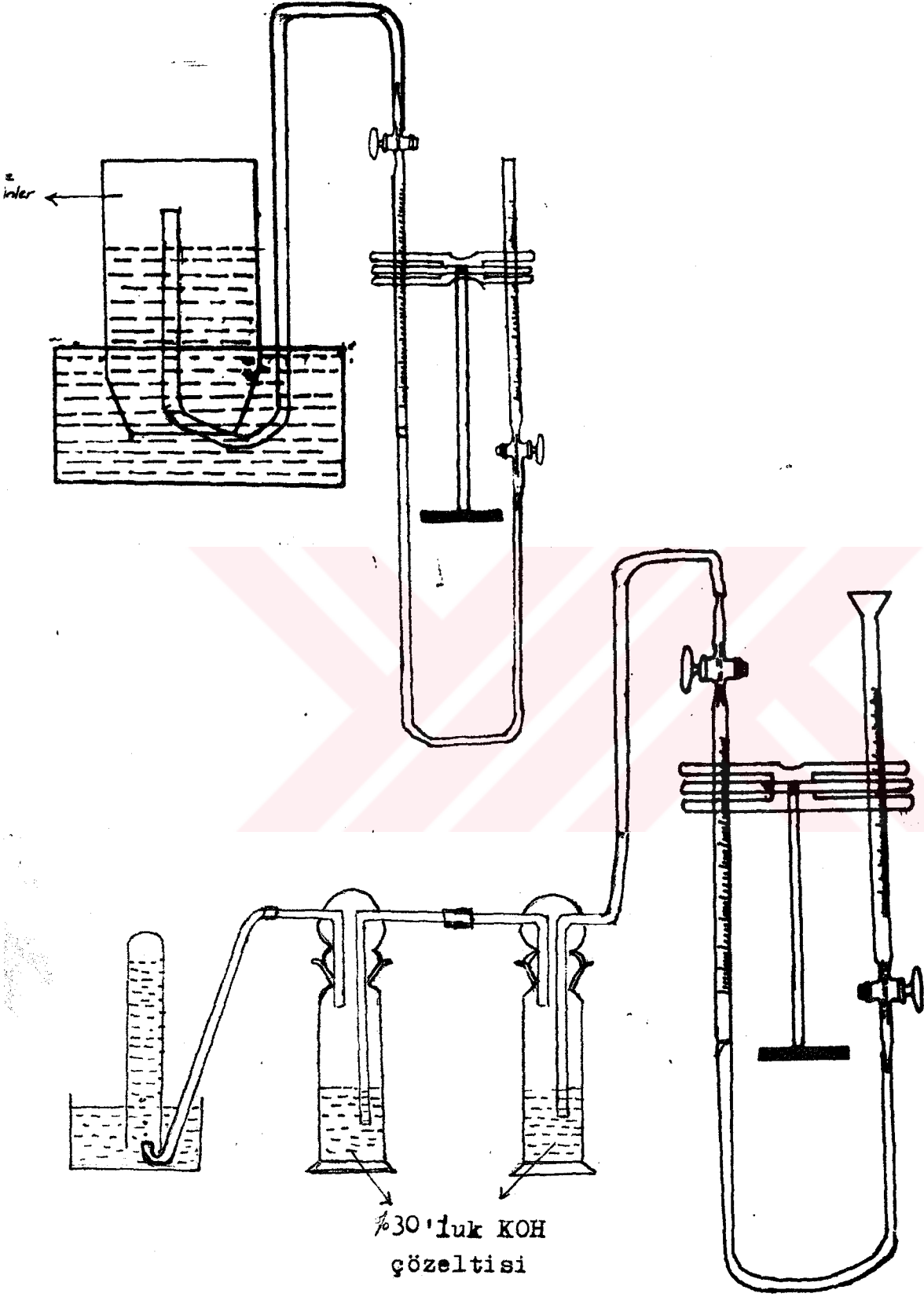
Pirolitik gaz Şekil IV.4'de gösterildiği gibi su üzerinde toplanmıştır. Gaz numunesi buradan hacmi belli bir bürete alınmış ve daha sonra çok yavaş ve dikkatlice %30'luk KOH çözeltisinden geçirilmiştir.

Toplam gaz hacmindeki azalma % CO₂ olarak alınmıştır.

IV.11. Fenolik Bileşiklerin Ayrılması

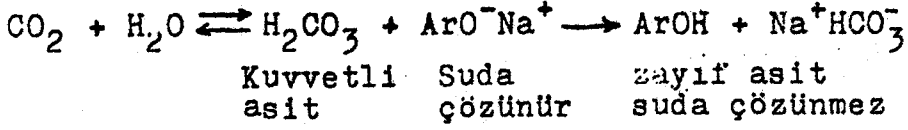
Sulu alkaliler fenolleri fenolatlara, sulu mineral asitleri ise fenolatlari serbest fenollere dönüştürmektedir.





Şekil IV.3. CO₂ absorpsiyon düzeneği

Fenollerin çoğu karbonik asitten daha zayıf asit olduklarından, karboksilik asitlere benzememekte ve sulu bikarbonat çözeltisinde çözünmektedir (Morrison ve Boyd, 1983). Fenoller karbonik asidin etkisiyle tuzlarından acığa çıkmaktadır.



Fenoller karboksilik asitlerden daha zayıf asidik özellik göstermektedir. Fenoller, asidik olmayan bileşiklerden sulu bazik çözeltide çözünerek, karboksilli asitlerden ise sulu bikarbonat çözeltisi ile çöktürülerek kimyasal yolla ayrılmaktadır.

IV.12. Kaba Rutubet Tayini

Yaklaşık 10,0 g kadar siyah likör numunesi bir saat camı üzerinde havada sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Numune, saat camına ince bir film teşkil edecek şekilde sürülmek suretiyle kurutulmuştur (Tablo V.1).

IV.13. Suda Çözünürlük Tayini

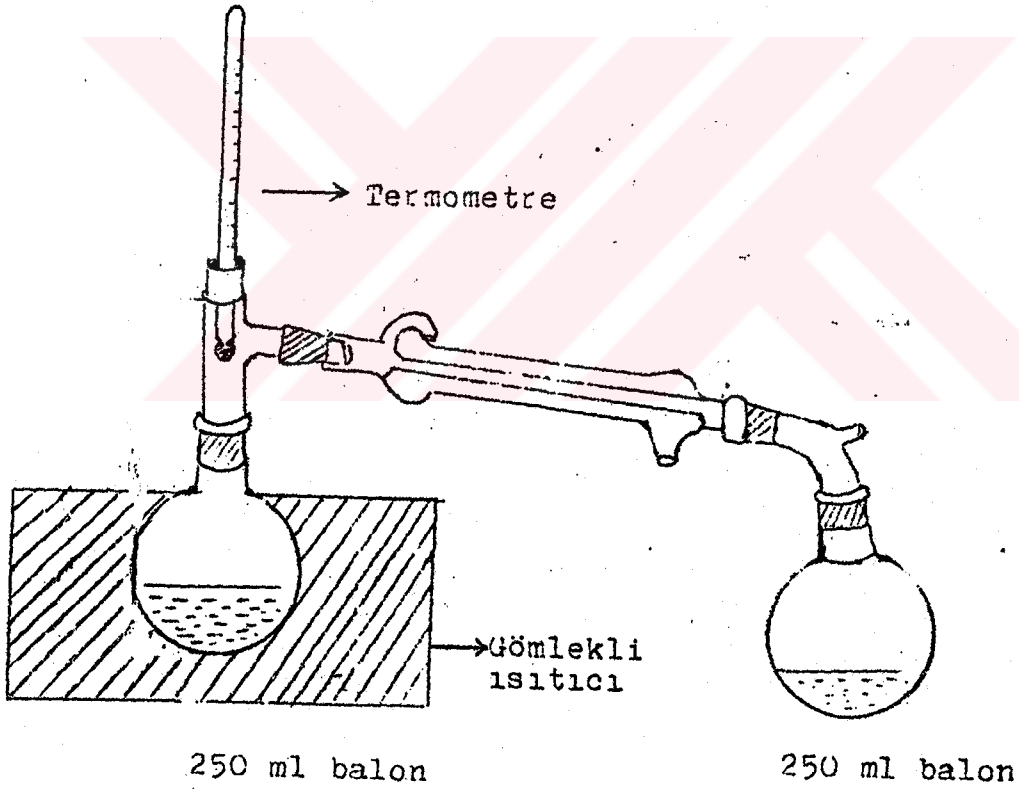
50,0 g siyah likör numunesi 1000 ml'lik beherde üzerine 500 ml saf su ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat asıtmak suretiyle çözülmüştür. Çözünmeyen kısım, trompla emilerek bir nuçe erleni üzerinde, kantitatif süzgeç kağıdından süzülerek ayrılmıştır. Çökelek saf su ile yıkandıktan sonra, etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır (Tablo V.2).

IV.14. IR Spektroskopisi Deneyleri

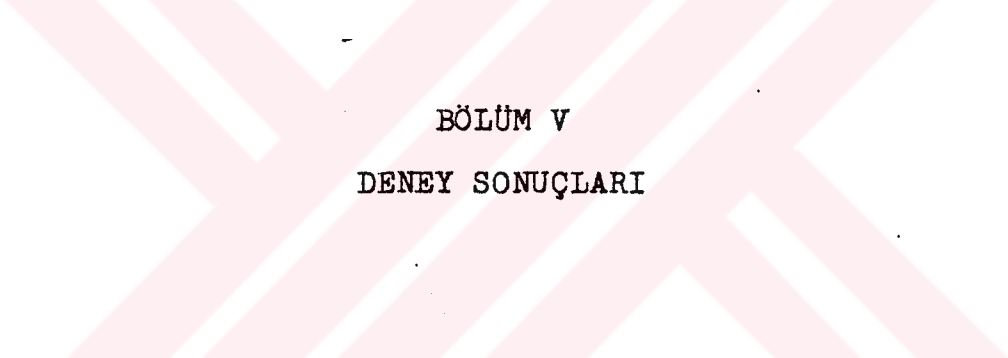
IV.5'de anlatıldığı gibi elde edilen çökelek numunesinin IR spektrometresi (Unicam sp 1020 model) ile spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar, ladin odunu ligninine ait IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır (Ş.V.5, V.6). 6

IV.15. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Distilasyonu

Piroliz sıvı ürünleri, her bir numuneye değişik oranlarda katalizör katılarak pirolizi sonucu elde edilen ürünler bir balonda toplanmış, ağzı bir mantarla kapatılarak muhafaza edilmiştir. Şekil IV.5'de gösterilen ve ebatları verilen düzende distile edilmiş, her 5 ve 10 dakikada bir distile edilen ürün miktarları tartılarak tayin edilmiştir. Distilasyon atmosfer basıncında, ladin unu katalitik sıvı ürünleri 98°C 'de, asidik çökeleğin katalitik sıvı ürünleri 60°C 'de geçmiştir. (Tablo V.14, V.15, V.16 ve V.17).



Şekil IV.5. Distilasyon düzeneği.



BÖLÜM V
DENEY SONUÇLARI

V. DENEY SONUÇLARI

V.1. Siyah likör ve Ladinde Su Tayini, Siyah Likörde Çözünen Madde Tayini

Siyah likör numunesindeki su miktarı ksilol metodu ve havada kurutma yöntemiyle tayin edilmiştir. Ladin numunesindeki su tayininde ise ksilol yerine toluol kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo V.1.'de verilmiştir.

Tablo V.1. Su tayini sonuçları

Yöntem	Numune	Tartım, g	Su, g	% Su
Ksilol	Siyah likör	15,2	6,40	42,1
	Ladin	-	-	-
Toluol	Siyah likör	-	-	-
	Ladin	30,0	2,90	9,7
Havada Kurutma	Siyah likör	10,0	2,95	29,5
	Ladin	-	-	-

Siyah likör numunesindeki suda çözünen madde miktarı Tablo V.2.'de sunulmuştur.

Tablo V.2. Siyah likör numunesindeki suda çözünen madde miktarı

	Tartım, g	% Orijinal numunedə
Hammadde numunesi	50,00	100,00
Çözünen madde mik.	49,975	99,95
Kalıntı	0,025	0,05

V.2. Kül Tayinleri

Siyah likör ve ladin numunelerindeki kül miktarları Tablo V.3'de gösterilmiştir.

Tablo V.3. Kül tayin sonuçları

Numune	Tartım, g	Kül, g	Orjinal numu- nedeki % kül	Kuru numu- nedeki %kül
Siyah likör	1,1109	0,2762	24,86	42,9
Ladin	5,4226	0,0244	0,45	0,5

V.3. Otoklav Deney Sonuçları

Tablo V.2'de görüldüğü gibi, siyah likörün %99,95'i suda çözüldüğünden bu numuneye otoklav deneyleri uygulanmamıştır.

Otoklav dış sıcaklığının 65 dakikada 418 K başlangıç sıcaklığından 567 K son sıcaklığına yükseltilmesi sonucu, otoklav iç sıcaklığı 293 K başlangıç sıcaklığından 560 K son sıcaklığına yükselmiştir. Otoklav reaksiyonu, ısıtma periyodu da dahil olmak üzere, 75 dakika sürdürülmüştür. (Demirbaş, 1986).

Ladin unu numunesine uygulanan otoklav deneylerinde, kullanılan numunelere farklı oranlarda su ve sodyum karbonat ilave edilmiştir. Sonuçlar Tablo V.4 ve V.5'de sunulmuştur.

V.4. Siyah Likörde Alkalite Tayini

Siyah likörden 0,8979 g ve 0,7586 g'lık iki tartım alınarak saf suda çözüldüler. Bu çözeltiler ayrı ayrı konsantrasyonu 0,0818N olan hidroklorik asit çözeltisi ile titre edildi. Alınan sonuçlar Tablo V.6'da verilmiştir.

Tablo V.4. Ladin odunu ununun otoklavda katalitik pirolizi üzerine katalizörün etkisi ^a

% Katalizör ^b	% Dönüşüm	% ürün ^c
0,0 (katalizörsüz)	70,0	23,0
2,0	85,0	38,2
4,0	88,0	40,0
6,0	90,0	43,4
8,0	93,0	45,7
10,0	95,0	48,8

a: Sonuçlar susuz ve külsüz numune üzerinden verilmiştir, reaksiyon parametreleri: 5 g ladin unu + 15 g su, sıcaklık: 573 K, parçacık büyüklüğü: 0,3 mm ve reaksiyon süresi: 75 dakika.

b: Deneylerde kullanılan ladin ununun yüzdesi olarak verilmiştir.

c: Numuneden katalitik piroliz sonucu elde edilen ürünlerin asetonda çözünen kesimi.

Tablo V.5. Ladin odunu ununun otoklavda katalitik pirolizi üzerine katı: su oranının etkisi ^a

Katı:su ağırlık oranı	% Dönüşüm	% Kalıntı	% Na ₂ CO ₃ ^b
1:1	90,0	10,0	10,0
1:3	90,0	10,0	10,0
1:5	86,0	14,0	10,0
1:7	82,0	18,0	10,0

a: Sonuçlar susuz ve külsüz örnek üzerinden verilmiştir. Reaksiyon parametreleri: 5,0 g ladin unu, sıcaklık 573 K, parçacık büyüklüğü: 0,3 mm. ve reaksiyon süresi 75 dakika.

b: Deneylerde kullanılan odun ununun yüzdesi olarak verilmiştir.

Tablo V.6. Siyah likörde alkalite tayini sonuçları

Tartım, g	Sarfedilen HCl, ml	Alkalite g HCO ₃
0,8979	18,3	0,0913
0,7586	15,4	0,0770

V.5. Siyah Likörün Hidroklorik Asitle Muamelesi

Siyah likör numunesinin saf suda çözülerek HCl ile muamelesi sonucu çöken madde miktarı Tablo V.7'de verilmiştir.

Tablo V.7. Siyah likörün HCl ile muamelesinden elde edilen sonuçlar

	g miktar	%orijinal siyah likör üzerinden	%Kuru siyah likör üzerin.
Siyah likör numunesi	100,0	100,0	57,9
Su	42,1	42,1	-
Çöken madde	20,2	20,2	34,9
Anorganik madde	22,1	22,1	38,2
Çökmeyen madde	15,6	15,6	26,9

V.6. Katalitik Piroliz Deney Sonuçları

Siyah likörün suda çözüldükten sonra HCl ile muamelesinden elde edilen çökeleğin (bundan sonra "asidik çökelek" olarak yazılacaktır) doğrudan (katalizörsüz) pirolizinden elde edilen sonuçlar Tablo V.8'de verilmiştir.

Numuneler pirolizden önce havanda iyice dövülerek inceltirilmiştir. Pirolize başladıktan 7 dakika sonra ilk ürün geçmeye başlamıştır. Toplam piroliz 30 dakikada tamamlanmıştır.

Katalizör olarak, pirolize maruz bırakılacak numunenin, %5, %10, %15 ve %20'i CaO kullanılarak gerçekleştirilen :

deneylerden alınan sonuçlar Tablo V.9'da sunulmuştur.

Tablo V.8. Asidik çökeleğin piroliz sonuçları.

Numune	Tartım, g	% Kuru madde
Asidik numune	10,0	100,0
Katı ürün	5,6	56,0
Sıvı ürün	2,5	25,0
Gaz ürün	1,9	19,0

Tablo V.9. Asidik çökeleğin katalitik piroliz sonuçları (Katalizör CaO).

Ürünler	%5 ^a	%10 ^a	%15 ^a	%20 ^a
Katı	65,0 ^b	68,0 ^b	70,0 ^b	70,0
Sıvı	16,0	19,0	23,0	26,0
Gaz	19,0	12,0	7,0	4,0

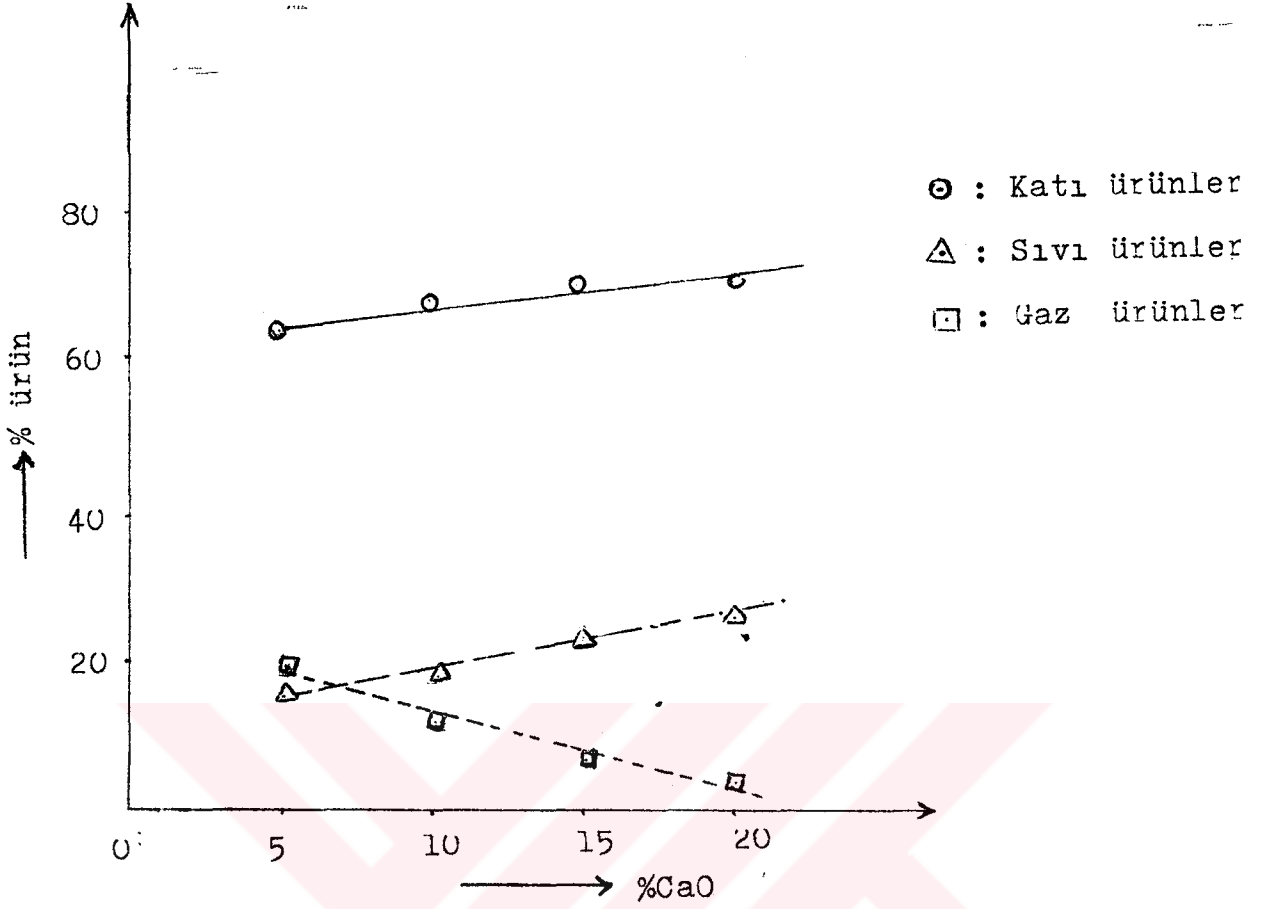
a: Katalizör (CaO), pirolize tabi tutmak üzere tartılan numunenin yüzdesi olarak verilmiştir.

b: Piroliz sonucu elde edilen ürünün ağırlıkça yüzdesi olarak verilmiştir.

Asidik çökeleğin CaO katalizörü eşliğinde yapılan piroliz deneyleri sonucu elde edilen ürünler Şekil V.1'de, katalizör yüzdesine karşı, grafiğe geçirilmiştir.

Deneylerde diğer bir katalizör olarak bazik bakır karbonat ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) kullanılmıştır. Ancak, bazik bakır karbonat deneylerden önce, aynı deney şartlarında, pirolize tabi tutulmuştur. Kuru katalizör ile yapılan bu deney sonucu piroliz sırasında, bazik bakır karbonatın %8,04'nün suya, %19,6'ı ise gaza dönüşeceği tesbit edilmiştir.

Asidik çökeleğin $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ katalizörü eşliğinde yapılan piroliz deneyleri sonucu elde edilen ürünler Tablo V.10'da sunulmuştur.



Şekil V.1. Asidik çökeleğin katalitik (CaO) piroliz sonuçları.

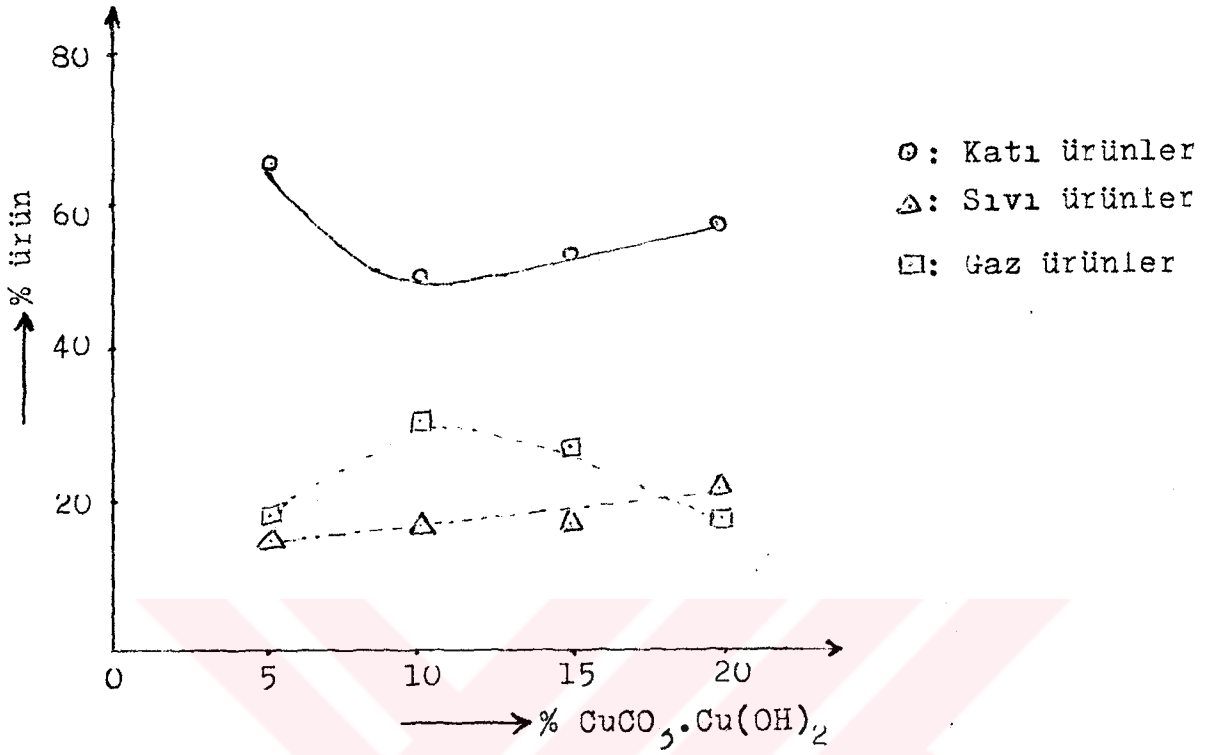
Tablo V.10. Asidik çökeleğin katalitik piroliz sonuçları (katalizör $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

Ürünler	%5 ^a	%10 ^a	%15 ^a	%20 ^a
Katı	66,3 ^b	51,7 ^b	54,0 ^b	58,4 ^b
Sıvı	15,9	16,8	16,7	23,6
Gaz	17,8	31,5	28,3	18,0

a: Katalizör ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) pirolize tabi tutmak üzere tartılan numunenin yüzdesi olarak verilmiştir.

b: Piroliz sonucu elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzdeleri.

Asidik çökelğin $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ katalizörü eşliğinde yapılan piroliz deneyleri sonucu elde edilen ürünler Şekil V.-2'de, katalizör yüzdesine karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil V.2. Asidik çökeleğin katalitik (CuCO₃.Cu(OH)₂) piroliz sonuçları.

Ladin ununun doğrudan (katalizörsüz) ve CaO katalizörü yanında gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo V.11'de sunulmuştur.

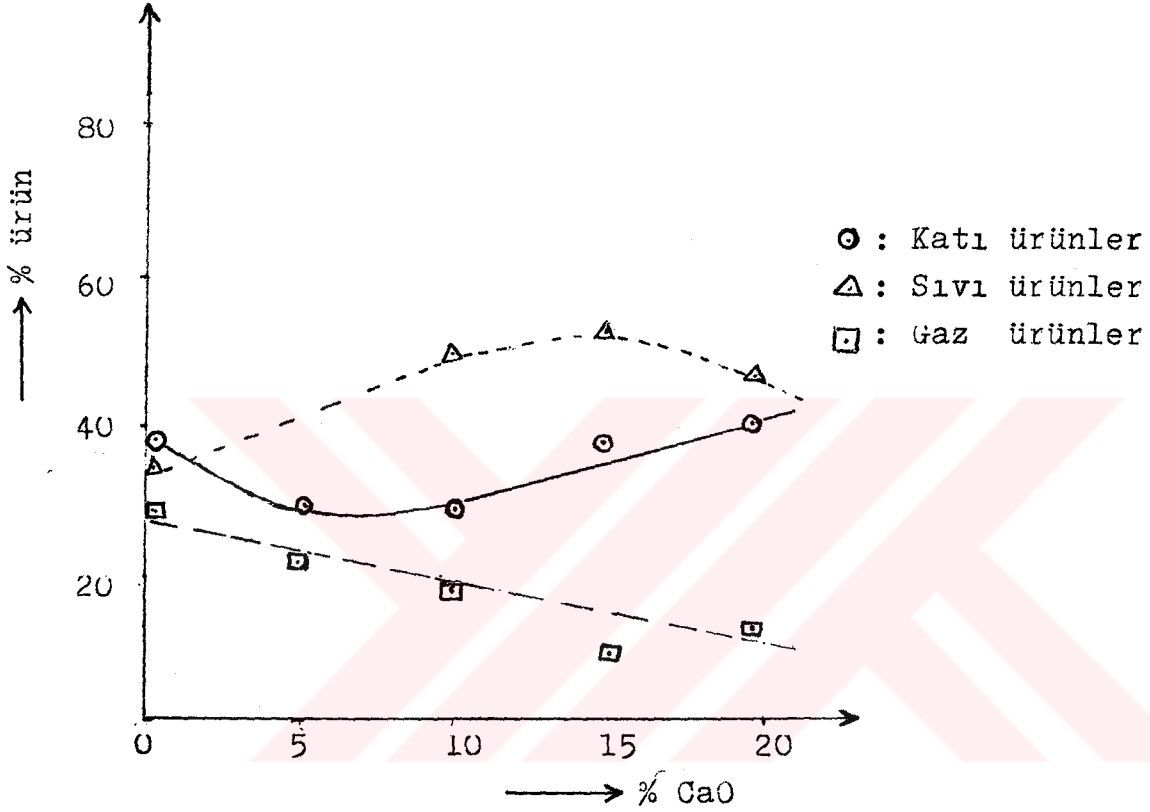
Tablo V.11. Ladin ununun piroliz sonuçları (katalizör CaO)

Ürünler	Katalizörsüz	%5 ^a	%10 ^a	%15 ^a	%20 ^a
Katı	37,5	29,0 ^b	29,0 ^b	38,0 ^b	40,0 ^b
Sıvı	34,0	50,0	53,0	53,0	48,0
Gaz	28,5	21,0	18,0	9,0	12,0

a: Katalizör (CaO), pirolize tabi tutmak üzere tartılan numunenin ağırlıkça yüzdesi olarak verilmiştir.

b: Piroliz sonucu elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzdeleri.

Ladin unununun CaO katalizörü eşliğinde yapılan piroliz deneyleri sonucu elde edilen ürünler Şekil V.3'de, katalizör yüzdesine karşı, grafiğe geçirilmiştir.



Şekil V.3. Ladin unununun katalitik piroliz sonuçları

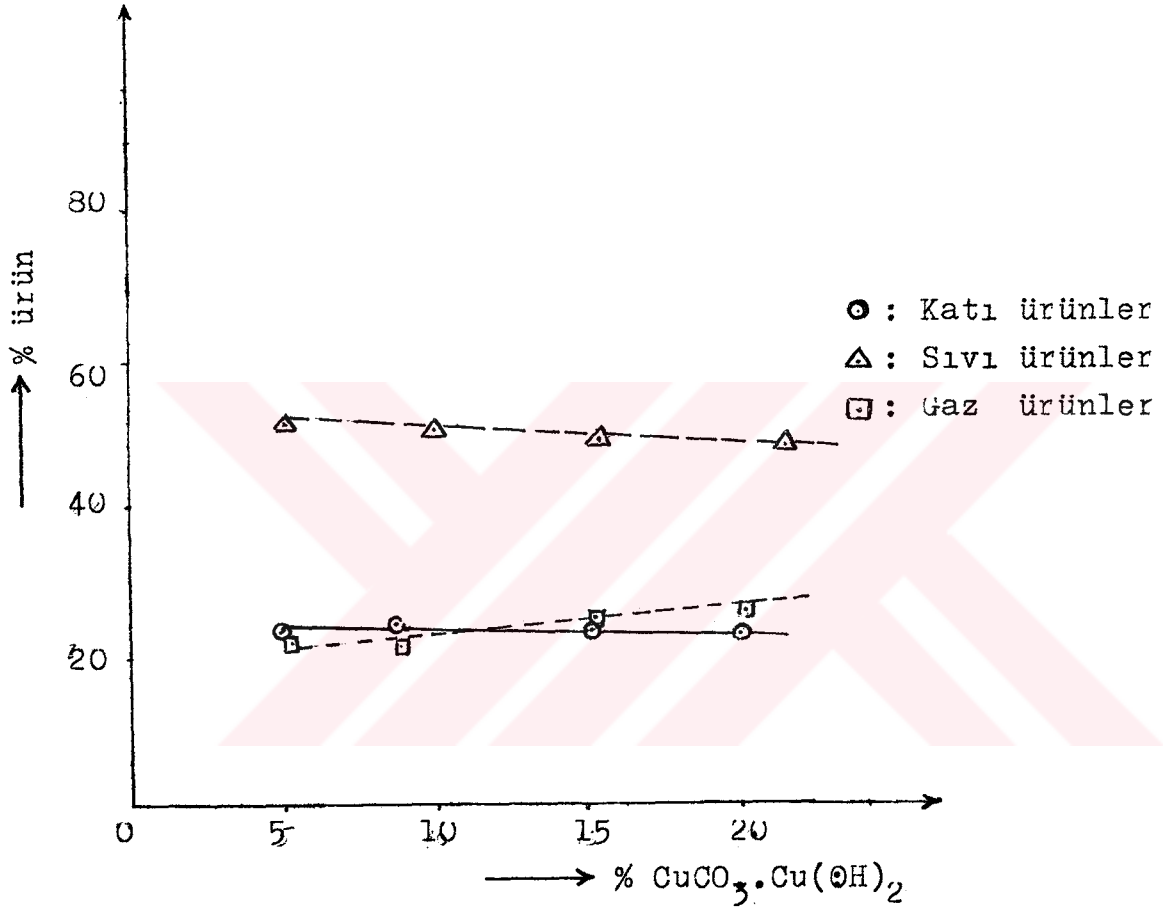
Tablo V.12. Ladin unununun piroliz sonuçları

Ürünler	%5 ^a	%10 ^a	%15 ^a	%20 ^a
Katı	24,4 ^b	24,7 ^b	25,1 ^b	24,4 ^b
Sıvı	51,9	51,8	49,7	49,6
Gaz	23,7	23,5	25,2	26,0

a: Katalizör ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), pirolize tabi tutmak üzere tartılan numunenin ağırlıkça yüzdesi olarak verilmiştir.

b: Piroliz sonucu elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzdesi.

Ladin ununun $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ katalizörü yanında gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo V. 12'de sunulmuştur. Aynı sonuçlar Şekil V.4'de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil V.4. Ladin ununun katalitik ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) piroliz sonuçları.

V.7. CO₂ Tayini

Katalitik piroliz deneylerinden elde edilen gaz ürünler içindeki CO₂ miktarları Tablo V.13'de sunulmuştur.

Tablo V.13. CO₂ Tayini sonuçları.

Katalizör (%)	%CO ₂ ^a	%CO ₂ ^b
Katalizörsüz (0,0)	22,0	24,0
CaO (5,0)	14,0	19,6
CaO (10,0)	12,0	15,6
CaO (15,0)	11,0	-
CaO (20,0)	10,0	-

a: Asidik çökeleğin katalitik pirolizi sonucu elde edilen gaz karışımındaki CO₂ hacimca yüzde olarak verilmiştir.

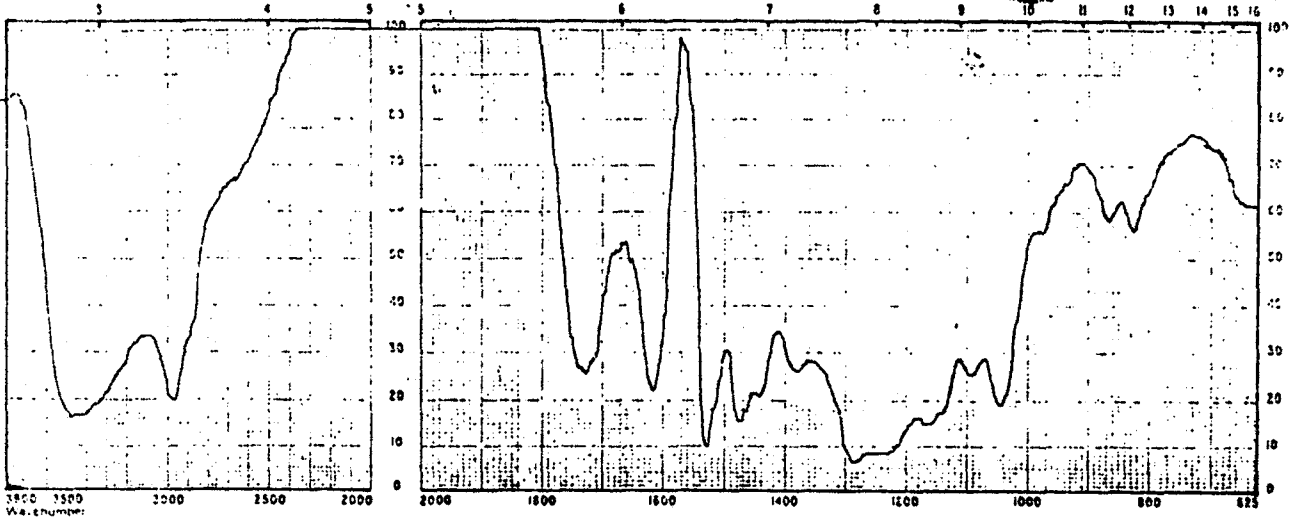
b: Ladin unununun katalitik pirolizi sonucu elde edilen gaz karışımındaki CO₂ yüzdesi hacim yüzdesi olarak verilmiştir.

V.8. Infrared Spektroskopisi Sonuçları

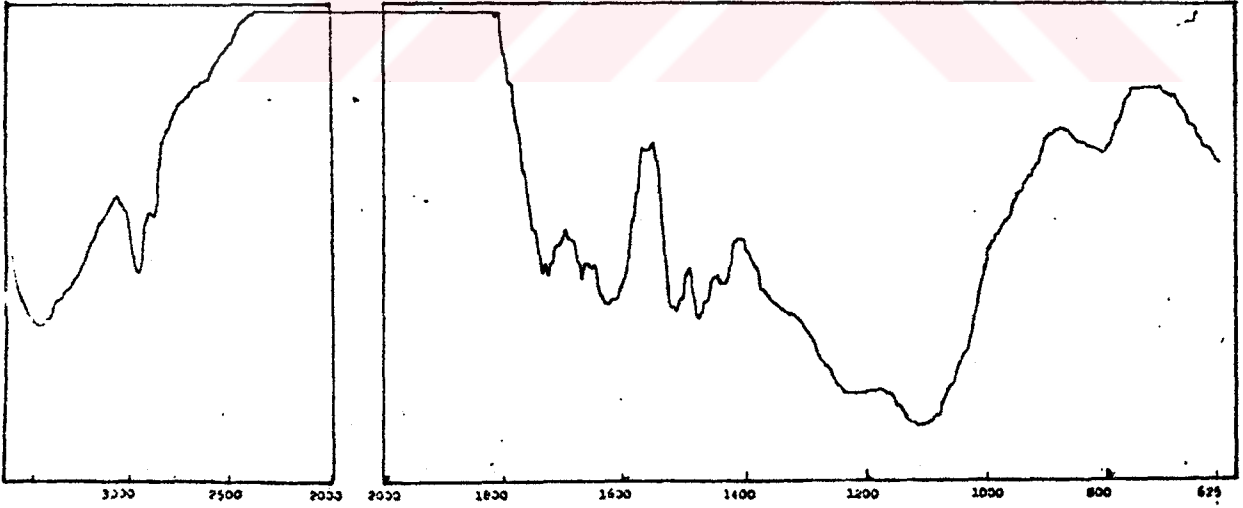
Asidik çökelek ve ladin odunu ligninine ait IR spektrumları Şekil V.5. ve V.6'da sunulmuştur. Bu spektrumları incelendiğinde, 3500-3300 cm⁻¹ bölgesinde karakteristik O-H titreşim bandları, 2950-2860 cm⁻¹ bölgesinde alifatik C-H gerilme bandları, dalga sayısı 1730 cm⁻¹'de C=O karakteristik bandları, 1620 cm⁻¹ karakteristik aromatik halka C=C titreşim bandları bulunduğu sonucuna varılmıştır.

V.9. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Distilasyon Sonuçları

Asidik çökelek ve ladin unununun CaO ve CuCO₃.Cu(OH)₂ yanında katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünler atmosfer basıncında, ladin unu katalitik sıvı ürünleri 93°C'de, asidik çökelek katalitik sıvı ürünleri 60°C'de distile edilmiştir. 5 ve 10 dakikada bir geçen ürünler tartılmıştır. Distilasyon sonunda balonun dibinde katran renginde ve kıvamında bir kütle kalmıştır. Sonuçlar Tablo V.14, V.15, V.16 ve V.17'de verilmiştir.



Şekil V.5. hammadde numunesinin IR spektrumu.



Şekil V.6. Ladin odunu lignininin IR spektrumu.

Tablo V.14. Ladin ununun katalitik (CaO) pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin distilasyon sonuçları (toplam 60,3 g)

Zaman (dk.)	Sıcaklık, °C	Distilat, gram	% distilat
10,0	98	1,4	2,3
20,0		7,1	11,8
30,0		15,5	25,7
40,0		25,9	42,9
45,0		33,2	55,0
55,0		34,6	57,0
65,0		35,2	58,4

Tablo V.15. Ladin ununun katalitik (CuCO₃.Cu(OH)₂) pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin distilasyon sonuçları (toplam 50,9 g)

Zaman (dk.)	Sıcaklık, °C	Distilat, gram	% distilat
5,0	98	2,9	5,7
15,0		12,1	23,8
25,0		21,7	42,6
35,0		26,9	52,8
45,0		27,1	53,2
55,0		27,3	53,6

Tablo V.16. Asidik çökeleğin katalitik (CuCO₃.Cu(OH)₂) pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin distilasyon sonuçları (toplam 3,5)

Zaman (dk.)	Sıcaklık °C	Distilat, gram	% distilat
10,0	60	0,9	25,7
20,0		1,0	28,6
30,0		1,1	31,4
40,0		1,2	34,3

Tablo V.17. Asidik çökeleğin katalitik (CaO) pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin distilasyon sonuçları (9,6)

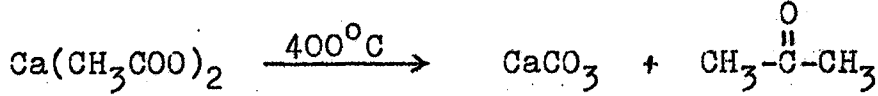
Zaman (dk.)	Sıcaklık, °C	Distilat, gram	% distilat
5	60	2,9	30,0
10		4,5	46,9
15		4,7	49,0
20		4,8	50,0
30		4,9	51,0

VI. İRDELEME VE SONUÇ

Tablo V.1'de görüldüğü gibi havada kurutma sonucu siyah likörün su muhtevası % 42,1'den % 29,5'a düşmektedir. Piroli-
tik işlemlere geçmeden, önce siyah likörün kurutulması gerek-
tiğinden, havada kurutma, kurutma işleminin bir ön işlemi o-
larak uygulanabilir. Bu ön kurutma işleminde güneş enerjisi
kullanılabilir. Ancak, güneş altında ön kurutma işleminde si-
yah likörün havada oksidasyonu söz konusudur, bu yüzden yük-
seltgen olmayan bir ortamda çalışmak gerekmektedir.

Tablo V.3'de sunulduğu gibi, orijinal siyah likör numu-
nesindeki kül miktarı % 24,36 olarak bulunmuştur. Bunun çok
az bir kısmı odundan gelmektedir. Siyah likördeki kül oranının
yüksek olmasının sebebi, Tablo I.1'de verildiği gibi siyah li-
körde anorganik madde oranının (kuru madde üzerinden % 38,1)
yüksek olmasıdır. Ayrıca kül tayini esnasında, siyah likör i-
çinde bulunan kükürtlü bileşiklerin (Na_2SO_3 , Na_2S) sülfata
yükseltgenmeleri sonucu kül oranında bir artma, bunun aksine
 NaHCO_3 'ün bozunarak Na_2CO_3 'a dönüşmesi sonucu da kül oranında
belirli bir azalma olacağından, bu maddelere bağımlı olarak
kül oranında değişiklikler olabilir.

Tablo V.2'de sunulduğu gibi orijinal siyah likörün hemen
hemen tamamı suda çözünmektedir. Bu durum, makromoleküler po-
limerik bir yapıya sahip olan odun lignininin sülfat prosesi
esnasında kısmen modifiye olarak, ortama ilave edilen reaktif-
lerle (NaOH , Na_2CO_3), suda çözünebilen iyonik tuzlara dönüş-
mesinden ileri gelmektedir (Ceylan, 1982). Ancak, siyah li-
körün HCl ile muamelesinden sonra asidik karakterli fenol
türevi maddelerin çökmesi; kağıt hamurunun pişirilmesi esna-
sında odun lignininin küçük moleküllü pirolitik ürünlere dö-
nüştüğünü göstermektedir. Bu durum dikkate alınarak; genel-
de kalsiyum ve bakır tuzlarının kolayca pirolize olması sonu-
cu



asetonun meydana geldiği bu reaksiyonda olduğu gibi, makromoleküler yapıyı küçük moleküllü, özellikle sıvı organik bileşiklere dönüştürme amacı güdülmüştür.

Tablo V.4'de sunulduğu gibi, ladin odununun otoklavda katalitik pirolizi sonucu meydana gelen ürün yüzdesi literatürde (Demirbaş, 1986) verilen değerlerle uyum göstermektedir. Katalizör (Na_2CO_3) yüzdesi arttıkça ürün yüzdesinde görülen artma nedeni heterojen fazların daha iyi karışmasından ileri gelmektedir.

Tablo V.5'de verilen değerlerden, ladin odununun katalitik pirolizinde optimum (katı numune/su) ağırlık oranınının (1/3) olduğu sonucuna varılmaktadır (Eager ve diğ., 1982).

Otoklavda yapılan deneylerde, basınç altında kütle iletiminin yüksek olması sebebiyle, reaksiyonların daha etkili olması sıvı ürün miktarının oldukça yüksek olmasına yol açmaktadır.

Şekil V.1 ve V.2'de görüldüğü gibi artan katalizör yüzdesine karşılık asidik çökeleğin katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürün yüzdesi artmaktadır. Artışın daha fazla olması gerekirdi. Ancak, buna sebep olan reaksiyon tübü duvar kalınlığı ve ısı iletim hızınının az olmasıdır. Eğer bu çalışmada kullanılan piroliz tübü duvar kalınlığınının azaltılması veya ısıtma hızının artırılması sonucu ısı iletim hızı artacağından ürün yüzdesi artacaktır.

Yapılan bir çalışmada (Scott ve Piskorz, 1982) ani (flash) piroliz sonucu meydana gelen sıvı ürün yüzdesinin arttığını göstermektedir.

Tablo V.16 ve V.17'de görüldüğü gibi, katalitik piroliz sıvı ürünlerinin distilasyonundan düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonlar elde edilebileceği ortaya çıkmaktadır.

Ladin odununa ait lignininin IR spektrumu (Şekil V.6), kullanılan hammadde numunesinin IR spektrumuna (Şekil V.5) niçel olarak benzemektedir. Ancak hammaddenin IR spektrumunda

1730 cm^{-1} 'deki C=O bandının ve 1620 cm^{-1} 'deki aromatik C=C titreşim bandının şiddetinin artması lignin yapısının kısmen bozunarak daha düşük molekül ağırlıklı birimlere dönüştüğünü göstermektedir.

Sonuç olarak, siyah likör asidik çökeleğinin fenol-formaldahit reçineleri yapımında kullanılabilmesi (Gallivan ve Matschei, 1983) ve katalitik pirolizi sonucu sıvı ürünlere dönüştürülebilmesi, ilerisi için ümit vaatmektedir.

Esasen asidik çökelek asetonu (% 60) çözündüğünden bu şekilde elde edilecek asetonlu çözelti, viskozitesi yüksek olsa dahi, ileride akaryakıt olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR:

- Antal, M.J. (1983). Biomass Pyrolysis a Review of the literature, Adv. in Solar Energy 1,61
- Antal, M.J. (1983). Effects of Reactor Severity on the Gas Phase Pyrolysis of Cellulose and Kraft Lignin Derived Volatile Matter, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22,336
- Antonoplis, R.A., Blanch, H.W., Freitas, R.P., Sciamonna, A.F., and Wilke, G.R. (1983). Production of Sugars from Wood Using High-Pressure Hydrogen Chloride, 25, 2757-2773
- Beckman, D. and Boocock, D.G., (1983). Liquefaction of Wood by Rapid Hydrolysis, Can. J. Chem. Eng., 61, 80-85.
- Bore, M., (1970) DTA and TGA of wood and Its Components, thesis (in Finnish, 1-56.
- Ceylan, R. and Bredenberg, J.B-son., (1982). Hydrogenolysis and hydrocracking of the carbon-oxygen bond.
- Diebold, J.P., (1980). "Preliminary Results in the Fast Pyrolysis of Biomass to Lower Olefins" ACS Division of Petroleum Chemistry Symp. on Alternate Feedstocks for Petrochemicals, Las Vegas, August,
- Demirbaş, A., (1980). Doğu Karadeniz Bölgesi Ladin ve Kayını Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Yağ ve Reçine Asitleri, Doktora Tezi, K.T.Ü. Trabzon.
- Demirbaş, A., (1986). Lignoselülozik Ürünlerin Katalitik Yöntemle Parçalanması, Doğa Tr. Kim. D., 10,1,25-33
- Eager, R.L. and Papper, J.M., (1983). A Small-Scale Semi-Continuous Reactor for the Conversion of Wood to Fuel Oil, Can.J.Chem.Eng., 61, 189-193.
- Eager, R.L., Papper, J.M. and Roy, J.C., (1983). Chemical Studies on Oils Derived from Aspen Poplar Wood, Cellulose, and an Isolated Aspen Poplar Lignin, Can.J.

- Chem., 61, 2010-2015.
- Eager, R.L., Mathews, J.F., and Papper, J.M., (1982).
Liquefaction of Aspen Poplar Wood, Can.J.Chem.Eng.,
60, 289-294.
- El-Saide, H., (1977). Liquefaction of Lignohemicellulosic
Waste by Processing with Carbon Monoxide and Water,
J. appl.Chem. Biotechnol., 27, 443-452.
- Enerji ve Petrol Sorunumuz Semineri, (1979). İstanbul
Ticaret Odası Seminerler Dizisi No:4, İstanbul 26-
27 Nisan.
- Fischer, J.R., Iannotti, E.L., Fulhage, C.D., (1983).
Production of Methane Gas From Combinations of
Wheat Straw and Swine Manure, TRANSACTIONS of the
ASAE, 546-548.
- Gallivan, C.E., Matschel, P.K., Fractionation of Oil Ob-
tained by Prolysis of Lignocellulosic Materials to
Recover a Phenolic-Formaldehyde Resins, U.S. Patent
4, 209, 647. (1983)
- Georing, C.E., Schwah, A.W., Daugherty, M.J., Pryde, E.H.
Heakin, A.J., (1982). Fuel Properties of Eleven
Vegetable Oils, TRANSACTIONS of the ASAE, 1472-
1483.
- Gürkan, H.H., (1945). The Conversion of cellulose into
Liquid Organic Products, Dissertation, Columbia Univ.
New York City.
- Hashimoto, A.G., (1983). Convesion of Straw-Manure Mix-
tures to Methane at mesophilic and Thermophilic
Temperatures, Biotechnol.Bioeng., 25,185-200.
- Hills, D.J., Roberts, D.W., (1986). Conversion of Toma-
to, Peach and Honeydew Solid waste into Methane
Gas, TRANSACTIONS of the ASAE, 820-826.
- Hofman, L., Michael, J. and Antal, JR., (1984). Numeri-
cal Simulations of the performance of Solar Fired
Flash Pyrolysis Reactors, Solar Energy, Vol.33,
No:5, 427-440.
- Hoveland, D.A., Walewender, W.P., Fan, L.T., Lai, F.S.,
(1983). Steam Gasification of Grain Dust in a Flu-

- idized Bed Reactor, TRANSACTIONS of the ASAE, 1076-1080.
- Kacar B., Biyogaz (1984). Bilim ve Teknik Tr. D. C.17 S. 199 Haziran.
- Knight, J.A., "Pyrolysis of pine Sawdust" Engineering Experiment Station Georgia Institute of Technology Atlanta, Georgia. (1983).3
- Kvestor, J.L., (April 1979). "Liquid Hydrocarbon Fuels from Biomass" ACS Symp. on Biomass as a Non-Fossil Fuel Source, Honolulu.
- Langley, J.T., Derews, M.J., and Barker, R.H., (1980) Pyrolysis and Combustion of Cellulose, J. Appl. Polym.Sci., Vol 25, 243-262.
- Lindberg, J.J., Raisanen, S. and Niemi, R., GC-MS Studies on the Pyrolysis of Wood and Lignin Department of Wood and Polymer Chemistry Meritullinkatu 1A, SF, 00170 Helesinki 17 Finland.
- Morrison, R.T., Boyd, R.N., (1983). Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Inc. 960. 970-971.
- Martin, F., Saiz-Jimenez, C. and Gonzales-Wila, F.J., (1979). Holzforschung 33, 210.
- Metzger, J. and Fresenius, Z., (1979). Anal. Chem. 45, 295.
- Nguyen, T., Zavarin, E. and Barrall, E.M., (1981). II. Thermal Analysis of Lignocellulosic Materials, J.J. Macromal. Sci.Rev. Macromal. Chem., 20 (1), 1-65.
- Niemi, R., (1981). Mass Spectrometry of Phenols and Phenolic Polymers, Thesis (in Finnish) 1-104 Helsinki.
- Nitschke, W.R. and Wilson, C.M., (1965). Rudolph Diesel, Pioner of the Age of Power. The University of Oklahoma Press, Norman, ok.
- Oshima, M., (1965). Wood Chemistry Process Engineering Aspects, Noye Development Corp., New York.

- Proyor, R.W., Hanna, M.A., Schinstock, J.L., Bashford, L.L., (1983). Soybean Oil Fuel in a Small Diesel Engine, TRANSACTIONS of the ASAE, 555-557.
- Mensfelt, E.G., Blomkvist, E., Ekstiam, S., Espenson, G., Linski, L., (1980). "Basic Gasification Studies for Development of Biomass Medium BTU Gasification Processes".
- Roy, C. and Chornei, E., (1981). "Pyrolysis under Reduced Pressure as a Simple Technology for Biomass Conversions" Proc. 2nd World Congress Chem. Eng. Montreal Vol. II, 315-318.
- Rydholm, S.A., (1980). Pulping Processes Interscience Publishers, 92, New York.
- Sakoda, A., Sadakata, M., Koya, T., Furusawa, T., and Kunii, D., (1981). "Gasification of Biomass in a Fluidized Bed" Chem. Eng. J. 22, 221-227.
- Scott, D.S. and Piskorz, J., (1982). The Flash Pyrolysis of Aspen-Poplar wood, Can. J. Chem. Eng., 60, 666-674.
- Shafizadeh, F., (1975). Industrial Pyrolysis of Cellulosic Materials, Appl. Polym., Symp., 28, 153-174.
- Shafizadeh, F., Sakai, Y. and Bradbury, A., (1979). A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose, J. Appl. Polym. Sci. 23, 3271.
- Shafizadeh, F., and Stevenson, T.T., (1982). Saccharification of Douglas-Fir Wood by a Combination of Pyrehydrolysis and Pyrolysis, J. of Applied Polymer Science 27, 4577-4585.
- Simionesco, CR.I., Eusan, V. and Valentin, I.P., (1987). Options Concerning Phytomass Valorification, Cellulose Chem. Technol., 21, 3-16.
- Tran, D.O., Rai, C., (1978). A Kinetic Model for Pyrolysis of Douglas Fir Bark, Fuel, Vol 57, 293.

ÖZGEÇMİŞ

1957 yılında Erzurum'un Horasan İlçesi Kırkgözeler Köyünde doğdu. İlkokulu Pasinler İlçesi Dumankaya Köyünde, ortaokul ve liseyi Erzurum'da bitirdi. 1976 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1980 yılında mezun oldu. 1981-1985 yılları arasında Rize İyidere Lisesinde öğretmen olarak çalıştı. 1985 yılı Ağustos'unda halen çalışmakta olduğu Fatih Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Kimya ABD'na Arş. Gör. olarak girdi.

Evli olan M.Maşuk KÜÇÜK iki çocuk babasıdır.