

# MOBİLYA ENDÜSTRİSİ ATIKLARINDAN KATALİTİK PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BİYOYAKIT ÜRETİMİ

**Ayhan ÖZÇİFÇİ, Günay ÖZBAY**

Karabük Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 78050, Karabük  
[aozcifci@karabuk.edu.tr](mailto:aozcifci@karabuk.edu.tr), [gozbay@karabuk.edu.tr](mailto:gozbay@karabuk.edu.tr)

(Geliş/Received: 15.06.2012; Kabul/Accepted: 09.05.2013)

## ÖZET

Bu çalışmada, sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun talaşı biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmiş, sabit yataklı reaktörde, katalizörlü ve katalizörsüz (termal) pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde piroliz ürünlerinin verimleri üzerine sıcaklık ve katalizör tipi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. 0,850-1,60 mm parçacık boyutundaki deney örneklerinin pirolizi; 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda, 5 °C/min ısıtma hızında ve 30 ml/min sürükleyici azot gazı (N<sub>2</sub>) akış hızında gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bazik tuzları ile FeCl<sub>3</sub> Lewis asidi kullanılmıştır. Sonuç olarak, sıcaklık ve katalizör tipinin katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinde etkili parametreler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca odun talaşlarından katalitik piroliz yöntemi ile elde edilen sıvı ürünlerin biyoyakıt veya değerli kimyasal madde olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, biyoyakıt, sarıçam (*Pinus sylvestris* L.), piroliz

## BIO-OIL PRODUCTION FROM CATALYTIC PYROLYSIS METHOD OF FURNITURE INDUSTRY SAWDUST

### ABSTRACT

In this study, scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sawdust was used as biomass resources. Catalyzed and uncatalyzed (thermal) pyrolysis processes were conducted in a fixed-bed reactor. The effects of the parameters on pyrolysis product yields such as temperature and catalysis type were investigated. The pyrolysis of the experimental samples that have a particle size in the range of 0.850-1.60 mm were carried out at the temperatures of 400, 500 and 600 °C at the heating rate of 5°C/min. Nitrogen gas (N<sub>2</sub>) flow was used at the rate of 30 ml/min during the process. Basic salts such as Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Lewis acid (FeCl<sub>3</sub>) were used as catalyses. As a result, it was determined that temperature and catalysis types were effective parameters in the yields of char, bio-oil and gas products. Also it was determined that the conversion of wood materials into fuel or valuable chemicals with the pyrolysis method is an applicable technology.

**Key words:** Biomass, bio-oil, scots pine (*Pinus sylvestris* L.), pyrolysis

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda dünya gündemini meşgul eden iki önemli sorun vardır. Bunlardan biri çevre problemleri, diğeri ise enerji krizidir. Fosil yakıtların yanmasıyla bazı sera gazları; karbondioksit (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), azotoksit türevleri (NO<sub>x</sub>), ozon (O<sub>3</sub>), kükürtoksit türevleri (SO<sub>x</sub>), kükürthekzaflorür (SF<sub>6</sub>) gibi gazlar ve su buharı çevreye salınmaktadır. Küresel ısınmanın ve iklim değişikliğinin en büyük nedeni CO<sub>2</sub> salınımının sınırlandırılmamasıdır. Kişi başına düşen CO<sub>2</sub> salınımı yıllık ortalama 5,4 tondur. İklim bilimcilerine

göre 2050 yılına kadar CO<sub>2</sub> salınımının kişi başına 2 tona kadar düşürülmesi gerekmektedir. Ayrıca mevcut fosil yakıt kaynaklarının gelecekteki talebi karşılayamayacağı düşüncesi enerji fiyatlarında sürekli olarak artışa neden olmaktadır [1,2].

Biyokütle genel olarak bitki veya hayvan kaynaklı hidrokarbon içeren maddelerdir ve çoğunlukla organik içeriklidir. Biyokütlenin çeşidine bağlı olarak içeriğindeki inorganik madde miktarı değişebilir. Çoğu biyokütle kaynağı bitkilerden oluşur. Bitkilerin atmosferden CO<sub>2</sub> ve topraktan su alarak; bunları

güneş ışığı ve klorofil kullanarak fotosentez yoluyla karbohidratlara dönüştürmesiyle biyokütle meydana gelir [3]. Biyokütle, gazlaştırma ve pirolitik sıvılaştırma gibi termokimyasal ya da biyolojik yöntemlerle basit monomerik kimyasallara dönüştürülebilir. Piroliz; katı, sıvı (biyoyağ) ve gaz ürünler elde edilebilen bir çeşit hidrokarbon geri dönüşüm sürecidir. Pirolitik sıvı ise geleceğin enerji ve kimyasal tedarik sürecinde önemli bir rol oynaması beklenen termokimyasal çevrim süreci ile elde edilen, yüksek enerjili ve katma değere sahip bir üründür [4].

Biyokütleden elde edilen yakıtların sınıflandırması yakıt özelliklerinin değerlendirilmesi için önemli bir yöntemdir. Belirli bir gruba ait yakıtlar, türü ya da kökeni ne olursa olsun benzer davranışlar gösterir. Atom oranlarına bağlı sınıflandırma bir yakıtın ısıl değerinin anlaşılmasına yardımcı olur. Atomik oran yakıtın hidrojen, oksijen ve karbon içeriğine bağlıdır. Bir yakıtın üst ısıl değeri O/C ve H/C molar oranları ile ilişkilidir. O/C molar oranı yükseldikçe yakıtın içeriğindeki oksijen miktarı artar. Oksijen yakıtlarda ısıl değeri düşürdüğü ve korozyona neden olduğu için biyoyağın geleneksel yakıtlar gibi kullanılmasını engellemektedir. Yakıtın H/C molar oranı düştükçe aromatik bileşenlerin miktarı artar. Diğer bütün hidrokarbon yakıtlar arasında biyokütle en yüksek oksijen içeriğine sahiptir. Bir yakıtın atomik oranı jeolojik yaşı arttıkça düşer. Örneğin petrolün H/C molar oranı 1,5-2,0 aralığında, O/C molar oranı ise 0,06'dan düşüktür [5-7]. Buna göre, biyoyağların kalitesinin geliştirilmesinde en etkili metotlardan birisi de biyoyağların içeriğindeki oksijen miktarını azaltan bir katalizörün kullanılmasıdır [8].

Literatürde odun ve diğer lignoselülozik materyallerin termokimyasal dönüşüm süreçleri sonucunda elde edilen ürünler fiziksel ve kimyasal açıdan pek çok çalışmada incelenmiştir. Nakai ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada odun ve odun esaslı kompozit malzemelerin (yongalevha, liflevha ve kontrplak) piroliz sıvı ürünlerin kimyasal bileşimini incelemişler ve bu sıvıların mantar gelişimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Odundan elde edilen sıvıların kimyasal bileşiminin odun esaslı kompozit malzemelerden çok farklı olduğunu bildirmişlerdir. Mantar gelişimi testleri odun ve kompozitlerin etkisinin farklı olduğunu ve kompozitlerin mantara karşı daha etkili olduğu belirtilmiştir [9]. Şensöz ve arkadaşları, kızılçam odun kabuklarının 0,425 < Dp < 0,6 mm tane boyutunda, düşük (7 °C/min) ve yüksek (40 °C/min) ısıtma hızlarında, 300-500 °C sıcaklık aralığında pirolizini gerçekleştirmiştir. Elde edilen sıvı ürünün büyük oranda oksijenli aromatik bileşenleri içerdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca sıvı ürünün H/C molar oranının 1,2-1,4 aralığında olması, H/C molar oranı 1,5-1,9 arasında olan ham petrolle benzerlik gösterdiğini rapor etmişlerdir [10]. Gerçel, deve diken (Onopordum acanthium L.) bitkisini sabit yataklı reaktörde pirolizini gerçekleştirmiştir. Sıcaklık, ısıtma hızı ve katalizör oranlarının piroliz

ürünlerin dağılımına ve elde edilen piroliz ürünlerin kimyasal kompozisyonlarına etkisini araştırmıştır. 7 °C/min ve 40 °C/min ısıtma hızlarında, farklı sıcaklıklarda (350, 400, 500, 550 ve 700 °C) ve tane boyutu 0,60 < Tb < 0,85 mm olan örneklerin pirolizini gerçekleştirmiştir. Biyoyağların verimlerinin % 10 oranında sepiyolit katalizörü varlığında, 550 °C'de ve 40 °C/min ısıtma hızı şartlarında % 18,5'ten % 27,3'e kadar arttığını rapor etmiştir [11]. Heo ve arkadaşları, mobilya talaş atıklarını sabit yataklı reaktörde, farklı piroliz (sıcaklık, parçacık boyutu, besleme oranı ve gaz akış hızı) şartlarında hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak yüksek sıvı ürün verimi için uygun sıcaklığın 450 °C olduğunu verimin ise yaklaşık % 65 bulunduğunu belirtmişlerdir [12].

Bu çalışmada, sarıçam odunu talaşından katalizörlü ve katalizörsüz (termal) piroliz yöntemi ile biyoyakıt üretimi amaçlanmıştır. Katalizör olarak Lewis asiti (FeCl<sub>3</sub>) ve bazik tuzlar (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) kullanılmıştır. Piroliz yöntemi ile sıvılaştırmada sıcaklık ve katalizör tipi gibi parametrelerin piroliz sıvı ürün verimlerine ve bileşimine olan etkisi araştırılmıştır.

**Tablo 1.** Sarıçam odununun analiz sonuçları (ağırlıkça %). (Analysis of scots pine)

Bileşen analizi	Yöntem (Referans)		Elementel analiz <sup>a</sup>	
	Nem	[13]	9,05	C
Uçucu Madde	[14]	75,91	H	5,93
Kül	[15]	0,18	N	-
Sabit karbon	Farktan	14,86	O <sup>b</sup>	47,30
Bileşen analizi	Yöntem (Referans)		Elementel analiz <sup>a</sup>	
$\alpha$ -selüloz	[16]	49,53	H/C molar oranı	1,51
Holoseleüloz	[17]	68,69	O/C molar oranı	0,76
Lignin	[18]	27,91		
Ekstraktif madde	[19]	5,57		

<sup>a</sup> kbb: kuru külüz bazda, <sup>b</sup> farktan

## 2. MALZEME VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### *Biyokütle ve Katalizörler (Biomass and Catalysts)*

Biyokütle kaynağı olarak mobilya ve ağaç işleri endüstrisinde yaygın kullanım imkanı bulan sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun talaşı kullanılmıştır. 0,850–1,60 mm parçacık boyutunda elenen örnekler ortamın neminden etkilenmemeleri için deneysel çalışmalar süresince ağızları kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Deneyselerde kullanılan hammaddenin rutubet, kül, uçucu madde, sabit karbon, ekstraktif madde miktarı tayinleri, holoseleüloz,  $\alpha$ -selüloz, lignin miktar tayini ve elementel analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Deneylerde kullanılan katalizörler Merck Chemical Group firmasından temin edilmiş olup, katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Deneysel çalışmalarda kullanılan katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Properties of catalysts)

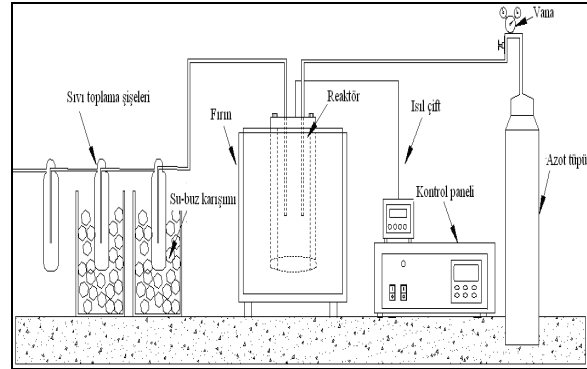
Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	FeCl <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Suda Çözünürlüğü	920 g/l (20 °C)	220 g/l (20 °C)	1120 g/l (20 °C)
Erime Noktası	306 °C	854 °C	891 °C
Molar Kütle	162,20 g/mol	105,99 g/mol	138,21 g/mol
Yoğunluğu	2,9 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)	2,53 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)	2,43 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Kütle Yoğunluğu	1000 kg/m <sup>3</sup>	1100 kg/m <sup>3</sup>	750 kg/m <sup>3</sup>
pH Değeri	1 (200 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C)	11,5 (50 g/l, H <sub>2</sub> O, 25 °C)	11,5 – 12,5 (50 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C)

## 2.2. Piroliz Deneyleri (Pyrolysis Experiments)

Piroliz deneylerinde sabit yataklı reaktör kullanılmıştır (Şekil 1). Buna göre; reaktör 120 mm çapında, 210 mm boyunda ve 500 cm<sup>3</sup> hacminde, 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, reaktörü çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır. Sisteme bağlı iki adet ısı çifti bulunmaktadır. Biri fırın sıcaklığını diğeri reaktörün iç sıcaklığını göstermektedir. Her piroliz işlemi için 50 g talaş reaktöre yerleştirilmiştir. Katalitik piroliz deneylerinde ise ağırlıkça % 10 (5 g) katalizör, 50 g talaş bir beherde karıştırılarak kullanılmıştır. Reaktör 5 °C/min'lık ısıtma hızı ile 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda ısıtılmış ve piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilmiştir. Piroliz işlemi sırasında oluşan uçucu ürünler, 30 ml/min akış hızındaki azot gazı ile buz banyosu içinde bulunan sıvı toplama şişelerine taşınmıştır. Reaktörde kalan katı ürünün verimi tartılarak bulunmuştur. Reaktör, piroliz sonrası azot gaz akışı devam ederken oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün, dietil-eter ile ekstraksiyon işlemine tabii tutulmuş ve ayırma hunisinde organik faz ayrımı yapılmıştır. İçerisinde çok az miktarda bulunması muhtemel suyu gidermek için Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmiş ve daha sonra organik faz süzölmüştür. Elde edilen organik faz vakum altında ve 25 °C sıcaklıkta döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak biyoyağ elde edilmiştir. Her bir piroliz deneyi sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürün miktarı ayrı ayrı tartılarak, gaz ürün miktarı ise kütle denkleğinden yararlanılarak tespit edilmiştir. Her piroliz deneyi üç kez tekrarlanmış ve standart sapma katı ve sıvı ürünler için ağırlıkça ±2,5 bulunmuştur. Termal ve katalitik piroliz deneyleri sonucunda 500

°C sıcaklıkta elde edilen biyoyağların karakterizasyonu Elementel, GC-MS ve <sup>1</sup>H-NMR analizleri ile incelenmiştir. Elementel analiz sonuçlarından biyoyağların H/C ve O/C molar oranları hesaplanmıştır.



**Şekil 1.** Piroliz deney düzeneği (Experimental setup)

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSION)

### Piroliz Sıcaklığının Etkisi (Effect of pyrolysis temperature)

Tablo 3'te sarıçam odununun termal ve katalitik pirolizinden elde edilen ürünlerin ağırlıkça % oranları verilmiştir. Piroliz deneylerinde yüksek sıvı ürün verimi 500-600 °C sıcaklıklarda elde edilmiştir. En yüksek sıvı verimi termal pirolizde % 56,4 ile 600 °C'de elde edilmiştir. Katı ürün veriminin sıcaklık artışı ile birlikte azaldığı ve gaz ürün veriminin yüksek sıcaklıklarda arttığı belirlenmiştir. Wang ve arkadaşları, çam odununun yavaş pirolizinden 500-550 °C aralığında % 60 oranında yüksek bir sıvı verim elde edildiğini rapor etmişlerdir [20]. Fagbemi ve arkadaşları, odununun sıvı ürün veriminin yaklaşık 500 °C'de en yüksek değere ulaştığını ve 600 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ikincil reaksiyonlardan dolayı gazlaşmanın arttığını bildirmişlerdir [21]. Kullanılan biyokütle kaynağının termal pirolizinden elde edilen ürün verimleri daha önce yapılmış olan çalışmalarla uyum içerisindedir [22-23]. Buna göre biyokütle için yavaş pirolizde yüksek sıvı ürün verimi hedeflendiğinde piroliz sıcaklık aralığı 500-600 °C olarak seçilebilir.

**Tablo 3.** Piroliz deney sonuçları (ağırlıkça, %) (Results of pyrolysis experiments)

Sıcaklık (°C)	Katalizör	Gaz Ürün	Sıvı Ürün	Katı Ürün
400	Termal	13,2	47,0	39,8
	FeCl <sub>3</sub>	18,5	42,3	39,2
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26,6	41,0	32,4
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	23,9	44,0	32,1
500	Termal	16,5	52,5	31,0
	FeCl <sub>3</sub>	22,9	43,0	34,1
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26,4	45,3	28,3
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26,9	44,7	28,4
600	Termal	18,4	<b>56,4</b>	25,2
	FeCl <sub>3</sub>	24,1	43,3	32,6
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29,6	44,4	26,0
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28,6	44,5	26,9

### Katalizörlerin Etkisi (Effect of the catalysts)

Piroliz deneylerinde kullanılan hammaddenin katalitik pirolizinde  $\text{FeCl}_3$  katalizörünün kullanımının termal piroliz ile kıyaslandığında gazlaşmayı arttırdığı, sıvı ürün verimini azalttığı belirlenmiştir.  $\text{FeCl}_3$  katalizörü varlığında en yüksek sıvı ürün verimi (%43,3) 600 °C'de elde edilmiştir. Aho ve arkadaşları, sabit yataklı reaktörde 450 °C sıcaklıkta farklı yapıdaki asidik zeolit katalizörleri varlığında çam odununun pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Asidik katalizörlerin sıvı ürün verimini düşürdüğü rapor edilmiştir [24]. Sarıçam odun talaşının  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  katalizörü varlığında pirolizi ile en yüksek sıvı ürün verimi (% 45,3) 500 °C'de elde edilmiştir. Termal piroliz verimleri ile kıyaslandığında  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  katalizörünün sıvı ürün verimini azalttığı tespit edilmiştir. Piroliz deneylerinde  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizörünün kullanımının termal piroliz sonuçları ile kıyaslandığında sıvı ürün verimini düşürdüğü, gaz ürün veriminde ise artışa neden olduğu tespit edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 44,7 ile 500 °C'de elde edilmiştir (Tablo 3). Benzer bir çalışmada Zhong ve Wei, dört çeşit odunun termal ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizörü varlığında 280, 320 ve 340 °C'de pirolizini gerçekleştirmişlerdir.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 'ın katalizör olarak kullanımının katı bakiyeyi bütün test sıcaklıklarında önemli ölçüde azalttığı rapor edilmiştir [25]. Bu çalışmadan elde edilen bulgular literatür ile uyum sağlamaktadır.

### Biyoyağların Karakterizasyonu (Characterization of the bio-oils)

Biyoyağların karbon, hidrojen ve oksijen yüzde dağılımı ile H/C ve O/C molar oranlarının hesaplandığı elementel analiz sonuçları Tablo 4'de verilmiştir.

**Tablo 4.** Sarıçam odununun pirolizinden elde edilen biyoyağların elementel analizi, H/C, O/C molar oranları (ağırlıkça %, kkb). (Elemental analysis of the bio-oils obtained from the pyrolysis of Scots Pine sawdust)

Sarıçam	C	H	O <sup>a</sup>	N	H/C molar oranı	O/C molar oranı
Termal	54,70	6,10	39,17	0,03	1,33	0,54
$\text{FeCl}_3$	55,37	5,12	39,46	0,05	1,10	0,53
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	68,78	7,17	23,19	0,09	1,24	0,26
$\text{K}_2\text{CO}_3$	68,98	7,23	23,67	0,12	1,25	0,25

<sup>a</sup> Farktan

Tablo 4'e göre sarıçam odun talaşlarından elde edilen biyoyağlarda; en yüksek karbon içeriği % 68,98 ile  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizörü varlığında, en düşük karbon içeriği ise % 54,70 ile termal piroliz deneylerinden elde edilmiştir. H/C molar oranı en yüksek termal piroliz (1,33) reaksiyonundan, en düşük H/C molar oranı ise  $\text{FeCl}_3$  katalizörü (1,10) varlığında belirlenmiştir. En düşük O/C molar oranı 0,25 ile  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizörü varlığında elde edilen biyoyağlarda tespit edilmiştir. Bazik tuzların katalizör olarak kullanımının karbon

içeriğini arttırdığı, oksijen içeriğini ise % 35-40 oranında azalttığı belirlenmiştir. Bazik tuzların biyoyağlardan oksijenin uzaklaştırılmasında etkili olduğu sonucuna varılabilir. Hammaddenin H/C molar oranı ile termal ve katalitik piroliz sonucu elde edilen biyoyağların H/C molar oranları kıyaslandığında; biyoyağların H/C molar oranının düştüğü belirlenmiştir. H/C molar oranı düştükçe, biyoyağdaki aromatik bileşenler artmaktadır. Düşük H/C molar oranı biyoyağın oldukça aromatik yapıda olduğunun göstergesidir [26].

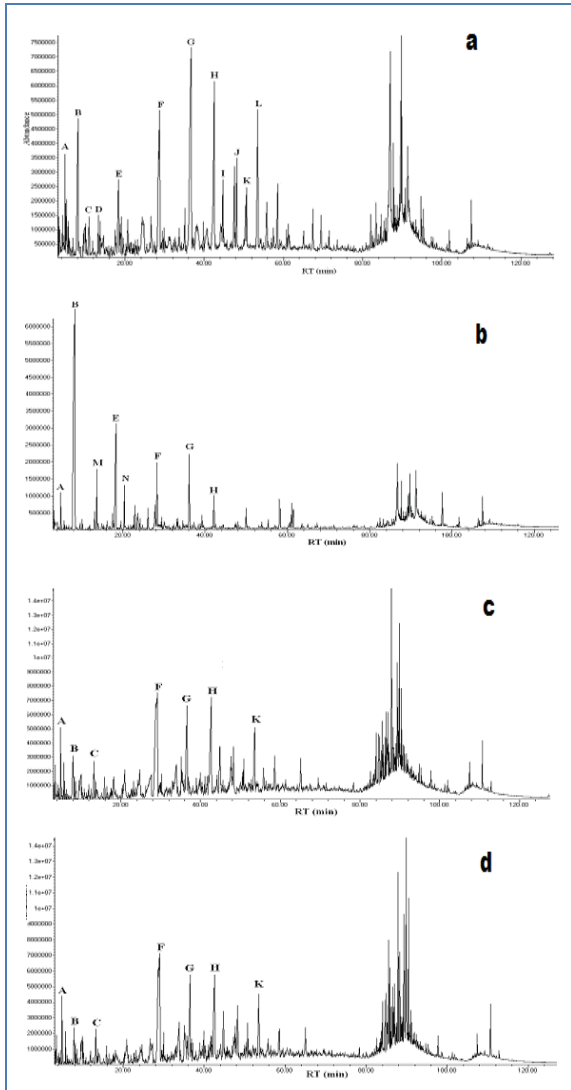
Sarıçam odununun termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların O/C molar oranları incelendiğinde; en düşük O/C molar oranı 0,25 ile  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizörü varlığında elde edilen biyoyağda hesaplanmıştır. Oksijenin varlığı biyoyağların kullanımında önemli bir sorundur. Yüksek oksijen içeriği biyoyağın ısı değerini düşürür ve diğer fosil yakıtlarla karışmasını engeller [27]. Tablo 5'te GC-MS analizleri ile biyoyağlarda tanımlanan önemli kimyasal bileşikler; aldehitler, asitler ve esterler, alkoller, ketonlar, benzen türevleri, fenoller ve Poli Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) olarak sınıflandırılmıştır.

**Tablo 5.** Sarıçam odun talaşının pirolizinden elde edilen biyoyağların kimyasal bileşiminin sınıflandırılması (ağırlıkça %) (Classification of identified compounds in the bio-oils from the pyrolysis of scots pine sawdust)

Kimyasal Bileşikler	Termal	$\text{FeCl}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$
Aldehitler	10,17	42,25	4,28	1,44
Asitler ve esterler	9,67	9,63	6,02	8,71
Alkoller	6,13	0,69	1,63	1,49
Ketonlar	4,49	6,92	3,65	4,96
Benzen türevleri	5,52	3,64	4,51	5,22
Fenoller	32,34	16,80	42,82	43,08
PAH	2,03	5,20	3,09	7,24

Katalizörlerin biyoyağların içeriğini değiştirmede etkili olduğu GC-MS analizleri ile açıkça görülmüştür.  $\text{FeCl}_3$  katalizörü varlığında elde edilen biyoyağın içeriği termal pirolizden elde edilen biyoyağın içeriği ile kıyaslandığında,  $\text{FeCl}_3$  katalizörünün biyoyağın içeriğini değiştirdiği ve aldehit oluşumuna yol açtığı belirlenmiştir (Şekil 2). Bazik katalizörler varlığında elde edilen biyoyağda fenolik bileşiklerin baskın bileşikler olduğu tespit edilmiştir. Bazik katalizörlerin varlığı termal piroliz ile kıyaslandığında biyoyağlardaki fenolik bileşiklerin oranını bağıl olarak arttırdığı, aldehitlerin, asitlerin ve alkollerin oranını ise azalttığı belirlenmiştir. Branca ve arkadaşları, kayın odununun düşük sıcaklıklardaki pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmada; elde edilen biyoyağın içeriğini GC-MS analizi ile aydınlatmışlardır. Aydınlatılan bileşiklerin önemli kısmını fenollerin oluşturduğu bildirilmektedir [28]. Fenolik bileşiklerden 2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-metil-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-(2-

propenil)-fenol ve 2-metoksi-4-(1-propenil)-fenol biyoyağların içeriğinde tespit edilen önemli fenolik bileşiklerdir. Fenolik bileşiklerin yanında, furfural, 9,12-oktadekadienoik asit (Z,Z)-metil ester, 1-fenantrenkarboksilik asit ve 1,2-benzendiol sarıçamın termal pirolizinden elde edilen biyoyağlarda tespit edilen önemli bileşiklerdir. Literatürde; Ingemarsson ve arkadaşları, çam odununun yavaş pirolizinden elde edilen biyoyağların; aldehitler, asitler, ketonlar ve fenollerden oluştuğunu rapor etmişlerdir [29]. Termal piroliz elde edilen biyoyağlarda en baskın bileşikler; siringol (2,6-dimetoksi-fenol), guaiakol (2-metoksi-fenol)'dur. Bu bileşikler ligninin en önemli birincil bozunma ürünleridir.

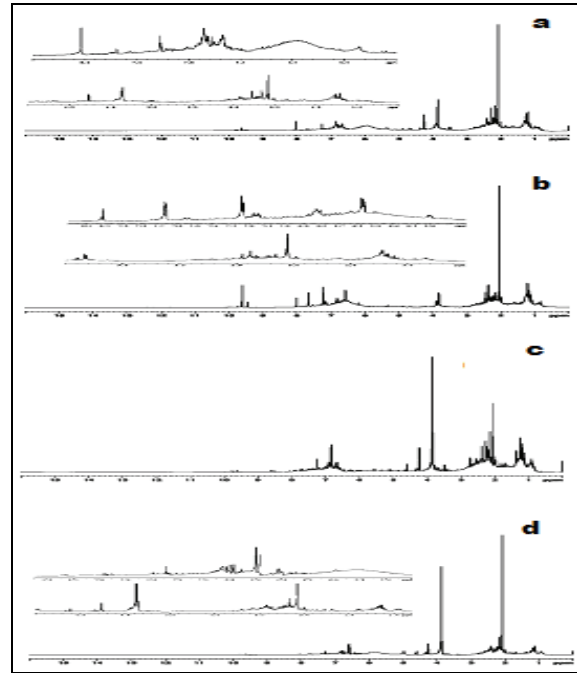


[A: Toluene, B: Furfural, C: 2-Methyl-cyclopentanone, D: 2-Methyl-2-cyclopenten-1-one, E: 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde, F: 2-Methoxy-phenol, G: 2-Methoxy-4-methyl-phenol, H: 4-Ethyl-2-methoxy-phenol, I: 2-Methoxy-4-vinylphenol, J: 2-Methoxy-4-propenyl-phenol, K-L: 2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol. M: 1-(2-Furanlyl)-ethanone, N: Phenol.]

Şekil 2. Biyokayıtların GC-MS kromatogramları (a: Termal, b: FeCl<sub>3</sub>, c: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, d: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (GC-MS chromatographs of bio-oils)

Sarıçam odununun termal ve katalitik pirolizden elde edilen biyoyağlarda içerik açısından en önemli farkı

olan FeCl<sub>3</sub> katalizörü göstermiştir. FeCl<sub>3</sub> katalizörü varlığında elde edilen biyoyağlar önemli miktarda furfural içerirken bu bileşikler bazik tuzlarla yapılan deneylerde ise %1'in altında pik alanları oluşturmaktadır. FeCl<sub>3</sub> katalizörünün aldehitlerin oluşumuna yol açtığı belirtilebilir. Furfural selüloz ve hemiselülozlardan oluşan prolitik bir üründür. Yaygın olarak organik çözücü veya organik bir reaktif olarak ilaç, reçine, gıda katkı maddeleri, yakıt katkı maddeleri ve diğer özel kimyasalların üretimi için kullanılır [30]. Lu ve arkadaşları, bir Lewis asidi olan ZnCl<sub>2</sub> katalizörü varlığında biyokütlelerin hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen biyoyağda zengin furfural ve asetik asit oluşumu gerçekleştiğini bildirmişlerdir [31].



Şekil 3. Biyoyağların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları a: Termal, b: FeCl<sub>3</sub> katalizörü, c: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizörü, d: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizörü. (<sup>1</sup>H-NMR spectra of the bio-oils)

Sarıçam odununun termal ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 3'te verilmiştir. 6,5-9,0 ppm aralığında görülen pikler aromatlara ait olduğu belirtilebilir. 5-6,5 ppm aralığında fenolik ve olefinik yapılara ait pikler, 3,3-4,5 ppm aralığında görülen piklerin ise halka birleştiren metilen gruplarına ait olduğu söylenebilir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında 2,0-3,3 ppm aralıklarında gözlenen piklerin ise aromatik halkaya α konumunda CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH protonlarına ait olduğu belirtilebilir. Yaklaşık 1,3 merkezli pikin ise aromatik halkaya β konumunda bağlı CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH protonlarına ait olduğu söylenebilir. 9-10 ppm arasındaki pik tipik aldehit pikidir ve yalnızca FeCl<sub>3</sub> katalizörü varlığında elde edilen biyoyağlarda gözlenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR analiz sonuçları GC-MS analiz sonuçlarını desteklemektedir Sarıçam odun talaşlarından elde edilen biyokayıtların ağırlıklı olarak aromatik

bileşikler içerdiği söylenebilir. <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonuçları daha önce yapılmış çalışmalarla uyum içerisinde [32-34].

#### 4.SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Piroliz ürün verimlerini etkileyen önemli parametrelerden birisi de sıcaklıktır. Piroliz deneylerinde sıcaklık artışıyla birlikte sıvı ve gaz ürün veriminin arttığı, katı ürün veriminin ise azaldığı belirlenmiştir. Katalitik ve termal piroliz verimleri kıyaslandığında kullanılan tüm katalizörlerin sıvı ürün verimini azalttığı tespit edilmiştir.

Termal ve bazik tuzların katalitik etkisinde gerçekleşen bütün deneylerden elde edilen biyoyağların içeriğinde fenolik bileşiklerin baskın bileşikler olduğu tespit edilmiştir. Bazik katalizörlerin biyoyağlardaki fenolik bileşiklerin verimini arttırdığı belirlenmiştir.

Kullanılan katalizörlerin piroliz sıvı ürün verimine çok önemli bir etkisi olmamakla birlikte katalizörlerin piroliz ortamında oluşturdukları pH farklılıklarından dolayı sıvı ürünün kimyasal bileşiminde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi bazik tuzların varlığında elde edilen biyoyağların özelliklerinde iyileşme sağlamıştır. Bazik tuzların biyokütleden sıvı yakıt üretiminde katalizör olarak kullanılması önerilebilir. Biyokütlenin pirolizinde hedeflenen ürün özellikleri dikkate alınarak katalizör seçimi yapılabilir.

Mobilya ve ağaç işleri endüstrisinin en önemli atığı olan odun talaşının termal ve katalitik piroliz ile yakıtlara veya değerli kimyasal maddelere dönüşümünün uygulanabilir bir teknoloji olduğu belirlenmiştir. Uygun dönüşüm yöntemleri ile bu atıkların yakın gelecekte enerji talebinin bir kısmını karşılayabileceği düşünülmektedir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Calkins, M., "Materials for sustainable sites", **John Wiley & Sons Inc.**, Hoboken, New Jersey, 14-24, 2009.
2. Inderwildi, O. R. and King, D. A., "Quo vadis biofuels?", **Energy & Environmental Science**, 2 (4): 343-346, 2009.
3. Kantarelis, E. and Zabaniotou, A., "Valorization of cotton stalks by fast pyrolysis and fixed bed air gasification for syngas production as precursor of second generation biofuels and sustainable agriculture", **Bioresource Technology**, 100 (2): 942-947, 2009.
4. Qi, W. Y., Hu, C. W., Li, G. Y., Guo, L. H., Yang, Y., Luo, J., Miao, X. and Du, Y., "Catalytic pyrolysis of several kinds of bamboos over zeolite NaY", **Green Chemistry**, 8 (2): 183-190, 2006.
5. Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J. and Yang, Z., "Direct conversion of biomass to bio-petroleum at

low temperature", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 78 (2): 438-444, 2007.

6. Tsai, W. T., Lee, M. K. and Chang, Y. M., "Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions", **Bioresource Technology**, 98 (1): 22-28, 2007.
7. Basu, P., "Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory", **Academic Press is an imprint of Elsevier**, USA, 75-78, 2010.
8. Nilsen, M. H., Antonakou, E., Bouzga, A., Lappas, A., Mathisen, K. and Stöcker, M., "Investigation of the effect of metal sites in Me-Al-MCM-41 (Me=Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass", **Microporous and Mesoporous Materials**, 105 (1-2): 189-203, 2007.
9. Nakai, T., Kartal, S. N., Hata, T. and Imamura, Y., "Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency", **Building and Environment**, 42 (3): 1236-1241, 2007.
10. Şensöz, S., Angın, D. ve Demiral, İ., "Kızılcım odun kabuğunun pirolizi ve ürünlerinin incelenmesi", **Yenilebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu**, İzmir, 147-151, 2001.
11. Gerçel, H. F., "Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. by slow pyrolysis", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 92 (1): 233-238, 2011.
12. Heo, S. H., Park, H. J., Park, Y.-K., Ryu, C., Suh, D. J., Suh, Y.-W., Yim, J.-H. and Kim, S.-S., "Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed", **Bioresource Technology**, 101 (1): 91-96, 2010.
13. American Society for Testing and Materials, "Standard test method for direct moisture content measurement of wood and wood-base materials", **ASTM Standards D 4442-92**, Easton, M. D., USA, 1997.
14. American Society for Testing and Materials, "Standard test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel", **ASTM Standards E-897-88**, Easton, M. D., USA, 2004.
15. American Society for Testing and Materials, "Standard test method for ash in wood", **ASTM Standards D-1102-84**, Easton, M. D., USA, 1983.
16. Rowell, R. M., Pettersen, R., Han, J. S., Rowell, J. S. and Tshabalala, M. A., "Handbook of wood chemistry and wood composites", **CRC Press**, 487, 2005.
17. Wise, L. E. and John, E. C., "Wood chemistry", **Reinhold Publication Co**, New York, U.S.A., 1-2: 1330, 1952.
18. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, "Acid-insoluble lignin in wood and pulp", **TAPPI T 222 om-02**, Tappi Pres, Atlanta, GA, U.S.A., 2002.
19. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, "Solvent extractives of wood and pulp",

- TAPPI T 204 cm-97**, Tappi Pres, Atlanta, GA, USA, 1997.
20. Wang, Z., Cao, J. and Wang, J., "Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 84 (2): 179-184, 2009.
  21. Fagbemi, L., Khezami, L. and Capart, R., "Pyrolysis products from different biomasses: Application to the thermal cracking of tar", **Applied Energy**, 69 (4): 293-306, 2001.
  22. Liaw, S.-S., Wang, Z., Ndegwa, P., Frear, C., Ha, S., Li, C.-Z. and Garcia-Perez, M., "Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir Wood", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 93: 52-62, 2012.
  23. Erşen, T. ve Pehlivan, D., "Yüksek yoğunluklu polietilen-odun karışımlarının birlikte pirolizi", **J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.**, 26, (3): 607-612, 2011.
  24. Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M. and Murzin, D. Y., "Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure", **Fuel**, 87 (12): 2493-2501, 2008.
  25. Zhong, C. and Wei, X., "A comparative experimental study on the liquefaction of wood", **Energy**, 29 (11): 1731-1741, 2004.
  26. Savage, P. E., Levine, R. B., and Huelsman, C. M., "Hydrothermal processing of biomass", *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Edited by Mark Crocker, **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, UK., 1: 192-220, 2010.
  27. Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. and Ying, X., "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research", **Energy Conversion and Management**, 48 (1): 87-92, 2007.
  28. Branca, C., Giudicianni, P. and Di Blasi, C., "GC-MS characterization of liquid generated from low-temperature pyrolysis of wood", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 42 (14): 3190-3202, 2003.
  29. Ingemarsson, A., Nilsson, U., Nilsson, M., Pedersen, J. R. and Olsson, J. O., "Slow pyrolysis of spruce and pine samples studied with GC/MS and GC/FTIR/FID", **Chemosphere**, 36 (14): 2879-2889, 1998.
  30. Zeitsch, K. J. "Applications of Furfural", *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, **Elsevier publication**, Netherlands, 98-103, 2000.
  31. Lu, Q., Wang, Z., Dong, C., Zhang, Z., Zhang, Y., Yang, Y. and Zhu, X., "Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl<sub>2</sub>: Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 91 (1): 273-279, 2011.
  32. Colombini, M. P., Orlandi, M., Modugno, F., Tolppa, E.-L., Sardelli, M., Zoia, L. and Crestini, C., "Archaeological wood characterisation by PY/GC/MS, GC/MS, NMR and GPC techniques", **Microchemical Journal**, 85 (1): 164-173, 2007.
  33. Özbay, G., "Odun ve Odun Esaslı Kompozit Malzeme Talaşlarının Termal ve Katalitik Piroliz Yöntemi ile Sıvılaştırılması", *Doktora Tezi*, **Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Karabük, 89-95, 2012.
  34. López, D., Acelas, N. and Mondragón, F., "Average structural analysis of tar obtained from pyrolysis of wood", **Bioresource Technology**, 101 (7): 2458-2465, 2010.

